

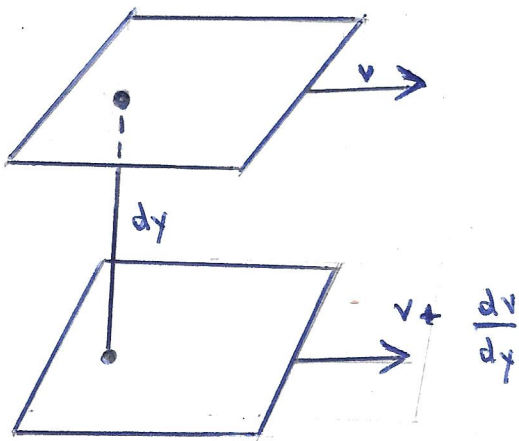
Rhéologie des polysaccharides

1 - Notion de viscosité.

La viscosité est une technique majeure pour caractériser un polysaccharide. En plus l'augmentation de viscosité d'un fluide en présence d'un polymère dissout est importante dans de nombreuses applications. Pour cela on accorde un intérêt particulier à l'influence de certains paramètres (comme le poids moléculaire, la concentration, la vitesse de cisaillement, la nature du solvant) sur la viscosité.

Le liquide Newtonien est le modèle idéal du fluide visqueux.

La viscosité est la résistance fictionnelle qu'un fluide en mouvement oppose à une force de cisaillement.



La force de friction qui s'oppose au déplacement d'une couche par rapport à la couche adjacente, est proportionnelle à la surface S de l'interface et au gradient de vitesse $\frac{dv}{dy}$ entre les deux couches:

$$F = \eta S \cdot \frac{dv}{dy}$$

ou, si on considère la contrainte de cisaillement $\tau = \frac{F}{S}$ plutôt que F , c'est à dire la force par unité de superficie : $\tau = \eta \frac{dv}{dy}$

Cette relation représente la loi de l'écoulement visqueux établie par Newton.

Dans le système SI, la viscosité est exprimée en $\text{Kg m}^{-1} \text{sec}^{-1}$, unité équivalente à 10 poises.

11 - Comportement en solution des polysaccharides.

11.1 - Polysaccharide neutre.

Si on compare l'écoulement d'une solution de polysaccharide à celui de l'eau (de viscosité η et η_0). La viscosité relative est donnée par l'expression :

$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0}$ (voir figure 1). Ces mesures ont été obtenues à l'aide d'un viscosimètre à cylindres co-axiaux ; par exemple le low shear 30 (figure 2).

η = solution de polysaccharide

η_0 = eau.

Les valeurs lues, sur le plateau Newtonien, en fonction de la concentration sont :

- Concentration (g/ml) :	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$0,25 \cdot 10^{-3}$	$0,125 \cdot 10^{-3}$	$0,06 \cdot 10^{-3}$
- $\eta_{rel} : \frac{\eta}{\eta_0}$:	61,57	7,89	3,02	1,31

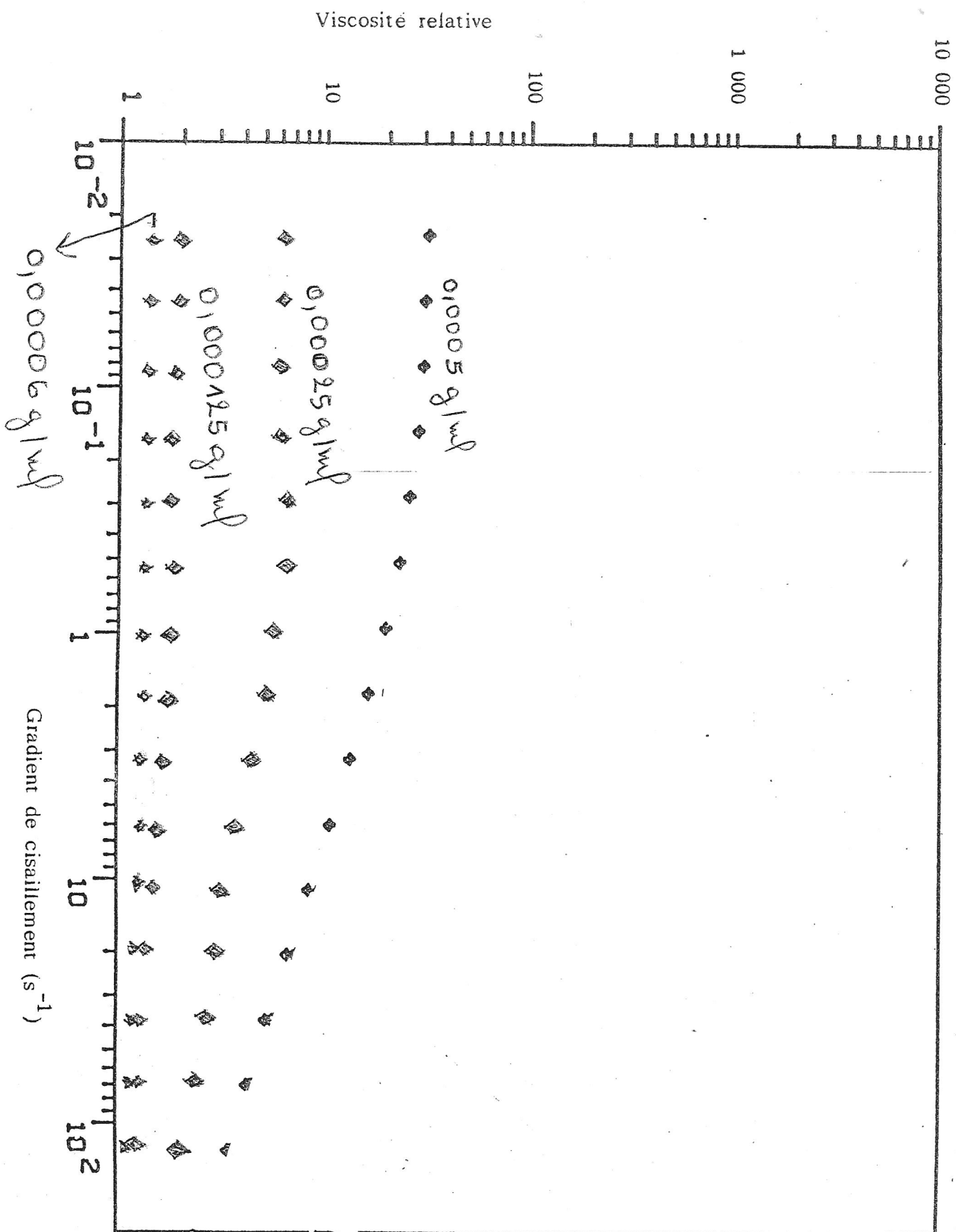
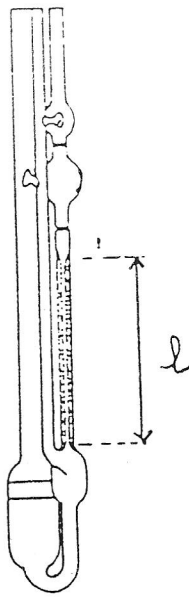
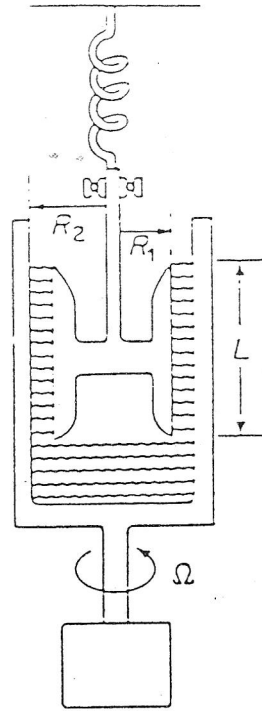


Fig. 1 - Viscosité relative en fonction du gradient de cisaillement d'un β -glucose de champignon.



(a)



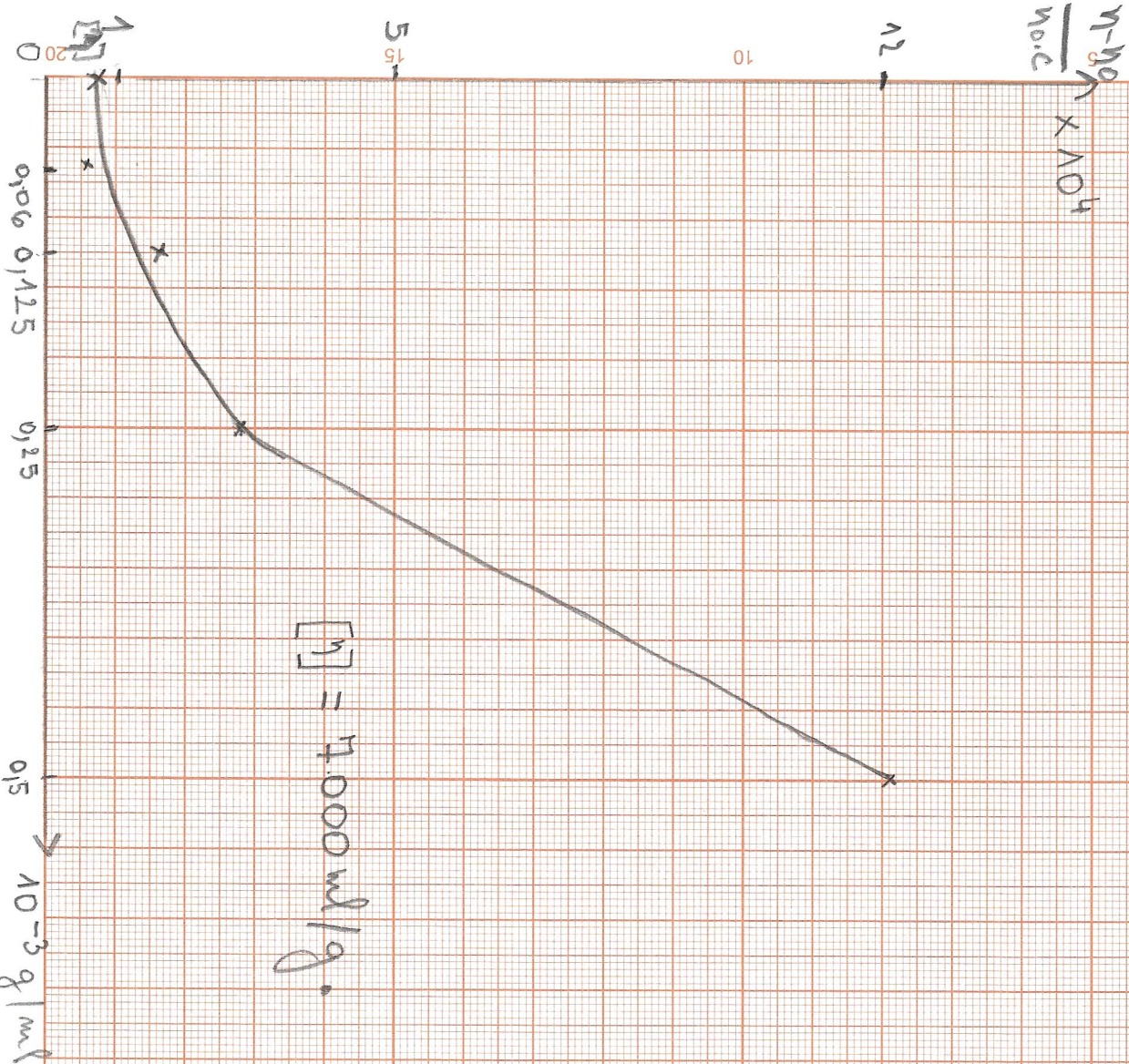
(b)

Figure 2 : Experimental determination of the viscosity

(a) Capillary viscometer : $\tau_{\text{wall}} = \frac{\Delta P \cdot R}{2 l}$

ΔP is the pressure applied, l and R are the length and the radius of the tube respectively

(b) coaxial viscometer : $\tau = \frac{\Gamma}{2\pi R_1 R_2 L}$ and $\dot{\gamma} = \Omega$ with Γ the measured torque



NB : Cette méthode est utilisée
 par de nombreux auteurs. On
 peut aussi tracer une droite

Figure 3 : Viscosité réduite en
 fonction de la concentration.

La viscosité spécifique est définie par la relation :

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_{rel} - 1 = \eta_{sp}$$

- Concentration ($\times 10^{-3}$ g/ml) : 0,5 0,25 0,125 0,06

- η_{sp} : 60,57 6,89 2,02 0,31

La viscosité est très dépendante de la concentration. On peut porter η_{sp}/C (appelée viscosité réduite) en fonction de C (g/ml) et extrapoler à une concentration nulle (figure 3).

η_{red} (viscosité réduite : $10^4 \cdot \text{ml/g}$) : 12,11 2,75 1,61 0,51
 concentration (10^{-3} g/ml) : 0,5 0,25 0,125 0,06

La viscosité intrinsèque est donc : la limite de

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] \text{ lorsque } C \rightarrow 0,$$

La viscosité intrinsèque est un paramètre qu'on obtient pour des dilutions infinies. C'est le seul paramètre qui caractérise une molécule dissoute. Il est équivalent au volume spécifique hydraté. La viscosité intrinsèque ($[\eta]$) dépend du poids moléculaire, du gonflement de la macromolécule dans le solvant (caractérisé par le facteur d'expansion introduit par Flory), de la vitesse de cisaillement choisie dans l'expérience, mais aussi de la forme et de la rigidité de la molécule.