

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Discipline : Chimie physique

présentée par

Cyril LOUX

Modélisation du fonctionnement d'un nouveau type de mélangeur : simulation des écoulements, validation sur des systèmes modèles et optimisation du procédé

Soutenue publiquement le 04 juillet 2011

Membres du jury

Directeur de thèse	: R. Muller,	Professeur, Université de Strasbourg, France
Co-directeur de thèse	: G. Bouchet,	Chargé de recherche, iusti, Marseille, France
Rapporteur externe	: A. Ammar,	Professeur, ENSAM Angers, France
Rapporteur externe	: F. Chinesta,	Professeur, Ecole centrale de Nantes, France
Examineur externe	: M. Mackley,	Professeur, University of Cambridge, UK
Examineur interne	: Y. Rémond,	Professeur, Université de Strasbourg, France
Membre invité	: R. Valette,	Docteur, CEMEF, Ecole de mines de Paris, France

LiPHT, Laboratoire d'Ingénierie des Polymères pour les Hautes Technologies, EA4379 -
convention CNRS

Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg, France

Remerciements

Par ces quelques lignes, je tiens à remercier les membres du jury - Francisco "Paco" Chinesta, Amine Ammar, Malcolm Mackley, Yves Rémond et Rudy Valette - d'avoir évalué mon travail. Ce fût un réel honneur d'être jugé par des gens de cette qualité et mon titre de docteur n'en est que plus significatif. Je remercie tout particulièrement Paco et Rudy pour les nombreux échanges que l'on a eu et pour toute l'aide qu'ils m'ont apporté.

Je remercie la région Alsace - chère à mon coeur - d'avoir financé mes travaux.

Je remercie mon directeur de thèse - René Muller - pour m'avoir donné l'opportunité de faire cette thèse et m'avoir permis de défendre mes travaux lors de congrès internationaux. Je remercie les membres de mon laboratoire d'accueil - le LiPHT dirigé par Luc Averous - pour leur bonne humeur et leur sympathie. Mention spéciale à Inès, à Badi et à Catherine qui, par leur présence, leur aide et leur efficacité ont assuré le bon déroulement de mon travail.

Je remercie mon laboratoire de "coeur" - l'IMFS - qui m'a accueilli toutes ces années et notamment l'équipe de Jan Dusek. Merci à Boss - Yannick Hoarau - de m'avoir motivé à coups de càa (on sera les seuls à savoir ce que cela veut dire et c'est tant mieux !). J'ai passé des moments exceptionnels avec Mirek, Vit et tous les autres (Emilie, Marcin, Hassan, Dhiraj, Tanvir...). Je nommerais tout particulièrement mon p'tit aboulique - Tibo - qui, par ses babélismes, m'a souvent donné envie de lui faire la glossolalie. Malgré le fait que je me suis souvent senti en ergastule, son côté zéléateur de la science et de son utilité m'a souvent rendu alacrite (oui je sais, j'en ai mis 6 !). Merci pour tout mec ! Merci aux techniciens Abdel et Jo de leur présence et de leur bonne humeur au quotidien. Merci à Claude Veit pour m'avoir construit la manip. Des techniciens de cette qualité sont rares !

Merci également, et surtout, à Gilles (Bouchet). Merci de m'avoir épaulé et soutenu face à toutes les difficultés rencontrées. Je mesure le chemin parcouru depuis un certain stage de master et je me dis que c'est pas mal quand même ! Cette victoire est un peu la tienne et sans toi, cette thèse n'aurait certainement pas cette qualité.

Je n'aurais pas été capable d'effectuer ce travail sans le soutien de mes cousins/cousines et amis les plus proches qui étaient là pour moi tout ce temps. Certains d'entre vous, qui se reconnaîtront, sont même devenu plus que cela. Merci à vous.

Merci à belle maman pour tout. Son aide au quotidien, indispensable, a permis de mener à bien ce projet !

Merci à mes parents et à ma soeur qui ont toujours été là pour moi. Une famille comme la mienne donne une force incroyable et permet de réaliser de grandes choses, aussi petites soient-elles (oui, oui, c'est fait exprès !). Sans eux, rien de tout cela n'aurait été possible et comme je ne pourrais leur rendre un centième de ce qu'ils m'ont apporté, je leur dédie ce travail et ce titre. Je suis docteur grâce à - et pour - vous. Merci.

Enfin, je remercie la seule personne qui sait vraiment ce par quoi je suis passé pendant ces quatre ans, celle qui m'a supporté tout ce temps (!), celle qui m'a donné la plus belle des enfants. Sans elle rien n'aurait été possible et mon avenir lui sera dédié. A elle ainsi qu'à mon bébé. Cha et Clélia, je vous aime.

Table des matières

I	Introduction	9
1	Objectif de la thèse	11
1.1	Organisation du manuscrit	12
2	Le mélange de polymères à l'état fondu	13
2.1	Types d'écoulements	14
2.2	Mécanismes de mélange	17
2.2.1	Mélange distributif	17
	Caractérisation numérique du mélange distributif	18
2.2.2	Mélange dispersif	22
	Caractérisation numérique de la dispersion	26
2.2.3	Caractérisation expérimentale des mécanismes distributifs et dispersifs	28
2.2.4	Phénomène de la coalescence	28
2.3	Principe d'un mélange(ur) efficace	30
2.4	Outils de mélange	31
2.4.1	Mélangeurs statiques	32
2.4.2	Mélangeurs dynamiques	34
	Mélangeurs présentant une forte contribution du cisaillement	34
	Mélangeurs présentant une forte contribution élongationnelle	36
3	Écoulements convergents/divergents	41
3.1	Études expérimentales des écoulements	41
3.2	Étude numérique des écoulements	46
3.2.1	Lois de comportement de type newtonien généralisé	48
3.2.2	Lois de comportement différentielles	49
3.2.3	Lois de comportement de type intégral	50
3.2.4	Conclusion sur les lois de comportement	51
3.3	Particules fluides dans une contraction/expansion	51
II	Concept et premiers résultats	55
4	Morphological study in a novel compounder	57
4.1	Abstract	58

4.2	Introduction	58
4.3	Description of the compounder	59
4.3.1	Feeding of the components	60
4.3.2	Mixing	61
4.3.3	Outlet of the mixed material	62
4.4	Experimental	63
4.4.1	Materials	63
4.4.2	Preparation of the blends	63
	RMX	64
	Rheomix 600 batch mixer	65
4.4.3	Morphological characterization	65
4.5	Numerical simulation	65
4.6	Results and discussion	67
4.6.1	Influence of N (RMX)	67
4.6.2	Influence of the geometry of the mixing element (RMX)	67
4.6.3	Comparison of the morphologies of the blends obtained with the RMX with the LDME and with the Haake Rheomix internal batch mixer	69
4.6.4	Influence of Q and p	69
4.7	Conclusions	71
5	Outils utilisés	73
5.1	Outils expérimentaux	73
5.1.1	Mise en place expérimentale	73
5.1.2	Fluides utilisés	75
5.2	Outils numériques	77
5.2.1	Géométries et discrétisation du domaine fluide	77
5.2.2	Modèles numériques utilisés	79
	Caractérisation des écoulements	81
	Modèle quasi-newtonien	82
5.3	Méthodes numériques	82
5.3.1	Terme temporel	84
5.3.2	Terme convectif	84
	Schémas spatiaux	85
5.3.3	Terme diffusif	85
5.3.4	Terme source	86
5.4	Quantification numérique des mélanges distributifs	86
5.4.1	Longueur d'étirement	86
5.4.2	Exposants de Lyapunov	86
5.5	Etude de la microstructure : méthode du tenseur d'aire	87
5.5.1	Description de la morphologie	88
5.5.2	Equation d'évolution	89
5.5.3	Introduction d'effets physiques supplémentaires	90
5.5.4	Etude microstructurale d'écoulements simples	91
5.5.5	Evolution de la microstructure dans un canal	94

III Résultats	97
6 Ecoulements newtoniens	99
6.1 Etude macrostructurale des écoulements	99
6.1.1 Visualisation expérimentale	99
6.1.2 Simulation numérique	102
6.1.3 Quantification de l'irréversibilité	107
Longueur d'étirement moyennée	107
Exposants de Lyapunov	107
6.1.4 Cartographie des écoulements	110
6.2 Etude microstructurale des écoulements	111
6.2.1 Déformation subie sur trois cycles de mélange	111
6.2.2 Influence de l'angle de la zone convergente/divergente	115
Etude de la déformation subie par la microstructure sur l'axe de l'écoulement	115
Capacité de déformation selon l'angle de la géométrie	119
6.2.3 Importance de la longueur du canal	120
7 Ecoulements rhéofluidifiants	123
7.1 Particularités d'un écoulement rhéofluidifiant	123
7.2 Etude macrostructurale de l'écoulement	126
7.3 Etude microstructurale de l'écoulement rhéofluidifiant	128
7.3.1 Etude sur trois cycles de mélange	128
7.3.2 Comportement de la microstructure selon l'angle de l'écoulement (domaine ouvert)	130
8 Ecoulements newtoniens anisothermes	133
8.1 Etude macrostructurale de l'écoulement	133
8.2 Evolution de la température et des recirculations	137
8.3 Quantification de l'irréversibilité	138
8.4 Etude microstructurale de l'écoulement anisotherme	141
8.4.1 Etude sur trois cycles de mélange	141
8.4.2 Comportement de la microstructure selon l'angle de l'écoulement (domaine ouvert)	142
9 Ecoulements quasi-newtoniens	145
9.1 Phénomènes particuliers d'un écoulement quasi-newtonien	145
9.1.1 Création de recirculations dans la géométrie	145
9.1.2 Création d'une striation dans la zone divergente	148
9.2 Quantification de l'irréversibilité	149
9.2.1 Etude macrostructurale	149
9.2.2 Etude microstructurale	152

10 Conclusion	155
10.1 Les sources d'irréversibilité	156
10.2 Qualité de mélange	157
10.2.1 Longueur d'étirement	157
10.2.2 Comparaison du comportement macrostructural	157
10.3 Géométrie optimale	158

Première partie

Introduction

Chapitre 1

Objectif de la thèse

Dans le contexte actuel, l'opération de mélange constitue une étape clé dans différents secteurs industriels pour de nombreux procédés de mise en oeuvre.

L'élaboration de matériaux avancés se heurte souvent à la difficulté de disperser de manière efficace les différents constituants d'un système multiphasique. Dans le domaine des polymères, cette étape est d'autant plus critique que la viscosité du milieu est bien souvent très élevée.

On peut citer quelques exemples de procédés bien connus comme la nanostructuration de copolymères obtenue in-situ par des réactions de greffage à l'état fondu [Satou et al., 2006], l'exfoliation de nanocharges dans une matrice polymère [Dennis et al., 2001] ou le mélange de fluides ayant des viscosités très différentes, comme par exemple un monomère dans un polymère de viscosité élevée [Grace, 1982; Balke et al., 1998]. Dans l'industrie agroalimentaire ou cosmétique, un problème classiquement rencontré consiste à disperser un fluide à seuil de type Bingham dans un liquide newtonien de faible viscosité. Dans l'industrie pharmaceutique, il est souvent difficile de disperser de façon homogène un principe actif présent à de très faibles concentrations.

Dans tous ces cas, la qualité des résultats à obtenir est directement dépendante des étapes liées au mélange à l'état fondu (liquide) des produits utilisés.

Les propriétés macrostructurales des matériaux sont directement dépendantes de la microstructure et de l'homogénéité atteinte lors du processus de mélange. Dans ce contexte, de nouveaux outils expérimentaux ont été développés pour décrire les particularités d'un mélangeur afin de contrôler les temps de séjour et les distributions de déformation au cours des étapes de mise en forme. De nouveaux outils numériques ont également été mis en place pour modéliser et prédire l'orientation et la forme de la microstructure.

On se propose de les utiliser afin de déterminer les sources d'irréversibilité dans une géométrie originale développée au LiPHT.

1.1 Organisation du manuscrit

La première partie du manuscrit débute par un rappel sur la notion de mélange et notamment sur les types d'écoulements, les mécanismes intervenant dans un processus de mélange ainsi que les différents outils utilisés dans l'industrie. Ce rappel est suivi d'un résumé succinct des études, aussi bien expérimentales que numériques, réalisées sur des écoulements à travers des géométries en contraction / expansion telles que celles étudiées dans cette thèse.

La deuxième partie est consacrée à la description des deux approches utilisées pour étudier un mélangeur faisant intervenir des écoulements élongationnels. Afin de mettre l'accent sur les capacités d'un tel outil de mélange, quelques résultats initiaux, point de départ de ce travail de thèse, sont présentés. Nous présenterons ensuite les différents outils numériques permettant de décrire les mélanges à différentes échelles (macroscopique et microscopique).

La dernière partie est composée de quatre chapitres présentant chacun les résultats expérimentaux et/ou numériques obtenus pour différents types de fluides (newtoniens, newtoniens anisothermes, rhéofluidifiants et quasi-newtoniens).

En guise de conclusion, nous proposerons une géométrie optimale permettant d'améliorer les mécanismes de mélanges.

Chapitre 2

Le mélange de polymères à l'état fondu

Il existe deux moyens qui permettent d'obtenir des matériaux spécifiques, possédant des propriétés intéressantes que n'ont pas nécessairement les homopolymères : 1) le mélange de polymères existants et 2) l'extrusion réactive qui permet la polymérisation ou la modification chimique des constituants in-situ.

Ces processus se font généralement à température élevée, ce qui impose de devoir étudier à l'échelle moléculaire des mélanges liquide-liquide de fluides souvent non-miscibles. Les structures obtenues - qui sont figées à température ambiante - ont de ce fait des morphologies spécifiques (lamellaires, fibrillaires, sphériques) dont la stabilité au cours d'une mise en forme ultérieure à l'état fondu est également un problème à considérer.

L'intervention de nombreux facteurs dans le mélange de polymères rend l'étude des phénomènes physiques réellement complexe et des simplifications doivent être effectuées. C'est ce souci de simplification qui nous a conduit à mener nos premières études sur des écoulements de fluides newtoniens.

Lors de mélanges de fluides immiscibles, le composant présent en minorité est généralement présenté comme étant la phase dispersée au sein de la phase continue majoritaire (matrice). Le but du processus est de créer un écoulement qui va déformer les domaines fluides afin de faire croître l'aire de l'interface entre les deux composants et ainsi de faire diminuer leur taille caractéristique.

Les contraintes (τ) exercées par l'écoulement agissent directement sur les domaines de la phase dispersée et s'opposent ainsi aux efforts liés à la tension interfaciale ($\frac{\sigma}{R}$ avec σ la tension interfaciale et R le rayon local) qui tendent à les maintenir dans un état sphérique minimisant le rapport surface / volume.

Le rapport représentant l'importance respective de ces deux efforts est appelé nombre capillaire (2.1) et il s'écrit :

$$Ca = \frac{\tau R}{\sigma} \quad (2.1)$$

Dans la littérature, on rencontre fréquemment le nombre de Weber (2.2) (qui est un nombre adimensionnel qui met en relation l'inertie de l'écoulement et les efforts à l'interface) :

$$We = \frac{\rho U^2 L}{\sigma} \quad (2.2)$$

et le nombre de Reynolds (2.3) qui est le rapport entre inertie et efforts visqueux de l'écoulement :

$$Re = \frac{\rho U L}{\mu} \quad (2.3)$$

Cela permet d'écrire le nombre capillaire (2.4) sous cette forme :

$$Ca = \frac{We}{Re} \quad (2.4)$$

Si ce nombre dépasse une certaine valeur critique appelée nombre capillaire critique (Ca_{crit}), les contraintes liées à l'écoulement sont plus importantes que les contraintes liées à la tension interfaciale. Il n'y a pas d'état d'équilibre et les gouttes se déforment jusqu'à se diviser en des gouttes de plus petit diamètre.

Si le nombre capillaire est inférieur au nombre capillaire critique, la goutte se déforme mais ne se divise pas et sa taille atteint un état stationnaire dans l'écoulement.

Taylor [Taylor, 1934] a été le premier à étudier le phénomène de division d'une goutte (en se limitant dans une première approche à une goutte de fluide newtonien). Il a notamment montré que lorsque le rapport p de la viscosité (2.5) de la phase dispersée (μ_D) sur celle de la matrice (μ_M) est égal à 1, il y a division si le nombre capillaire est supérieur à 0.5 (Ca_{crit} de l'ordre de l'unité).

$$p = \frac{\mu_D}{\mu_M} \quad (2.5)$$

Le Ca_{crit} dépend de ce rapport p et du type d'écoulement rencontré (écoulement de cisaillement ou écoulement élongationnel).

2.1 Types d'écoulements

Dans un champ de vecteur quelconque (champ de vecteur vitesse d'un écoulement donné par exemple), la différentielle d'un vecteur (2.6) entre deux points (N et M) infiniment voisins s'écrit, par définition :

$$\vec{V}(N) - \vec{V}(M) \equiv d\vec{V} = \overline{\overline{grad}}\vec{V} \odot d\vec{M} \quad (2.6)$$

où $d\vec{M} = \vec{M}N$ et où $\overline{\overline{grad}}\vec{V}$ désigne le tenseur gradient d'ordre 2 du vecteur vitesse. Cette expression s'écrit, en usant de notations indicielles (2.7) :

$$V_i(N) - V_i(M) = \frac{\partial V_i}{\partial x_j} dx_j \quad (2.7)$$

On introduit alors la décomposition du tenseur gradient de vitesse (L) en sa partie symétrique (D) et antisymétrique (Ω) :

$$L = D + \Omega \quad (2.8)$$

où D est le tenseur taux de déformation et Ω le tenseur taux de rotation. Dans le cas d'un écoulement où le vecteur vitesse (en 3D) est défini comme :

$$\vec{v} \quad : \quad u = \Gamma y \quad ; \quad v = 0 \quad ; \quad w = 0 \quad (2.9)$$

le tenseur L s'écrit :

$$L = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial V_i}{\partial x_j} + \frac{\partial V_j}{\partial x_i} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial V_i}{\partial x_j} - \frac{\partial V_j}{\partial x_i} \right) \quad (2.10)$$

$$L = \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right) & 0 \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}_D + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right) & 0 \\ -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}_\Omega \quad (2.11)$$

avec $\frac{\partial u}{\partial y} = \Gamma$ d'où L :

$$L = \begin{pmatrix} 0 & \Gamma & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

qui décrit un écoulement de cisaillement simple. Les termes diagonaux de la partie symétrique de (L) (ici nulles) mesurent les taux de vitesse d'élongation dans chacune des directions x , y et z . La trace est égale à la divergence du vecteur vitesse et représente la vitesse de dilatation cubique d'un domaine fluide élémentaire. Dans le cas du cisaillement simple présenté, seule des termes non-diagonaux de L sont différents de 0 et confèrent une déformation angulaire aux particules fluides. L'effet d'un écoulement de cisaillement simple sur un domaine fluide est présenté figure 2.1.

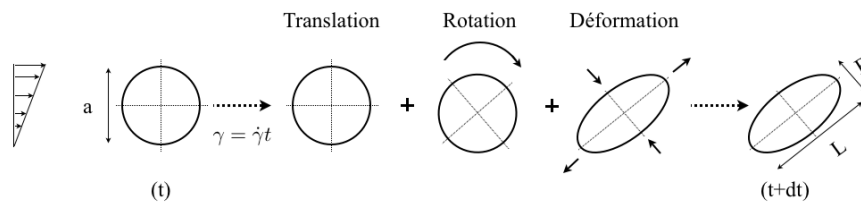


FIGURE 2.1 – Déformation d'une goutte dans un cas d'écoulement de cisaillement simple.

Lorsque les composantes u et v sont non nulles et définies par :

$$\vec{v} : u = \Gamma x \quad ; \quad v = -\Gamma y \quad ; \quad w = 0 \quad (2.13)$$

l'écoulement est élongationnel (2D) et L devient :

$$L = \begin{pmatrix} \Gamma & 0 & 0 \\ 0 & -\Gamma & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

Le tenseur L montre que dans ce type d'écoulement, la composante rotationnelle est nulle. Une particule fluide déformée (étirée) dans un sens de l'écoulement et comprimée (avec la même intensité) dans l'autre direction (voir figure 2.2).

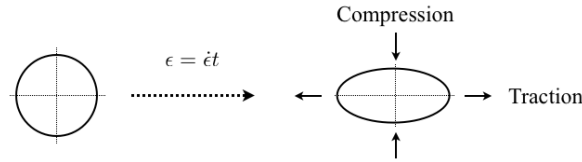


FIGURE 2.2 – Déformation d'une goutte dans un cas d'écoulement élongationnel 2D.

Pour finir, quand les composantes du vecteur vitesse sont définies par :

$$\vec{v} : u = \Gamma y \quad ; \quad v = -\Gamma x \quad ; \quad w = 0 \quad (2.15)$$

Le tenseur L devient :

$$L = \begin{pmatrix} 0 & \Gamma & 0 \\ -\Gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

et décrit le cas d'une rotation pure ; une particule de fluide tourne sur elle même sans qu'aucune déformation ne soit possible.

Dans les mélanges, l'écoulement conduit progressivement à une diminution de la taille des domaines (et donc du nombre capillaire) : deux mécanismes sont alors rencontrés [Rios et al., 2000; Wang and Manas-Zloczower, 2001b; Manas-Zloczower, 1997] :

- Au début du processus, les domaines dispersés sont de grande taille (R grand). Dans ce cas $Ca \gg Ca_{crit}$, ce qui indique que les efforts à l'interface entre les domaines n'interviennent pas. La déformation des domaines dans ce cas est déterminée uniquement par la cinématique de l'écoulement et le rapport des viscosités : on parle de mélange distributif.
- Cette déformation des domaines fluides (R diminue) amène une diminution du nombre capillaire qui, en approchant le Ca_{crit} va conduire à une valeur stationnaire de la taille des domaines de la phase dispersée. On parle alors de mélange dispersif et les mécanismes sont alors contrôlés par les contraintes interfaciales.

Bien que ces mécanismes soient bien spécifiques, ils n'agissent pas de manière indépendante lors d'un mélange mais pour une bonne compréhension de la modélisation proposée, ils seront décrits séparément.

2.2 Mécanismes de mélange

2.2.1 Mélange distributif

L'écoulement dans un mélangeur conduit à des morphologies initiales instables. Ces instabilités ont tendance, par exemple, à transformer des domaines de grande taille en structures lamellaires, en fibres de faible diamètre puis en gouttes. L'ordre de grandeur du nombre capillaire au début du processus de mélange est très supérieur au Ca_{crit} ; la déformation subie par les particules est indépendante des efforts à l'interface (pour $p = 1$, elle est affine : un exemple de ce type de déformation est présenté figure 2.1 dans un écoulement de cisaillement simple). Une particule sphérique de diamètre $a (= 2R)$ se transforme en ellipsoïde et son rapport d'allongement défini comme (2.17) :

$$D = \frac{L - B}{L + B} \quad (2.17)$$

varie de 0 (sphère) à 1 (fil de longueur infinie).

La déformation de cette particule est fonction du cisaillement total $\gamma = \dot{\gamma}t$, ce qui signifie que le temps et le taux de cisaillement interviennent simultanément dans le mélange et qu'un même résultat peut être obtenu après des temps différents pour des vitesses d'écoulement différentes. Dans un écoulement de cisaillement simple isovisqueux et à Ca_{∞} , les rapports d'extension $\frac{L}{a}$ et $\frac{B}{a}$ peuvent être déterminés à l'aide du tenseur de Cauchy-Green (2.19) :

$$L/a = \left[1 + \frac{\gamma^2}{2} + \frac{\gamma}{2} \sqrt{4 + \gamma^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.18)$$

$$B/a = \left[1 + \frac{\gamma^2}{2} + \frac{\gamma}{2} \sqrt{4 + \gamma^2} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (2.19)$$

Après simplification, pour des valeurs de γ supérieures ou égales à 5 :

$$L/a \approx \gamma \quad (2.20)$$

$$B/a \approx \gamma^{-1} \quad (2.21)$$

Le rapport D devient :

$$D \approx \frac{\gamma^2 - 1}{\gamma^2 + 1} \quad (2.22)$$

Ceci montre clairement que la déformation d'une particule dans un écoulement de cisaillement simple augmente linéairement au cours du temps. Dans un écoulement élongationnel, les longueurs augmentent quant à elles de manière exponentielle (2.25) :

$$L/a = e^{2\epsilon} \quad (2.23)$$

$$B/a = e^{-\epsilon} \quad (2.24)$$

$$D = \frac{e^{3\epsilon} - 1}{e^{3\epsilon} + 1} \quad (2.25)$$

Cette différence s'explique notamment par le fait que les domaines dispersés ne sont pas soumis à une rotation dans un écoulement élongationnel. Les particules fluides ne subissent qu'un étirement dans le sens de l'écoulement comme on peut le voir sur la figure 2.2. De la même façon que dans un écoulement de cisaillement, seule la déformation totale ($\epsilon = \dot{\epsilon}t$) est importante.

Il est intéressant de noter que lors de mélanges miscibles (ce qui n'est pas le cas de la grande majorité des mélanges de polymères), seul ce mécanisme distributif est recherché.

Caractérisation numérique du mélange distributif

La simulation numérique s'est rapidement imposée comme un outil indispensable dans la compréhension des phénomènes physiques à l'intérieur des mélangeurs internes. Elle permet d'accéder aux champs de vitesses, de pression (...) dans la géométrie. On peut citer l'exemple de l'étude sur un mélangeur de type double vis [Connelly and Kokini, 2007]. Par la méthode des éléments finis, les champs de vitesses sont déterminés (figure 2.3) et permettent de rendre compte de l'influence des différentes géométries que peuvent prendre les éléments de vis.

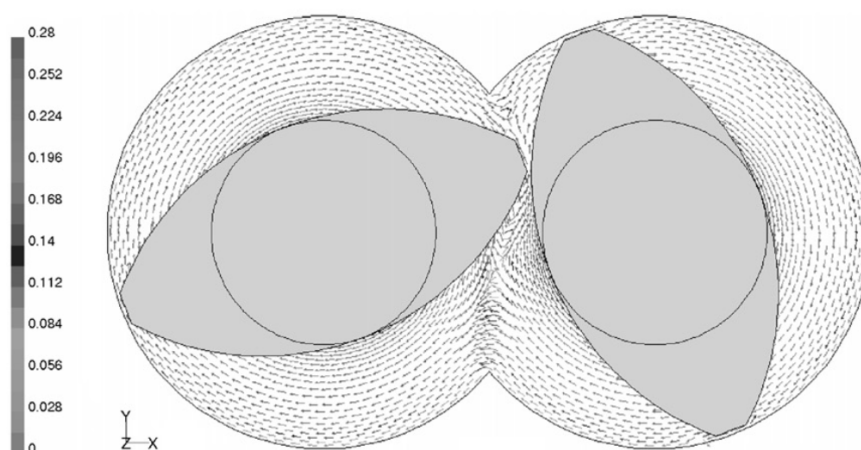


FIGURE 2.3 – Visualisation de l'écoulement à l'aide des vecteurs vitesse dans un mélangeur de type double-vis (2D) [Connelly and Kokini, 2007].

L'outil numérique a été développé afin de permettre une visualisation et surtout une quantification des mécanismes de distribution et de dispersion par l'utilisation de traceurs comme présenté figure 2.4(a) et figure 2.4(b) en $2D$ ou encore figure 2.5 pour un cas de mélangeur interne modélisé en $3D$. Cette méthode est classiquement utilisée pour étudier le mécanisme distributif en calculant la trajectoire des particules dans le mélangeur. En général, ces points sont ponctuels, sans masse, et sans influence sur l'écoulement (traceurs passifs).

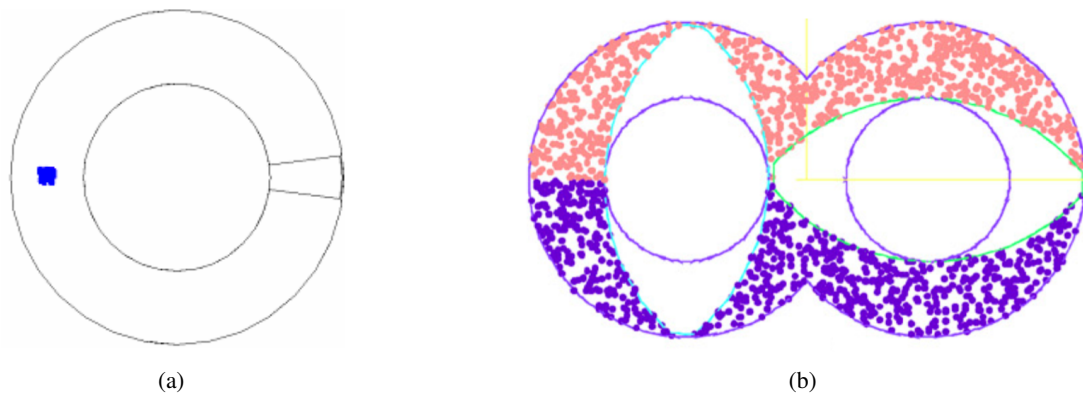


FIGURE 2.4 – (a) Exemples de condition initiale d'une simulation de trajectoires de particules dans un mélangeur simple vis [Alemaskin et al., 2003] ; (b) Exemples de condition initiale d'une simulation de trajectoires de particules dans un mélangeur double vis [Connelly and Kokini, 2007].

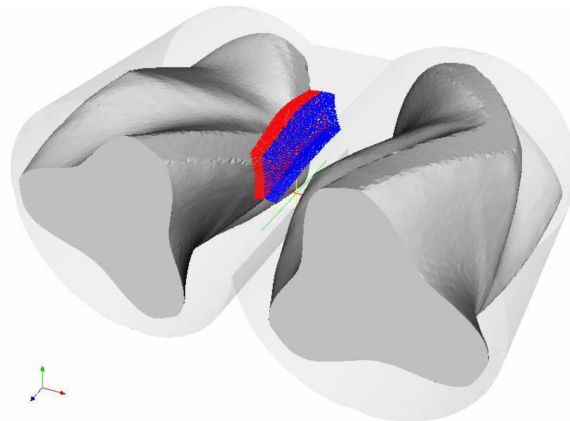


FIGURE 2.5 – Calcul du lâcher d'un ensemble de 2000 particules dans un mélangeur interne. Etat de distribution après $0s$ [Valette et al., 2007].

Une analyse quantitative du processus distributif est alors possible par l'utilisation de différents paramètres, tel que l'entropie de Renyi (2.26) [Wang and Manas-Zloczower, 2001a; Alemaskin et al., 2003; Phelps and Tucker III, 2006].

$$S(\beta) = -\frac{1}{\beta-1} \ln \sum_{i=1}^M p_i^\beta \quad (2.26)$$

β étant le paramètre de Renyi (quand $\beta = 1$, l'entropie est l'entropie de Shannon 2.27).

$$S(1) = -\sum_{i=1}^M p_i \ln p_i \quad (2.27)$$

Le principe de cette méthode est de discrétiser le volume d'étude en M boîtes (maillage) et de calculer la concentration de particules p_i dans chacune d'elle au cours du temps. L'entropie définie ci-dessus permet alors de caractériser l'homogénéité du système.

Un exemple est présenté figure 2.6. La condition initiale montre un agglomérat de particules dans une boîte. Le mélange est créé par un "sine flow". Cet écoulement est une idéalisation mathématique qui ne peut pas être créé expérimentalement. Il est néanmoins connu pour représenter fidèlement des fonctions réelles de mélange. De plus, il est mathématiquement simple à utiliser et à fait l'objet d'études approfondies. Les parois verticales ont un mouvement périodique de va et vient et une seconde condition de périodicité est imposée sur les parois horizontales : les points qui sortent du domaine d'un côté sont réinjectés de l'autre côté.

Dans cet exemple, le champ de vitesse sur une période est décrit par :

$$v_x = \sin(2\pi y) \quad v_y = 0 \quad 0 \leq t \leq \frac{T}{2} \quad (2.28)$$

$$v_x = 0 \quad v_y = \sin(2\pi x) \quad \frac{T}{2} \leq t \leq T \quad (2.29)$$

Suite à l'écoulement, la grille de points est étirée et les traceurs se retrouvent dans toute la géométrie.

La figure 2.7 présente les résultats du calcul de l'entropie de Shannon ($\beta = 1$) qui croît avec le temps et atteint une valeur limite, ce qui indique une bonne répartition des points dans la géométrie et donc un mélange efficace.

Des méthodes plus complexes ont ensuite été mises en place. On peut par exemple citer la "extended mapping method" [Galaktionov et al., 2001; Galaktionov et al., 2002] qui consiste également à diviser le volume d'étude en plusieurs sous-domaines (Ω_i) dont les déformations des frontières ($d\Omega_i$) sont suivies au cours du temps par une méthode de suivi d'interface [Galaktionov et al., 2000]. La concentration de fluide (noir ou blanc) est définie comme :

$$C_i = \frac{1}{\Omega_i} \int_{\Omega_i} c d\Omega_i \quad (2.30)$$

Cette valeur est suivie au cours du temps :

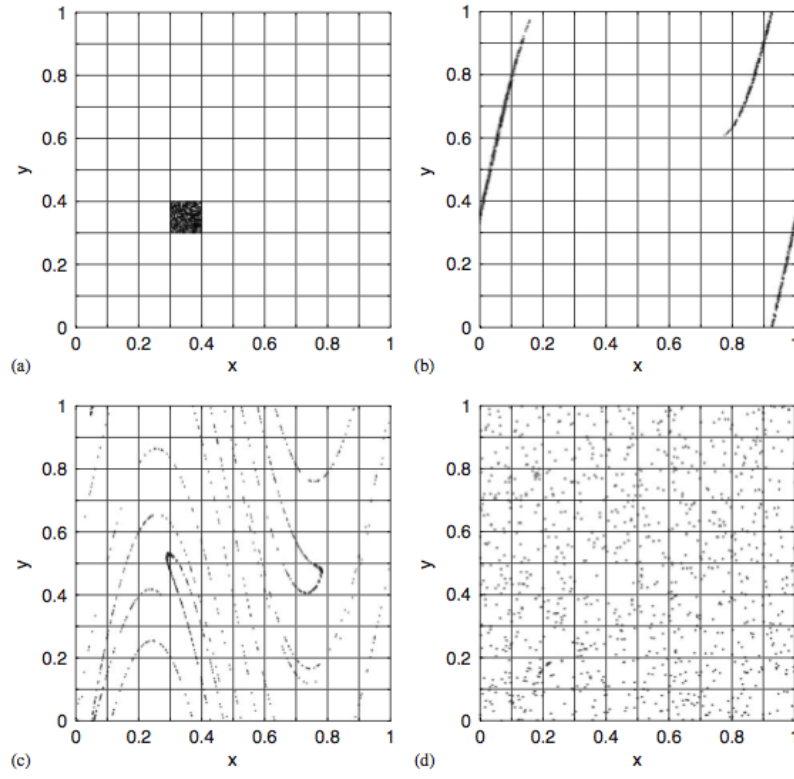


FIGURE 2.6 – Méthode utilisée pour le calcul de l'entropie (a) Condition initiale (100 boîtes discrétisent le domaine et 1000 particules ont été imposées) ; (b)-(d) Position de la grille de points après une, deux puis six périodes [Phelps and Tucker III, 2006].

$$C_i^{n+1} = \sum_{j=1}^N \Psi_{ij} C_j^k \quad (2.31)$$

avec N le nombre de sous-domaines. Le principe de la méthode est de superposer la grille obtenue (figure 2.8.b.) à la grille initiale (figure 2.8.a.) et de calculer Ψ_{ij} à chaque pas de temps. Cette matrice est calculée en chaque point en fonction du champ de l'écoulement :

$$\Psi_{ij} = \frac{\int_{\Omega_j|t_{k+1} \cap \Omega_i|t_k} d\Omega}{\int_{\Omega_j|t_k} d\Omega} \quad (2.32)$$

ce qui revient à déterminer l'aire de superposition entre la cellule déformée j et la cellule non déformée i , divisée par l'aire totale de la cellule j . De cette façon, nous avons en chaque point la concentration de fluide 0 ou 1 (noir ou blanc). On obtient ainsi une cartographie du mélange ce qui permet de déterminer les zones mortes (ou "islands" comme on peut le voir figure 2.9).

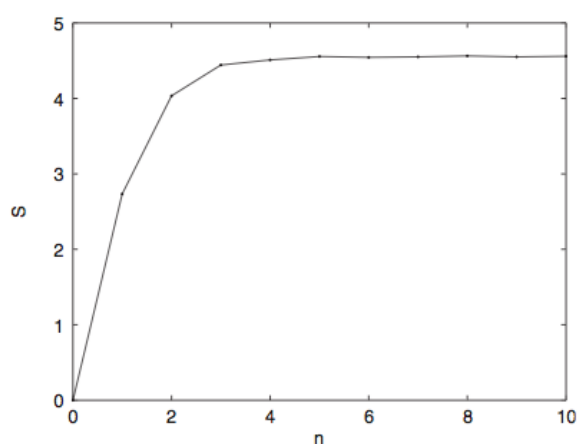


FIGURE 2.7 – Calcul de l'évolution de l'entropie dans le cas décrit par [Phelps and Tucker III, 2006].

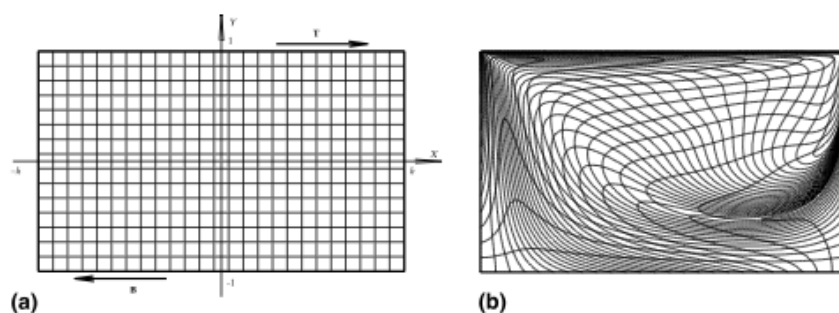


FIGURE 2.8 – (a) Géométrie d'une cavité (les murs à droite et à gauche sont fixes et ceux du dessus et du dessous sont en mouvement de translation). Discrétisation : grille de $25 * 15$ points. (b) Grille déformée après un déplacement du mur supérieur d'une distance égale à deux fois sa longueur [Galaktionov et al., 2002].

Cette "extended mapping method" est complétée à l'aide de la méthode du tenseur d'aire que nous utiliserons et expliquerons plus en détail dans la suite du manuscrit.

A notre connaissance, il n'existe pas dans la littérature de simulation numérique - sur des géométries fermées convergentes / divergentes en mouvement - ayant permis d'étudier le mélange distributif.

2.2.2 Mélange dispersif

Lors d'un écoulement dans une géométrie destinée à créer du mélange, les fluides utilisés sont déformés. Cette déformation conduit à une distribution plus ou moins uniforme des particules fluides

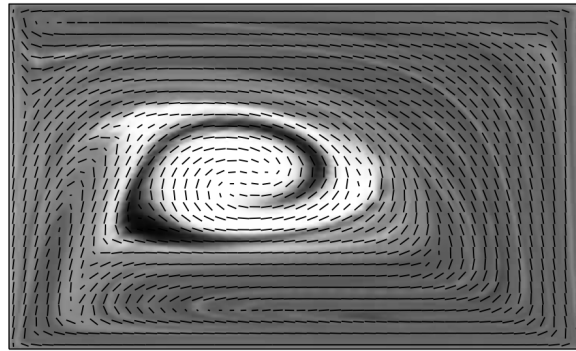


FIGURE 2.9 – Champ de l'écoulement - les niveaux de gris correspondent à la distribution (la zone morte ou "island" est blanche) [Galaktionov et al., 2002].

dans tout le volume puis à une division de ces particules dont la taille finale a une influence directe sur la qualité du mélange obtenu. Ce processus de division est dépendant de nombreux facteurs [Meller, 2000] :

- Taille initiale des gouttes ;
- Taux de déformation ;
- Temps ;
- Rhéologie de la matrice ;
- Rhéologie de la goutte ;
- Tension interfaciale.

Ce mécanisme intervient quand $Ca \approx Ca_{crit}$. Dans ce cas, la taille caractéristique des domaines dispersés est typiquement inférieure à $1\mu m$ et les contraintes liées à l'écoulement et celles liées à la tension interfaciale sont du même ordre de grandeur. La tension interfaciale tend alors à minimiser l'interface entre les deux phases en minimisant la rapport surface/volume.

Dans le cas particulier où l'écoulement conduit à la formation de fibres cylindriques, des vagues capillaires, appelées instabilités de Rayleigh, fragmentent progressivement les fibres en gouttes. Ce mécanisme crée également des petites particules de très petites taille, les gouttes satellites. Ce mécanisme de rupture présenté schématiquement figure 2.10 est directement lié à la croissance d'instabilités dont la longueur d'onde est fonction du diamètre de la fibre. Une de ces longueurs d'onde correspond à un maximum de vitesse de croissance et conduit à la division de la fibre en plusieurs gouttes.

Le temps mis pour désintégrer une fibre de polymère ainsi que la taille des particules obtenues sont directement fonction de la vitesse de l'écoulement et du rapport des viscosités p (2.5). Une augmentation du taux déformation conduit à une longueur d'onde principale plus petite qui a tendance à retarder la division de la fibre de polymère. La taille caractéristique des domaines de la phase disper-

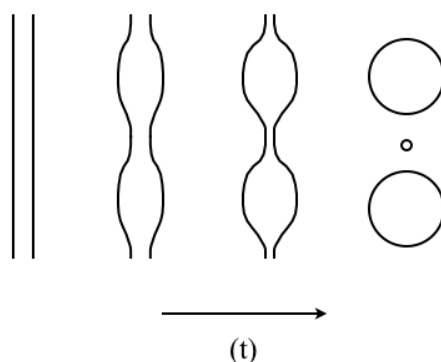


FIGURE 2.10 – Principe de la fragmentation d'une fibre de polymères en gouttes par une instabilité de Rayleigh.

sée est donc plus petite. De la même façon, une croissance de p induit une diminution de la taille des gouttes. Enfin, une diminution de p fait croître le nombre de gouttes satellites. Par ailleurs, le temps mis pour diviser les particules est moins important quand les fluides dispersés ont des viscosités inférieures à celles des matrices ($p < 1$) que dans le cas inverse [Karam and Bellinger, 1968; Grace, 1982]).

Il apparaît donc clairement que la taille des particules - et donc le mécanisme dispersif - est dépendant du nombre capillaire et du rapport p des viscosités.

Grace [Grace, 1982] a mené de conséquentes études expérimentales afin de déterminer selon le nombre capillaire, les situations où l'équilibre est atteint. Le principe de l'expérience consiste simplement à augmenter le gradient de vitesse dans des écoulements en cisaillement ou en élongation planaire.

Les résultats résumés figure 2.11 montrent que l'élongation semble être plus efficace que le cisaillement pour le mélange dispersif. Cela semble être le cas spécialement quand $p > 4$ où l'absence de rotation de l'écoulement dans le cas élongationnel conduit toujours à la division. Dans les deux types d'écoulements, le minimum du Ca_{crit} est trouvé aux alentours de $p = 1$.

Grace a également remarqué que quand le rapport $\frac{Ca}{Ca_{crit}} > 2$, la goutte subit une déformation affine et quand $\frac{Ca}{Ca_{crit}} < 1$ la déformation tend vers une valeur constante.

Ces études ont été réalisées sur des fluides newtoniens. Pour des écoulements de fluides visco-élastiques, il est nécessaire de décrire deux nombres sans dimensions. Dans un premier temps, le nombre de Weissenberg (2.33) qui mesure le rapport de l'échelle de temps typique du matériau à l'échelle de temps représentative de l'expérience que l'on fait avec ce matériau. Il permet de déterminer le caractère élastique de l'écoulement en prenant en compte le temps de relaxation des produits λ et le taux d'élongation subi ($\dot{\epsilon}$ étant le taux de déformation élongationnel) lorsque le produit est étiré dans une direction (déformation uniaxiale). Il indique le degré d'anisotropie ou d'orientation

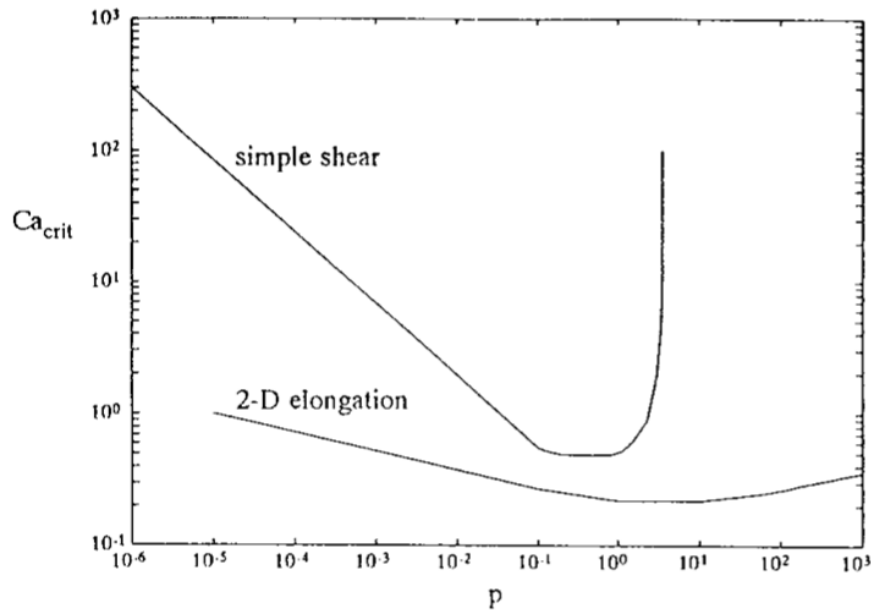


FIGURE 2.11 – Nombre capillaire critique en fonction du rapport des viscosités dans un écoulement de cisaillement simple ainsi que dans un écoulement élongationnel 2D [Grace, 1982].

produit par la déformation.

$$We = \lambda \dot{\epsilon} \quad (2.33)$$

Dans le cas d'un cisaillement simple, on calcule ce nombre en remplaçant $\dot{\epsilon}$ par $\dot{\gamma}$ qui est le taux de déformations en cisaillement. De nombreuses études ont montré que lorsque le nombre de Weissenberg est supérieur à 0.5, il y a division des particules fluides [Malkin and Petrie, 1997; Ide and White, 1977].

Ce nombre sans dimension décrit dans la littérature peut être mis en parallèle avec le nombre de Deborah défini par (2.34) :

$$De = \frac{\lambda}{t_c} \quad (2.34)$$

avec t_c le temps caractéristique de l'expérience. Ce nombre représente physiquement le taux auquel de l'énergie élastique est stockée ou libérée.

Dans les mélangeurs les plus répandus actuellement, il est difficile d'obtenir une déformation importante de la matière en élongation. Ce type d'écoulement, pourtant nécessaire à un mécanisme de dispersion efficace peut être obtenue à l'aide d'une géométrie originale simple, à savoir l'écoulement

à travers une contraction.

Plus loin, nous verrons qu'avec le mélangeur développé au laboratoire, un nombre de passage illimité des particules fluides à travers ce type de géométrie contractée est possible.

Caractérisation numérique de la dispersion

Malgré le fait qu'il existe de nombreuses simulations numériques sur la déformation d'un goutte dans le cas d'études sur des mélanges fluide-fluide, il est nécessaire quand on s'intéresse à un mélangeur de façon globale, d'utiliser des méthodes plus générales car il est impossible de traiter indépendamment quelques milliers de particules et leurs interactions avec la matrice.

Il existe plusieurs méthodes pour caractériser numériquement la dispersion des particules de fluide à l'intérieur d'une géométrie. Dans un premier temps, il est nécessaire d'identifier au sein de l'écoulement les zones d'élongation qui, on l'a vu précédemment, sont propices à la dispersion. Pour cela, plusieurs paramètres existent, à commencer par le paramètre S_f déterminant la "force de l'écoulement" et défini comme (2.35) [Manas-Zloczower, 1997; Yao and Manas-Zloczower, 1998] :

$$S_f = 2 \frac{(tr D^2)^2}{tr \overset{\circ}{D}^2} \quad (2.35)$$

avec D le tenseur des taux de déformation et $\overset{\circ}{D}$ la dérivée de Jaumann de D (dérivée de D selon un référentiel en rotation à la vitesse angulaire de l'élément fluide). Ce paramètre est compris entre 0 pour une rotation pure et l'infini pour une élongation pure. Lorsqu'il est égal à 1, le fluide est un écoulement de cisaillement simple.

Une autre solution consiste à calculer le rapport entre les normes de $|D|$ et du tenseur des vorticités $|\Omega|$ (2.36) :

$$\lambda = \frac{|D|}{|D| + |\Omega|} \quad (2.36)$$

Ce paramètre [Manas-Zloczower, 1997; Yao and Manas-Zloczower, 1998] est compris entre 0 pour une rotation pure et 1 pour une élongation pure. 0.5 correspond à un écoulement de cisaillement. Il permet notamment de connaître le type d'écoulement (cisaillement ou élongation) et donc d'avoir une idée de la capacité à disperser d'un outil de mélange mais son utilisation est limitée à une première approximation car il dépend fortement du référentiel dans lequel on le calcule.

D'autres paramètres semblables au paramètre de Manas, mais indépendants du référentiel, ont été décrits dans la littérature [Astarita, 1979] (5.6) :

$$\lambda = \frac{tr \underline{\Omega}^2}{tr \underline{D}^2} \quad (2.37)$$

où $\underline{\Omega} = |\Omega| - |W|$. $|\Omega|$ est le tenseur des vorticités et $|W|$ représente le tenseur des composantes des vecteurs propres de D . Le paramètre que nous avons utilisé dans la suite de nos études est basé sur

celui-ci et sera décrit plus précisément dans le chapitre 5.

Ces paramètres sont utilisés pour décrire localement la géométrie de l'écoulement pour déterminer ainsi la capacité à disperser un fluide dans un autre en sachant que l'élongation contribue de façon déterminante à cette dispersion. Néanmoins, des méthodes plus quantitatives ont été développées.

On peut citer une étude effectuée par Valette et al. [Valette et al., 2007] qui caractérise au cours du temps l'évolution du mélange dispersif à l'aide de charges (sous forme d'agglomérats de rayon initial $50\mu m$ et composées de particules élémentaires de rayon $2\mu m$). Seul un mécanisme d'érosion est considéré et contrôlé par l'équation :

$$\frac{dr}{dt} = \frac{K\dot{\gamma}}{r^2} \quad (2.38)$$

La figure 2.12 montre le résultat d'un lâcher de 2000 particules dans un mélangeur interne modélisé en 3D.

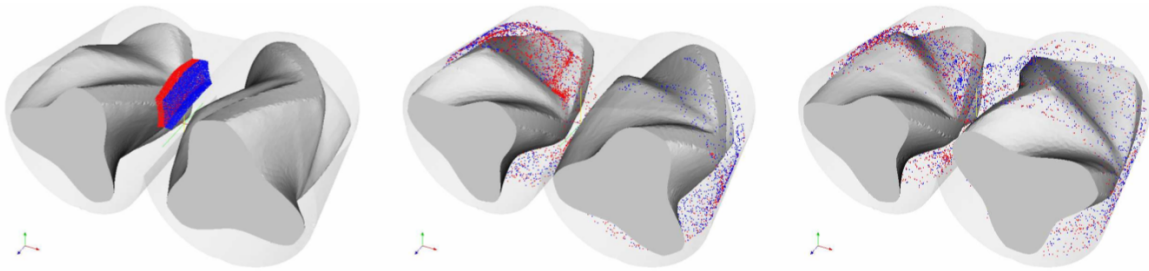


FIGURE 2.12 – Calcul du lâcher d'un ensemble de 2000 particules dans un mélangeur interne. Etat de distribution après 0s (gauche), 2s (centre) et 4s (droite). [Valette et al., 2007].

Une idée de l'état de distribution est obtenue et l'histogramme figure 2.13 présente les différentes tailles d'agglomérats qui sont regroupés en 25 classes allant de 2 à $50\mu m$. A la fin du processus de mélange, la majeure partie des agglomérats ont une taille proche de la taille de la particule élémentaire, le mécanisme de dispersion est donc efficace.

D'autres méthodes ont également été mises en place et seront présentées dans le chapitre 5.

2.2.3 Caractérisation expérimentale des mécanismes distributifs et dispersifs

Les premières études effectuées pour comprendre les déformations à l'intérieur d'un mélangeur interne ont été réalisées à l'aide d'une plaque transparente pour observer des écoulements d'élastomères [Freakley and Idris, 1979; Min and White, 1985]. Ainsi la visualisation des mécanismes de mélange (distribution et dispersion) et de l'écoulement est facilitée.

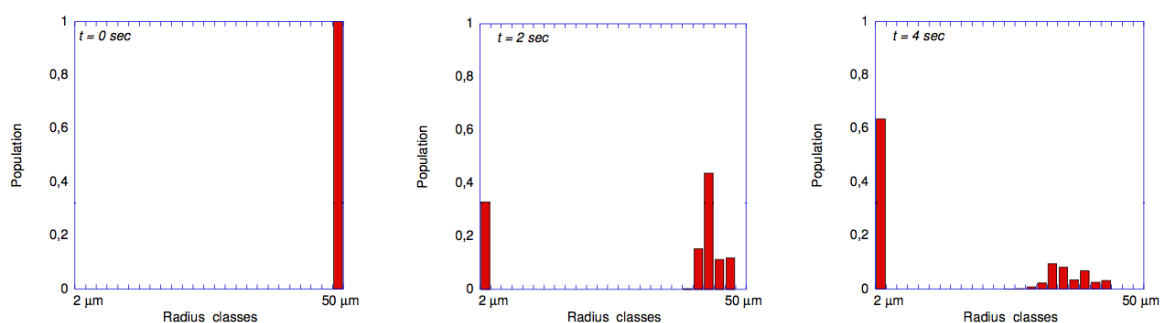


FIGURE 2.13 – Histogrammes de densité massique de distribution de rayons de particules pour les classes comprises entre $2\mu\text{m}$ et $50\mu\text{m}$ à différents instants : $t = 0\text{s}$, 2s et 4s . [Valette et al., 2007].

Depuis, de nombreuses études se sont penchées sur le mélange de polymères à l'état fondu et toutes étudient les morphologies obtenues à l'aide de micrographies. Ces clichés sont généralement effectués à différentes échelles et permettent de caractériser les morphologies aussi bien à l'échelle macroscopique que microscopique. Différentes méthodes de traitement existent, notamment la visualisation optique par marquage, la visualisation à l'aide d'un microscope électronique à transmission (TEM) ou encore la méthode LIF (Laser Induced Fluorescence) que l'on utilisera comme méthode de visualisation in-situ

Dans notre travail, nous nous intéressons surtout aux visualisations effectuées dans le cadre du développement d'un mélangeur composé de zones convergente / divergente. De part leur géométrie et les méthodes de chauffage de la matière mises en oeuvre (généralement des colliers chauffants sur des géométries axisymétriques), les appareils utilisant des zones en contraction / expansion sont opaques (en acier) et la visualisation dynamique du mélange - donc la division des particules et leur distribution - est de fait impossible. La capacité de ce type de mélangeur à distribuer et à disperser les produits a donc été évaluée de manière classique par Son [Son, 2009] et par Bouquoy et al. [Bouquoy et al., 2011] (qui développent ce type de géométrie) en récupérant et en figeant la structure du matériau à la fin du processus.

A l'aide d'un simple traitement d'images par le logiciel ImageJ (<http://rsbweb.nih.gov/ij/>), Son a déterminé la répartition des domaines de la phase dispersée (et leur taille) dans l'échantillon. Cette méthode a permis de se faire une idée de la distribution (en observant la distribution volumique des domaines). Les résultats obtenus sont présentés figure 2.14 lors d'un processus de mélange. Les numéros associés à chaque image définissent le temps de mélange.

Du temps initial 0 au temps 1, d'épais domaines de striation noir / blanc sont observés. Ceci correspond au début du mélange, quand $Ca \gg Ca_{crit}$ et le mélange est de type distributif. Ces stries sont ensuite désintégrées en de petites gouttes de fluide de 1.5 à 7.5.

Lorsque l'on se rapproche du Ca_{crit} , les domaines fluides ont une taille de l'ordre du micron

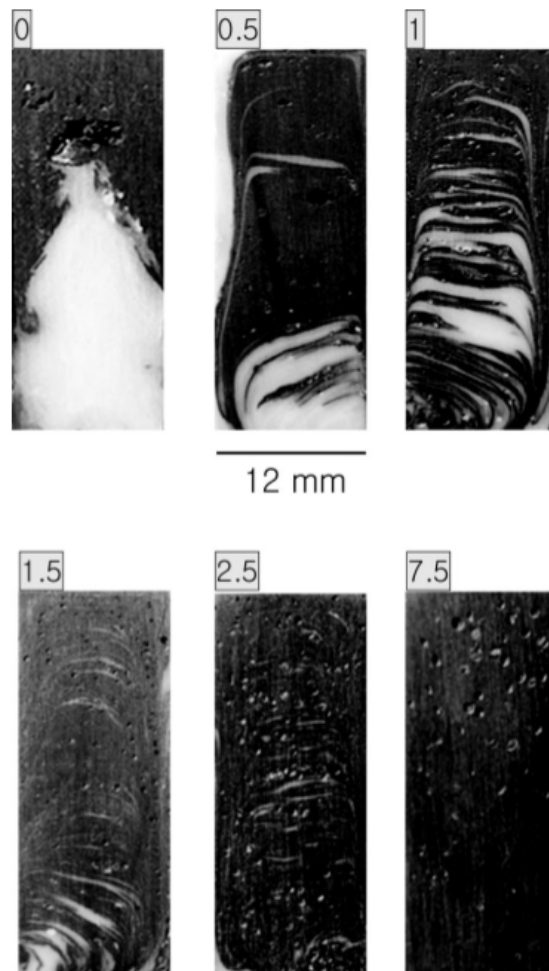


FIGURE 2.14 – Visualisation des mélanges obtenus dans le mélangeur développé par Son. Le numéro associé à chaque photographie représente le temps de mélange [Son, 2009].

(mélange de type dispersif) et une méthode de visualisation différente est nécessaire. Dans le cas de l'étude menée par Bouquey et al. [Bouquey et al., 2011] présentée figure 2.15, l'échantillon est ici analysé à l'aide de coupes de 50 et 80nm étudiées au microscope électronique à transmission (TEM). Cette expérience sera décrite plus en détails par la suite.

2.2.4 Phénomène de la coalescence

Un phénomène à ne pas oublier lors du mélange de polymères fondus est la coalescence des particules fluides entre elles. De nombreuses études ont démontré que lorsque des gouttes de fluides sont très proches ($d < 50\text{\AA}$), les instabilités aux interfaces peuvent conduire à leur coalescence.

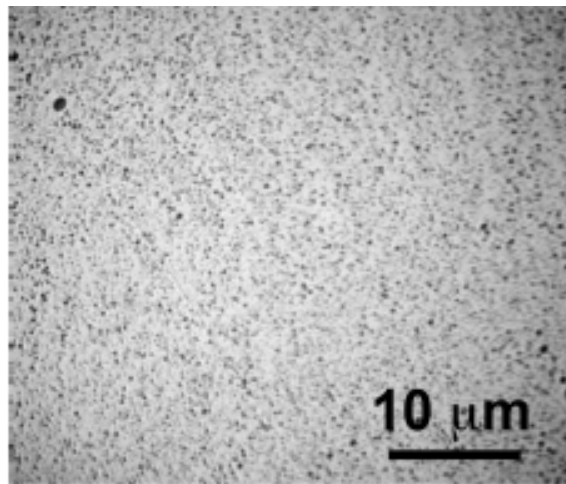


FIGURE 2.15 – Exemple de micrographie obtenue électroniquement par Bouquey et al. [Bouquey et al., 2011]

Deux types de modèles [Chesters, 1991] existent pour représenter les différents phénomènes conduisant à la coalescence. Le premier modèle intervient généralement quand $p \ll 1$ et repose sur l'hypothèse de mobilité des interfaces. Le deuxième modèle est utilisé lorsque $p \gg 1$. Dans ce cas, la pression générée dans la couche de la phase continue entre deux particules de phase dispersée est importante et les interfaces sont supposées immobiles.

Globalement, le phénomène de coalescence est favorisé par une faible viscosité de la matrice, un taux de cisaillement faible et un nombre capillaire faible. Dans les mélangeurs, il intervient donc généralement dans les zones faiblement cisailées. Il est donc bon de limiter ces zones afin d'empêcher ce phénomène défavorable au mélange. Dans une simulation numérique du mélange dispersif, il est néanmoins nécessaire de le prendre en compte ; en particulier pour des concentrations élevées.

2.3 Principe d'un mélange(ur) efficace

Le principe de base d'un procédé de mélange est de faire croître l'aire d'interface entre deux phases suite aux déformations créées par l'écoulement. La base du processus consiste donc à étirer et réorienter les domaines des phases en présence. Schématiquement, cette transformation, appelée "baker's transformation", est présentée figure 2.16.

Ce mécanisme conduit à réduire progressivement la taille des domaines et donc le nombre capillaire qui tend alors vers le nombre capillaire critique : ce qui fait intervenir le mécanisme dispersif. Le but d'un outil de mélange efficace est donc de créer des écoulements de fluides favorables à la diminution rapide du nombre capillaire.

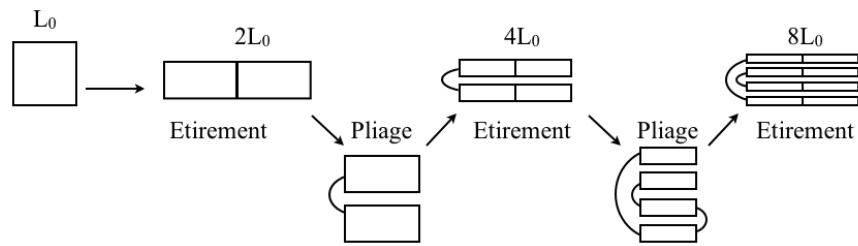


FIGURE 2.16 – Etirement et repliement de la matière durant le mélange distributif (baker's transformation).

Nous avons déjà vu que la principale différence entre un écoulement (irrotationnel) d'élongation et (partiellement rotationnel) de cisaillement se situe au niveau du comportement des domaines de la phase dispersée. Dans le cas de l'élongation, la structure s'oriente selon l'axe principal des contraintes engendrées par l'écoulement et la vorticité est nulle alors que dans un écoulement de cisaillement simple, cet axe principal est à 45° avec les directions principales de l'écoulement qui comporte également une composante de rotation. Un mélangeur efficace doit donc permettre la création de zones d'élongation importantes favorisant le mécanisme de dispersion.

Un mélangeur efficace doit également conduire à une bonne uniformité de la répartition des domaines dans tout le volume (mélange distributif cf figure 2.17). De nombreux outils, plus ou moins efficaces, permettent d'obtenir ces résultats.

2.4 Outils de mélange

Les résultats obtenus au cours des dernières années ont mis en évidence l'efficacité limitée des mélangeurs existant sur le marché (type mélangeur interne ou micro-bivis) et basés essentiellement sur des écoulements de cisaillement.

Les outils de mélange existants peuvent être classés en trois catégories : les mélangeurs discontinus (mélangeurs internes), les mélangeurs semi-continus et les mélangeurs continus comme les mélangeurs statiques ou les extrudeuses. Autant dans les services de *R&D* que dans la production en petites quantités de matériaux à haute valeur ajoutée, un besoin est apparu pour des outils de mélange à petite échelle, avec un débit typique de 1 à 50kg par jour.

Jusqu'à ce jour, la plupart des mélangeurs de cette gamme disponibles sur le marché ne sont que des réductions d'échelle de mélangeurs industriels et sont pour la plupart basés sur des écoulements de cisaillement. Au fil des études, ces mélangeurs se sont révélés très efficaces en terme de distribution mais ont montré leurs limites en terme de dispersion des produits (notamment quand le rapport des viscosités des fluides à mélanger est supérieur à 4). L'amélioration du mécanisme dispersif par la création d'écoulements élongationnels est un objectif qui a toujours été recherché.

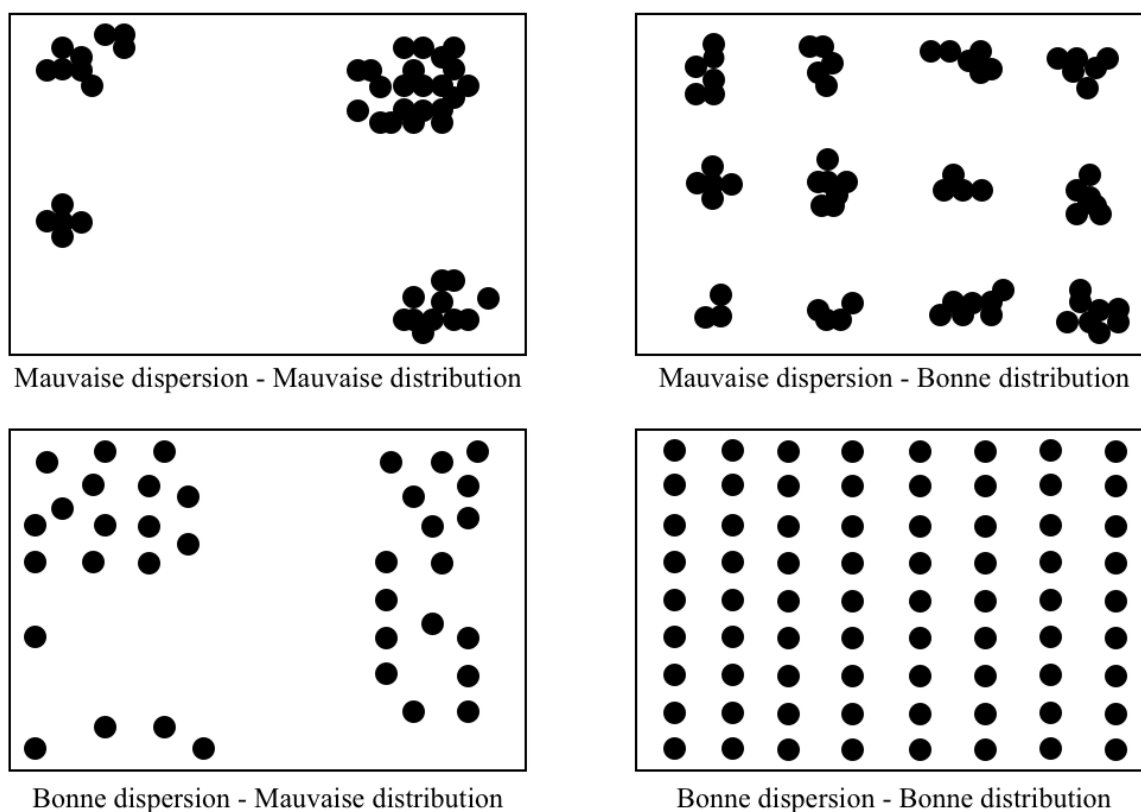


FIGURE 2.17 – Mécanismes de mélange.

2.4.1 Mélangeurs statiques

La base de tout mélangeur statique est la recombinaison des flux associés dans la mesure du possible à un étirement conduisant à une diminution de l'épaisseur de striation. Pour cela, de nombreuses géométries ont été développées au cours des années [Manas-Zloczower, 2009a]. Parmi les premières, on peut citer le "Multiflux mixer" développé par Akzo et qui consiste à alterner les zones d'accélération / décélération (étirement) de la matière à travers des blocs trapézoïdaux représentés figure 2.18.

A l'entrée, le mélangeur est rempli par deux phases, chacune dans un bloc (figure 2.18(c)). Cette géométrie spécifique déforme les deux phases qui, à chaque fin de bloc, sont striées avec une alternance phase1/phase2 pour atteindre 8 stries en sortie.

La société Dow a ensuite développé le mélangeur "Ross" pour des écoulements à travers des blocs également trapézoïdaux reliés entre eux par des tubes permettant d'étirer et de recombinaison les flux de manière plus efficace.

Un des mélangeurs statiques les plus efficaces est nommé "Sulzer mixer" (SMX). L'intérieur de

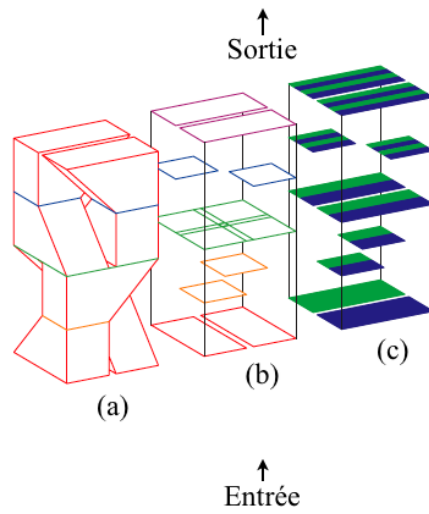


FIGURE 2.18 – Principe du mélangeur statique "Multiflux" : deux blocs trapézoïdaux sont représentés ; (a) et (b) : présentation des blocs et zones de coupe. (c) : principe du mélange : deux phases en entrée donnent huit feuilles empilées en sortie.

ce mélangeur est composé d'une grille régulière (figure 2.19) dont l'expérience a démontré la grande efficacité en terme de mélange distributif.

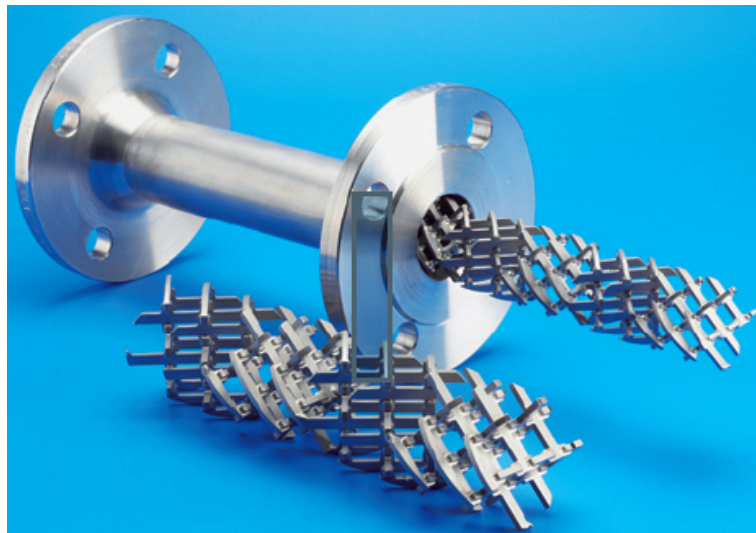


FIGURE 2.19 – Principe du mélangeur statique "SMX" : présentation du grillage permettant le mélange des produits.

Certains de ces mélangeurs comportent des écoulements élongationnels plus ou moins impor-

tants. C'est pourquoi ils sont particulièrement utilisés pour le mélange de polymères ayant des rapports de viscosité élevés. Le mélangeur SMX est néanmoins le plus indiqué car il permet, pour la même qualité de mélange distributif (nombre de couches obtenues en sortie), de limiter la perte de charge.

Un autre mélangeur statique régulièrement utilisé est le "Kenics mixer" qui est essentiellement basé sur le cisaillement. Le principe est de disposer en série un certain nombre de plaques recourbées à 180° et placées à 90° l'une par rapport à l'autre. Cet outil présente des qualités similaires en terme de perte de charge que le SMX mais il n'est pas recommandé pour des polymères ayant des viscosités très différentes. En effet, un des problèmes principaux des mélangeurs statiques (et notamment du "Kenics mixer") est que le fluide ayant la plus faible viscosité a tendance à lubrifier les parois, ce qui est très défavorable pour le processus de mélange.

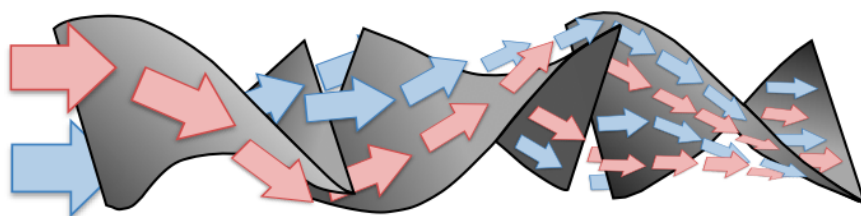


FIGURE 2.20 – Principe du mélangeur statique "Kenics mixer" : les flèches représentent le sens de l'écoulement.

2.4.2 Mélangeurs dynamiques

Mélangeurs présentant une forte contribution du cisaillement

Dans les années 70, le Minimax molder a été développé [Maxwell, 1972] (figure 2.21). Cet outil crée un mélange par écoulement de cisaillement à l'aide d'un cylindre en rotation au-dessus du fluide. Ce mélangeur présente des qualités médiocres au niveau de la distribution et de la dispersion des produits mais il a néanmoins été démontré [Sundararaj et al., 1995; Marechal et al., 1997; Maric and Macosko, 2001] que le processus est largement amélioré par l'ajout de billes d'acier et/ou de disques en Téflon permettant la recirculation des fluides autour de ces inserts. L'écoulement entraîne dans ce cas l'apparition d'écoulements élongationnels au sein du mélangeur.

Ce mélangeur a précédé d'autres prototypes permettant de traiter également de petites quantités de matière (de 1 à 100 grammes) et basés sur une géométrie mono- ou bi-vis. Une des particularités de ce type d'outil est la mise en place d'un canal de recirculation - comme on peut le voir sur la figure 2.22 - qui permet une recirculation de la matière dans le mélangeur et un fonctionnement en mode batch. Ces "micro-compounders" - comme le "recirculating screw mixer" (RSM) ou le "Microtruder" - permettent de choisir de façon relativement précise le temps de mélange et le taux de déformation moyen [Scott and Macosko, 1993]. Il est important de noter que dans ce type de géométrie, la composante élongationnelle - bien que peu importante - existe néanmoins.

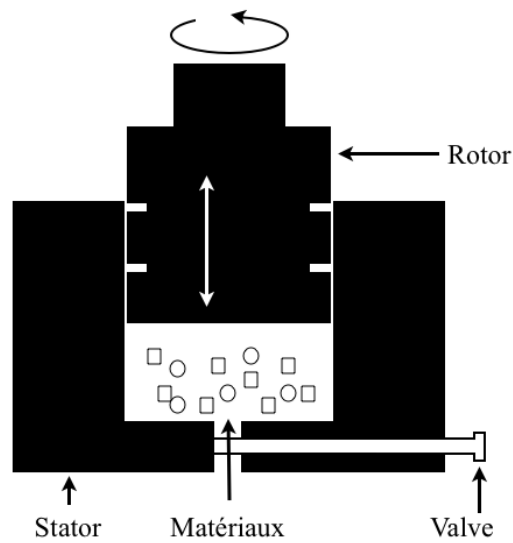


FIGURE 2.21 – Minimax molder [Maxwell, 1972].

La suite a consisté à fabriquer des extrudeuses bi-vis permettant de créer toujours plus de cisaillement et surtout, d'élongation. On peut citer le "DACA Micro-compounder" (figure 2.22) qui est un mélangeur vertical avec un sens de rotation des vis co-rotatif [Sennett et al., 2003] et le minilab "Micro rheology compounder" qui est horizontal et permet un sens de rotation co-rotatif ou contra-rotatif des vis.

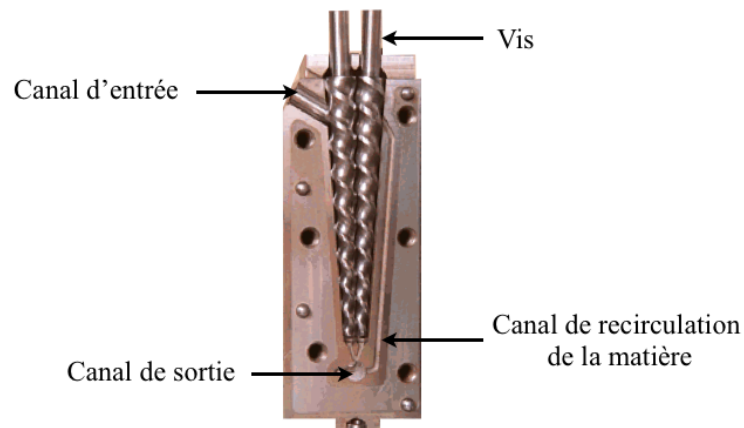


FIGURE 2.22 – DACA Micro-compounder.

Le contrôle de la morphologie des mélanges de polymères a été incontestablement améliorée à

l'aide de ce type d'outil [Nguyen and Utracki, 1995; Meller et al., 2002; Tanoue et al., 2004; Tanoue et al., 2005]. Dans ce contexte, d'autres prototypes ont été conçus dans le but de développer la composante élongationnelle de l'écoulement. L'APAM (Alberta Polymer Asymmetric Minimixer), par exemple, est muni d'une vis montée verticalement dans un cylindre et ce de manière asymétrique (figure 2.23(a) et figure 2.23(b)). Cette géométrie atypique permet au fluide d'être comprimé et étiré par une alternance de zones de fort cisaillement et de zones de convergence conduisant à un écoulement élongationnel [Breuer et al., 2005].

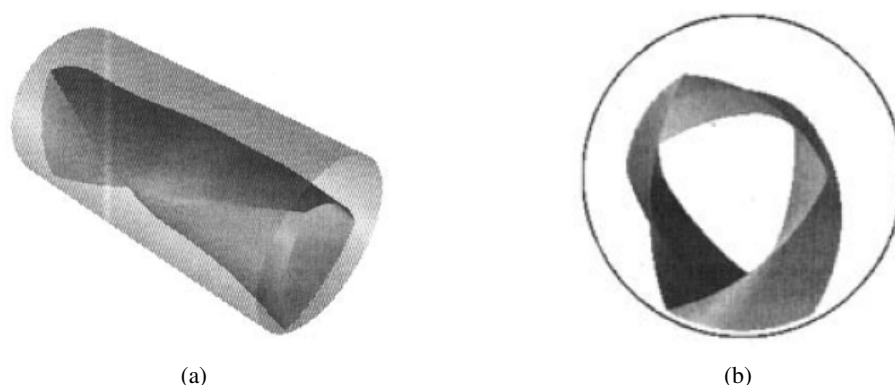


FIGURE 2.23 – (a) Vue axiale de l'APAM [Breuer et al., 2005]; (b) Vue de face de l'APAM [Breuer et al., 2005].

Les mélangeurs de polymères les plus répandus dans les laboratoires de recherche sont de type "mélangeur interne" (on peut citer le "Mini-max", le "Banbury mixer" [Sundararaj et al., 1995; Ghoreishy and Nassehi, 1997] ou encore le "Rheomix 600 batch mixer" représenté figure 2.24) et sont composés de deux pales co ou contra-rotatives. Ces outils ont permis d'obtenir dans la plupart des cas des mélanges de bonne qualité.

Au fur et à mesure des études sur ces outils (dont les écoulements font appel en priorité au cisaillement) l'élongation résultant de l'optimisation de la forme des pales s'est révélée être une composante indispensable à la qualité des mélanges. C'est ainsi que, dans ce contexte, d'autres dispositifs tentant de privilégier l'élongation ont été développés [Luciani and Utracki, 1996; Maric and Macosko, 2001; Harvey et al., 2001; Tokihisa et al., 2006].

Mélangeurs présentant une forte contribution élongationnelle

Parmi les mélangeurs faisant intervenir essentiellement des écoulements élongationnels, on peut citer le cas de l'Extensional Flow Mixer (EFM sur la figure 2.25) [Bourry et al., 1999] qui a été conçu de manière à enchaîner, en série, des zones convergentes/divergentes. L'écoulement n'est alors plus seulement dominé par le cisaillement mais fait intervenir une forte composante élongationnelle [Nguyen and Utracki, 1995; Utracki et al., 2003]. Bien que cet appareil présente des propriétés intéressantes au niveau des morphologies obtenues, il connaît tout de même ses limites dans un pro-

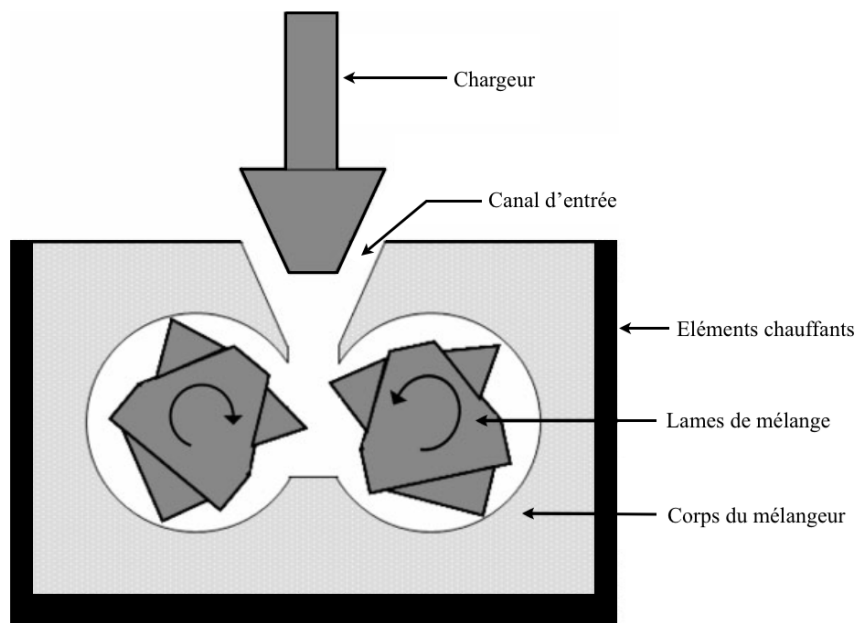


FIGURE 2.24 – Mélangeur interne : Rheomix 600 batch mixer.

cessus industriel car les pertes de charge induites par le nombre total de convergents/divergents sont additives (ce qui, du coup, limite le nombre de convergents/divergents). Néanmoins, les études expérimentales et numériques menées sur cette géométrie [Meller, 2000] ont démontré l'importance des écoulements créés à partir des zones convergentes sur les mélanges de polymères.

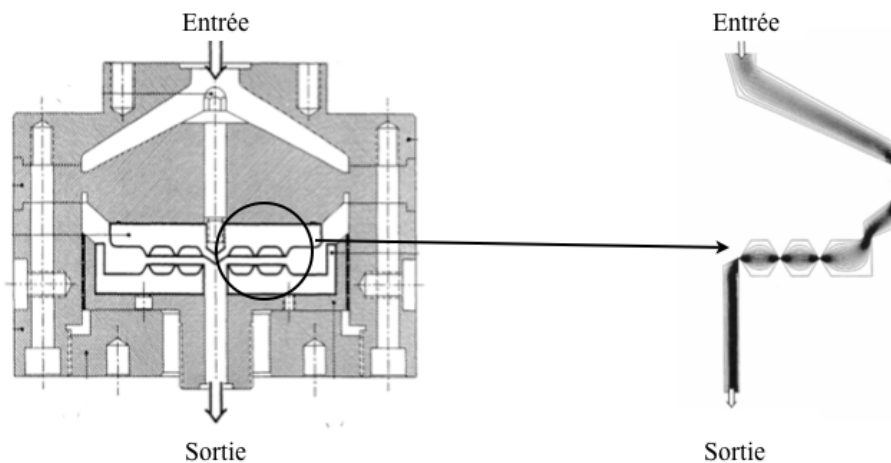


FIGURE 2.25 – a. Schéma de l'"Extensional Flow Mixer"- b. Parties convergentes/divergentes de l'"Extensional Flow Mixer" [Bourry et al., 1999].

De son côté, le "Multipass rheometer" [Mackley et al., 1995a] est composé de deux chambres reliées entre elles par un canal simple. De part et d'autre de la géométrie sont placés des pistons permettant de pousser les fluides d'une chambre à l'autre. La particularité de ce dispositif est la visualisation et la mesure possible des contraintes à l'aide de la méthode de biréfringence. Des capteurs de pression ont également été installés afin de suivre les chutes de pression. Le dispositif est installé verticalement comme on peut le voir sur la figure 2.26.

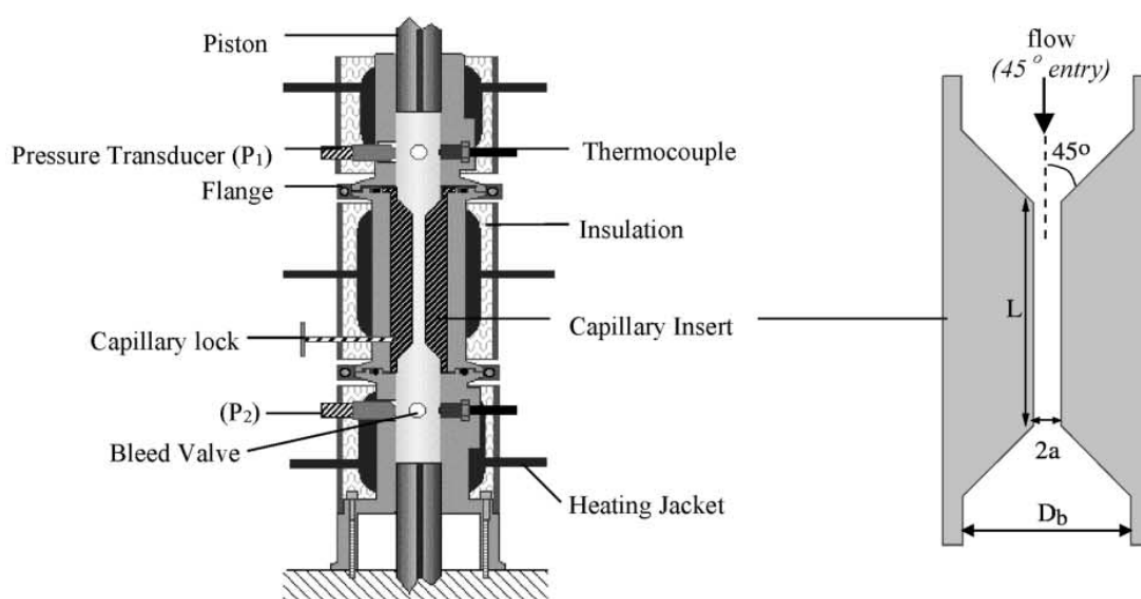
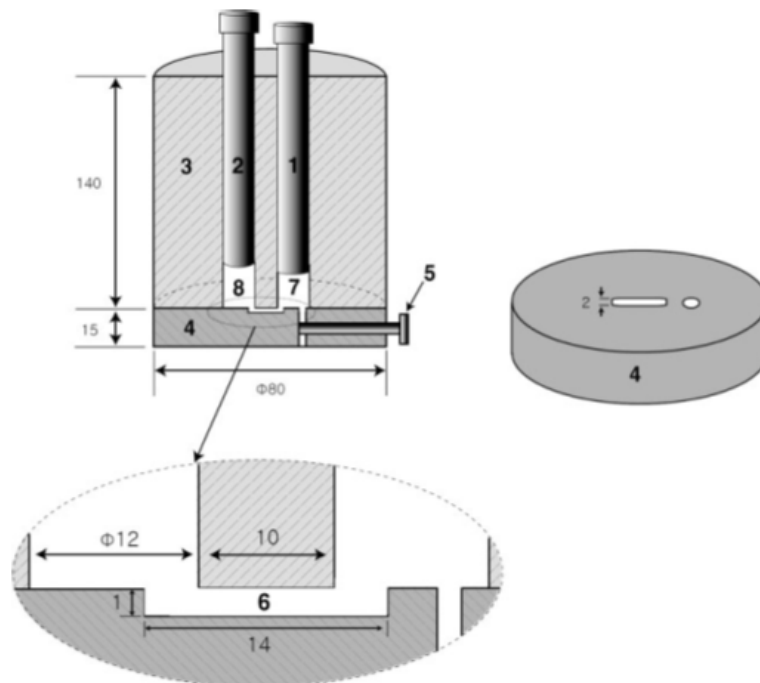


FIGURE 2.26 – Principe du "Multipass rheometer" [Mackley et al., 1995a].

Dans sa version initiale, cet outil n'a pas été conçu pour étudier le mécanisme de mélange, mais pour étudier les propriétés des matériaux lors d'écoulements dans ce type de géométrie. Un des problèmes principaux est que les pistons sont rectangulaires et l'élément connectant les chambres est composé de zones convergentes / divergentes avec un angle de 45° . La purge des fluides lors du déplacement des pistons n'est donc pas complète.

Ce concept a néanmoins été récemment adapté [Son, 2009] au développement d'un mélangeur interne qui peut enchaîner un nombre illimité de passages à travers des zones convergentes / divergentes en réalisant à chaque passage une purge complète des chambres. Comme on peut le voir sur la figure 2.27 le mélangeur est composé de deux chambres reliées entre elles par un canal. Dans chaque chambre un piston permet de pousser la matière. Ce dispositif est également placé de manière verticale.

Il reste que ces équipements - à l'exception du mélangeur développé par Son [Son, 2009] - comportent un certain nombre d'inconvénients, en particulier une diminution de l'efficacité du mélange par rapport à des mélangeurs à plus grande échelle, l'impossibilité de contrôler la concentration des



- 1 & 2 : pistons
- 3: heated cylindrical metal block
- 4: bottom plate
- 5: exit valve
- 6: shear channel
- 7 & 8: reservoirs

FIGURE 2.27 – Schéma du mélangeur élongationnel développé par Son [Son, 2009].

composants volatils, et la difficulté d'effectuer des prélèvements en cours de processus ou de réaliser directement des éprouvettes de dimensions bien définies en fin de processus.

Afin de répondre à ce besoin, un prototype basé sur la géométrie du "multipass rheometer" [Mackley et al., 1995a] a été conçu au LIPHT de Strasbourg par l'équipe de René Muller. Cet instrument, appelé "elongational flow Reactor and MiXer (RMX)", est un mélangeur statique discontinu présentant des caractéristiques particulièrement intéressantes que l'on présentera et étudiera dans la suite du manuscrit.

L'ensemble du travail expérimental sur la visualisation des écoulements, sur la modélisation et la simulation numérique portera sur cette dernière géométrie et constituera l'essentiel du contenu de cette thèse.

Chapitre 3

Écoulements de fluides à travers des zones convergentes / divergentes

Comme on a pu le voir, de plus en plus d'outils de mélange cherchent à privilégier la composante élongationnelle des écoulements de fluides afin d'accroître la dispersion des matériaux. La géométrie habituellement privilégiée pour créer ce type d'écoulement est une zone de convergence. De nombreuses études ont permis d'étudier les écoulements à travers ces géométries de façon expérimentale et numérique. On se propose ici de faire un résumé succinct de l'état de l'art.

3.1 Etudes expérimentales des écoulements

Sur la figure 3.1, nous avons représenté un écoulement convergent/divergent. L'entrée du domaine fluide se situe à gauche (flèches de gauche). Le fluide traverse le volume de la chambre de gauche avant d'entrer dans la zone contractée puis dans le petit canal et de passer enfin par une zone divergente pour sortir du domaine à droite (flèches de droite).

Le passage dans la contraction induit des contraintes dont la répartition spatiale est complexe : au niveau des parois, il y a création de zones de fort cisaillement dues à la contraction de la géométrie. Par ailleurs l'augmentation de la vitesse suivant la direction axiale tend à étirer le fluide dans le sens de l'écoulement (sur un cas axisymétrique avec un rapport de contraction de 10 sur le diamètre, la vitesse moyenne de l'écoulement est multipliée par 100 et les contraintes en cisaillement par 1000 pour un liquide newtonien). Les zones où l'élongation est la plus forte sont surtout situées près de l'axe de symétrie [Rothstein and McKinley, 2001; Alves and Poole, 2007].

Il existe plusieurs géométries de contraction / expansion (plane, carrée, circulaire) et de nombreuses études ont permis de rendre compte expérimentalement et numériquement des différences qu'elles induisent sur les écoulements. La géométrie qui nous intéresse ici est de type axisymétrique et a été largement étudiée dans la littérature [Cable and Boger, 1978a; Cable and Boger, 1978b; Cable and Boger, 1979; Boger, 1987]. Dans ces études, des écoulements de fluides newtoniens puis visco-élastiques ont été comparés à différents nombres de Reynolds.

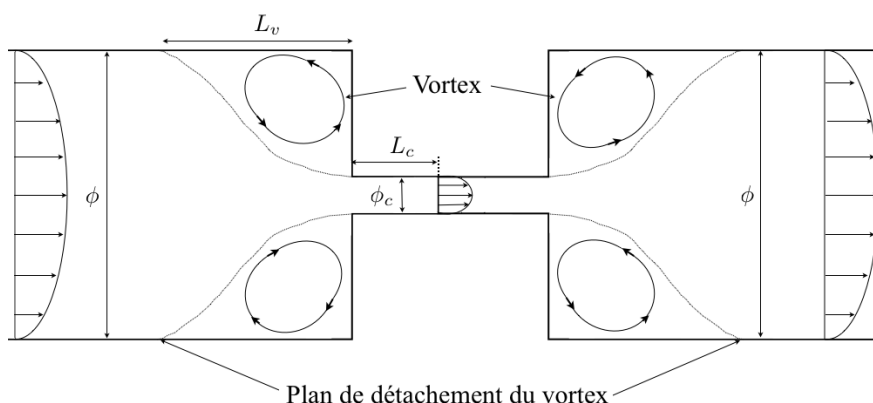


FIGURE 3.1 – Schéma d'écoulement dans un convergent/divergent. Entrée du domaine : flèches de gauche, sortie du domaine : flèches de droite.

Dans les cas newtoniens, l'observation majeure qui a été faite est la présence de recirculations dans les coins (amont et aval). Ces recirculations [Moffatt, 1964] représentées figure 3.2 existent même à très bas nombre de Reynolds, quand l'inertie est négligeable et que l'écoulement se rapproche d'un écoulement de type Stokes. Aux nombres de Reynolds inférieurs à 1, la recirculation amont est identique à la recirculation aval. Cette particularité a été notée dans plusieurs études expérimentales mais également numériques (figure 3.2.b). La taille de ces recirculations (L_v sur la figure 3.1) dans la zone convergente tend à diminuer avec l'accroissement de la contribution de l'inertie dans l'écoulement, typiquement à partir de $Re = 1$ tandis que dans la zone divergente L_v augmente avec l'inertie.

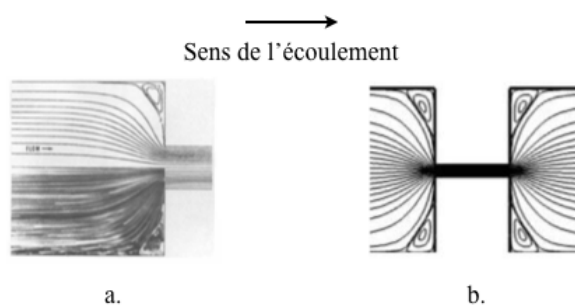


FIGURE 3.2 – a. : Comparaison de simulations numériques à des écoulements expérimentaux pour un écoulement rampant newtonien dans une contraction (rapport de contraction 4 : 1) circulaire [Boger, 1987] - b. : Modélisation numérique à un nombre de Reynolds de 0.1 sur une géométrie 2D [Oliveira et al., 2008].

Les études faites sur un large éventail de nombres de Reynolds et de nombres de Weissenberg

d'écoulements viscoélastiques ont montré que dans le cas non-newtonien, il existe différents types de recirculations qui se développent surtout dans la zone convergente de la géométrie. Ces recirculations peuvent prendre la forme d'un "corner vortex" (au niveau de l'angle droit), d'un "lip vortex" (présent à l'entrée du petit canal) ou d'une combinaison des deux (figure 3.3). Ces recirculations et leurs tailles sont directement dépendantes de la géométrie et de son rapport de contraction (2 : 1 à 32 : 1 selon les études), qu'elle soit plane [Nigen and Walters, 2002; Rodd et al., 2005], carrée [Alves et al., 2005; Sousa et al., 2009] ou axisymétrique [Rothstein and McKinley, 2001; Boger, 1987; Nigen and Walters, 2002; Boger and Binnington, 1990; Boger et al., 1986]. La taille des vortex peut être importante même à bas nombre de Reynolds et celle-ci augmente encore avec le nombre de Weissenberg (ou de Deborah) comme on peut le voir sur la figure 3.4. De façon plus quantitative, les résultats obtenus pour un fluide non-newtonien dans une contraction 4 : 1 [Rodd et al., 2005] pour différents types de fluides à des nombres de Reynolds inférieurs à 1 et des nombres de Weissenberg (Wi sur la figure) allant de 0 à 10 sont présentés figure 3.5.

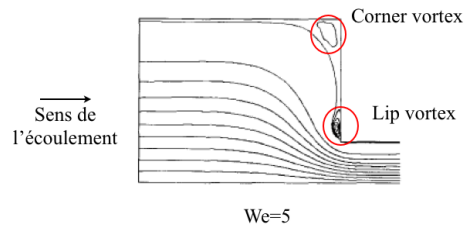


FIGURE 3.3 – Exemples de recirculations lors d'un écoulement non-Newtonien dans une zone convergente.

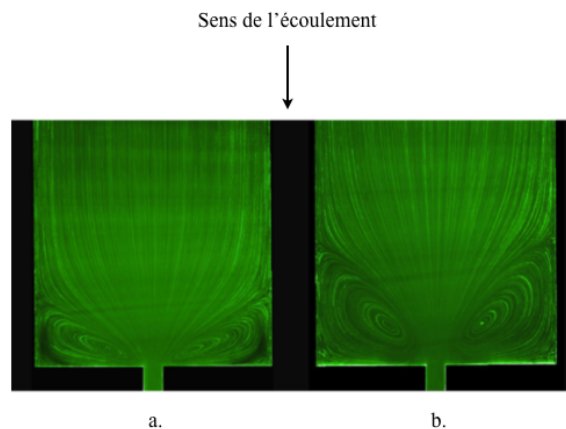


FIGURE 3.4 – Écoulement non-newtonien dans une contraction : a. : $Re = 0.0525$, $De = 26.4$ - b. : $Re = 0.0769$, $De = 37.5$ [Sousa et al., 2009].

Les études expérimentales [Meller, 2000] ont également montré que si les polymères ont des

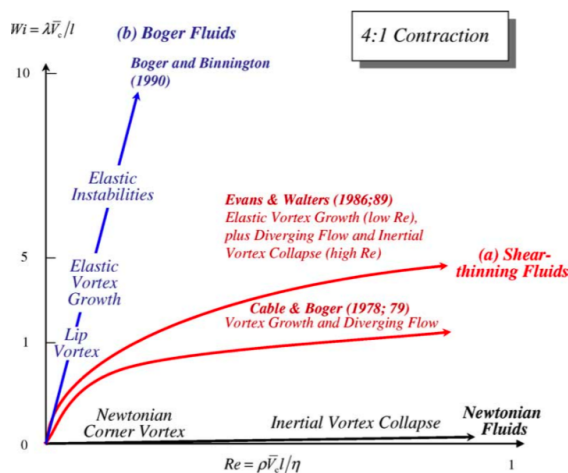


FIGURE 3.5 – Représentation de quelques résultats expérimentaux sur un diagramme $Wi-Re$; (a) Fluide viscoélastique (solution concentrée de polymères) et (b) Fluide de Boger : solution de polymère diluée dans un solvant visqueux. L'inclinaison des courbes donne le nombre élastique $El = \frac{Wi}{Re}$ [Rodd et al., 2005].

chaînes très enchevêtrées (Long Chain Branching - LCB) la taille des vortex est plus importante que pour des polymères ayant moins d'enchevêtrements comme on peut le voir tableau 3.1 sur différents types de polymères dans les mêmes conditions expérimentales. De plus, des effets semblables à des effets inertiels - comme une réduction de la taille du "corner vortex" sur l'échelle des nombres de Reynolds compris entre 10^{-6} et 10^{-3} - est à remarquer alors que cet ordre de grandeur est largement inférieur au régime où l'inertie est connue pour jouer un rôle important dans les écoulements newtoniens [Rothstein and McKinley, 1999].

Matériaux	Taille du vortex	LCB
LDPE	importante	oui
HDPE	très petite	non
LLDPE	très petite	non
PS	intermédiaire	non
PP	très petite	non
PMMA	petite	-
PDMS branché	importante	oui
PDMS linéaire	très petite	non

TABLE 3.1 – Taille du vortex pour différents polymères [Meller, 2000]

Quand l'inertie commence à ne plus être négligeable, il y a création d'écoulements divergents - présentés figure 3.6 [Sousa et al., 2009] - en amont de la contraction. Les lignes de courant ont

tendance à se rapprocher des coins du convergent. Dans ce cas, une augmentation du nombre de Weissenberg crée une diminution de la taille du vortex de coin [Cable and Boger, 1978a; Cable and Boger, 1978b; Cable and Boger, 1979].

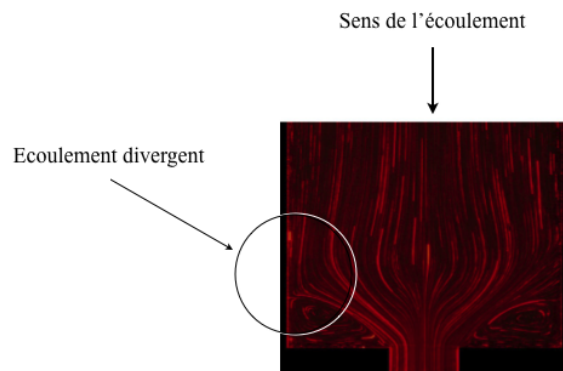


FIGURE 3.6 – a. : Écoulement divergent non-newtonien en amont d'une contraction : $Re = 0.878$, $De = 47.5$ [Sousa et al., 2009].

De façon similaire aux écoulements newtoniens, les écoulements de fluides viscoélastiques présentent des disymétries - présentées figure 3.7 pour un écoulement $3D$ - au voisinage des recirculations [Sousa et al., 2009], à la différence près que ces disymétries apparaissent dans la contraction et non dans l'expansion.

Pour finir, un résumé des types d'écoulements rencontrés pour des fluides non-newtoniens dans une contraction est présenté par Sousa [Sousa et al., 2009] figure 3.8 en fonction du rapport de contraction et du nombre de Deborah (De). Différents régimes existent et représentent chacun un état particulier des recirculations dans la géométrie (lip et corner vortex, corner vortex...). Dans la littérature, il existe de nombreuses études sur des écoulements viscoélastiques à très bas nombre de Reynolds dans la contraction mais assez peu d'études existent sur des écoulements de fluides non-newtoniens à des nombres de Reynolds inférieurs à 1 dans une expansion.

Une des particularités que l'on peut citer pour ce type de géométrie en contraction / expansion (avec des rapports de contraction importants), est qu'elle crée des contraintes en élongation importantes qui amènent de larges chutes de pression à l'entrée du convergent ce qui permet de remonter aux propriétés en élongation des produits étudiés [Rodd et al., 2005], l'idée principale étant de créer une zone d'accélération linéaire de la vitesse.

Pour compléter les études expérimentales, la simulation numérique des écoulements a connu un essor important ces dernières années. Les fluides amenés à être mélangés dans l'industrie des polymères ont rarement un comportement newtonien et sont la plupart du temps des fluides complexes. De fait, les lois de comportement rhéologiques de ces matériaux fondus font l'objet d'études intensives

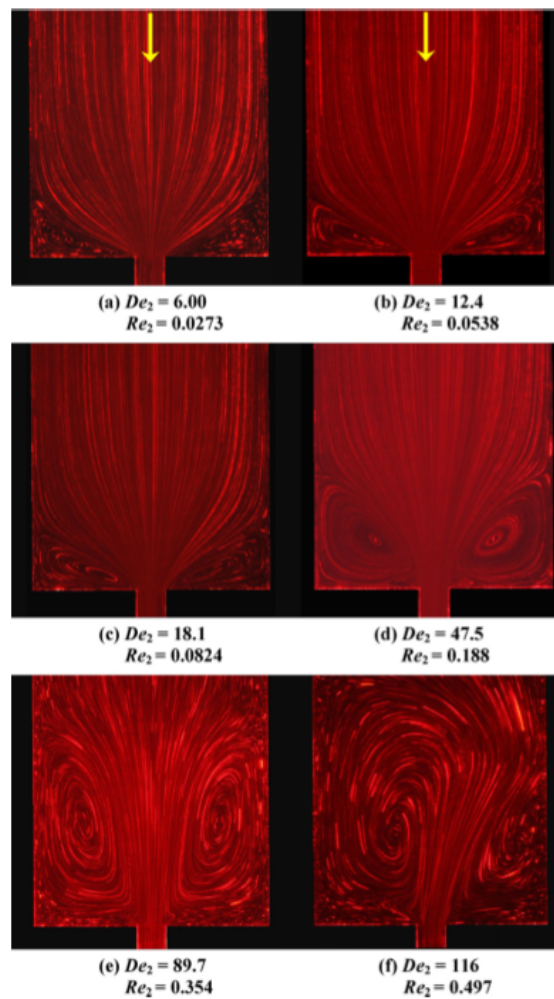


FIGURE 3.7 – Effet de l'élasticité sur l'écoulement dans le plan central de la géométrie (rapport de contraction de 8) [Sousa et al., 2009]. Les flèches représentent l'entrée du fluide et le sens de l'écoulement.

et d'innombrables modèles numériques existent désormais. Leurs qualités permettent notamment la visualisation d'écoulements dans des géométries inaccessibles expérimentalement et ainsi une description (qualitative et quantitative) du mélange - notamment le mélange distributif - plus efficace.

3.2 Etude numérique des écoulements

La simulation numérique de fluides newtoniens est basée sur la résolution des équations de continuité (3.1) et de Navier-Stokes (3.2).

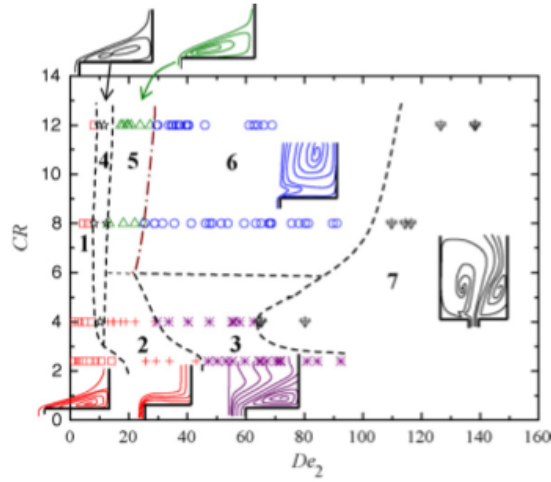


FIGURE 3.8 – Cartographie des types d'écoulement dans une contraction. (1) Écoulements newtoniens (2) Diminution des recirculations (3) Croissance de la taille des recirculations et naissance des écoulements divergents (4) recirculations composées de "lip" et "corner" vortex (5) "lip" vortex (6) Recirculations de grandes tailles et divergence de l'écoulement dans le coin de la contraction (7) Écoulement instable [Sousa et al., 2009].

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0 \quad (3.1)$$

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{v} \vec{\nabla} \cdot \vec{v} \right) = -\vec{\nabla} p + \mu \vec{\nabla}^2 \cdot \vec{v} + \rho \vec{f} \quad (3.2)$$

Les contraintes sont exprimées à l'aide du tenseur des contraintes (3.3).

$$\tau = 2\mu D \quad (3.3)$$

Les simulations numériques [Oliveira et al., 2008] ont montré l'évolution de la taille des recirculations avec l'augmentation du nombre de Reynolds dans une géométrie en contraction / expansion plane $2D$. Dans la zone convergente, la recirculation de Moffat décroît alors que la taille du vortex croît dans la zone d'expansion (figure 3.9.a.). Pour des nombres de Reynolds supérieurs, les recirculations de la chambre amont disparaissent et une dissymétrie de la position des vortex de la chambre aval apparaît (figure 3.9.b.) (ce phénomène est inversé dans le cas d'écoulements viscoélastiques. Lorsque l'inertie de l'écoulement augmente, les recirculations des fluides viscoélastiques sont de plus en plus grandes dans la chambre amont et une dissymétrie apparaît dans cette chambre).

Pour un fluide newtonien, le tenseur des contraintes est fonction de la viscosité et des taux de déformations. La viscosité est quant à elle fonction de la température (T) et de la pression (P) 3.4 :

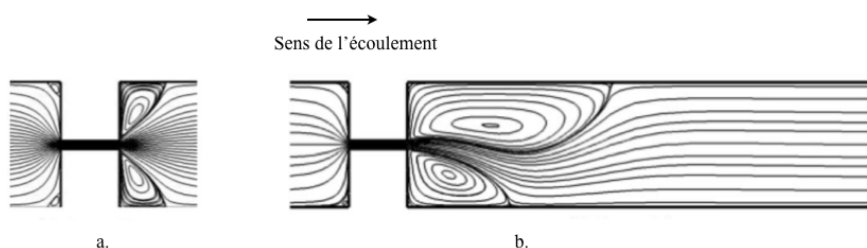


FIGURE 3.9 – a. : Simulation numérique d'un fluide Newtonien à un nombre de Reynolds de 7.8 sur une géométrie 2D [Oliveira et al., 2008] - b. : Simulation numérique à un nombre de Reynolds de 31.1 sur une géométrie 2D [Oliveira et al., 2008].

$$\mu = \mu(T, P) \quad (3.4)$$

On explorera par la suite des écoulements de fluides de haute viscosité dont l'élévation de la température a une influence directe sur l'évolution de la viscosité. Dans le cas newtonien généralisé (purement visqueux) la viscosité est également fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ (3.5) :

$$\mu = \mu(\dot{\gamma}, T, P) \quad (3.5)$$

Pour les écoulements viscoélastiques, il est nécessaire de prendre en compte une dépendance en temps de la viscosité (3.6) :

$$\mu = \mu(\dot{\gamma}, t, T, P) \quad (3.6)$$

Pour simuler correctement les écoulements de fluides non-newtoniens, il est alors nécessaire de prendre en compte les taux de cisaillement, d'élongation ou encore la mémoire élastique des fluides. Dans ce cas, la mise en place de modèles est nécessaire. Néanmoins, il n'existe pas de modèle universel, les fluides n'ayant pas tous le même comportement. Il est du ressort de la rhéologie de déterminer quel modèle convient le mieux pour un fluide donné.

3.2.1 Lois de comportement de type newtonien généralisé

Dans le cas newtonien, le tenseur des contraintes s'écrit $\tau = 2\mu D$, D étant le tenseur des taux de déformations et μ la viscosité. Celle-ci peut s'exprimer, dans les modèles newtoniens généralisés (GNF) - que l'on utilise pour représenter l'écoulement de fluides non élastiques - par un modèle en loi de puissance (3.7) en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$:

$$\mu = \mu_0 \dot{\gamma}^{n-1} \quad (3.7)$$

avec $\dot{\gamma} = \sqrt{2D : D}$, μ_0 la viscosité quand $\dot{\gamma} = 1s^{-1}$ et n étant une constante du fluide (quand $n = 1$, il s'agit du cas newtonien).

Par extension, on peut passer à la loi de Carreau-Yasuda (3.8) :

$$\mu = \mu_{\infty} + (\mu_0 - \mu_{\infty})[1 + (\lambda\dot{\gamma})^a]^{\frac{(n-1)}{a}} \quad (3.8)$$

Ces lois rendent généralement compte des phénomènes rhéofluidifiants des polymères ($n < 1$) - diminution de μ quand $\dot{\gamma}$ augmente - et rhéoépaississant ($n > 1$) - augmentation de μ quand $\dot{\gamma}$ augmente. Le phénomène rhéofluidifiant sera étudié dans la suite de nos travaux car les polymères suivent la plupart du temps ce type de comportement.

Ces équations sont les modèles les plus simples pour décrire des écoulements de fluide non-newtoniens mais même s'ils arrivent à bien représenter l'influence du cisaillement, ils n'arrivent pas à prévoir les phénomènes viscoélastiques des polymères tels que la mémoire du fluide, les contraintes normales ainsi que leur comportement en élongation. Pour cela, d'autres modèles plus complexes ont été développés.

3.2.2 Lois de comportement différentielles

Il existe différents types de modèles différentiels permettant de prédire des écoulements de fluides ayant un comportement viscoélastique. On peut par exemple citer le modèle de Maxwell-b - utilisé par Xue et al. [Xue et al., 1998] puis par Alves et Poole [Alves and Poole, 2007] pour prédire les écoulements divergents dans une géométrie contractée $2D$ - qui réécrit le tenseur des contraintes (3.3) par :

$$\tau + \lambda\partial_t\tau = 2\mu D \quad (3.9)$$

et permet de simuler l'écoulement d'un fluide ayant une viscoélasticité linéaire. Ce tenseur peut être réécrit en fonction des fluides utilisés :

$$Y\tau + \lambda\partial_t\dot{\tau} = 2\mu D \quad (3.10)$$

avec :

$$\dot{\tau} = \partial_t\tau + U.\nabla\tau - (\Omega - \xi D).\tau - \tau.(\Omega - \xi D)^t \quad (3.11)$$

d'où :

$$Y\tau + \lambda(\partial_t\tau + U.\nabla\tau - (\Omega - \xi D).\tau - \tau.(\Omega - \xi D)^t) = 2\mu D \quad (3.12)$$

avec :

$$Y = 1 + \frac{\lambda\epsilon}{\mu_{m0}}\tau \quad (3.13)$$

Les paramètres Y et ξ choisis permettent de définir différentes lois de comportement - quand $Y = 1$ ($\epsilon = 0$) et $\xi = 1$ c'est un modèle de Maxwell contravariant réaliste dans la prédiction d'écoulements élongationnels. Quand $Y = 1$ et $\xi = 0$ le modèle est celui d'Oldroyd-b et permet également d'obtenir des résultats réalistes en élongation [Aguayo et al., 2008]. Ceci a notamment permis d'expliquer les chutes de pression dans des géométries axisymétriques et planes en contraction / expansion de rapport 4 : 1 : 4 ainsi que dans une géométrie carrée de contraction 4 : 1 à 100 : 1 [Alves et al., 2004; Alves

et al., 2005]. Selon les valeurs de ϵ choisies (différentes de 0), on obtient des lois de comportement efficaces dans la prédiction du comportement de l'écoulement en cisaillement en élongation. On peut citer les modèles (non-linéaires) de Giesekus et PTT qui ont permis d'obtenir des bonnes corrélations entre les expériences et la littérature [Oliveira, 2003; Oliveira et al., 2007] et ont permis de prédire des modèles de vortex. Elles ont mis en avant le rôle du paramètre de contraction et du nombre de Deborah dans le contrôle de la taille des recirculations - comme on peut le voir sur la figure 3.10 - et les caractéristiques des chutes de pression.

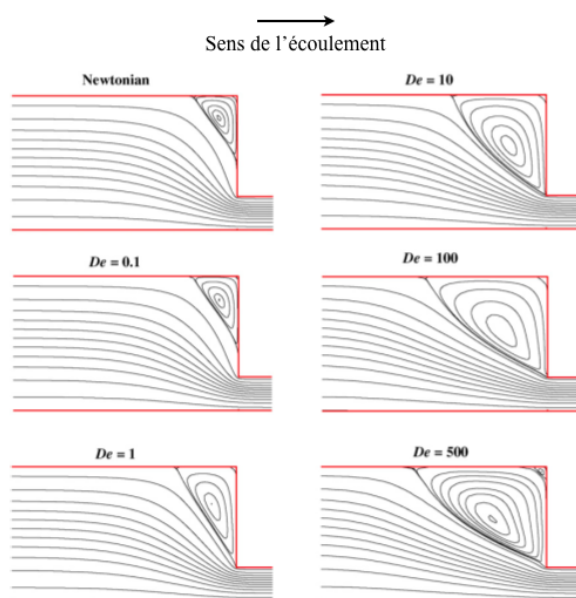


FIGURE 3.10 – Comparaison à même nombre de Reynolds d'un cas newtonien avec des cas viscoélastiques (PTT) à différents nombres de Deborah [Oliveira et al., 2007].

3.2.3 Lois de comportement de type intégral

Un des modèles les plus utilisés de type intégral est le modèle K-BKZ qui a montré de très bonnes corrélations dans la prédiction des profils de vitesse dans le cas d'écoulements de polyéthylène [Meller, 2000]. Le principe consiste à écrire le tenseur sous cette forme :

$$\tau = \frac{1}{1-\theta} \int_{-\infty}^t m(t-t') h(I_C, I_{C-1}) (C_t^{-1}(t') + \theta C_t(t')) dt' \quad (3.14)$$

ce qui permet d'avoir un historique de la déformation, grâce à la fonction (3.15) qui est une fonction mémoire :

$$m(t-t') = \sum_{i=1}^N \left(\frac{a_k}{\lambda_k} \right) \exp \left[-\frac{t-t'}{\lambda_i} \right] \quad (3.15)$$

où a_k et λ_k sont le module de relaxation et le temps de relaxation à une température T_0 respectivement et θ est une constante du fluide. Différentes utilisations de ce modèle peuvent être faites grâce à la fonction d'atténuation de dépendance à la contrainte ("PSM damping function") $h(I_C, I_{C^{-1}})$ avec I_C et $I_{C^{-1}}$ les premiers invariants du tenseur de Cauchy-Green (C) et de son inverse, le tenseur de Finger (C^{-1}) [Mitsoulis et al., 2003; Huang and Lu, 2006]; cela permet une prédiction précise et réaliste des contraintes en élongation.

3.2.4 Conclusion sur les lois de comportement

Ce résumé succinct montre qu'il existe de nombreuses lois de comportement pouvant modéliser des écoulements de fluides newtoniens ou non-newtoniens à travers une géométrie en contraction / expansion comme celle que l'on va étudier. Il permet de se faire une idée des qualités que doit avoir une loi de comportement pour bien représenter un écoulement de fluide complexe et notamment le fait qu'il est indispensable de prendre en compte le comportement en cisaillement et en élongation du fluide étudié.

Dans le cadre du développement de notre mélangeur, une loi de comportement va être développée pour cette géométrie spécifique et nous permettre de qualifier et quantifier le mélange. Pour finir, afin de bien comprendre le mécanisme dispersif, on va s'intéresser au comportement d'une particule fluide dans le volume.

3.3 Comportement des particules fluides dans une géométrie en contraction / expansion

À l'entrée d'une zone convergente, le débit augmente et les gouttes de fluide sont soumises à une élongation uniaxiale pure au centre de l'écoulement, mais également à du cisaillement près des parois [Bourry et al., 2004].

La contrainte ainsi générée par la matrice va être directement transmise aux gouttes qui ont une réponse induite par leurs propriétés rhéologiques [Macosko, 1994]. Les particules de fluide sont étirées dans le sens de l'écoulement et compressées dans l'autre sens. En passant cette zone et dans certains cas, les gouttes redeviennent des sphères grâce à l'effet de la tension interfaciale (figure 3.11).

Si le rapport de viscosité ou la tension interfaciale sont faibles, la division des particules intervient dans le petit canal (figure 3.13), après le passage dans le convergent, dans la zone de relaxation de la contrainte où il n'existe plus de déformation de la matrice [Chin and Han, 1979; Chin and Han, 1980] (il s'agit de la zone qui se situe à une distance L_c supérieure à deux ou trois fois le diamètre D_c du canal). Ce mécanisme connu sous le nom de "necking mechanism" est schématisé figure 3.12. Dans un écoulement élongationnel, une goutte est étirée sous l'effet de l'écoulement (t à $t + 2dt$ ici). Quand l'écoulement ralenti ou s'arrête ($t + 3dt$ à $t + 5dt$ figure 3.12) il y a division de la particule fluide à cause de deux processus contrôlés par la tension interfaciale : 1) la relaxation qui vient de la différence de pression (3.16) à l'interface et qui tend à faire revenir la goutte dans son état initial et

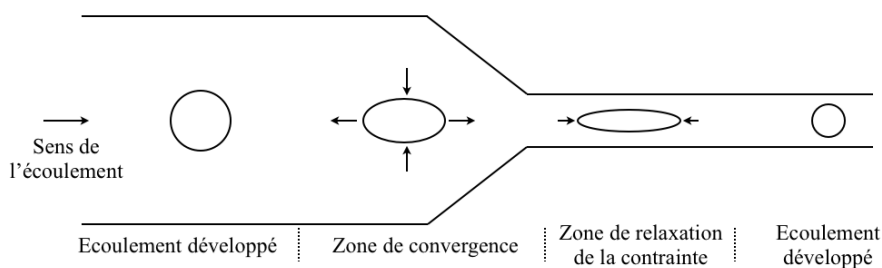


FIGURE 3.11 – Exemple d'écoulement dans un convergent, sans division des gouttes (le cisaillement est nul sur l'axe de symétrie).

2) le développement de vagues capillaires (perturbations de Rayleigh).

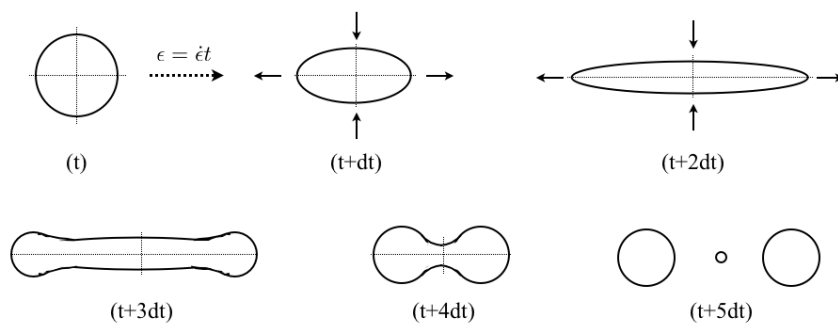


FIGURE 3.12 – Principe du "necking mechanism".

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (3.16)$$

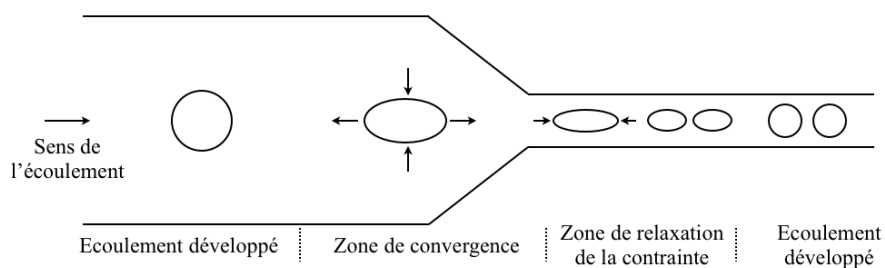


FIGURE 3.13 – Exemple d'écoulement dans un convergent, division des gouttes.

Pour finir, une particule qui arrive dans une zone en expansion subira une déformation inverse

à celle rencontrée dans la contraction. Les contraintes sont plus importantes dans le canal que dans la chambre qui a un diamètre plus important. L'élongation en sortie de canal comprime les gouttes selon le sens de l'écoulement et les étire dans l'autre sens. L'influence sur la loi de comportement rhéologique des fluides mis en place n'est donc pas négligeable et doit être prise en compte.

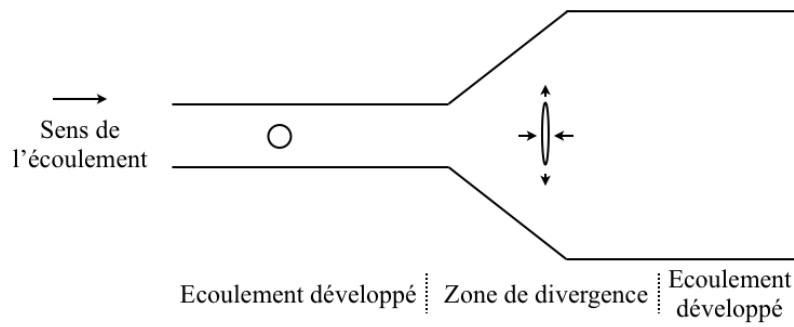


FIGURE 3.14 – Exemple d'écoulement dans un divergent.

Deuxième partie

Concept et premiers résultats

Chapitre 4

Morphological study of two-phase polymer blends during compounding in a novel compounder on the basis of elongational flows

Comme nous l'avons dit dans la première partie, le travail de cette thèse - qu'il soit expérimental ou numérique - est effectué sur une géométrie premièrement décrite par Mackley et al. [Mackley et al., 1995b] avec leur bien connu "multipass rheometer" et qui a pour principe de créer des écoulements fluides à travers des zones convergentes / divergentes propices au développement de forts taux de contraintes en cisaillement et en élongation.

Le but de ce procédé - utilisé par Son [Son, 2009] pour le développement d'un mélangeur - est de favoriser la déformation élongationnelle connue pour être efficace en terme de mélange, notamment au niveau du mécanisme dispersif.

Dans cette partie, on se propose de présenter le mélangeur statique discontinu (RMX) développé au laboratoire. Dans ce but, nous allons nous appuyer dans un premier temps sur un article que l'on a publié en 2011 [Bouquey et al., 2011] et qui sert de point de départ du travail effectué dans cette thèse. L'article est composé d'une introduction résumant l'historique du développement de ce type de géométrie suivie d'une présentation du dispositif et des simulations numériques qui ont permis de cartographier les écoulements. La majeure partie du travail présenté est composée de résultats expérimentaux qui démontrent les qualités du RMX en comparaison avec un outil classiquement utilisé (Rheomix) et mettent notamment l'accent sur l'importance de l'élongation.

Ce papier pose les bases du travail expérimental et numérique de cette thèse. Le but étant de comprendre les mécanismes intervenant lors d'un mélange de fluides - newtoniens ou non - et, a terme, améliorer les capacités de mélange du RMX.

Dans un second chapitre, on décrira les procédés expérimentaux - basés sur le concept du RMX

- mis en place pour observer les écoulements et afin de compléter les expériences et quantifier le mélange - tant au niveau macroscopique que microscopique - on présentera les modèles de qualification et de quantification des écoulements et du mélange.

4.1 Abstract

A new laboratory-scale mixing device based on an original concept was built and tested. This device has important technical features such as tightness to liquids and gases, the possibility of direct specimen molding after mixing, and easy handling of reactive systems. In comparison with existing laboratory mixers, the flow in this mixer is characterized by a high contribution from elongational flow. Morphological data on model polystyrene / poly(methyl methacrylate) blend systems have proved the high distributive and dispersive mixing efficiency in comparison with a classical rotational batch mixer. The influence of different experimental parameters such as the flow rate, mixing time, mixing element geometry, and viscosity ratio of blends is characterized and discussed. Much finer dispersions have been obtained with this new device versus those obtained with a conventional mixer with equivalent specific energy input.

4.2 Introduction

Most properties of multiphase polymer systems, including immiscible (i.e., two-phase) polymer blends, are intimately related to their morphology [Yu et al., 2004; Han, 1976; Han, 1981]. More specifically, the importance of rheology-morphology relationships in two-phase polymer blends has been emphasized since the 1970s in a series of articles by Han and coworkers [Han and Yu, 1971; Han and Yu, 1972; Han et al., 1975a; Han et al., 1975b; Kim and Han, 1976; Han, 1975], Van Oene [Vanoene, 1972], and Ablazova et al. [Ablazova et al., 1975]. At the same time, since the pioneering work of Taylor [Taylor, 1932], the elongation and breakup mechanisms of dispersed droplets in flow have been extensively studied [Min et al., 1984; Grace, 1982]. In particular, the influence of the flow geometry on the critical capillary number, which controls the drop deformation process, has been described [Elmendorp and Van der Vegt, 1986; Palierne, 1990]. One of the main conclusions of these studies is the higher efficiency of elongational flow with respect to shear flow, at given values of the capillary number and the viscosity ratio (p ; i.e., the viscosity of the dispersed phase over the matrix viscosity), for elongating and breaking dispersed droplets. However, most data on elongational flow have been obtained with extensional rheometers [Delaby et al., 1996; Delaby et al., 1995; Delaby et al., 1994] or four-roll mill geometry [Milliken and Leal, 1991]; these are difficult to use in an industrial mixing process for molten polymer blends. Therefore, in most studies, the investigated binary blends have been prepared either in a twin-screw extruder [Utracki and Shi, 1992] or in an internal batch mixer [Aït-Kadi et al., 2002; Bousmina et al., 1999; Lee and Han, 1999], in which shear flows are predominant.

The idea of promoting elongational flow during mixing with the objective of enhancing the dispersive mixing efficiency came up recently, and several devices are described in the literature [Maric

and Macosko, 2001; Harvey et al., 2001; Luciani and Utracki, 1996]. In particular, Meller and co-workers [Meller et al., 1999; Meller et al., 2004a; Meller et al., 2004b] studied the deformation and breakup of dispersed droplets in molten polymer blends of different viscosities. They used a capillary rheometer equipped with dies with different entry profiles and showed that the mixing efficiency in the converging flow zone was dependent both on the shape of the convergence and on the volume flow rate (Q).

The use of convergent (and divergent) elongational flow to enhance the efficiency of mixing in an industrial process has been limited up to now, mainly because of the high pressure drops that arise if several convergent/divergent flow units are associated in series (e.g., at the exit of a continuously operated extruder) [Meller et al., 2004b; Tokihisa et al., 2006]. On the other hand, the flow between two opposite chambers through a small diameter die was first described by Hausman [Hausman, 1957; Hausman, 1960] and was later used by Westofer [Westofer, 1961] to measure the pressure dependence of the viscosity of a polymer melt. Mackley et al. [Mackley et al., 1995a] adapted this geometry to design their so-called multipass rheometer, in which the influence of the number of passes through the central die on the rheological properties can be studied. Recently, Son [Son, 2009] showed that the concept of the multipass rheometer can be adapted to design a batch mixer in which an unlimited number of convergent / divergent flows can be applied to the material to be mixed.

In this article, we describe a new mixing device [Terrisse et al., 2008] based on the geometry of Mackley's multipass rheometer, the design of which was significantly modified with respect to Son's microcompounder to allow original operation modes. The efficiency of our device as a mixer was tested on model immiscible polystyrene (PS)/poly(methyl methacrylate) (PMMA) blends, for which easy and accurate morphology characterization by transmission electron microscopy (TEM) is possible. A volume finite numerical simulation of the flow within the mixer was carried out with the objective of explaining the high distributive and dispersive mixing capability of the device.

4.3 Description of the compounder

The recently built device, which we call RMX (for elongational flow Reactor and MiXer), is schematically represented in figure 4.1.

The material to be mixed is alternately pushed from one cylindrical chamber to the other through a central static mixing element by two reciprocally moving pistons. For all results presented in this article, the mixing element was composed of a small-diameter cylindrical die. The convergent and divergent elongational flows at the entrance and exit of the die are expected to contribute significantly to dispersive mixing. The following original features characterize the RMX device.

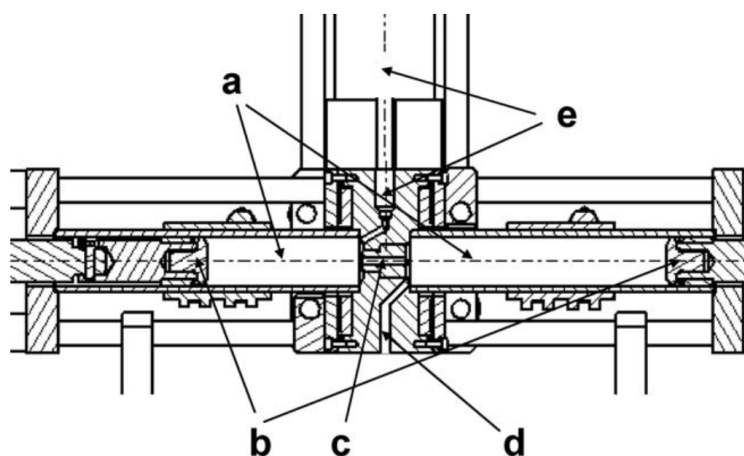


FIGURE 4.1 – Schematic drawing of the mixing device : (a) mixing chambers, (b) pistons, (c) mixing element, (d) feeding unit and feeding channel, and (e) outlet channel (sampling or molding).

4.3.1 Feeding of the components

In addition to the central channel connecting the chambers (the mixing channel), the mixing element is fitted with three additional channels : one for the feeding of the components to be mixed, another for the outlet of the mixed material, and a third one (not represented in figure 4.1) that connects one of the chambers to a pressure transducer. The feeding channel can be connected to a feeding unit, which allows the melting of pellets and the feeding of the obtained melt into the mixer. It can also be connected to a three-way sieve and a pump, which allows the direct feeding of low-viscosity liquids (see figure 4.2).

The feeding of a component into the mixer is schematically represented in figure 4.3(a) : the material flows through the feeding channel into the chamber on the left side, and a small counter pressure is applied to the corresponding piston, which moves back until the total volume of the material is reached.

At the same time, the piston in the opposite chamber is in a fixed position and thus prevents the material from flowing to the right through the mixing channel. Most simply, if all components to be mixed are in the form of pellets, a mixture of the pellets can be introduced into the feeding unit, and after melting, the material is introduced into the mixer according to sequence 3a. However, it is also possible to sequentially feed several components. For instance, two mutually reactive components (A and B) can be independently fed into the mixer in the following way. Component A is introduced first according to step 3a. It is then transferred into the right chamber through the mixing channel by the displacement of the left piston. Component B is introduced according to step 3a ; the left piston, moving back again, and the right piston, remaining in a fixed position, thus prevent component B from flowing into the left chamber and minimize the area of the A / B interface before the mixing step begins.

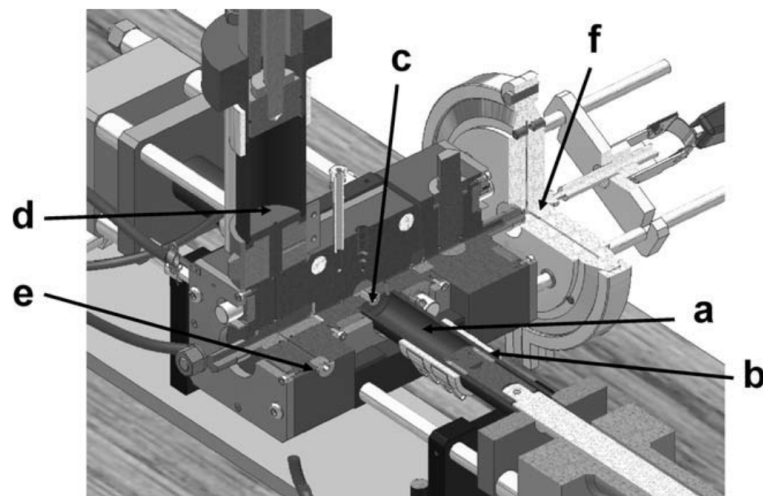


FIGURE 4.2 – Three-dimensional view of the mixer : (a) chamber, (b) piston with seal, (c) mixing element, (d) feeding unit for melts, (e) feeding channel for liquids, and (f) mold.

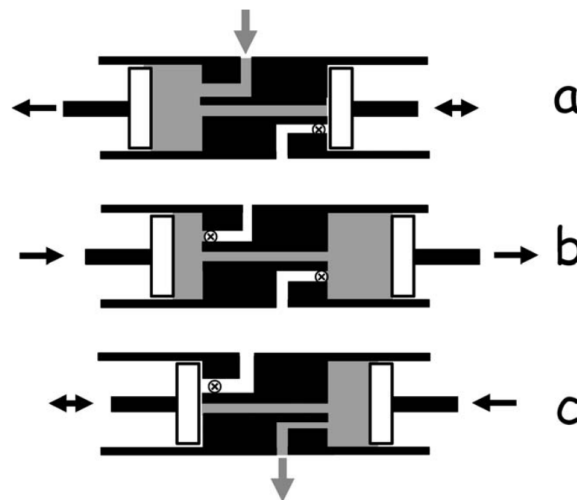


FIGURE 4.3 – Schematic operation of the mixer.

4.3.2 Mixing

Figure 4.3(b) schematically represents the reciprocal displacement of the pistons during the mixing step. At this time, both the feeding and outlet channels are closed. The volume of material inside the mixer is adjusted by the initial positions of the pistons and can be varied in the range of $10 - 100\text{cm}^3$. The pistons are hydraulically driven by a servovalve at a controlled speed in the range of $0.18 - 180\text{mm/s}$, which for 3cm diameter pistons corresponds to Q values in the range

of $0.125 - 125\text{cm}^3/\text{s}$. The maximum pressure in the upstream chamber is limited by the power of the hydraulic station and is therefore a function of Q . Typically, at the highest Q value, the upstream pressure can reach around 150bars . A mixing sequence is defined by the piston velocity (v ; or Q) and the number of cycles (N), and an experiment can be composed of several consecutive sequences at different Q values. The pressure in one of the chambers is continuously measured during the mixing sequence by a pressure transducer (Dynisco pressure range of $0 - 700\text{ bars}$) connected to this chamber through the mixing element. Because the flow is reversed during each cycle, only one pressure transducer is required to measure the pressure drop between the two chambers; as a matter of fact, the transducer measures alternately the upstream and downstream pressures at each flow reversal, so the pressure drop between the chambers is merely the difference of both pressure measurements.

4.3.3 Outlet of the mixed material

At the end of the mixing step, all material is first pushed into the right chamber connected to the outlet channel. As shown in figure 4.3(c), the outlet channel can be used to take samples at the end of an experiment (or even during an experiment between two mixing sequences) or can be connected to a mold (see also figure 4.2). During molding, the left piston is in a fixed position, and the right piston pushes the material into the mold. During this step, the device works like an injection machine. Unlike other types of microcompounders (the twin-screw type or Brabender type), no additional step (e.g., recovering the melt, placing it into a mold, reheating it, and molding it) is therefore required to mold specimens of specified shapes after mixing. Figure 4.4 shows a typical mold geometry for both tensile and melt rheology test specimens.

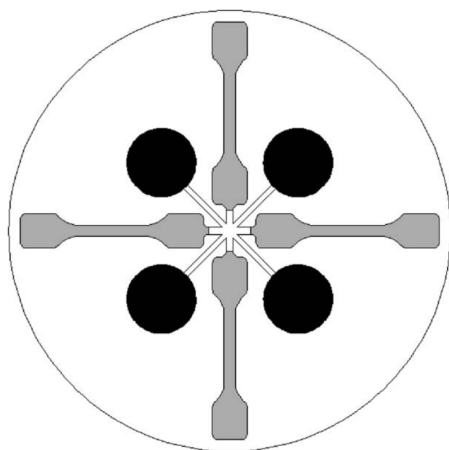


FIGURE 4.4 – Example of the mold used in the RMX ($25 - \text{mm}$ diameter disks and dog-bone-shaped specimens, ISO 527-2-5A).

Moreover, the central part of the mixing element is removable, so the shape and diameter of the central mixing channel can be easily varied. In this study, we tested two different mixing channel

geometries corresponding to two dies with different length-to-diameter (L/D) ratios : a long-die mixing element (LDME) with $L = 15\text{mm}$ and $D = 3\text{mm}$ ($L/D = 5$) and a short-die mixing element (SDME) with $L = 3\text{mm}$ and $D = 2\text{mm}$ ($L/D = 1.5$). The dimensions have been chosen so that the ratio D^4/L is almost the same in both elements ; as a result, the pressure drop through the die is the same at a constant Q value for a Newtonian material. Finally, the mixer can be made pressure-tight by appropriate seals between the pistons and the chambers, so it can in principle be operated as a stirred pressurized reactor. This operation mode is discussed later.

4.4 Experimental

4.4.1 Materials

Commercial grades of PS (Polystyrol 143E, BASF, Ludwigshafen ; Germany) and PMMA (ACRI-GEL, Resarbras da Bahia S.A., Sao Bernardo do Campo, Brazil) were used to prepare the binary blends. These polymers were completely immiscible under the conditions considered here. Their interfacial tension at 210°C , the temperature at which the blending tests were carried out, was determined with the fiber retraction method [Carriere et al., 2000] to be equal to $1 \pm 0.1\text{mN/m}$. Similar values were obtained via the fitting of the Palierne model of viscoelastic emulsions [Palierne, 1991] to linear viscoelastic data for blends of known particle size distributions [Graebling et al., 1993a; Graebling et al., 1993b]. The values of the shear viscosity at 210°C as a function of the shear rates of both PS and PMMA were determined with a cone and plate (ARES 2000, TA Instruments) and capillary rheometry and are shown in figure 4.5.

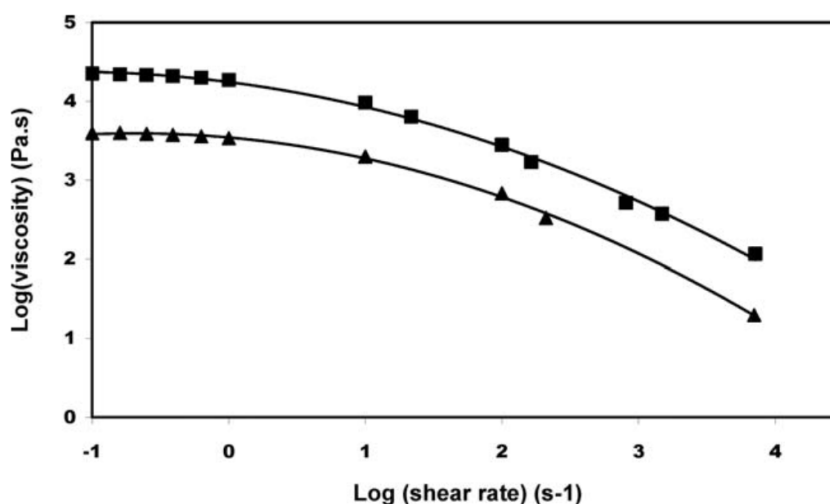


FIGURE 4.5 – Viscosities at 210°C for (■) PMMA and (▲) PS.

The ratio of the viscosity of PMMA to that of PS was nearly constant and was equal to approximately 4.5 in the whole range of shear rates.

4.4.2 Preparation of the blends

Two blend compositions were investigated in this study : 10/90 (w/w) PS/PMMA, for which p was equal to 0.22 (low-viscosity droplets dispersed in a higher viscosity matrix), and 90/10 (w/w) PS/PMMA, for which p was equal to 4.5 (high-viscosity droplets dispersed in a lower viscosity matrix). The components were filled into the mixers in the form of a dry blend of pellets.

The morphologies of the blends obtained with the RMX device with two different mixing elements (long-die and short-die geometries) were compared to those obtained with an internal batch mixer (a Haake Rheomix 600 (Thermo-Fischer, Karlsruhe, Germany) equipped with counter-rotating, rollertype blades). The initial temperature at the beginning of the mixing step was set to 210°C for all tests. Depending on the mixing conditions, a temperature rise due to viscous heating was observed, and the temperature could reach approximately 20°C .

Depending on the mixing device, the influence of the following processing parameters was investigated.

RMX

For each blend composition and each mixing element, blends were realized at Q values of 3.5, 7, and $14\text{cm}^3/\text{s}$, which corresponded to v values of 5, 10, and $20\text{mm}/\text{s}$, and with different N values ranging from 10 to 200, which corresponded to different mixing times (t). For a typical material volume of approximately 35cm^3 , the duration of a complete cycle was 5 – 20s. The design of the mixer made it possible to take samples through the outlet channel with increasing values of N with the same initial amount of material. The sampling procedure was therefore particularly easy and fast. For the sake of comparing morphologies obtained with different devices and different mixing elements, it is useful to estimate the specific mechanical energy input during the mixing process. For the RMX device, this quantity (W_{sp}^{RMX}) can be simply expressed as follows :

$$W_{sp}^{RMX} = \frac{\Delta P Q t}{m} \quad (4.1)$$

where ΔP is the pressure drop between the upstream and downstream chambers and m is the total mass of material in the mixer. Because the pressure is continuously measured during the test in one of the chambers, the pressure drop can be easily determined by the difference in pressure during one reciprocation. On the other hand, the specific energy input can also be expressed as a function of N and v : for the lowest value of Q , the wall shear rate in the die ($\dot{\gamma}_w$) is of the order of :

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4Q}{\pi R^3} \frac{3n+1}{4n} \quad (4.2)$$

where R is the die radius and n is the flow rate index, which, according to figure 4.5, is close to 0.25 for both polymers at shear rates higher than approximately 100s^{-1} . The lowest value of the wall shear rate, as determined with eq.(4.2), is of the order of 2000s^{-1} , and this confirms that a power-law equation can be used for the relation between Q and the pressure drop for all experiments in this study. The total mixing time (t) can be expressed as a function of N :

$$t = \frac{Nm}{\rho Q} \quad (4.3)$$

where ρ is the mass density. For a power-law fluid, the pressure scales as Q^n . Therefore, the specific energy scales as follows :

$$W_{sp}^{RMX} = \frac{\Delta PN}{\rho} \propto v^n N \quad (4.4)$$

Rheomix 600 batch mixer

For each blend composition, blends were realized at three different rotation speeds (50, 100, and 150rpm) and three different t values [5, 10, and 15min (measured after the end of the filling step)]. The specific mechanical energy input during the mixing process ($W_{sp}^{Rheomix}$) is easily expressed as follows :

$$W_{sp}^{Rheomix} = \frac{\Omega T t}{m} \quad (4.5)$$

where Ω is the rotation speed (rad/s) and T is the torque (N/m).

Because the flow geometry and, in particular, the relative importance of elongational flow were completely different in the two mixers and in the two mixing elements of the RMX, the obtained morphologies were compared with a constant specific energy input.

4.4.3 Morphological characterization

At the end of the mixing step, the material was cooled to room temperature. TEM (Hitachi Science Systems, Ltd, Ibaraki, Japan) at 60kV was used to characterize the particle size distribution within the blends ; 50 and 80nm cuts were prepared with a Leica EM Ultracut 6 microtome equipped with diamond knives. For the PS/PMMA system, the phases were clearly identified by TEM, with the PS phase appearing dark and the PMMA phase appearing white. For each sample, at least three cuts taken at several positions were analyzed, and the particle size distribution was determined with image analysis software (Aphelion) from micrographs corresponding to $40 * 40 \mu m^2$ domains. The number-average particle diameter (D_n) and volume-average particle diameter (D_v) values were discussed only on a comparative basis as a function of mixing conditions and were therefore directly determined from these micrographs without any correction like the Schwartz-Saltikov correction, which is often used for polymer blends [Corté and Leibler, 2005].

4.5 Numerical simulation

A numerical simulation of the flow within the RMX mixer was carried out with the objective of characterizing the relative importance of elongational and shear flows. The flow was assumed to be axisymmetric, and the volume within both chambers and in the mixing element was discretized with a structured mesh. A nonslip boundary condition was imposed on the walls and surface of the pistons,

and the pistons moved with a constant velocity parallel to the axis. The total volume was conserved during the simulation. To solve this problem, we used a finite volume code (CFD-ACE) that allowed us to solve the continuity and Navier-Stokes equations for an incompressible fluid [Ryssel and Brunn, 1999]. From the viscosity / shear rate curves in figure 4.5, the parameters of a Carreau-type equation were identified for each polymer and taken into account in the simulation under the assumption that the material followed a generalized Newtonian equation of state [Bird and Wiest, 1995]. Because the geometry was in motion, remeshing of the volume was required at each time step. The solver compressed the cells on one side and expanded them on the other side. The mesh displacement was taken into account in the calculations with the ALE method (simple interpolation).

The flow geometry was characterized by a scalar parameter (χ) defined by Astarita :

$$\chi = 2 \frac{|\Omega_{rel}|}{|\Omega_{rel}| + |D|} \quad (4.6)$$

where $|D|$ is the magnitude of the strain rate tensor and $|\Omega_{rel}|$ is the magnitude of the relative rate of the rotation tensor ($|\Omega| - |W|$, where $|\Omega|$ is the vorticity tensor and $|W|$ is the tensor giving the rate of rotation of the eigenvectors of D). With this definition, χ is an objective quantity whose values are in the range of $0 - 2$. $\chi = 0$ corresponds to pure elongational flow, $\chi = 1$ corresponds to simple shear flow, and $\chi = 2$ corresponds to rigid body motion.

Figure 4.6 shows a mapping of Astarita's parameter (χ) in the volume of the mixer with the LDME. As expected, the flow was nearly elongational in the contraction and expansion ones close to the mixing element and was purely simple shear in the die of the mixing element.

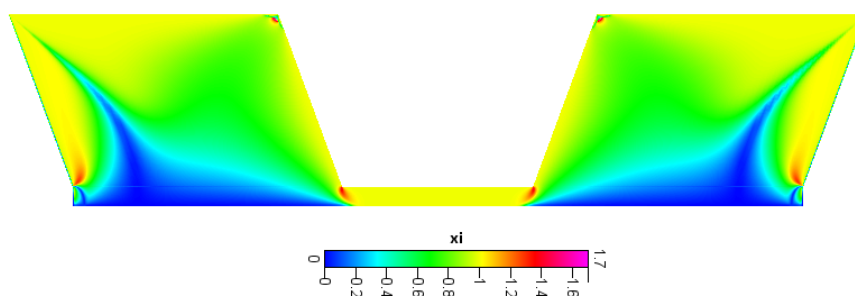


FIGURE 4.6 – Mapping of the flow by Astarita's parameter.

Once the velocity field was determined, we could also estimate the mapping of the elongational strain rate in the convergent and divergent zones. The values along the axis of symmetry are shown in figure 4.7 for $v = 1\text{cm/s}$ ($Q = 7\text{cm}^3/\text{s}$). Very high values of the elongational strain rate were found close to the mixing element, but the corresponding residence times were very short because of increasing fluid velocity. Because of the strong gradients of the strain rate, it would be difficult to compare the particle sizes obtained with our mixer to data obtained either experimentally [Grace,

1982] or theoretically [Taylor, 1932] in steady flow.

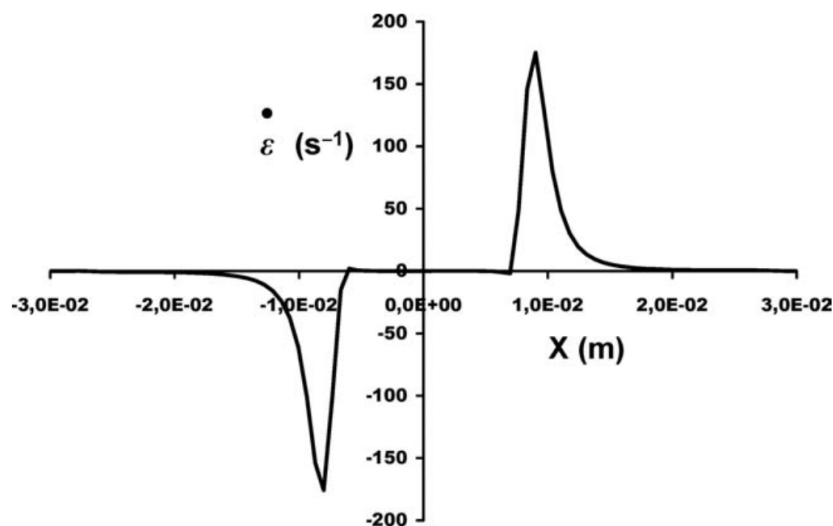


FIGURE 4.7 – Elongation rate dv/dy (s^{-1}) on the axis versus the position (m).

A further objective of the numerical simulation was to explain the high distributive mixing efficiency of the RMX device during the first cycles of the mixing step; this was also observed by Son [Son, 2009]. This issue will be the topic of a forthcoming article and will not be further discussed here.

4.6 Results and discussion

4.6.1 Influence of N (RMX)

Whatever the blend composition (10/90 or 90/10), the geometry of the mixing element, or the value of v was, approximately 20 cycles at least were necessary to obtain a dispersion-type morphology. As shown in figure 4.8(a), for a 10/90 PS/PMMA blend obtained with the LDME and a v value of 10mm/s , after 10 cycles, a complex morphology with large PS domains containing PS inclusions was observed. After 40 cycles [figure 4.8(b)], a dispersion-type morphology was obtained, for which the average particle diameters could be determined. A general observation for all mixing conditions was a rapid initial decrease in the particle size with N or the energy input. Most often, the average particle values reached a plateau, which indicated a steady-state blend morphology. On the other hand, small particles were present from the early steps of the mixing process, and increasing N led to the progressive breakup of the largest particles and to a reduction of the particle size polydispersity.

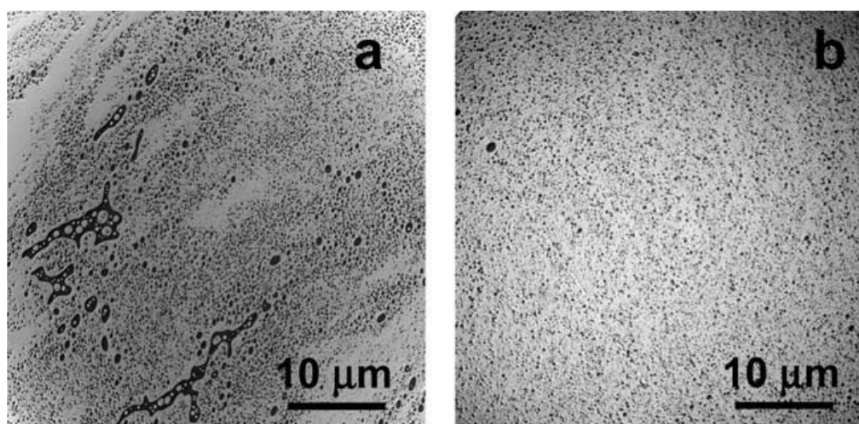


FIGURE 4.8 – TEM micrographs for two different N values for the 10/90 PS/PMMA LDME ($v = 10\text{mm/s}$): (a) 10 and (b) 20.

4.6.2 Influence of the geometry of the mixing element (RMX)

Figure 4.9 shows the variation of D_n and D_v with N for 90/10 PS/PMMA blends obtained at $v = 10\text{mm/s}$ in the two mixing elements (SDME and LDME).

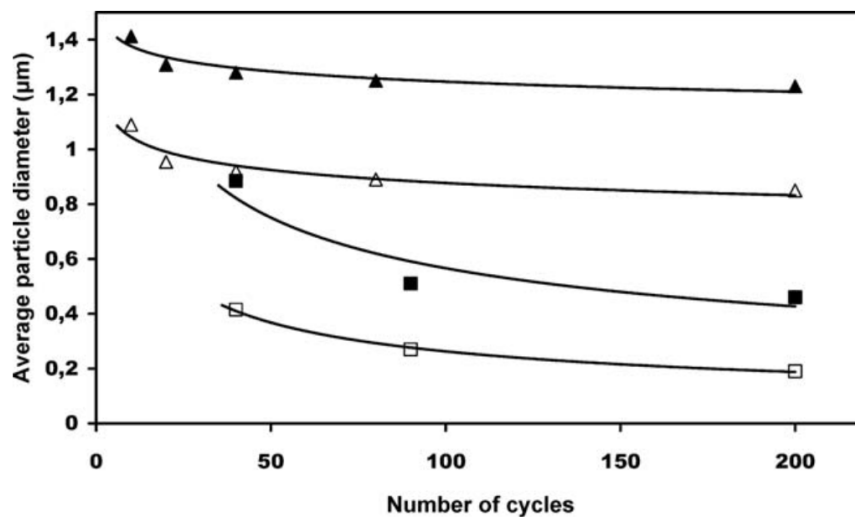


FIGURE 4.9 – D_n and D_v (μm) versus N for 90/10 PS/PMMA ($v = 10\text{mm/s}$, temperature = 210°C): (\square) LDME D_n , (\blacksquare) LDME D_v , (\triangle) SDME D_n , and (\blacktriangle) SDME D_v .

The LDME led to a much finer dispersion, which indicated that the shear flow within the die played an important role in the breakup process. This result can be understood by the assumption

that the droplets, elongated in the upstream contraction flow, required a certain time to break up (e.g., by filament instability). For a short die, the residence time was very small, and we could assume that the elongated droplets reached the divergent flow zone in the downstream chamber before breakup and therefore eventually recovered their initial size. On the other hand, a longer residence time in a long die could allow the breakup process to take place within the die and, consequently, smaller average particle sizes.

The values of the pressure drop at the same value of Q were not too different in the two mixing elements because of their diameters and lengths. Therefore, when the data in figure 4.9 were plotted as a function of the specific energy input instead of N , the respective positions of the curves for the LDME and SDME were unchanged, and the aforementioned conclusions still held true.

4.6.3 Comparison of the morphologies of the blends obtained with the RMX with the LDME and with the Haake Rheomix internal batch mixer

Figure 4.10 shows the values of D_n and D_v as a function of the specific energy input for 90/10 PS/PMMA blends obtained in the RMX with the LDME at $v = 10\text{mm/s}$ and in the Haake Rheomix internal batch mixer at 100rpm .

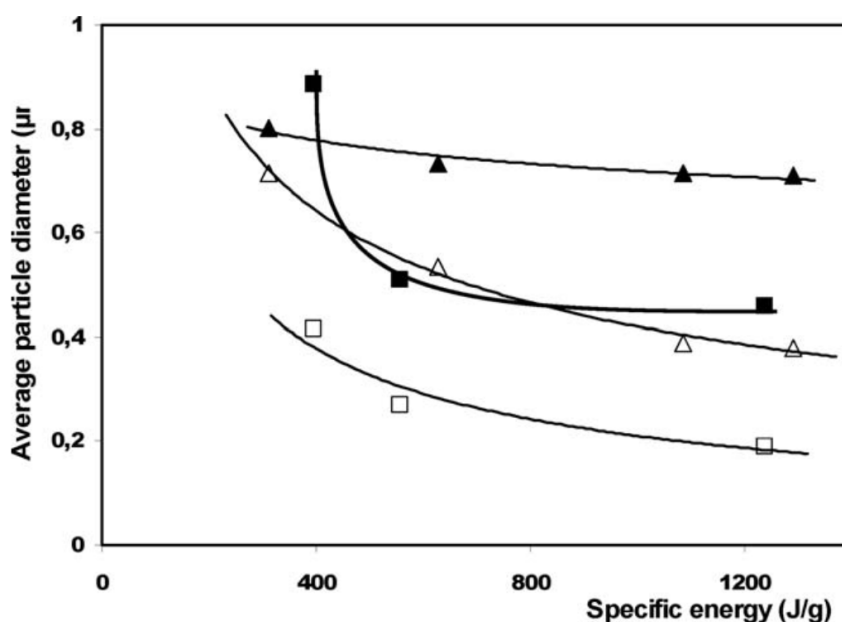


FIGURE 4.10 – D_n and D_v (μm) versus the specific energy input (J/g ; 90/10 PS/PMMA, $v = 10\text{mm/s}$, temperature = 210°C): (\square) LDME D_n , (\blacksquare) LDME D_v , (\triangle) Haake Rheomix D_n , and (\blacktriangle) Haake Rheomix D_v .

With equivalent energy input, a finer dispersion was obtained with the RMX, and this could

be attributed to the higher elongational flow component. It should be recalled that for the blend considered here, p is equal to 4.5, and for this value, the critical capillary number in simple shear becomes infinite [Grace, 1982]; this confirms the importance of the elongational flow component in the breakup process.

4.6.4 Influence of Q and p

In figure 4.11(a), the morphological data are plotted at different Q values and at different v values (5, 10, and 20 mm/s) as a function of N for 10/90 PS/PMMA blends obtained in the RMX LDME. The first remark concerns p , which for this blend is equal to 0.22. The experimental results confirm that for equivalent experimental conditions, a better dispersion is obtained than that for the 90/10 PS/PMMA system, for which p is 4.5 : $D_v \approx 0.2\mu m$ and $D_n \approx 0.1\mu m$ for $p = 0.22$ and $D_v \approx 0.45\mu m$ and $D_n \approx 0.2\mu m$ for $p = 4.5$ at $v = 10\text{mm/s}$. This result was expected from the literature [Grace, 1982; Manas-Zloczower, 2009b].

The second result, which comes from the data in figure 4.11(a), concerns the influence of Q and N on D_n and D_v , respectively : as soon as N exceeded approximately 50, D_n was almost independent of Q and t and had a very small value of approximately $0.1\mu m$. On the other hand, D_v decreased both with N up to at least 200 cycles and with Q . This result is again in agreement with a breakup mechanism based on droplet elongation and further breakup by interfacial instability. This mechanism produced a significant number of very small droplets even in the early stages of blending that were responsible for the small initial values of D_n . The later decrease in D_v was attributed to remaining larger drops that broke up progressively as t increased.

Finally, the data in figure 4.11(a) were plotted in figure 4.11(b) via the rescaling of the x axis as $N \cdot (v/10\text{mm/s})^n$ according to eq.(4.4) ; this amounts to the plotting of the data as a function of the specific energy input. No significant changes appeared in the respective positions of the curves, and the previous discussion remained valid when the morphological data were reconsidered as a function of the energy input.

4.7 Conclusions

A new laboratory-scale mixing device (RMX) has been built and tested. It has original technical features such as tightness to liquids and gases, the ability to easily feed melts and low viscosity liquids into the mixing chamber, and the possibility of sampling and directly molding specimens after mixing (this allows easy handling of reactive systems). In comparison with existing laboratory mixers, the flow in the RMX device is characterized by a high contribution from elongational flow.

The results of this article demonstrate the efficiency of RMX versus a commercial laboratory-scale mixer. Its efficiency for dispersive mixing is attributed to the combination of elongational flow in the convergent zone and shear flow in the die of the mixing element. For a die with $L/D = 5$, the size distribution of dispersed domains in model PS/PMMA blends obtained in the RMX is typically reduced by a factor of 2 with respect to blends obtained with the same specific energy input with a

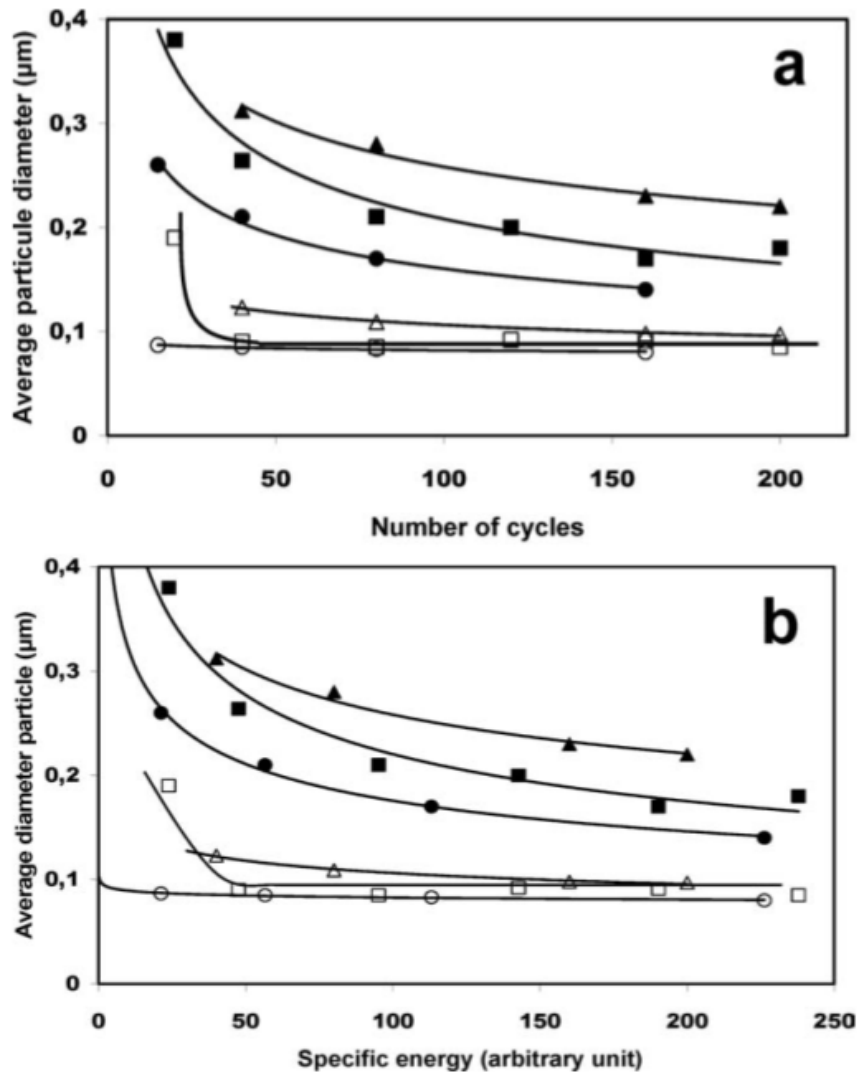


FIGURE 4.11 – D_n and D_v (μm) versus (a) N and (b) the specific energy input (J/g ; 10/90 PS/PMMA, RMX LDME at different v/Q values, temperature = 210°C): (Δ) D_n at 5mm/s , (\blacktriangle) D_v at 5mm/s , (\square) D_n at 10mm/s , (\blacksquare) D_v at 10mm/s , (\circ) D_n at 20mm/s , and (\bullet) D_v at 20mm/s .

Haake Rheomix 600 mixer. The influence of the following parameters on the size distribution of dispersed particles has been characterized and discussed: N , Q through the mixing element, the L/D ratio of the mixing channel, and the dispersed phase over matrix p . The following conclusions can be drawn. The morphology reaches a steady state with increasing energy input or t after typically 50 to 100 cycles. v or Q through the mixing element has a significant effect on the morphology: with a constant energy input, the average particle size continuously decreases with increasing Q . The L/D

ratio of the mixing channel has a major effect on the final morphology ; much finer morphologies are obtained for $L/D = 5$ than for $L/D = 1.5$, and this indicates that the combination of extensional flow in the chambers and shear flow in the channel plays an important role in the dispersion process. Finally, the results confirm that high-viscosity droplets ($p > 1$) are more difficult to disperse than low-viscosity droplets ($p < 1$), but in all case, the elongational flow mixer leads to better results for the size distribution than a rotary mixer with an equivalent specific energy input.

A still open issue that is currently being investigated by numerical simulation is the efficiency of the RMX for distributive mixing. Several sources of flow irreversibility during the cyclic mixing process have been identified even at very low Reynolds numbers, and these results will be published in a separate article.

Finally, because of the possibility of working under a controlled atmosphere and high pressures, the RMX has a broad field of potential applications. It can, in particular, be operated as a chemical batch reactor for polymer modification with volatile reactants or even for polymerization. Moreover, the design of the mixing element allows continuous feeding and an outlet, and this makes possible its use as a stirred continuous reactor.

The authors thank Ines Souilem, Julien Bonnet, and Jerome Rondin for the preparation of the blends mixed in the RMX device and in the Haake Rheomix internal batch mixer. They also thank Badi Triki for performing some of the analyses by TEM.

Chapitre 5

Outils utilisés

Les résultats obtenus dans la première série d'expériences ont démontré la qualité du mélangeur RMX par rapport à un outil plus classique de type Rheomix Haake à des nombres de Reynolds très faibles (de l'ordre de 10^{-3}). La géométrie en contraction / expansion semble toute indiquée pour le mélange de polymères fondus. On se propose d'étudier et de quantifier les qualités du RMX dans cette gamme de nombres de Reynolds à l'aide d'une expérience originale couplée à des simulations numériques.

5.1 Outils expérimentaux

5.1.1 Mise en place expérimentale

Afin d'étudier les écoulements dans cette géométrie convergente / divergente, nous avons mis en place le dispositif expérimental original représenté schématiquement figure 5.1. Le dispositif, de géométrie axisymétrique, est constitué de deux pistons actionnés de façon individuelle et d'un élément mélangeur statique séparant les deux chambres de mélange. Le fluide est introduit par l'élément mélangeur constitué d'un canal principal (ou canal de mélange) connectant les chambres de mélange. Chaque chambre est quant à elle connectée à un canal de remplissage et à un canal de purge. Un dernier canal permet une purge du canal de mélange.

Par ce procédé, il est possible d'introduire, soit le même produit dans les deux chambres, soit un produit différent pour chaque chambre. Pour remplir la première chambre, le fluide est introduit dans le canal de remplissage correspondant. Pendant cette étape, le piston est dans une position fixée définissant le volume à remplir. Le canal de purge de cette même chambre est ouvert afin de permettre le remplissage et l'évacuation de l'air. Le piston de l'autre chambre est maintenu fixe contre l'élément de mélange afin d'éviter tout transfert de produit d'une chambre à l'autre. Une fois le remplissage terminé, les deux canaux (purge et remplissage) sont fermés. Les canaux de l'autre chambre et le canal de purge de l'élément de mélange sont ouverts afin de remplir la deuxième chambre. Le fait d'avoir le canal de purge de l'élément de mélange ouvert et de maintenir le piston de la première chambre fixe prévient tout écoulement de fluide dans la chambre déjà remplie. Les canaux de remplissage et de purge sont alors fermés pour laisser place au processus de mélange.

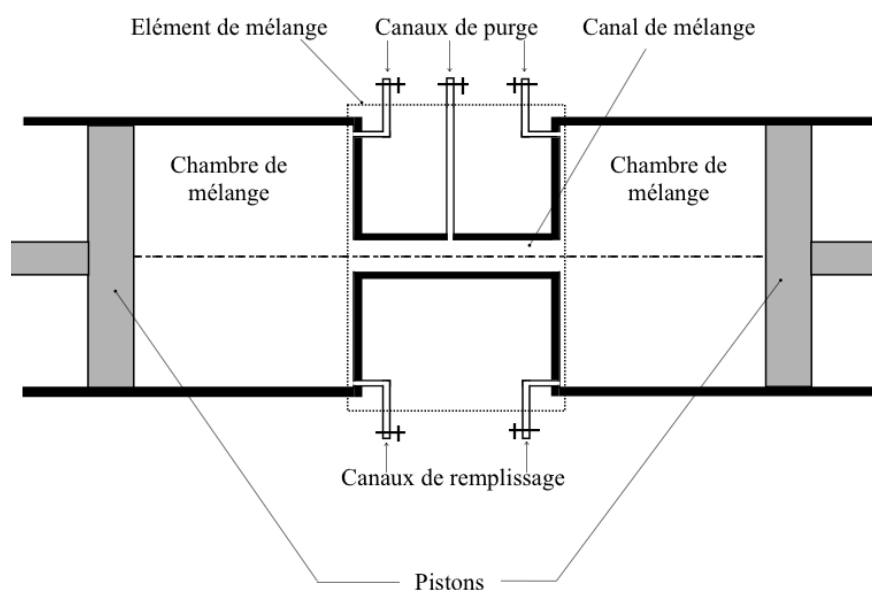


FIGURE 5.1 – Schéma du dispositif expérimental constitué d'une géométrie axisymétrique et présentant un plan de symétrie.

La longueur de la section de test (course des pistons) est imposée par le volume de fluide introduit dans les chambres, qui peut varier de 10 à 100 *ml*. Dans nos expériences, chaque chambre a été remplie par 15 *ml* de fluide. La longueur du canal de mélange est de 26 *mm* ; son diamètre est de 3 *mm*, ce qui confère à la géométrie un rapport de contraction de 10,67.

Par soucis de simplification, dans la majeure partie de nos expériences, nous avons introduit le même fluide dans les deux chambres, ne réalisant ainsi que des mélanges passifs car iso-visqueux. Le produit contenu dans le dispositif est alternativement poussé d'une chambre à l'autre à travers le canal de mélange. Les pistons sont mis en mouvement de façon pneumatique, à pression constante (celle-ci pouvant varier sur une échelle allant de 0,35 à 3,5 *bar* dans les chambres de mélange). L'ensemble est piloté sous Labview et peut enchaîner un nombre variable de cycles fixé par l'opérateur.

Une des principales différences avec le prototype présenté précédemment est que ce dispositif expérimental a été réalisé en PMMA afin de pouvoir visualiser dynamiquement l'écoulement au cours du mélange. L'écoulement étant tridimensionnel, la visualisation est faite dans un plan par tomographie Laser à l'aide de la méthode LIF (Laser Induced Fluorescence). Le dispositif optique mis en place est représenté sur la figure 5.2.

Il est composé d'une source de lumière monochromatique (Laser argon de longueur d'onde filtrée à 514,5 *nm*) acheminée par une fibre optique équipée en son extrémité d'une lentille cylindrique de chez DANTEC DYNAMIC(TM) permettant d'obtenir une tranche de lumière (plan Laser) de moins d'un millimètre d'épaisseur. Une caméra CCD Stingray F125-b de chez Allied Vision Technologies

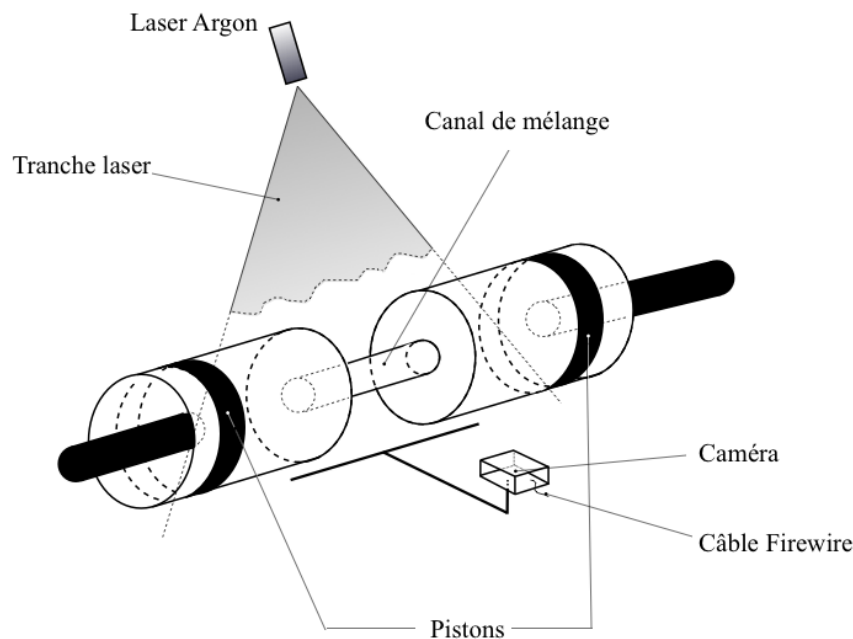


FIGURE 5.2 – Schéma du dispositif optique pour la visualisation des écoulements.

a été installée perpendiculairement au plan Laser et connectée à une carte d'acquisition.

Le dispositif expérimental est représenté sur la photographie 5.3.

Un post-traitement réalisé sous Matlab permet de déterminer la vitesse des pistons. Afin de visualiser l'écoulement contenu dans le plan Laser, le fluide introduit dans une des deux chambres est préalablement coloré par de la fluorescéine. Ce colorant, polaire, a son maximum d'absorption dans le bleu et réémet dans le vert. La condition initiale d'un essai est visible en couleur figure 5.4. Lors des expériences, la caméra filme en noir et blanc. La partie fluorescente (verte) apparaîtra donc blanche et la partie non colorée en noire.

5.1.2 Fluides utilisés

Les fluides utilisés dans le dispositif expérimental doivent être hydrophiles afin de pouvoir être mélangés à de la fluorescéine. De cette façon, les écoulements peuvent facilement être visualisés.

Les premières expériences ont été réalisées avec des fluides newtoniens : de la glycérine et un fluide plus visqueux sous le nom d'UCON(TM) LUBRICANT. Le premier fluide, la glycérine, ne nous permet pas d'obtenir des écoulements quasiment dépourvus d'inertie (écoulements que l'on recherche ici). Afin d'obtenir des écoulements à très bas nombre de Reynolds ($Re < 0,1$, basé sur la vitesse débitante dans le canal de mélange et le diamètre de celui-ci), et compte tenu des dimensions de la géométrie, nous avons dû utiliser des fluides très visqueux comme l'UCON(TM) LUBRICANT

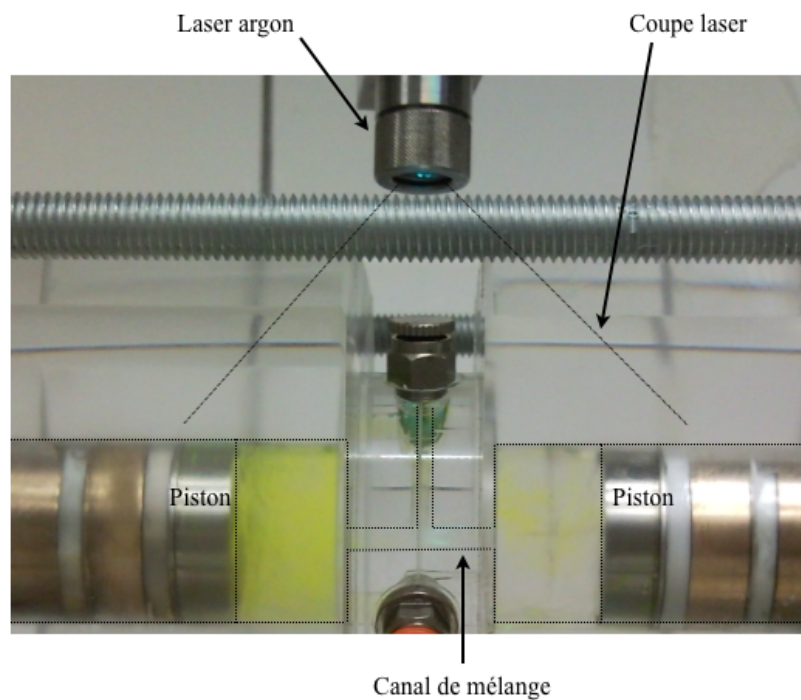


FIGURE 5.3 – Dispositif optique pour la visualisation des écoulements.

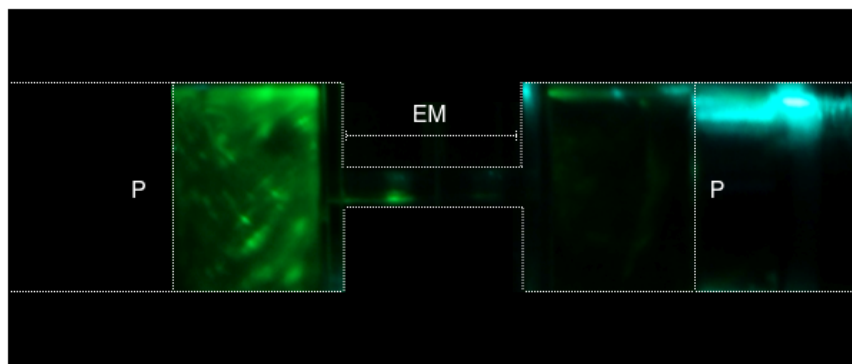


FIGURE 5.4 – Dispositif optique pour la visualisation des écoulements. EM : élément mélangeur, P : pistons.

75-H-90,000, aimablement fourni par Dow Chemical Compagny. Ce fluide newtonien a une viscosité égale à $21,6 Pa.s$ à une température ambiante de $20^{\circ}C$. Comme il est miscible à l'eau (condition nécessaire à la bonne solubilité de la fluorescéine), il était très facile d'abaisser sa viscosité par ajout d'eau.

La seconde série d'expériences a été réalisée avec des fluides viscoélastiques. Nous avons pour

cela utilisé une solution de Polyvinylpyrrolidone (PVP) fournie par BASF (commercialisée sous le nom LUVITEC K90) et d'eau. Sur la figure 5.5 nous avons représenté la viscosité de ce produit à la température de l'expérience ($20^{\circ}C$).

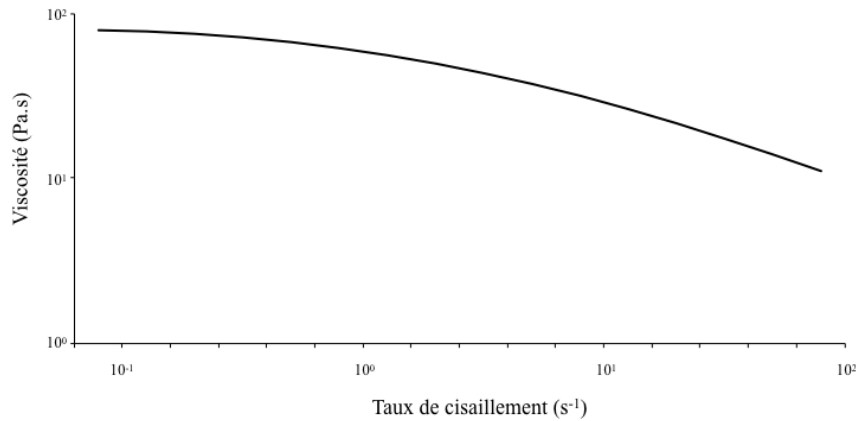


FIGURE 5.5 – Viscosité en cisaillement du Luvitec K90 – 20 à température ambiante.

5.2 Outils numériques

Les simulations numériques ont été réalisées avec pour objectif de caractériser et quantifier les écoulements - que ce soit au niveau macroscopique ou microscopique - et de fait, d'évaluer l'importance des mécanismes distributifs et dispersifs selon les types de fluides et les géométries utilisés.

Ces simulations numériques ont été effectuées à l'aide d'un code commercial volumes finis (CFD-ACE) qui est composé d'un ensemble d'applications numériques pour l'analyse de calcul - non seulement de dynamique des fluides - mais également de simulations multi-physique. Dans notre cas par exemple, outre les équations de Navier-Stokes, nous avons considéré dans certains cas l'équation de la chaleur, des équations de convection-diffusion de scalaires passifs et de la trajectographie de particules. Ce code est composé d'un mailleur qui permet de discrétiser le volume d'étude, d'un solveur qui permet la résolution du problème sur la géométrie créée et qui peut être optimisée à l'aide de sous-routines écrites en fortran (on peut, par exemple, créer une routine rendant la viscosité thermodépendante) et d'un logiciel de post-traitement qui permet la visualisation et l'analyse des résultats.

5.2.1 Géométries et discrétisation du domaine fluide

Le but du travail n'étant pas de mener une étude de stabilité de l'écoulement mais de mesurer et déterminer l'importance de certains paramètres connus pour être source de mélange, nous nous sommes limités à des simulations numériques axisymétriques moins gourmandes en terme de temps de calcul.

Les résultats présentés dans ce manuscrit ont été obtenus sur deux géométries :

- L'étude des sources de mélange se fait sur une géométrie comparable à celle utilisée dans les expériences présentées précédemment. Les dimensions imposées sont donc identiques au prototype transparent ($R = 16\text{mm}$, $r = 1.5\text{mm}$, $l = 26\text{mm}$ et $L = 18.7\text{mm}$ et l'angle des zones convergentes / divergentes (α) est de 90°). Nous avons utilisé des conditions de type mur en mouvement imposé à vitesse constante parallèle à l'axe de part et d'autre de la géométrie pour représenter le mouvement des pistons ($v_p = 1.10^{-2}\text{m.s}^{-1}$). Cette géométrie est représentée figure 5.6. Quand l'équation de la chaleur sera résolue, les murs seront définis isothermes à 473.15K et les pistons seront définis adiabatiques.

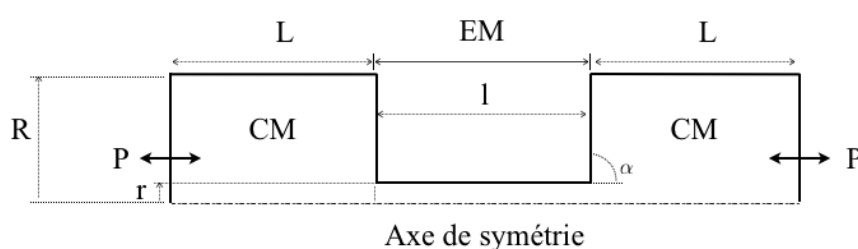


FIGURE 5.6 – Géométrie et conditions limites (utilisation des pistons) ; EM : élément mélangeur, P : pistons, CM : chambre de mélange.

Le volume est discrétisé à l'aide d'un maillage structuré composé de 23000 cellules (n) présenté figure 5.7.



FIGURE 5.7 – Maillage - composé de 23000 cellules - utilisé pour les simulations numériques.

Des tests ont été effectués sur des géométries composées de $0.5 * n$, $2 * n$ et $3 * n$ afin de déterminer la topologie optimale du maillage en terme de solution et de temps de calcul. Pour les cas supérieurs à n cellules, les résultats en terme de profils de vitesse et de pression n'évoluent plus. On estime alors que cette discrétisation offre le meilleur rendement résultat / temps de calcul. Néanmoins, pour que l'écoulement soit résolu correctement, il a été nécessaire de raffiner les zones de hautes contraintes. Dans ce cas, les zones en contraction / expansion, et notamment de part et d'autre du canal de mélange, ont une densité de points de maillage plus importante.

- Dans un second temps, l'étude porte sur l'optimisation de cette géométrie et de sa capacité à déformer la structure en fonction de l'angle des zones en contraction / expansion. Les angles imposés sont de 30 – 45 – 60 – 70 et 90 degrés. Le rapport de contraction reste imposé à 10.67 (ce qui correspond au prototype utilisé). Dans ce cas, l'utilisation des pistons n'est plus justifiée. Les conditions de mur en mouvement de part et d'autre la géométrie sont alors remplacées par une condition "inflow" (profil de poiseuille imposé) pour définir l'entrée de domaine (flèches de gauche - "Entrée" figure 5.8) et une condition "Outflow" pour définir la sortie (flèches de droite - "Sortie" figure 5.8). La géométrie étudiée ainsi que les conditions aux limites associées sont représentées figure 5.8. La taille des parties amont du convergent et aval du divergent sont de longueurs L importantes afin que l'influence des conditions aux limites sur les écoulements convergents / divergents ne se fassent pas sentir.

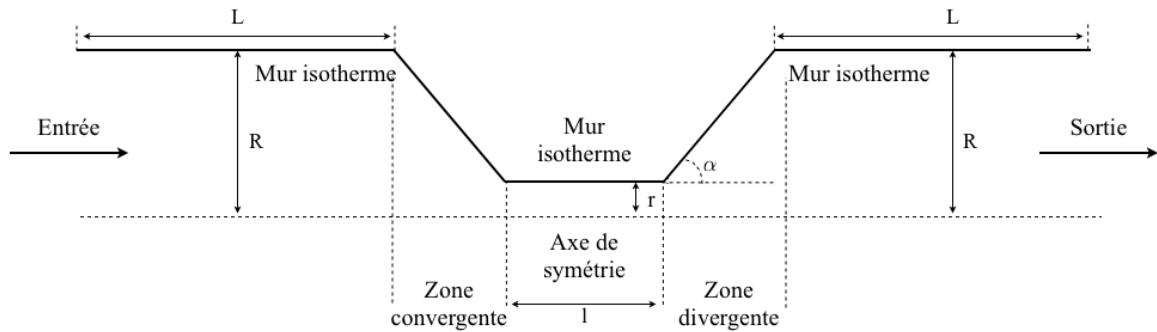


FIGURE 5.8 – Géométrie et conditions limites ; $R = 16mm$; $r = 1,5mm$; L, l et α sont des données variables du problème.

Dans tous les cas, une condition de vitesse nulle est imposée sur les parois et lorsque l'équation de l'énergie est résolue, une condition de type isotherme ($473.15K$) est imposée sur les parois.

5.2.2 Modèles numériques utilisés

Dans un premier temps, nous avons modélisé numériquement l'écoulement observé expérimentalement avec un angle du convergent / divergent égal à 90° et un déplacement des pistons à une vitesse de $1.10^{-2}m/s$. Tout au long de la simulation, le volume total du fluide est conservé. L'écoulement est généré par le déplacement des pistons qui induit une déformation du volume et nécessite donc un remaillage de celui-ci à chaque pas de temps. Le solveur compresse les cellules d'une chambre et dilate les cellules de l'autre. Ce déplacement des mailles (volumes) est pris en compte dans les équations par l'utilisation de la méthode ALE qui se résume à une simple interpolation en ajoutant une composante de vitesse \vec{v}_m (qui est la vitesse de déplacement de la grille) dans les équations de Navier-Stokes (5.1) qui expriment l'équation de conservation de la masse et l'équation de continuité.

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} - \vec{v}_m) \cdot \nabla \vec{v} \right) = -\nabla p + \mu \nabla^2 \vec{v} + \rho \vec{f} \quad (5.1)$$

Certains fluides que l'on va étudier ont des viscosités très élevées (d'une dizaine de $Pa.s$ à plusieurs milliers pour certains polymères). Il est donc nécessaire de résoudre l'équation de l'énergie afin de rendre compte des élévations de température induites par les très fortes contraintes au sein du fluide. Pour se faire, l'équation de l'énergie est résolue sous la forme de l'enthalpie totale (5.2).

$$\frac{\partial(\rho h_0)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v} h_0) = \vec{\nabla} \cdot (k \nabla T) + \frac{\partial p}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{v} \sigma + s \quad (5.2)$$

Cette élévation importante de la température a une influence directe sur la viscosité des fluides qui est alors corrigée suivant une équation de type Arrhenius (5.3) qui permet de rendre compte de la variation de la viscosité en fonction de la température.

$$\mu = \mu_0 \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (5.3)$$

μ_0 représente la viscosité du fluide à la température initiale; E_a est l'énergie d'activation (typiquement $1.10^5 J.mol^{-1}$); R est la constante des gaz, T la température et T_0 la température initiale du fluide. Une augmentation de la température induit donc une diminution de la viscosité. Les conditions aux limites sur les parois fixes sont de type isotherme et de type adiabatique sur les parois des pistons. Nous verrons plus loin que la très forte augmentation de la température convectée et diffusée par l'écoulement crée des gradients de viscosité importants au sein de la géométrie. Ces gradients de viscosité auront des impacts non négligeables sur l'écoulement et seront étudiés plus en détails par la suite.

Si dans un premier temps nous avons considéré des fluides newtoniens, nous sommes très rapidement passés à des rhéologies un peu plus complexes. Nous avons tout d'abord considéré des fluides rhéofluidifiants répondant à une loi de type Carreau (5.4) qui est un cas particulier des équations d'état newtoniennes généralisées décrites précédemment [Bird and Wiest, 1995].

$$\mu = \mu_\infty + (\mu_0 - \mu_\infty) [1 + (\lambda \dot{\gamma})^a]^{-\frac{(n-1)}{a}} \quad (5.4)$$

Les paramètres utilisés pour cette équation ont été choisis arbitrairement afin de correspondre à un cas classique de polymère fondu rhéofluidifiant qui décrit une baisse de la viscosité lors d'une augmentation des contraintes (courbe tracée figure 5.9).

Afin de prendre en compte les effets des contraintes élongationnelles, nous avons utilisé un modèle nommé modèle quasi-newtonien (5.5) décrit par Ryssel and Brunn [Ryssel and Brunn, 1999].

$$\mu_{QNF} = f(\chi) \mu_s + 0.25 * (1 - f(\chi)) \mu_e \quad (5.5)$$

Le principe de ce modèle est de différencier la viscosité liée aux contraintes dues au cisaillement (μ_s) de la viscosité dépendant des contraintes en élongation (μ_e) et ainsi, de considérer que le cisaillement et l'élongation contribuent de manière complémentaire à la viscosité non-newtonienne.

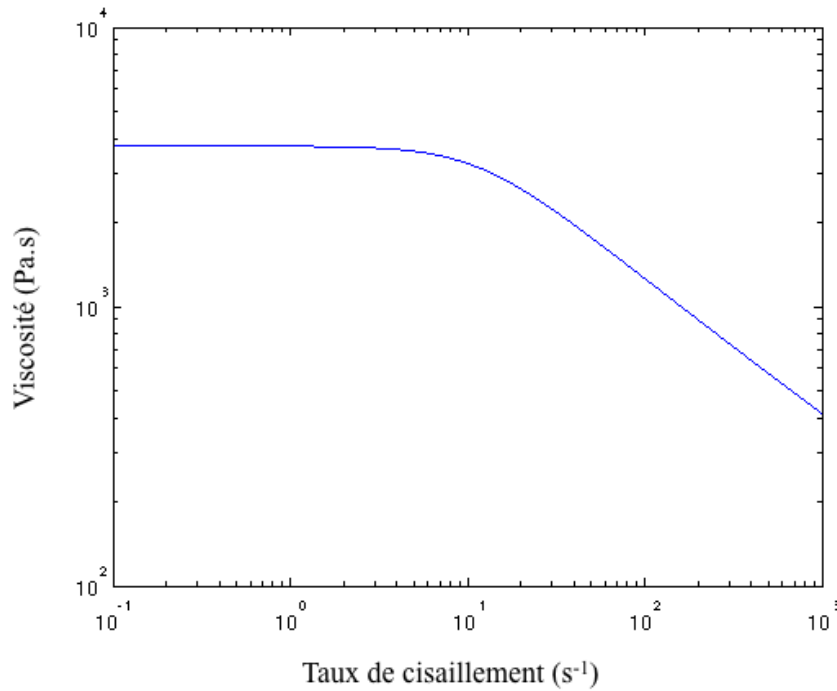


FIGURE 5.9 – Comportement standard de la viscosité en cisaillement du fluide étudié.

Le principe de ce modèle est, dans un premier temps, de caractériser les types de contraintes dans la géométrie.

Caractérisation des écoulements

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente (4.5), nous utiliserons le paramètre χ [Astarita, 1979; Brunn and Ryssel, 2002] pour définir la viscosité dans le cadre du modèle quasi-newtonien (5.5). Ce paramètre représente le type de contrainte au sein de l'écoulement (cisaillement ou élongation). Il permet notamment de déterminer objectivement une cartographie des écoulements à l'intérieur de la géométrie. Il s'écrit (5.6) :

$$\chi = 2 \frac{|\Omega_{rel}|}{|\Omega_{rel}| + |D|} \quad (5.6)$$

Dans cette expression, $|D|$ représente la norme du tenseur des déformations et $|\Omega_{rel}|$ est la norme du tenseur relatif du taux de rotation défini par $|\Omega| - |W|$. $|\Omega|$ représente la vorticité et $|W|$ est le tenseur de rotation des vecteurs propres de $|D|$. Par cette définition, χ est un paramètre objectif dont les valeurs sont comprises entre 0 et 2. $\chi = 0$ correspond à un écoulement d'élongation pure, $\chi = 1$ à un écoulement de cisaillement simple et $\chi = 2$ à un écoulement rotationnel pur (bloquant).

Modèle quasi-newtonien

Une fois χ connu, la viscosité quasi-newtonienne (5.5) est déterminée. Cette équation n'est donc pas une loi de comportement viscoélastique. Le tenseur des contraintes (5.7) est une fonction de $|D|$ et de μ_{QNF} .

$$\tau = \mu_{QNF} D \quad (5.7)$$

Etant dans l'incapacité matérielle de déterminer précisément la viscosité élongationnelle - et voulant réaliser une étude plus qualitative que quantitative - les paramètres utilisés pour décrire les profils de viscosité ont été tirés de la littérature [Ryssel and Brunn, 1999] notamment la fonction (5.8) - ($f(\chi) = 1$ pour $1 < \chi < 2$) qui semble la plus efficace pour simuler des écoulements de fluides viscoélastiques.

$$f(\chi) = \frac{3\sin^4\left(\frac{\pi}{2}\right)\chi}{1 + 2\sin^4\left(\frac{\pi}{2}\right)\chi} \quad (5.8)$$

Par soucis de comparaison avec les cas newtoniens, rhéofluidifiants et anisothermes étudiés, seule la viscosité initiale a été modifiée par rapport aux études de références [Ryssel and Brunn, 1999]. L'évolution des viscosités en cisaillement et en élongation n'a pas été modifiée. La viscosité en cisaillement d'un polymère décrit généralement un comportement rhéofluidifiant; nous avons donc opté pour une loi de Carreau rendant compte d'une diminution de la viscosité lors d'une augmentation des contraintes (pour des raisons de stabilité de calcul, nous nous sommes limités à une décroissance faible de la viscosité). A contrario, la viscosité en élongation augmente avec les taux de déformation. Les viscosités utilisées dans notre modèle sont présentées figure 5.10.

Des comparaisons ont été effectuées [Ryssel and Brunn, 1999] entre des profils de vitesse obtenus à l'aide de ce modèle et des résultats expérimentaux [Quinzani et al., 1994] et numériques [Azaiez et al., 1996] avec un modèle de Giesekus. Ces résultats ont été obtenus dans des géométries en contraction telles que celles étudiées ici pour des fluides ayant des profils de viscosité tels que ceux utilisés dans notre cas. Des corrélations importantes ont été mises à jour et confirment l'intérêt de l'utilisation de ce modèle dans l'étude d'écoulements viscoélastiques.

5.3 Méthodes numériques

On se propose de faire une présentation succincte des méthodes utilisées dans le solveur CFD-ACE pour résoudre les équations voulues. Le domaine d'étude est composé d'un maillage de 23000 cellules - comme celle représentée figure 5.11 - qui permettent le calcul des données recherchées (pression p , composantes de la vitesse selon les trois directions - u , v et w) au centre de celles-ci.

Dans sa forme générale, une équation de transport généralisée 5.9 s'exprime par :

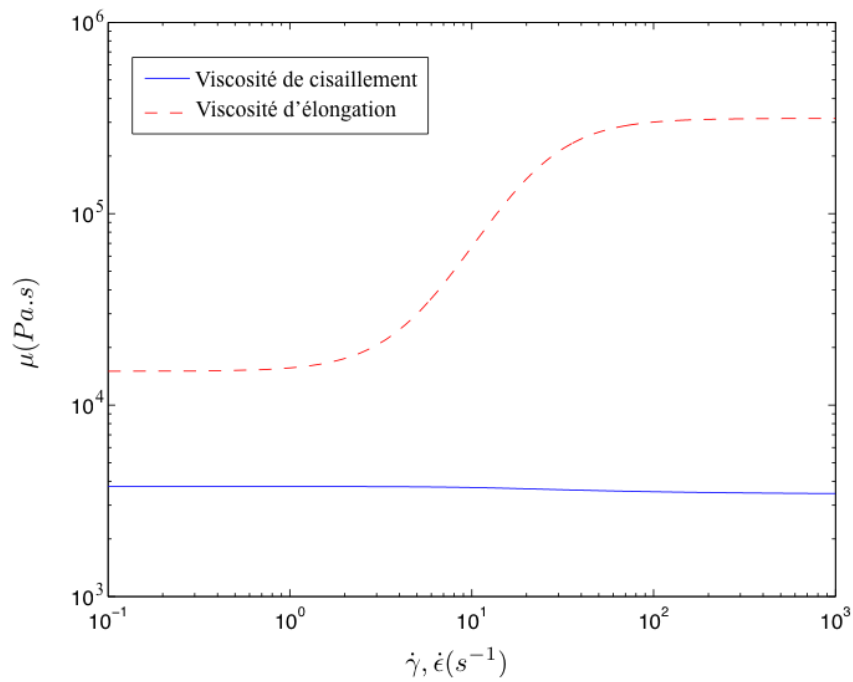


FIGURE 5.10 – Viscosités de cisaillement et d'élongation en fonction du taux de contraintes en cisaillement et en élongation [Brunn and Ryssel, 2002].

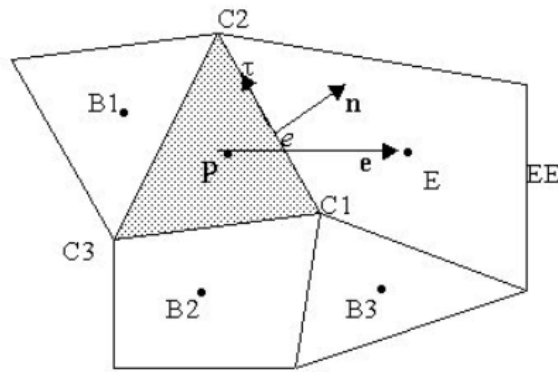


FIGURE 5.11 – Représentation d'une cellule en deux dimensions.

$$\underbrace{\frac{\partial \rho \Phi}{\partial t}}_{\text{terme temporel}} + \underbrace{\nabla \cdot (\rho \vec{V} \Phi)}_{\text{convection}} = \underbrace{\nabla \cdot (\Gamma \nabla \Phi)}_{\text{diffusion}} + \underbrace{S_{\Phi}}_{\text{source}} \quad (5.9)$$

Cette équation représente la conservation de la quantité Φ qui, quand on l'intègre sur le volume (θ) d'une cellule devient :

$$\int_{\theta} \frac{\partial \rho \Phi}{\partial t} d\theta + \int_{\theta} \nabla \cdot (\rho \vec{V} \Phi) d\theta = \int_{\theta} \nabla \cdot (\Gamma \nabla \Phi) d\theta + \int_{\theta} S_{\Phi} d\theta \quad (5.10)$$

Le but du logiciel est donc de résoudre chacun de ces éléments.

5.3.1 Terme temporel

Dans le code, le terme temporel est intégré de cette façon :

$$\int_{\theta} \frac{\partial \rho \Phi}{\partial t} d\theta = \frac{\rho \Phi \theta - \rho^0 \Phi^0 \theta^0}{\Delta t} \quad (5.11)$$

où l'exposant "0" décrit le temps précédent. Il est à noter que dans notre cas le volume de la cellule θ est variable quand la géométrie est en mouvement.

En terme de précision du temps (différenciation temporelle), le logiciel nous fournit deux choix possibles qui sont les suivants :

- Euler (1er ordre) : la valeur par défaut est d'Euler implicite. La différenciation est réalisée de la manière suivante :

$$\frac{f_i^{n+1} - f_i^n}{\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t) = \kappa \frac{f_{i+1}^n - 2f_i^n + f_{i-1}^n}{\Delta x^2} + \mathcal{O}(\Delta x^2) \quad (5.12)$$

où n est le pas de temps et i est la cellule actuelle dans laquelle le calcul en cours est réalisé pour la variable f , k correspond au coefficient de diffusion.

- Crank-Nicolson (2ème ordre) : nous permet d'entrer un facteur de mélange. Un facteur de mélange égal à 0.5 conduit à la méthode de Crank-Nicolson (plus précise que la méthode d'Euler) et un facteur de mélange (β) égal à 1.0 à celle d'Euler implicite. La valeur par défaut est de 0.6. La différenciation est réalisée de la manière suivante :

$$\frac{f_i^{n+1} - f_i^n}{\Delta t} = \kappa \left(\beta \frac{f_{i+1}^{n+1} - 2f_i^{n+1} + f_{i-1}^{n+1}}{\Delta x^2} + (1 - \beta) \frac{f_{i+1}^n - 2f_i^n + f_{i-1}^n}{\Delta x^2} \right) \quad (5.13)$$

Dans toutes nos simulations numériques, la méthode de Crank-Nicolson a été utilisée avec un facteur de mélange par défaut égal à 0.6.

5.3.2 Terme convectif

Dans sa forme générale, le terme de convection s'écrit :

$$\int_{\theta} \nabla \cdot (\rho \vec{V} \Phi) d\theta = \sum_e C_e \Phi_e \quad (5.14)$$

avec e une face de la cellule et C_e représentant l'évaluation du flux à travers la cellule. Il est calculé à l'aide de l'algorithme SIMPLEX qui est un dérivé de l'algorithme SIMPLE. Cet algorithme bien connu est une méthode itérative qui résout une équation de pression dérivée de l'équation de

continuité. Son but est de résoudre les équations pour trouver les valeurs de la pression p et des composantes (u , v et w) de la vitesse dans les trois directions en fonction des données obtenues au temps précédent. La stratégie est donc d'exprimer ces valeurs :

$$p = p^* + p' \quad (5.15)$$

$$u = u^* + u' \quad (5.16)$$

$$v = v^* + v' \quad (5.17)$$

$$w = w^* + w' \quad (5.18)$$

où l'exposant "*" signifie la valeur au temps précédent et "'" la correction effectuée. La méthodologie de l'algorithme SIMPLEC peut être résumé de la manière suivante :

- 1 On suppose un champ de pression p^*
- 2 On calcul les nouvelles composantes u^* , v^* et w^* de la vitesse au centre d'une cellule en résolvant les équations aux différences finies des moments dans les trois directions x , y et z
- 3 On évalue le terme exprimant le flux massique à travers la cellule $C_e^* = \rho_e * V_e^n * A_e$ (avec A_e l'aire d'une cellule et $V_e^n = u_e n_x + v_e n_y + w_e n_z$)
- 4 On évalue la correction de masse à travers le volume : $S_m = \left(\frac{\rho^0 \theta^0 - \rho \theta}{\Delta t} \right) + \dot{m} \theta - \sum_e C_e^*$
- 5 On obtient p' en résolvant : $p' = \sum_{nb} p'_{nb} + S_m$
- 6 On utilise p' afin de corriger les champs de pression et de vitesse en utilisant les équations : $u = u^* + u'$, $v = v^* + v'$, $w = w^* + w'$ et $p = p^* + p'$
- 7 On résout les équations pour les autres variables du problème (enthalpie, scalaires etc)
- 8 On retourne à l'étape 2 et on répète la procédure jusqu'à la convergence

Schémas spatiaux

Afin de résoudre ce terme convectif, plusieurs types de schémas peuvent être utilisés dans le solveur de CFD-ACE (schéma upwind du premier ordre, schéma centré, schéma upwind du second ordre etc...) pour calculer Φ .

Le schéma que nous utilisons est de type upwind du premier ordre. Il consiste à déterminer Φ_e qui est la valeur de Φ sur le point de grille amont, c'est-à-dire que Φ_e est égal soit à Φ_p , soit à Φ_E : ceci dépend du sens de l'écoulement sur la face de la cellule e . Mathématiquement, Φ sur la face peut s'exprimer :

$$\Phi_e^{UP} = \begin{cases} \Phi_p & \text{si } V_e^n > 0 \\ \Phi_E & \text{si } V_e^n < 0 \end{cases}$$

Ce schéma est le plus stable disponible dans le logiciel et il convient parfaitement aux simulations que l'on veut faire.

5.3.3 Terme diffusif

Dans CFD-ACE, ce terme est calculé par :

$$\int_{\theta} \nabla \cdot (\Gamma \nabla \Phi) d\theta = \sum_e \Gamma_e \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n} \right)_e A_e \quad (5.19)$$

avec :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n} = \frac{1}{\vec{n} \cdot \vec{e}} \left(\frac{\Phi_E - \Phi_P}{\delta_{E,P}} - \vec{e} \cdot \vec{\tau} \frac{\Phi_{C_2} - \Phi_{C_1}}{\delta_{C_2,C_1}} \right) \quad (5.20)$$

avec $\delta_{E,P}$ et δ_{C_2,C_1} les distances entre E et P et entre C_2 et C_1 respectivement.

5.3.4 Terme source

Si le terme source est une fonction de θ , il est linéarisé par :

$$\int_{\theta} S_{\theta} d\theta = S_u + S_P \theta_P \quad (5.21)$$

Suite aux résolutions des équations de Navier-Stokes, le mélange obtenu dans la géométrie est évalué en post-traitement à l'aide de différentes méthodes numériques.

5.4 Quantification numérique des mélanges distributifs

5.4.1 Longueur d'étirement

Afin de détecter et de quantifier l'irréversibilité de l'écoulement, synonyme de mélange, nous avons mis en place une méthode mesurant la longueur d'étirement. Pour cela, une grille régulière de points (traceurs passifs sans masse) a été superposée au fluide et une équation de transport a été résolue pour suivre la trajectoire de chacun des points au cours du temps. L'irréversibilité de l'écoulement peut alors être quantifiée à l'aide d'un paramètre fréquemment utilisé pour caractériser le mélange distributif : il s'agit du rapport de la distance entre deux particules (d) à un temps t avec cette même distance (d_0) au temps t_0 (5.22) :

$$l = \frac{|d|}{|d_0|} \quad (5.22)$$

Dans notre cas, les pistons ayant un mouvement de va et vient périodique, la longueur ainsi définie n'est pas nécessairement un très bon critère, deux particules pouvant être à la même distance l'une de l'autre (à t_0 et t) mais à un endroit complètement différent de l'état initial. Nous avons donc redéfini la longueur d'étirement comme étant la distance (l n'est donc plus adimensionnel et a la dimension d'une longueur) entre la position d'une particule au temps t et la position de cette même particule au temps t_0 . Ainsi, une longueur non nulle après un aller/retour signifie que la matière a été déformée et que l'écoulement n'est pas réversible. Pour avoir une information générale sur toute la géométrie, il suffit de faire la moyenne de cette longueur pour toutes les particules.

5.4.2 Exposants de Lyapunov

Une autre façon de quantifier la déformation (ou l'irréversibilité, ou encore l'écart à l'état initial) consiste à calculer les exposants de Lyapunov moyens. Le principe de cette méthode est de mesurer la divergence des trajectoires de deux particules infiniment proches au temps initial t_0 . Dans notre cas, les particules de la grille de points n'étant pas infiniment proches, les exposants de Lyapunov moyens ont été calculés pour une particule et ses deux plus proches voisines sur la grille (dans la direction parallèle à l'axe de l'écoulement et dans la direction normale à l'axe) de manière à quantifier les déformations dans les deux directions.

Pour chaque point présent dans la géométrie (localisé à l'instant t par $\vec{X}(t)$) nous calculons l'exposant de Lyapunov local $\lambda_e(\vec{X}(t))$ (5.23) donnant le taux d'expansion local instantané (5.23).

$$\lambda_e(\vec{X}(t)) = \lim_{dt \rightarrow 0} \frac{1}{dt} \log \frac{\|\delta\vec{x}(t+dt)\|}{\|\delta\vec{x}(t)\|} \quad (5.23)$$

$\|\delta\vec{x}(t)\|$ représente la valeur moyenne de la distance entre un point et ses deux plus proches voisins au temps t et $\|\delta\vec{x}(t+dt)\|$ représente la même valeur moyenne au temps $t+dt$ avec dt le pas de temps utilisé pour la simulation. Généralement, seul l'exposant de Lyapunov infini (5.24) est déterminé mais il est intéressant ici de suivre l'évolution des déformations à chaque pas de temps.

$$\lambda_\infty = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \log \frac{\|\delta\vec{x}(t)\|}{\|\delta\vec{x}(t_0)\|} \quad (5.24)$$

Nous avons donc calculé l'exposant de Lyapunov maximum (5.25) déterminé comme étant la valeur moyenne de l'exposant de Lyapunov local (5.24) le long de la trajectoire de la particule à chaque pas de temps.

$$\lambda_\infty = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_{t_0}^t \lambda_e(\vec{X}(t)) dt \quad (5.25)$$

5.5 Étude de la microstructure : méthode du tenseur d'aire

Les mélanges de polymères sont généralement obtenus par un écoulement à l'état fondu (ou liquide) et les propriétés induites sont directement dépendantes de la microstructure dont l'échelle de longueur est plus petite que celle associée à l'écoulement macroscopique.

Dans ce contexte, une description de la microstructure décrivant la morphologie microscopique, sa taille caractéristique, sa forme et son orientation, est nécessaire. L'évolution de la morphologie peut être modélisée en prédisant le changement local de morphologie dû aux gradients de vitesse.

Cette approche, appelée analyse microscopique de mélange [Doi and Ohta, 1991; Wetzel and Tucker III, 1998; Galaktionov et al., 2001] traite, à l'aide de l'utilisation du tenseur d'aire, quelques caractéristiques morphologiques comme étant un champ de variables. L'interprétation du tenseur

d'aire peut être simplifiée grâce à la visualisation de la microstructure par l'utilisation de sphères. Dans un écoulement passif comme ceux étudiés ici, le champ de déformation local varie linéairement avec la position. Ceci signifie qu'un domaine sphérique sera déformé en une ellipsoïde quel que soit le taux de déformation appliquée.

Le tenseur d'aire se présente sous la forme d'une matrice dont les vecteurs propres et les valeurs propres donnent toutes les indications nécessaires.

Par la suite, un modèle cinétique permettant de se passer de relation de fermeture a été proposé [Chinesta and Mackley, 2008].

Ce modèle est proche du modèle initial proposé par Doi et Otha mais a été modifié afin d'ajouter des effets physiques tels que la rupture ou la coalescence des particules. Cette approche sera utilisée par la suite pour caractériser la déformation et la dispersion de la microstructure dans l'étude des zones convergente / divergente.

5.5.1 Description de la morphologie

Dans le but de quantifier la morphologie à chaque point x du domaine de l'écoulement d'étude Ω , on considère un volume représentatif $V(x)$ assez petit en regard de l'échelle macroscopique mais assez grand comparé à la taille caractéristique de la microstructure, centré en ce point. L'interface dans $V(x)$ est $S(x)$ et le tenseur d'aire est défini par :

$$A(x) = \frac{1}{V(x)} \int_{S(x)} \mathbf{n} \otimes \mathbf{n} dS \quad (5.26)$$

où \mathbf{n} représente le vecteur unitaire défini sur l'interface $S(x)$ et \otimes indique le produit de tenseur.

Le tenseur d'aire est symétrique et a différentes propriétés intéressantes. La première concerne sa trace qui permet de prendre en compte la norme de \mathbf{n} définie par :

$$\begin{aligned} Tr(A(x)) &= \frac{1}{V(x)} \int_{S(x)} (\mathbf{n}_1^2 + \mathbf{n}_2^2 + \mathbf{n}_3^2) dS \\ &= \frac{1}{V(x)} \int_{S(x)} dS = \frac{S(x)}{V(x)} = S_v(x) \end{aligned} \quad (5.27)$$

où $S_v(x)$ représente la surface spécifique (aire d'interface par unité de volume) au point x et dont la maximisation est généralement recherchée dans les processus de mélange. Cette valeur nous donne une indication sur la forme de la microstructure. Sur la figure 5.12, nous pouvons voir trois types de microstructures et le tenseur d'aire correspondant.

Dans un second temps, on peut définir la fraction de volume de la phase dispersée \emptyset permettant de définir une longueur caractéristique de la microstructure au point x de la phase discrète

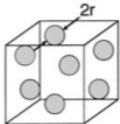
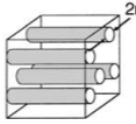
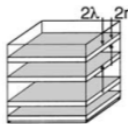
Geometry		\mathbf{A}
Spherical		$S_V \begin{bmatrix} \frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{3} \end{bmatrix}$
Cylindrical		$S_V \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
Lamellar		$S_V \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$

FIGURE 5.12 – Trois types de microstructure et leur S_v correspondant [Galaktionov et al., 2002].

$$V_d(x) = \emptyset V(x) \text{ avec } L(x) = \frac{\emptyset}{Tr(A(x))}.$$

Finalement, la forme de la microstructure et son orientation peuvent aisément être déduites du tenseur d'aire normalisée $\tilde{A}(x)$:

$$\tilde{A}(x) = \frac{A(x)}{Tr(A(x))} \quad (5.28)$$

dont les valeurs propres permettent le calcul des longueurs des axes des ellipsoïdes, leur orientation étant donnée par les vecteurs propres associés.

5.5.2 Equation d'évolution

Le tenseur d'aire contient des informations au point $x \in \Omega$ et il est utile de les connaître à chaque point et à chaque pas de temps.

Il faut établir une équation d'évolution. On considère la dérivée temporelle de l'équation (5.26) prenant en compte le fait que n et dS évoluent dans le temps en fonction de :

$$\frac{dn}{dt} = \dot{n} = -(\nabla v)^t n + (\nabla v : (n \otimes n))n \quad (5.29)$$

$$\frac{dS}{dt} = \dot{dS} = -(\nabla v : (n \otimes n))dS \quad (5.30)$$

où " : " désigne le produit tensoriel doublement contracté. Donc, pour le tenseur d'aire :

$$\frac{dA}{dt} = \dot{A} = -(\nabla v)^t A - A \nabla v + \nabla v : {}^4A \quad (5.31)$$

et 4A représente le tenseur d'aire du quatrième ordre défini par :

$${}^4A = \frac{1}{V(x)} \int_{S(x)} n \otimes n \otimes n \otimes n dS \quad (5.32)$$

Pour obtenir un système d'équations fermé, une relation de fermeture exprimant le tenseur d'aire du quatrième ordre à l'aide d'un tenseur d'aire du second ordre est nécessaire. En raison de sa simplicité, la relation de fermeture quadratique [Doi and Ohta, 1991] est un moyen très pratique pour écrire le tenseur du quatrième ordre et c'est celle que l'on utilisera ici.

$${}^4A = \frac{1}{S_v} A \otimes A \quad (5.33)$$

5.5.3 Introduction d'effets physiques supplémentaires

L'avantage principal de la méthode du tenseur d'aire est sa formulation et la simplicité d'incorporation d'effets physiques supplémentaires comme la coalescence ou la rupture des particules fluides.

Un modèle prenant en compte trois sortes de relaxation des particules fluides (la coalescence, la relaxation de forme et de rupture des particules) a ensuite été développé [Lee and Park, 1994].

Dans la description des effets de la tension sur l'évolution du mélange, il a été montré par analyse dimensionnelle que :

$$\left. \frac{dQ}{dt} \right|_{interfacial\ tension} = -c_1 \frac{\Gamma Q^2}{\mu_m} - c_3 \frac{\Gamma}{\mu_m} q_{ij} q_{ij} \quad (5.34)$$

$$\left. \frac{d}{dt} \left(\frac{q_{ij}}{Q} \right) \right|_{interfacial\ tension} = -c_2 \frac{\Gamma Q}{\mu_m} \left(\frac{q_{ij}}{Q} \right) \quad (5.35)$$

avec Γ la tension interfaciale, c_1 , c_2 et c_3 des nombres sans dimension positifs qui peuvent dépendre de la fraction de volume. c_1 est le terme relié à la coalescence des particules (ou gouttes), c_2 décrit la relaxation de forme (isotrope) et c_3 contient des informations sur la forme et la rupture des gouttes étirées.

En ré-injectant ces paramètres dans les équations d'évolution de Q et q_{ij} , les paramètres du modèle deviennent λ , μ et ν , où $\lambda = c_1 + c_2$, $\mu = \frac{c_1}{(c_1+c_2)}$ et $\nu = \frac{c_3}{(c_1+c_2)}$.

Une fois appliquée au modèle du tenseur d'aire, l'équation d'évolution de A est :

$$\frac{dA}{dt} = \left. \frac{dA}{dt} \right|_{convection} + \left. \frac{dA}{dt} \right|_{relaxation} \quad (5.36)$$

avec le terme de relaxation :

$$\left. \frac{dA}{dt} \right|_{relaxation} = -\lambda \frac{\Gamma}{\eta} S_v \left(A - \frac{S_v}{3} I \right) - \lambda \mu \frac{\Gamma}{\eta} S_v^2 \frac{I}{3} \quad (5.37)$$

Les trois paramètres des équations précédentes, λ , μ et ν , sont sans dimension et représentent le degré de relaxation totale (λ), la relaxation de taille (μ), ainsi que la rupture et la modification de forme des particules (ν). L'équation constitutive du tenseur d'aire devient donc :

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} = & -(\nabla v)^t A - A \nabla v + \nabla v : {}^4 A \\ & -\lambda \frac{\Gamma}{\eta} S_v \left(A - \frac{S_v}{3} I \right) - \lambda \mu \frac{\Gamma}{\eta} S_v^2 \frac{I}{3} \\ & -\lambda \mu \frac{\Gamma}{\eta} \left(A : A - \frac{2S_v^2}{3} + \frac{S_v^2}{9} \right) \frac{A}{S_v} \end{aligned} \quad (5.38)$$

Avant de passer à l'étude complète des différents types d'écoulements dans la géométrie spécifique du mélangeur, on se propose de faire une introduction sur le comportement de la microstructure dans des cas d'écoulements simples.

5.5.4 Evolution de la microstructure dans des cas d'écoulements simples

Dans la première partie, nous avons décrit les types d'écoulements qui existent et leur influence sur la déformation des particules fluides. Quand un écoulement de cisaillement $2d$ est décrit par :

$$\nabla v = \begin{pmatrix} 0 & \frac{du}{dy} \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.39)$$

il permet une déformation linéaire des particules de fluide newtonien ; un écoulement élongationnel décrit par :

$$\nabla v = \begin{pmatrix} \frac{du}{dx} & 0 \\ 0 & \frac{dv}{dy} = -\frac{du}{dx} \end{pmatrix} \quad (5.40)$$

est à l'origine d'une déformation exponentielle plus efficace lors d'un mélange. Le troisième type d'écoulement est l'écoulement rotationnel pur que nous n'étudierons pas ici.

L'utilisation de la méthode du tenseur d'aire permet de mettre l'accent sur l'importance de l'élongation par rapport au cisaillement. Au temps initial, le tenseur représentant une particule circulaire est (5.41) :

$$A = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (5.41)$$

Sa trace S_v est égale à 1. On considère que la particule représentée par ce tenseur est soumise à un taux de déformation de $2670s^{-1}$ qui correspond à un taux de déformation typique des expériences. Sous la forme d'une matrice des déformations, cela se traduit par :

$$\nabla v = \begin{pmatrix} 0 & -2670 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.42)$$

en cisaillement et par :

$$\nabla v = \begin{pmatrix} 2670 & 0 \\ 0 & -2670 \end{pmatrix} \quad (5.43)$$

en élongation.

Dans un premier temps, aucun effet d'interface n'est pris en compte. Soumise à ces deux types d'écoulement, la déformation d'une particule fluide n'est alors pas limitée et S_v croît de manière infinie. En comparant les deux courbes figure 5.13(a) et figure 5.13(b), on remarque, pour le même temps de calcul, que la déformation maximale atteinte est moins importante dans le cas de l'écoulement en cisaillement ($S_v = 190$) que dans le cas de l'écoulement élongationnel ($S_v = 4.10^{115}$). La croissance de S_v suit bien le comportement décrit dans la première partie et montre une croissance exponentielle en élongation.

On a vu que la principale originalité de la méthode du tenseur d'aire est l'ajout de phénomènes physiques tel la coalescence ou la rupture des particules. Les paramètres décrivant des mélanges PS/LLDPE (10%-90%) ont pour la première fois été décrits dans la littérature par Lee and Park et sont utilisés dans la suite de nos tests [Lee and Park, 1994] ($\lambda = 2.2$, $\mu = 0$, $\nu = 0.9$) - il est à noter que le paramètre μ est nul ce qui rend le modèle proche du premier modèle du tenseur d'aire [Doi and Ohta, 1991].

La première différence que l'on peut noter figure 5.14(a) et figure 5.14(b) avec les deux cas précédents est qu'au niveau du cisaillement, l'ajout des phénomènes d'interface ne change pas la valeur maximale atteinte par S_v et que le comportement reste le même. Ceci vient du temps de calcul qui est assez faible. Dans le cas de la déformation élongationnelle, la déformation croît à partir de $0.007s$ (contre $0.008s$ pour le cas sans modèle) mais atteint une valeur maximale moins importante. La déformation de la microstructure est limitée par le modèle.

Typiquement, dans le mélangeur RMX, une particule fluide est soumise à ces hauts taux de déformation durant un temps assez court ($1.10^{-1}s$ environ) : il est alors primordial, pour obtenir un mélange efficace, de soumettre le fluide à de l'élongation.

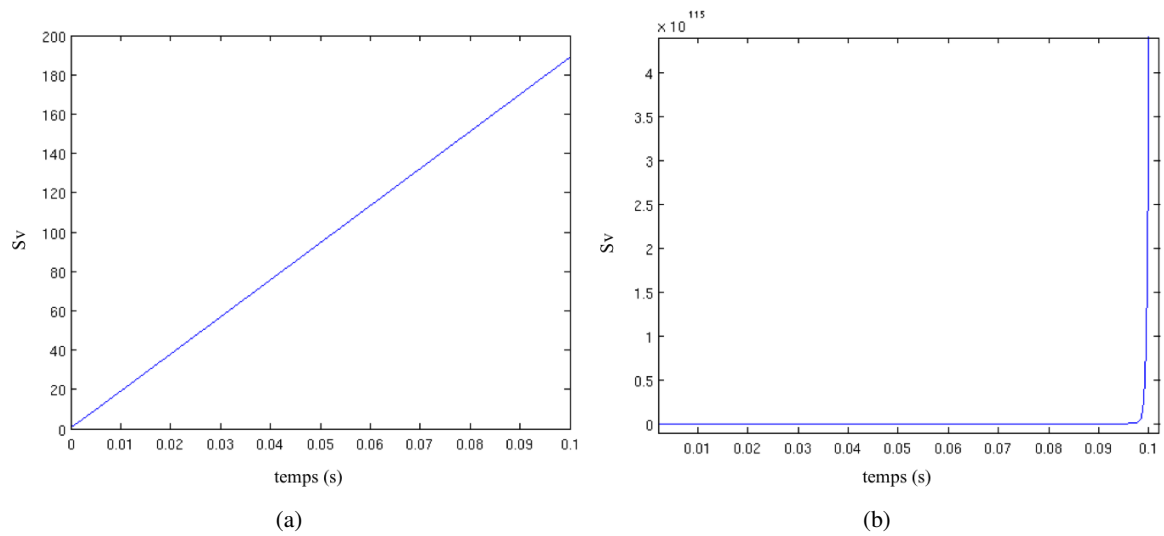


FIGURE 5.13 – (a) Surface spécifique S_v atteinte par une particule soumise à un taux de cisaillement de $-2670s^{-1}$ pendant $1.10^{-1}s$. (b) Surface spécifique S_v atteinte par une particule soumise à un taux d'élongation de $2670s^{-1}$ pendant $1.10^{-1}s$.

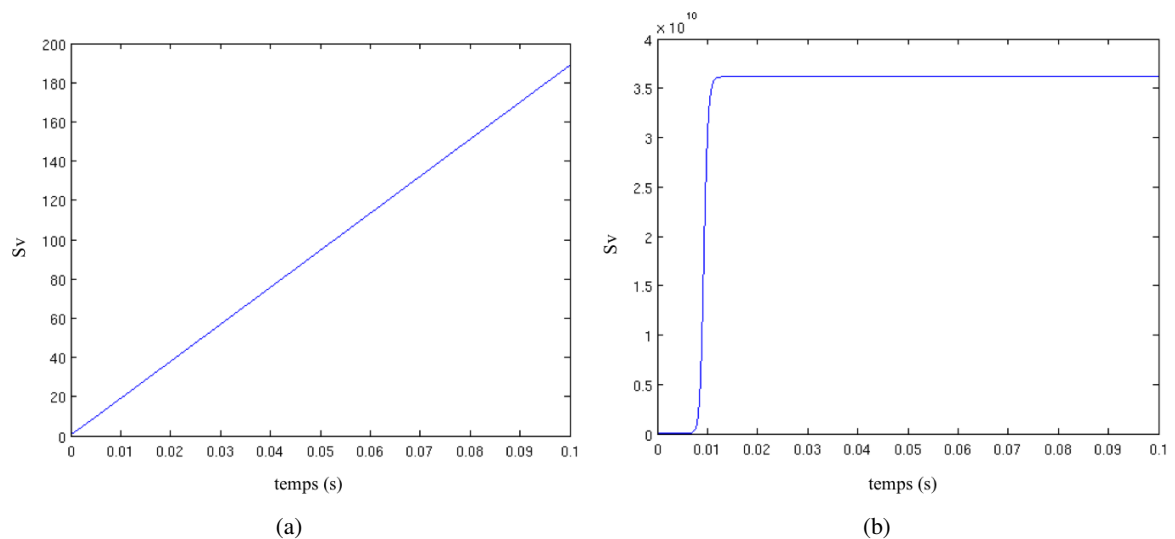


FIGURE 5.14 – (a) Surface spécifique S_v atteinte par une particule soumise à un taux de cisaillement de $-2670s^{-1}$ pendant $1.10^{-1}s$. (b) Surface spécifique S_v atteinte par une particule soumise à un taux d'élongation de $2670s^{-1}$ pendant $1.10^{-1}s$.

Pour finir, on a superposé figure 5.15 une particule soumise au cisaillement et une particule soumise à de l'élongation.

Quand la particule subit l'élongation dans un sens (par exemple dans la direction axiale x donc

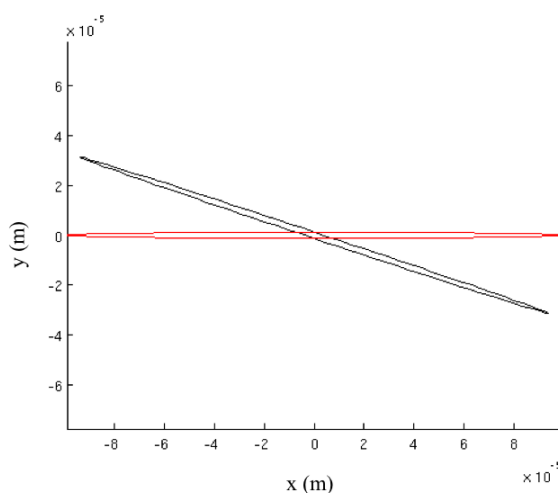


FIGURE 5.15 – Comparaison de géométrie entre une particule soumise à du cisaillement (particule représentée en noir) et une particule soumise à de l'élongation (particule représentée en rouge).

soumise au gradient de vitesse positif $\frac{du}{dx}$, elle se déforme également dans l'autre direction (radiale y en l'occurrence). La particule qui subit un écoulement de cisaillement est également soumise à une partie rotationnelle de l'écoulement et pivote selon le sens de l'écoulement.

5.5.5 Evolution de la microstructure dans un canal

Dans cette section, un écoulement de cisaillement simple dans un espace $3d$ axisymétrique est étudié. La géométrie utilisée représente un canal simple de longueur et de diamètre identique au prototype transparent utilisé ($l = 26\text{mm}$ et $r = 1.5 \cdot 10^{-3}\text{m}$). En entrée de domaine, le profil de vitesse imposé - tracé figure 5.16(a) - est de type poiseuille (avec une vitesse moyenne de 1m/s). La vitesse est nulle aux parois et maximale sur l'axe contrairement aux contraintes qui sont maximales à la paroi et nulles sur l'axe (figure 5.16(b)).

Les conditions initiales du tenseur d'aire (particules circulaires) sont représentées figure 5.17(a). Suite à l'absence de contraintes sur l'axe ($y = 0$), il n'y a aucune déformation de la microstructure. La particule située à ce niveau reste circulaire (voir figure 5.17(b)). Les autres particules, quant à elles, soumises à des déformations dans le sens de l'écoulement. Elles sont étirées proportionnellement aux contraintes appliquées. Plus on se rapproche de la paroi du canal, plus la surface spécifique des particules S_v augmente.

Le canal étudié ici a une longueur basée sur celle du canal de mélange du prototype transparent utilisé dans l'expérience. Sa taille étant limitée et la vitesse moyenne étant importante ($v = 1\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), la déformation de la microstructure est donc limitée à un temps très court (de l'ordre de 0.1s). Que les calculs soient effectués avec la méthode du tenseur d'aire prenant en compte les effets d'interface ou non, la surface spécifique maximale atteinte par chaque particule est identique quel que soit le cas étudié.

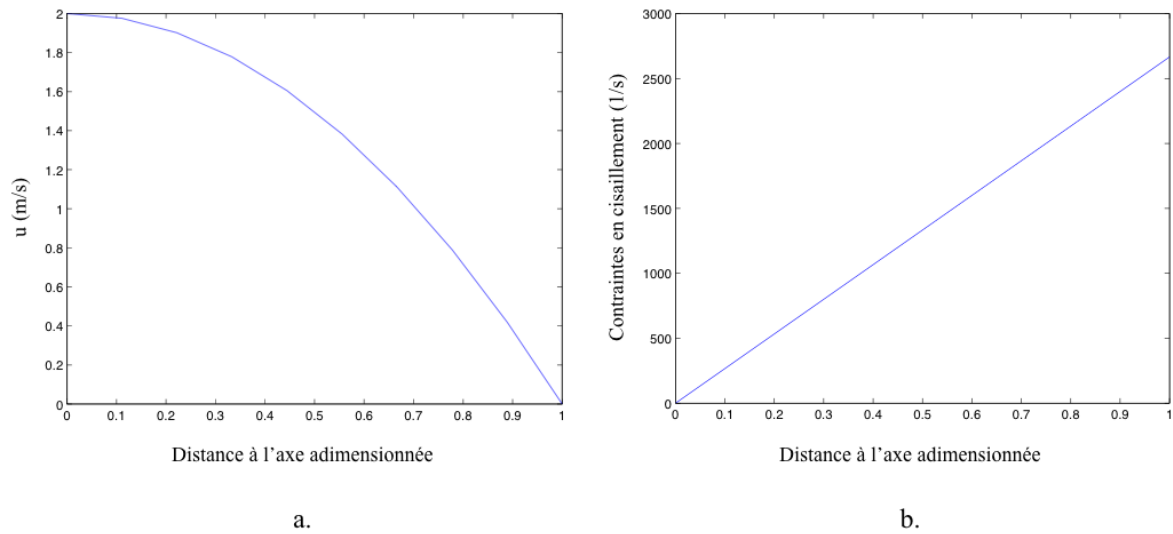


FIGURE 5.16 – (a) Profil de la composante u selon l'axe x de l'écoulement dans un canal de longueur infinie. (b) Profil des contraintes dans ce même canal.

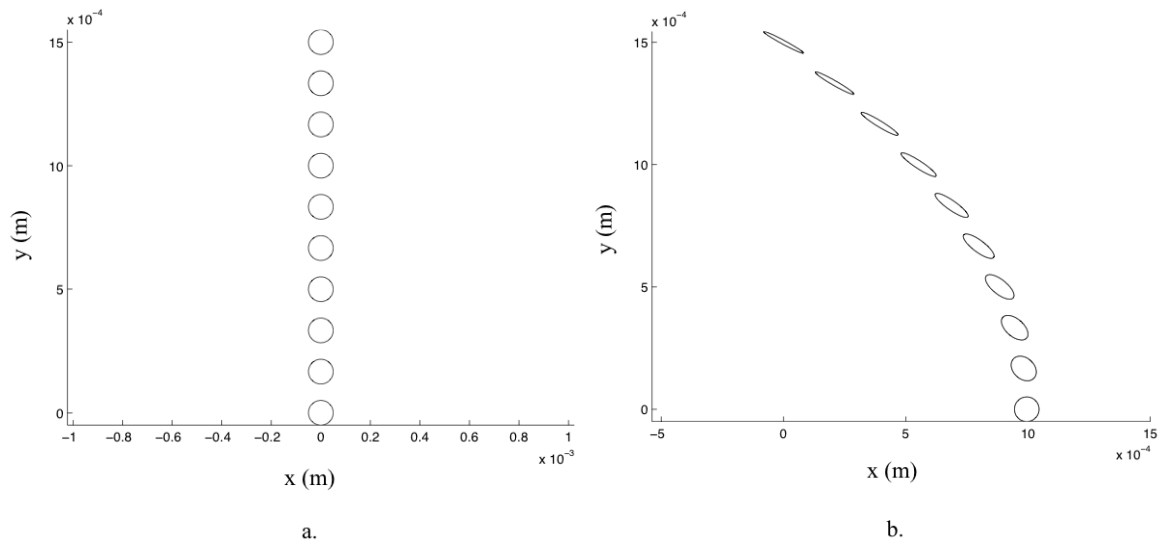


FIGURE 5.17 – (a) Représentation de la condition initiale du tenseur d'aire (10 particules représentatives de la microstructure). (b) Représentation du tenseur d'aire pour les 10 particules à un temps $t = 5.10^{-4}$ s.

Sur la figure 5.18, S_v (pondérée par le débit) est tracée en fonction de la position pour trois particules caractéristiques - sur l'axe, au milieu et à la paroi du canal - et nous remarquons que plus on se rapproche de la paroi, plus la surface spécifique atteinte est importante.

Comme la microstructure ne subit aucune déformation sur l'axe, la trace du tenseur d'aire S_v

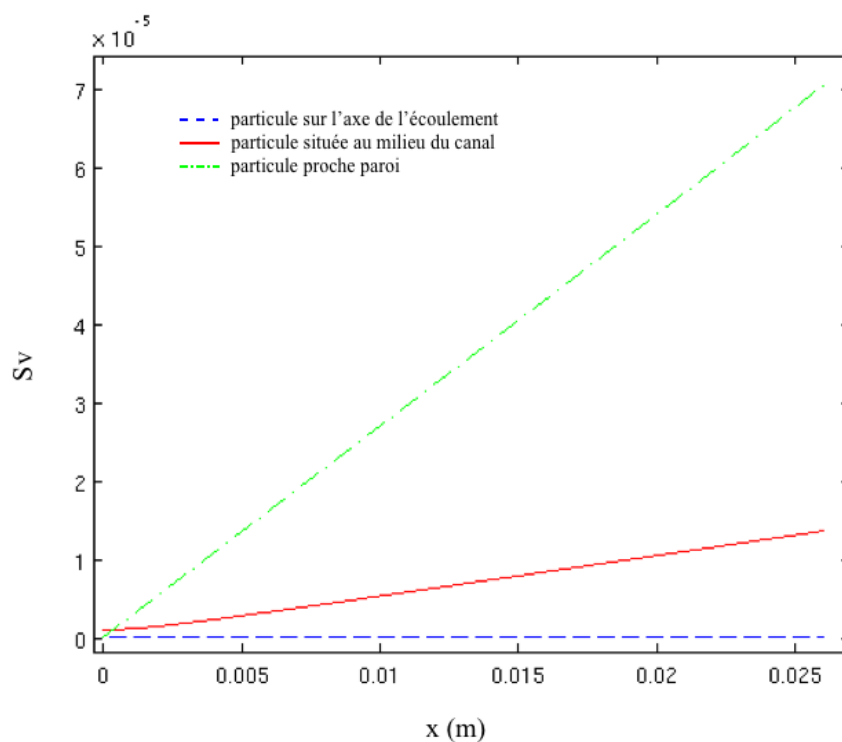


FIGURE 5.18 – Evolution de la surface spécifique S_v en fonction de la position x pour trois particules dans le canal.

reste égale à sa valeur initiale ($S_v = 1$). La particule se situant à $y = 6.4 \cdot 10^{-3} m$ est soumise à une déformation de l'ordre de $-1.15 \cdot 10^3 s^{-1}$ et atteint une déformation de l'ordre de $1.4 \cdot 10^{-5}$. La particule qui subit le plus de déformations pour atteindre $7.05 \cdot 10^{-5}$ est la particule se situant proche de la paroi du canal où les taux de déformation sont les plus forts ($-2.67 \cdot 10^3 s^{-1}$).

La vitesse du fluide n'étant pas la même que l'on se trouve au milieu du canal ou à ses extrémités, il est important de noter que le temps mis par chaque particule pour atteindre la fin du canal est différent.

Troisième partie

Résultats

Chapitre 6

Écoulements newtoniens rampants dans une géométrie convergente/divergente

Dans cette section, nous allons étudier les écoulements de fluides newtoniens (Ucon Oil) à travers la géométrie convergente / divergente du prototype transparent à bas nombre de Reynolds ($Re < 0.1$). Typiquement, dans cette gamme de nombre de Reynolds, l'écoulement est proche d'un écoulement de type Stokes qui, par définition, est réversible. On se propose de vérifier - expérimentalement et numériquement - la présence (ou non) d'irréversibilité synonyme de mélange.

6.1 Étude macrostructurale des écoulements

6.1.1 Visualisation expérimentale

Dans le cas présenté ici, la pression appliquée aux pistons est de 0.8bar - ce qui correspond à une pression exercée sur le fluide dans les chambres de mélange de 0.35bar - ceux-ci se déplacent à une vitesse constante de $0.2\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Le rapport de contraction étant de l'ordre de 10, la vitesse moyenne dans le canal de mélange y est donc 100 fois plus élevée ($2.3\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$) que dans les chambres. Même si cette vitesse paraît relativement importante, l'écoulement reste néanmoins rampant ($Re \approx 3 \cdot 10^{-3}$) eu égard à la viscosité élevée du fluide.

La géométrie a été remplie selon le protocole décrit dans la partie 5.1.1. Comme indiqué précédemment, le fluide contenu dans la chambre de gauche a été coloré par de la fluorescéine (comme il est illuminé par le plan Laser, il réémet de la lumière verte et apparaît alors en blanc sur la photo) alors que le fluide non coloré de la chambre de droite apparaît en noir (il absorbe la lumière bleue du plan Laser et ne réémet donc rien dans le vert : l'expérience étant réalisée dans une chambre noire, le fluide transparent apparaît donc en noir sur l'image). La condition initiale est représentée figure 6.1.

Partant de la figure 6.1, le piston de gauche est activé afin de pousser le fluide de la chambre de gauche dans la chambre de droite. Le fluide 'blanc' pénètre alors dans la chambre de droite, poussant le fluide 'noir' sans se mélanger à lui (figure 6.2). Le fluide 'noir' entoure le fluide 'blanc', l'empêchant de venir en contact avec le piston et les parois de la chambre de droite. Une fois le piston de

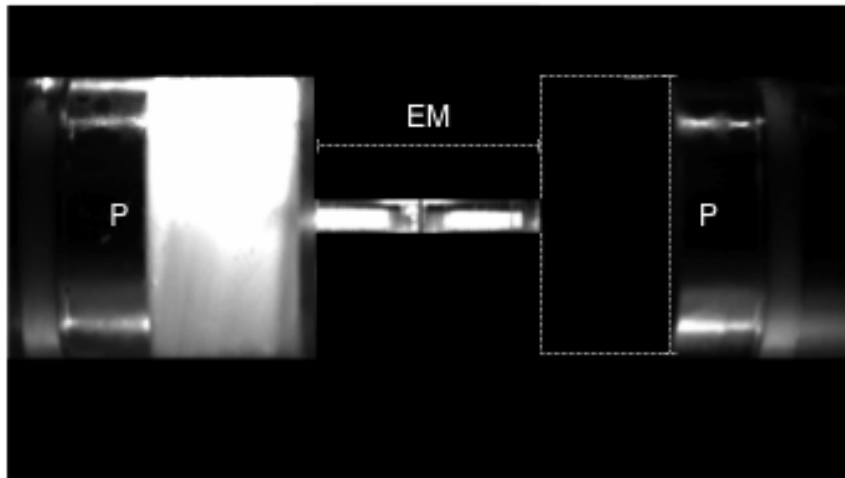


FIGURE 6.1 – Un cycle d'écoulement newtonien à bas nombre de Reynolds - Condition initiale - P : piston - EM : élément de mélange.

gauche en butée contre l'élément de mélange, toute la matière se trouve dans la chambre de droite. Les deux phases sont parfaitement délimitées et aucun mélange n'est visible.

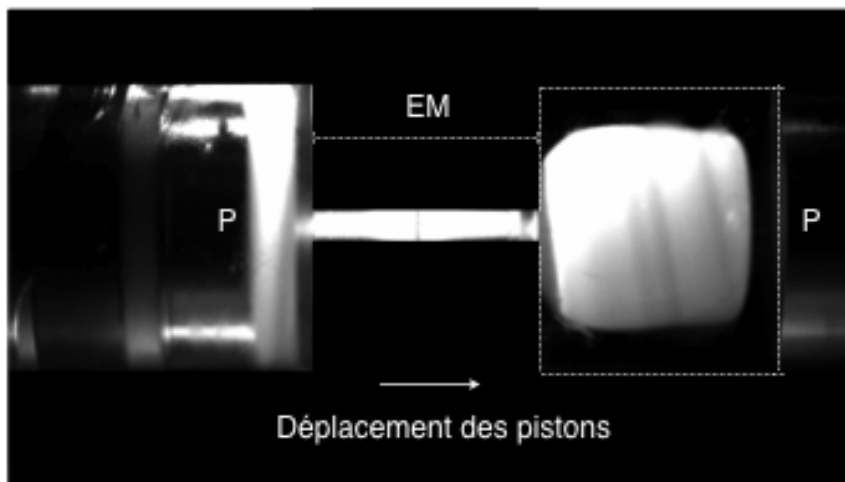


FIGURE 6.2 – Un cycle d'écoulement newtonien à bas nombre de Reynolds - fin du premier quart de cycle - P : piston - EM : élément de mélange.

Toute la matière est alors repoussée dans la chambre de gauche. Lorsque les pistons atteignent leur position de départ, les deux phases se retrouvent dans leur état initial. La partie colorée est dans la chambre de gauche et la partie non colorée, dans la chambre de droite. Cette position intermédiaire est présentée figure 6.3.

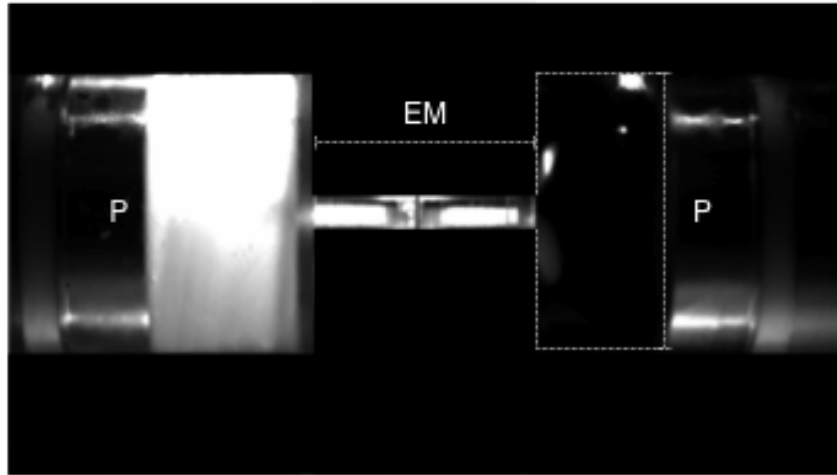


FIGURE 6.3 – Un cycle d'écoulement newtonien à bas nombre de Reynolds - fin du premier demi cycle - P : piston - EM : élément de mélange.

La figure 6.4 représente la fin du retour des pistons qui se sont déplacés de la droite vers la gauche (le piston de droite étant alors en contact avec le canal de mélange) : le fluide 'noir' pénètre le fluide 'blanc' sans se mélanger à lui. Cette fois, le fluide 'blanc' entoure le fluide 'noir', l'empêchant de venir en contact avec le piston et les parois de la chambre de gauche.

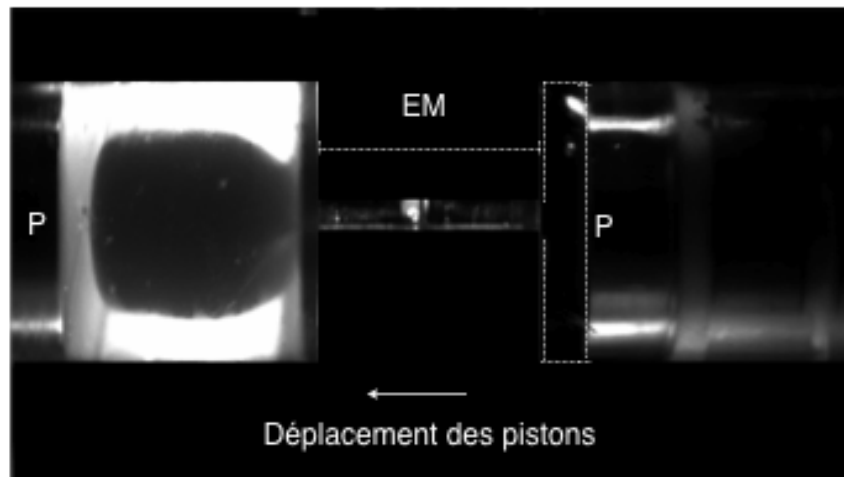


FIGURE 6.4 – Un cycle d'écoulement newtonien à bas nombre de Reynolds - fin du troisième quart de cycle - P : piston - EM : élément de mélange.

L'état final est montré figure 6.5 où l'on retrouve les pistons dans leur position initiale : le fluide

'blanc' est alors dans la chambre de gauche et le fluide 'noir' se trouve dans la chambre de droite. On peut remarquer sur la figure 6.5 que les deux fluides 'blanc' et 'noir' ne sont pas parfaitement revenus dans leur état initial ; en effet, une petite partie de la matière fluorescente 'blanche' se trouve dans la chambre de droite de la figure 6.5.

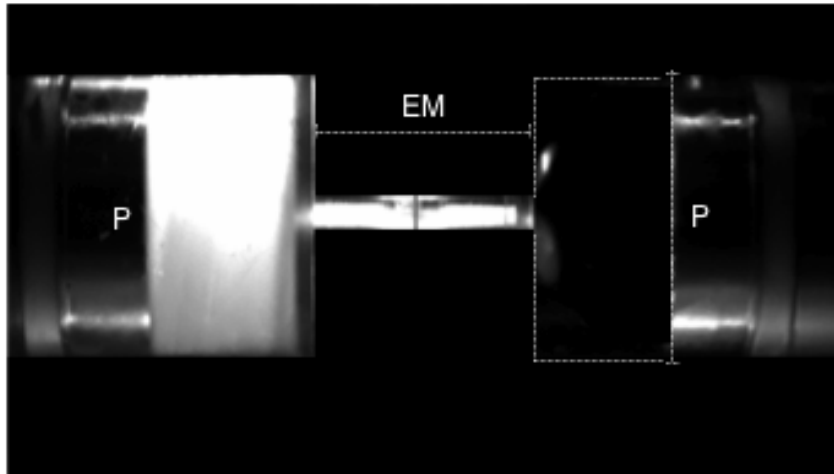


FIGURE 6.5 – Un cycle d'écoulement newtonien à bas nombre de Reynolds - fin du cycle - P : piston - EM : élément de mélange.

Cela signifie que, bien qu'étant à très petit nombre de Reynolds, l'écoulement n'est pas parfaitement réversible. Ce phénomène pourrait être attribué à la présence des recirculations de Moffat [Moffatt, 1964] (issues du décollement de couche limite) dans les coins amont et aval des chambres de mélange dont le sens de rotation (et donc le sens de déformation de la matière) est directement dépendant du sens de déplacement des pistons. L'effet de ces recirculations sur les écoulements sera étudié plus en détail dans la partie numérique.

6.1.2 Simulation numérique

Cette première simulation numérique a dans un premier temps permis de valider le code utilisé à très bas nombre de Reynolds par une comparaison qualitative des écoulements simulés et des expériences. Afin de suivre l'écoulement du fluide dans le volume, nous avons mis en place deux méthodes numériques. Comme précisé dans la partie outils (5), la distribution de la matière est caractérisée à l'aide de grilles de points sans masse dont les trajectoires sont suivies pendant les cycles de mélange. Ceci permettra par la suite une quantification de l'irréversibilité.

Une méthode plus visuelle a permis de colorer le fluide à l'aide d'un scalaire passif et de réaliser une comparaison aisée entre les simulations et les expériences.

Sur la figure 6.6, la condition initiale est présentée. La partie supérieure de la géométrie montre

la condition initiale du scalaire passif. Pour plus de clarté, la matière a été colorée de façon identique aux expériences. La partie blanche représente la partie colorée du fluide et la partie noire représente la partie non colorée. La partie inférieure de la géométrie présente les deux grilles de points utilisées.

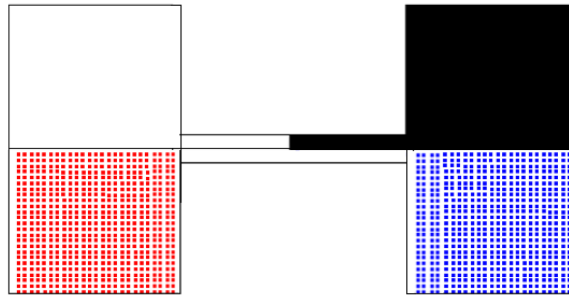


FIGURE 6.6 – Un cycle d'écoulement newtonien obtenu par modélisation numérique - Condition initiale ; demi-plan supérieur : scalaire passif (valeur 0 - blanc - à gauche et 1 - noir - à droite) ; demi-plan inférieur : grille de points - particules sans masse. EM : élément de mélange.

Le processus de mélange débute avec le déplacement des pistons de la gauche vers la droite (figure 6.7). La partie colorée ('blanche') pénètre la chambre de droite et est entourée par la partie non colorée ('noire') de la matière. De la même façon, les points de la grille 'rouge' sont entourés par les points de la grille 'bleue' correspondant à la matière de la chambre de droite.

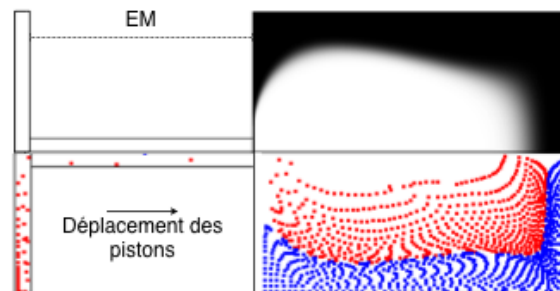


FIGURE 6.7 – Un cycle d'écoulement newtonien obtenu par modélisation numérique - Fin du premier quart de cycle ; demi-plan supérieur : scalaire passif (valeur 0 - blanc - à gauche et 1 - noir - à droite) ; demi-plan inférieur : grille de points - particules sans masse. EM : élément de mélange.

Une fois le piston de gauche en butée, le sens de déplacement des pistons est inversé pour aller de la droite vers la gauche. A la fin du premier demi cycle figure 6.8, les pistons retrouvent leur position initiale. Quelques petites déformations dans les grilles de points sont néanmoins observées.

Lors du deuxième demi-cycle figure 6.9, la partie non colorée de la matière pénètre la partie colorée et finalement l'état initial est retrouvé numériquement figure 6.10 après un cycle aller-retour

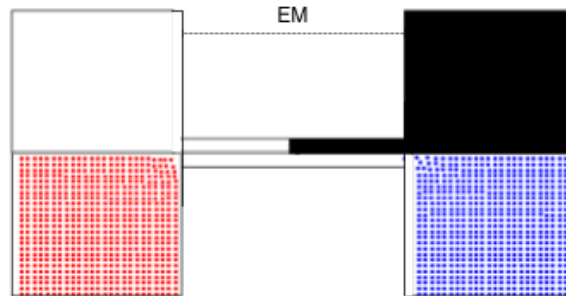


FIGURE 6.8 – Un cycle d'écoulement newtonien obtenu par modélisation numérique - Fin du premier demi cycle ; demi-plan supérieur : scalaire passif (valeur 0 - blanc - à gauche et 1 - noir - à droite) ; demi-plan inférieur : grille de points - particules sans masse. EM : élément de mélange.

des pistons (le produit 'blanc' reste dans la chambre de gauche, le produit 'noir' dans la chambre de droite).

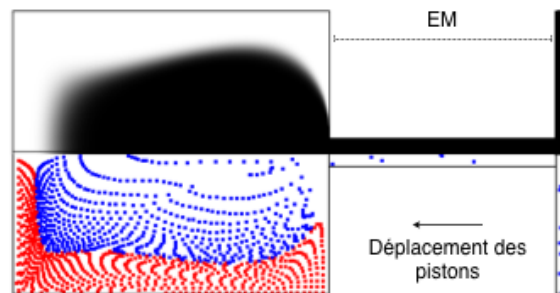


FIGURE 6.9 – Un cycle d'écoulement newtonien obtenu par modélisation numérique - Fin du troisième quart de cycle ; demi-plan supérieur : scalaire passif (valeur 0 - blanc - à gauche et 1 - noir - à droite) ; demi-plan inférieur : grille de points - particules sans masse. EM : élément de mélange

Cette première étude numérique permet de rendre compte de la quasi-réversibilité du processus dans le sens où les grilles de points retrouvent leur position initiale. De plus, les points reviennent dans leur chambre d'origine mais les grilles sont légèrement déformées. Comme observé expérimentalement, il existe de petites recirculations dans les coins - les recirculations de Moffat présentées figure 6.11 (les pistons sont revenus dans leur position initiale après trois cycles aller-retour : les recirculations semblent identiques dans les parties convergentes et divergentes). Néanmoins leur influence sur la déformation du fluide semble négligeable.

Numériquement, il est aisé de quantifier la taille et l'intensité (que l'on a définie comme étant la vitesse minimum atteinte par la recirculation proche paroi - là où la taille est la plus importante - adimensionnée par la vitesse moyenne de déplacement des pistons) des recirculations. Les figures 6.12.a et 6.13.a présentent l'évolution de la taille et de l'intensité des recirculations - dans la chambre

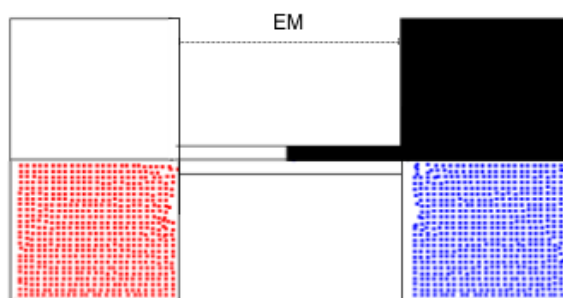


FIGURE 6.10 – Un cycle d'écoulement newtonien obtenu par modélisation numérique - Fin du cycle ; demi-plan supérieur : scalaire passif (valeur 0 - blanc - à gauche et 1 - noir - à droite) ; demi-plan inférieur : grille de points - particules sans masse. EM : élément de mélange

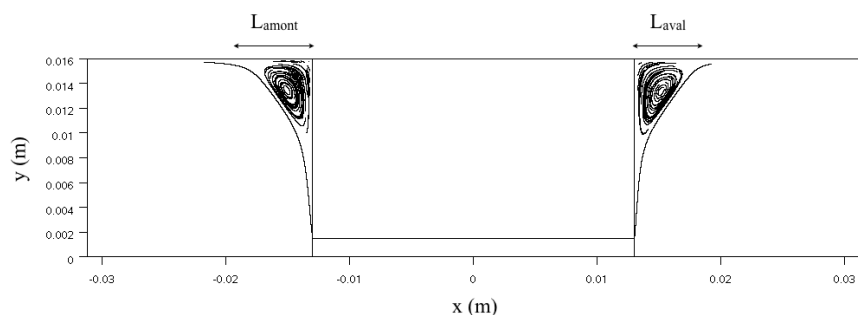


FIGURE 6.11 – Recirculations de Moffat dans les coins des zones convergentes/divergentes. Les pistons se déplacent de la gauche vers la droite.

de gauche (courbe rouge pleine) et dans la chambre de droite (courbe bleue pointillée) - durant un cycle (deux allers-retours) des pistons. La taille adimensionnée de la recirculation est mesurée par la longueur de rattachement (L_{amont} ou L_{aval}) que l'on adimensionne avec le diamètre (\emptyset) de la chambre de mélange : $X = \frac{L_v}{\emptyset}$.

L'abscisse 0.25 signifie le quart de cycle, quand le piston de gauche arrive en butée (figure 6.2 expérimentalement et figure 6.7 numériquement). La recirculation de Moffat à gauche disparaît quand celle de droite atteint sa taille et son intensité maximum (qui reste toutefois très faible). Au trois quart du cycle (abscisse 0.75) le comportement inverse est observé.

A l'abscisse 0.5, une ligne signifiant le demi-cycle (fin du premier aller-retour, quand les pistons retrouvent leur position initiale) est tracée. Elle permet de faire office d'axe de symétrie virtuel selon lequel les deux courbes sont superposées (figures 6.12.b et 6.13.b). De cette façon, le comportement des recirculations de chaque chambre est comparé très facilement.

Sur les figures 6.12.b et 6.13.b, nous remarquons que le comportement des recirculations - en taille et en intensité - est identique. Ce comportement est le même quel que soit le nombre de cycles

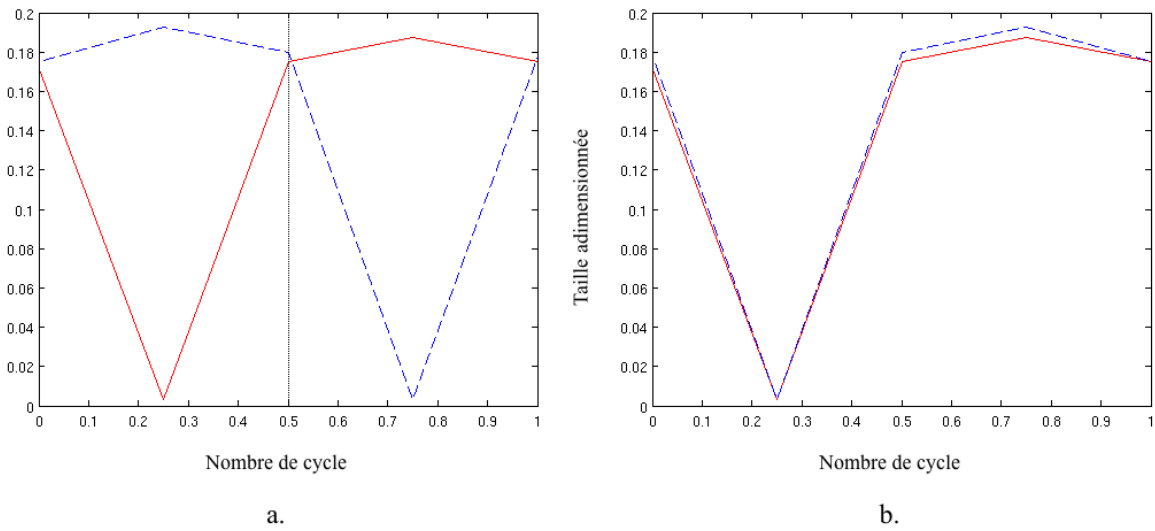


FIGURE 6.12 – a. Evolution de la taille adimensionnée des recirculations dans la chambre de gauche (rouge pleine) et dans la chambre de droite (bleue pointillée); la barre verticale à l'abscisse 0.5 représente le demi-cycle - b. Superposition de l'évolution de la taille adimensionnée des recirculations.

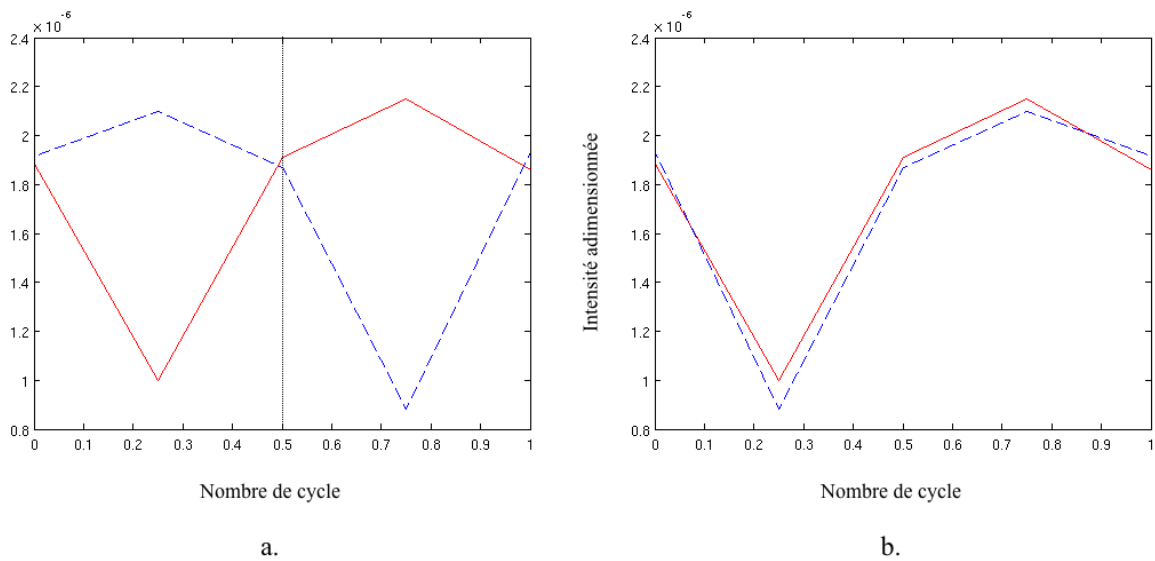


FIGURE 6.13 – a. Evolution de l'intensité adimensionnée des recirculations dans la chambre de gauche (rouge pleine) et dans la chambre de droite (bleue pointillée); la barre verticale à l'abscisse 0.5 représente le demi-cycle - b. Superposition de l'évolution de l'intensité adimensionnée des recirculations.

effectués par les pistons. Ces recirculations ont donc une efficacité à mélanger les deux fluides négligeable : en raison de l'inversion du sens de rotation entre l'aller et le retour, la déformation subie par

le fluide à l'aller est compensée par une déformation identique mais en sens inverse au retour. Les irréversibilités observées expérimentalement ne sont donc pas une conséquence de ces recirculations.

6.1.3 Quantification de l'irréversibilité

Longueur d'étirement moyennée

Pour quantifier l'irréversibilité du processus, nous avons calculé la longueur d'étirement définie partie 5.4.1 pour chaque particule. Pendant le premier cycle, l'écartement spatial moyenné de toutes les particules atteint une valeur de $1.4 \cdot 10^{-4} m$. Cette valeur atteint $3.1 \cdot 10^{-4} m$ au deuxième cycle et $5.3 \cdot 10^{-4} m$ après trois cycles des pistons. L'évolution de cette valeur au cours du temps confirme qu'une légère irréversibilité existe malgré le nombre de Reynolds très petit de cet écoulement.

L'étude des recirculations de Moffat ne permettant pas d'expliquer cet écartement des particules entre elles, ce mélange provient certainement du fait que les équations de Navier-Stokes sont résolues. Le terme inertiel, même négligeable, n'est donc pas nul. Une légère divergence des trajectoires au cours du temps est alors possible, ce qui peut être confirmé à l'aide des exposants de Lyapunov.

Exposants de Lyapunov

Nous avons vu numériquement que les grilles de points sont déformées lors du déplacement des pistons mais tendent vers leur état initial à chaque fois que les pistons reviennent dans leur position initiale (configuration symétrique). Si l'on calcule l'exposant de Lyapunov à chaque instant, on se rend alors vite compte que seule la valeur de l'exposant calculée pour la configuration symétrique peut rendre compte de la brisure de la réversibilité.

Sur la figure 6.14, nous avons représenté l'évolution au cours du temps de l'exposant de Lyapunov maximum moyenné sur toutes les particules de la chambre de gauche (en rouge) et de la chambre de droite (en bleu), sur un cycle. Au temps $t = 0 + dt$, les grilles commencent à se déformer : les points de la chambre de gauche sont poussés à travers le canal de mélange et la grille est étirée.

Les traceurs s'éloignant les uns des autres, les exposants de Lyapunov (pondérés par le temps, ici très faible) sont donc positifs et atteignent une valeur maximale (moyennée sur tous les points de la grille) égale à 6. Une fois les points sortis du canal, ils se rapprochent les uns des autres, ce qui explique la décroissance des exposants. Ce phénomène se reproduit lorsque les pistons repartent dans le sens contraire, mais comme l'exposant de Lyapunov maximum intègre l'évolution temporelle de l'exposant local, il n'est plus aussi clairement visible sur la courbe.

De façon similaire, les points de la chambre de droite se rapprochent dans un premier temps, la grille de points étant compressée par l'écoulement en sortie du canal de mélange. Les exposants de Lyapunov sont donc tout d'abord négatifs. Très rapidement, le volume de la chambre de droite devient plus important et cette grille de traceurs est étirée. Les exposants de Lyapunov deviennent donc positifs. A partir de $t = 0.25$, les pistons changent de sens pour aller de la droite vers la gauche. Les points ont alors tendance à se rapprocher les uns des autres pour revenir finalement dans leur

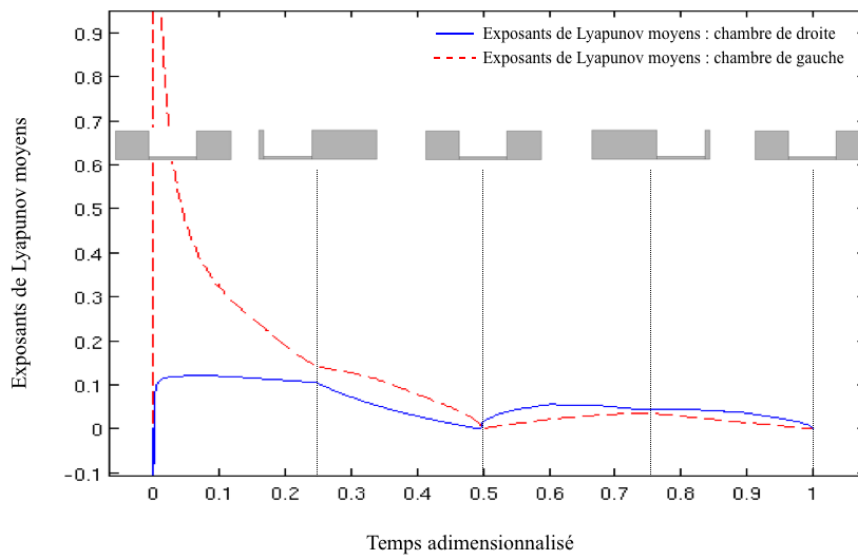


FIGURE 6.14 – Exposant de Lyapunov maximum moyenné spatialement dans chacune des chambres de mélange.

position initiale. Les exposants de Lyapunov décroissent alors de $t = 0.25$ à $t = 0.5$.

De façon générale, plus le temps augmente, plus les exposants de Lyapunov maxima (moyennés sur chaque grille) tendent vers leur valeur d'équilibre que l'on retrouve à chaque fois que les pistons reviennent dans leur position initiale (en $t = 0.5$ et $t = 1$).

Sur la figure 6.15, le processus est suivi durant deux cycles aller-retour supplémentaires des pistons. De $t = 1$ à $t = 1.25$, les points de la chambre de gauche passent à travers le canal de mélange et les exposants de Lyapunov moyens croissent pour atteindre 0.033. Une fois dans la chambre de droite, ils ont tendance à se rapprocher légèrement (à cause de la compression subie en sortie de canal, dans la partie divergente) et les exposants diminuent pour atteindre 0.028.

Les points de la chambre de droite sont en extension mais s'éloignent de façon moins importante (exposants de Lyapunov moyens à 0.02) - car ils restent dans la chambre de droite et ne passent pas par le canal.

De $t = 1.25$ à $t = 1.5$, la grille de points initialement dans la chambre de gauche est repoussée dans sa chambre initiale lorsque les pistons changent de sens. Ils sont à nouveau étirés de façon importante dans le canal mais finissent pas se rapprocher et atteindre leur position initiale. Les exposants de Lyapunov moyennés tendent vers leur valeur initiale.

Les points de la chambre de droite retrouvent également leur position de départ. La suite du processus présente les mêmes aspects. Les exposants de Lyapunov moyennés tendent vers une valeur de $7.6 \cdot 10^{-4}$. Cette valeur étant positive, cela prouve que les particules de chaque chambre ont tendance

à s'écarter entre elles (elles ne retrouvent pas exactement leur position initiale) au cours du temps. On verra néanmoins par la suite que cette valeur est très faible, ce qui signifie qu'un mélange efficace ne peut être obtenu qu'après un très long moment.

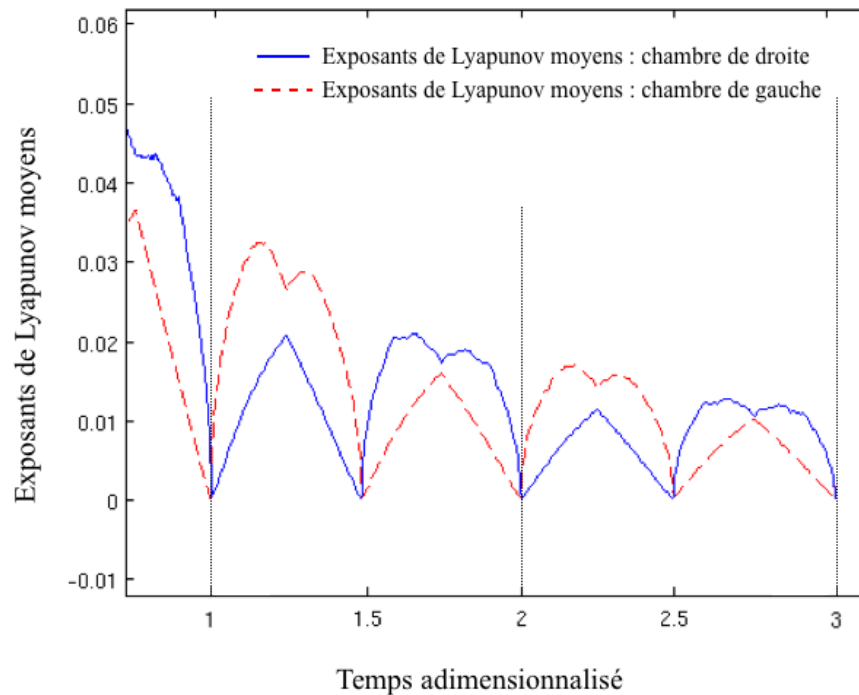


FIGURE 6.15 – Exposant de Lyapunov maximum moyenné spatialement dans chacune des chambres de mélange pour les deux derniers cycles

En traçant les exposants de Lyapunov maxima de chaque point à la fin du troisième cycle, on obtient un champ - tracé figure 6.16 - qui permet de repérer les endroits où les divergences ont lieu. Dans ce cas, le maximum des déformations est atteint au niveau de l'entrée et de la sortie du canal, là où les contraintes sont les plus importantes. Au niveau des pistons, aucune déformation n'est visible.

Ce champ montre qu'aucune déformation importante n'est visible après trois cycles aller-retour pour cet écoulement newtonien à si bas nombre de Reynolds.

Cette expérimentation numérique confirme visuellement qu'un écoulement rampant newtonien à faible viscosité (effet thermique négligeable) est quasiment réversible dans ce type de géométrie.

L'autre intérêt de cette simulation numérique est de déterminer les types de contraintes (cisaillement, élongation) au sein de l'écoulement dans le domaine de l'étude.

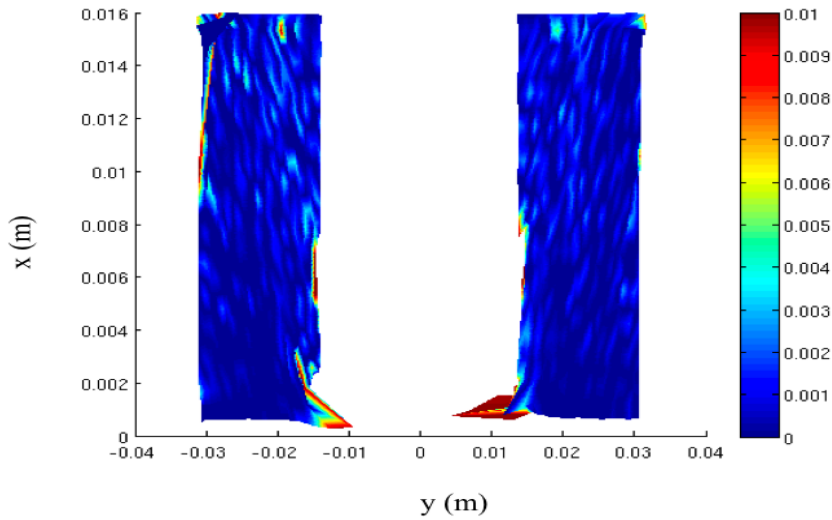


FIGURE 6.16 – Champ instantané des exposants de Lyapunov.

6.1.4 Cartographie des écoulements

Bien que la géométrie étudiée soit simple, la répartition spatiale des contraintes générées au sein du fluide est complexe. Par conservation de la masse, la vitesse est accélérée fortement dans la direction axiale de l'écoulement dans la zone contractée et décélérée dans la zone en expansion.

Dans les chambres et dans le canal de mélange (qui sont circulaires) l'écoulement est essentiellement de type Poiseuille.

A l'aide du paramètre d'Astarita, une cartographie de l'écoulement a été réalisée (figure 6.17). A première vue, nous remarquons que le cisaillement - $\chi = 1$ - est prédominant. De façon plus précise, une grande partie du volume des chambres ainsi que la quasi-totalité du volume du canal de mélange sont en écoulement cisailé. Le cisaillement est plus élevé dans le canal car les gradients de vitesse sont plus importants à cet endroit.

L'écoulement est élongationnel ($\chi = 0$) au voisinage de l'axe de l'écoulement dans les deux chambres. Ce résultat était attendu car il correspond aux zones convergente / divergente. Dans le convergent, la matière est étirée dans la direction axiale de l'écoulement et compressée dans les directions radiale et azimutale. Dans la partie divergente, l'écoulement est compressé dans la direction axiale et étirée dans les directions radiale et azimutale.

Enfin, l'écoulement est de rotation pure (bloquant) - $\chi = 2$ - dans les coins, au niveau des recirculations de Moffat. Ceci est spécifique à une géométrie en contraction / expansion à 90° . Ces zones disparaissent quand l'angle est inférieur à 90° .

Une des différences majeure qui existe avec les mélangeurs généralement utilisés dans les laboratoires de recherche est la composante élongationnelle qui, dans une telle géométrie, n'est plus

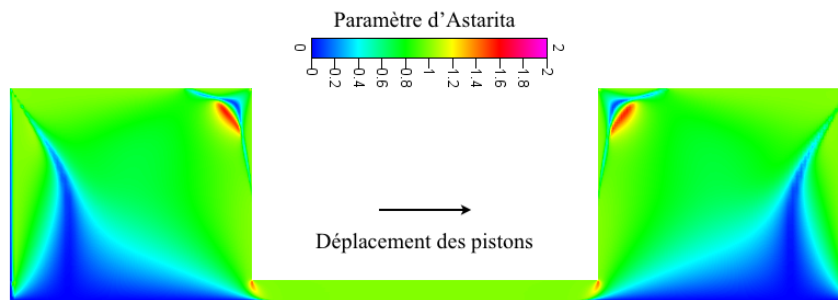


FIGURE 6.17 – Cartographie de l'écoulement par le paramètre d'Astarita ; le champ présenté correspond à la fin d'un aller/retour.

négligeable.

6.2 Etude microstructurale des écoulements

6.2.1 Déformation subie sur trois cycles de mélange

Ce cas newtonien étant utilisé comme cas test, il est intéressant de suivre l'évolution de la microstructure dans la géométrie à l'aide du calcul du tenseur d'aire. La condition initiale (représentée ici en coupe $2D$) est visible figure 6.18 où la condition initiale du tenseur d'aire est constituée des deux grilles de 625 particules sphériques.

Il faut préciser que les contraintes subies par la matière dans cette géométrie fortement contractée sont importantes. Pour des raisons de stabilité de calcul, les gradients de vitesse ont été divisés par 1000. Ceci ne permet donc pas une représentation précise de ce qu'il se passe expérimentalement dans le mélangeur et la croissance de la surface spécifique S_v est largement sous estimée. Néanmoins, ceci n'enlève rien à l'étude qualitative car même si les gradients de vitesse sont moins importants, l'orientation de la microstructure est la même. Dans tous les cas, les gradients de vitesse seront divisés par 1000 : le S_v pourra donc être comparé et donnera une indication précise des différences engendrées par les écoulements des différents types de fluide. Les calculs ont été effectués avec et sans modèle physique (coalescence, rupture etc) mais aucune différence n'est observée, les taux de déformation subis étant trop faibles.

Sur la figure 6.19, les pistons se déplacent de la gauche vers la droite. Les particules représentant la microstructure sont orientées dans le sens du déplacement de la géométrie. Les particules de la chambre de droite entourent celles de la chambre de gauche et sont très peu déformées car les contraintes exercées sont faibles. La microstructure ayant traversé le canal est étirée en ellipsoïde. Les particules déformées sont visibles à l'interface entre les deux grilles de points. Ceci s'explique par le fait que ces particules sont passées proche de la paroi du canal, là où les contraintes sont les plus importantes.

Au retour des pistons, les particules se réorientent dans le sens de l'écoulement pour retrouver

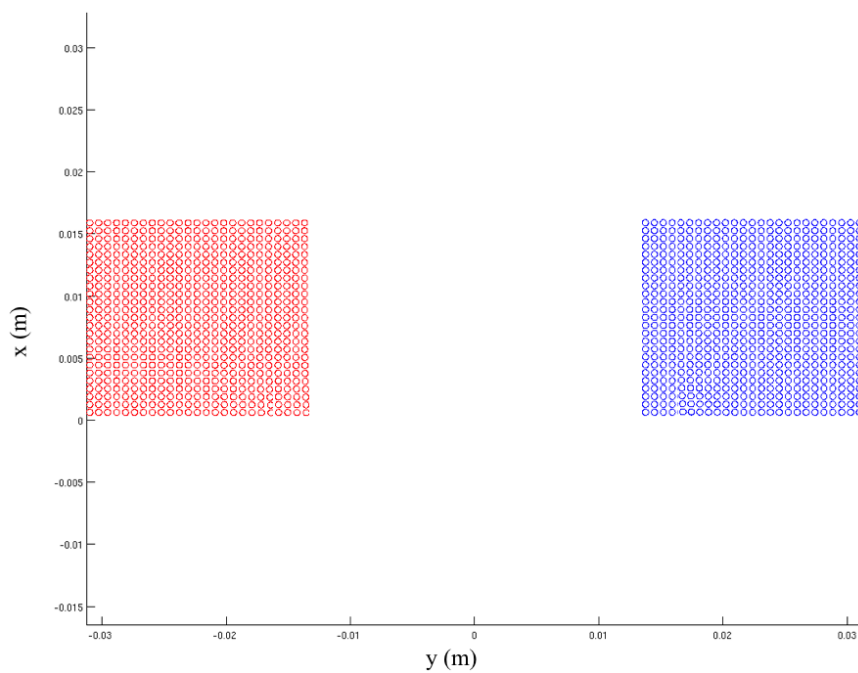


FIGURE 6.18 – Microstructure : état initial.

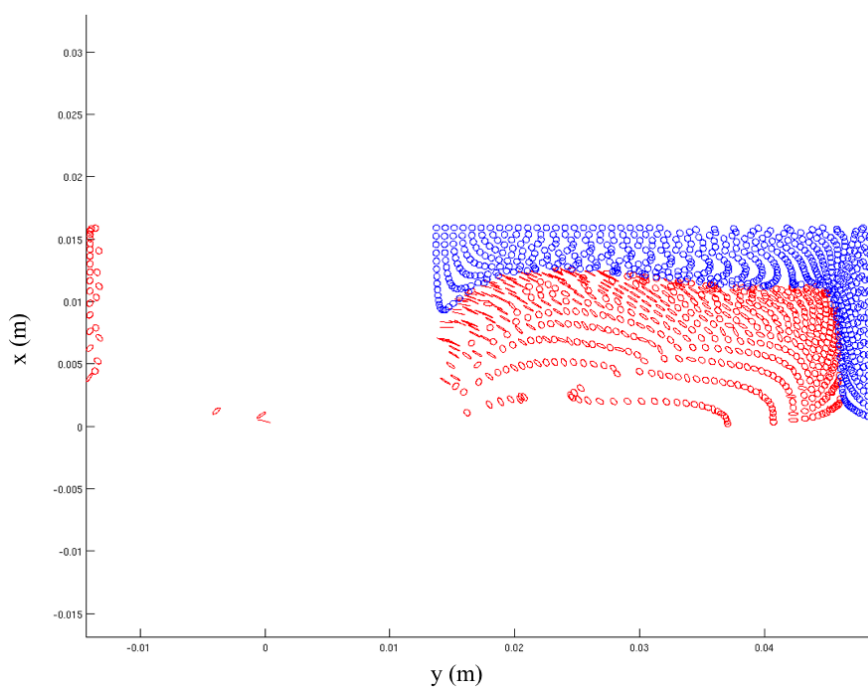


FIGURE 6.19 – Microstructure : état après un déplacement de la gauche vers la droite des pistons.

leur position et leur forme initiale à mi-course des pistons (figure 6.20). La microstructure s'oriente à nouveau dans le sens du déplacement des pistons qui vont cette fois de la droite vers la gauche (figure 6.21). Le piston de droite n'arrivant pas en butée (pour des raisons de stabilité de calcul) des particules sont visibles dans la chambre de droite et dans le canal où les contraintes sont les plus importantes. La microstructure est fortement étirée dans le sens de l'écoulement.

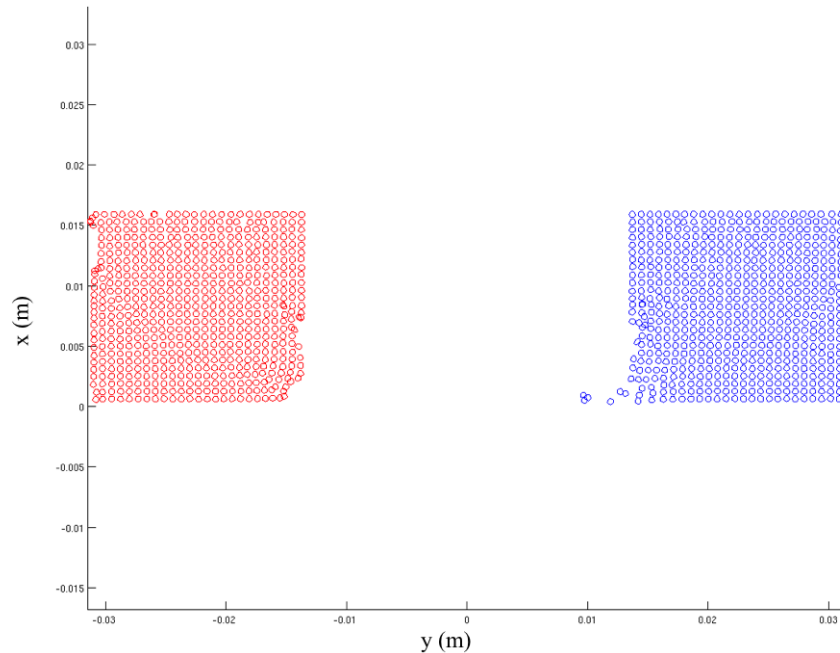


FIGURE 6.20 – Microstructure : état après un demi-cycle (premier aller-retour) - déplacement des pistons de la droite vers la gauche. Le piston de gauche n'est pas en butée : il reste donc des particules dans la chambre de gauche.

A la fin du cycle, les particules reviennent à leur position initiale et retrouvent leur état initial sphérique, figure 6.22.

La surface spécifique moyenne obtenue pour une particule initialement placée au centre de la chambre de gauche est représentée figure 6.23 sur un cycle des pistons. L'aspect de la courbe obtenue rappelle fortement celui des courbes de Lyapunov moyens visualisées dans l'étude de la déformation de la matrice au niveau macroscopique. Au passage dans le convergent, puis dans le canal (de $t = 0$ à $t = 1.75s$), la déformation subie par la particule est maximale et S_v atteint 1.0001. Les mêmes déformations - cette fois-ci en sens inverse - sont appliquées lors du retour des pistons et S_v tend à revenir à 1 qui représente l'état initial. Nous sommes ici dans le cas de la figure 6.20 où l'on retrouve l'état initial à $t = 3.5s$.

Durant la seconde partie du cycle, la microstructure est redéformée mais, ne passant plus par le canal de mélange, elle ne subit plus de déformation aussi importante. L'augmentation de l'aire spéci-

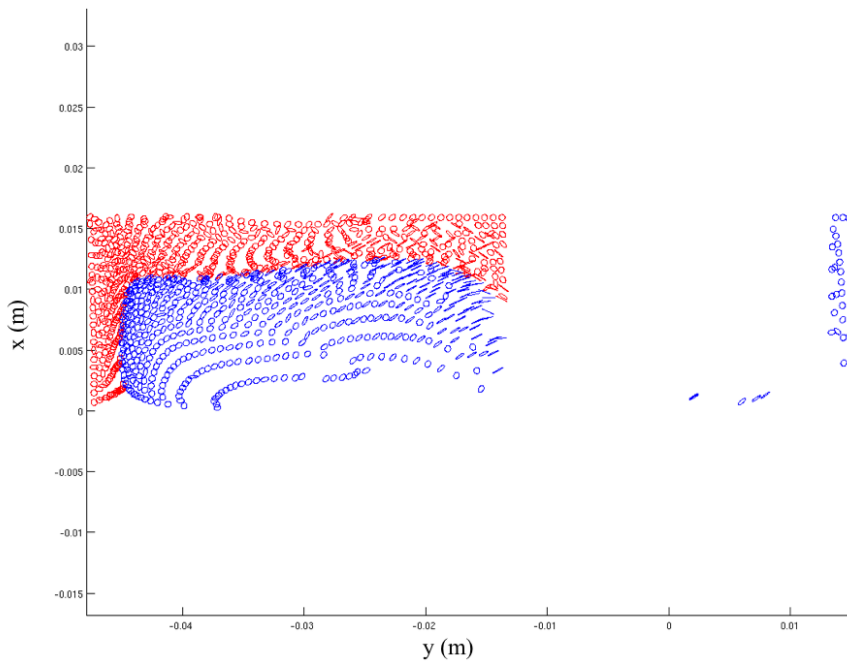


FIGURE 6.21 – Microstructure : état après trois-quarts de cycle - déplacement des pistons de la droite vers la gauche. Le piston de droite n'est pas en butée : il reste donc des particules dans la chambre de droite.

fique est donc moins importante que pendant le premier aller-retour. A la fin du deuxième demi-cycle, la particule revient à sa position initiale et l'aire spécifique est égale à 1.

Pour avoir une idée de la déformation générale dans la géométrie, l'augmentation de l'aire d'interface moyenne de toutes les particules S_{vm} (moyenne des S_v de toutes les particules présentes dans la géométrie) est calculée. La figure 6.24 présente le résultat obtenu pour trois cycles des pistons.

Pendant le premier demi-cycle, l'aire d'interface augmente jusqu'à 1.00045 pour tendre vers 1 (état initial) à $t = 3.5s$. La seconde partie du cycle présente la même évolution et le S_v atteint est de 1.00005. Le processus n'est donc pas totalement réversible, ce que nous prouvent les deux cycles suivants. L'irréversibilité est plus importante après le deuxième demi-cycle ($S_v = 1.00012$ à $t = 10.5s$) mais de la même façon ce deuxième cycle est quasiment réversible ($S_v = 1.00015$ à $t = 14s$). Du troisième cycle au troisième cycle et demi, l'irréversibilité est également bien marquée ($S_v = 1.0002$ à $t = 17.5s$) mais reste négligeable pendant le troisième cycle ($S_v = 1.00025$ à $t = 21s$). Cette courbe montre bien qu'une légère irréversibilité est présente et montre de bonnes corrélations avec l'étude faite au niveau macroscopique avec la longueur d'étirement et avec les exposants de Lyapunov. Elle peut être utilisée pour l'étude d'une géométrie identique mais dont on pourrait faire varier les angles des convergents / divergents afin de déterminer quelle géométrie est optimale pour obtenir une déformation maximale de la microstructure.

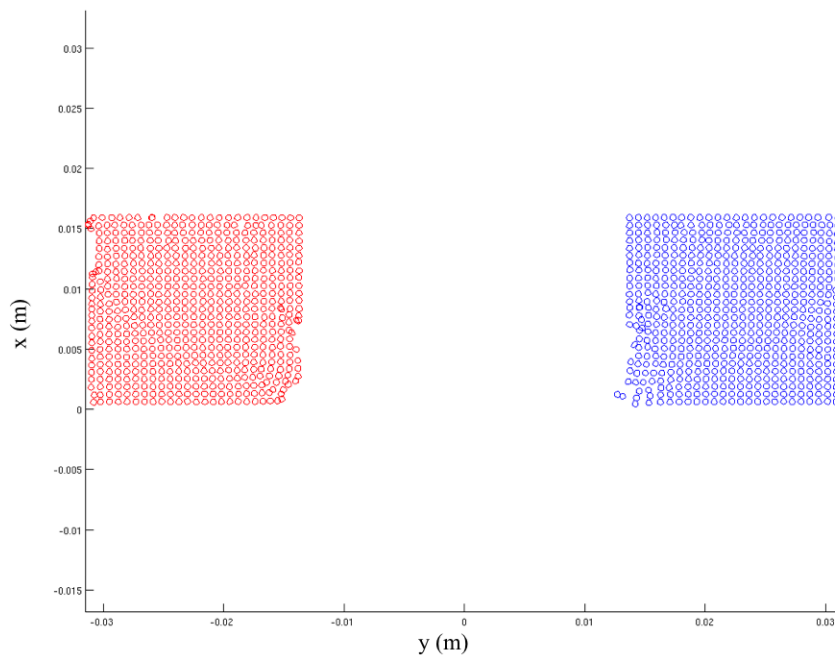


FIGURE 6.22 – Microstructure : état après la fin d'un cycle (deux allers-retours) des pistons.

6.2.2 Influence de l'angle de la zone convergente/divergente

La géométrie utilisée est celle décrite dans la partie outils (5.2.1) avec une entrée de fluide à gauche et une sortie à droite. L'angle de la zone de convergence étudiée va de 30 à 90 degrés. On a notamment limité nos investigations à un minimum de 30° car dans tous les cas, le rapport de contraction est identique. Ceci impose une longueur des zones convergentes / divergentes croissante avec une diminution de l'angle. Le profil de vitesse imposé en entrée de domaine (à gauche) est de type Poiseuille avec une vitesse moyenne de $1.10^{-2} m/s$. Le domaine fluide est suffisamment long pour que l'effet de la contraction / expansion ne se fasse pas sentir sur les conditions aux limites en entrée et en sortie.

Ce qui nous intéresse ici est 1) l'étude de l'évolution de la microstructure sur l'axe de l'écoulement (où aucune déformation n'est possible dans un écoulement de cisaillement pur) et 2) la déformation totale pouvant être obtenue selon l'angle étudié.

Etude de la déformation subie par la microstructure sur l'axe de l'écoulement

A l'instant initial, les particules représentatives de la microstructure - présentées figure 6.25 - sont placées à une distance suffisamment importante de la zone contractée pour ne pas ressentir l'influence de l'écoulement convergent. Dans un premier temps, on se focalise sur la particule placée sur l'axe qui ne subit pas de déformation tant qu'elle n'est pas dans une zone d'élongation.

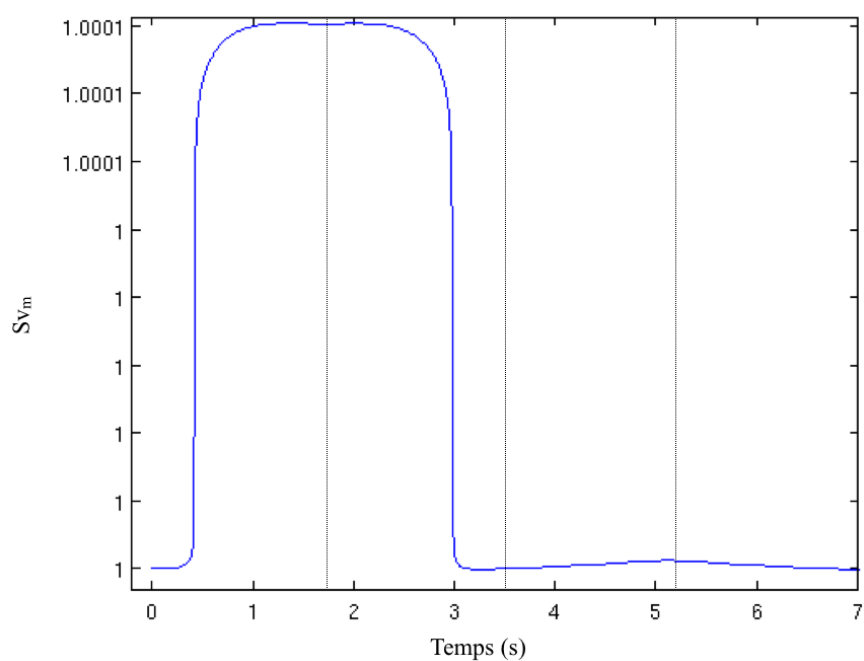


FIGURE 6.23 – Evolution de l'aire spécifique d'une particule dans la géométrie durant le premier cycle. Les barres verticales représentent les demi-cycles, quand les pistons reviennent dans leur état initial.

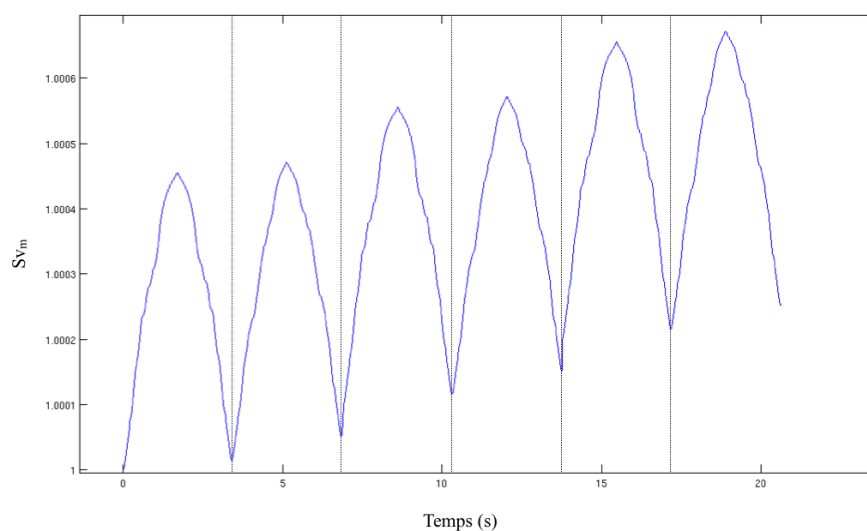


FIGURE 6.24 – Evolution de l'aire spécifique moyenne durant trois cycles aller-retour. Les barres verticales représentent les demi-cycles, quand les pistons reviennent dans leur état initial.

Selon l'angle du convergent étudié, l'étiement axial maximum sur l'axe (du/dx) est plus ou moins important. Sur la figure 6.26 il est représenté en fonction de la position x de la particule. L'en-

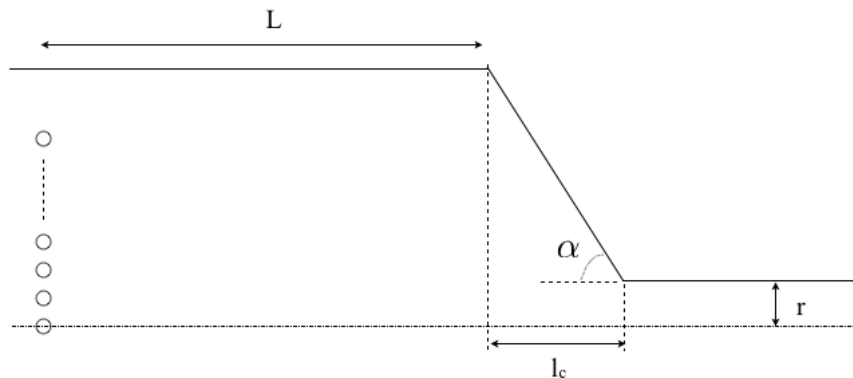


FIGURE 6.25 – Condition initiale du calcul sur l'évolution de la microstructure. L'angle α varie de 30 à 90°. 30 particules sont suivies. $L = 100l_c$.

trée du canal se situe en $x = -7.5 \cdot 10^{-3} m$ et la sortie en $x = 7.5 \cdot 10^{-3} m$. Il est à noter que dans le cas où l'angle est égal à 90 degrés, il y a présence des recirculations de Moffat. Le taux d'élongation maximum est obtenu dans ce cas. Plus l'angle est petit, plus l'élongation maximum est faible.

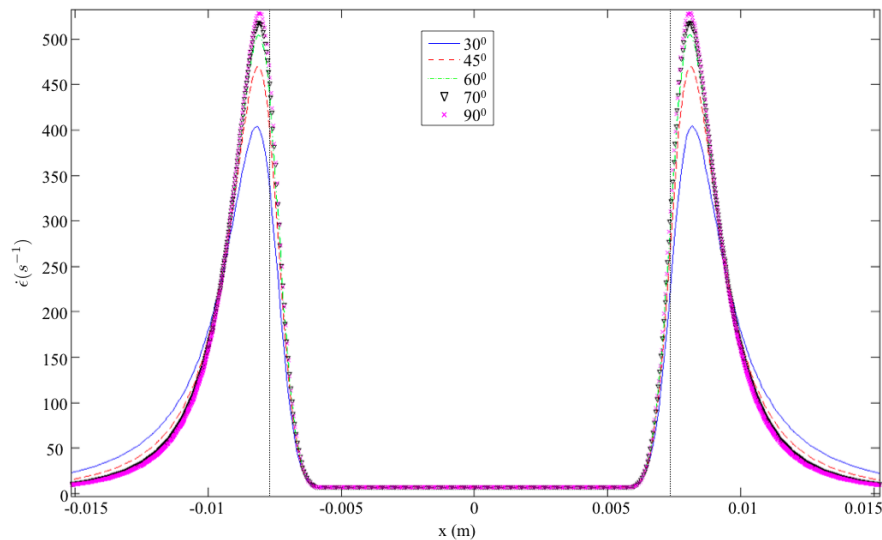


FIGURE 6.26 – Taux d'expansion sur l'axe de l'écoulement pour les différents angles de convergent / divergent étudiés ; les barres verticales en $x = -0.0075$ et en $x = 0.0075$ représentent respectivement l'entrée et la sortie du canal.

En suivant la valeur de la surface spécifique S_v pondérée par le débit (tableau 6.2) à l'entrée du canal (après le passage dans le convergent) pour la particule sur l'axe, nous remarquons que la valeur la plus importante obtenue l'est pour le cas où l'angle du convergent est de 30 degrés. Viennent ensuite les cas à 45 puis 60 puis 90 et enfin 70 degrés. Ces valeurs sont en contradiction avec le taux

de déformation en élongation qui est maximum dans le cas à 90 degrés - puis 70, 60, 45 et 30 degrés.

Angle du convergent	S_v : fin du convergent	S_v : fin du canal	S_v : fin du divergent
30°	$3.10 \cdot 10^{-7}$	$3.10 \cdot 10^{-7}$	$2.77 \cdot 10^{-7}$
45°	$2.97 \cdot 10^{-7}$	$2.97 \cdot 10^{-7}$	$2.77 \cdot 10^{-7}$
60°	$2.92 \cdot 10^{-7}$	$2.92 \cdot 10^{-7}$	$2.77 \cdot 10^{-7}$
70°	$2.87 \cdot 10^{-7}$	$2.87 \cdot 10^{-7}$	$2.77 \cdot 10^{-7}$
90°	$2.88 \cdot 10^{-7}$	$2.88 \cdot 10^{-7}$	$2.77 \cdot 10^{-7}$

TABLE 6.1 – Surface spécifique S_v calculée pour la microstructure sur l'axe de l'écoulement.

Le rapport de contraction de la géométrie étant le même dans tous les cas, la longueur de la zone convergente est d'autant plus élevée que l'angle est petit. La vitesse étant la même ($v_{inlet} = 1.10^{-2} m/s$), le temps mis par la particule pour traverser la zone contractée sera donc plus important dans le convergent à 30 degrés. Pour comparer objectivement les différents cas, nous traçons la déformation subie par la microstructure, définie comme étant le taux d'expansion multiplié par le temps ($\dot{\epsilon} * t$) en fonction de la position dans la géométrie et nous remarquons que la déformation subie par la particule sur l'axe du convergent à 30 degrés est plus importante que dans les autres convergents (figure 6.27).

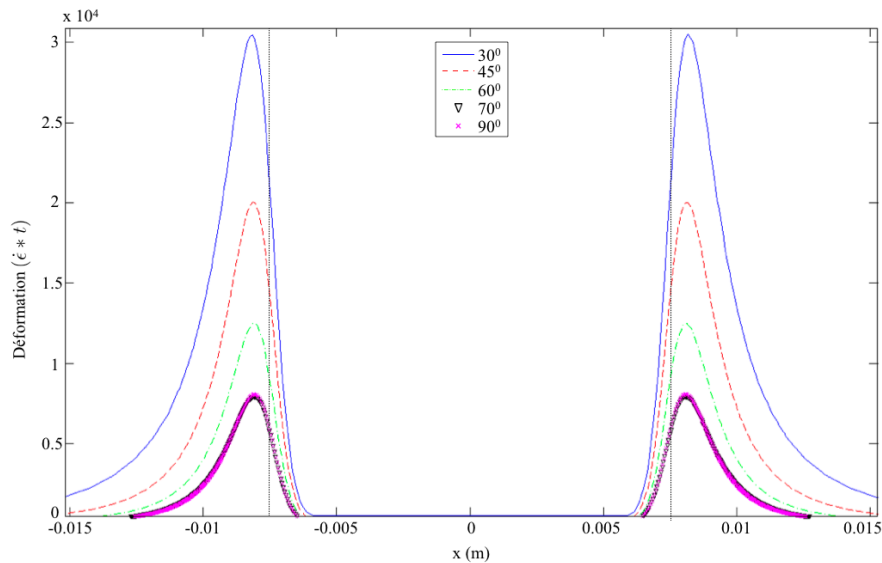


FIGURE 6.27 – Déformations subies par la microstructure dans les différents angles de convergent étudiés ; les barres verticales en $x = -0.0075$ et en $x = 0.0075$ représentent respectivement l'entrée et la sortie du canal.

Quand la particule arrive dans le canal de mélange (zone de cisaillement simple), la déformation sur l'axe est nulle, la surface spécifique S_v n'évolue plus. Dans la zone divergente, l'écoulement est

l'inverse de celui subi dans la zone contractée. La valeur de S_v diminue donc jusqu'à retrouver la valeur qu'elle avait à l'entrée du convergent ($2.77.10^{-7}$).

Capacité de déformation selon l'angle de la géométrie

Pour rendre compte de la capacité de la géométrie à déformer la matière, la moyenne de la surface spécifique de trente particules placées à l'entrée du convergent, sur toute la hauteur du canal, a été calculée. Les résultats obtenus montrent les mêmes conclusions que dans la section précédente. La géométrie créant le plus de déformation de fluide à la sortie de la zone convergente est celle à 30 degrés - puis celle à 45 puis à 60 puis à 90 et enfin à 70 degrés. Les valeurs obtenues (présentées dans le tableau 6.2) suivent donc les courbes de la figure 6.27.

Dans le canal de mélange, la surface spécifique moyenne continue à croître suite au cisaillement subi mais cela reste très faible car la vitesse des particules est importante (ce qui induit un temps passé par la microstructure dans l'écoulement de cisaillement simple très faible).

Angle du convergent	S_{vm} : convergent	S_{vm} : canal	S_{vm} : divergent
30°	$2.39.10^{-7}$	$2.57.10^{-7}$	$2.8.10^{-7}$
45°	$2.34.10^{-7}$	$2.52.10^{-7}$	$2.75.10^{-7}$
60°	$2.29.10^{-7}$	$2.47.10^{-7}$	$2.70.10^{-7}$
70°	$2.24.10^{-7}$	$2.41.10^{-7}$	$2.61.10^{-7}$
90°	$2.25.10^{-7}$	$2.42.10^{-7}$	$2.64.10^{-7}$

TABLE 6.2 – Surface spécifique moyenne S_{vm} calculée pour la microstructure à travers les différents éléments de la géométrie.

Dans la zone divergente, les contraintes en cisaillement subies par les particules proches de l'axe sont faibles et les contraintes en élongation inverses à celles subies dans le convergent. La surface spécifique des particules proches de l'axe tend à revenir à sa valeur initiale ($2.77.10^{-7}$). En proche paroi, le cisaillement est élevé et plus important que l'élongation. Ceci explique qu'en moyenne, la surface spécifique S_v de la microstructure augmente dans le divergent.

Bien que les contraintes soient identiques (mais inversées) dans les zones convergentes / divergentes, le processus n'est pas réversible à cause du canal qui impose une déformation et du cisaillement en proche paroi qui est plus élevé que l'élongation. Néanmoins, l'utilisation de pistons fait repasser la matière à travers ces mêmes zones - à ceci près que le divergent devient le convergent et vice versa - et cette fois, le processus est totalement réversible et les valeurs de S_v obtenues en sortie de divergent sont identiques à celles obtenues à l'aller. Si l'on augmente la vitesse d'entrée, les résultats obtenus sont les mêmes car, même si les contraintes appliquées sont plus élevées, la vitesse de la particule l'est également et le temps mis pour traverser la géométrie est plus faible.

Dans le cas d'un enchaînement de zones convergentes / divergentes, une fois la microstructure dans la chambre de gauche (après le divergent), elle est toujours soumise à un cisaillement (faible).

La surface spécifique continue donc de croître, mais cela reste de manière très faible car le processus est quasiment réversible d'une zone convergente à une zone divergente.

Cette étude montre néanmoins que l'angle des zones convergentes / divergentes n'a pas d'importance fondamentale dans la croissance de la surface spécifique S_v qui reste très proche dans chaque cas. Une variable du problème qu'il est nécessaire de tester est la longueur du canal de mélange. Dans la partie outils (5), nous avons présenté une comparaison entre deux géométries de l'élément mélangeur. On se propose de les utiliser afin de rendre compte de l'importance de la longueur du canal de mélange.

6.2.3 Importance de la longueur du canal

Les deux géométries testées sont celles présentée dans la partie (4) ; Les éléments mélangeurs ont le même angle de 70° pour les zones convergentes / divergentes. La différence entre ces deux éléments se situe au niveau de leur rapport L/D (longueur du canal sur diamètre du canal) : dans le cas de l'élément mélangeur le plus long ($L = 15mm$), $D = 3mm$ ce qui assure un rapport L/D de 5. L'élément mélangeur le plus court présente un rapport L/D de 1.5 ($L = 3mm$, $D = 2mm$). Ces dimensions ont été choisies pour que le rapport D^4/L soit le même dans chaque cas et que la chute de pression soit la même à débit constant pour un fluide newtonien.

La première différence que l'on peut noter est que dans le cas de l'élément le plus court, la longueur du canal est inférieure à un diamètre. La rupture des particules est donc limitée car, on l'a vu dans l'état de l'art, les particules se divisent dans une zone égale à deux ou trois fois le diamètre du canal. La déformation de la microstructure doit par conséquent être moins importante que dans l'autre cas où le canal a une longueur égale à 5 fois le diamètre.

Suivant la même méthode que précédemment, S_v est calculé pour des grilles de points dans la géométrie. Le début d'un cycle de mélange débute par le déplacement du piston de gauche et se termine quand ce piston arrive en butée contre l'élément mélangeur. Nous avons alors calculé $S_{v_{m,g}}$ qui est la moyenne des S_v de chaque particule de la chambre de gauche (particules qui passent par le canal) durant un quart de cycle dans les deux cas.

La comparaison des deux courbes obtenues est effectuée figure 6.28 et confirme une plus grande déformation de la microstructure dans le cas du canal long ce qui tend à prouver l'importance de la longueur du canal pour le développement des instabilités de Rayleigh dans le phénomène de rupture des particules.

L'étude des écoulements de fluides newtoniens dans la géométrie particulière du RMX (convergente / divergente avec et sans utilisation des pistons) a montré qu'à faible nombre de Reynolds, l'écoulement est quasiment réversible et qu'aucun mélange notable n'est créé en un temps raisonnable, que ce soit de façon macroscopique ou microscopique. Pour poursuivre les investigations, il est alors nécessaire de se pencher sur l'étude de fluides plus complexes, à commencer par les fluides rhéofluidifiants.

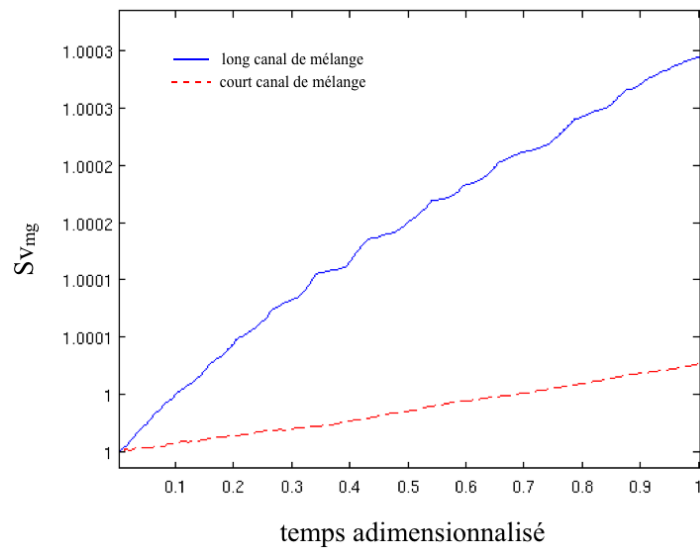


FIGURE 6.28 – Surface spécifique S_v moyenne calculée pour les particules de la chambre de gauche dans les deux cas des géométries à 70° pendant un quart de cycle (le piston de gauche arrive en butée contre l'élément de mélange).

Chapitre 7

Écoulements rhéofluidifiants

Même lors d'un écoulement à faible nombre de Reynolds, les contraintes appliquées peuvent être très importantes selon la viscosité du fluide étudié. Dans le cas de fluides rhéofluidifiants, il est reconnu que l'augmentation des contraintes amène une diminution de la viscosité qui peut être non négligeable. Ce comportement rhéofluidifiant est un cas classique de l'étude d'un écoulement de polymère et présente quelques particularités bien spécifiques pour la géométrie que l'on a étudiée ici.

7.1 Particularités d'un écoulement rhéofluidifiant

Dans les chambres de mélange, la vitesse moyenne (de l'ordre de $v_{pistons} = 0.01m/s$) et les gradients de vitesse restant faibles, la modification de la viscosité est faible. En revanche, dans le canal, les taux de déformation sont plus élevés, notamment au niveau de la paroi. Sur la figure 7.1, le champ des taux de déformation ($\dot{\gamma} = \sqrt{2D : D}$) subis par la matière est représenté. La valeur maximale atteinte est élevée ($\approx 7952s^{-1}$). Ceci est dû à la viscosité élevée ($\mu_0 = 3755Pa.s$) et à la vitesse moyenne qui est plus de 100 fois supérieure à la vitesse de déplacement des pistons.

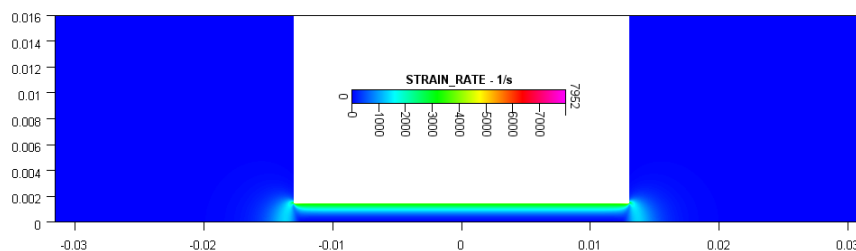


FIGURE 7.1 – Champ des taux de déformation dans la géométrie. Les pistons se déplacent de la gauche vers la droite.

Selon la loi de Carreau utilisée pour décrire les propriétés du fluide, la viscosité - champ présenté figure 7.2 - diminue avec l'augmentation des taux de déformation et atteint sa valeur minimum au ni-

veau de la paroi du canal. Comme la viscosité est plus faible à cet endroit, la vitesse de l'écoulement est plus importante que dans un cas newtonien, à viscosité constante.

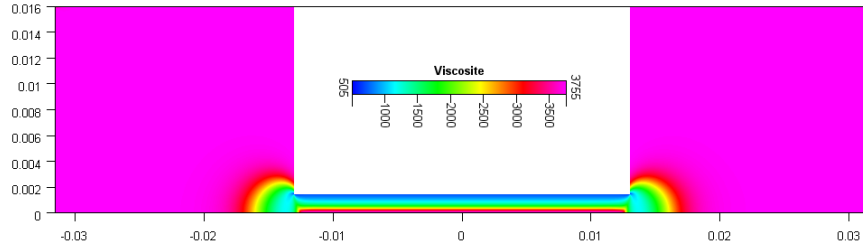


FIGURE 7.2 – Champ de viscosité ($Pa.s$) dans la géométrie. Les pistons se déplacent de la gauche vers la droite.

Sur la figure 7.3(a), le profil de la composante axiale x de la vitesse (u) est comparé en $x = 0$ dans le canal de mélange à celui de l'écoulement de fluide newtonien complètement développé (dans le cas newtonien, le profil correspond à un profil de Poiseuille). Dans le cas rhéofluidifiant, la vitesse maximale est plus faible et le profil indique des vitesses plus élevées en proche paroi. De fait, les taux de déformation - observés figure 7.3(b) - sont plus importants en proche paroi dans le cas où la viscosité n'est pas constante.

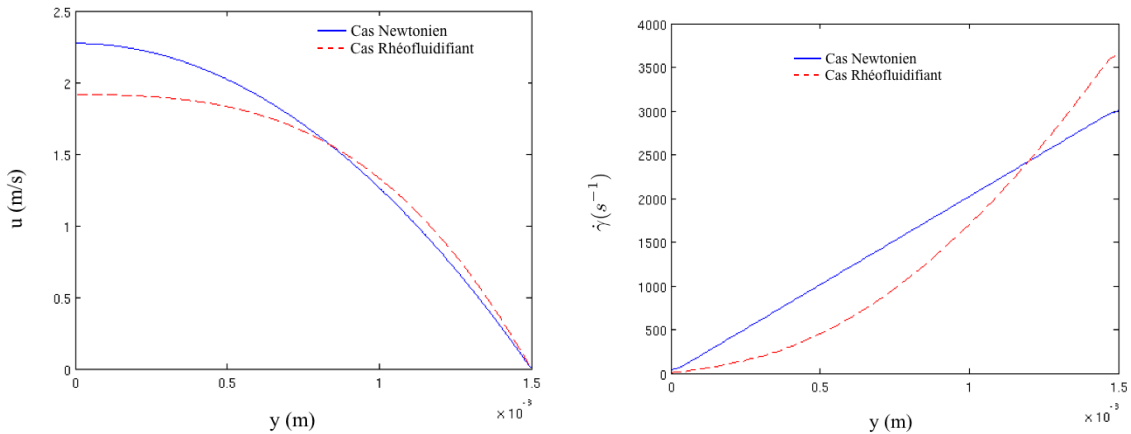


FIGURE 7.3 – (a) Comparaison des profils de vitesse dans le cas newtonien et dans le cas rhéofluidifiant - (b) Comparaison des profils des taux de déformation dans le cas newtonien et dans le cas rhéofluidifiant.

Une différence sur les profils de vitesse est également visible dans les zones convergentes / divergentes de la géométrie (en $x = -0.0145m$ et $x = 0.0145m$). A la paroi des chambres de mélange - à l'endroit où se situe la recirculation de Moffat - la composante axiale u de la vitesse est plus élevée dans le cas rhéofluidifiant comme le montre le zoom effectué sur la figure 7.4.b (la paroi se situe en

$y = 0.016m$). La composante radiale v de la vitesse est quant à elle plus faible (figure 7.5.b). Ceci a pour effet une diminution de la taille des recirculations (qui atteint un maximum adimensionné de 0.19 dans le cas newtonien et de 0.16 dans ce cas rhéofluidifiant).

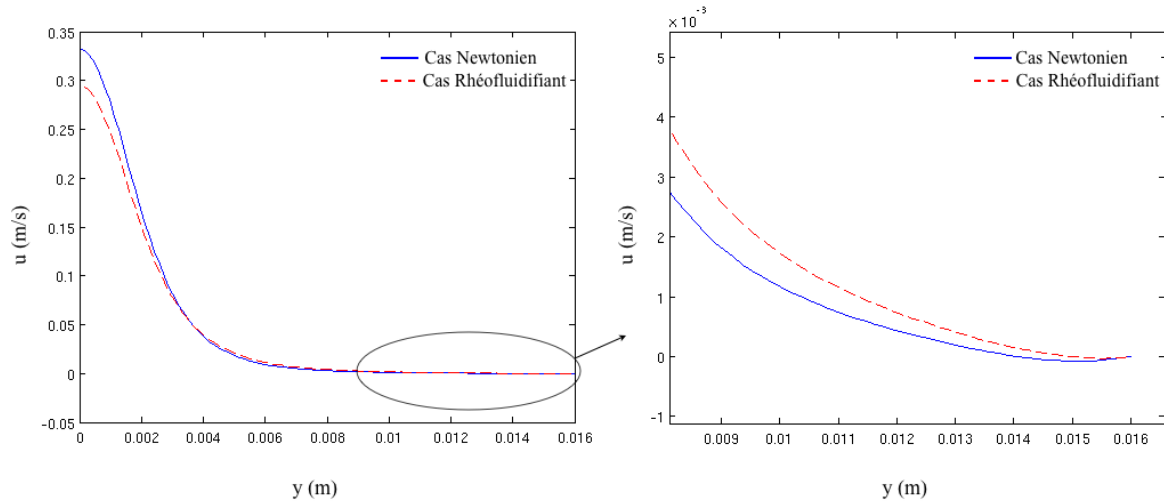


FIGURE 7.4 – Comparaison du profil de la composante u de la vitesse dans les cas newtonien et rhéofluidifiant dans la zone convergente ($x = -0.0145m$).

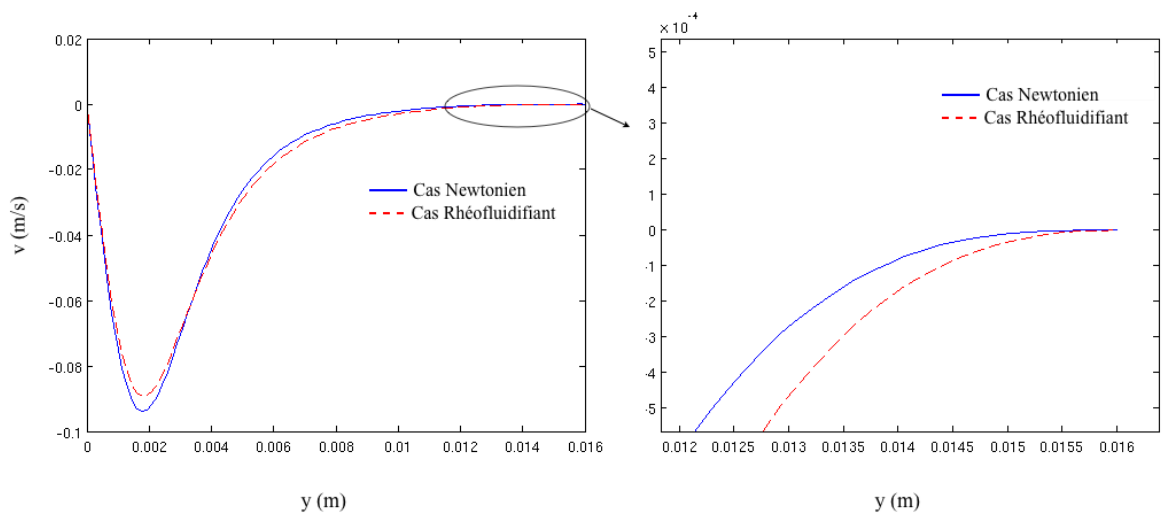


FIGURE 7.5 – Comparaison du profil de la composante v de la vitesse dans les cas newtonien et rhéofluidifiant dans la zone convergente ($x = -0.0145m$).

Néanmoins, l'évolution de la taille figure 7.6(a) et l'évolution de l'intensité figure 7.6(b) des recirculations durant un cycle est semblable au cas newtonien : le comportement des recirculations est

identique à l'aller et au retour des pistons.

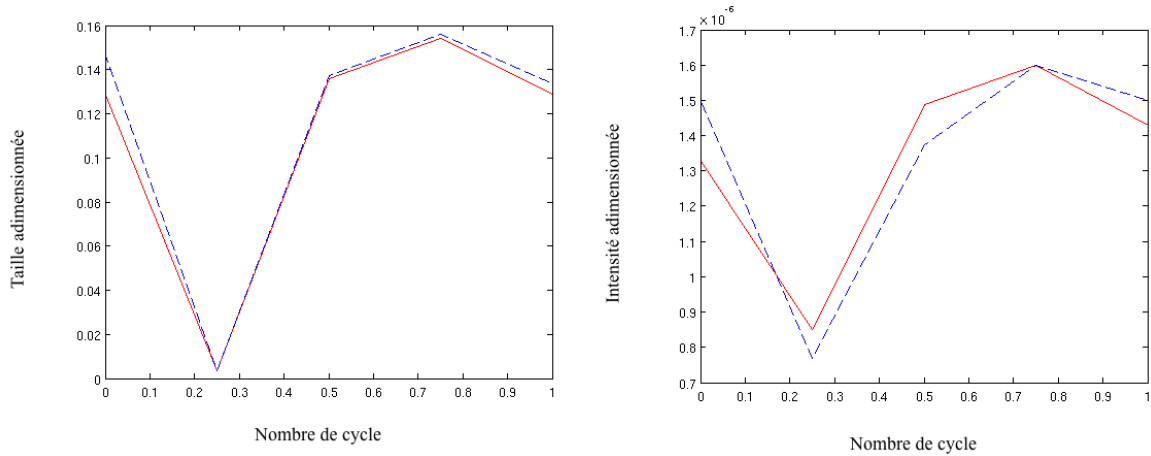


FIGURE 7.6 – (a) Superposition de l'évolution de la taille adimensionnée des recirculations (chambre de gauche : courbe rouge pleine ; chambre de droite : courbe bleue pointillée) - (b) Superposition de l'évolution de l'intensité adimensionnée des recirculations (chambre de gauche : courbe rouge pleine ; chambre de droite : courbe bleue pointillée).

Pour finir, on note une différence dans les taux de déformation en entrée ($x = -0.013m$) et en sortie ($x = 0.013m$) de canal de mélange. On se place ici, par exemple, à la fin d'un cycle aller-retour des pistons. La figure 7.7 compare la composante radiale v de la vitesse qui se révèle être plus importante en proche paroi à l'entrée qu'à la sortie du canal. Ceci a pour conséquence une modification du profil de la composante axiale u de la vitesse - présenté figure 7.8 - notamment sur l'axe de l'écoulement, qui est légèrement plus importante à la sortie.

En traçant du/dx figure 7.9, on conclut que ces petites différences dans les profils de vitesse sont à l'origine de taux d'élongation plus faibles en sortie de canal, sur l'axe.

7.2 Etude macrostructurale de l'écoulement

On a vu que la modification des profils de vitesse influe légèrement sur les recirculations de Moffat dans les coins, à la fois en terme de taille et d'intensité. Néanmoins, son effet sur la brisure de réversibilité et sur le mélange reste identique au cas newtonien. Les deux méthodes de quantification de la déformation du fluide mises en oeuvre dans cette étude montrent, qu'après trois cycles, la longueur d'étirement atteint une valeur moyenne de $1.9 \cdot 10^{-3}m$ (un peu plus élevée que dans le cas newtonien, mais très faible tout de même) et les exposants de Lyapunov maxima (moyennés dans chaque chambre) ne dépassent pas $5.2 \cdot 10^{-3}$.

Bien que les valeurs obtenues soient plus importantes que dans le cas d'écoulements newtoniens, la conclusion reste pourtant la même : un temps très long est nécessaire pour obtenir un mélange,

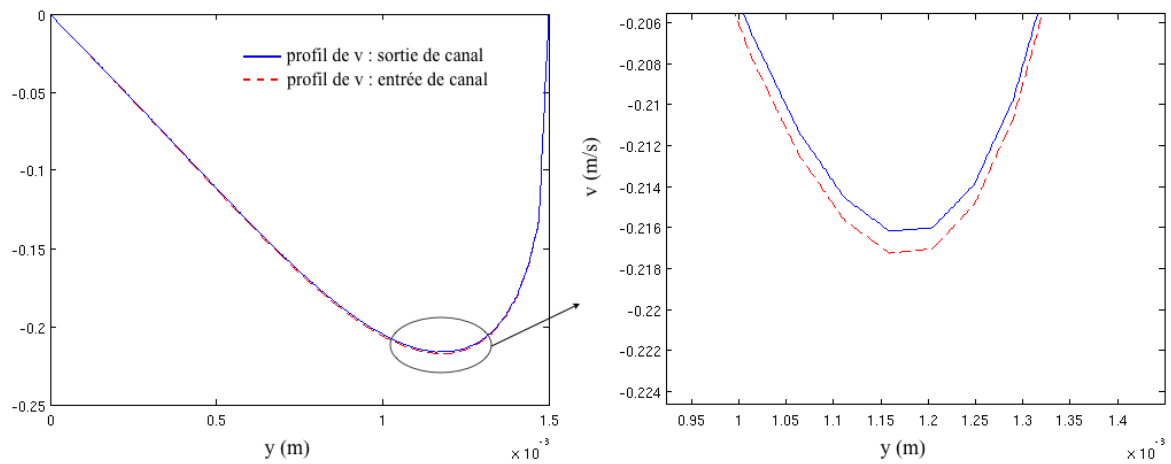


FIGURE 7.7 – Comparaison du profil de la composante v de la vitesse dans le cas rhéofluidifiant à l'entrée et à la sortie du canal de mélange (en $x = -0.013m$ et $x = 0.013m$) (en sortie de canal, pour cette comparaison, $v = -v$).

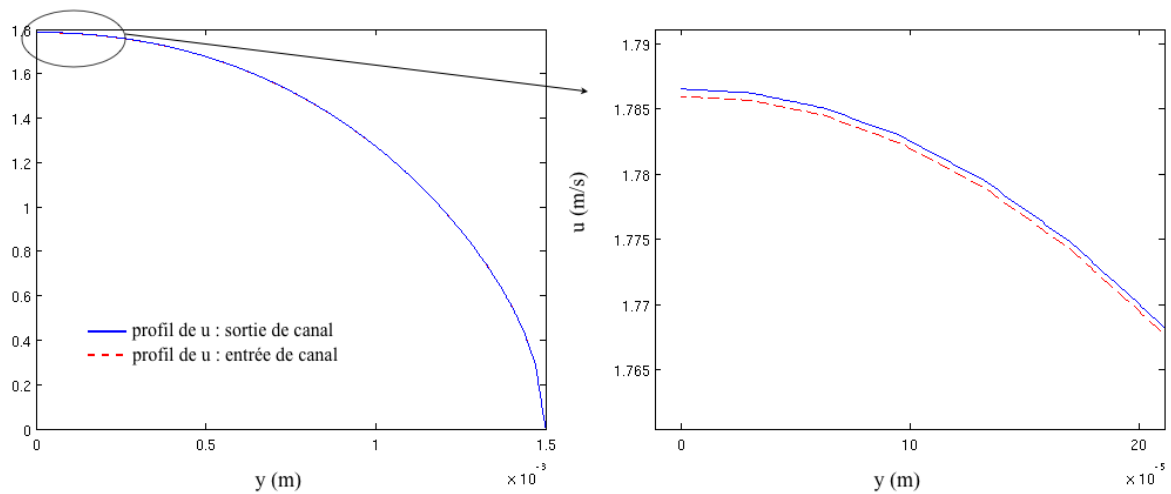


FIGURE 7.8 – Comparaison du profil de la composante u de la vitesse dans le cas rhéofluidifiant à l'entrée et à la sortie du canal de mélange (en $x = -0.013m$ et $x = 0.013m$).

ces valeurs restant très faibles. En traçant le champ - figure 7.10 - des exposants de Lyapunov en chaque point, nous pouvons visualiser les zones où la déformation de la matière est la plus effective : au niveau de l'entrée et de la sortie du canal mais également dans les coins des zones convergentes / divergentes).

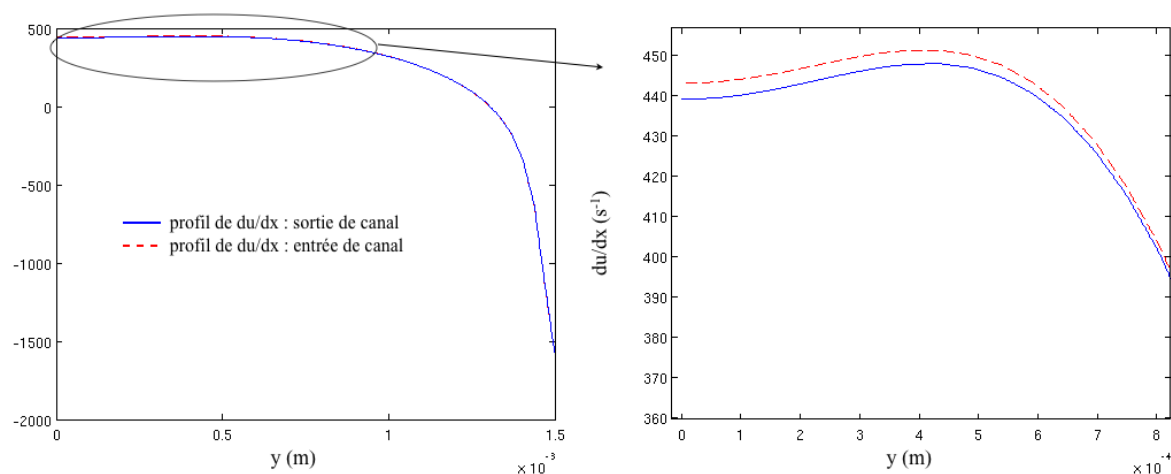


FIGURE 7.9 – Comparaison du profil de la composante du/dx de la vitesse dans le cas rhéofluidifiant à l'entrée et à la sortie du canal de mélange (en $x = -0.013m$ et $x = 0.013m$) (en sortie de canal, pour cette comparaison, $du/dx = -du/dx$).

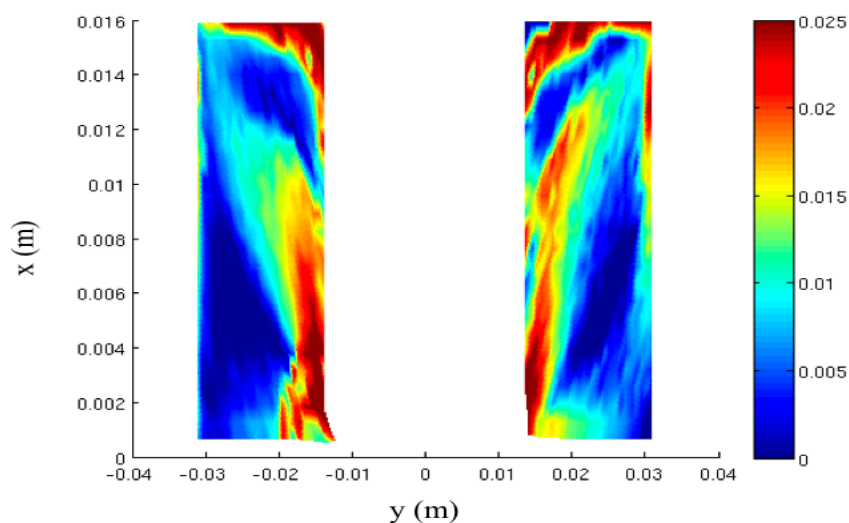


FIGURE 7.10 – Champ des exposants de Lyapunov : visualisation des zones de déformation.

7.3 Etude microstructurale de l'écoulement rhéofluidifiant

7.3.1 Etude sur trois cycles de mélange

De la même façon que dans le cas newtonien, l'évolution de la microstructure est suivie pour les particules sans masse placées au sein de la géométrie. Sur la figure 7.11, il apparaît que la surface spécifique moyenne de la microstructure croît de manière régulière au cours du temps, comme c'est le cas pour un écoulement newtonien. Cette croissance semble légèrement plus élevée (S_{vm}

atteint 1.0004 dans l'écoulement newtonien et 1.0012 ici) et suit la même tendance que la longueur d'étirement ou encore que les exposants de Lyapunov qui sont plus élevés dans le cas rhéofluidifiant. Les divergences observées dans la trajectographie des particules sont à imputer au terme inertiel des équations de Navier-Stokes. La modification du profil des vitesses due à la dépendance aux taux de déformation de la viscosité accentue ce phénomène. La surface spécifique ne subissant pas exactement les mêmes gradients de vitesse à l'aller et au retour (divergence des trajectoires), elle croît.

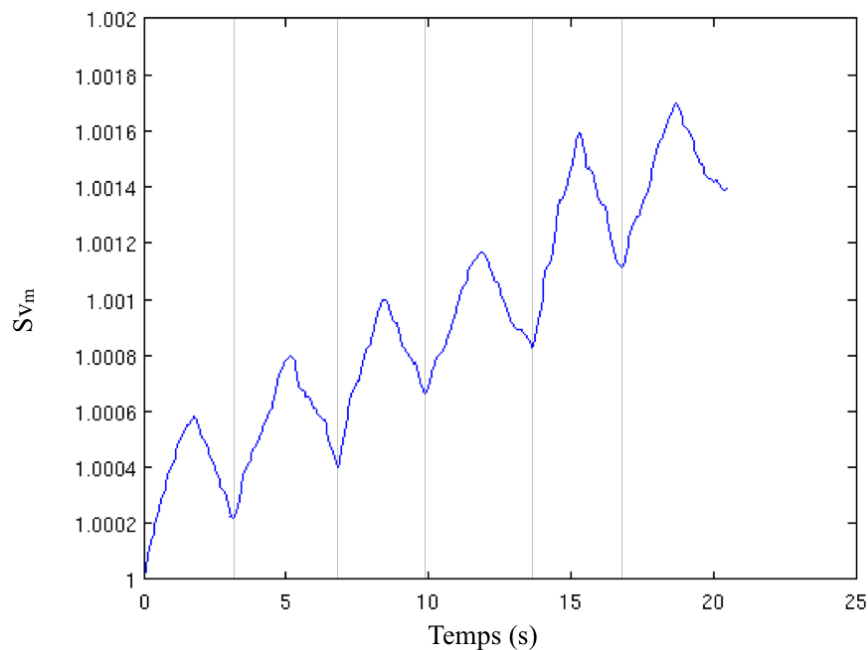


FIGURE 7.11 – Evolution de la surface spécifique moyenne des S_v (S_{vm}) dans la géométrie : les barres verticales représentent la fin d'un aller-retour, quand les pistons retrouvent leur état initial.

En observant l'évolution de l'aire d'interface moyenne S_{vm} dans chaque chambre figure 7.12, nous remarquons que lors du premier quart de cycle ($t = 0$ à $t = 1.75s$: le piston de gauche arrive en butée) la déformation des points de la chambre de gauche est maximale vu qu'ils passent à travers le canal où les contraintes sont les plus importantes.

A la fin du premier demi-cycle ($t = 3.5s$), S_{vm} est supérieure à 1 : le processus dans la chambre de gauche n'est donc pas réversible contrairement au processus de la chambre de droite qui, malgré les légères déformations subies, est réversible et fait tendre S_{vm} vers 1.

Pendant la seconde partie du cycle ($t = 3.5s$ à $t = 7s$), les points de la chambre de gauche sont soumis aux faibles déformations de leur chambre. L'aire spécifique croît légèrement puis reviens à sa valeur du demi-cycle. Les points de la chambre de droite passent par le canal, sont fortement déformés et S_{vm} croît jusqu'à atteindre 1.00045 à la fin du premier cycle.

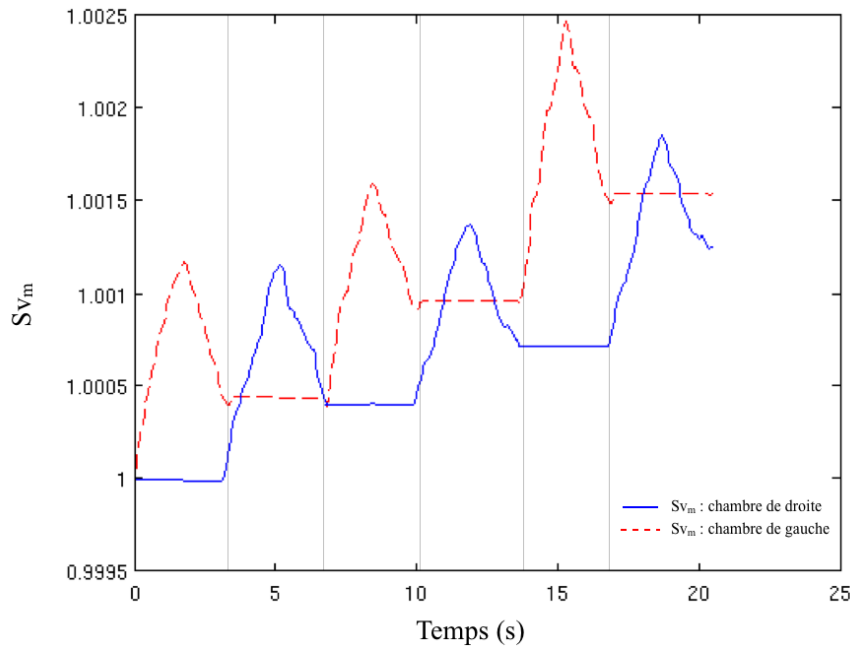


FIGURE 7.12 – Evolution de la microstructure pour les points de chaque chambre : les barres verticales représentent la fin d'un aller-retour, quand les pistons retrouvent leur état initial.

Les barres verticales des figures 7.11 et 7.12 représentent les moments où les pistons sont dans leur position initiale, à chaque fin de demi-cycle. C'est précisément à ces moments que l'on observe que la microstructure atteint une valeur plus élevée qu'au demi-cycle précédent. La figure 7.12 nous apprend que cette irréversibilité se crée à chaque fois que les points traversent les zones de hauts taux de déformation, dans le canal.

De plus, les modifications des profils de vitesse sont les plus notables à ce niveau. Les divergences de trajectoire ont donc majoritairement lieu à ces endroits. La différence avec l'écoulement newtonien est que, comme on la vu précédemment, il y a un écart dans les taux de déformation entre les zones en contraction et en expansion. Ce phénomène accentue la légère irréversibilité qui existe.

7.3.2 Comportement de la microstructure selon l'angle de l'écoulement (domaine ouvert)

Comme dans le cas newtonien précédent, la matière située sur l'axe de l'écoulement est seulement déformée dans les zones convergente / divergente, quel que soit l'angle de la géométrie étudiée (et non pas dans le canal de mélange). Pour la microstructure en dehors de l'axe, le comportement est également le même, à savoir une augmentation de la surface spécifique moyenne dans la zone convergente dans le canal et dans la zone divergente. Dans le tableau 7.1, l'histoire de l'évolution de la microstructure est résumé pour un passage dans les zones convergente / canal de mélange / divergente ; la géométrie permettant une déformation optimale est celle à 30 degrés (puis 45, 60, 90 et 70 degrés). Si l'écoulement est inversé, le processus est également totalement réversible. De plus,

aucune différence notable ne permet de conclure sur l'efficacité de l'un ou l'autre angle.

Angle du convergent	S_{vm} : convergent	S_{vm} : canal	S_{vm} : divergent
30°	$2.36.10^{-7}$	$2.48.10^{-7}$	$2.66.10^{-7}$
45°	$2.31.10^{-7}$	$2.43.10^{-7}$	$2.60.10^{-7}$
60°	$2.26.10^{-7}$	$2.38.10^{-7}$	$2.56.10^{-7}$
70°	$2.22.10^{-7}$	$2.33.10^{-7}$	$2.48.10^{-7}$
90°	$2.23.10^{-7}$	$2.35.10^{-7}$	$2.53.10^{-7}$

TABLE 7.1 – Surface spécifique moyenne S_{vm} calculée pour la microstructure dans le cas rhéofluidifiant.

Les conclusions que l'on peut tirer de ces études sont que, comme dans le cas newtonien précédent, un temps très important serait nécessaire à l'obtention d'une distribution efficace même si les gradients de viscosité accentuent les divergences de trajectoires des particules et l'évolution de la microstructure.

Un mécanisme important - que l'on a pourtant négligé jusqu'à présent - est l'élévation de la température dans le cas d'études sur des fluides de haute viscosité comme peuvent l'être la plupart des polymères.

Chapitre 8

Écoulements newtoniens anisothermes

Dans les cas newtoniens et rhéofluidifiants isothermes précédents, nous avons vu que des recirculations étaient présentes dans les coins amont et aval des chambres de mélange (en amont du convergent et en aval du divergent) mais que celles-ci avaient un effet négligeable sur la brisure de réversibilité, le fluide étant déformé dans un sens à l'aller et en sens contraire au retour. Néanmoins, un aspect important des écoulements a été négligé jusqu'ici. En effet, l'élévation de la température (résultant de l'écoulement) a jusqu'alors été négligée. Le dispositif de mélange étudié ici étant avant tout dédié au mélange de polymères de haute viscosité, il est donc nécessaire de prendre en compte la dissipation visqueuse.

8.1 Etude macrostructurale de l'écoulement

Quand le fluide passe à travers le canal de l'élément de mélange, il subit de fortes déformations dues aux gradients de vitesse élevés (rapport de contraction de l'ordre de 10). Les taux de déformation échauffent la matière, notamment au niveau de la paroi du canal, là où ils sont les plus importants.

Cette élévation de température va alors entraîner une diminution de la viscosité (d'autant plus forte que le fluide considéré sera thermodépendant). Numériquement, ce comportement est modélisé par la loi d'Arrhenius présentée dans la partie outils (5). Le fluide étant en mouvement, cette élévation de la température est convectée dans la chambre aval de l'écoulement comme on peut le voir figure 8.1.

L'influence de cette élévation de température sur le champ de viscosité est présentée figure 8.2 où une diminution de celle-ci est observée dans la chambre aval de l'écoulement.

Cette très forte diminution de la viscosité va avoir deux conséquences. La première va être une modification significative du profil de vitesse dans le canal (accélération à la paroi) qui, selon les simulations effectuées, va induire - comme dans le cas rhéofluidifiant précédent - une diminution de la taille de la recirculation en amont du convergent. Pour des fluides très visqueux, on a remarqué que l'augmentation de température conduit à une forte diminution de la viscosité en proche paroi - donc une accélération non négligeable du fluide à cet endroit - qui peut conduire à la disparition totale de

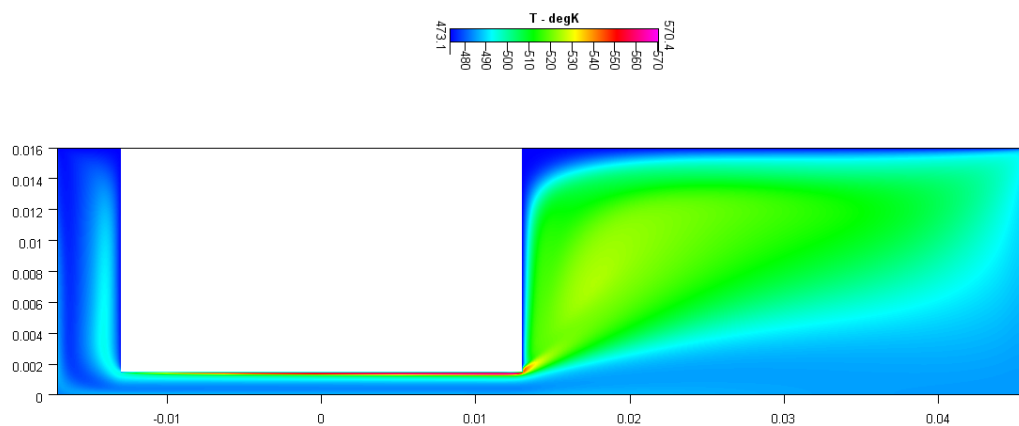


FIGURE 8.1 – Profil d'élévation de la température dans la géométrie : les pistons se déplacent de la gauche vers la droite.

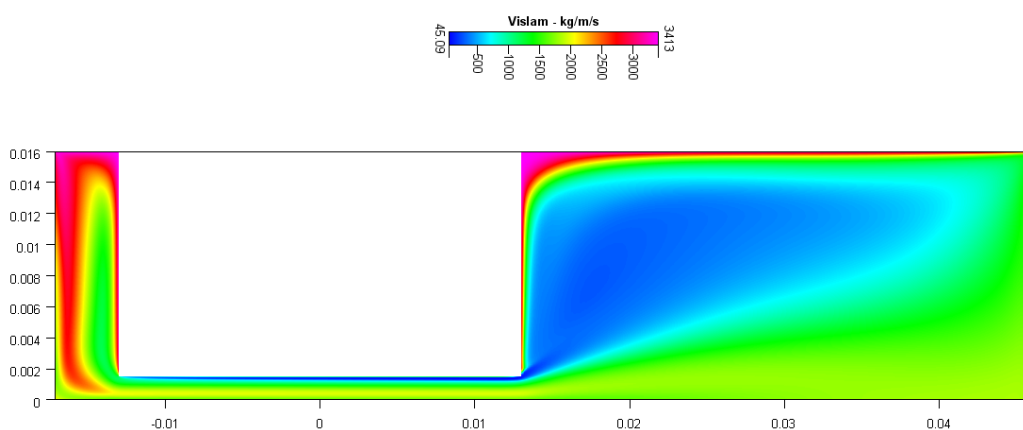


FIGURE 8.2 – Modification de la viscosité due à l'accroissement de la température : les pistons se déplacent de la gauche vers la droite.

la recirculation de Moffat dans la chambre de mélange amont.

La seconde conséquence est que, contrairement au cas des écoulements isothermes de fluides rhéofluidifiants, pour lesquels la diminution de la viscosité restait localisée à l'endroit même où s'exerçaient les fortes contraintes (c'est-à-dire au voisinage de la paroi du canal de mélange), l'élévation de température va ici être convectée par l'écoulement, entraînant une diminution de la viscosité au-delà du canal, dans la chambre de mélange aval. Par exemple, pour un déplacement des pistons à une vitesse de $1 \cdot 10^{-2} m/s$ et un fluide de viscosité de l'ordre de $3000 Pa \cdot s$ (cas présenté ici), l'élévation locale de température peut atteindre 100° (en proche paroi, en sortie de canal). Alors que dans le cas d'écoulements rhéofluidifiants isothermes la viscosité était quasi uniforme dans les chambres, la loi d'Arrhenius va induire des gradients de viscosité importants dans la chambre de mélange aval.

Ces gradients de viscosité sont à l'origine de gradients de vitesse en sortie de canal qui vont avoir tendance à augmenter la taille des recirculations de Moffat dans la chambre aval, comme on peut le voir sur la figure 8.3. La valeur obtenue pour la taille adimensionnée de cette recirculation est de 0.47 (dans les mêmes conditions, l'écoulement isotherme d'un fluide newtonien présente une longueur de rattachement adimensionnée de 0.19, identique dans la chambre amont et dans la chambre aval).

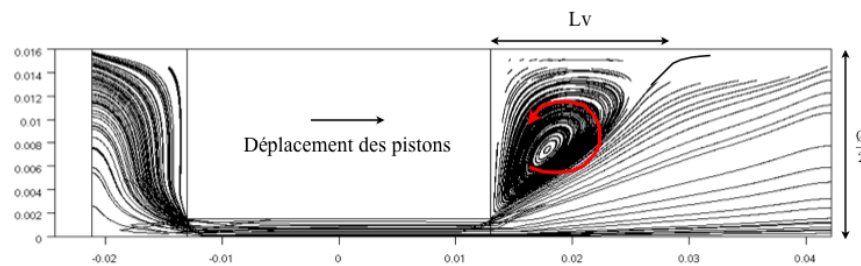


FIGURE 8.3 – Visualisation (à l'aide des lignes de courant) de la recirculation créée à l'aller dans la chambre aval de l'écoulement (ici de fluide newtonien). En raison des effets thermiques, la recirculation de Moffat amont a disparu. La flèche rouge indique le sens de rotation dans la recirculation.

Lors du mouvement retour des pistons (de la droite vers la gauche), l'accroissement de température au sein du canal est à présent convecté dans la chambre de gauche (devenue la chambre aval de l'écoulement). La recirculation développée lors du mouvement aller dans la chambre aval (de droite) diminue en taille et en intensité au fur et à mesure que le piston se déplace ; dans le même temps, une recirculation de taille et d'intensité non négligeable naît dans la chambre aval (de gauche). La figure 8.4.a. montre les recirculations présentes dans la géométrie au temps t . Dans la chambre de droite, la taille de la recirculation diminue (0.31 au temps $t = 15.64s - 1.375$ cycles - sur la figure 8.4(a) et 0.28 au temps $t + 100 * dt = 15.89s - 1.48$ cycles - sur la figure 8.4(b)) jusqu'à disparaître lorsque le piston atteint la position $x = 0.0225m$ (qui représente les trois-quarts de sa course).

Afin d'expliquer ce phénomène, on a tracé figure 8.5 et figure 8.6, le champ de température (pour une visualisation plus nette, on a redimensionné l'échelle de température de $500K$ à $540K$). Sur les images, les contours noirs représentent trois isovaleurs de la température ($540 - 522.5$ et $500K$) que l'on utilise pour délimiter les zones de hautes températures.

On a vu figure 8.3 et figure 8.4 une diminution de la taille de la recirculation. Le fait de tracer les champs de température nous montre que la taille des zones des hautes températures ($> 500^\circ K$) - donc les zones où la modification de la viscosité est la plus importante - diminue au cours du temps. Le fluide chauffé lors du déplacement aller des pistons est repoussé à travers le canal de mélange lors du retour des pistons. Ce que l'on peut montrer également est que, lorsque les pistons se déplacent vers l'élément mélangeur, le fluide chaud de la chambre amont est compressé contre celui-ci et les différences de température dans la chambre disparaissent peu à peu. Dans le même temps, dans la chambre aval de l'écoulement, le fluide convecté s'échauffe fortement et progressivement les gra-

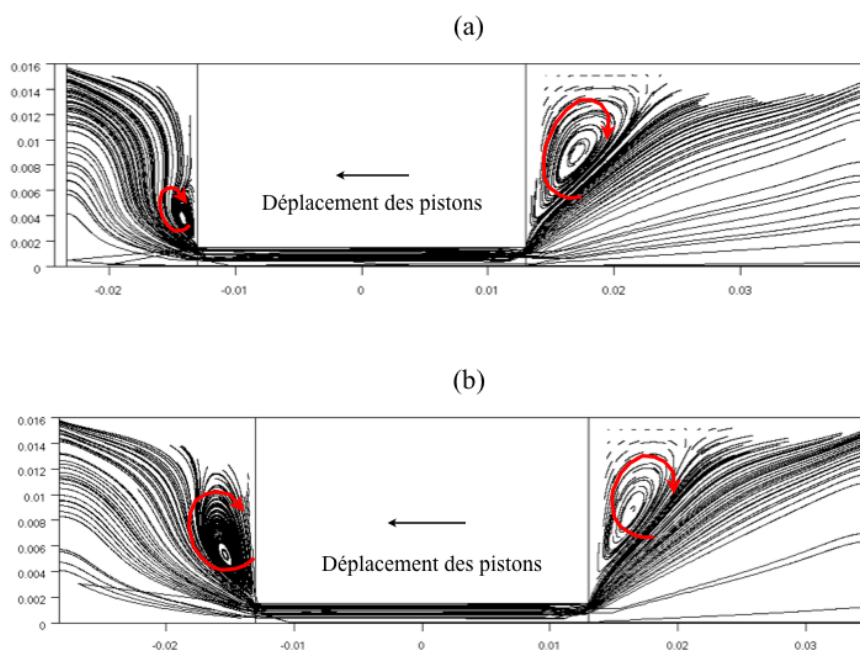


FIGURE 8.4 – Visualisation (à l'aide des lignes de courant) des recirculations lors du mouvement retour des pistons. Les flèches rouges indiquent le sens de rotation dans les recirculations. (a) $t = 15.64s$ (b) $t = 15.89s$.

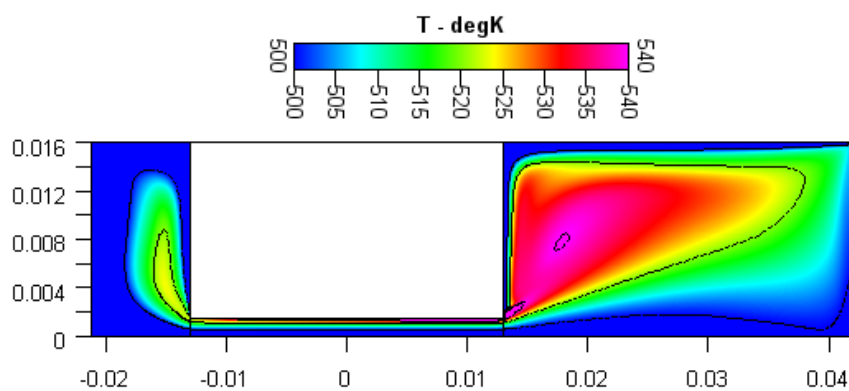


FIGURE 8.5 – Visualisation du champ de température lors du mouvement aller des pistons.

dients de température deviennent importants : la taille et l'intensité de la recirculation croissent.

Figure 8.7 le piston de droite arrive aux trois-quarts de sa course et on remarque que les différences de température dans la chambre amont (de droite) n'étant plus si importantes, la recirculation disparaît.

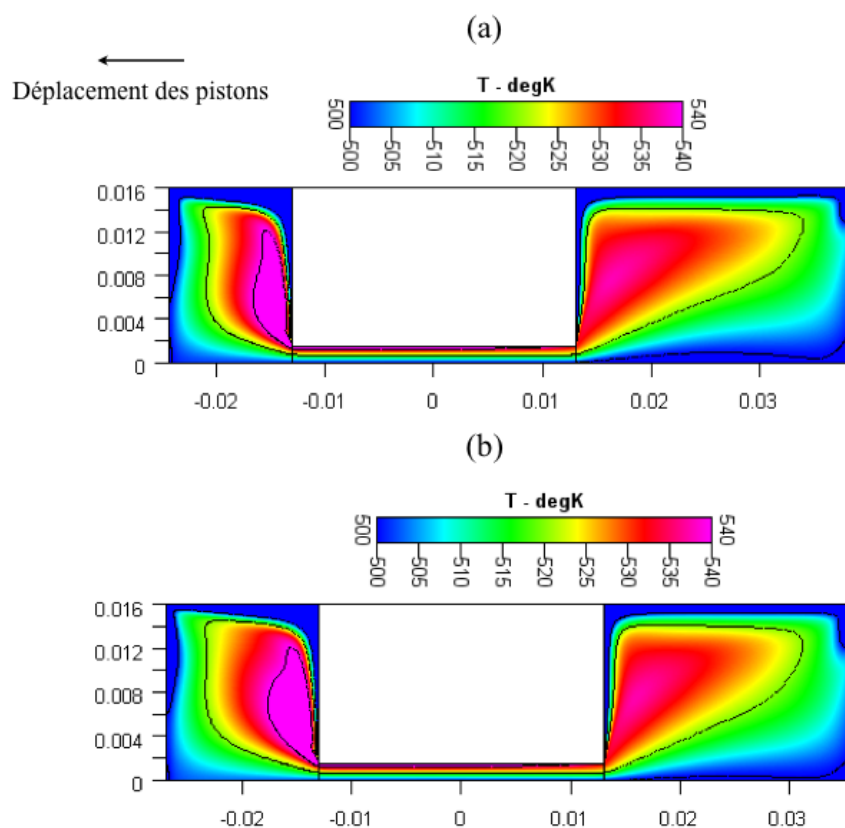


FIGURE 8.6 – Visualisation du champ de température lors du mouvement retour des pistons. (a) $t = 15.64s$ (b) $t = 15.89s$

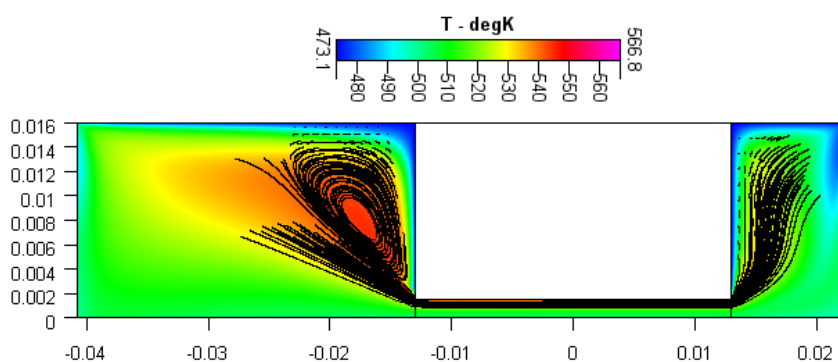


FIGURE 8.7 – Visualisation du champ de température et de la recirculation (lignes de courant) lors du mouvement retour des pistons. Les pistons sont aux trois-quarts de leur course.

8.2 Evolution de la température et des recirculations

Contrairement aux cas isothermes, les recirculations amont et aval ne sont pas identiques (en terme de taille et d'intensité). En étudiant l'évolution de la température dans la géométrie, nous pou-

vons remarquer que la température moyenne dans la géométrie - représentée figure 8.8 - augmente au cours du temps. Les gradients de vitesse respectifs créés sont plus importants, ce qui agit directement sur la taille (adimensionnée par le diamètre de la chambre) des recirculations qui croît au cours du temps. Ce phénomène est présenté figure 8.9 où l'évolution de la taille de la recirculation pour chaque chambre est tracée. L'augmentation de la taille induit une diminution de l'intensité de la recirculation (figure 8.10) et une brisure non négligeable de la réversibilité de l'écoulement.

Le mélange - comme nous pouvons le voir sur la figure 8.11 après trois allers / retours - est important et un nombre significatif de points de la chambre de gauche se retrouve dans la chambre de droite (et vice versa).

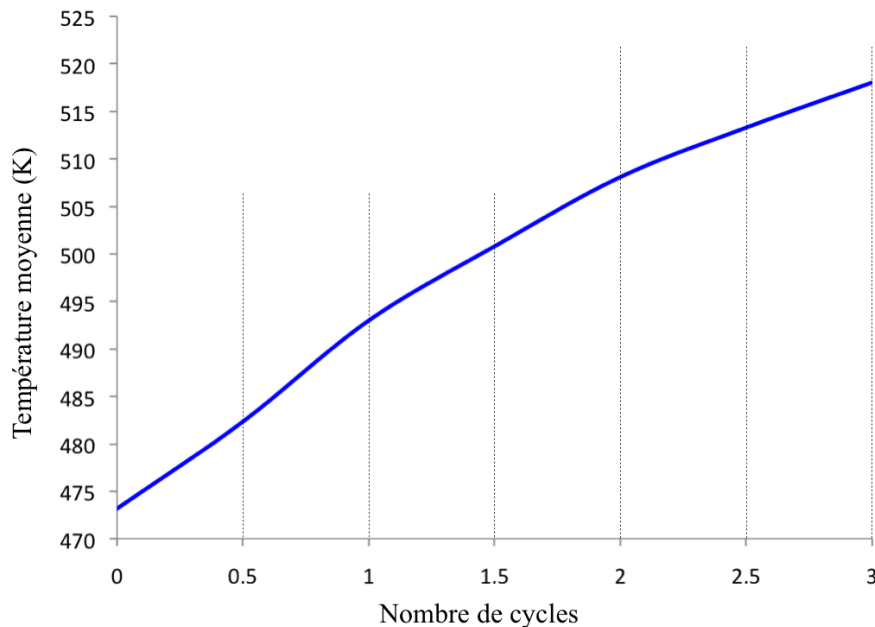


FIGURE 8.8 – Evolution de la température moyenne dans la géométrie pour trois cycles des pistons. Les barres verticales représentent les demi-cycles (fin d'un aller-retour).

8.3 Quantification de l'irréversibilité

Cette évolution de la température - et son influence sur la taille des recirculations au cours du temps - a une influence directe sur le mélange. En effet, en suivant l'évolution temporelle de la distance caractéristique des particules entre elles, nous remarquons qu'elle croît fortement pour atteindre $9.5 \cdot 10^{-3} m$. De la même façon, les exposants de Lyapunov moyens croissent au cours du temps pour tendre vers une valeur de $1.7 \cdot 10^{-2}$ après trois cycles des pistons : la divergence des trajectoires devient non négligeable.

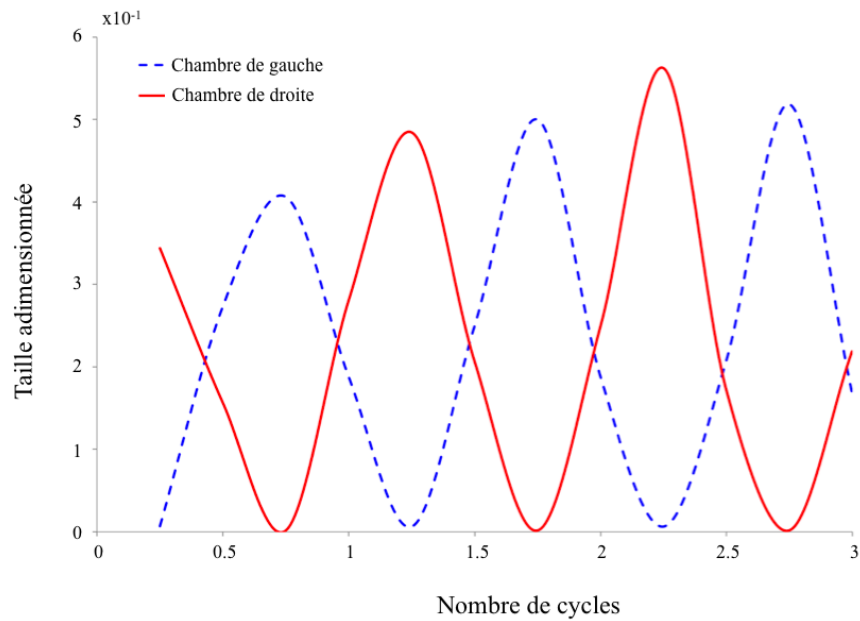


FIGURE 8.9 – Evolution de la taille adimensionnée des recirculations dans les chambres de mélange sur trois cycles des pistons.

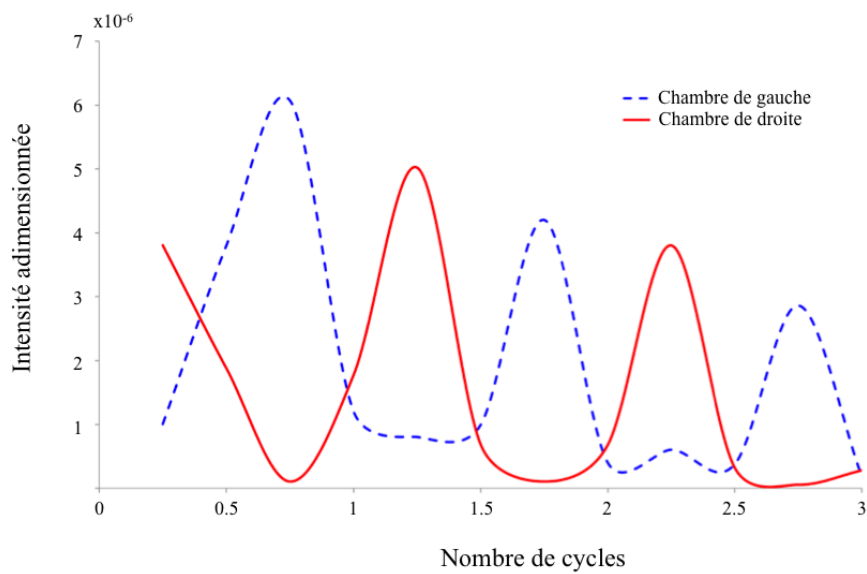


FIGURE 8.10 – Evolution de l'intensité adimensionnée des recirculations dans les chambres de mélange sur trois cycles des pistons.

Le champ des déformations est représenté sur la figure 8.12 après trois cycles (les pistons étant revenus dans leur position de départ). Cette figure montre clairement la présence d'un mélange de

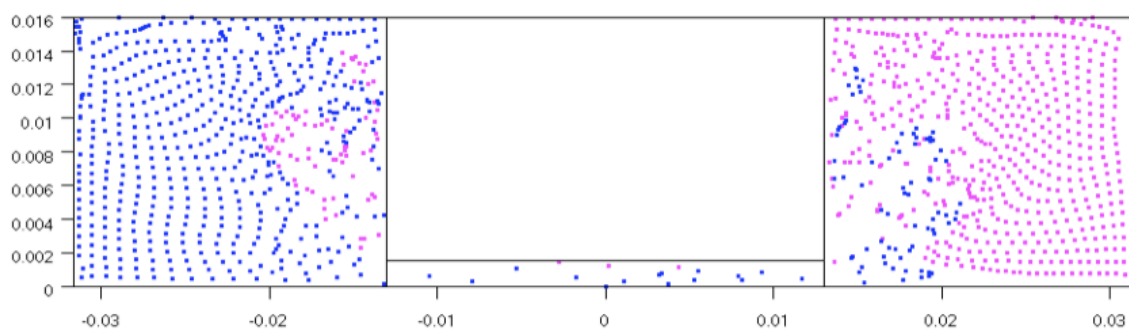


FIGURE 8.11 – Etat des grilles de points après trois allers/retours. On constate un léger mélange entre les fluides contenus initialement dans les chambres de gauche et de droite

fluide au niveau de l'entrée et de la sortie du canal de mélange (zones de convergence et de divergence). Il est à noter qu'au niveau des pistons, l'élévation de température est quasi nulle après trois cycles des pistons : il s'agit donc d'une zone morte en terme de mélange.

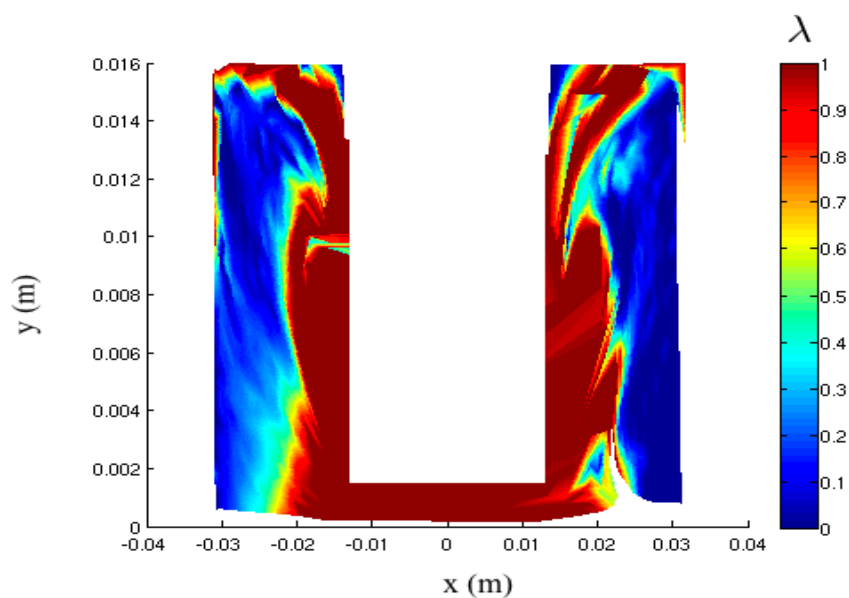


FIGURE 8.12 – Répartition spatiale de l'exposant de Lyapunov instantané (λ) après trois cycles des pistons. Pour plus de clarté, seules les valeurs inférieures à l'unité sont représentées ; le rayon des pistons est de $0.016m$ et celui du canal est de $0.0015m$.

8.4 Etude microstructurale de l'écoulement anisotherme

8.4.1 Etude sur trois cycles de mélange

Lors de ces trois cycles, la microstructure se déforme de manière importante, à l'image de ce qui a été vu de façon macroscopique. La surface spécifique moyenne S_{vm} - représentée figure 9.12 - de toutes les particules de la microstructure atteint 1.0031 au premier cycle, 1.0045 au deuxième et 1.0062 à la fin du troisième cycle, ce qui semble plus significatif que les cas précédents. Il est nécessaire de rappeler que, pour des raisons de stabilité de calcul, les gradients de vitesse sont divisés par 1000.

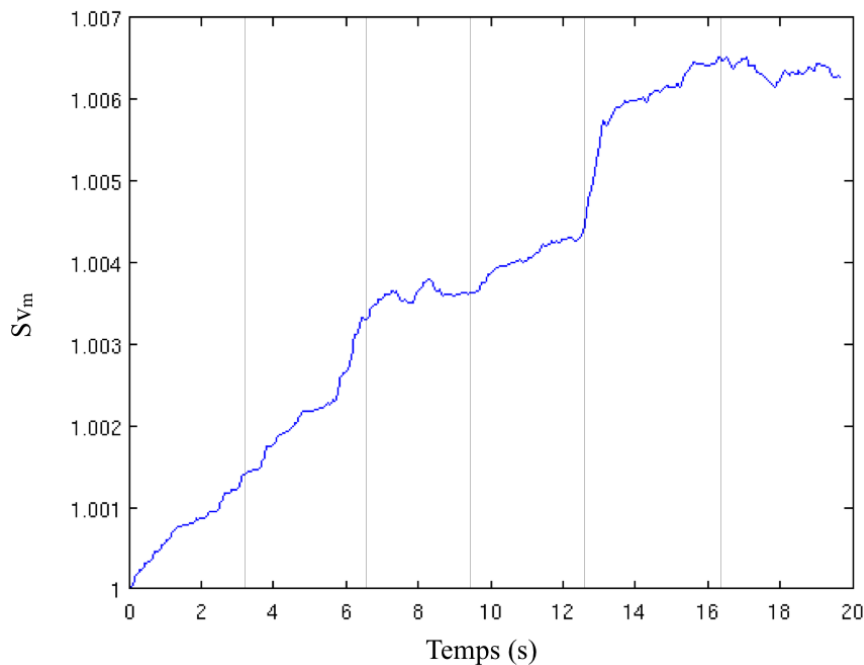


FIGURE 8.13 – Evolution de la surface spécifique moyenne dans la géométrie pour trois cycles des pistons.

A la fin des trois cycles, la microstructure proche du canal de mélange est déformée tandis que proche des pistons, les points ayant retrouvé leur position initiale retrouvent leur forme initiale. Le champ instantané de S_v tracé figure 8.14 - qui représente le champ des déformations - confirme le champ des exposants de Lyapunov et confirme que les déformations les plus importantes sont visibles proche du canal de mélange et qu'au niveau des pistons, le mélange est nul après trois cycles des pistons.

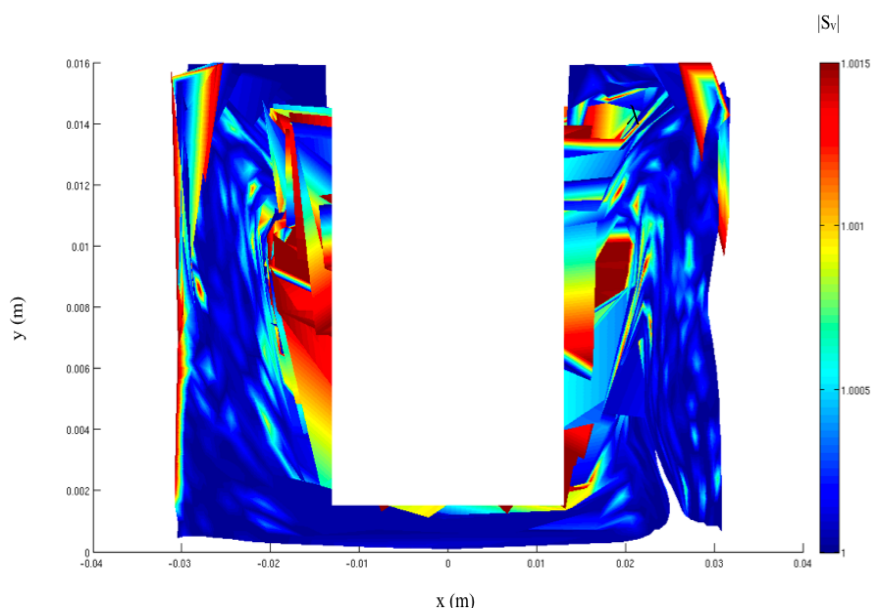


FIGURE 8.14 – Répartition spatiale de la norme du tenseur d'aire instantané après trois cycles des pistons.

8.4.2 Comportement de la microstructure selon l'angle de l'écoulement (domaine ouvert)

De la même façon que dans les cas précédents, nous avons cherché à déterminer l'angle optimal pour la déformation de la microstructure. Les conclusions présentées dans le tableau 8.1 montrent que dans le convergent, c'est pour un angle à 30° que la microstructure est la plus déformée. Plus l'angle augmente, moins la microstructure est déformée.

Une différence importante est visible à la sortie du divergent. On remarque notamment que l'angle de 45° maximise la déformation de la microstructure. Pour comprendre ce phénomène, on trace les profils de vitesse en sortie de canal figure 8.15.

Dans les géométries à 70 et 90 degrés, la vitesse sur l'axe - et plus généralement la vitesse dans la zone où l'élongation est prépondérante - est importante. Dans les cas inférieurs à 70° , on remarque une nette différence au niveau des profils : une accélération du fluide au niveau de la paroi due à la croissance de la température conduit à une diminution de la vitesse maximale sur l'axe de la géométrie.

La microstructure sur l'axe subit donc des taux de déformation élongationnelle importants et ceci pendant un temps plus important dans le cas 30° que dans les autres (car la vitesse maximale est plus faible). Bien que le cas 45° comporte une vitesse moyenne plus importante proche de l'axe, le temps passé par la microstructure dans ces zones est aussi important. De plus, lorsque l'on se rapproche de la paroi, où le cisaillement est non négligeable, la structure se déplace plus vite dans le cas 30° . Ces

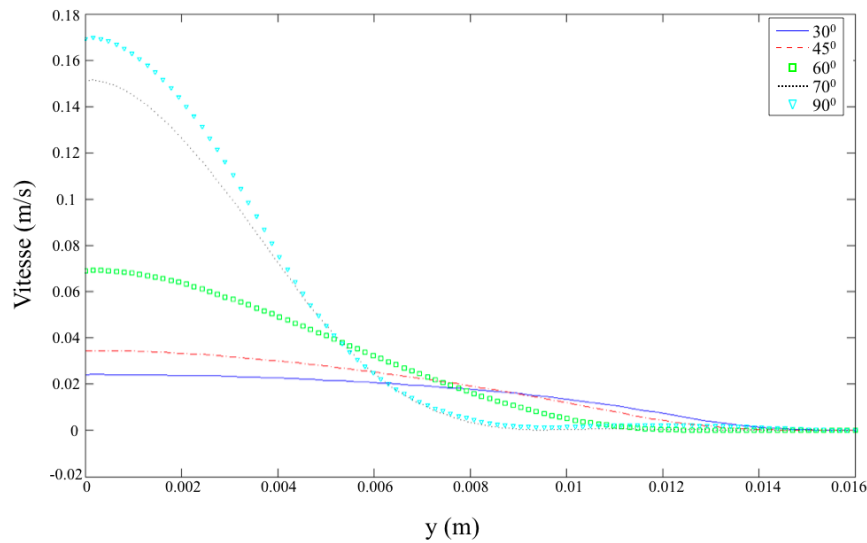


FIGURE 8.15 – Comparaison des profils de vitesse à la sortie de la zone divergente

deux facteurs assurent une plus forte déformation dans le cas 45° .

Angle du convergent	S_{vm} : convergent	S_{vm} : canal	S_{vm} : divergent
30°	$2.33 \cdot 10^{-7}$	$2.36 \cdot 10^{-7}$	$2.39 \cdot 10^{-7}$
45°	$2.29 \cdot 10^{-7}$	$2.32 \cdot 10^{-7}$	$2.4 \cdot 10^{-7}$
60°	$2.24 \cdot 10^{-7}$	$2.27 \cdot 10^{-7}$	$2.33 \cdot 10^{-7}$
70°	$2.20 \cdot 10^{-7}$	$2.23 \cdot 10^{-7}$	$2.27 \cdot 10^{-7}$
90°	$2.21 \cdot 10^{-7}$	$2.24 \cdot 10^{-7}$	$2.27 \cdot 10^{-7}$

TABLE 8.1 – Surface spécifique moyenne S_{vm} calculée pour la microstructure dans le cas anisotherme (avec loi d'Arrhenius).

L'étude sur les angles des zones convergentes / divergentes n'ont néanmoins pas montré de différence notable au niveau de la croissance de la surface spécifique dans une géométrie en contraction / expansion : à l'instar des cas étudiés précédemment, les valeurs de S_{vm} sont tellement proches qu'on peut conclure que l'angle n'a pas d'influence sur la déformation de la microstructure dans ce cas.

Même si pour le cas avec piston une irréversibilité importante est visualisée, il faut néanmoins considérer que seul le cas 90 degrés donne naissance à une recirculation importante dans la zone divergente. En effet, on vérifie figure 8.16 - sur cette géométrie ouverte - que quand l'angle est supérieur à 45° , la convection de l'élévation de la température est à l'origine d'un décollement de la couche limite en sortie de canal et une recirculation se développe. La taille de celle-ci - et donc l'irréversibilité générée - sera d'autant plus grande que l'angle sera important.

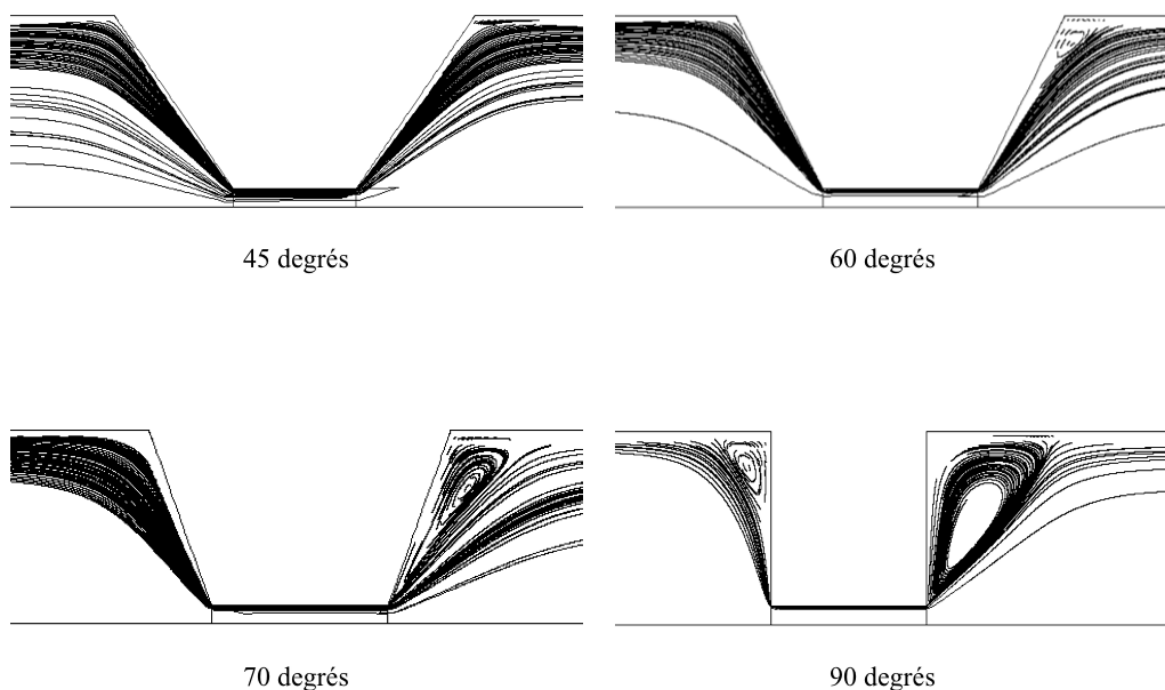


FIGURE 8.16 – Comparaison de la taille des recirculations obtenues selon l'angle des zones convergentes / divergentes.

Le tableau 8.2 permet de comparer les tailles et les intensités adimensionnées des recirculations dans chaque cas.

Angle conv/div	taille recirc. amont	int. recirc. amont	taille recirc. aval	int. recirc. aval
60°	0.062	$1.9 \cdot 10^{-6}$	0.16	$7.2 \cdot 10^{-6}$
70°	0.039	$5 \cdot 10^{-6}$	0.19	$1.9 \cdot 10^{-5}$
90°	0.19	$2.2 \cdot 10^{-5}$	0.38	$5.1 \cdot 10^{-5}$

TABLE 8.2 – Taille et intensité adimensionnée des recirculations dans chaque cas.

Dans ce cas, la géométrie à 90° semble donc la plus indiquée pour mélanger un fluide de haute viscosité car c'est celle qui crée la recirculation à l'origine de l'irréversibilité la plus forte.

Après avoir étudié des écoulements de fluides newtoniens isothermes et anisothermes ainsi que des écoulements de fluides rhéofluidifiants, il est intéressant de voir l'influence du type d'écoulement - cisaillement ou élongation - sur le mélange.

Chapitre 9

Écoulements quasi-newtoniens

N'ayant observé aucune brisure de réversibilité importante dans les écoulements isothermes de fluides newtoniens et rhéofluidifiants, et un mélange dans des cas très visqueux anisothermes, nous avons soumis des fluides viscoélastiques (solution de polyvinylpyrrolidone sous le nom de "Luvi-tec K90") à notre prototype de mélangeur. Afin de modéliser des fluides viscoélastiques dans nos simulations numériques, nous avons utilisé le modèle quasi-newtonien décrit dans la section (5.2.2).

9.1 Phénomènes particuliers observés dans les cas d'écoulements non-newtoniens

La littérature sur les expérimentations ([Son, 2009]) faites avec des fluides viscoélastiques dans ce type de géométrie convergente / divergente fait mention de deux caractéristiques intéressantes et particulières à ce type d'écoulements que nous avons retrouvées dans nos propres expériences.

9.1.1 Création de recirculations dans la géométrie

Les premières observations montrent que, même à un nombre de Reynolds très faible, il y a création de recirculations de taille importante dans la géométrie. Contrairement aux cas anisothermes où les recirculations sont amenées à disparaître dans la contraction et sont créées et grandissent dans la partie en expansion (grâce à la convection de la température), celles-ci se développent en majorité dans la contraction pour les cas viscoélastiques. Cette particularité est retrouvée dans nos expériences - figure 9.1 - où, à un nombre de Reynolds de 1.10^{-5} , nous obtenons une recirculation dans toute la zone contractée. Sa taille ne diminue que lorsque le piston arrive au contact de celle-ci et pousse le fluide à travers le canal de mélange.

Ce phénomène - spécifique aux écoulements viscoélastiques - peut être expliqué à l'aide de simulations numériques. Comme nous l'a déjà appris le paramètre d'Astarita, les zones où l'élongation est la plus forte sont localisées au voisinage du canal de mélange, sur l'axe de la géométrie.

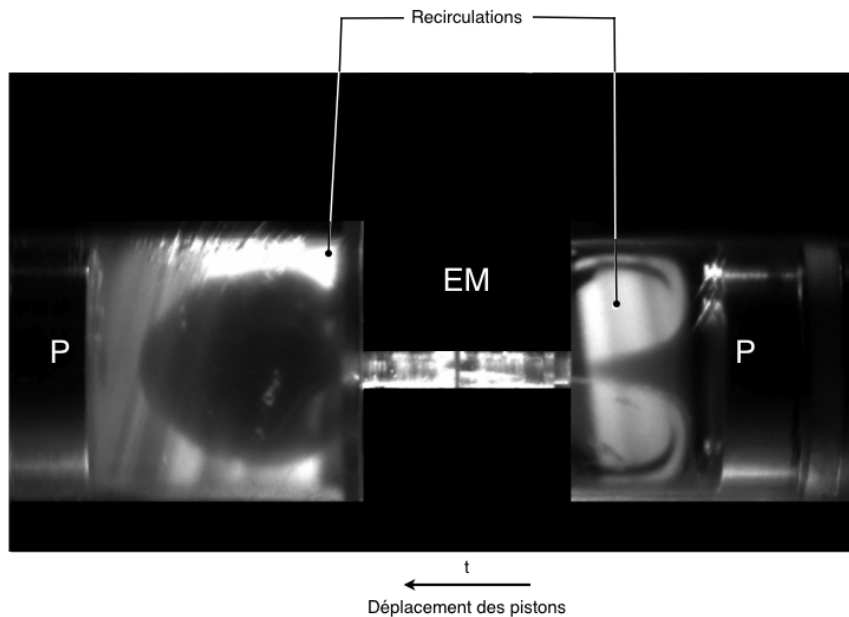


FIGURE 9.1 – Visualisation des effets physiques pour des écoulements viscoélastiques : recirculations - les pistons se déplacent de la droite vers la gauche - P : pistons ; EM : élément de mélange.

Dans le modèle quasi-newtonien, la viscosité (μ_{QNF}) est calculée suivant l'expression (5.5). Comme elle croît avec l'élongation, la viscosité à l'entrée du canal est donc plus élevée que dans le reste de la chambre où l'élongation est minoritaire. Le champ de viscosité figure 9.2 présente cet effet qui est également créé - dans une moindre mesure - juste avant la sortie du canal où il existe également de l'élongation.

Il est nécessaire de différencier les types d'élongation subis par la matière. Lors de l'entrée dans le canal, la matière est étirée dans la direction axiale de l'écoulement et compressée dans les directions radiale et azimutale. En sortie de canal, cette matière est brusquement compressée dans la direction axiale et étirée dans les directions radiale et azimutale. Les travaux réalisés par Wagner et al. [Wagner et al., 1979] ont montré des différences entre un écoulement uniaxial et équibiaxial. Lors d'un écoulement de polymère de type LDPE, ils ont noté que quand le taux d'élongation augmente, la viscosité du fluide a la même tendance. Ceci est le cas dans le convergent où le fluide est étiré selon l'axe x . L'écoulement équibiaxial a quant à lui montré l'inverse : une diminution de la viscosité avec l'augmentation des contraintes. Ce cas de figure est rencontré dans notre zone divergente où une particule fluide sortant du canal est compressée selon l'axe x mais étirée suivant les axes y et z .

Pour approximer cet effet, le modèle quasi-newtonien est utilisé uniquement dans la chambre amont où le fluide est étiré selon l'axe x et dans le canal de mélange. Dans la chambre aval, seule la viscosité de cisaillement est prise en compte et une diminution de celle-ci est visualisée.

L'augmentation de la viscosité à l'entrée du canal agit comme un bouchon de fluide qui tend à

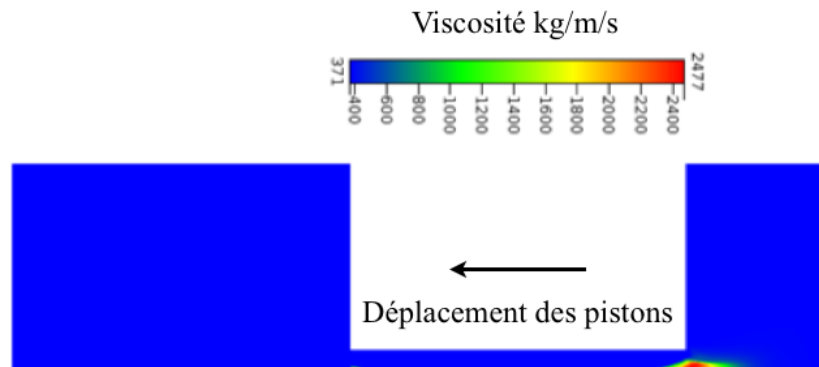


FIGURE 9.2 – Champ de viscosité

ralentir l'écoulement. Cet effet va inciter le fluide à privilégier un passage proche de la paroi du canal. Cela va induire la création d'une recirculation qui sera d'autant plus importante que les gradients de viscosité seront élevés. Sur la figure 9.3 cette recirculation est appréhendée. Contrairement aux recirculations de Moffat vues précédemment, cette recirculation a son centre qui n'est pas situé dans le coin de la chambre mais proche du coin du canal. Ceci indique que nous sommes en présence d'un "Lip vortex" mais également d'un "Corner vortex" car la hauteur de la recirculation amont est identique à la hauteur de la chambre.

Dans la partie aval, une recirculation plus petite semblable aux recirculations de Moffat est observée.

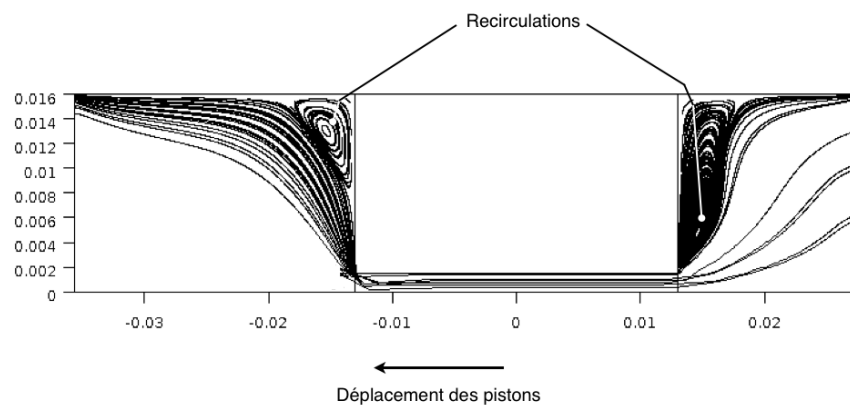


FIGURE 9.3 – Visualisation numérique (à l'aide des lignes de courant) des effets physiques pour des écoulements viscoélastiques : recirculations - les pistons se déplacent de la droite vers la gauche.

Un effet particulier - impossible à observer dans cette simulation axisymétrique mais visible dans les expériences - existe lorsque le piston se rapproche fortement du canal. Figure 9.4, les pistons

poussent le fluide dans le canal. Sur ces coupes, nous remarquons qu'une partie de fluide "noir" est prise dans la recirculation et rentre de façon symétrique dans le canal de mélange en respectant l'axisymétrie de l'écoulement. Le fluide appartenant à la partie supérieure de la recirculation entre dans le canal en même temps que le fluide de la partie inférieure.

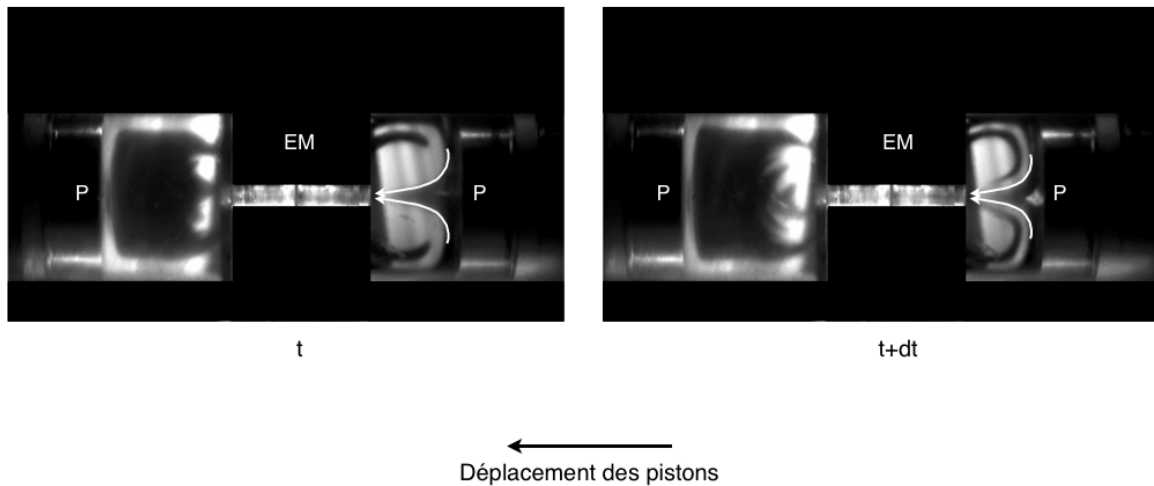


FIGURE 9.4 – Recirculation à l'entrée du canal de mélange.

Lorsque les pistons se rapprochent du canal, le flux d'entrée présente une légère instabilité (baisse de réversibilité et de stationnarité) que l'on a représentée par des flèches figure 9.5. Celle-ci fait passer alternativement de la matière appartenant à la partie supérieure puis de la matière appartenant à la partie inférieure de la recirculation. Cette caractéristique permet de faire passer alternativement de la matière colorée / transparente par le canal, ce qui brise l'axisymétrie. Ce mécanisme, dont le siège se situe à la sortie de la zone convergente, se propage dans la zone divergente et fait apparaître une structure particulière : une striation non symétrique des langues de fluide.

9.1.2 Création d'une striation dans la zone divergente

Le deuxième effet intéressant est donc la création d'une striation de fluide dans la chambre aval (zone divergente) de l'écoulement visible dans le cas expérimental figure 9.6 à un nombre de Reynolds de 1.10^{-5} et dans le cas numérique (figure 9.9) au même nombre de Reynolds.

Lorsque l'on augmente la vitesse des pistons afin de passer à un nombre de Reynolds de 1.10^{-4} (l'écoulement restant rampant), la taille de la recirculation amont augmente et nous remarquons figure 9.7 que la striation du fluide - donc le mélange - est nettement plus importante. A un nombre de Reynolds supérieur, le mélange est tellement efficace que lors de la première poussée des pistons, il est impossible de distinguer clairement les deux phases comme on peut le voir figure 9.8.

La création de cette striation est directement liée aux phénomènes physiques prenant naissance en amont. Dans la zone convergente, après être passé dans la recirculation, le fluide est étiré suivant

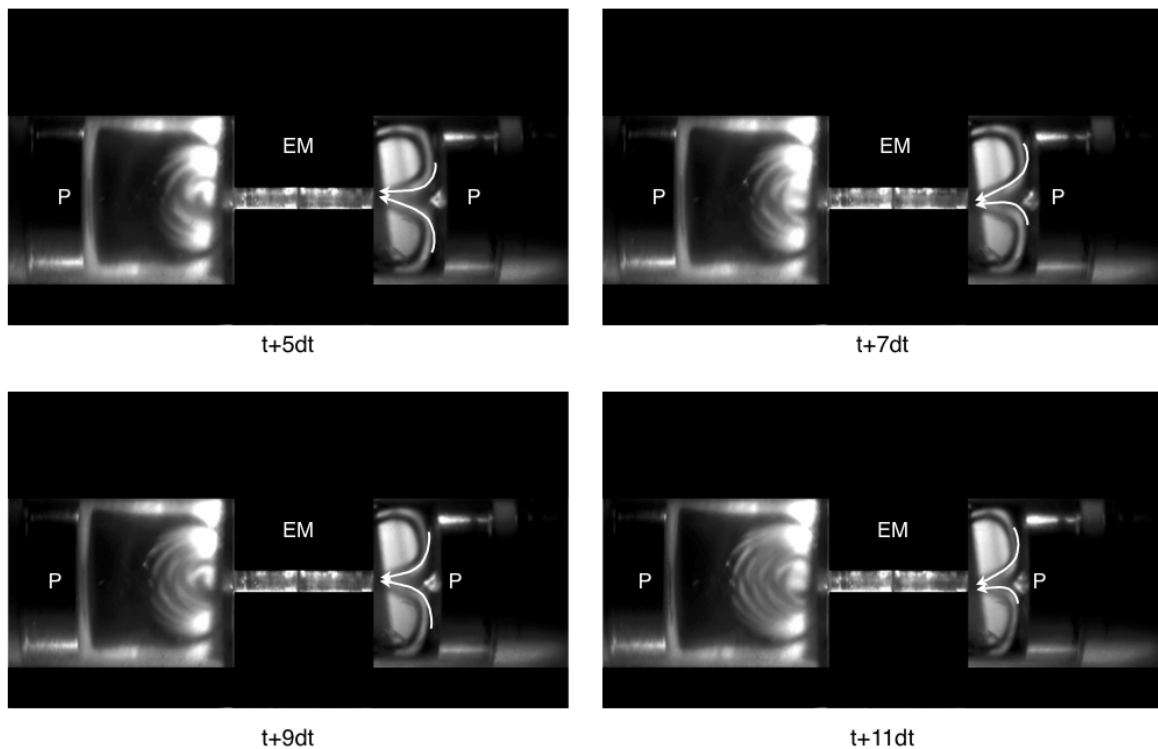


FIGURE 9.5 – Recirculation à l'entrée du canal de mélange : étude du flux d'entrée.

l'axe x et, si l'élongation est assez forte, il se divise en tores. On a vu que l'élongation étant importante sur l'axe. Ces tores privilégiant la zone en proche paroi pour rentrer dans le canal. Cet effet est présenté figure 9.10 au temps t (présence de deux tores en sortie de canal).

Ces tores sont ensuite soumis à l'écoulement de cisaillement de la chambre aval (gauche) et leur géométrie est alors modifiée selon le profil de vitesse (proche d'un écoulement de type Poiseuille) : le tore est étiré pour former une langue de fluide au cours du temps (figure 9.10 temps $t + dt$ puis figure 9.11 temps $t + 2dt$ et figure 9.11 temps $t + 3dt$) puis, comme nous l'avons décrit précédemment, les recirculations en amont envoient progressivement de la matière transparente/colorée. Ce phénomène est répercuté en sortie de canal et crée un enchaînement de langues de fluide transparente / colorée.

9.2 Quantification de l'irréversibilité

9.2.1 Etude macrostructurale

De la même façon que précédemment, après trois cycles de mélange, la longueur d'étirement calculée est de $3.2 \cdot 10^{-3} m$ pour un nombre de Reynolds de 1.10^{-5} . Les exposants de Lyapunov moyens nous permettent de déterminer la vitesse d'éloignement des particules entre elles. Il est important

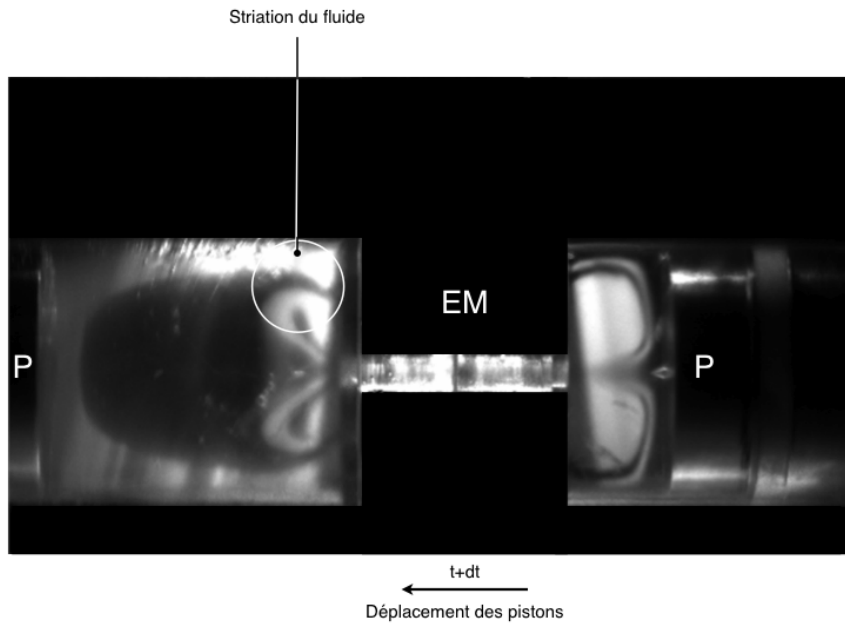


FIGURE 9.6 – Visualisation des effets physiques pour des écoulements viscoélastiques : striation - les pistons se déplacent de la droite vers la gauche - P : pistons ; EM : élément de mélange

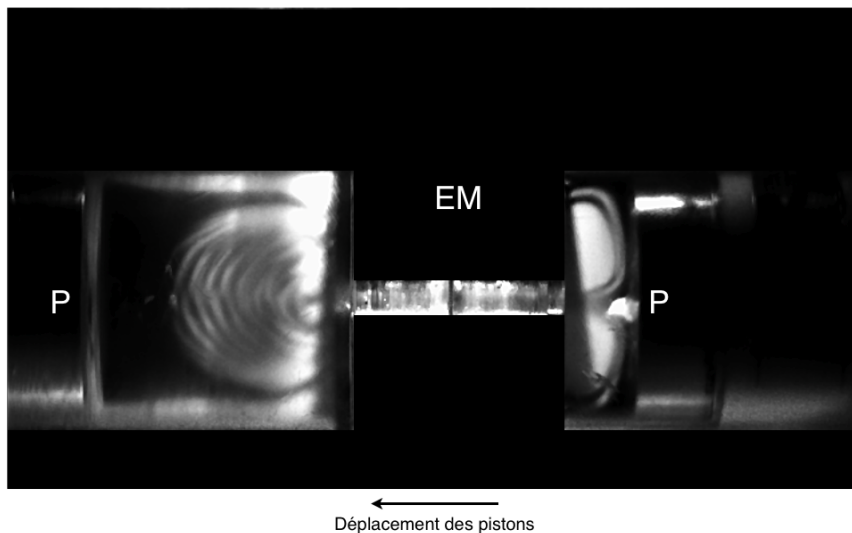


FIGURE 9.7 – Ecoulement de fluide viscoélastique à un nombre de Reynolds de 1.10^{-4} .

de rappeler que la simulation numérique est effectuée dans ce cas à une vitesse de déplacement des pistons très faible ($v = 1.10^{-4} m/s$) qui assure un nombre de Reynolds de 1.10^{-5} . Lorsque l'on augmente cette vitesse, les gradients de viscosité deviennent trop importants et des problèmes de stabilité dans les calculs sont alors rencontrés. Néanmoins, même à ce nombre de Reynolds, les exposants de

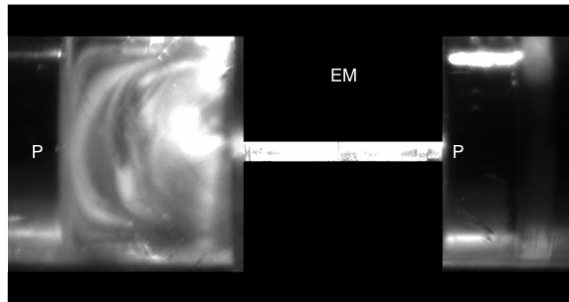


FIGURE 9.8 – Ecoulement de fluide viscoélastique à un nombre de Reynolds de 1.10^{-3} .

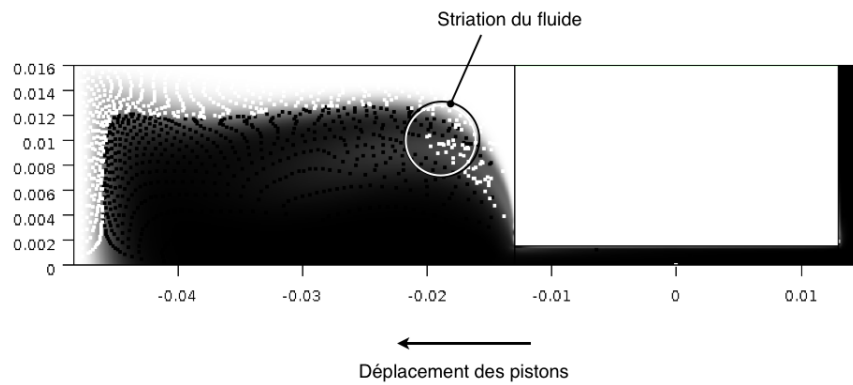


FIGURE 9.9 – Visualisation numérique des effets physiques pour des écoulements viscoélastiques : striation - les pistons se déplacent de la droite vers la gauche.

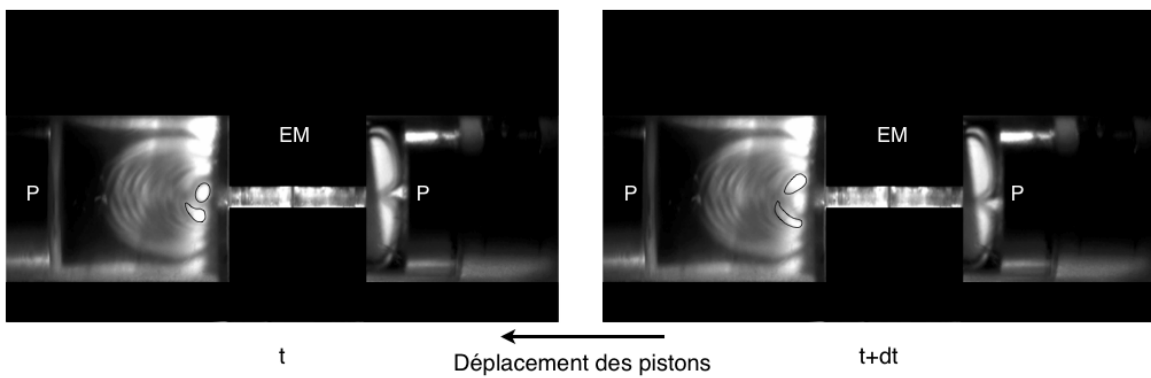


FIGURE 9.10 – Striation visible en sortie du canal de mélange.

Lyapunov nous confirment une irréversibilité qui devient non négligeable. Après trois cycles, cette valeur atteint $8.9.10^{-3}$.

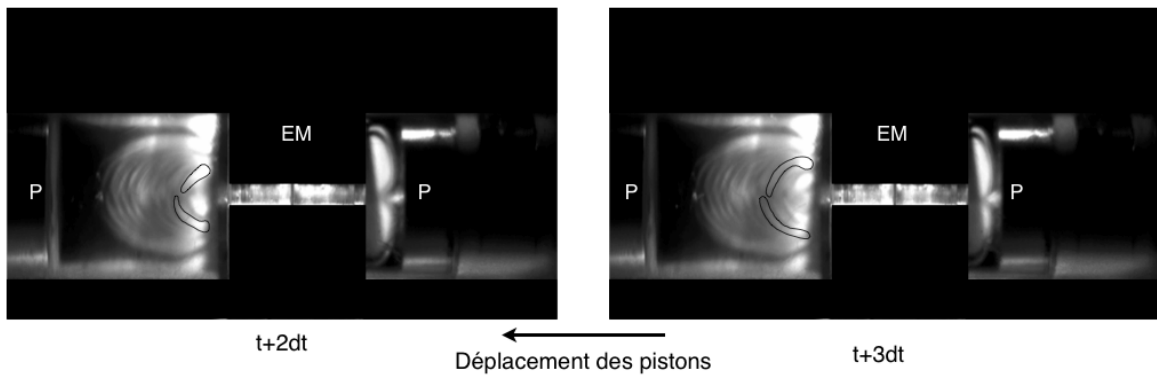


FIGURE 9.11 – Striation visible en sortie du canal de mélange.

9.2.2 Etude microstructurale

La figure 9.12 montre une croissance de la surface spécifique S_{vm} de la microstructure au cours du temps.

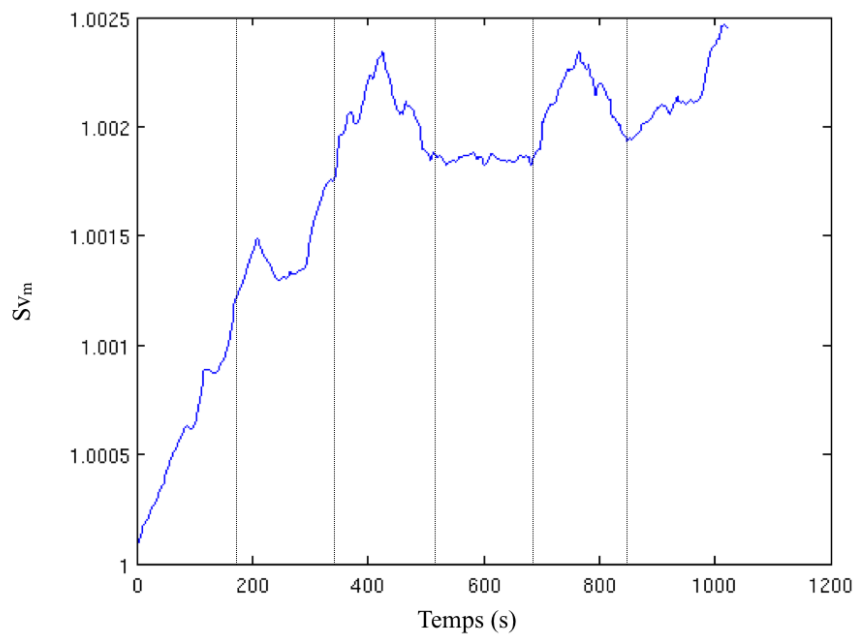


FIGURE 9.12 – Evolution de la microstructure pour les points de chaque chambre.

Même si les recirculations qui apparaissent à l'aller sont identiques en taille et en intensité à celles qui apparaissent au retour, la microstructure ne passe pas par les mêmes endroits. En effet, à l'aller, la microstructure en amont subit les gradients de vitesse de la chambre comportant la recirculation avant d'être poussée dans le canal par les pistons. Lors du changement de sens de déplacement des

pistons, la recirculation se situe désormais dans l'ancienne chambre aval. L'écoulement n'est donc pas réversible et la microstructure subit donc d'autres gradients de vitesse.

Selon l'angle étudié, les déformations subies par la microstructure restent les plus importantes quand l'écoulement passe dans la géométrie à 30° (voir tableau 9.1). Ensuite, plus l'angle augmente, moins les déformations sont importantes. Les cas 70° et 90° sont assez proches car le temps passé par la microstructure dans les zones de convergence/divergence est quasi-identique.

Angle du convergent	S_{vm} : convergent	S_{vm} : canal	S_{vm} : divergent
30°	$2.38.10^{-7}$	$2.54.10^{-7}$	$2.70.10^{-7}$
45°	$2.33.10^{-7}$	$2.5.10^{-7}$	$2.69.10^{-7}$
60°	$2.28.10^{-7}$	$2.45.10^{-7}$	$2.65.10^{-7}$
70°	$2.23.10^{-7}$	$2.39.10^{-7}$	$2.57.10^{-7}$
90°	$2.24.10^{-7}$	$2.40.10^{-7}$	$2.59.10^{-7}$

TABLE 9.1 – Surface spécifique moyenne S_{vm} calculée pour la microstructure dans le cas quasi-newtonien.

Ces différences ne sont pas importantes (comme dans les cas précédents) et elles ne permettent pas de conclure sur le choix d'un angle plutôt qu'un autre dans la déformation de la microstructure.

Pour conclure, on remarque que la source d'irréversibilité pour un écoulement de fluide viscoélastique est également une recirculation importante qui est créée dans la chambre amont de l'écoulement (contrairement au cas anisotherme qui voyait la naissance d'une recirculation dans la chambre aval de l'écoulement). Cette recirculation trouve son origine dans les spécificités du fluide viscoélastique qui a une viscosité croissante avec les taux de déformation élongationnelle. Que l'on soit en entrée ou en sortie de canal, le type d'élongation n'est pas le même et explique que dans la chambre aval, la viscosité n'a pas le même comportement. Un tore créé en amont du canal de mélange sera étiré en une langue de fluide dans la chambre aval. L'influence des pistons à également pu être mise en avant dans le sens où ils créent une instabilité dans la chambre amont qui permet, en sortie de canal, une alternance dans les langues de fluide. La simulation étant axisymétrique, nous n'avons pas pu retrouver cette alternance qui aurait été observée dans une simulation 3d.

Chapitre 10

Conclusion

La géométrie étudiée dans le cadre du développement du mélangeur RMX est composée de deux cylindres reliés entre eux par un canal cylindrique de diamètre moins important. Le rapport de contraction est approximativement de 10. De part et d'autre de cet ensemble, un piston actionné par un moteur - soit électrique, soit hydraulique, soit pneumatique - est utilisé afin de déplacer le fluide d'une chambre à l'autre.

Cette géométrie, qui peut paraître simpliste, est à l'origine de phénomènes physiques complexes d'une très grande efficacité qui restent à maîtriser dans le cadre d'études sur le mélange de fluides (simples et complexes). Afin de mettre en évidence ces particularités, un prototype transparent a été conçu et des simulations numériques mises en place afin de compléter certains aspects spécifiques, insondables expérimentalement. Le premier réflexe d'un mécanicien des fluides est de démarrer son étude par un fluide newtonien, dont la viscosité n'évolue pas avec les contraintes. Ces cas de base permettent de vérifier et mettre en place les simulations et d'avoir une première approche de la complexité des écoulements.

Néanmoins, les produits amenés à être utilisés sont généralement très visqueux et ont une viscosité dépendant des taux de déformation, que ce soit par leur seule nature (rhéofluidifiante par exemple) ou que ce soit par l'influence de l'environnement extérieur (température par exemple).

Un paramètre important à ne pas oublier est la complexité à décrire le comportement viscoélastique d'un fluide de type polymère. Il existe de nombreuses publications faisant état de comparaisons entre des études expérimentales et numériques et en découlent un nombre de modèles non-newtoniens important. Pour cette étude, nous avons pris la liberté d'utiliser un modèle simplifié, ne prenant pas en compte l'historique des écoulements mais qui - quand les paramètres sont choisis avec soin - permet d'avoir des corrélations entre expériences et simulations numériques vraiment précises.

Dans tous les cas présentés, l'étude du mélange ramené à sa plus simple expression revient à l'étude de l'évolution de la structure - à toutes ses échelles.

10.1 Les sources d'irréversibilité

Les expériences effectuées sur le premier prototype ont permis de rendre compte de la qualité d'une telle géométrie. Néanmoins, l'importance de chaque mécanisme n'a pu être mise à jour. Le prototype transparent a quant à lui permis l'observation d'écoulements newtoniens et viscoélastiques. Dans le premier cas, à faible nombre de Reynolds, l'écoulement se rapproche d'un écoulement de Stokes qui est, par définition, réversible. Une expérience simple montre que du produit coloré situé dans une des deux chambres au temps t_0 se retrouve dans cette même chambre après un ou plusieurs cycles des pistons, même si un léger volume de ce fluide se trouve dans l'autre chambre (certainement parce que, même s'il reste très faible, le nombre de Reynolds n'est pas 0 : l'écoulement n'est donc pas un écoulement de Stokes). Numériquement, ceci est vérifié.

Lorsque la viscosité est dépendante des taux de déformation, les profils de vitesse sont modifiés, notamment au niveau des parois. De façon macroscopique, aucune distribution plus importante que le cas newtonien n'est observable. Microscopiquement, les modifications des profils de vitesse créent une irréversibilité qui tend légèrement à faire croître l'aire spécifique. Dans ce cas, l'utilisation des pistons peut être mise en avant par le fait que le fluide ne subit pas exactement les mêmes taux de déformation qu'une chambre soit en expansion ou en compression.

L'importance de l'échauffement du produit a été abordée numériquement. La croissance de la température moyenne dans la géométrie assure une modification des gradients de vitesse et la création de recirculations importantes dont la taille croît au cours du temps. C'est d'ailleurs dans ce cas que l'irréversibilité est la plus marquée, que ce soit de façon macrostructurale ou de façon microstructurale.

Dans le cas d'un polymère, la distinction entre les deux viscosités (cisaillement et élongation) - et surtout la distinction entre leur comportement dans la contraction ou l'expansion - s'est révélée indispensable et a permis une bonne corrélation du numérique avec l'expérience. L'importance de la zone élongationnelle s'est révélée être double dans le sens où, dans un premier temps, elle permet la création de recirculations importantes en amont et, dans un second temps, elle facilite le passage du fluide en proche paroi, en sortie de canal.

Le produit divisé en plusieurs tores entre dans une chambre en expansion soumise à un simple écoulement de Poiseuille ; ils s'étirent et créent des langues de fluide. L'importance des pistons est à nouveau mise en avant car une instabilité est créée dans la zone convergente lors du rapprochement d'un piston avec le canal. Cette instabilité permet une alternance dans les langues de fluide en sortie. Lors du changement de sens de déplacement des pistons, la recirculation étire ces langues et les fait passer par le centre du canal où elles subissent une élongation importante et une brisure proportionnelle. Un nouvel enchaînement de langues de fluide, plus fines, est donc visible et le mélange plus important. Il est à noter que, même si le nombre de Reynolds assure un écoulement rampant, une différence est notée entre les écoulements à $Re = 1.10^{-4}$ et à $Re = 1.10^{-5}$. Ceci s'explique par le fait que l'écoulement étant moins rapide dans la chambre aval, la striation n'a pas le temps de se développer à un nombre de Reynolds de 1.10^{-5} .

De façon numérique, les mélanges obtenus ont été quantifiés et comparés entre eux.

10.2 Qualité de mélange

10.2.1 Longueur d'étirement

La longueur d'étirement moyennée spatialement pour toutes les particules montre une croissance régulière au cours du temps dans tous les cas. La figure 10.1 compare l'évolution de cette valeur dans tous les cas étudiés sur trois cycles. Elle atteint $5.25 \cdot 10^{-4} m$ dans le cas newtonien, $1.9 \cdot 10^{-3} m$ dans le cas rhéofluidifiant, $9.5 \cdot 10^{-3} m$ dans le cas anisotherme et $3.2 \cdot 10^{-3} m$ dans le cas quasi-newtonien.

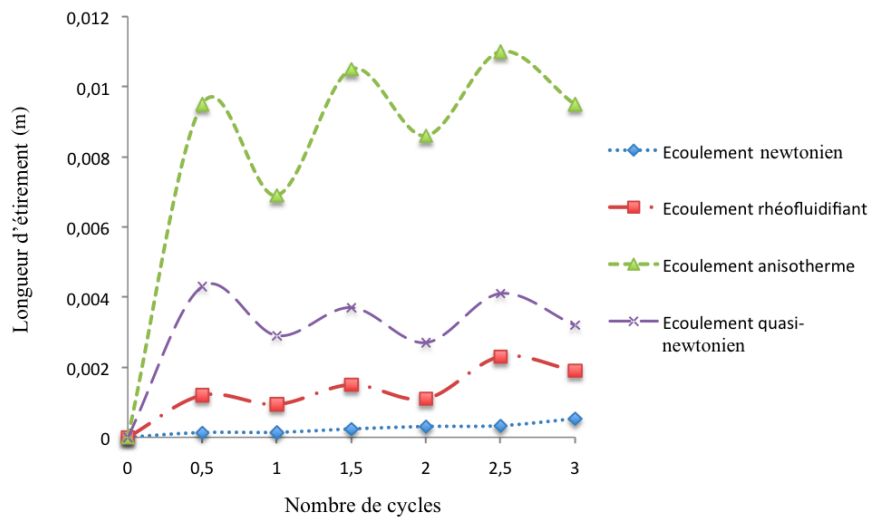


FIGURE 10.1 – Comparaison des longueurs d'étirement (en m) selon les écoulements étudiés.

Il est nécessaire de rappeler que nous sommes à un nombre de Reynolds de $1 \cdot 10^{-5}$ dans ce dernier test. Dans les deux derniers cas, l'écartement entre les particules est le plus important, ce que confirment les visualisations expérimentales et numériques.

10.2.2 Comparaison du comportement macrostructural

Nous avons rassemblé dans le tableau 10.1 les valeurs obtenues pour les exposants de Lyapunov moyennés après trois cycles des pistons pour différents types de fluides et d'écoulements. Les exposants de Lyapunov sont cent fois plus élevés dans le cas où l'équation de l'énergie est résolue (fluide newtonien) et dans lequel la déformation du fluide, et donc le mélange, est clairement le plus efficace. La divergence des trajectoires des particules est donc la plus élevée dans ces deux derniers cas.

Après trois cycles	Exposants de Lyapunov moyennés spatialement
Ecoulement newtonien	$7.6.10^{-4}$
Ecoulement rhéofluidifiant	$5.7.10^{-3}$
Ecoulement newt. anisotherme	$1.7.10^{-2}$
Ecoulement quasi-newtonien	$8.9.10^{-3}$

TABLE 10.1 – Comparaison des résultats obtenus dans les cas étudiés pour les exposants de Lyapunov moyennés spatialement

Le fait que le cas viscoélastique ne soit pas aussi performant est sans doute dû au fait que le nombre de Reynolds traité dans la simulation numérique est beaucoup plus bas que dans le cas newtonien. A un nombre de Reynolds plus élevé, et avec l'équation de l'énergie couplée, les résultats devraient être bien meilleurs.

10.3 Géométrie optimale

Tous les cas traités ont fait l'objet d'une étude sur l'angle des zones convergentes / divergentes (angle identique dans les parties convergentes / divergentes).

Au niveau macroscopique, une observation claire est effectuée : l'angle de 90 degrés présente des qualités indispensables à la distribution. Que l'on soit en newtonien anisotherme ou en présence d'un fluide viscoélastique, cette géométrie permet la création de recirculations importantes génératrices d'irréversibilité non négligeable. Dans tous les cas, plus l'angle est petit plus il est difficile d'obtenir une recirculation et moins la distribution des fluides est efficace.

Au niveau microscopique, l'angle optimal pour la dispersion, et plus généralement pour la déformation de la microstructure, est l'angle de 30°. Il permet en effet à la structure d'être soumise à de l'élongation pendant un temps plus important. Une exception existe néanmoins dans le cas anisotherme qui crée une déformation importante quand l'angle est de 45°.

Néanmoins, les résultats selon les différents angles sont finalement assez proches et nos expériences ont montré qu'il valait mieux privilégier la création de recirculations importantes. Dans les cas anisothermes, cela signifie qu'il faut créer de hauts taux de déformation sources d'échauffements importants et dans le cas quasi-newtonien, les zones en élongation prouvent leur importance dans la création de ces phénomènes macroscopiques à l'origine d'une bonne distribution des fluides et donc d'un bon mélange.

La géométrie idéale est donc une géométrie à angle droit (90°) avec un canal de mélange assez long (environ quatre diamètres selon [Meller, 2000]) pour laisser se développer les instabilités de Rayleigh à l'origine d'une dispersion efficace.

Bibliographie

- Ablazova, T., Tsenbrenko, M., Yudin, A., and Vinogradov, B. (1975). The rheological properties of molten mixtures of polyoxymethylene and copolyamide : Their fibrillation and microstructure. *Journal of Applied Polymer Science*, 19 :1781–1798.
- Aguayo, J., Tamaddon-Jahromi, H., and Webster, M. (2008). Excess pressure-drop estimation in contraction and expansion flows for constant shear-viscosity, extension strain-hardening fluids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 153(2-3) :157–176.
- Aït-Kadi, A., Marchal, P., Choplin, L., Chrissemant, A., and Bousmina, M. (2002). Quantitative Analysis of Mixer-Type Rheometers using the Couette Analogy. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 80(6) :1166–1174.
- Alemaskin, K., Manas-Zloczower, I., and Kaufman, M. (2003). Simultaneous Characterization of Dispersive and Distributive Mixing in a Single Screw Extruder. In *Proceedings of the Int. Conf. ANTEC*.
- Alves, M., Oliveira, P., and Pinho, F. (2004). On the effect of contraction ratio in viscoelastic flow through abrupt contractions. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 122(1-3) :117–130.
- Alves, M., Pinho, F., and Oliveira, P. (2005). Visualizations of Boger fluid flows in a 4 : 1 square-square contraction. *AIChE journal*, 51(11) :2908–2922.
- Alves, M. and Poole, R. (2007). Divergent flow in contractions. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 144(2-3) :140–148.
- Astarita, G. (1979). Objective and generally applicable criteria for flow classification. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 6(1) :69–76.
- Azaiez, J., Guénette, R., and Aït-Kadi, A. (1996). Numerical simulation of viscoelastic flows through a planar contraction. *Journal of non-newtonian fluid mechanics*, 62(2-3) :253–277.
- Balke, S., Hu, J., Joseph, S., Karami, A., Salerni, R., Planeta, M., Suhay, J., and Tamber, H. (1998). Polymer and Particle Separation during Extrusion. *ANTEC'98*, page 205.
- Bird, R. and Wiest, J. (1995). Constitutive equations for polymeric liquids. *Annual review of fluid mechanics*, 27(1) :169–193.
- Boger, D. (1987). Viscoelastic flows through contractions. *Annual review of fluid mechanics*, 19 :157–182.
- Boger, D. and Binnington, R. (1990). Circular entry flows of fluid M1. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 35(2-3) :339–360.

- Boger, D., Hur, D., and Binnington, R. (1986). Further observations of elastic effects in tubular entry flows. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 20 :31–49.
- Bouquey, M., Loux, C., Muller, R., and Bouchet, G. (2011). Morphological study of two-phase polymer blends during compounding in a novel compounder on the basis of elongational flows. *Journal of Applied Polymer Science*.
- Bourry, D., Khayat, R., Utracki, L., Godbille, F., Picot, J., and Luciani, A. (1999). Extensional flow of polymeric dispersions. *Polymer Engineering & Science*, 39(6) :1072–1086.
- Bourry, D., Khayat, R., Utracki, L., Godbille, F., Picot, J., and Luciani, A. (2004). Extensional flow of polymeric dispersions. *Polymer Engineering and Science*, 39(6) :1072–1086.
- Bousmina, M., Ait-Kadi, A., and Faisant, J. (1999). Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data. *Journal of Rheology*, 43 :415.
- Breuer, O., Chen, H., Lin, B., and Sundararaj, U. (2005). Simulation and visualization of flow in a new miniature mixer for multiphase polymer systems. *Journal of applied polymer science*, 97(1) :136–142.
- Brunn, P. and Ryssel, E. (2002). Steady planar and non-swirling axisymmetric flows : flow classification and its use in numerical calculations of a quasi-Newtonian fluid. *Acta Mechanica*, 157(1) :15–26.
- Cable, P. and Boger, D. (1978a). A comprehensive experimental investigation of tubular entry flow of viscoelastic fluids : Part I. Vortex characteristics in stable flow. *AIChE Journal*, 24(5) :869–879.
- Cable, P. and Boger, D. (1978b). A comprehensive experimental investigation of tubular entry flow of viscoelastic fluids. Part II. The velocity field in stable flow. *AIChE Journal*, 24(6) :992–999.
- Cable, P. and Boger, D. (1979). A comprehensive experimental investigation of tubular entry flow of viscoelastic fluids. Part III. Unstable flow. *AIChE Journal*, 25(1) :152–159.
- Carriere, C., Birsaw, G., and Sammler, R. (2000). Temperature dependence of the interfacial tension of PS/PMMA, PS/PE, and PMMA/PE blends. *Rheologica acta*, 39(5) :476–482.
- Chesters, A. (1991). The modelling of coalescence processes in fluid-liquid dispersions : a review of current understanding. *Chemical engineering research & design*, 69(A4) :259–270.
- Chin, H. and Han, C. (1979). Studies on droplet deformation and breakup. I. Droplet deformation in extensional flow. *Journal of Rheology*, 23 :557.
- Chin, H. and Han, C. (1980). Studies on droplet deformation and breakup. II. Breakup of a droplet in nonuniform shear flow. *Journal of rheology*, 24 :1.
- Chinesta, F. and Mackley, M. (2008). Microstructure evolution during liquid–liquid laminar mixing : a kinetic theory approach. *International Journal of Material Forming*, 1(1) :47–55.
- Connelly, R. and Kokini, J. (2007). Examination of the mixing ability of single and twin screw mixers using 2D finite element method simulation with particle tracking. *Journal of food engineering*, 79(3) :956–969.
- Corté, L. and Leibler, L. (2005). Analysis of polymer blend morphologies from transmission electron micrographs. *Polymer*, 46(17) :6360–6368.

- Delaby, I., Ernst, B., Germain, Y., and Muller, R. (1994). Droplet deformation in polymer blends during uniaxial elongational flow : Influence of viscosity ratio for large capillary numbers. *Journal of rheology*, 38 :1705.
- Delaby, I., Ernst, B., and Muller, R. (1996). Drop deformation in polymer blends during elongational flow. *Journal of macromolecular science*, B35 :547–561.
- Delaby, I., Muller, R., and Ernst, B. (1995). Drop deformation during elongational flow in blends of viscoelastic fluids. Small deformation theory and comparison with experimental results. *Rheologica acta*, 34(6) :525–533.
- Dennis, H., Hunter, D., Chang, D., Kim, S., White, J., Cho, J., and Paul, D. (2001). Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. *Polymer*, 42(23) :9513–9522.
- Doi, M. and Ohta, T. (1991). Dynamics and rheology of complex interfaces. I. *The Journal of Chemical Physics*, 95 :1242.
- Elmendorp, J. and Van der Vegt, A. (1986). A study on polymer blending microrheology : Part IV. The influence of coalescence on blend morphology origination. *Polymer Engineering & Science*, 26(19) :1332–1338.
- Freakley, P. and Idris, W. (1979). Visualization of flow during the processing of rubber in an internal mixer. *Rubber Chemistry and Technology*, 52 :134.
- Galaktionov, O., Anderson, P., Kruijt, P., Peters, G., and Meijer, H. (2001). A mapping approach for three-dimensional distributive mixing analysis. *Computers & Fluids*, 30(3) :271–289.
- Galaktionov, O., Anderson, P., Peters, G., and Tucker Iii, C. (2002). A global, multi-scale simulation of laminar fluid mixing : The extended mapping method. *International Journal of Multiphase Flow*, 28(3) :497–523.
- Galaktionov, O., Anderson, P., Peters, G., and Van de Vosse, F. (2000). An adaptive front tracking technique for three-dimensional transient flows. *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, 32(2) :201–217.
- Ghoreishy, M. and Nassehi, V. (1997). Modeling the transient flow of rubber compounds in the dispersive section of an internal mixer with slip-stick boundary conditions. *Advances in Polymer Technology*, 16(1) :45–68.
- Grace, H. (1982). Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems. *Chemical Engineering Communications*, 14(3) :225–277.
- Graebbling, D., Muller, R., and Palierne, J. (1993a). Linear viscoelastic behavior of some incompatible polymer blends in the melt. Interpretation of data with a model of emulsion of viscoelastic liquids. *Macromolecules*, 26(2) :320–329.
- Graebbling, D., Muller, R., and Palierne, J. (1993b). Linear viscoelasticity of incompatible polymer blends in the melt in relation with interfacial properties. *J. Phys*, 3(C7) :1525–1534.
- Han, C. (1975). Measurement of stress birefringence patterns in molten polymers flowing through geometrically complex channels. *Journal of Applied Polymer Science*, 19 :2403–2421.
- Han, C. (1976). *Rheology in polymer processing*. Academic Press New York.

- Han, C. (1981). *Multiphase flow in polymer processing*. Academic press.
- Han, C., Kim, Y., and Chen, S. (1975a). Dispersed Two-Phase Flow of Viscoelastic Polymeric Melts in a Circular Tube. *Journal of Applied Polymer Science*, 19 :245.
- Han, C., Kim, Y., and Chen, S. (1975b). The effect of mixing on the modes of dispersion and rheological properties of two-phase polymer blends in extrusion. *Journal of Applied Polymer Science*, 19(10) :2831–2843.
- Han, C. and Yu, T. (1971). Rheological properties of molten polymers. II. Two-phase systems. *Journal of Applied Polymer Science*, 15(5) :1163–1180.
- Han, C. and Yu, T. (1972). Rheological behavior of two-phase polymer melts. *Polymer Engineering & Science*, 12(2) :81–90.
- Harvey, A., Mackley, M., and Stonestreet, P. (2001). Operation and optimization of an oscillatory flow continuous reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40(23) :5371–5377.
- Hausman, J. (1957). . US Patent App. 2/813,300.
- Hausman, J. (1960). . US Patent App. 2/948,920.
- Huang, S. and Lu, C. (2006). Stress relaxation characteristics and extrudate swell of the IUPAC-LDPE melt. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 136(2-3) :147–156.
- Ide, Y. and White, J. (1977). Investigation of failure during elongational flow of polymer melts. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2(3) :281–298.
- Karam, H. and Bellinger, J. (1968). Deformation and breakup of liquid droplets in a simple shear field. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 7(4) :576–581.
- Kim, Y. and Han, C. (1976). Rheological properties and microstructure of multiphase polymeric systems. *Journal of Applied Polymer Science*, 20(10) :2905–2912.
- Lee, H. and Park, O. (1994). Rheology and dynamics of immiscible polymer blends. *Journal of Rheology*, 38(5) :1405–1425.
- Lee, J. and Han, C. (1999). Evolution of polymer blend morphology during compounding in an internal mixer. *Polymer*, 40(23) :6277–6296.
- Luciani, A. and Utracki, L. (1996). The extensional flow mixer, EFM. *International Polymer Processing*, 11(4) :299–309.
- Mackley, M., Marshall, R., and Smeulders, J. (1995a). The multipass rheometer. *Journal of Rheology*, 39 :1293.
- Mackley, M., Marshall, R., and Smeulders, J. (1995b). The multipass rheometer. *Journal of Rheology*, 39 :1293.
- Macosko, C. (1994). *Rheology principles, measurements, and applications*, VCH-Publishers. Inc, New York, USA.
- Malkin, A. and Petrie, C. (1997). Some conditions for rupture of polymer liquids in extension. *Journal of Rheology*, 41 :1.
- Manas-Zloczower, I. (1997). Analysis of mixing in polymer processing equipment. *Rheology Bulletin*, 66(1) :5–8.

- Manas-Zloczower, I. (2009a). *Mixing and compounding of polymers : theory and practice*. Hanser Verlag.
- Manas-Zloczower, I. (2009b). *Mixing and compounding of polymers : theory and practice*. Hanser Verlag.
- Marechal, P., Chiba, T., and Inoue, T. (1997). Melt Blending of Dissimilar Polymers by a Small Scale Mixer : Mixing with Steel Balls. *POLYMER NETWORKS AND BLENDS*, 7 :61–76.
- Maric, M. and Macosko, C. (2001). Improving polymer blend dispersions in mini-mixers. *Polymer Engineering and Science*, 41(1) :118–130.
- Maxwell, B. (1972). Miniature injection molder minimizes residence time. *SPE Journal*, 28 :24–27.
- Meller, M. (2000). *Dispersive mixing of high viscosity ratio polymer blends*. PhD thesis, Helsinki University of Technology.
- Meller, M., Luciani, A., and Maanson, J. (1999). Mixing homologous high viscosity ratio polymer blends in converging flow. *International Polymer Processing*, 14 :221–227.
- Meller, M., Luciani, A., and Månson, J. (2004a). Flow through a convergence. Part 2 : Mixing of high viscosity ratio polymer blends. *Polymer Engineering and Science*, 42(3) :634–653.
- Meller, M., Luciani, A., Sarioglu, A., and Månson, J. (2002). Flow through a convergence. Part 1 : Critical conditions for unstable flow. *Polymer Engineering and Science*, 42(3) :611–633.
- Meller, M., Luciani, A., Sarioglu, A., and Månson, J. (2004b). Flow through a convergence. Part 1 : Critical conditions for unstable flow. *Polymer Engineering and Science*, 42(3) :611–633.
- Milliken, W. and Leal, L. (1991). Deformation and breakup of viscoelastic drops in planar extensional flows. *Journal of non-newtonian fluid mechanics*, 40(3) :355–379.
- Min, K. and White, J. (1985). Flow visualization of the motions of elastomers and molten plastics in an internal mixer. *Rubber chemistry and technology*, 58(5) :1024–1037.
- Min, K., White, J., and Fellers, J. (1984). High density polyethylene/polystyrene blends : phase distribution morphology, rheological measurements, extrusion, and melt spinning behavior. *Journal of applied polymer science*, 29(6) :2117–2142.
- Mitsoulis, E., Schwetz, M., and M
"unstedt, H. (2003). Entry flow of LDPE melts in a planar contraction. *Journal of non-newtonian fluid mechanics*, 111(1) :41–61.
- Moffatt, H. (1964). Viscous and resistive eddies near a sharp corner. *Journal of Fluid Mechanics*, 18(01) :1–18.
- Nguyen, X. and Utracki, L. (1995). Extensional flow mixer. US Patent 5,451,106.
- Nigen, S. and Walters, K. (2002). Viscoelastic contraction flows : comparison of axisymmetric and planar configurations. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 102(2) :343–359.
- Oliveira, M., Oliveira, P., Pinho, F., and Alves, M. (2007). Effect of contraction ratio upon viscoelastic flow in contractions : The axisymmetric case. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 147(1-2) :92–108.
- Oliveira, M., Rodd, L., McKinley, G., and Alves, M. (2008). Simulations of extensional flow in microrheometric devices. *Microfluidics and Nanofluidics*, 5(6) :809–826.

- Oliveira, P. (2003). Asymmetric flows of viscoelastic fluids in symmetric planar expansion geometries. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 114(1) :33–63.
- Palierne, J. (1990). Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension. *Rheologica Acta*, 29 :204–214.
- Palierne, J. (1991). Erratum. *Rheologica Acta*, 30(5) :497.
- Phelps, J. and Tucker III, C. (2006). Lagrangian particle calculations of distributive mixing : Limitations and applications. *Chemical engineering science*, 61(20) :6826–6836.
- Quinzani, L., Armstrong, R., and Brown, R. (1994). Birefringence and laser-Doppler velocimetry (LDV) studies of viscoelastic flow through a planar contraction. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 52(1) :1–36.
- Rios, A., Santanach, E., Gramann, P., and Rauwendaal, C. (2000). Extruder breaker plate offers more efficient mixing. *Plastics, Additives and Compounding*, 2(10) :30–33.
- Rodd, L., Scott, T., Boger, D., Cooper-White, J., and McKinley, G. (2005). The inertio-elastic planar entry flow of low-viscosity elastic fluids in micro-fabricated geometries. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 129(1) :1–22.
- Rothstein, J. and McKinley, G. (1999). Extensional flow of a polystyrene Boger fluid through a 4 : 1 : 4 axisymmetric contraction/expansion. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 86(1-2) :61–88.
- Rothstein, J. and McKinley, G. (2001). The axisymmetric contraction-expansion : the role of extensional rheology on vortex growth dynamics and the enhanced pressure drop. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 98(1) :33–63.
- Ryssel, E. and Brunn, P. (1999). Comparison of a quasi-Newtonian fluid with a viscoelastic fluid in planar contraction flow. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 86(3) :309–335.
- Satou, D., Kadowaki, Y., Ishibashi, J., Kobayashi, S., and Inoue, T. (2006). . *Proceedings of the 22nd Congress of the Polymer Processing Society (PPS22)*, 22.
- Scott, C. and Macosko, C. (1993). The recirculating screw mixer : A new small-volume mixer for the polymer laboratory. *Polymer Engineering and Science*, 33(16) :1065–1078.
- Sennett, M., Welsh, E., Wright, J., Li, W., Wen, J., and Ren, Z. (2003). Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polycarbonate. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 76(1) :111–113.
- Son, Y. (2009). Development of a novel microcompounder for polymer blends and nanocomposite. *Journal of Applied Polymer Science*, 112(2) :609–619.
- Sousa, P., Coelho, P., Oliveira, M., and Alves, M. (2009). Three-dimensional flow of Newtonian and Boger fluids in square-square contractions. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 160(2-3) :122–139.
- Sundararaj, U., Macosko, C., Nakayama, A., and Inoue, T. (1995). Milligrams to kilograms : An evaluation of mixers for reactive polymer blending. *Polymer Engineering and Science*, 35(1) :100–114.

- Tanoue, S., Utracki, L., Garcia-Rejon, A., Tatibou
"et, J., Cole, K., and Kamal, M. (2004). Melt compounding of different grades of polystyrene with organoclay. Part 1 : Compounding and characterization. *Polymer Engineering and Science*, 44(6) :1046–1060.
- Tanoue, S., Utracki, L., Garcia-Rejon, A., Tatibou
"et, J., and Kamal, M. (2005). Melt compounding of different grades polystyrene with organo-
clay. Part 3 : Mechanical properties. *Polymer Engineering and Science*, 45(6) :827–837.
- Taylor, G. (1932). The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 138(834) :41–48.
- Taylor, G. (1934). The formation of emulsions in definable fields of flow. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 146(858) :501–523.
- Terrisse, J., Muller, R., and Bouquey, M. (2008). Instrumented modular mixer for mixing at least two viscous materials. WO Patent WO/2008/142,234.
- Tokihisa, M., Yakemoto, K., Sakai, T., Utracki, L., Sepehr, M., Li, J., and Simard, Y. (2006). Extensional flow mixer for polymer nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*, 46(8) :1040–1050.
- Utracki, L., Luciani, A., and Bourry, D. (2003). Extensional flow mixer. US Patent App. 10/361,753.
- Utracki, L. and Shi, Z. (1992). Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder. Part I : Droplet dispersion and coalescence—A review. *Polymer Engineering & Science*, 32(24) :1824–1833.
- Valette, R., Bruchon, J., Dignonnet, H., Laure, P., Leboeuf, M., Silva, L., Vergnes, B., and Coupez, T. (2007). Techniques d'interaction fluide-structure et théories cinétiques pour la simulation des procédés de mélange des polymères. *18ème Congrès Français de Mécanique Grenoble-CFM 2007*.
- Vanoene, H. (1972). *Colloid Interface Sci* 1972, 40, 448. *CrossRef, ChemPort*.
- Wagner, M., Raible, T., and Meissner, J. (1979). Tensile stress overshoot in uniaxial extension of a LDPE melt. *Rheologica Acta*, 18(3) :427–428.
- Wang, W. and Manas-Zloczower, I. (2001a). Dispersive and distributive mixing characterization in extrusion equipment. *Polym Eng Sci*, 41(6) :1–068.
- Wang, W. and Manas-Zloczower, I. (2001b). Temporal distributions : The basis for the development of mixing indexes for scale-up of polymer processing equipment. *Polymer Engineering and Science*, 41(6) :1068–1077.
- Westofer, R. (1961). *Soc Plast Eng Trans*, 1 :153.
- Wetzel, E. and Tucker III, C. (1998). Area tensors for modeling microstructure during laminar liquid-liquid mixing. *Urbana*, 51 :61801.
- Xue, S., Phan-Thien, N., and Tanner, R. (1998). Three dimensional numerical simulations of viscoelastic flows through planar contractions. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 74(1-3) :195–245.

- Yao, C. and Manas-Zloczower, I. (1998). Influence of design on dispersive mixing performance in an axial discharge continuous mixer-LC MAX 40. *Polymer Engineering and Science*, 38(6) :936–946.
- Yu, W., Bousmina, M., Zhou, C., and Tucker III, C. (2004). Theory for drop deformation in viscoelastic systems. *Journal of Rheology*, 48 :417.