

ASSISES DE RHEOLOGIE cosmétique

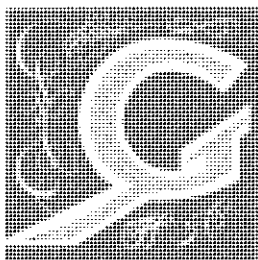
LYON - ST-PIEST - 10 Octobre 1968

BULLETIN
TECHNIQUE

N° SPÉCIAL 64

Gattefossé
ETABLISSEMENTS





SOMMAIRE

3

AVANT-PROPOS

5

INTRODUCTION

7

INTRODUCTION A L'ETUDE DE LA RHEOLOGIE

Professeur R. Dolique

35

CHOIX D'UN VISCOSIMETRE

Professeur J.-C. Etter

47

LES LIMITES

M. E. Mahler - Professeur J.-C. Etter

53

LES APPLICATIONS DE LA RHEOLOGIE

Docteur Delonca

61

LES APPLICATIONS AUTRES QUE COSMETIQUES

M. Duthu

65

RELATIONS ENTRE LA COMPOSITION D'UNE EMULSION
ET SA VISCOSITE

M. Rimlinger

AVANT-PROPOS

Les contrôles de routine des corps non newtoniens, des excipients émulsionnés en particulier, ont toujours posé de sérieux problèmes.

S'il existait au niveau de quelques industries spécialisées (Margarinerie) des techniques relativement simples, et si la Rhéologie, telle que la définit Reiner, par exemple, apportait aux chercheurs des informations, il fallait innover des méthodes simples et reproductibles pour le contrôle de ces excipients.

De nombreux chercheurs en ont proposé ; en France, P. Velon et E. Mahler ont confronté leurs expériences pendant de nombreuses années, et M. le professeur Dolique, directeur de l'Institut de Pharmacie Industrielle de Montpellier, a suscité une étude approfondie de ce sujet : la thèse de Delonca a pris rang parmi les travaux devenus classiques.

Il paraissait alors opportun de réunir ces chercheurs en vue de dégager de leurs expériences des notions transposables aux industries pharmaceutiques, cosmétiques, alimentaires.

M. le professeur Dolique et M. le professeur J.-C. Etter ayant accepté de participer activement à cet échange, les Ets Gattefossé ont convié, le 10 octobre 1968, tous ceux pouvant être intéressés par ces débats.

M. P. Velon, malheureusement disparu en juin 1968, n'a pu exposer comme il l'avait souhaité, ses observations (). Que ce recueil soit un hommage à ses travaux et à l'amitié dont il nous a honorés.*

Gattefossé
ETABLISSEMENTS

() La dernière conférence de M. P. Vélon, faite à la Sté Française de Cosmétologie, le 25 avril 1968 « Les mesures en rhéologie cosmétique » a été publiée dans « Parf. Cosm., Sav. », vol. 12, n° 3, mars 1969.*

INTRODUCTION

par M. le Professeur R. Dolique

Il est indéniable que les phénomènes d'écoulement de la matière, ressortissant de cette science baptisée par Bingham du nom de *Rhéologie*, sont aussi vieux que le monde : les déformations à bas bruit de la croûte terrestre et les épanchements volcaniques, toujours actuels et plus fracassants, sont du domaine de cette discipline.

Mais, pour les oreilles et les yeux du profane... et de bien des praticiens, le terme même de *Rhéologie* n'en demeure pas moins un néologisme et c'est dommage !

C'est dommage parce que de nombreuses catégories de techniciens, chacune dans sa sphère, s'occupent en réalité de *Rhéologie* sans s'apercevoir que, dans la sphère voisine, les mêmes questions se posent et que, de l'analogie des prémices, devrait résulter la similitude des conclusions.

Pour ne prendre qu'un seul exemple, la mise au point d'une barbotine par un céramiste, la stabilisation d'une suspension de pigment coloré chez un fabricant de peintures, l'étude de la conservation des laits pharmaceutiques ou cosmétiques, la constatation des états de dilution sanguine par la méthode de Westergreen, l'analyse granulométrique des mélanges pulvérulents par la balance de Martin, etc. comportant des gestes et des attitudes avantageusement éclairés par une bonne connaissance des lois sur la viscosité ou, tout au moins, des facteurs, tels que la température, susceptibles de retentir sur cette même viscosité.

Les conséquences de cette apparente méconnaissance, pour ne pas dire de ce divorce interdisciplinaire, se trouvent encore accrues par la proposition d'emploi de l'appareil mathématique que nous ont faite, voici quelques décades, certains physiciens à tournure d'esprit en réalité beaucoup moins expérimentale que mathématicienne.

En fait, il semble que les auteurs en question, comme disait Bouasse dans l'avant-propos de sa célèbre « Bibliothèque scientifique de l'ingénieur et du physicien », « envisagent les mathématiques

non comme un *outil*, mais comme une *culture* ».

Là encore, c'est dommage, car la lecture de leurs mémoires, aussi dignes d'éloges soient-ils pour leur haute tenue scientifique, demeure singulièrement ardue à telle enseigne que l'on peut se demander si l'intrusion mathématique a servi ou desservi la cause... rhéologique. A ce propos, je pense que l'on appréciera en France le très grand service rendu par notre confrère britannique G. W. Scott Blair pour la récente publication à l'Académie Press of London d'une « *Elementary Rheology* », petit ouvrage de 158 pages où il se propose d'offrir un texte aux chercheurs qui, dans ces domaines, « often require an elementary knowledge of rheology, especially of its terminology, but do not need to study the mathematical background... existing books (being) generally too advanced ».

Il faut, en conclusion, remercier vivement la société Gattefossé d'avoir osé sonner le rassemblement des chercheurs de bonne volonté qui, dans son propre domaine pour commencer, celui de la dermo-pharmacie et de la cosmétologie, sont concernés par les problèmes rhéologiques sous leurs aspects pratiques, immédiats et urgents.

Il convient ensuite de lui souhaiter la récompense d'un accroissement rapide du rayon de ce cercle d'expérimentateurs et la possibilité pour tous de confronter un jour leurs observations et les cadres mathématiques dont se sont préoccupés si modestement, mais de manière si accessible, les chercheurs du groupe cité par les Etablissements Gattefossé eux-mêmes dans l'avant-propos du présent recueil.

Le succès des « Assises de Rhéologie Cosmétique » tenues à Lyon-Saint-Priest en octobre 1968 m'apparaît à cet égard comme une excellente preuve de la valeur de l'œuvre à entreprendre ainsi dans un domaine débordant au demeurant la « Cosmétique », voire la « Dermopharmacie ». Pourquoi, dès lors, ne pas parler plus simplement et authentiquement des « Assises de Rhéologie Gattefossé » en leur souhaitant de longues, fructueuses et amicales sessions ?

INTRODUCTION A L'ÉTUDE DE LA RHÉOLOGIE

Professeur **Dolique**

Chacun sait ce que l'on appelle rhéologie. Bien entendu, l'étymologie de ce mot est grecque : rhéos, le courant ; logos, la loi ! Ce sont des racines que nous retrouvons dans notre langage journalier : si nous sommes électriciens, nous parlons de rhéostat, si nous sommes phamacologistes, nous parlons de rhéobase. Un botaniste peut s'occuper de rhéotropisme, un médecin de leuorrhée ou de gonorrhée, et nous comprenons, sans trop nous pencher là-dessus, ce que les mots veulent dire.

Je vous définirai peut-être chemin faisant la rhéologie, mais en guise d'introduction je me bornerai à souligner que la rhéologie est une science. En qualité de science, elle a donc ses grandeurs et ses servitudes, ses obligations, et son approche est possible de différentes manières.

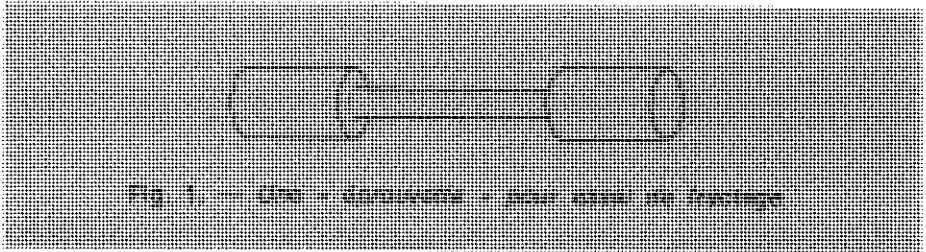
C'est une science qui fait appel tantôt aux mathématiques, tantôt à la physique. On peut s'y intéresser en mathématicien ou en physicien. L'ambition de ces spécialistes, à la fois rhéologistes et physiciens, c'est d'abord la création de formes mathématiques, quitte à voir ensuite si les faits expérimentaux s'encadreront dans ces formes.

Pour les praticiens, au contraire, ce qui importe c'est d'observer des faits expérimentaux, quitte cette fois à leur trouver une expression graphique, première étape dans le développement intelligent de leurs travaux et, in extremis, une interprétation mathématique, constituant à elle seule une étape seconde, difficile et souvent riche en abandons de parcours.

Nous sommes ici des praticiens d'une manière générale et nous allons, comme si nous ne savions rien, essayer aujourd'hui de nous initier à la pratique de la rhéologie.

Je vous rappellerai d'abord une expérience qui me paraît d'intérêt fondamental, que l'on peut appeler une expérience de traction ou, pour

employer un mot plus récent, admis d'une manière plus moderne par Persoz, une expérience de *tractage*. Cette expérience est connue depuis longtemps des métallurgistes, elle fait appel à un matériel simple, à savoir une *éprouvette*, ((fig. 1), forme métallique qui peut être saisie aux extrémités, à droite et à gauche, par un appareil de contention, puis soumise à une traction vers la



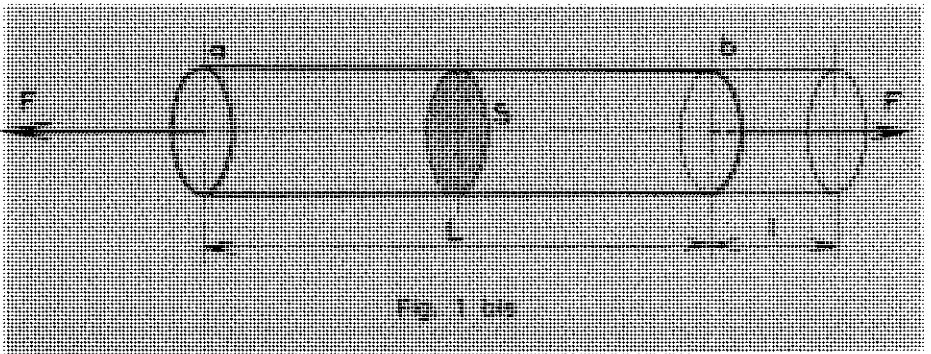
droite et vers la gauche. Il faut naturellement, pour suivre les déformations de cette éprouvette, disposer d'un appareil que l'on appelle un *dynamomètre*, appareil enregistreur, bien entendu : ce sera, par exemple, un dynamomètre enregistreur du type Amsler.

Voici l'objet soumis à cette traction ou à ce tractage (présentation d'une éprouvette). Il peut être défini par sa section S et par sa longueur L^* . Il subit une déformation, mesurable par l'allongement l de L ou la diminution de S . De tels résultats expérimentaux sont traduits graphiquement et l'expérience conduit à ce que l'on appelle une *courbe de tractage*.

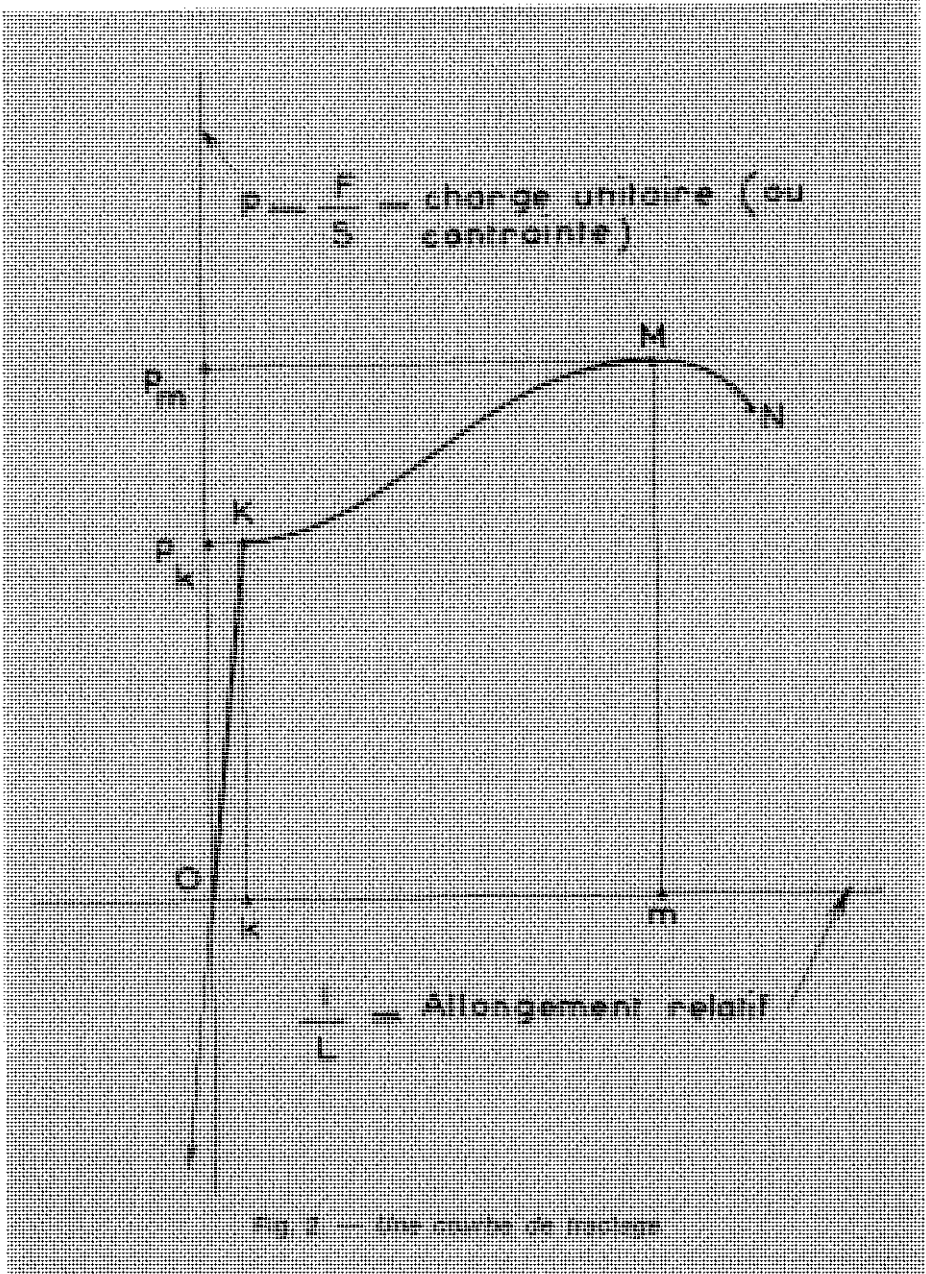
Cette courbe de tractage, encore une fois, est anciennement connue. Elle utilise un système d'axes rectangulaires où l'on porte en abscisses les allongements relatifs, c'est-à-dire les rapports l/L tandis qu'en ordonnées sont exprimées les valeurs successives du quotient $p = F/S$ dans lequel vous reconnaissez l'intensité de la force de tractage F et la grandeur de la section S .

Ce rapport F/S se nomme indifféremment *charge unitaire* ou *contrainte*. Les Anglais disent « *stress* », les Allemands « *Spannung* ».

* L est en réalité la distance mesurée, au départ, entre deux repères gravés à la surface de l'éprouvette (en a et b).



Quoi qu'il en soit, l'allure de la courbe en question est la suivante :



Elle part de l'origine des axes, elle passe par des points particuliers qui sont K, M, pour aboutir en un point N sur lequel je reviendrai tout à l'heure. Les coordonnées des points singuliers les plus importants figurent sur ce petit tableau :

| | ABSCISSES | ORDONNÉES |
|-------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Origine des coordonnées | Point O | Point O |
| R | Point R (ou vecteur OR) | Point R (ou vecteur OR) |
| M | Point M (ou vecteur OM) | Point M (ou vecteur OM) |

Deux remarques sont à faire au sujet de cette courbe :

1° Tout d'abord, et il faudrait essayer de s'en souvenir, elle n'est valable que pour une température déterminée. Pour une autre température, elle sera donc différente.

2° Sur le même graphique, en prolongeant en sens inverse le segment OK, on pourrait représenter quelque chose d'autre qui serait le contraire de la traction. On aurait là une traduction d'un phénomène inverse du tractage, c'est-à-dire le phénomène de compression. Vous verriez, en bas et à gauche de ce graphisme, ce qu'on appelle une *courbe de compression* où, par conséquent, les allongements seraient des *allongements négatifs*. Il ne semble pas que cette notion ait été exploitée en rhéologie pharmaceutique ou cosmétologique.

Revenons à l'interprétation de la courbe de tractage proprement dite. Elle comporte trois portions : OK, KM et MN.

La portion initiale OK correspond à ce qu'on appelle une *période de petits allongements*. Le phénomène présente alors un double caractère, 1° il est linéaire dans sa représentation graphique ; 2° il est réversible.

Linéaire, ceci veut dire que OK est une droite répondant à l'équation générale du premier degré $Y = aX + B$. Comme cette droite passe par l'origine O des axes de coordonnées, b est ici égal à zéro, d'où $Y = aX$.

Mais, attention ! Dans cette relation toute simple, il ne faut voir qu'une proportionnalité entre Y et X, mieux traduite peut-être par la forme élémentaire

$$\frac{Y}{X} = a \quad (1)$$

et il n'en résulte pas pour autant que Y, souvent appelé la « fonction », soit une conséquence de X représentant la « variable ». En l'occurrence, Y désigne une charge unitaire ou contrainte : c'est la véritable *cause mécanique* d'une certaine déformation, d'un *effet particulier* constitué ici par un allongement relatif.

Il est donc tout aussi logique, en mettant l'expression (1) sous sa forme inversée

$$\frac{X}{Y} = \frac{1}{a} = a' \quad (2)$$

d'exprimer finalement la proportionnalité en question dans cette autre équation linéaire

$$X = a'Y \quad (3)$$

Essayons par conséquent de nous dépouiller de cette habitude regrettable de croire qu'une chose est inéluctable, qu'elle est obligatoirement la conséquence d'une autre dès qu'on a réussi à représenter la première par Y et la seconde par X. L'inverse, mathématiquement, est tout aussi vrai et vous savez certainement qu'on peut représenter le long d'un axe ou d'un autre... les mêmes choses.

En conséquence de cette possibilité d'inversion des axes, il est recommandable d'adopter pour soi-même un mode de représentation et de s'y tenir. Si nous ne savons rien ni les uns ni les autres de la rhéologie, très rapidement nous serions mis en présence de la nécessité de traduire ou de représenter des contraintes et nous pourrions représenter ces contraintes suivant un axe horizontal ou suivant un axe vertical. Dans la littérature, on trouve ces deux modes de représentation ; c'est déjà une gêne, mais c'est une gêne qu'il est facile de lever. Si vous aviez, en l'occurrence, à interpréter rapidement des graphiques, il ne faudrait pas croire que ce soit difficile : pour passer par exemple d'une courbe comme la présente, à une autre où les axes seraient intervertis, il suffirait de prendre la symétrique de la première par rapport à la bissectrice OO' des axes. Les deux courbes différentes ci-jointes expriment la même chose, leur différence tient à ce que l'on a changé la légende des axes.

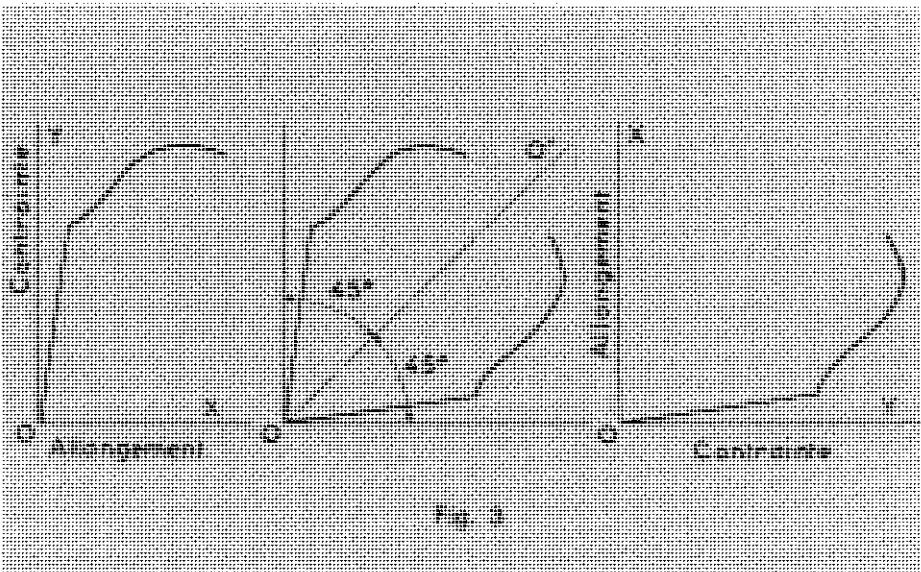


Fig. 3

Revenons à l'expression linéaire de OK. Cette droite traduit une proportionnalité entre P que j'appelle contrainte et l/L que j'ai appelé un allongement relatif. On peut écrire :

$$\frac{l}{L} = \zeta \cdot p$$

d'où, en posant

$$E = \frac{1}{\zeta}$$

$$p = \frac{1}{\zeta} \cdot \frac{l}{L} = E \cdot \frac{l}{L}$$

Quand les phénomènes sont ce que je décris en ce moment, on dit que la matière suit la *loi de Hooke* et l'on appelle ζ le *coefficient d'allongement*, son inverse $1/\zeta = E$ désignant pour sa part le *module de traction* ou *module d'Young*.

Voilà pour la linéarité ! Considérons maintenant le caractère *réversible* du phénomène de l'allongement par tractage.

Cette réversibilité n'est pas visible sur le graphique, elle ne s'observe qu'expérimentalement. Si l'effort (ou la charge unitaire $p = \frac{F}{S}$), après avoir atteint la valeur provisoirement maximale p_k , diminue, puis s'annule, les points figuratifs s'alignent encore sur la droite KO parcourue cette fois-ci en *sens inverse* (ce que l'on peut indiquer par une flèche). On peut donc parcourir expérimentalement un certain chemin de O vers K, mais aussi en sens inverse de K vers O. Si les choses se passent comme cela, on a bien affaire à « un solide qui suit la loi de Hooke ». On peut reproduire ce phénomène un très grand nombre de fois, aller et retour, sans que rien ne paraisse troublé, absolument comme s'il s'agissait de ce fil de caoutchouc que je prends, que j'allonge et laisse revenir à sa position, en recommençant un million de fois si j'en avais la patience.

On dit alors que la déformation n'est que *temporaire*, on dit encore qu'il s'agit d'une déformation *élastique*. Notons en passant que le mot élastique, ici un adjectif, s'est transformé dans notre langue française en un substantif : quand on parle d'un élastique, on veut dire tout simplement lien de caoutchouc. N'y a-t-il pas de meilleure récompense pour un mot que de passer de l'étage inférieur des adjectifs à l'étage supérieur des substantifs !

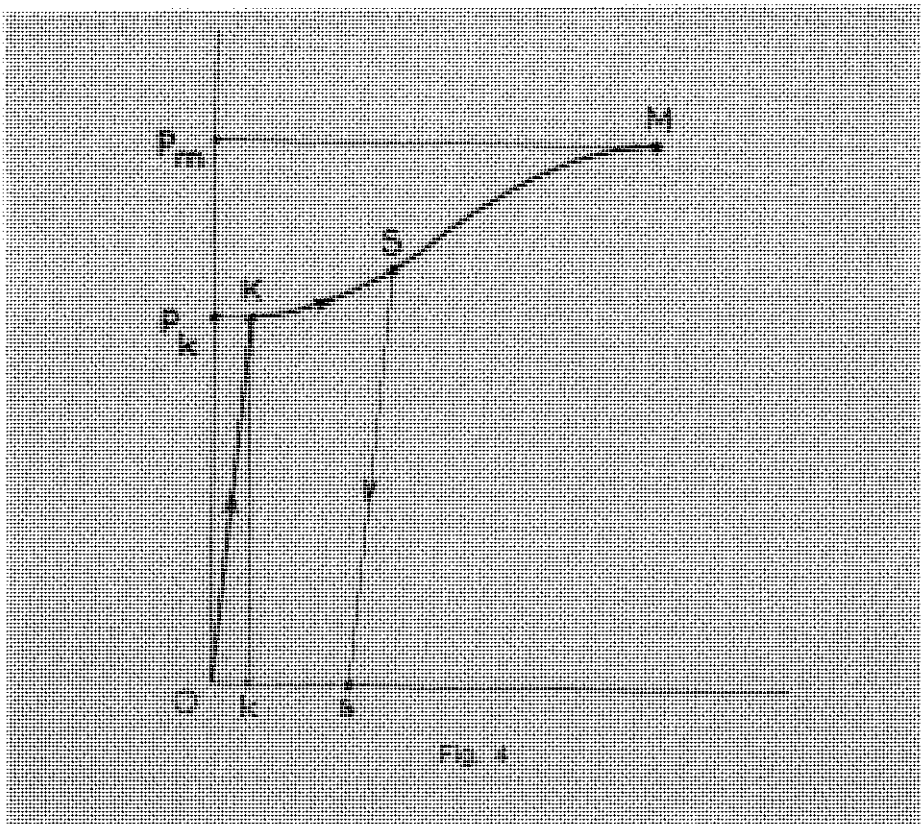
On dit encore que la courbe OK représente des déformations élastiques et que la charge unitaire Op_k est la *limite de proportionnalité*, ou la *limite d'élasticité* dans ce *domaine de Hooke* (le « Hooke Range » des auteurs anglais) c'est-à-dire tout l'ensemble des conditions résumées de O à K.

La grandeur E que nous avons baptisée ci-dessus module de traction ou module d'Young reçoit dans certaines publications les noms équivalents de *module d'élasticité* et de *coefficient d'élasticité*.

Evidemment, plus cette grandeur E sera importante plus il sera difficile d'allonger l'objet... Voici par exemple des ressorts de différentes tailles, constitués par les mêmes aciers, mais s'allongeant avec plus ou moins de facilité, selon les diamètres des fils ou les rayons de courbure des spires... En voici un plus « fort », je l'ai tendu facilement quoiqu'il nous apparaisse comme quelque chose de plus difficile à déformer... mais...

... Je passe à la deuxième portion de la courbe qui va de K jusqu'en M. Elle correspond à une période dite de *grands allongements*. Dans ce cas, le phénomène n'est plus linéaire, c'est-à-dire que KM n'est plus une droite : les allongements augmentent plus rapidement que tout le long de OK.

En outre, de K à M, le phénomène n'est plus réversible ; plus exactement, tout se passe comme si, à partir de K, on avait affaire à une substance déstructurée, ou plutôt à une substance qui posséderait une nouvelle structure. Supposons par exemple qu'à partir d'un certain moment correspondant au point S entre K et M on fasse disparaître l'effort : on ne suit plus alors au retour comme dans le cas précédent, le chemin attendu SKO, on parcourt un chemin qui est parallèle à OK mais qui ne repasse pas le chemin initial.



Le résultat ? En fin d'expérience, la valeur p étant redevenue égale à zéro, l'éprouvette présente un allongement que nous appelons un *allongement permanent* : il est représenté ici par le vecteur Os .

On dit que S est sur la courbe des *déformations permanentes* ou *rémanentes* de l'éprouvette.

Cette courbe est limitée vers la gauche par K (déjà défini) et, vers la droite, par M ordonnée particulière portée sous la notation p_m .

Mais qu'advient-il du phénomène lorsqu'on imagine une seconde opération de tractage ? Si on étire l'éprouvette une seconde fois, une troisième ou une n-ième fois, on note une réversibilité qui s'exprime sur le graphique par les segments successifs sS_1, s_2S_2, \dots parallèles à OK.

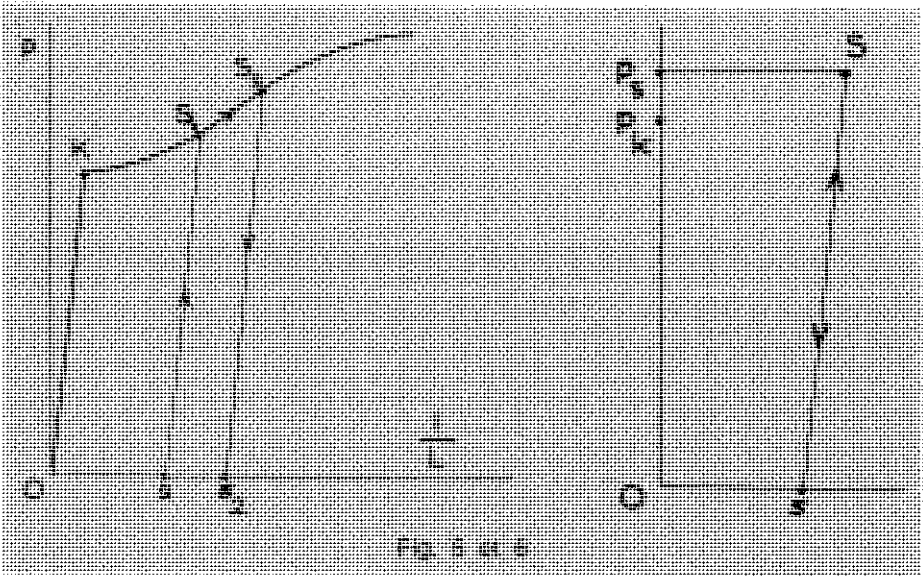


Fig. 5 et 6.

Il semble que la limite d'élasticité se soit alors accrue de p_x à un certain p_s et... c'est exact ! On dit que le matériau initial s'est *écroui*, qu'il a subi un *écrouissage*, ce qui, en anglais, se traduit par « work hardening » et en allemand par « Verfestigung ».

Cette transformation serait évidemment un avantage si elle ne s'accompagnait d'une déformation permanente (ou rémanente), caractérisée successivement par le vecteur Os si l'on s'est arrêté en S , par le vecteur Os_2 si l'on s'est arrêté en S_2 , ... finalement par le vecteur Ot si l'on s'est arrêté au point M .

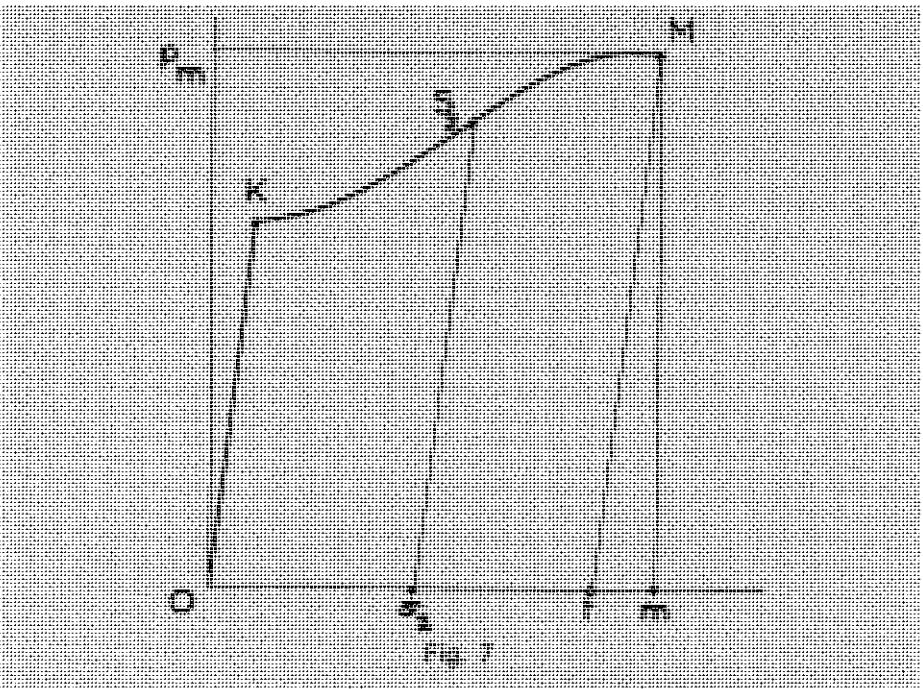
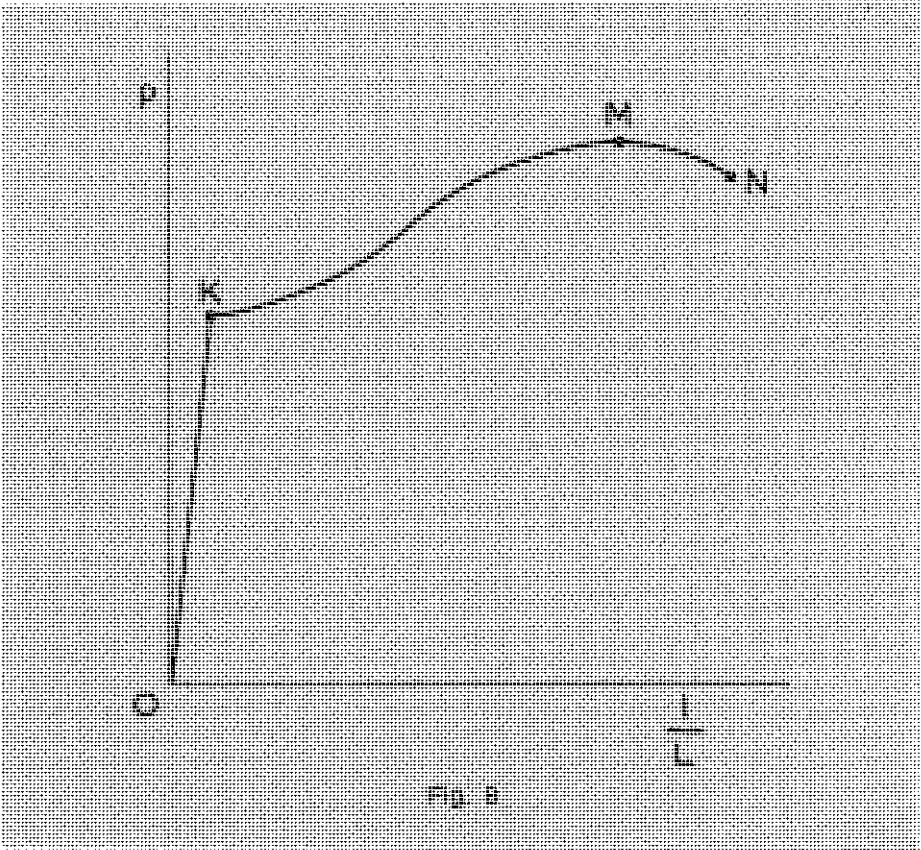


Fig. 7

Les allongements mesurables sur chacune des portions OK et KM présentent cependant une analogie : ces déformations sont uniformément réparties sur toute la longueur de l'éprouvette. On dit dans ce cas que la déformation élastique ou temporaire OK et la déformation KM, qui est au contraire une déformation permanente, sont des *déformations homogènes*.

Il n'en est plus de même pour la portion de la courbe qui s'étale de M jusqu'à N, on observe ici une suite de phénomènes qui correspondent à une *période de striction*. Au-delà de M, la déformation de l'éprouvette n'est plus homogène, elle se localise en une région appelée *zone de striction*, en général à l'endroit d'une « paille » ou d'une « soufflure ». L'éprouvette montre à ce moment-là un étranglement, sa section devient plus petite et la substance semble vraiment *s'écouler*.



Je commence, vous le voyez, à aborder l'idée d'écoulement qui nous est chère en rhéologie : *l'éprouvette commence à s'écouler*. Mais c'est une apparence qui s'évanouit bientôt et la rupture se produit finalement en N.

Autrement dit, si je prends une éprouvette facilement déformable, si j'exerce de tous petits efforts et si je supprime ces efforts, je vais revenir à mon point de départ ; ... j'exerce des efforts plus importants, je vais pouvoir faire ce geste, mais je ne reviendrai pas au point de départ ; ... si j'exerce des efforts encore plus grands, mon éprouvette va casser à un moment donné.

Voici une véritable éprouvette qui provient d'essais de tractage dans un laboratoire de métallurgie, c'est quelque chose de tout à fait classique. Vous en rapprocherez les deux fragments résultant de la rupture. Vous comprendrez alors ce qu'il faut entendre en disant, quand on est arrivé au point N, qu'on a dépassé une certaine limite qui est la *limite de résistance à la traction*. On parle aussi de *tension*, mot synonyme d'effort unitaire, pour désigner ici la *charge de rupture* ou *charge unitaire maximale* représentée sur le graphique précédent par l'ordonnée p_m de M (plutôt que celle, assez floue de N). Il est évident que si la section de l'éprouvette était initialement S_0 , en fin d'expérience elle est plus petite : $S < S_0$. L'expression $\frac{S_0 - S}{S_0} \times 100$ constitue le *coefficient de striction* ou encore la *contraction spécifique*, ou encore la *striction spécifique*.

En résumé, l'expérience décrite nous fait connaître quelques notions fondamentales :

- 1° l'existence de déformations élastiques (de O à K) à caractère temporaire, ce que les Anglo-saxons appelleront « strain » ;
- 2° l'existence de déformations permanentes (de K à M). Les Anglais diront qu'on a affaire à un « plastic material permanently deformed » ;
- 3° l'existence d'un phénomène de striction (de M à N) qui n'est pas tellement éloigné de l'écoulement d'un liquide (a flow of liquid) et qui prendra fin lorsque la contrainte (ou « stress ») aura atteint sa valeur limite p_m , la charge de rupture (ou « breaking stress »).

Un même type d'opération mécanique (tractage ou traction) peut donc être responsable de trois modifications d'aspect que les Anglais groupent sous le terme général de « déformation », le mot « strain » ne désignant qu'un cas particulier de cette déformation. En même temps, cette expérience nous introduit, c'est là son avantage pédagogique vous m'en excuserez, dans les domaines du réversible et de l'irréversible en matière de déformation précisément.

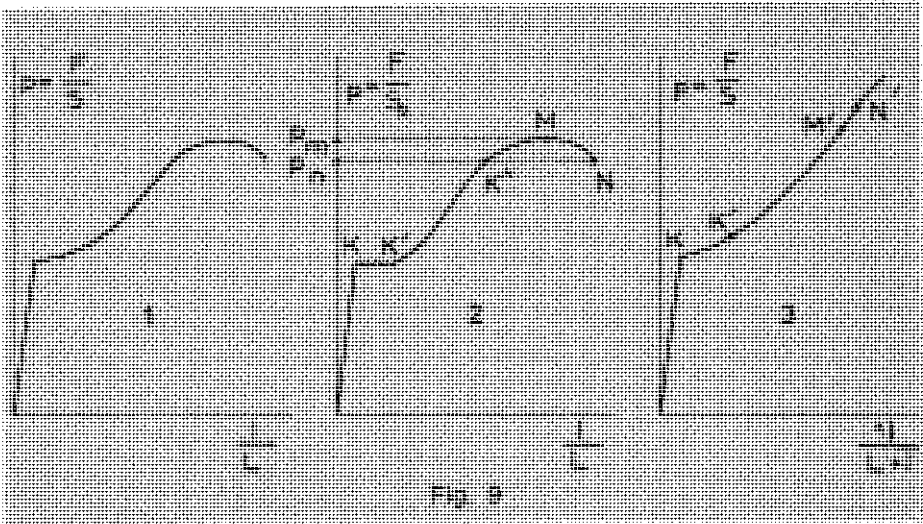
Elle nous permet, cette expérience, de concevoir et de mesurer déjà certaines qualités qui, autrement, seraient de définition mal aisée, telles que la *plasticité*, la *ténacité*, la *ductibilité*. Ainsi :

- a) l'inverse de p_k , c'est-à-dire $\frac{1}{p_k}$, peut servir à définir la *plasticité* : un matériau sera d'autant plus plastique que sa limite d'élasticité sera plus faible ;
- b) l'ordonnée de M, c'est-à-dire p_m , déjà appelée *charge de rupture*, pourra servir à la définition de la *ténacité* ou *résistance à la traction* : un matériau sera d'autant plus tenace que cette charge de rupture p_m sera plus élevée ;
- c) enfin, la *ductibilité*, ou aptitude à la transformation en fil d'un matériau « solide », par traction, se confondrait pour sa part avec l'allongement relatif à la rupture, et se définirait par l'abscisse O_m du point M.

Cette même expérience en définitive, attire notre attention — et cela va nous retenir probablement au cours de cette réunion — sur les intéressantes modalités de relations entre les *sollicitations* ou *contraintes* appliquées à un corps, d'une part, et les déformations qui en résultent. Nous sommes là par conséquent en pleine philosophie scientifique, nous recherchons une fois de plus les rapports entre les causes et les effets, entre les effets et leurs causes, et, si l'image de M. Jourdain n'était pas périmée, je dirais

volontiers que depuis que je vous parle nous venons déjà de nous occuper de rhéologie sans le savoir, puisque nous avons parlé de déformations et d'écoulements.

Il y aurait cependant beaucoup à dire encore sur cette courbe de traction (ou de tractage), sur cette « stress-strain curve » ou « stress-deformation curve » des Anglais. En particulier, elle n'est pas exactement de la forme dessinée en (1) (fig. 9).



Elle se présente plus exactement ainsi : de K à K', on voit une portion sensiblement horizontale avec quelques petits tressaillements graphiques. Cette zone est dite un « plastic range » : les élongations croissent rapidement, de K à K', pour une charge approximativement constante.

Si l'on rapporte les charges unitaires, comme je l'ai fait jusqu'alors, sous la forme $p = F/S_0$, on observe effectivement une courbe d'allure (2). Si, au contraire, on rapporte les efforts unitaires à la section finale S de sorte que $p = \frac{F}{S}$, la courbe présente l'allure (3) : elle est continuellement

ascendante, elle n'accuse plus, de M à N, ce retour vers l'axe des allongements qui, je pense, a dû vous choquer.

La courbe d'allure (2) est une courbe choquante en effet parce que la rupture, d'après cette courbe, se fait au point N, pour une certaine ordonnée p_n inférieure à p_m . Pourquoi ne se produit-elle pas plus tôt et, en particulier pourquoi ne se fait-elle pas quand on passe déjà au point K" de même ordonnée que N ? Elle devrait à fortiori même s'être produite quand on arrive à p_m puisque les efforts unitaires sont plus importants. Eh bien, c'est tout simplement parce que, d'une part, on ne rapporte pas les efforts unitaires à S, section finale, mais à la section initiale S_0 et que d'autre part, le tracé de la courbe tient compte de la manière initiale d'exprimer les allongements relatifs, à savoir au moyen du rapport $\frac{l}{L}$. Ici, en (3), les allongements absolus l sont comparés à la longueur finale $L + l$ (et non pas à L), de sorte que l'allongement relatif est $\frac{l}{L + l}$.

Enfin, la courbe dont nous discutons est également sous la dépendance des dimensions de l'éprouvette. Elle ne traduit pas par conséquent les propriétés exclusivement propres à la matière qui constitue l'éprouvette, ce qu'on appelle des propriétés *intrinsèques*. Cette courbe exprime l'influence de ce qui est à l'extérieur, conditions qui entrent dans ce qu'on peut appeler les propriétés *extrinsèques*. Il faut bien faire attention à ces choses-là. L'expérience d'élongation, connue des métallurgistes depuis très longtemps, mériterait semble-t-il d'être reprise par les rhéologues pharmaciens ; vous êtes très nombreux dans ce groupe-là et je me propose d'y revenir dans ma conclusion en vous parlant des applications de la rhéologie à la pharmacie.

Mais qu'est-ce donc que la rhéologie ? Quelle définition pourrions-nous en donner et quelles sont les difficultés de cette Science ?

On pourrait la définir, semble-t-il, et on l'a fait, comme la science qui étudie, quel que soit l'état physique de la matière, les relations entre les efforts ou contraintes appliqués à cette matière et les effets concomitants, à savoir les déformations (temporaires ou permanentes), voire l'écoulement de cette matière.

Le bât nous blesse cependant plus d'une fois lorsque nous essayons d'entrer, pauvres ânes que nous sommes, dans les arcanes de cette discipline. Cette blessure tient pour une part au fait de l'introduction d'outils spéciaux, non seulement pour la mesure des phénomènes au cours du temps (M. le professeur Etter et M. Malher s'étendent sur cet aspect particulier de la question), mais également et surtout pour l'interprétation des phénomènes, à savoir l'outil mathématique.

Dans un avant-propos pour une *Introduction à l'étude de la rhéologie*, de Persoz, un ouvrage que vous trouverez ici et que vous connaissez peut-être, M. le professeur Weiss a montré une certaine franchise en vous donnant son avis sur deux ou trois ouvrages, d'ailleurs classiques, signés de grands noms d'orfèvres en la matière : Markus Reiner, auteur de « *Twelve Lectures on theoretical rheology* », puis en 1961, d'un ouvrage moins connu, « *Deformation, strain and flow* », que je vous ai apporté (il n'est pas encore très répandu parmi les rhéologues français) et Frederick R. Eirich, rédacteur aux Academic Press de New York de trois gros ouvrages intitulés « *Rheology, Theory and Practice* ».

Du premier de ces ouvrages, le professeur Weiss nous dit ceci : « Sa lecture, malgré sa présentation pédagogique impeccable, demande une familiarisation avec le langage mathématique moderne qui manque à la grande majorité de nos rhéologues praticiens ». Sur le second ouvrage, il écrit (qu') « un obstacle du même genre (se présente) pour récolter à la fin des chapitres la moisson de connaissances promises au début de chacun d'eux ».

Pour mon compte, je vous signalerai un très intéressant ouvrage d'initiation, le « *Galenisches Praktikum* » de notre collègue, le professeur Münzel, transfuge du Polytechnic de Zurich au bénéfice de l'industrie bâloise !, et, simplifiant le moment venu l'aspect mathématique au minimum *minimorum*, je me bornerai à souligner que nous sommes au surplus, en cette affaire d'apprentissage, les victimes avant tout de notre conservatisme. J'entends par là les victimes de notre réticence, sinon de nos inaptitudes, à nous dépouiller des notions acquises, évidentes pensons-nous, ... mais en apparence seulement.

La notion d'état de la matière est du nombre. Nous comptons sur trois doigts seulement les états de la matière : le solide, le liquide et le gaz, mais en réalité le fer rouge que le forgeron martèle sur son enclume, est-il un solide ou un liquide ? La vaseline est-elle un liquide ou un solide ? L'expérience de Cailletet ne nous démontre-t-elle pas, de manière troublante certes, la continuité de l'état dit « liquide » et de l'état dit « gazeux » ? Le verre

lui-même, que nous considérons comme un solide, d'ailleurs fragile, ne serait-il pas et n'est-il pas, pour les physico-chimistes et les cristallographes, un liquide en surfusion et d'une viscosité très élevée ?

La rhéologie, malgré ses difficultés d'approche, nous incite donc à d'autres modes de pensée et nous propose d'autres types de ce que l'on appelle des *corps*, d'autres choses que les solides et les liquides au sens banal, et là je conserve la classification de Persoz : les corps dits élastiques, les corps dits visqueux, les corps dits plastiques et les systèmes hétérogènes.

Voyons rapidement en quoi consistent ces corps d'un comportement nouveau.

LA NOTION DE CORPS ELASTIQUE

La notion de corps élastique s'introduit dans tous les ouvrages de rhéologie d'une manière qui vous est connue. On étudie à cet effet une expérience de glissement simple, au départ d'un prisme assujéti d'une part à se maintenir fixe sur sa base (le plan PF) et, d'autre part, à subir sur sa face supérieure (le plan PM) un effort entraînant le glissement de celle-ci sur les couches de substances sous-jacentes.

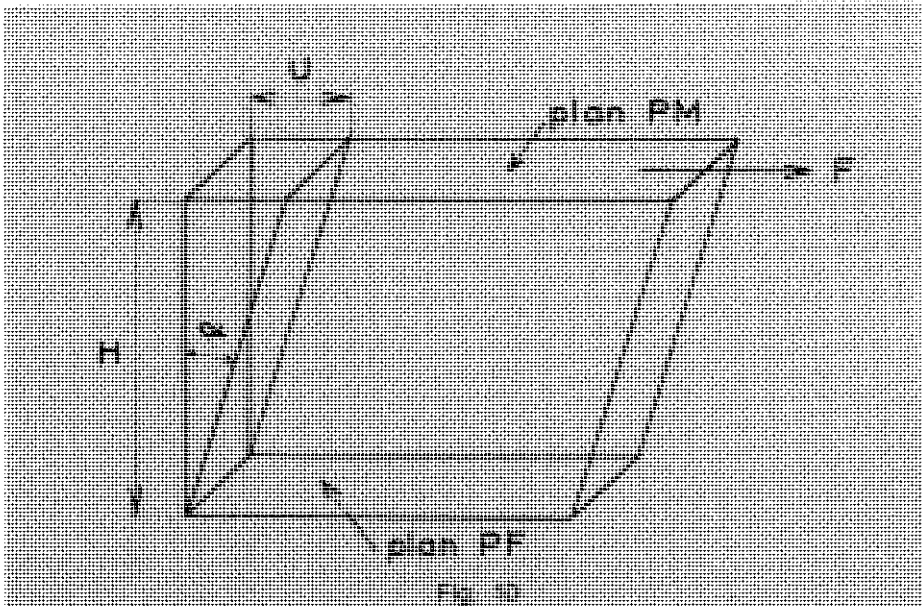


Fig. 10

Le schéma ci-joint nous montre, sous la forme d'un vecteur, une force F appliquée (pour l'instant, ne cherchons pas comment) à une surface S , (le plan PM), ce qui permet de définir un rapport

$$\frac{F}{S} = \tau$$

qui n'est autre que l'équivalent de la charge unitaire dans l'expérience initiale des métallurgistes, c'est-à-dire une *contrainte* (et que les Anglais appellent dans ce cas « shearing » ou « tangential traction »).

Le conditionnement sous pression en pharmacie

SOLVANTS (ou excipients)

- Ethyldiéthylène glycol anhydre
- Propylène glycol rectifié anhydre
- Glycérides oléiques polyoxyéthylénés codex

TRANSCUTOL

LABRAFILS OLEIQUES

EMULSIFS (ou dispersant-solvant)

- Oléates et stéarates de polyoxyéthylène glycol, de polyglycérols

PECEOL, OLEPAL I
PLUROLS

AROMATISANTS et PARFUMS



GELIFIANTS (ou agents suspensifs)

- Stéarate de propylène glycol codex
- Oléostéarate de propylène glycol
- Stéarate de polyglycol
- Stéarate de glycérol A.E.

MONOSTEOL
HYDROVEGETOL
TEFOSE 1500 - TEFOSE 63
GELOT 64

Gattefossé
ETABLISSEMENTS

Nous y voyons d'autre part une déformation, mesurée par l'amplitude U du glissement (« shear ») du plan PM, la hauteur du prisme étant H .

Le rapport

$$\frac{U}{H} = \operatorname{tg} \alpha = \gamma$$

porte en rhéologie le nom de *gradient de déplacement*.

Si le rapport

$$\frac{\tau}{\gamma} = \frac{\text{contrainte}}{\text{gradient de déplacement}}$$

est constant et égal à μ

$$\frac{\tau}{\gamma} = \mu \quad (\text{ou } \tau = \mu \cdot \gamma)$$

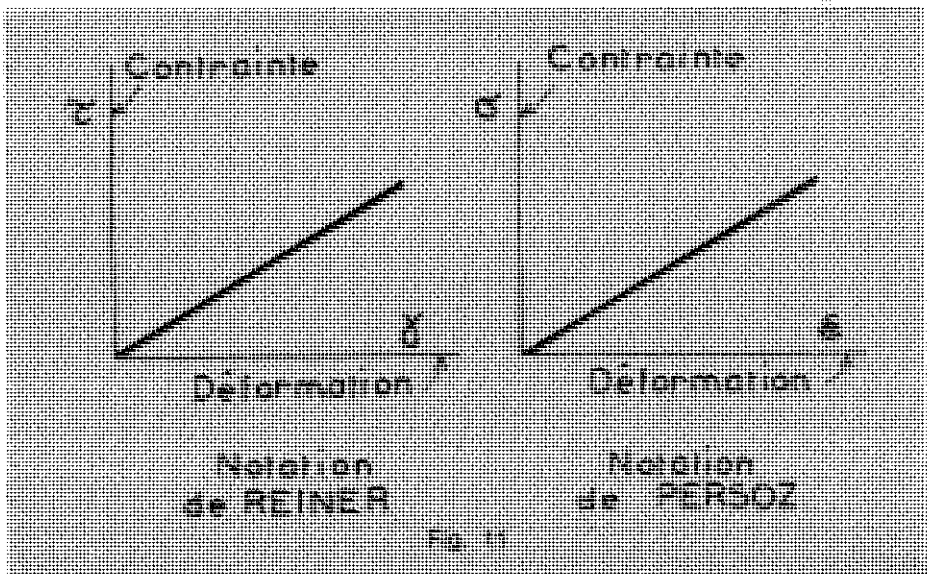
et si, d'autre part, la contrainte s'annule en fin d'expérience, le prisme reprend sa forme et ses dimensions initiales, on dit que :

- ./ le prisme a subi un *glissement élastique* (= « elastic shear ») ;
- ./ μ constitue le *module de rigidité* ;
- .../ et, finalement, que le corps considéré est un *solide de Hooke* (= un *solide Hookeien*, un *solide à élasticité linéaire*).

Pourquoi parle-t-on ici encore, d'une élasticité *linéaire* ? Simplement parce que le graphique contrainte-déformation qui lui correspond est une droite.

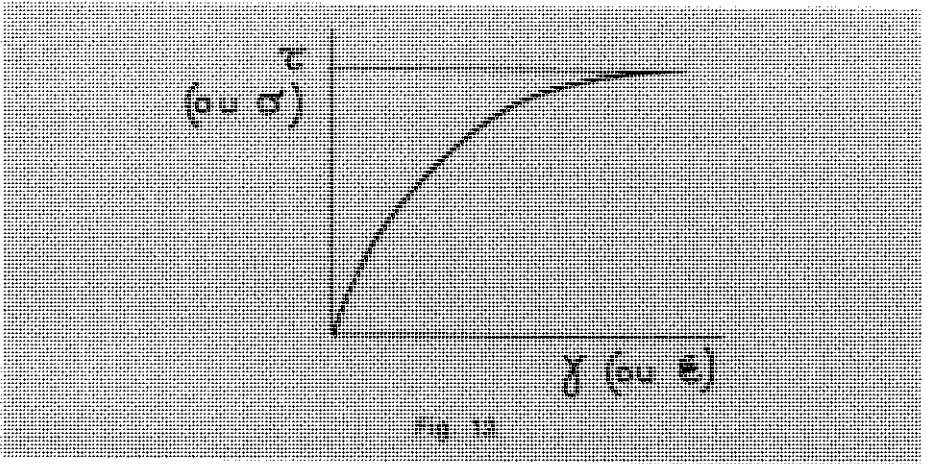
Glissons !... sur le fait que, dans le cas du solide de Hooke, cette droite passe par l'origine des axes pour signaler à ce propos une difficulté linguistique résultant du choix de symboles différents. J'ai appelé τ la contrainte, c'est ce que nous propose Reiner, mais un autre orfèvre, M. Persoz, n'appelle pas τ cette même contrainte, il la désigne par σ . De même Reiner appelle γ la déformation et Persoz utilise le terme ϵ .

Sans parler pour l'instant du choix de l'axe affecté à la représentation des contraintes, vous aurez donc l'occasion d'utiliser l'un ou l'autre des systèmes de notation que voici :



De ces types (équivalents) de graphiques, on rapprochera le suivant où la relation entre τ et γ (ou entre σ et ε), quoiqu'*univoque*, n'est pas nécessairement linéaire :

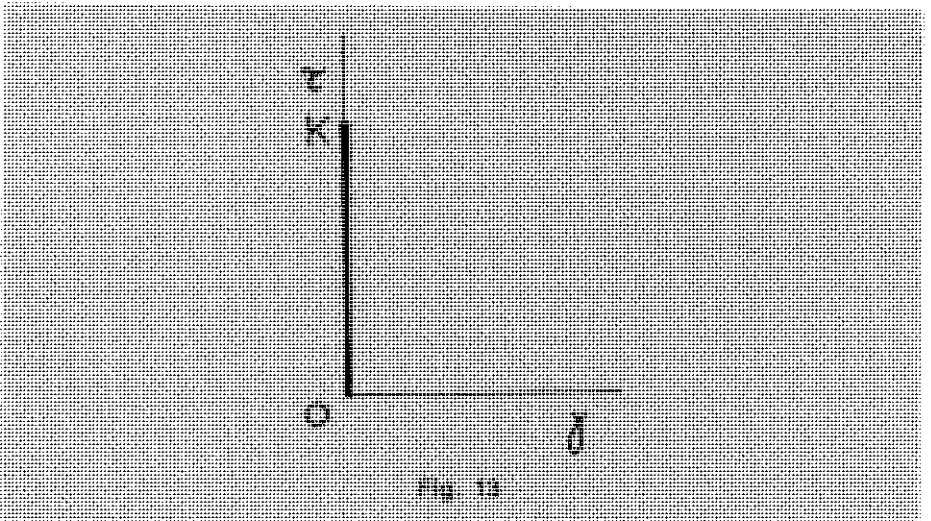
$$\tau = f(\gamma)$$



Ce graphisme correspond à un autre type de solide, le *solide parfaitement élastique*.

La valeur maximale de τ (ou de σ) représente ici la *limite d'élasticité*.

Le gradient de déplacement γ (ou ε) demeure-t-il nul ($\gamma = 0$, ou $\varepsilon = 0$) en toutes circonstances, le corps considéré est un *corps parfaitement rigide*, encore appelé *solide d'Euclide* ou *solide indéformable* : c'est un cas limite. Sa représentation est une droite qui se colle sur l'axe des ordonnées et qui va du point O, origine des axes, au point K sur l'axe des τ (ou des σ).



Voilà, dans le domaine du solide, trois allures de représentations correspondant à trois types de « corps », mais il y en a d'autres...

Toujours dans le groupe des corps élastiques, on nous parle encore d'un certain *solide de Voigt* ou *solide de Kelvin* : c'est un solide pour lequel la contrainte τ est égale à la somme de deux termes, le premier proportionnel à la *déformation*, le second proportionnel à la *vitesse de déformation*, ce qui n'est pas la même chose.

On a ici (notations de Reiner) :

$$\tau = k\gamma + k'\gamma'$$

formule dans laquelle :

γ' est la dérivée de γ par rapport au temps :

$$\gamma' = \frac{d\gamma}{dt}$$

k est un coefficient constant, homologue d'un module,

k' est un autre coefficient possédant les « dimensions » d'une viscosité.

Voilà pour les corps dits élastiques. Passons à la notion de corps visqueux (introduite en quelque sorte par le coefficient k' du solide de Voigt).

LA NOTION DE CORPS VISQUEUX

Elle s'introduit en réalité en considérant d'abord, à l'inverse des solides précédents, et le cas des gaz mis à part, une substance tellement déformable qu'aucune force ne s'oppose à sa déformation.

Dans ce cas idéal, on a affaire à un *liquide de Pascal* ou *liquide parfaitement mobile* : rien ne s'oppose à sa déformation. En fait, la plupart des corps que nous appelons « des liquides » au sens banal du mot sont des corps *visqueux*, c'est-à-dire que, pour les déformer avec une certaine vitesse V , il faut leur imposer une *contrainte τ non nulle*.

Considérons-les, placés entre deux plans, horizontaux, l'un PF inférieur, fixe, l'autre, PM, supérieur, mobile, distant d'une longueur H (je garde la même notation que pour l'étude précédente du prisme solide). Le déplacement du plan PM vers la droite entraîne en un temps t les particules à son contact, jusqu'à une distance $AB = U$ de leur point de départ.

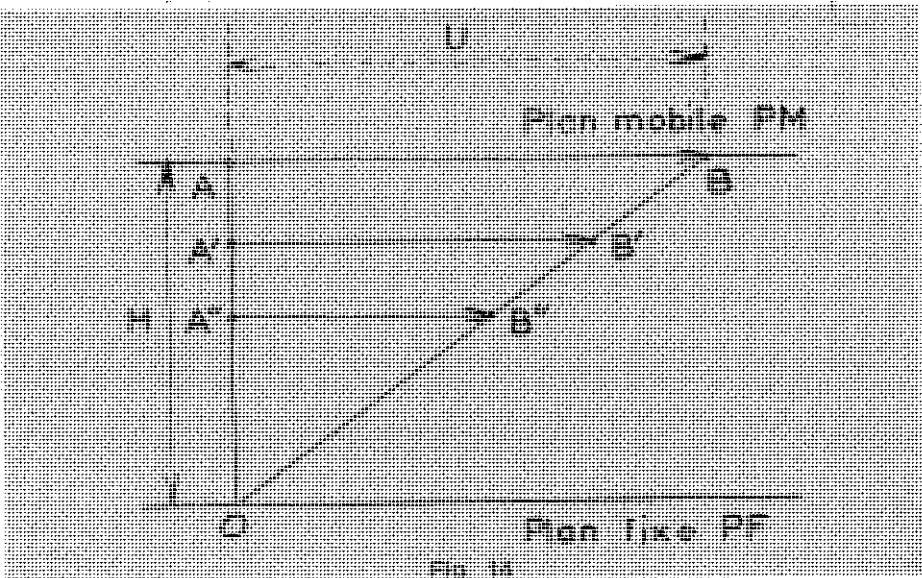


Fig. 14

Il est évident, U étant ce déplacement, que la dérivée de U par rapport à $\frac{dU}{dt}$ au temps — représentera la vitesse de déformation au niveau A B du plan supérieur. Mais, à l'aplomb de A, sur la verticale de A, et par effet d'entraînement progressif de couche à couche (de ce que nous imaginons à tort certainement comme des couches individualisées de molécules), un certain déplacement peut être observé : les molécules placées en A' sont déportées de A' en B', de la gauche vers la droite, sans atteindre cependant un plan à l'aplomb de B ; d'autres molécules passent de même, à un niveau inférieur, de A'' en B'', etc.

Faisons l'hypothèse que ces déplacements AB, A'B', A''B'', sont *parallèles* les uns aux autres et qu'il s'agit de déplacements *non tourbillonnaires* : la matière se déforme petit à petit et l'on parle d'un *écoulement laminaire* ou encore d'un *écoulement non turbulent*. Si, dans ces conditions et dans cette hypothèse, les points B, B', B'' sont alignés sur la droite OB, on exprime une proportionnalité et l'on dit que l'on a affaire à un liquide *parfaitement visqueux* ou *liquide de Newton*. Dans le cas contraire, il s'agirait d'un *liquide anormal*.

Dans l'hypothèse du liquide de Newton ou *liquide newtonien*, le quotient de la déformation AB par la distance H et ensuite par le temps constitue un *gradient de vitesse* et l'on peut écrire :

$$\frac{d\left(\frac{U}{H}\right)}{dt} = \gamma'$$

= gradient de vitesse

Cette relation est à rapprocher de l'égalité :

$$\frac{U}{H} = \text{tg} \alpha = \gamma$$

= gradient de déplacement

établie pour les solides hookeiens, en notant bien toutefois qu'il s'agit ici d'un gradient de déplacement et là d'un gradient de vitesse.

A ce propos, veuillez noter que tantôt j'utilise des notions qui ne font pas appel au temps, mais simplement m'amènent à considérer des déplacements en fonction des contraintes, tantôt je représente au contraire des choses où l'on voit intervenir le temps et par conséquent des vitesses, elles-mêmes fonctions des contraintes. Vous retrouverez cela tout au long des ouvrages de rhéologie.

Et de même que nous avons écrit pour les solides

$$\tau = \mu \cdot \gamma \quad (\mu \text{ étant le module de rigidité})$$

nous pouvons écrire ici :

$$\tau = \eta \cdot \gamma'$$

τ désignant la contrainte et η un coefficient de proportionnalité mieux connu sous le nom de *coefficient de viscosité*.

Ces relations de proportionnalité soulignées, il peut être encore intéressant de vous redessiner quatre graphiques (a, b, c, d) pour vous montrer comment on passe d'un cas extrême concernant les solides d'Euclyde, à un autre extrême, les liquides de Pascal.

A gauche de la figure d'ensemble, sur l'image (b) relative au solide de Hooke, une droite exprime la variation de τ en fonction de γ (et réciproquement). On a :

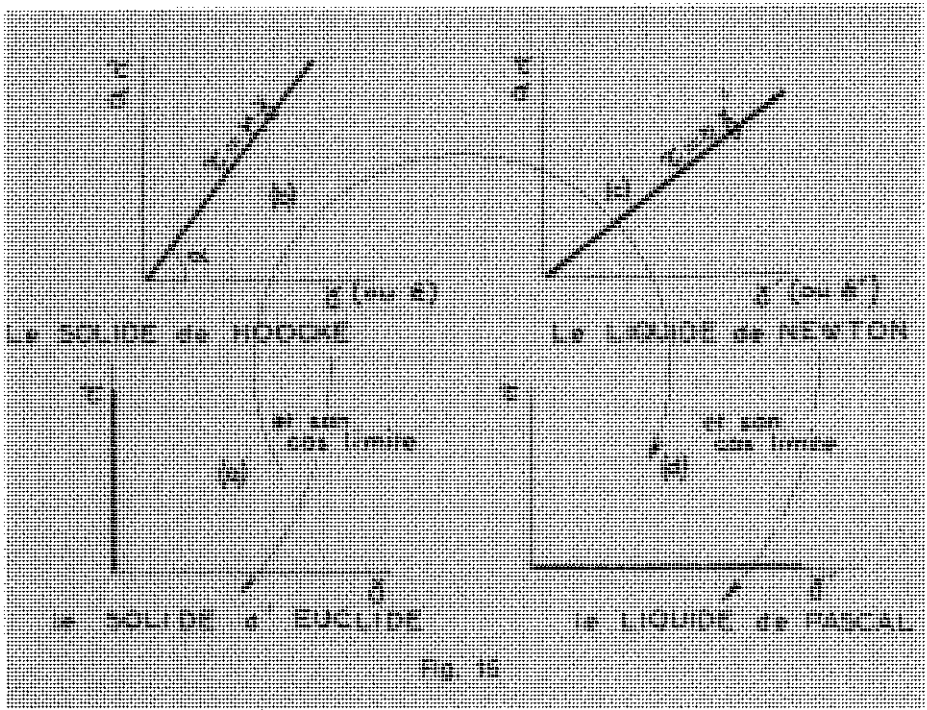
$$\tau = \mu \cdot \gamma$$

(ou $\gamma = \frac{\tau}{\mu}$)

La pente de cette droite est d'autant plus grande que les déformations γ sont petites pour une même valeur de la contrainte τ . Cette pente, égale au coefficient μ , peut varier de zéro à l'infini et dans le cas particulier où l'on a :

$$\mu = \text{tg} \alpha = \infty \quad (\text{ou } \alpha = 90^\circ)$$

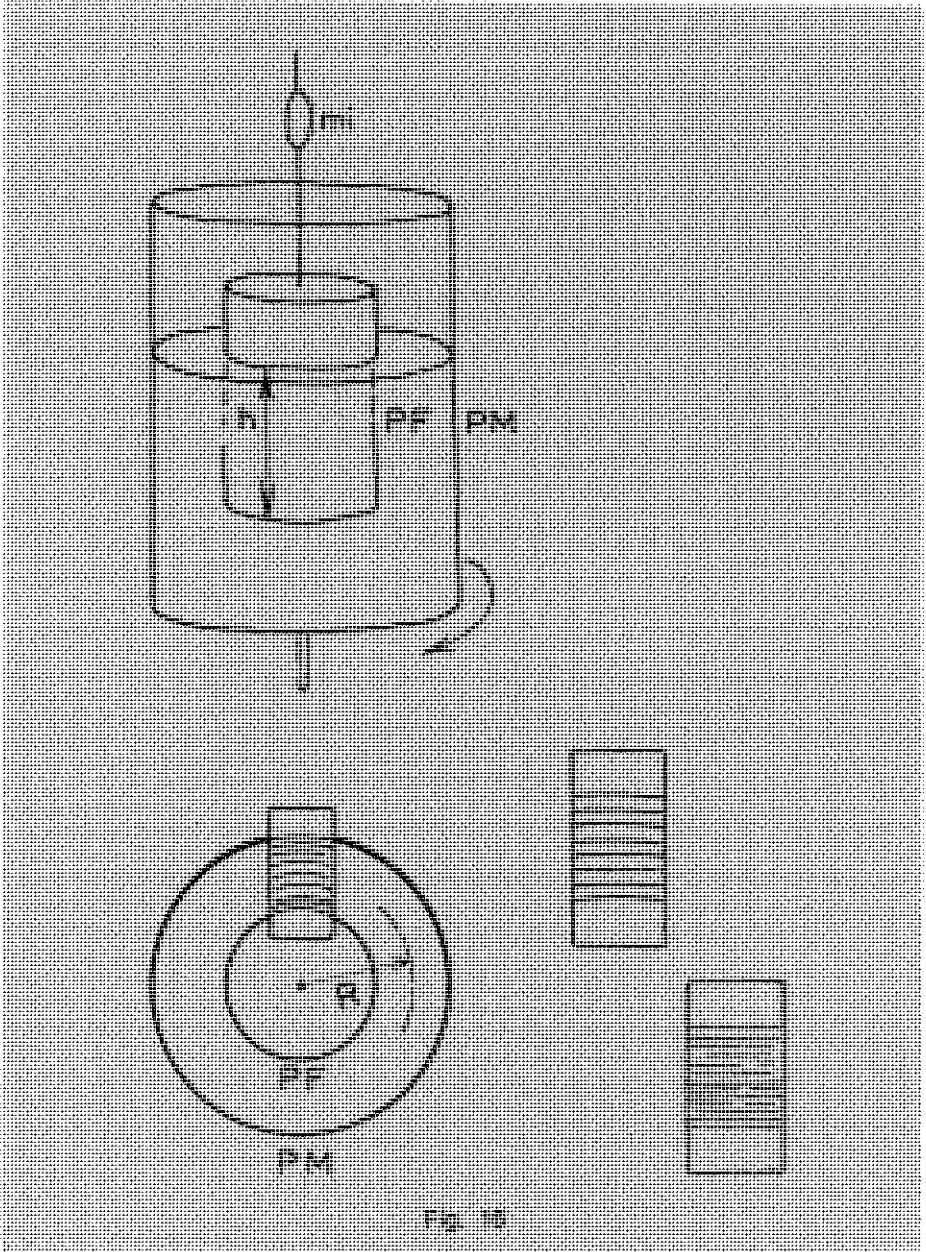
la droite représentative se confond avec l'axe (ici « vertical ») des contraintes τ (figure a).



A droite de la figure 15 au contraire sont rassemblés deux cas relatifs au liquide de Newton (c) et au liquide de Pascal (d). Cette imagerie ressemble à celle de gauche, mais ne nous y trompons pas : en (a) et (b), l'axe des abscisses concerne des gradients de *déplacement*, en (c) et (d), il concerne des gradients de *vitesse*. En outre, si (d) représente le cas limite de (c), pour τ nul, la droite figurative est couchée non plus sur l'axe vertical mais sur l'axe horizontal.

En résumé, si la « lecture » de la figure 15 dans le sens de la flèche nous permet ici de traverser successivement différents types de substances d'intérêt fondamental en rhéologie, n'oublions pas, le moment venu et en dépit des apparences graphiques, de bien discerner la signification des grandeurs γ (gradients de déplacement) et γ' (gradients de vitesse).

Les expériences dont je vous propose aujourd'hui le résumé sont en réalité imaginaires parce qu'il est difficile expérimentalement de tracer par exemple (revoir fig. 14) le plan supérieur PM à la surface de l'échantillon. Mais, si l'on veut bien considérer dans cette même figure que les deux plans PM et PF représentent la surface latérale limite de deux cylindres de rayons infiniment grands, le phénomène analysé n'est pas différent de celui qu'on peut observer dans un *viscosimètre de Couette* à cylindres co-axiaux (fig. 16).



A la distance moyenne R de l'axe de rotation, la contrainte imposée s'écrit :

$$\tau \text{ (ou } \sigma) = \frac{C}{2\pi R^2 h}$$

C désignant le *moment du couple* appliqué et h la hauteur du cylindre de matière entraînée.

Grâce au miroir (mi) porté sur l'axe du dispositif et par la méthode classique de Poggendorf, on mesure (en radians) l'angle α dont l'un des cylindres a tourné par rapport à l'autre et l'on calcule le *glissement* (c'est-à-dire la déformation) (notée γ ou ϵ selon les auteurs, comme on l'a vu) par la relation :

$$\gamma = R \frac{\Delta\alpha}{\Delta R}$$

ΔR étant l'épaisseur du tuyau cylindrique (de matière).

La dérivée de γ par rapport au temps, c'est-à-dire :

$$\gamma' = R \frac{\Delta\omega}{\Delta R}$$

où $\Delta\omega$ exprime la différence des vitesses *angulaires* des deux cylindres (de l'appareil) sera dite *vitesse de déformation* ou *vitesse de glissement*.

Il s'agit là bien entendu du cas d'écoulement, disons mieux, de distorsion laminaire rotationnelle, figuré en I sur les dessins suivants (fig. 17) :

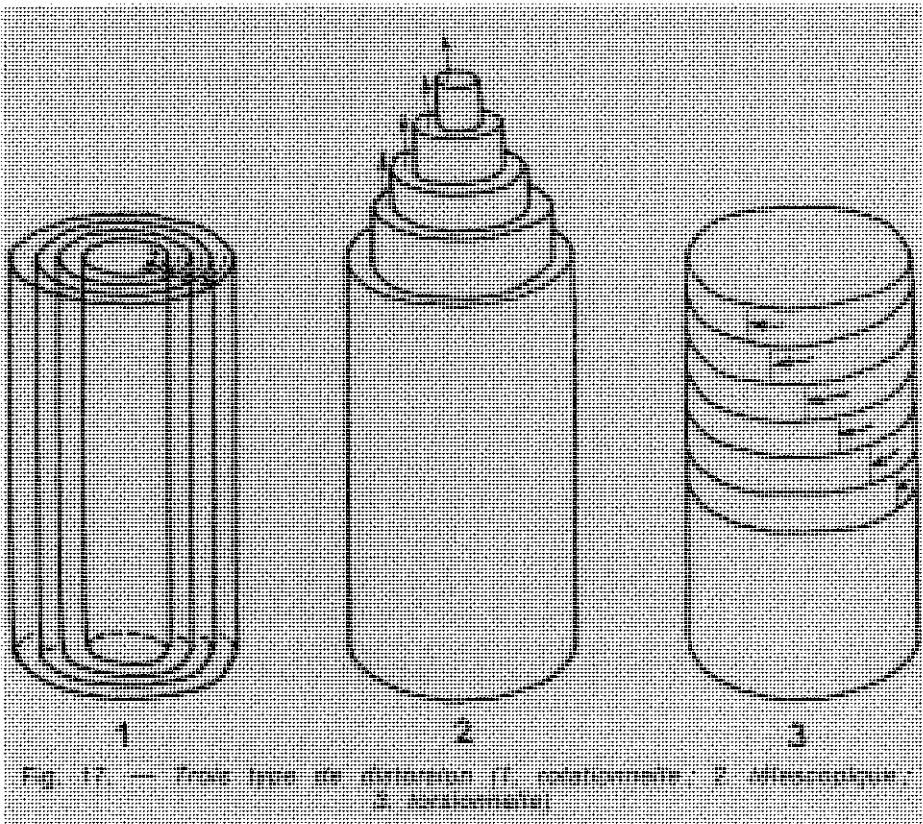


Fig. 17. — Trois types de distorsion : 1. rotationnelle ; 2. distorsionnelle ; 3. cisaillement.

Mais revenons aux expressions de τ .

La relation de proportionnalité de τ à γ' :

$$\tau = k \cdot \gamma'$$

rapprochée d'une expression précédente $\tau = \eta \cdot \gamma'$ montre que :

$$k = \eta$$

et justifie l'emploi du viscosimètre de Couette pour la détermination du coefficient de viscosité η .

M. le professeur Etter reprendra ces relations en vous décrivant les appareils de mesure employés en rhéologie, mais nous retiendrons de cette imagerie schématique la possibilité d'emploi de trois types de viscosimètres I, II et III.

Voyons maintenant le groupe des corps plastiques.

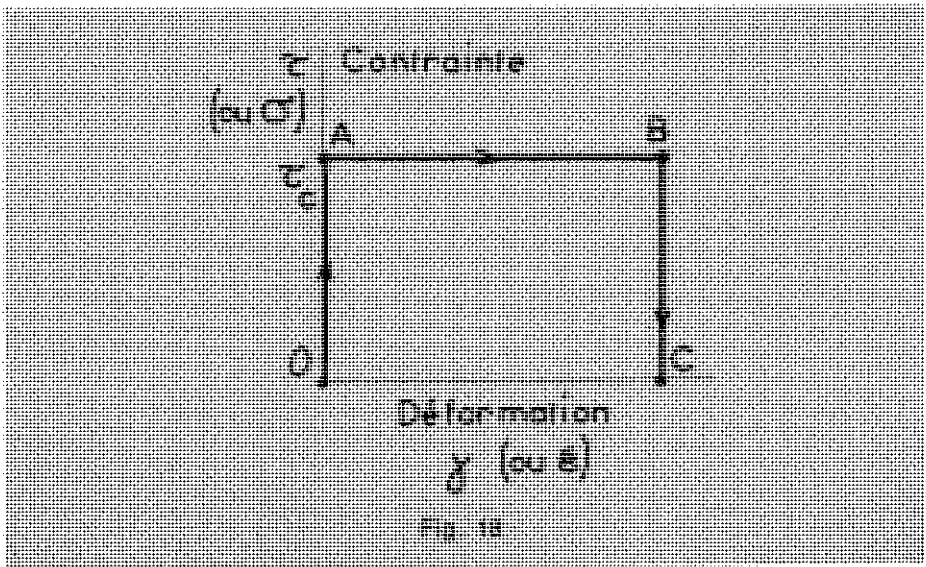
LA NOTION DE CORPS PLASTIQUES

Persoz définit les corps plastiques « des corps qui n'accusent une déformation permanente qu'à partir d'un certain seuil de contrainte. Les métaux, ajoute-t-il, en sont des exemples classiques. »

Pour vous faire toucher du doigt en quelque sorte ce qu'est le corps plastique, j'ai confectionné un petit ressort avec un fil de plomb, non plus avec un fil d'acier. Si je lui impose une traction, vous voyez que mes doigts, pour que le ressort revienne à sa longueur initiale, font un effort très limité. Si j'exerce un effort un peu plus important, le ressort ne peut plus revenir en arrière, il est déformé d'une manière permanente ; si mon effort est encore plus intense et si je tirais à fond je finirais par casser le ressort.

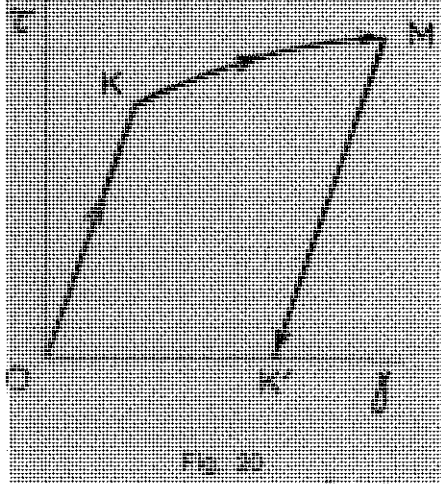
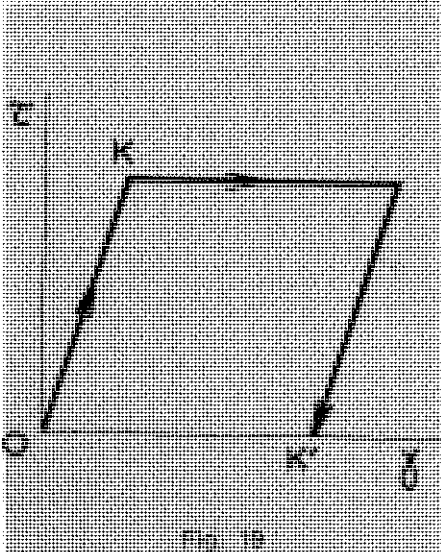
Vous retrouverez là les trois phases de la déformation.

Le graphisme en ce qui concerne les corps plastiques se traduit d'une manière un peu particulière. Ces corps particuliers constituent, si la déformation est celle que je vous ai décrite, des *solides parfaitement plastiques inélastiques*.



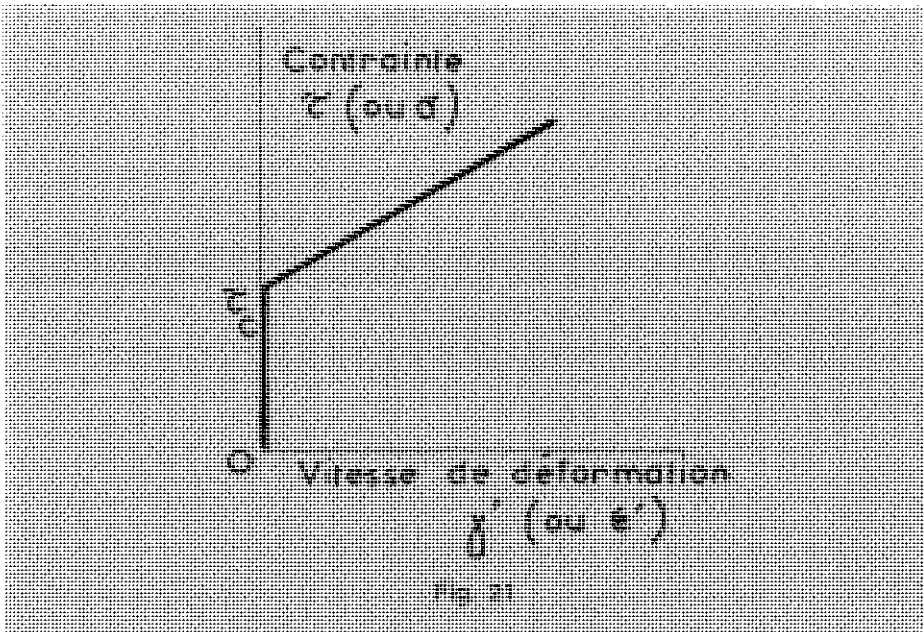
Ce graphique est la représentation du comportement d'une pâte pratiquement indéformable sous un effort faible et ne cédant que sous une contrainte $\tau_c = OA$ pour subir alors une déformation permanente AB. La contrainte τ_c reprenant une valeur nulle, la déformation restera malgré tout : $OC = AB$.

Dans ce groupe de corps, on rencontre d'autre part les *solides plasto-élastiques simples* auxquels correspond cette imagerie particulière : voici la marche de déformation :



Après être passé par une phase d'élasticité (analogue à la première portion OK de notre toute première expérience de métallurgie), nous parvenons à un point final K' qui traduit une déformation permanente (OK'). Le solide plasto-élastique simple, c'est un cas particulier en quelque sorte de celui-ci où vous reconnaissez, à côté de relations de proportionnalité, la deuxième portion KM de mon expérience initiale. On parlera, dans ce cas, d'un solide *plasto-élastique général*.

Enfin, dans ce même groupe de « corps », nous trouvons le fameux *corps de BINGHAM*, beaucoup mieux représenté ici par une relation, non plus contrainte-déformation, mais contrainte-vitesse de déformation.



Cette courbe fait appel simultanément à la *notion de seuil* et à la *notion de temps*. La contrainte constante appliquée demeurant inférieure à τ_c , la vitesse de déformation demeure nulle. La contrainte dépasse-t-elle cette valeur τ_c , la déformation s'accroît proportionnellement au temps comme cela aurait été le cas pour un certain *liquide de Maxwell* dont je ne vous ai pas parlé dans le groupe des corps visqueux.

On dit que τ_c est le *seuil d'écoulement*. Les Anglais parlent de *yield value* ou de *yield point*.

C'est là une notion très importante que cette notion de seuil, de même que les questions de *thixotropie*, de *rhéopexie* et de *dilatance* qui s'appliquent surtout aux systèmes hétérogènes dont il faudrait vous parler pour traiter de tous les cas théoriquement possibles envisagés par M. Persoz. Mais vous aurez l'occasion de voir sur le vif ce que sont les systèmes hétérogènes, problème dont vous entretiendra M. Mahler...

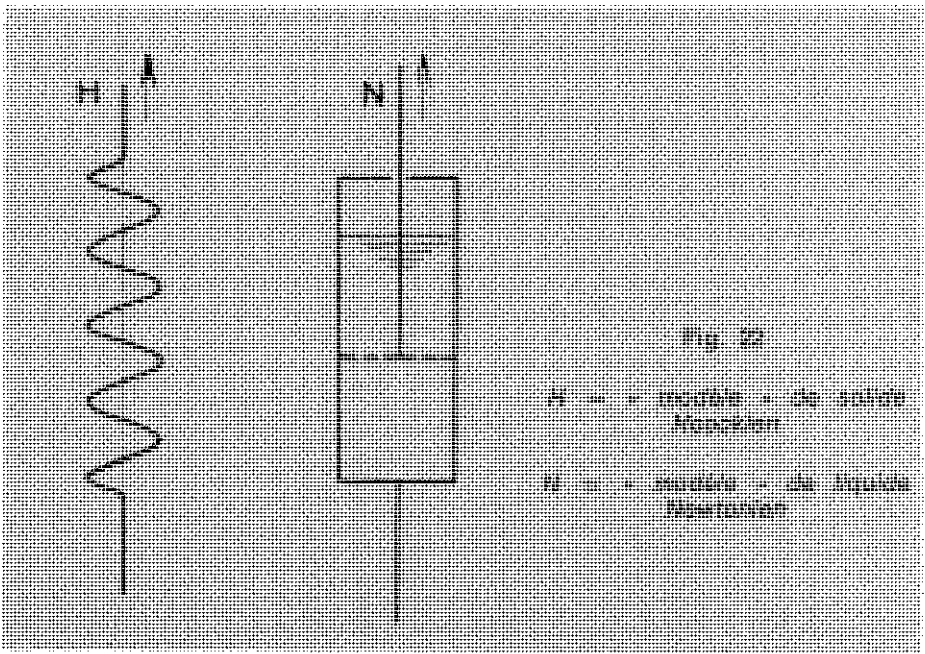
En matière de conclusion, et pour mettre un terme à tous ces propos, je voudrais tout de même souligner, en faisant mon *mea culpa*, que j'ai escamoté un certain nombre de difficultés. Je n'ai pas parlé de la traduction des termes étrangers, sauf à utiliser, pour fixer un peu les idées, quelques termes anglais connus. Les erreurs sont très faciles dans ce domaine et elles peuvent être coûteuses pendant un certain temps.

Si, par exemple, le terme de « shear stress » désigne bien une contrainte de cisaillement et si l'expression « shear strain » doit même définir une déformation par glissement, il est certain que traduire shear strain par un effort de glissement — je ne dis pas une *déformation* par glissement — serait une erreur. Ce qui m'autorise à vous parler de ce type d'erreur, c'est que mon propre élève M. Bouhnik l'a laissé passer dans son étude sur la consistance de la vaseline et que nous nous en sommes aperçus très longtemps après la publication de sa thèse. Vous pourriez donc ne pouvoir la lire parce que, précisément, son point de départ comporte une mauvaise définition.

Je n'ai pas parlé non plus de très nombreuses définitions qui sont le propre de cette science extrêmement mouvante et qui se cherche ; vous les trouverez dans les ouvrages précédemment indiqués ou dans un autre conçu et réalisé par le British Rheologist Club : « *Les principes de la mesure rhéologique.* » Cet ouvrage un petit peu ancien (il remonte à une vingtaine d'années), comporte, in fine, bien des définitions délicates qui pourraient vous être précieuses pour bien comprendre un certain nombre de questions épineuses de rhéologie.

J'ai parlé, en les utilisant, du choix des symboles, montré par exemple l'équivalence de Tau et de Sigma d'une part, de Gamma et d'Epsilon d'autre part, mais il y en a beaucoup d'autres et je crois pouvoir dire qu'il demeure compliqué de lire bien des ouvrages de rhéologie parce que les rédacteurs ne sont pas encore d'accord, faute d'imposition officielle de la terminologie.

J'ai parlé du choix des axes, mais n'ai rien dit, je m'en excuse, des modèles rhéologiques. Vous savez que pour mieux faire comprendre les choses dans ce domaine difficile, on cherche des images. Ainsi (fig. 22), le ressort à boudin parfait et sans masse est le modèle du solide hookeien ($\tau = \mu \cdot \gamma$), tandis que l'amortisseur constitué par un piston perforé mobile dans un cylindre garni d'une huile newtonienne est le modèle du liquide



de Newton ou liquide parfaitement visqueux, etc., mais on peut se demander ce que peut apporter en pratique l'utilisation de tels modèles rhéologiques et si vraiment ils sont utiles ou indispensables.

Je n'ai pas parlé non plus de la question d'hystérésis. Elle était certainement plus intéressante que ce que je viens de vous dire, mais vous lirez l'ouvrage de Persoz, il en est parlé très longuement.

Mieux vaudrait sans doute, en matière de conclusion, vous dresser un rapide tableau de la diversité des recherches en rhéologie. C'est peut-être ce que M. Gattefossé attendait de moi puisqu'il avait mis au programme « Les applications de la rhéologie ». Je m'en excuse, elles n'auront été qu'un

tout petit morceau de mon entretien. Par contre, je reviendrai sur une observation présentée tout au début de mon propos et que j'avais intitulée dans mes notes : « Les méthodes d'approche de la rhéologie. » Elle appelle une première remarque. Vous avez eu sous les yeux ou à votre disposition il y a quelques années, certains « Cahiers de rhéologie » : ils répondoient à un souci des rhéologues français de se mieux connaître et de faire connaître à d'autres ce qu'était la rhéologie. Ces « Cahiers », offerts en librairie sous une couverture bleue, sont disparus et sont disparus au bénéfice de qui, de quoi ? Au bénéfice d'un périodique, le Journal de Mécanique, dont la lecture s'avère très ardue, voire impossible, par quiconque ne connaît pas suffisamment le maniement de l'outil mécanique. Ce n'est pas, je pense, dans cette voie-là que M. Gattefossé et ses collaborateurs immédiats, ni vous-mêmes probablement, désirez vous engager : elle demeure trop théorique.

Dans le domaine pratique, il semble par contre que la poursuite des recherches ne doit pas tomber dans l'écueil inverse, c'est-à-dire que, tout en demeurant d'ordre expérimental, elle ne doit pas négliger une certaine cogitation intellectuelle, ni la fréquentation des sources de documentation dans des disciplines extrêmement variées. On peut toujours mesurer par exemple, on peut même « bien mesurer », avec des appareils qui doivent viser d'abord pour vous la commodité et la rapidité d'emploi plutôt que la précision. L'essentiel est de rester dans le domaine du pratique, de la rentabilité des opérations, et non point de s'engager dans la manipulation d'un instrument à la fois coûteux et délicat d'emploi dès lors qu'il existe des instruments permettant d'atteindre des précisions suffisantes pour les besoins de cette pratique.

On peut évidemment, avec les uns ou les autres de ces différents types d'appareils, tracer ensuite graphiquement les résultats des mesures. Là où la chose devient un petit peu plus difficile, c'est dans l'interprétation : nous sommes contraints au sens général du terme « être contraint », à comparer ces résultats, faciles d'ailleurs à traduire (c'est une question de dessin), avec ceux d'autres chercheurs et avec leur propre interprétation.

Le résultat de cette comparaison n'est pas toujours immédiat et je vais vous donner un exemple. Je salue ici la mémoire de M. Velon que nous attendions et qui est brusquement disparu. M. Velon était un spécialiste en la matière et nous lui devons une relation qui porte son nom, la relation de Velon, à savoir, h représentant l'enfoncement d'un pénétromètre en un temps t : $h = a \log t + b$. Il s'agit donc là d'une simple représentation linéaire qui va devenir quelque chose de classique. Eh bien, nous cherchons encore la signification physico-chimique de a et de b .

Ceci dit, nous pourrions, et je crois que c'est un devoir, fréquenter davantage les sources de documentation. Bien sûr, vous faites la preuve que vous vous intéressez à la rhéologie, mais si vous êtes tous des applicateurs à peu près dans le même domaine — parfumerie, cosmétologie, pharmacie — je pense que vous auriez le plus grand intérêt à lire des ouvrages ou à prendre des contacts avec les gens qui sont en apparence très loin de vous, par exemple les techniciens qui s'occupent de beurre, de lait, de fromages, de pâtes alimentaires, de ceux qui s'occupent de pâtes boulangères, de peintures, de vernis, de ciments, de faïences, de porcelaines, voire des spécialistes des services des Ponts et Chaussées qui étalent sur nos routes un goudron dont nous apprécions la souplesse. Tous « font » de la rhéologie. Nous aurions intérêt à les connaître car ils ont une façon, eux aussi, de voir les choses, de les traduire, et il n'y a pas, je crois, tellement loin de leurs préoccupations, de leurs traductions graphiques, aux nôtres. Leurs publications sont accessibles et vous trouveriez

certainement, en les lisant, des points communs ou des inspirations : il faut chercher partout l'inspiration !

Quand par exemple vous lisez quelque chose sur le tirantomètre de M. Mahler, ou, sous la plume de M. Naudet, un article à propos des beurres, est-ce qu'il n'y a pas, dans la pensée de ces deux hommes, les mêmes soucis que chez l'ingénieur qui étale du goudron sur nos autoroutes ? Est-ce qu'il n'y a pas encore entre ces trois types d'hommes une certaine probabilité de compréhension et une certaine façon d'utiliser la notion de ductibilité par exemple ? Est-ce qu'un cosmétologue ne pourrait pas rechercher près de ces spécialistes une solution à ses problèmes de consistance, encore que ce mot ait prêté à un très grand nombre de discussions ?

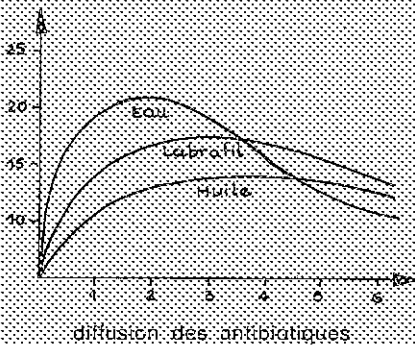
Pour prendre un autre exemple, est-ce que le pénétromètre à aiguille qui vous est bien connu n'est pas la traduction, dans votre domaine, de l'aiguille de Vicat beaucoup plus ancienne mais, hélas, oubliée ! Mais qui était Vicat ? Un ingénieur-cimentier, formé à l'école de Henry Le Chatelier.

Est-ce que l'étude des systèmes pulvérulents que sont les laits en « poudres » ne gagnerait pas à considérer ces systèmes comme des liquides d'un type particulier ? Oser extrapoler du liquide à la poudre ou de la poudre au liquide, c'est là un problème constamment soulevé dans l'industrie pharmaceutique lorsqu'il s'agit de comprendre l'écoulement des poudres d'où résulte le bon ou le mauvais fonctionnement des appareils distributeurs de ces matières coûteuses en même temps qu'actives que nous appelons les antibiotiques. Dans de tout petits flacons et du fait que l'écoulement au travers d'un orifice distributeur s'effectue plus ou moins régulièrement, la dose peut ne pas être celle que l'on attend. C'est de la rhéologie cela, et de la bonne rhéologie !

Les problèmes de stabilité des émulsions et des suspensions, chers à M. Mahler, sont-ils tellement différents de ceux que soulèvent dans d'autres domaines, par exemple chez Degremont, la clarification d'une eau boueuse, chez un porcelainier de Limoges la confection d'une barbotine ou une pâte à faïence, la fabrication des peintures chez Ripolin ? Tous ont à s'occuper de la stabilité, de la dureté et par conséquent d'une question de rhéologie puisque dans chacun de ces systèmes hétérogènes un ensemble de particules solides va être amené à se frotter à une phase liquide !

LES GLYCERIDES OLEIQUES POLYOXYETHYLENES
 DE LA PHARMACOPÉE FRANÇAISE, 8^e ÉDITION
 SONT DES EXCIPIENTS LIQUIDES QUI PERMETTENT
 UNE DIFFUSION ACCELERÉE OU RETARD
 DE CERTAINS MÉDICAMENTS
 DANS L'ORGANISME

les Labrafils[®] (1)



DIFFUSION RETARD par rapport
à celle des solvants aqueux

DIFFUSION ACCELERÉE par rapport
à celle des huiles végétales

VARIATIONS DE LEUR POUVOIR DE DIFFUSION

Miscibles sous certaines conditions à l'Éthanol ou à l'Éthylène glycol, ils forment des solvants binaires dans lesquels se dissolvent les médicaments lipophiles pour lesquels sont recherchés

un **EFFET MOINS RETARD**

Miscibles sous certaines conditions aux hydrocarbures ou aux huiles végétales, ils forment des solvants binaires dans lesquels se dissolvent ou se dispersent les médicaments pour lesquels est recherché

un **EFFET PLUS RETARD**

(1) Brevet n° 1.274-354

CHOIX D'UN VISCOSIMÈTRE

professeur J.-C. Etter

1 - RAPPEL DES NOTIONS COURANTES

Mesdames, Messieurs, chers confrères, je ne vous étonnerai certainement pas en précisant qu'il n'existe en Suisse que deux pharmaciens dignes d'être appelés rhéologues ; l'autre n'a pas daigné venir aujourd'hui à Saint-Priest... Je vois à vos sourires que nous allons très vite nous entendre et que vous m'avez compris !

Vous me comprendrez d'autant mieux si je me permets de souligner que ce n'est qu'hier soir, après un excellent repas dégusté en votre accueillante cité, que j'ai eu connaissance du thème que l'on désirait me voir aborder aujourd'hui.

M. le professeur Dolique vient de dresser, avec la clarté qu'on lui connaît, les bases de la rhéologie. Remontant aux sources, il nous a rendu attentifs à la nomenclature, qui peut changer d'un auteur à l'autre, et aux imprécisions toujours nombreuses rencontrées dans certaines publications consacrées à notre sujet.

Lorsque l'on étudie le comportement de corps qui s'écoulent, on établit souvent des rhéogrammes où les contraintes de cisaillement τ figurent en abscisses et les gradients de vitesse D en ordonnées. Déjà, comme le signalait le professeur Dolique, certains auteurs remplacent D par $\dot{\gamma}$ qu'ils dénomment aussi vitesse de cisaillement. Parfois, ils reportent D en abscisses et τ en ordonnées.

Newton a démontré que la vitesse d'écoulement laminaire d'un fluide dépend de son coefficient de viscosité η et de la contrainte de cisaillement, ce que l'on peut exprimer par l'équation

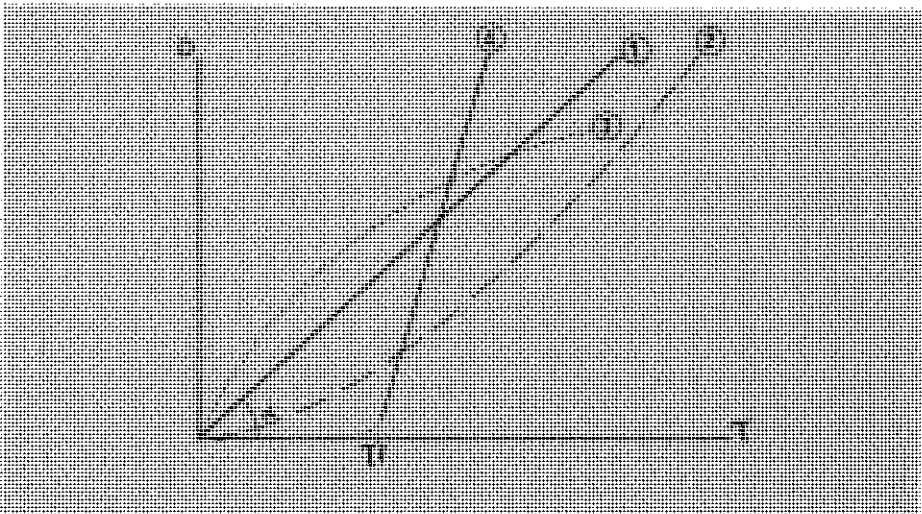
$$\frac{dv}{dx} = \frac{F/S}{\eta} \quad \text{ou} \quad D = \frac{\tau}{\eta} \quad \text{puisque} \quad \frac{dv}{dx} = D \quad \text{et} \quad F/S = \tau$$

D est donc le gradient de vitesse ou vitesse de cisaillement, τ est la contrainte de cisaillement.

Montrons à l'aide d'un graphique, quelques rhéogrammes caractéristiques que l'on peut obtenir en étudiant, à la température ordinaire, les corps suivants :

- 1 - une huile de ricin
 - 2 - un mucilage de méthylcellulose à 2 %
 - 3 - une pâte d'argile glycinée très fluide
 - 4 - un gel de polyéthylèneglycols
- corps que l'on rencontre fréquemment en pharmacie.

Le premier corps, l'huile de ricin, donne une droite qui passe par l'origine. Sa viscosité peut être exprimée par la relation $\eta = \frac{\tau}{D} = \text{ctg } \alpha$



A une température donnée, il ne possède qu'un coefficient η de viscosité, indépendant du gradient de vitesse. Ce coefficient peut être considéré comme une constante analytique au même titre qu'un indice de réfraction, par exemple. Seuls les fluides dits newtoniens donnent une droite qui passe par l'origine et dont l'angle α est d'autant plus grand que leur coefficient de viscosité est plus faible. Les fluides ou corps newtoniens sont aussi appelés liquides normaux ou fluides idéalvisqueux.

Le deuxième corps, le mucilage de méthylcellulose, donne une courbe passant par l'origine. La relation $\eta = \frac{\tau}{D}$ n'est plus valable et lorsque

certain auteurs précisent que la viscosité diminue quand la vitesse de cisaillement augmente, il convient de relever qu'il s'agit d'une viscosité de

structure, dénommée aussi pseudoviscosité ou, parfois, quasiviscosité, car ce mucilage appartient à la classe des substances pseudoplastiques.

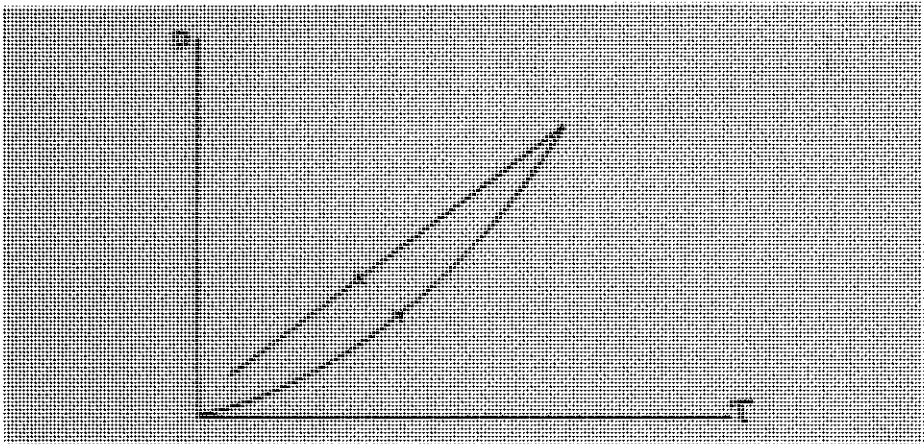
Les corps qui ne suivent pas la loi de Newton sont appelés corps non newtoniens ou fluides anormaux. Le gel de méthylcellulose en est un, mais il en existe d'autres.

Ainsi notre troisième corps, qui est une pâte d'argile glycinée très fluide, donne une courbe qui passe par l'origine mais dont l'interprétation montre que la viscosité de structure augmente lorsque le gradient de vitesse s'élève. De tels corps anormaux présentent le phénomène de la dilatace ; ce sont des corps dilatants.

Le quatrième corps, le gel de polyéthylène glycols, se différencie des trois autres par le fait que la courbe ne passe pas par l'origine. En effet, alors qu'un liquide newtonien commence à couler à la moindre force exercée sur lui, notre gel, soumis aux mêmes conditions, ne s'écoule pas encore. Il faut attendre le seuil d'écoulement τ_f , lié à une contrainte limite de cisaillement, pour qu'il commence à couler. Ce gel appartient à la catégorie des corps plastiques, que l'on peut représenter sur notre graphique par une droite coupant l'axe des abscisses au point d'écoulement. Il convient cependant de préciser qu'aux faibles gradients de vitesse, il est prudent de remplacer la droite obtenue par une succession de petits points, pour des raisons qui sortent du cadre de ce modeste exposé. Enfin, les valeurs rhéologiques d'un tel produit sont exprimés en unité de viscosité plastique U ou η_{PI} .

Voici donc, illustrés d'une manière simple, les quatre types rhéologiques que l'on rencontre fréquemment en pharmacie galénique.

Mais où faut-il situer les corps dits thixotropes ? — La thixotropie n'est pas, à proprement parler, un type rhéologique. Elle modifie les propriétés de certains fluides non newtoniens et l'on peut, jusqu'à un certain point, considérer les phénomènes thixotropiques comme étant des maladies de l'écoulement laminaire, même si cette conception provoque quelque turbulence ! Voici un rhéogramme fourni par un gel pseudoplastique thixotrope :



On remarque que les courbes ascendante et descendante, correspondant à des gradients de vitesse croissants puis décroissants, ne se superposent pas car elles tracent un cycle d'hystérésis dont on peut mesurer la surface. Il y a donc un facteur important et supplémentaire à τ et à D : c'est la durée.

De nombreux corps pseudoplastiques, dilatants et surtout plastiques, présentent des phénomènes thixotropiques.

2 - CHOIX D'UN VISCOSIMÈTRE

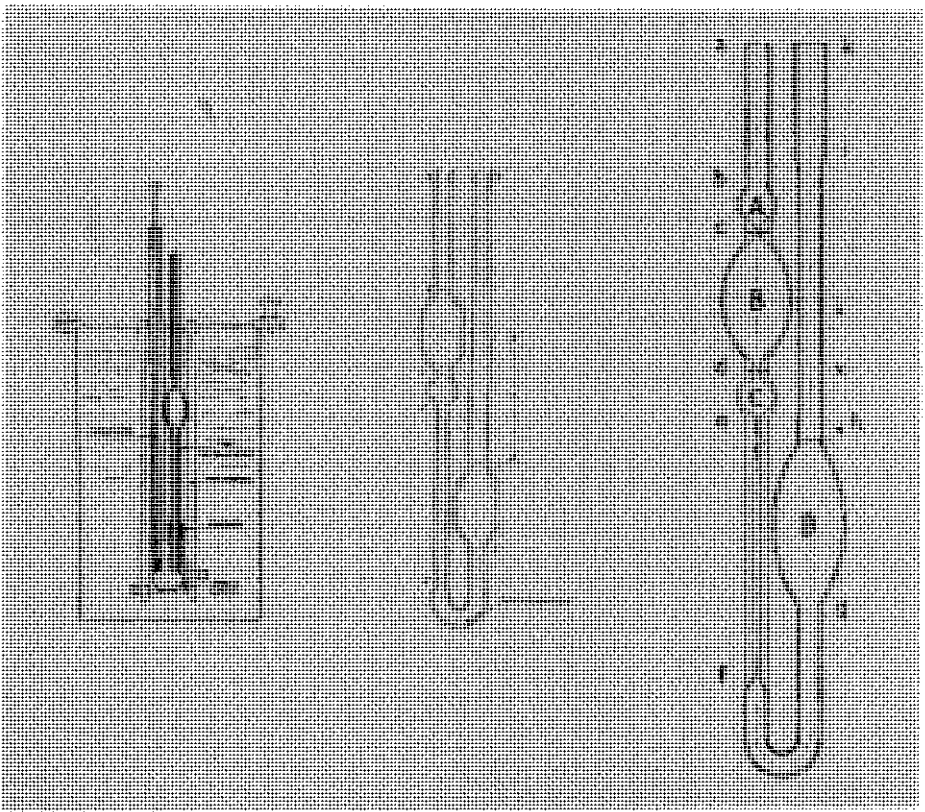
Toute mesure rhéologique exige une sollicitation du corps soumis à l'étude et il n'est pas toujours facile de l'effectuer à l'instant propice où les caractéristiques rhéologiques du corps au repos tendent vers une limite.

Toute contrainte induit à une déformation d'autant plus difficile à analyser que la matière sollicitée est moins homogène. Parfois, cette déformation est telle, quasi infinie chez les liquides, qu'il convient d'étudier la vitesse de déformation, ainsi que l'a précisé M. le professeur Dolique. Enfin, les réponses des corps varient selon le type de sollicitation, ce qui n'est pas un des moindres obstacles rencontrés par le pharmacien qui se trouve devant une gamme de produits à expérimenter s'étendant du liquide presque parfait au plastique le plus capricieux.

Le nombre élevé d'appareils à disposition, tels que viscosimètres, consistomètres, pénétromètres, tirantomètres, etc., traduit fort bien la complexité des problèmes posés à celui qui tente de se faire un peu rhéologue, cherchant à mieux définir des notions apparemment simples, comme la viscosité ou la consistance. Il traduit aussi l'embarras de celui qui désire se procurer un appareil ; son choix dépendra, en premier lieu, des problèmes qu'il doit résoudre et, secondairement, du crédit dont il dispose.

S'il s'agit de déterminer la viscosité d'un liquide newtonien conformément à la monographie d'une pharmacopée, le choix est restreint puisque l'appareil y est soigneusement décrit.

Voici quelques viscosimètres, dits capillaires, décrits par la Pharmacopée française VIII, la Pharmacopée britannique 1953 et la Pharmacopée helvétique V :



Si leur construction diffère en plusieurs points, le principe de la mesure est identique pour les trois : on détermine le temps nécessaire à l'écoulement non turbulent d'un certain volume de liquide à travers un tube capillaire droit, sous un régime de pression connu et à une température bien précise.

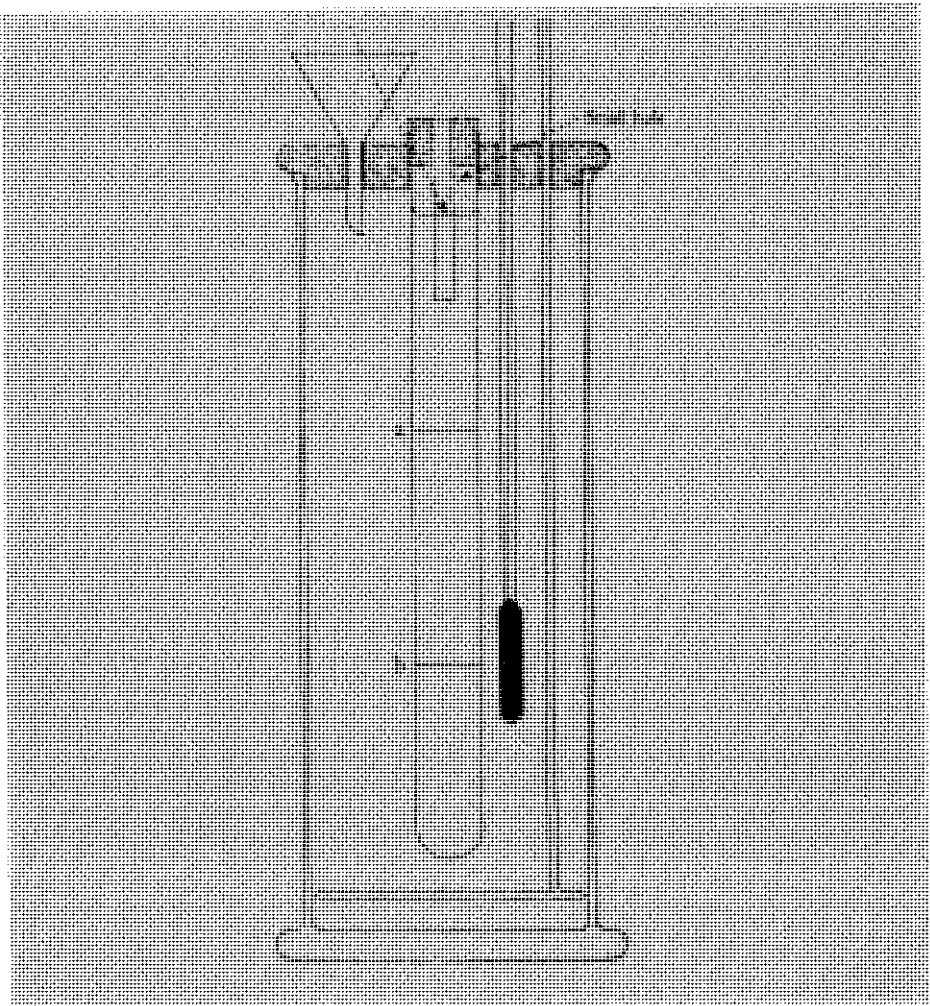
Chaque viscosimètre capillaire doit être étalonné par le constructeur ou par la personne qui l'utilise ; cette opération se fait souvent à l'aide d'eau distillée, en admettant que, à 20° C ($\pm 0,5^\circ$ C), la viscosité de cette dernière est voisine de 1 cP (centipoise). Le temps d'écoulement de l'eau exprimé en secondes, pour l'instrument utilisé, s'appelle la valeur pour l'eau (= t'). La viscosité d'un autre liquide newtonien s'obtient en appliquant la formule suivante :

$$\eta = \frac{d \cdot t}{t'} \text{ centipoises}$$

d = poids spécifique du liquide à 20° C

t = temps d'écoulement en secondes du liquide examiné

Si l'on pose $\frac{1}{t'} = K$ = constante de l'appareil, alors $\eta = K \cdot d \cdot t$



La détermination de la viscosité d'un liquide newtonien à l'aide d'un viscosimètre capillaire est toujours rapportée à celle d'un liquide de référence, l'ensemble des mesures s'effectuant à une température bien précisée.

Si dans la pharmacopée britannique de 1953, on prescrit de mesurer la viscosité des huiles de vaseline avec un viscosimètre capillaire, en revanche on détermine celle de la pyroxiline à l'aide d'un viscosimètre à chute de bille. Il en existe de nombreux modèles, dont le plus connu est celui de Höppler. — Le principe de la mesure repose sur l'étude cinétique d'une bille calibrée qui chute, verticalement ou obliquement, au sein du liquide examiné. La vitesse limite de chute de la bille est atteinte lorsque la traînée ou résistance, compense la force motrice, ce que l'on peut exprimer ainsi :

$$6.\pi.\eta r v = \frac{4}{3} \pi r^3(d_1-d_2) g$$

d'où l'on tire l'équation de Stokes :

$$v = \frac{2}{9} \frac{r^2 (d_1-d_2) g}{\eta}$$

r = rayon de la sphère.

d_1-d_2 = différence entre les poids spécifiques de la sphère et du liquide.

Pour nous éviter des déterminations fastidieuses, le fabricant livre avec l'appareil toutes les constantes nécessaires, ainsi que l'équation permettant de calculer directement la viscosité en cP

$$\eta = T . (d_1-d_2) . K$$

T = temps de chute, exprimé en sec. de la bille entre deux repères.

K = constante valable pour une bille déterminée.

Les viscosimètres capillaires permettent d'étudier l'écoulement, la dynamique d'un fluide ; ceux du type Höppler le mouvement, la cinétique d'une bille au sein d'un fluide. Les uns et les autres, tels que nous les avons décrits, ne permettent de mesurer que la viscosité absolue d'un fluide newtonien. Elle s'exprime soit en centipoises (ou Poise = 10^2 cPs, ou Poiseuille = 10^3 cPs), unités de viscosité dynamique, soit en centistokes (ou Stokes = 10^2 sKs), unités de viscosité cinétique.

Il existe une relation simple entre les unes et les autres :

$$\frac{\eta \text{ en cP}}{d} = \eta \text{ en sK}$$

$$\text{d'où : } \eta \text{ en cP} = K.d.t \quad \text{et} \quad \eta \text{ en sK} = K.t$$

Les unités définies ci-dessus appartiennent au système C.G.S. Il est possible de les convertir en unités M.K.S.A., par exemple.

Dès l'instant où le pharmacien étudie des corps non newtoniens (pseudo-plastiques, dilatants, plastiques, présentant ou non des propriétés thixotropiques), il doit renoncer à employer de simples viscosimètres capillaires ou à chute de bille. Ces derniers peuvent toutefois être adaptés à certaines études rhéologiques, par exemple si la sphère est fixée à une tige, elle-même reliée à un fléau de balance (Viscowaage) ou à un levier (consistomètre), ou si la bille est remplacée par d'autres corps plongeants dont la forme spéciale permet l'étude des substances anormales.

Les pénétromètres décrits dans la littérature offrent aussi des possibilités intéressantes, mais je laisse à M. le docteur Delonca le soin de vous les décrire, puisque nous avons le privilège de compter aujourd'hui parmi nous un spécialiste en la matière.

Il faut, dès lors, envisager l'emploi d'autres viscosimètres : ceux à rotation, qui permettent d'aborder la recherche rhéologique tout en laissant la possibilité d'effectuer les contrôles de routine.

Il en existe un grand nombre, dont les possibilités et le prix varient considérablement. On cite souvent, pour illustrer le principe de leur fonctionnement, l'expérience de Couette et de ses cylindres coaxiaux : un cylindre central compact est suspendu par un fil à torsion muni d'un enregistreur (miroir, par exemple) ; un cylindre creux, périphérique, tourne autour de son axe avec une vitesse déterminée mais variable ; dans l'espace annulaire ménagé entre les deux cylindres coaxiaux, on verse le liquide étudié ; la rotation du cylindre externe entraîne les couches liquides voisines de proche en proche et, finalement, le cylindre central, lequel subit une rotation limitée par la torsion du fil axial. L'angle décrit par la rotation du cylindre intérieur permet d'apprécier la viscosité du liquide en question.

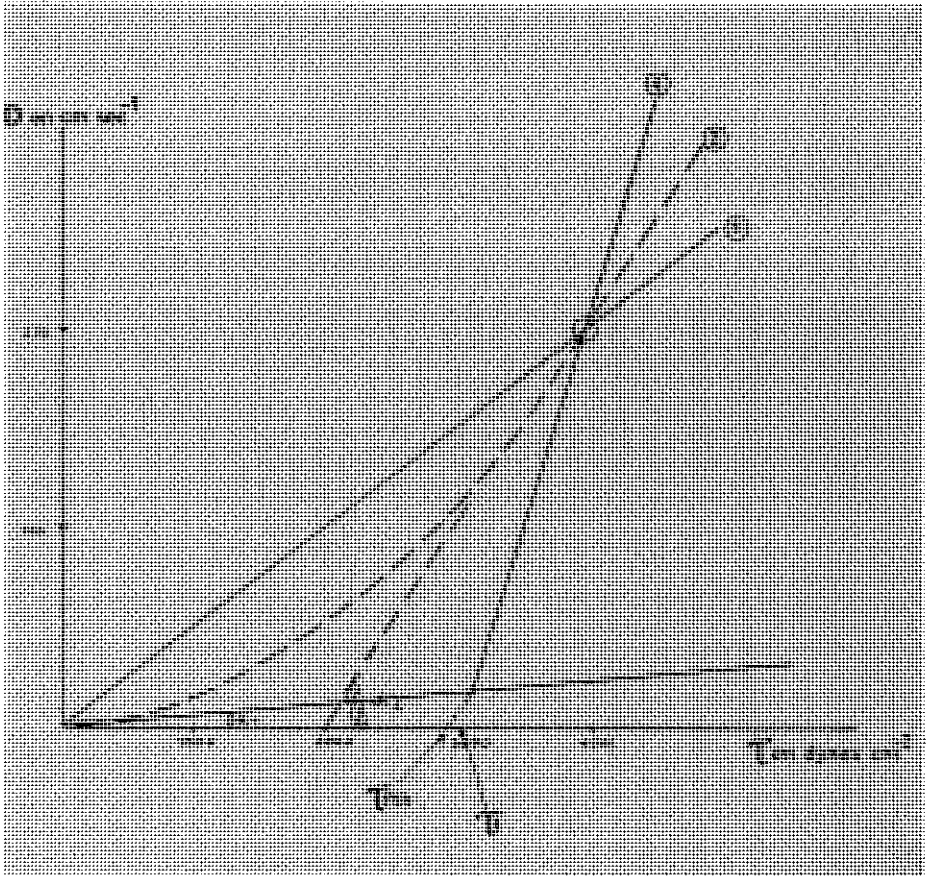
Quel que soit le cylindre en mouvement (externe ou interne), calibré ou non, quelle que soit la forme du corps tournant (cylindre, cône, aiguille en T décrivant ou non un mouvement hélicoïdal), le principe repose sur la mesure d'un couple de rotation, dû au frottement, effectuée en compensant l'action de ce couple par un ressort de mesure ou par tout autre procédé suffisamment précis.

Si l'on ne désire pas acquérir un rhéomètre universel, qui permet d'établir des rhéogrammes jusqu'à 15 gradients de vitesse ou davantage et qui est muni d'un enregistreur automatique, on ne saurait trop recommander l'achat d'un appareil précis, disposant au minimum de trois vitesses de rotation. Enfin, s'il est parfois utile de disposer d'un système de mesure à immersion, notamment pour le contrôle direct d'un produit dans la cuve de fabrication, il est presque indispensable d'avoir à sa disposition un système de mesure absolue permettant l'étude des phénomènes thixotropiques.

Pour mieux illustrer ces modestes recommandations, abordons le problème du point « multiple » [©] : soit trois corps appartenant à trois classes différentes que nous avons déjà mentionnées.

Etudions-les à des gradients de vitesse déterminés, à l'aide d'un appareil qui permet d'extrapoler D en $\text{cm}.\text{sec}^{-1}$ et τ en $\text{dynes}.\text{cm}^{-2}$ (unités C.G.S. encore en usage).

Rapportons les résultats obtenus sur le graphique suivant ; nous remarquons, dans l'exemple choisi à cet effet, que leurs courbes respectives se coupent en un point correspondant à un gradient de vitesse de $200 \text{ cm}.\text{sec}^{-1}$.



Si ce point unique suffit à déterminer le coefficient de viscosité du liquide newtonien ¹, puisque

$$\eta_1 = \frac{D}{\tau} \text{ soit } \frac{4000 \text{ dynes.cm}^{-2}}{200 \text{ cm.sec.}^{-1}} = 20 \text{ poises}$$

il n'en est plus de même pour les deux autres corps non newtoniens ; en effet,

$\eta \neq \frac{D}{\tau}$ et, par conséquent, nous n'avons pas le droit d'écrire

$$\eta_2 = \frac{4000 \text{ dynes.cm}^{-2}}{200 \text{ cm.sec.}^{-1}} = 20 \text{ poises}$$

$$\eta_3 = \frac{3000 \text{ dynes.cm}^{-2}}{200 \text{ cm.sec.}^{-1}} = 15 \text{ poises}$$

pour exprimer la viscosité du corps plastique ⁴. Enfin, il est malaisé d'apprécier celle du liquide pseudoplastique ².

Force nous est de développer le calcul rhéologique correspondant aux fluides anormaux.

Il est pratiquement impossible de déterminer exactement et expérimentalement le point d'écoulement théorique τ_{crit} , mais il est possible de l'extrapoler, avec une précision suffisante, en prolongeant la droite du corps plastique jusqu'à l'axe des abscisses au point τ_r . La viscosité plastique U s'obtient à l'aide de la formule suivante :

$$U_4 = \frac{\tau - \tau_r}{D} \text{ et dans notre exemple } \frac{(4000 - 3000) \text{ dynes.cm}^{-2}}{200 \text{ cm.sec.}^{-1}} = 5 \text{ poises.}$$

Les corps pseudoplastiques ne possèdent pas de seuil d'écoulement puisque leur courbe passe par l'origine (Mahler précise en disant que leur courbe passe très près de l'origine ; par conséquent, ils sont rigides, si peu que ce soit). Il n'est pas aisé de mesurer la pseudoplasticité η_0 . Certains auteurs

recommandent l'emploi du quotient $Q = \frac{\text{ctg } \alpha_1}{\text{ctg } \alpha_2}$, sachant que

$$\eta_0 = \frac{\tau^n}{D} \quad (n > 1) \text{ et que } \eta_0 = \text{ctg } \alpha_1$$

$$\eta \text{ absolue} = \text{ctg } \alpha_2$$

$$\text{Dans notre exemple, } Q_2 = \frac{\frac{17000 \text{ dynes.cm}^{-2}}{200 \text{ cm.sec.}^{-1}}}{\frac{4000 - 2000 \text{ dynes.cm}^{-2}}{200 \text{ cm.sec.}^{-1}}} = \approx 8,5 \text{ poises}$$

On peut étudier d'une manière analogue les corps dilatants, sachant que

$$\eta_d = \frac{\tau^n}{D} \quad (n < 1)$$

Ceux qui désirent pousser plus loin ces études rhéologiques peuvent se référer aux traités et aux publications spécialisés, notamment à une thèse remarquable effectuée par Mlle Ory, sous la direction du professeur Steiger (ETH, Zürich).

3 - IMPORTANCE ET APPLICATION DES ÉTUDES RHÉOLOGIQUES

Pour illustrer l'intérêt que présente la rhéologie aux yeux du pharmacien, nous avons choisi un exemple emprunté aux travaux de K.E. Schulte et de M.A. Kassem se rapportant à la mise au point d'un gel plastique de polyéthylèneglycols.

Les polyoxyéthylèneglycols, ou plus simplement les polyéthylèneglycols (PEG), sont des polymères de condensation d'oxyde d'éthylène représentés par la formule générale $\text{HO-CH}_2\text{-(CH}_2\text{-O-CH}_2\text{)}_n\text{-CH}_2\text{OH}$ dans laquelle n varie de 4 à 225, voire davantage.

Leurs caractéristiques rhéologiques dépendent de leur degré de polymérisation. Ils sont liquides lorsque leur poids moléculaire moyen ne dépasse pas 600, solides lorsqu'il est supérieur à 3000, et gélifiés lorsqu'il oscille vers 1500. Les PEG sont hydrosolubles, solubles dans de nombreux solvants organiques et, surtout, miscibles entre eux. Un choix de leurs proportions respectives permet d'obtenir des mélanges sous forme de gels plastiques.

Citons :

unguentum polyäthylenglycoli DAB 6, constitué de PEG 300 et de PEG 1500 (50 : 50)

ou :

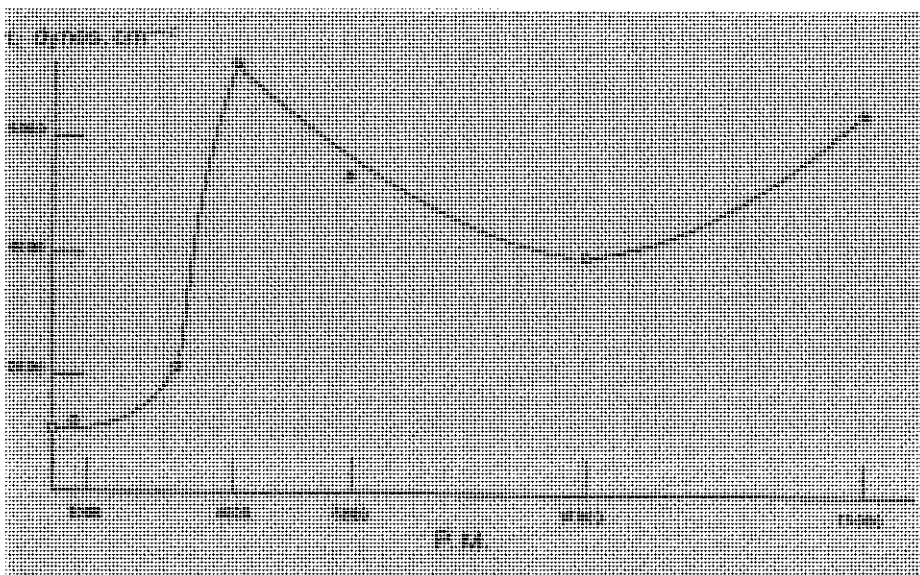
unguentum polyäthylenglycoli USP XVI, constitué de PEG 400 et de PEG 4000 (60 : 40).

Les solubilités réciproques des constituants, leurs proportions respectives, la structure et la taille des cristallites présents dans les gels, l'importance des forces de liaisons intermoléculaires, interfèrent et transmettent au gel plastique ses qualités et ses défauts. Ainsi, certains estiment que la consistance du gel de PEG DAB 6 est trop sensible aux différences de température, d'autres, que le seuil d'écoulement du gel USP XVI est trop élevé à la température ordinaire.

Ces critiques ont incité Schulte et Kassem à rechercher un mélange de PEG en proportions idoines, exempt de tels défauts. Ne pouvant ici résumer l'ensemble de leur travail, nous nous bornerons à indiquer quelques démarches fort démonstratives.

Dans une première étape, on détermine le seuil d'écoulement, à 30° C, d'une série de mélanges binaires, constitués de PEG 300 et respectivement de PEG 1000, 4000, 6000, 10 000 et 15 000, le rapport des deux constituants étant constant (6 : 4).

La figure ci-dessous résume les résultats obtenus ; les seuils d'écoulement, exprimés en dynes.cm⁻², sont portés en ordonnées, les poids moléculaires en abscisses. Contrairement à toute attente, c'est le mélange constitué par les PEG 300 et 4000 qui présente le seuil d'écoulement le plus élevé.



Puis on étudie ces mélanges à différentes températures, afin de déterminer le rapport $\frac{dt_1}{dt}$ et de sélectionner le gel plastique correspondant au

quotient minimum. Au cours de ces travaux, les auteurs s'aperçoivent que les gels se comportent comme des corps thixotro-plastiques entre 20 et 40° C, comme des corps pseudoplastiques à partir de 50° C.

Etendant leurs recherches à l'ensemble des PEG et confectionnant des mélanges binaires et ternaires, ils en ont étudié les courbes d'hystérésis et les changements de structure à l'aide d'expressions telles que :

$$M = \frac{U_1 - U_2}{\ln D_2/D_1} \quad D_1 < D_2$$

M exprime la diminution de la viscosité plastique en fonction de l'augmentation du gradient de vitesse.

$$B = \frac{U_1 - U_2}{\ln t_2/t_1}$$

B met en évidence la rupture de structure en fonction du temps de cisaillement pour un gradient de vitesse déterminé.

L'ensemble de leurs travaux, dont nous n'avons dressé qu'une esquisse, les amène à proposer le mélange suivant : PEG 400, 1500 et 4000 (57,5 : 20 : 22,5). Ce gel plastique possède un seuil d'écoulement très favorable à 20° C et sa consistance est relativement peu sensible aux différences de température, du moins dans les limites de son emploi.

Si l'on procédait par tâtonnements, il faudrait, pour résoudre un problème si complexe, compter sur un hasard miraculeux, car le nombre des possibilités expérimentales est immense.

Ainsi, la rhéologie est un auxiliaire indispensable dans le domaine de la pharmacie galénique, l'interprétation des rhéogrammes nous renseignant indirectement sur les structures microscopique et submicroscopique des substances que nous manipulons journalièrement. Si les équations parfois abstruses des rhéologues chevronnés ou si les opinions divergentes des spécialistes avaient tendance à nous décourager, pensons à tout ce qu'un Mahler a su tirer d'une instrumentation modeste, savoir qu'il a pris soin de nous transmettre dans son dernier ouvrage intitulé « Les dispersions, leurs structures, leurs stabilités et l'étude de leurs consistances. »

J.-C. ETTER.

BIBLIOGRAPHIE

Einführung in die Viskosimetrie und Rheometrie, par H. Umstätter, Springer-Verlag, 1952.

Introduction à l'étude de la rhéologie, par B. Persoz, Dunod, 1960.

Rhéologie théorique, par M. Reiner, Dunod, 1955.

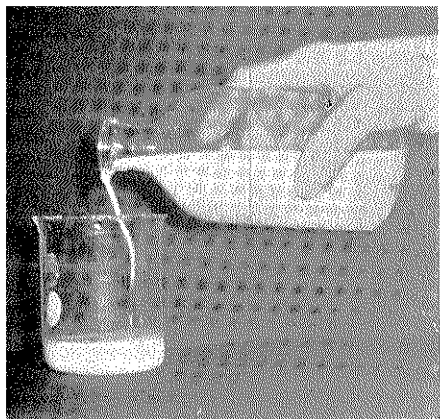
Advances in Pharmaceutical Sciences, par H. S. Bean, A. H. Beckett et J. E. Carless, Academic Press, London and New York, 1964.

Les Dispersions, par E. Mahler, éd. Camugli, Lyon, 1968.

Viscosity and Flow Measurement, par J. R. Van Wazer et coll., Interscience Publ., 1963.

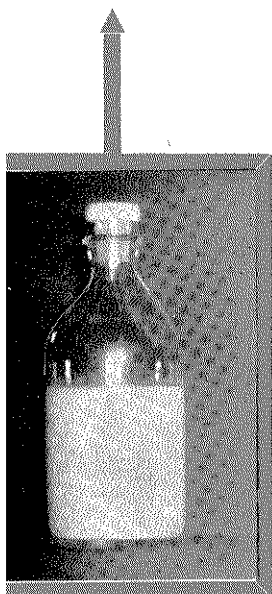
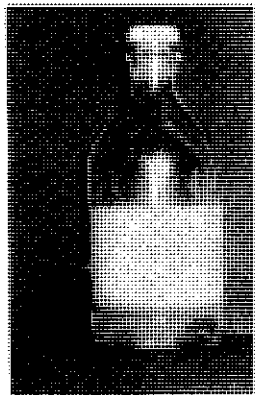
Rheologische Studien an Salbengelen, par K. E. Schulte et M. A. Kassem, Pharm. Acta Helv. 39, 383 (1964).

Messung rheologischer Eigenschaften, Contraves AG, Zürich, Bulletin 6704-652.



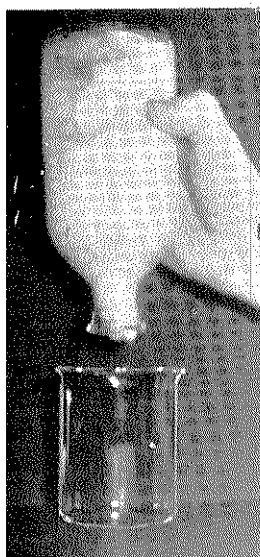
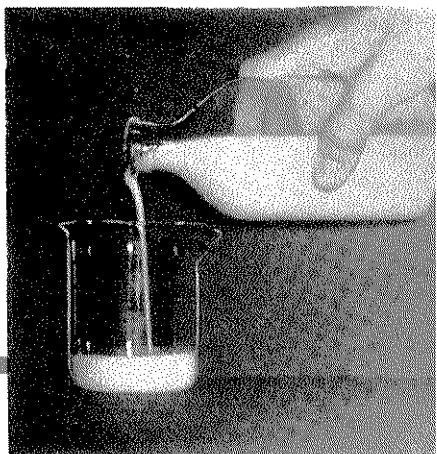
**LAIT FLUIDE
INSTABLE**

après mûrissement
coule comme de
l'eau, mais après
stockage prolongé
se sépare en 2
phases



**LAIT FLUIDE
STABLE**

coule et après
stockage conserve
son homogénéité

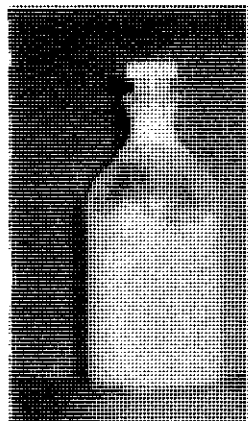


après stockage
(mûrissement)
ne coule plus, mais
conserve
son homogénéité

LAIT-CREME

Exemple d' Etude pratique
par mesures rhéologiques.

Gattefossé
ETABLISSEMENTS



LES LIMITES

monsieur E. Mahler
professeur J.-C. Etter

Monsieur
E. MAHLER

Si nous faisons une dispersion avec 20 % de Cétasal (stéarate de propylèneglycol auto-émulsionnable) dans de l'eau, on obtient une crème stable, opaque. Au bout de plusieurs mois de stockage, il n'apparaît ni crémage, ni sédimentation. Cette dispersion est un « dépôt », la phase continue en volume est inférieure à la phase continue maximum en volume.

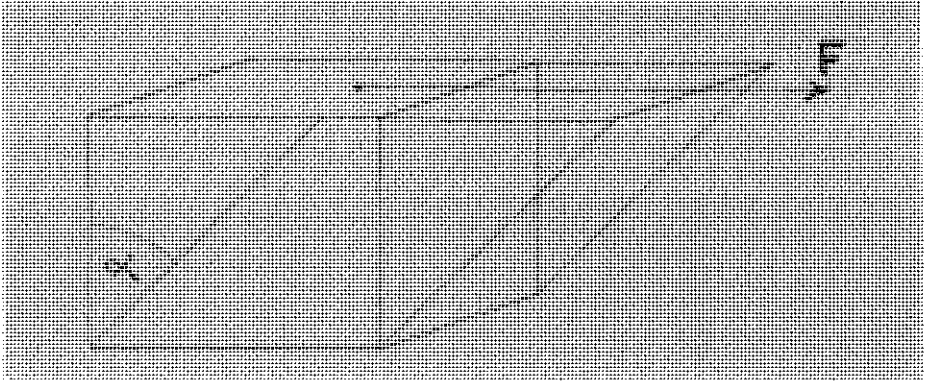
Si nous ajoutons beaucoup d'eau, on obtient un lait, mais, avec le temps apparaît un crémage. Nous avons dépassé la phase continue maximum en volume.

La « théorie des dépôts » s'applique intégralement et sans difficulté. Le corps présente une rigidité non nulle.

Dans certains cas, assez rare, pour des corps opalescents ou limpides de rigidité non nulle, on n'arrive pas à trouver une « phase continue maximum en volume ». Ce sont ou des « limites » de particules très fines, ou des « corps de consistance particulière ». Ce sont ces limites que nous allons essayer d'étudier.

Rappel :

1° Espace homogène et isotrope

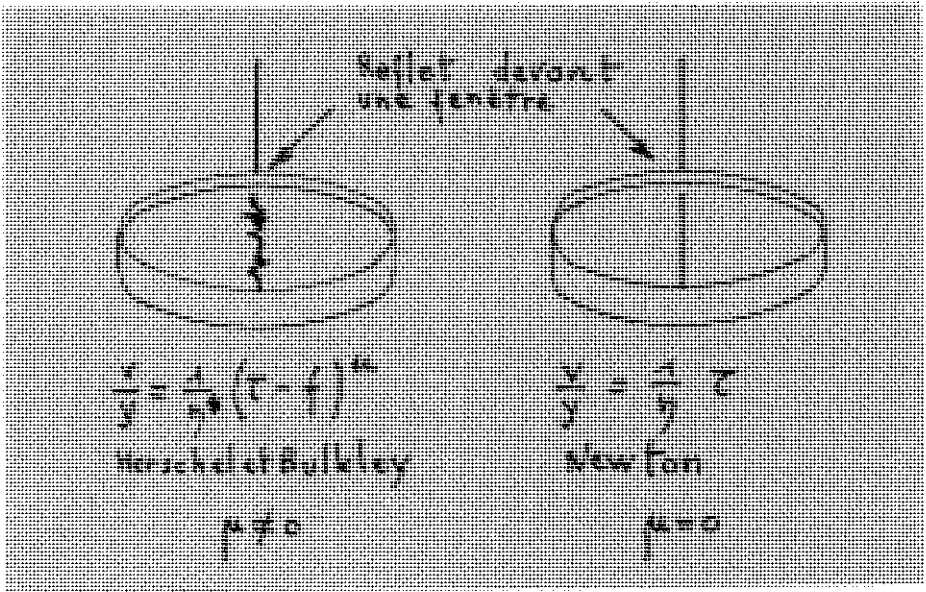


$$\text{Rigidité } \mu = \frac{F}{\sin \alpha}$$

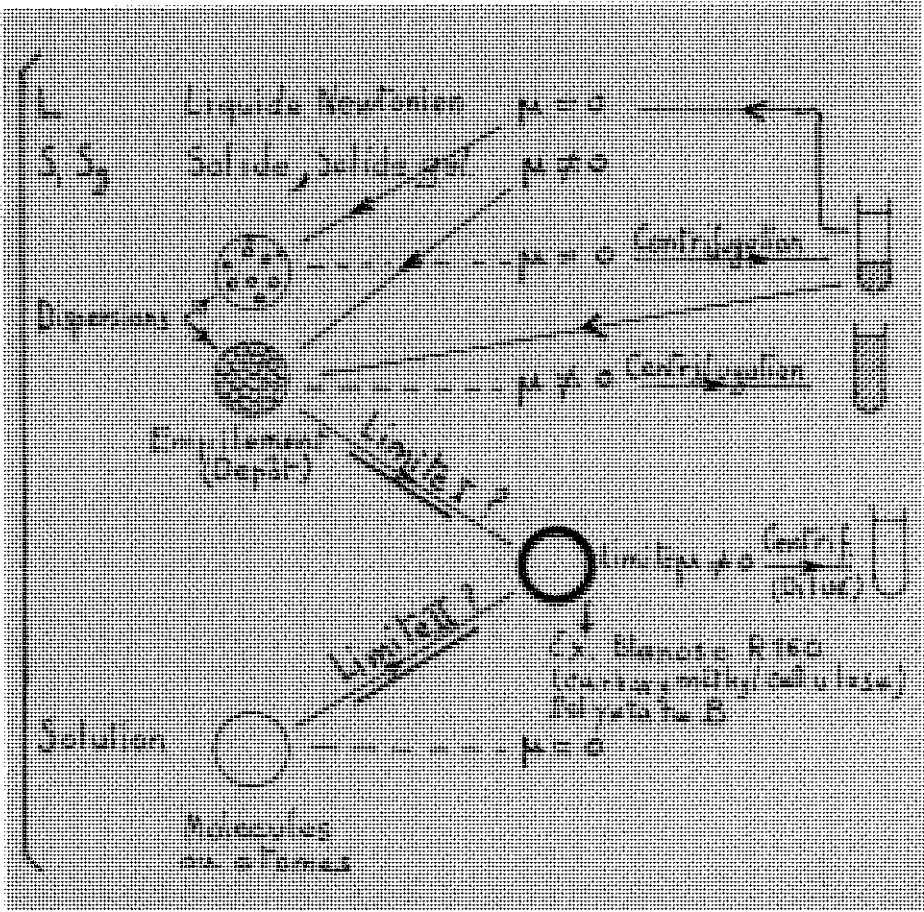
$$\text{Rigidité maximum } \mu = \frac{F'}{\sin \alpha'}$$

avec un liquide newtonien $\mu = 0$

Examen empirique : Versons le corps dans une boîte de Pétri. On raye la surface du corps. Se plaçant devant une fenêtre on voit un reflet.



2° Recherche des « limites »



Question :

Limite I Limites de certaines dispersions.

ou Limite II Structures particulières, « solutions de rigidité non nulle » ?

3° Théories de Wo. Oswald

- a) Suspensions ou émulsions (dispersions) $> 0,1 \mu$. Ne traversent pas le papier.
- b) Colloïdes $0,1\mu$ à $10^{-3}\mu$ (10 \AA) non dialysables
- c) Dispersoïdes moléculaires $< 10^{-3}\mu$

Problème : Quelles sont ces dimensions ? Dimensions de quoi ?

4° Nous allons essayer d'étudier les particules dispersées : leurs dimensions, leurs structures.

Pour avoir plus de clarté, on peut examiner un ensemble :
 Ensemble F. totalement ordonné :

a) $F = \{a_1, a_2, a_3, \dots, a_i, \dots, a_n\}$ $a_i \in F$

Eléments $a_i \in \mathbb{R}^+$ $a_i = 2r$ $r_i = \text{Rayon de la sphère}$

Relation $a_{i-1} > a_i > a_{i+1}$

Limites $a_1 \neq 500\mu$ $a_n = 10^{-4}\mu = 1 \text{ \AA}$

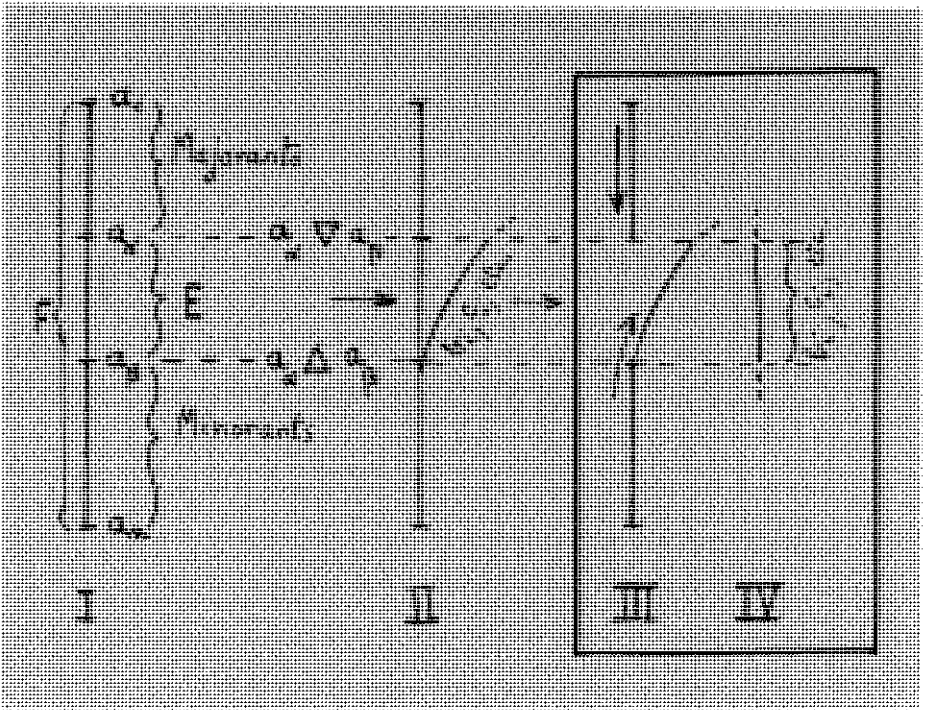


E. sous ensemble de F. Il existe E ECF (ou ECCF)

Bornes $a_\alpha = 0.1\mu$

$a_\beta = 10^{-3}\mu$

Diagramme de Hasse (sur ce graphe a_{i-1} « est au-dessus » de a_i)



En fragmentant des sphères mécaniquement (voir III ci-dessus) on ne peut guère atteindre $a_\alpha = 0,1\mu$ (« Les dispersions » 3-11, 3-12 page 30).

Par contre, on peut rencontrer les dispersions moléculaires (III).

b) Il existe d'autres éléments de a_i :

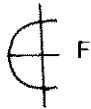
b_i : micelles lamellaires

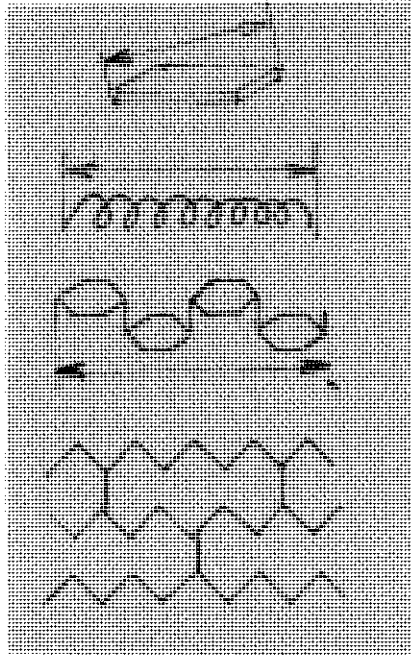
c_i : protéines

d_i : celluloses

e_i :

etc.

or $b_i, c_i, d_i, e_i, \dots$ 



c) Nous aboutissons au diagramme de Hassés (III ou IV).

d) Revenons au paragraphe 2°.

D'autre part, dans le cas de dispersions excessivement fines (trouble, diffusion [Loi de Lord Rayleigh]), par centrifugation non excessive, on peut obtenir un « dépôt » (crémage ou sédimentation).

C'est le cas, par exemple, d'une dilution aqueuse de « Pernod », bien connue.

Avec une dispersion de 1 % de Polystate B (Stéarate de Polyoxéthylène-glycol) dans de l'eau, si on remue lentement, la centrifugation donne une sédimentation, mais si le Polystate a été agité violemment, puis en traitant la dispersion obtenue avec un homogénéiseur type ALM De Moutis, la centrifugation ne donne plus rien. De plus, la molécule du Polystate est petite ($M = 500$ à 600), loin des molécules géantes. Ce n'est donc pas un colloïde. Ce corps donne bien un empilement de particules très fines (Limite I du paragraphe 2°).

Si on met dans l'eau, des morceaux d'un gel de Polystate à 10 %, ils gonflent, mais ne se dissolvent pas.

Par contre, la Carboxyméthylcellulose (Blanose R 160) ne donne pas le même résultat. Les particules de gel dans l'eau deviennent transparentes et se dissolvent complètement.

Il semble que l'on soit en présence de la Limite II du paragraphe 2°. Ce n'est pourtant pas notre opinion.

Nous croyons plutôt que nous sommes encore en présence de particules de gels, excessivement fines, transparentes. Les densités des particules dispersées et celles des phases continues sont très voisines.

On admet difficilement que des molécules vraies, même de poids moléculaire élevé arrivent à des rigidités non nulles.

C'est à ce moment que la question a été posée à M. le professeur Etter.



Vous posez, Monsieur Mahler, une question correspondant à un cas limite.

Toute dispersion peut être considérée comme étant un système qui contient un ou plusieurs constituants distribués dans un milieu homogène.

Les dispersions dites « grossières » sont constituées de particules dont le diamètre moyen est supérieur à 10^{-5} cm, lesquelles ne traversent pas les filtres en papier.

Les dispersions « colloïdales », dont les agrégats invisibles au microscopes photonique ne dialysent que dans des cas extrêmes, sont plus difficiles à définir que les premières et que les dispersions moléculaires ou ioniques dont le diamètre des constituants est inférieur à 10^{-7} cm.

Lorsque l'on aborde l'étude d'un « colloïde », il faut considérer les interactions qui lient le milieu de dispersion à la phase dispersée. Si l'on est en présence d'un métal tel que l'or ou l'argent, dispersé à l'état colloïdal c'est-à-dire sous forme de micelles chargées et suspendues dans un liquide newtonien, il est possible d'estimer la taille des particules et de les distinguer nettement au microscope optique muni d'un condensateur à fond noir. La « solution » présente un effet Tyndall, le corps dispersé est lyophobic par rapport au milieu de dispersion. En revanche, si nous étudions la carboxyméthylcellulose, « solubilisée » dans l'eau, les particules ne peuvent plus être discernées en fond noir. Du point de vue rhéologique, la phase dispersante, à l'origine un liquide newtonien, s'est gélifiée en donnant naissance à un corps pseudoplastique ; il y a interaction ou solvatation entre le solvant et la substance dispersée, qui est qualifiée de lyophile par rapport au milieu de dispersion. Il est quasi impossible de déterminer le diamètre d'une micelle solvatée, puisque l'on ne peut la séparer de son enveloppe. On est alors en droit de comparer, jusqu'à un certain point, une telle structure à celle d'un empilement.

Il est intéressant de constater que la cellulose, insoluble dans l'eau en dépit d'un nombre élevé de groupes hydroxyles et hydrophiles, y devient « soluble » dès qu'une partie des groupes OH — sont étherifiés (par ex. méthylcellulose). On peut interpréter ce phénomène comme suit :

Les macromolécules de cellulose sont fortement liées les unes aux autres par des ponts hydrogènes et l'eau ne peut s'y infiltrer ; dès que plusieurs OH — sont remplacés par d'autres groupes moins hydrophiles ($-\text{OCH}_3$ par exemple), l'importance des liaisons hydrogènes diminue, permettant alors à l'eau de solvater ce dérivé cellulosique.

Nous sommes bien en présence d'un état limite.

LES APPLICATIONS DE LA RHÉOLOGIE

docteur Delonca

M. DOLIQUE. — Mes chers collègues, Mesdames, Messieurs, voici le programme de nos opérations de cet après-midi :

Nous allons donner la parole à M. Delonca qui va vous dire ce qu'il sait, à sa manière, sur la pénétrométrie. Nous ouvrirons, M. Etter et moi-même, un débat sur la question, vous ferez la critique très sincère et très détendue de l'exposé de M. Delonca, après quoi nous donnerons la parole à M. Rimlinger qui a quelque chose de très intéressant à nous dire sur les suspensions, les émulsions, les H.L.B., suivant le même principe nous ouvrirons une discussion, puis nous continuerons selon votre humeur du moment.

M. DELONCA. — Je tiens à vous dire tout de suite que mon exposé ne sera qu'un préambule à une discussion qui suivra et qui sera plus précieuse pour vous, et d'autre part que mon propos sera nettement moins scientifique et moins philosophique que ce que vous avez pu entendre ce matin.

Lorsqu'on fabrique des crèmes, la première chose que l'on cherche à vérifier, malgré tout ce que nous avons entendu

ce matin, et je m'en excuse, ce n'est pas la viscosité, c'est la consistance.

Lorsque nous arrivons devant ce terme de consistance, nous devenons « inconsistants », et je ne sais pas si vous avez réfléchi sur ce terme ou non. Aussi, allons-nous essayer d'envisager sa définition.

Il me semble, mais ceci n'engage que moi, que la consistance englobe toute une série de qualités, de caractéristiques : la rigidité, la viscosité, la dureté, l'élasticité..., et lorsque nous voulons la mesurer nous ne devons pas du tout compter sur la viscosité, ou sur la rigidité, ou sur un autre critère, pour évaluer la consistance qui, au fond, est le résumé, la résultante d'une série de caractéristiques.

La consistance, vous le devinez tout de suite, est très importante, mais sa mise en évidence sera délicate.

Quels sont les moyens que nous avons à notre disposition pour l'évaluer ? Comparativement à ce que nous avons entendu ce matin de la part de M. Etter, la consistance ne pourra se mesurer qu'avec des moyens, j'allais dire tout à fait empiriques, en tout cas des moyens expérimentaux très simples : le premier, le plus important, est certainement la pénétrométrie.

Dès que vous entrez dans le domaine de la pénétrométrie, vous vous sentez entouré d'incompréhensions, comme ce matin déjà les auteurs l'ont souligné. Dans le domaine de la pénétrométrie, comme dans celui de la viscosité, vous avez des appareillages excessivement nombreux, vous avez des pénétromètres coniques, sphériques, les coniques ont des angles différents, le poids également est variable et le phénomène est suivi de façon particulière par chaque chercheur : autant de facteurs qui compliquent la tâche du néophyte.

A la suite d'une conversation de M. Doliq avec M. Vélon, nous avons eu l'occasion d'étudier l'allure du phénomène pénétrométrique en fonction du logarithme du temps et de vérifier cette relation linéaire pour savoir si réellement P. Vélon l'avait obtenue d'une façon tout à fait artificielle, ou si au contraire elle pouvait être généralisée.

A ce moment-là, lorsque vous transformez le phénomène pénétrométrique, enfoncement H en fonction du temps t, qui généralement a une allure exponentielle, et c'est tout à fait normal, en prenant comme échelle à la place du temps le logarithme du temps, vous obtenez une relation linéaire $H = a \log t + b$.

Vous voyez tout de suite que de cette relation semi-logarithmique qui, je peux l'avouer, est vérifiée, on peut retirer deux caractéristiques essentielles : a et b. Je dis essentielles car jusqu'à maintenant je ne suis personnellement pas arrivé à déterminer quelle était la caractéristique primordiale. Est-ce le coefficient angulaire a ? est-ce au contraire l'ordonnée à l'origine b : M. Mahler critiquera tout à l'heure cette relation semi-logarithmique, j'en suis persuadé. Toutefois, dès maintenant, il vous suffira, pour voir qu'elle est quand même critiquable au départ, au point de vue théorique, d'envisager les conditions limites de cette relation semi-logarithmique. Vous vous apercevrez qu'elle débouche sur une impasse.

M. P. Vélon, au départ, pensait que le coefficient angulaire, la pente de la droite, était primordial par rapport à l'ordonnée à l'origine. Je crois personnellement que cette dernière caractéristique b est plus importante que le coefficient angulaire. Quoi qu'il en soit, pour être encore plus exact, je crois qu'il faudrait donner une certaine importance relative à a et b et faire le total de ces deux coefficients pour avoir la valeur exacte de la consistance.

Ceci étant posé, cette relation pénétrométrique étant valable au point de vue

expérimental, il faut quand même opérer à la base dans des conditions expérimentales rigoureusement identiques, au point de vue température de stockage dans la préparation de l'échantillon, et également il faut que la pièce dans laquelle vous manipulez soit si possible thermostatée ou à une température relativement constante.

Ceci étant bien posé au départ, vous arrivez à un faisceau de droites qui correspondent chacune à des excipients différents, et vous pouvez ainsi comparer la consistance des excipients que vous voulez contrôler.

Ceci, je m'empresse de vous le dire, est tout à fait idéal, car les choses se compliquent malheureusement pour nous. Dans certains cas, au lieu d'avoir un faisceau de droites, plus ou moins parallèles mais en tout cas avec des ordonnées à l'origine b différentes, qui ne présentent aucun point de recoupement, nous pouvons voir des droites présenter un point commun : ce qui signifie que l'allure du phénomène pénétrométrique dans nos excipients est différent, quoiqu'à un temps t l'enfoncement soit identique. A ce moment-là nous sommes tout à fait impuissants pour reconnaître quel est l'excipient qui est le plus consistant par rapport aux autres.

Avant de céder la parole pour avoir les critiques de cette méthode pénétrométrique, je voudrais quand même signaler un phénomène qui me paraît intéressant.

P. Vélon pensait que c'était le coefficient « a », la pente de la droite, qui était la caractéristique la plus importante. Je crois qu'il n'avait pas complètement tort, car lorsque vous comparez des composés d'une même série qui présentent des caractéristiques physico-chimiques constantes : des hydrocarbures, des polyéthylène-glycols, des gels d'alginate, un phénomène curieux apparaît : dans chaque série de composés, pour les hydrocarbures par exemple, bien que les ordonnées à l'origine « b » soient différentes, la caractéristique « a » est toujours identique. Cela mérite d'être signalé.

Je reconnais humblement que j'ai abandonné le club des rhéologues, mais je voudrais que cette relation logarithmique ne soit pas complètement abandonnée, car pour les industriels elle présente un intérêt pratique qui est loin d'être négligeable, et surtout elle peut être réalisée avec un minimum d'appareillage, ce qui ne doit pas être dédaigné.

M. DOLIQUE. — Selon le programme que nous nous sommes tracé, je vous

suggère immédiatement de donner votre opinion sur ce que M. Delonca vient de présenter rapidement. Est-ce qu'il en est parmi vous qui, tout en faisant de la pénétrométrie, ont eu l'occasion d'abord de vérifier la validité de la relation de M. Vélon ? Est-ce qu'il en est surtout qui ont eu l'occasion d'étudier dans des séries, dans des familles de composés organiques par exemple, la constance de la valeur « a » ou la constance de la valeur « b » ? Qui veut bien nous en parler ?

M. DELONCA. — Avant d'entamer la discussion, il faut tout de même reconnaître que la relation de P. Vélon a des limites qu'il ne faut pas dépasser. Ces limites sont liées aux caractéristiques géométriques du pénétrateur utilisé. La relation de P. Vélon n'est valable que pour des pénétrateurs coniques ou sphériques, ce qui correspond, en simplifiant le raisonnement, à des pénétrateurs pour lesquels la puissance de l'enfoncement est fonction du volume immergé, qui lui-même est une fonction cubique de l'enfoncement.

Lorsque vous avez un pénétromètre cylindro-conique, et que vous avez dépassé la partie conique, à ce moment-là l'allure de votre phénomène n'est plus exponentielle, mais l'enfoncement tend à s'effectuer avec une vitesse uniforme. Je crois que c'est la seule limite à la relation de P. Vélon.

M. MAHLER. — Je n'ai pas la même façon de voir que P. Vélon. Il est en effet parti d'une théorie générale. Nous sommes en présence d'un pénétromètre qui a une masse de 45 grammes, en réalité, dans cette ligne droite, il y a un morceau de graphe qui est une courbe, mais entre 0 et 7 cm vous tombez dans le domaine d'une graphe G1 et un morceau de graphe qui tombe dans une fonction $G = aK + b$, qui est un morceau de forme linéaire. C'est tout ce qu'on peut dire.

Quant à la fonction de la pénétration du pénétromètre, je n'ai jamais pu arriver à la trouver. C'est véritablement devenu empirique, cette formation logarithmique marche très bien, à une condition, limiter le temps, un morceau de graphe, qui est un pseudo linéaire.

Il faut dire que cela marche aussi pour une forme bien particulière d'un corps pâteux. Si vous êtes en présence d'un

corps plus dur, vous avez des courbes qui se coupent presque à angle droit et cela ne correspond pas à la formation linéaire. Il faut que ce soit dans une loi bien déterminée qui vous est donnée pour un corps pâteux, il ne faut pas, par exemple, que ce soit un tas de sable.

Cette application fonctionne très bien, à condition de bien la limiter.

M. DELONCA. — Vous devez également choisir, pour votre domaine bien déterminé, c'est-à-dire pour les pâtes, un pénétrateur bien déterminé.

Je tiens à signaler qu'au laboratoire nous avons testé cette relation semi-logarithmique une semaine, je crois qu'elle peut marcher pendant un mois. A mon avis, vous arrivez à traduire, à l'aide de cette relation semi-logarithmique, un phénomène pénétrométrique qui, sans cette relation semi-logarithmique, est « impénétrable ». Les résultats étant trop difficiles à interpréter.

M. MAHLER. — Si vous avez un corps très dur elle ne marche pas.

M. DELONCA. — Cela correspond au choix du pénétrateur que je signalais. Pour les cires, les suppositoires, les rouges à lèvres, si vous prenez l'aiguille de Vicat, et si vous restez dans la partie conique, cette relation semi-logarithmique est vérifiée. Je crois que le choix du pénétrateur, les conditions expérimentales, doivent quand même vous permettre d'avoir des résultats exploitables.

M. MAHLER. — Toujours limités, ce n'est pas l'infini.

M. DELONCA. — De toute façon, je suis partisan de cette relation semi-logarithmique plutôt que de la pénétration au bout de cinq ou dix secondes avec laquelle vous calculez ensuite votre dureté. En effet, à ce moment-là, et c'est la même chose que pour la viscosité, vous risquez de trouver pour un corps qui a une allure pénétrométrique tout à fait différente des duretés identiques, il suffit que les courbes de pénétration à cinq secondes se coupent.

M. MAHLER. — Grâce à P. Vélon, j'ai bloqué le pénétromètre, à trois minutes, c'est fini, je ne vais pas plus loin, si vous voulez aller plus loin c'est une autre affaire.

M. DELONCA. — Je pense que les premiers résultats correspondant à 5 et 10 secondes n'étaient pas tout à fait parfaits : les erreurs sont trop importantes, car le pénétromètre évolue alors rapidement, à trois minutes vous êtes certain de différencier vos produits.

M. MAHLER. — Sauf si vous êtes en présence de produits à haute viscosité.

M. DELONCA. — Il y a également une question de contenant à observer, cela fait partie des conditions expérimentales. Personnellement j'ai été toujours très satisfait.

M. ETTER. — J'ai deux questions à poser à M. Delonca. J'ai un camarade qui, dans l'industrie, fait un peu de pénétrométrie, quand il a le temps de faire de la recherche fondamentale. Il a vérifié cette relation de P. Vélon m'a-t-il dit, surtout d'une façon constante pour les gels plastiques, donc où il y a une limite, un seuil d'écoulement. Il m'a dit que pour les gels pseudoplastiques, lorsque cette pseudo-plasticité est très élevée, il n'avait pas de résultats concordants. A cela j'ajouterai qu'il a modifié le pénétromètre de la façon suivante : je prends une forme, peu importe, la forme du cône, il existe des pénétromètres de poids très différents, lui, il a relié son pénétromètre à une poulie et un système de poids, en somme avec le même cône il fait varier le poids. Avez-vous travaillé avec un appareil où vous pouviez faire varier le poids ?

M. DELONCA. — Oui, avec des surcharges 50, 100 grammes, mais à mon avis, pour le domaine cosmétique, je préfère le pénétrateur de M. Mahler.

M. ETTER. — Avez-vous essayé le consistomètre de Hoppler qui est une modification du viscosimètre, où la bille n'a plus de liberté, elle est reliée non pas à une balance qui la tire mais à un corps qui fait pression et avec un appareil qui mesure la vitesse ?

M. DELONCA. — La vérification de la relation de P. Vélon ne constitue en fait que la première partie du travail. Nous avons discuté avec M. Mahler pour trouver une définition de la consistance, cette définition est basée sur l'obtention par un pénétrateur de la vitesse limite. Mais je crois qu'à la différence avec le Visco-vag, la charge de pénétration n'est pas tout à fait constante pendant la durée de l'expérience. Il y a une petite erreur que l'on a essayé de compenser par un faible poids du pénétrateur (donc un faible volume déplacé) et un grand poids pour le bloc complet qui constitue le support du pénétrateur.

M. MAHLER. — Je voudrais ajouter quelque chose à propos du pénétromètre : il ne fonctionne que lorsque vous êtes en présence d'un produit pâteux, il pénètre dans une certaine couche, et lorsqu'une certaine pression est obtenue, qui se présente à une certaine limite, il glisse. Vous tombez sur une loi mathématique générale.

Vous avez un poids qui appuie ici, ensuite il s'écrase sous la charge du corps (croquis et formule au tableau) si vous êtes dans les formules normales, cela marche.

Par contre, si vous avez des produits durs ou des tas de sable, cela ne fonctionne plus.

M. DELONCA. — Je crois que le phénomène pénétrométrique est très compliqué, car la force qui est constante ici n'est pas constante en pénétrométrie, elle diminue au cours du temps. Il serait très intéressant de connaître les industriels qui utilisent le phénomène pénétrométrique pour le contrôle des pommades et des pâtes. Est-ce que vous avez utilisé le pénétromètre de Mahler ou le pénétromètre A.S.T.M. ?

M. BARER. — C'est le même système que nous employons en Amérique, ici vous dessinez tous le cône A.S.T.M.

Vous avez le cône ici, il pèse 100 g tout compris, et vous pouvez surcharger jusqu'à 200 g. Nous avons un tableau adapté, avec une échelle au 10^e de millimètre, vous obtenez un résultat, le chiffre 300, cela veut dire pour nous 30 mm.

Vous avez dit tout à l'heure qu'on risque de l'enfoncer complètement à ce moment-là si on n'utilise plus le pénétromètre. Quand j'emploie ce procédé, je me contrôle moi-même par le viscosimètre.

Je compare les deux résultats. Quand j'ai une crème qui a 30 000 centipoises, je trouve 250 sur le pénétromètre, et si je répète l'examen sur la même crème je trouve en général le même résultat. Vous voyez que les deux choses peuvent fonctionner de la même façon, sauf si la crème est trop molle, s'il y a risque de voir s'enfoncer le pénétromètre j'abandonne complètement ce contrôle.

M. DELONCA. — Je crois que si vous obtenez une relation entre l'enfoncement et la viscosité, elle me paraît fonction de la préparation de l'échantillon. Vous devez tester votre échantillon fraîchement remué après remplissage à la spatule par exemple, et vous éliminez ainsi une des caractéristiques de la consistance, la rigidité.

M. BARER. — On n'élimine rien du tout, c'est la question de préparation qui est importante. Pour une crème, c'est plus important que pour un lait. Avant de faire le contrôle, vérifions la température qui doit être de 20° C. On n'obtient pas 20° pour une crème en la mettant au réfrigérateur ou dans une étuve, nous plaçons le récipient dans un bain-marie, avec thermostat... Nous mettons le thermostat à 20°, on laisse quelquefois pendant 24 heures : la température s'est uniformisée dans toute la crème et on peut effectuer le contrôle.

Il y a une deuxième chose à considérer. Vous avez parlé tout à l'heure de cires, bien sûr, pour la cire d'abeille, on ne peut jamais travailler avec le poids, nous utilisons une aiguille. En Amérique, j'ai travaillé pour un importateur de cires, c'était le test le plus important ; j'ai refusé des tonnes de cire à l'arrivage uniquement parce que je trouvais une pénétration de 2 mm au lieu de 1 mm ; cela prouve que la cire était mélangée avec la paraffine. Vous voyez qu'on peut obtenir des résultats très exacts avec la pénétration.

M. DELONCA. — Ce qui me paraît curieux, c'est la relation entre l'enfoncement et la viscosité, je dois reconnaître que cela dépend de la préparation de votre échantillon. Votre crème, vous la versez dans votre contenant que vous laissez 24 heures, mais je me demande si réellement 24 heures, pour une crème, c'est suffisant pour atteindre la rigidité.

M. BARER. — C'est le minimum, mais c'est suffisant. Si vous répétez ce test à

chaque fabrication, disons que nous le faisons cinq ou six fois par mois, si le résultat est le même, on peut dire que c'est faux, mais pour moi c'est bon.

M. DELONCA. — Alors, dans ces conditions, nous sommes d'accord.

M. BARER. — Si je répète toujours la même faute, je suis content, nous sommes des industriels, ma tâche est de toujours fabriquer mon produit, si je répète toujours la même faute, dans les mêmes conditions, c'est bon.

Pour voir la consistance des crèmes molles j'utilise le Brockfield.

M. ETTER. — Vous avez parlé d'un pénétromètre qui sera adopté par la pharmacopée suisse et du Brockfield. Or, si vous faites des mesures avec votre Brockfield et que vous mettez le gradient de vitesse des temps D Tau, simplement en lisant sur votre cadran, donc sans passer par les dynes, par les centimètres carrés et le gradient seconde, vous cherchez avec une crème, une pâte, l'allure de la courbe, ici je n'insiste pas, mais vous aurez peut-être une courbe comme ceci, c'est donc un corps typiquement plastique, il coupera l'axe des temps D Tau ici, ici son seuil d'écoulement, là vous pourrez très bien avoir une autre droite d'une autre charge dont le seuil d'écoulement est le même, mais dont l'angle Alpha 3 est différent. Je pense que le pénétromètre que vous utilisez, avec des charges qui ont le même seuil d'écoulement, vous donnera des chiffres relativement constants, même si les droites et les courbes de plasticité sont dans une limite tolérable.

Je ne pense pas que la comparaison de la pénétrométrie et de la viscosimétrie par le Brockfield, faite d'une façon technique et simple, satisfasse le chercheur, alors qu'elle peut vous satisfaire. Vous voulez un seuil d'écoulement le plus constant possible, s'il y a de très légères différences dans vos tirants on le tolère. Je crois que c'est là, Monsieur Delonca, où l'industriel peut s'arrêter, c'est tout à fait correct de faire ce contrôle, il est suffisant.

Celui qui s'intéresse aux structures, à partir de travaux rhéologiques, va justement chercher à combler ces différences pour une constance pénétrométrique.

M. BARER. — Le pénétromètre donne des résultats plus constants, surtout quand

les crèmes dépassent une certaine viscosité ou une certaine consistance, c'est pour cela que je partage, dans une limite de consistance c'est le pénétromètre, au-dessous de cette consistance c'est le viscosimètre.

M. DOLIQUE. — Parmi ceux qui utilisent les viscosimètres, qui peut nous parler de la pénétrométrie ?

M. RIMLINGER. — On trouve des cônes de différents poids qui vont jusqu'à 6 g, chez les fabricants d'appareils. On a donc le choix de pouvoir descendre en dessous, parce que le poids de 250 g est un peu lourd pour certaines crèmes, on peut descendre avec des poids autour de 60 g, ce qui permet d'agrandir et de mieux vérifier certains facteurs.

M. DOLIQUE. — Vous m'obligez à dire mon sentiment personnel. Vous savez que M. Delonca a fait un travail à l'Institut de pharmacie industrielle de Montpellier, sous mon inspiration, ce n'est en somme qu'une recherche d'abord de la validité de la relation de M. P. Vélon.

Revenons si vous voulez au problème initial, nous discutons de la relation de M. P. Vélon ; M. P. Vélon nous propose un enfoncement égal « a logarithme de $t + b$ ». M. Mahler vous a dit que la représentation graphique n'était qu'une portion de graphe, ce qui par conséquent nous laisse entendre que cette courbe doit avoir deux limites, une à gauche, une à droite, je vais discuter avec vous de ces deux limites et vous me direz ce que vous en pensez.

À gauche, il est évident que le temps ne peut varier que jusqu'à zéro, autant que je sache le logarithme zéro est infiniment grand mais négatif, si bien que la courbe devrait tomber très rapidement, non pas comme elle se présente, mais dans des zones très basses, par conséquent il faut au moins attendre qu'elle remonte dans des valeurs positives de H . Elle est obligatoirement limitée de ce côté.

Puis elle est limitée à droite pour une autre raison, ce dont nous avons discuté avec M. Delonca. Nous voulions nous faire une idée sur la validité de la courbe pour de très grandes valeurs de t . M. P. Vélon disait : la courbe est infiniment croissante, nous pensons qu'elle ne peut pas être infiniment croissante, elle ne peut pas se diriger éternellement vers la droite, même si on était suffisamment patient, M. Mahler me l'a confirmé si j'avais encore quelques hésitations. Monsieur De-

lonca, je vous ai dit un jour d'essayer de vérifier si vraiment un pénétrateur est un flotteur, et un pénétrateur ne peut pas être autre chose qu'un flotteur, à moins que son poids total ne dépasse le poids de la substance déplacée. Nous avons fait suffisamment de physique pour savoir cela, mais il faut que le pénétrateur demeure un flotteur, s'il est trop lourd votre pénétrateur va tomber au fond.

Dans les limites où c'est un flotteur, il faut admettre qu'il va trouver son équilibre tout de même au bout d'un temps donné, par conséquent t est limité, t ne peut pas varier infiniment, donc il faut limiter cette courbe vers la droite.

La question par conséquent se ramène à celle-ci : quelle doit être la valeur de t ? Zéro à gauche. Quelle peut être éventuellement la valeur de t à droite ? Il faut que le pénétrateur puisse s'enfoncer pour qu'on puisse faire une lecture raisonnable et qu'on ne commette pas une erreur relative inacceptable, il faut donc le laisser s'enfoncer pendant un certain temps, ce temps est variable, vous le savez.

D'autre part, il est évident qu'on accèdera à la partie limite et à droite de cette courbe d'autant plus vite que la viscosité sera faible, et nous savons chacun l'importance de la température sur la viscosité. Il est extrêmement important, il est indispensable même, quand on utilise un pénétrateur, de l'employer à une température rigoureusement déterminée, sans quoi cette courbe va avoir une inclinaison variable, son coefficient « a » par conséquent doit être logiquement en relation avec la température. Nous ne l'avions pas vérifié parce que nous avions d'autres chats à fouetter, mais je souhaite que parmi vous il y ait des gens qui aient la possibilité de nous établir des courbes, qui non seulement sont valables pour une température, mais des faisceaux de courbes qui sont valables par conséquent pour un certain nombre de températures.

Il est probable que si on voulait faire une étude complète d'une consistance au sens où nous en parlons bien sûr, nous devrions la faire à certaines températures.

Quand M. Mahler nous dit : c'est une portion de graphe, je dis moi : c'est une portion de graphe limitée d'un seul côté, parce qu'il n'est pas limité vers les temps infinis, on peut se permettre d'attendre un temps infiniment grand, la courbe existera, mais elle n'aura pas la forme qu'on vous a présentée jusqu'ici, elle comportera une portion ascendante et une portion horizontale, mais si nous avions la possibilité de travailler à des températures

différentes il est probable que le faisceau de courbes se présenterait ainsi, chaque courbe comportant toujours deux branches, une branche ascendante qui serait fonction de la température. Ce faisceau de courbes devrait comporter des courbes à inclinaison précise agrandie, mais sans dépasser la hauteur H, puisque H dépend simplement de la masse du pénétrateur et de la densité du matériau dans lequel on se propose de faire une mesure.

Est-ce que parmi vous il y en a qui se soit occupé de cette question de la variation de la vitesse d'enfoncement ?

M. DELONCA l'a très bien dit dans sa thèse, il a eu du mal à étudier à des températures bien déterminées ces vitesses d'enfoncement, c'est une des difficultés de cette détermination. Le pénétrateur ne vous donnera satisfaction que si vous opérez sur des ensembles, sur des produits qui soient thermostatiques. Vous nous avez dit que vous attendiez pendant 24 heures... je crois que vous avez attendu, vous, plus longtemps. Tout le problème est de savoir quelle précision on demande à ce genre de mesures, cela revient à ce que nous disions ce matin : faut-il utiliser un appareil très très précis pour vouloir à tout prix décrocher une valeur indiscutable en soi, ou peut-on se contenter d'un appareil ou d'une technique un peu plus rapide, plus rentable, quitte à sacrifier un petit peu la question de la sensibilité, de la précision ?

M. BARER. — Où avez-vous mis le pot de crème à mesurer ?

M. DELONCA. — Dans l'enceinte où je faisais la mesure qui était une enceinte thermostatique.

M. BARER. — C'est ce que je fais, moi, dans un bain-marie avec une agitation. Nous avons essayé dix fois, la température était exactement la même après 24 heures.

M. DELONCA. — Selon la nature du refroidissement, d'autres phénomènes interviennent, le phénomène de trempe notamment. Ce qu'il y a d'essentiel, c'est de conserver pour toutes les mesures qui vous serviront à comparer les excipients, les mêmes conditions opératoires.

Maintenant je voudrais ajouter quelques mots sur la pénétration avec l'aiguille de

Vicat. J'ai utilisé pour ma part l'aiguille de Vicat pour les suppositoires de la maison Gattefossé et pour d'autres, et j'ai justement vérifié qu'à partir d'un certain moment l'équilibre a été obtenu, et la droite se casse pour venir à l'horizontale. Je crois que justement pour les cires qui sont voisines, l'établissement de la relation de P. Vélon ne demande pas tellement de mesures : cinq à six déterminations vous permettraient de cerner beaucoup mieux le problème qu'une seule pénétration.

M. BARER. — Nous faisons trois mesures.

M. DELONCA. — Vous suivez le phénomène dans le temps ?

M. BARER. — Immédiatement, mais si on la fait le mois d'après on trouve que c'est toujours pareil.

M. DELONCA. — Est-ce que vous suivez le phénomène pénétrométrique en fonction du temps ? Est-ce que la même expérience vous la poursuivez cinq secondes, dix secondes, cent secondes, trois cents secondes, pour suivre le phénomène pénétrométrique au cours du temps ?

M. BARER. — Non. Non, c'est dû à l'A.S.T.M.

M. DELONCA. — Avec le pénétromètre aiguille nous avons obtenu l'équilibre avec cassure de la droite qui vient à l'horizontale.

M. MAHLER. — Justement, la thixotropie est quelquefois faible, quelquefois importante. Je vais vous en montrer une, je vous donne un exemple.

(Intervention au tableau).

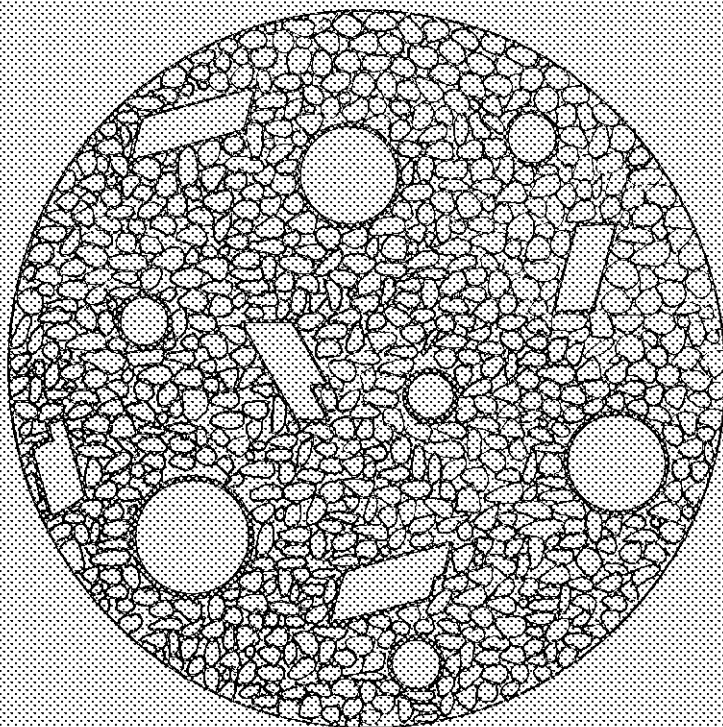
M. DOLIQUE. — Nous mettons un point final relatif au pénétromètre.

Nous avons la chance d'avoir parmi nous M. DuThu, qui va nous parler de l'application du Brockfield, pour donner raison à M. le Professeur Dolique, en ce sens que nous avons intérêt à savoir ce que nos voisins font.

EMILE MAHLER

LES DISPERSIONS

leurs structures, leurs stabilités
et l'étude de leurs consistances



Laboratoires de recherches des Etablissements Gattefossé

EDITIONS CAMUGLI — LYON

LES APPLICATIONS AUTRES QUE COSMÉTIQUE

M. Duthu † - Ets. Béricol

M. DUTHU (Laboratoire Bericol). — Je représente une profession tout à fait différente de la vôtre, nous fabriquons des colles qui sont à base de résines vinyliques, soit en phase dispersée, soit en phase soluble, dans un cas c'est l'acétate de vinyl, dans l'autre cas il s'agit d'alcool polyvinylique.

Nous effectuons pour contrôler la constance de nos fabrications une série d'essais, dont en particulier une étude de la viscosité qui est mesurée à l'aide du viscosimètre de Brockfield généralement à deux vitesses pour pouvoir suivre des phénomènes rhéologiques bizarres.

Les mesures de nos viscosités s'échelonnent sur une gamme qui va de 50 centipoises à 300 000 ou 400 000 centipoises, suivant la qualité des colles, suivant leurs références. Nous effectuons toujours deux mesures. On a remarqué, sans savoir pourquoi d'ailleurs, que tous les produits de viscosité inférieure à 1 000 centipoises présentaient une tendance à la dilatance, qui se traduit par un chiffre plus élevé à cent tours par exemple par rapport à cinq ou dix tours, si on se réfère au graphique donné par le constructeur de viscosimètres, avec l'échelle de mesures.

On a remarqué également que pour tous les autres produits qui sont basés sur les polyvinyliques, on a une tendance à la pseudo-plasticité, mais on a noté dans certains cas et suivant la formulation un changement d'orientation de la courbe, en particulier pour des produits dont les viscosités s'échelonnent de 2 000 à 10 000 centipoises, qui ont une tendance à la pseudo-plasticité au départ et qui ensuite prennent une tendance à la dilatance.

Ce sont des observations, on n'a pas d'études systématiques pour essayer de savoir d'où venaient ces phénomènes.

M. MAHLER. — Est-ce que vous pourriez nous décrire une courbe ? Est-ce que c'est voisin du linéaire, ou est-ce que ce sont des courbes très courbées ?

M. DUTHU. — Les courbes sont très variables suivant la composition du produit.

M. MAHLER. — Est-ce qu'ils sont très visqueux ou est-ce qu'ils ont une position solide ?

M. DUTHU. — On a toutes sortes de courbes selon la composition des produits, on a des formulations qui sont basées et renforcées par des carbonés, des méthyl-celluloses.

M. DOLIQUE. — Je ne comprends pas comment, avec deux déterminations, vous pouvez déterminer une courbe. Une droite passe par deux points, mais n'importe quelle courbe passe également par deux points, il semble que le minimum ce devrait être au moins trois.

M. DUTHU. — Il s'agit d'un contrôle de fabrication, on se sert parallèlement de viscosimètres, on a quand même des études de courbes, à ce moment-là on prend huit points de la courbe.

M. MAHLER. — Votre viscosimètre ne dépasse pas un tour/seconde ?

M. DUTHU. — Le viscosimètre que nous avons permet des variations de 0,5 tour/minute. Ce qu'on reproche à cet appareil c'est qu'on ne sait pas ce qui se passe au-delà de cent tours.

M. ETTER. — Si vous permettez, on touche ici un point important. Vous avez ici, avec votre Brockfield, toujours vos fameuses D et Tau. Supposez que vous ayez établi avec les huit vitesses une certaine courbe qui est relativement constante, et maintenant vous vous contentez de deux points. Prenons un point Pi, vous voulez l'exprimer par un chiffre, par en somme une quasi-viscosité, alors plusieurs techniques sont proposées, mais je crois qu'une excellente consiste, au point ici d'abord, à faire une tangente, on a un point T', et à partir de ce point à passer par l'origine et on a deux angles. Alors on peut exprimer cette quasi-viscosité par le quotient des deux cotangentes. Le faites-vous ou faites-vous simplement ce point-là ? C'est une question que je vous pose.

M. DUTHU. — On fait uniquement ce point-là, on se contente d'une valeur tout à fait approximative.

M. BARER. — D'après ce que dit M. Mahler, combien de tests peut-on faire quand on mesure la viscosité ? Or, je vous arrête, on ne peut pas aller trop loin, plus vous en faites, plus le produit

change, et d'après l'expérience vous êtes peut-être tous d'accord avec moi, trois c'est le maximum, le troisième est déjà moins visqueux que le premier. Selon ce que dit M. Duthu, moi je peux me contenter d'un seul, parce que j'ai quand même mon standard, je sais que ce produit doit avoir 1 000 centipoises et si cela donne 1 000 centipoises, c'est bon. Je me contrôle encore une fois, mais on ne peut pas aller plus loin que trois, sinon le produit change complètement. Il faut que vous fassiez votre test dans le même Becher, avec le même produit, 100 g ou 200 g, on ne peut pas dépasser. Pour votre courbe cela fait plus joli si vous pouvez faire dix tests.

M. ETTER. — Avec le même nombre de mesures vous faites des calculs en plus, cela vous oblige à extrapoler et à travailler en dynes par centimètre carré et en secondes pour le gradient, ce qui est très difficile avec le Brockfield.

M. DOLIQUE. — Je suis de l'avis de Monsieur. Si dans le même récipient contenant un même produit vous faites une première mesure, après l'avoir maintenu à une température donnée, pendant un temps donné, vous travaillez sur un produit qui a une certaine structure, si vous recommencez une deuxième mesure dans un même récipient, sa structure est détruite.

M. DELONCA. — Si vous faites une seule mesure, pourquoi faites-vous la viscosité ? Est-ce que c'est pour déterminer si votre colle coulera facilement de votre tube ou est-ce que c'est pour une mesure analytique ?

M. BARER. — Ce sont deux choses. Nous contrôlons d'abord l'état physique, en principe tous les produits se vendent dans un emballage, un lait de beauté se vend dans une bouteille, si nous le vendons nous voulons que la femme puisse le sortir, puisse s'en servir, c'est une chose que nous voulons.

La deuxième chose, la viscosité. La viscosité nous montre aussi si la fabrication est faite correctement, si j'établis un standard d'un lait qui doit avoir, disons 1 500 centipoises, plus ou moins cent, s'il a 1 000 il y a quelque chose qui ne va pas, rarement je me trompe, c'est-à-dire que l'émulsion n'est pas bonne.

Cela fait deux choses que nous contrôlons avec le viscosimètre.

M. DUTHU. — Pour répondre à la question, il s'agit d'un contrôle analytique qui représente 90 % d'utilisation de nos appareils. On peut faire une concentration, un indice de réfraction pour essayer de retrouver une constance dans la production, on commence à se servir de cet appareil pour essayer de faire un petit peu de théorie et de recherche, alors à ce moment-là on trace les huit points ou on fait une étude et on regarde ce qui se passe en fonction de la qualité du produit.

Quant à la pénétrométrie, elle ne nous intéresse pas tellement, puisque ces produits sont toujours utilisés en mouvement dans un bac de machine, avec des cylindres qui tournent, il s'agit d'une mesure qui doit être faite à un moment où le produit se trouve à l'état d'agitation. La difficulté pour nous est de reproduire un cisaillement technique. L'inconvénient aus-

si c'est qu'on ne trouve pas d'appareil dans le commerce pour les cisaillements que peuvent produire les cylindres de machines rapides.

M. DELONCA. — Votre mesure est largement suffisante. Si vous aviez à vérifier si la colle peut sortir de votre tube, cela ne suffirait pas, à mon avis.

M. DOLIQUE. — En est-il parmi vous qui font des pâtes dentifrices ? Personne ne fait de la pâte dentifrice ? Il me semble que la question de la consistance est intéressante.

Nous allons donner la parole à M. Rimplinger.

† M. Duthu a disparu accidentellement en novembre 1968. Nos visiteurs partageront notre profonde émotion.

GLYCÉRIDES SEMI-SYNTHÉTIQUES

excipient pour suppositoires,
masse blanche inodore.

conformité totale à la monogra-
phie de la pharmacopée française.

**grande pureté chimique et réacti-
vité nulle**

bonne conservation à la tempéra-
ture ambiante sans modification
des normes données : indice d'hy-
droxyle faible ; indice de peroxyde
très faible ; absence de fer, et de
nickel.

performances physiques

surfusion réelle mais discrète ré-
sistance au froid ; bonne rétrac-
tion, vitesse de cristallisation
réglable.

**mise au point industrielle
et service après vente**

sous contrôle pharmaceutique.

bulletin de contrôle complet

agence et dépôts à l'étranger pour
vos filiales et licenciés.

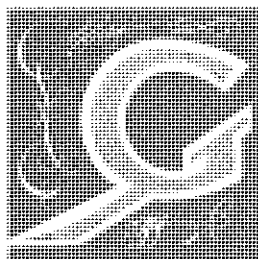
applications principales

aspirine et salicylés, tranquilli-
sants antihémorroïdaires, hypno-
sédatifs, antibiotiques, extraits vé-
gétaux, essences et balsamiques.

qualité française

prix européens.

suppocire



Gattefossé
ETABLISSEMENTS

PARIS - 39, avenue Ed.-Vaillant
92 - BOULOGNE - SUR - SEINE
Tél. 16 (1) 605-68-49 et 72-49
TELEX OLAROGAT 25 683 F

RELATIONS ENTRE LA COMPOSITION D'UNE ÉMULSION ET SA VISCOSITÉ

monsieur Rimlinger
laboratoires Nivéa

Nous allons survoler l'étude des rapports entre la composition d'une émulsion et sa viscosité, principalement en fonction de l'hydrophilie relative de l'émulsif et du rapport quantité d'émulsif et d'huile.

Lorsque l'on élabore des émulsions, on peut remarquer que l'hydrophilie relative à l'émulsif employé, c'est-à-dire l'HLB de celui-ci, a une importance primordiale sur la viscosité de l'émulsion obtenue. Ainsi en employant la formule canonique : émulsif 5 %, huile de paraffine 20 %, eau 75 %, on prépare une série d'émulsions dont on fait varier l'HLB de l'émulsif. On obtient pour une valeur déterminée de l'HLB, une émulsion qui présente une viscosité la plus faible de la série.

A cet HLB, l'émulsion présente une série de propriétés remarquables : stabilité la plus élevée, diamètre du dispersat le plus petit, etc. On a atteint l'HLB optimal.

Pour l'huile de paraffine, utilisée l'HLB optimal d'émulsion est voisin de 9. Par exemple, si on prépare une série d'émulsions d'HLB 6-7-8-9-10-11-12, on obtient les valeurs suivantes, en fonction de l'HLB (Tableau n° 1).

A partir d'HLB 11, les mesures sont peu reproductibles, car à partir de cet HLB, les émulsions deviennent instables. Il est intéressant d'étudier ce minima.

Si sur une figure on porte le diamètre des gouttes et la viscosité on peut remarquer que le minimum de viscosité correspond au minimum de diamètre (fig. 1).

VISCOSITÉ DIAMÈTRE DES GOUTTES
EN FONCTION DE L'HLB

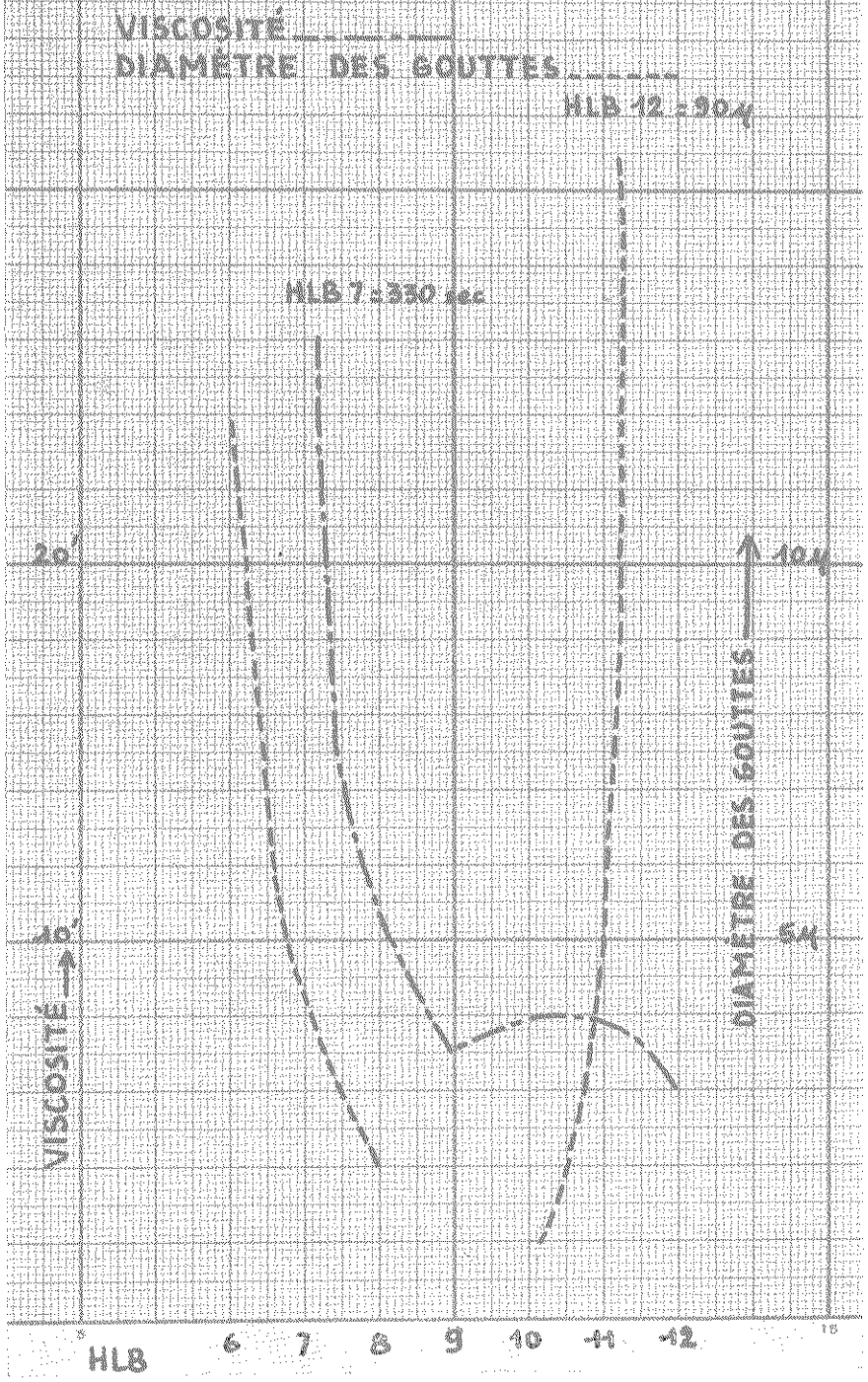


TABLEAU N° 1

Formule :

| | | |
|---------------|-----------|------|
| Emulsif | 10 | 5 ‰ |
| Huile | 40 | 20 ‰ |
| Eau | 150 | 75 ‰ |

Variable HLB

| HLB | HLBG | Viscosité |
|-------------|----------|-----------------------|
| 7,7 | 7 | 330 |
| 8,65 | 8 | 10 |
| 9,6 | 9 | 7 |
| 10,55 | 10 | 8 |
| 11,6 | 11 | 8 |
| 12,45 | 12 | 5 Manque de stabilité |

Il y a donc un rapport entre la viscosité, le diamètre des gouttes et l'HLB de l'émulsif. Cependant, il nous faut remarquer que la pente de la courbe viscosité/HLB est différente avant et après l'HLB optimal.

Le minimum de viscosité s'explique par une meilleure utilisation de l'émulsif. Le diamètre étant minimal, la surface développée des gouttes est maximale, donc le maximum d'émulsif est fixé à la surface des gouttes.

Lorsque l'on s'éloigne de cette valeur optimale, deux cas se présentent :

1° On diminue l'HLB des émulsifs. Le diamètre des gouttes augmente, donc la surface développée des gouttes diminue. On dispose d'un surcroît d'émulsif peu soluble dans l'eau, et hydrophyle qui va gélifier le milieu et augmenter la viscosité.

2° Si on augmente l'HLB des émulsifs, le diamètre augmente également, mais la viscosité augmente beaucoup moins rapidement que dans le premier cas. Cette augmentation est plutôt due aux interactions entre les gouttes, car l'émulsif commence à être plus facilement soluble.

Nous avons exprimé la viscosité de ces essais en temps d'écoulement obtenu à partir d'un appareil normalisé. On utilise comme dispensateur une coupe Ford n° 4, et on utilise le mode opératoire décrit dans notre précédente publication « L'émulsion et son Emulgateur » (PCS avril 1966).

Les appareils à écoulement permettent des contrôles de fabrication aisés. Mais lorsque l'on a comme c'est notre cas, à étudier des produits présentant de grandes différences de viscosité, les temps obtenus ne permettent de comparer les viscosités que si le produit est en cylindre continu.

Si le produit, par suite de sa grande viscosité, sort en gouttes séparées, il faut faire des corrections de tension superficielle et d'arrachement. Ce qui rend les mesures aléatoires (Additif).

Ainsi, pour l'HLB linéaire de 7,7, la viscosité réelle est inférieure à 330 secondes.

Un facteur de la composition interne des émulsions qui agit également sur la viscosité est le rapport des quantités d'huile et d'émulsif, que nous appellerons r h/Em.

Si dans une émulsion d'HLB donnée de composition :

- Emulsif 10 g
- Eau 150 g

On fait varier la quantité d'huile par exemple, de 1 g à 100 g. On remarque que le diamètre des gouttes, ainsi que la viscosité, passent par un minima. La quantité d'huile pour laquelle on obtient cette émulsion optimale est fonction de l'HLB de l'émulsif, et est d'autant plus grande que l'on abaisse l'HLB (Tableau II, III, fig. 2, 3).

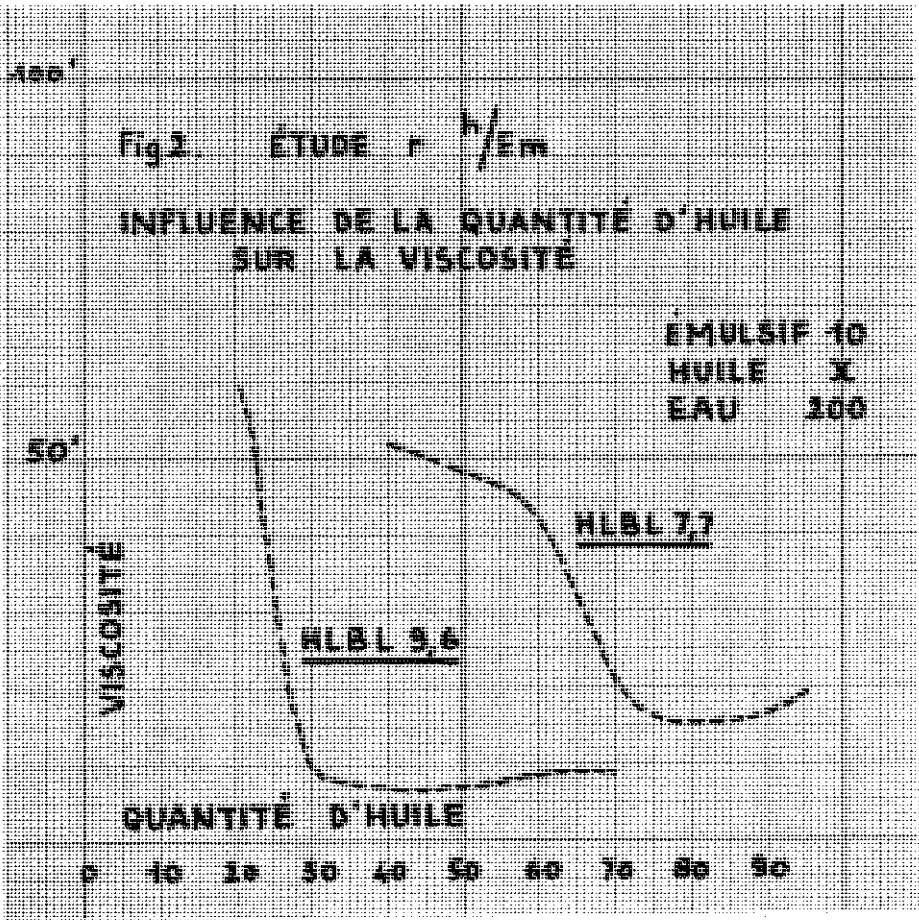


TABLEAU II

| Formule | | | |
|-------------------------------|----|-------------------------|------|
| Emulsif 20 | | | |
| Huile x | | | |
| Eau 200 | | Variable huile | |
| HLBG 7 (HLBL 7,7) | 40 | Viscosité (en secondes) | 50 |
| | 60 | | 43 |
| | 70 | | 16,5 |
| | 80 | | 14 |
| | 90 | | 15 |
| HLBG 9 (HLBL 9,6) (9,6) | 90 | Crémage | 60 |
| | 30 | | 10 |
| | 40 | | 7 |
| | 50 | | 6 |
| | 60 | | 7 |
| | 70 | | 9 |

TABLEAU III

| Emulsif 10 | | | |
|------------------------|------------|-------|-----|
| Huile X | | | |
| Eau 400 — (10 + X) | | | |
| HLBG 8,5 (HLBL 9,1) | x = 30 | | 15 |
| | 40 | | 6 |
| | 45 | | 5 |
| | 50 | | 5 |
| | 60 crémage | | 6,5 |
| | 70 crémage | | 7 |
| HLBG 8 (HLBL 8,65) | x = 40 | | 15 |
| | 50 | | 7 |
| | 60 | | 6 |
| | 65 | | 6,5 |
| | 80 crémage | | 9 |

Fig 3.

EMULSIF 10
HUILE x
EAU $400 - (10 + x)$

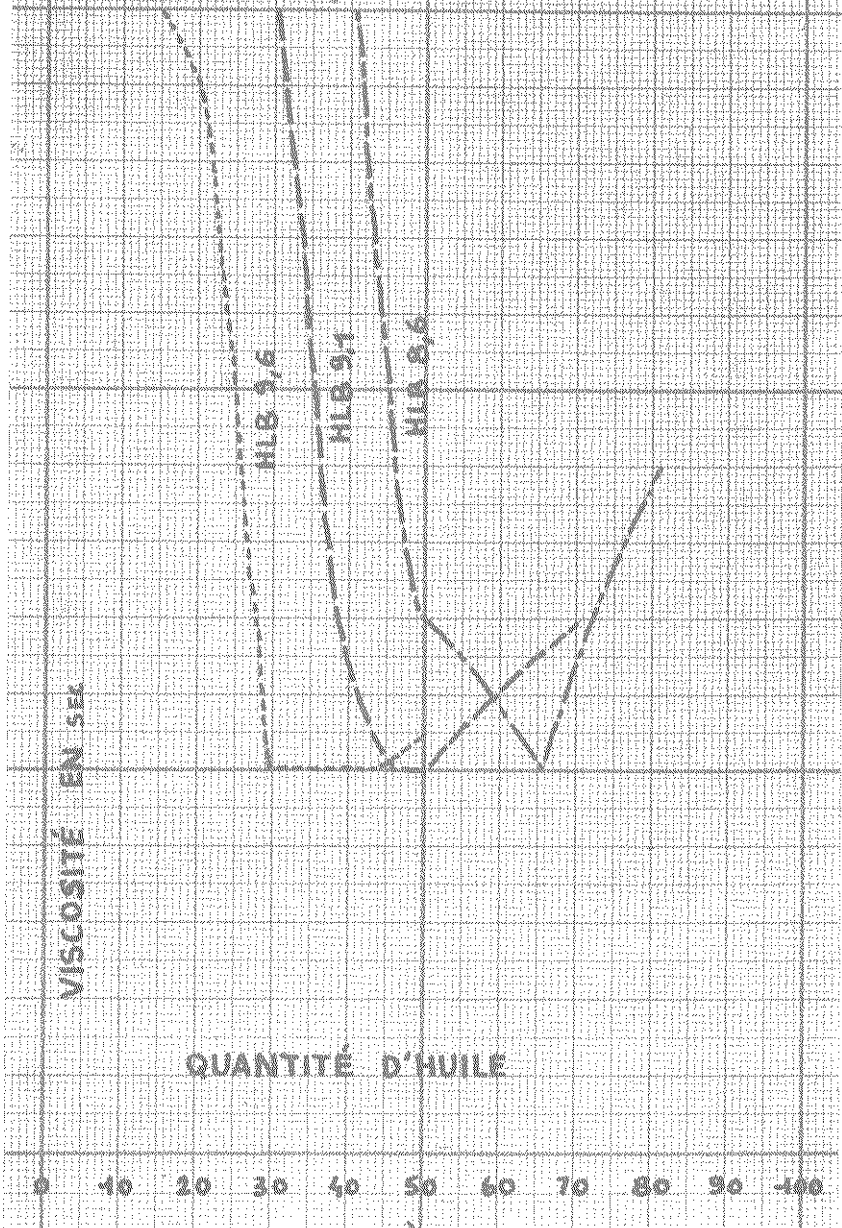


TABLEAU III (suite)

| | | |
|--------------------|-------|------|
| HLBG 9 HLBL 9,6 | x = 5 | 15 |
| | 10 | 15 |
| | 15 | 15 |
| | 20 | 13,5 |
| | 25 | 10 |
| | 30 | 5 |
| | 35 | 5 |
| | 40 | 5 |
| | 45 | 5 |
| | 50 | 6 |

On peut donc constater le fait tout à fait paradoxal d'une diminution du diamètre des gouttes en augmentant la quantité d'huile. Ce fait s'explique aisément par la théorie de la solubilisation.

Si on emploie une quantité d'huile inférieure à la concentration optimale, cette faible quantité ne permet pas à l'émulsif de jouer son rôle de tiers solvant.

Aux HLB voisin de l'émulsion optimale, l'émulsif est peu soluble. Il ne devient soluble pour les chaînes en C 16 qu'aux environs de l'HLB linéaire de 13. L'huile de paraffine elle, est totalement insoluble et pourtant à l'émulsion optimale l'émulsion obtenue peut dans certains cas être quasiment colloïdale. Il est donc indispensable de respecter un certain rapport entre l'huile et l'émulsif (r h/Em).

Ceci conduit à considérer les émulsions comme un état qui, lorsque la fonction tiers solvante est maximale, est thermodynamiquement stable. Ce qui permet de lever la vieille malédiction qui voulait qu'une émulsion n'est stable que cassée.

Si on emploie une plus grande quantité d'eau pour préparer l'émulsion, ce qui revient à diluer l'émulsion, on diminue les facteurs qui agissent pour augmenter la viscosité (Tableau 4).

TABLEAU N° IV

EFFET DE DILUTION

On double la quantité d'eau HLBL 9,6

Formule

| | | |
|---------|-----|--------------|
| Emulsif | 10 | 10 |
| Huile | X | X |
| Eau | 200 | 400 (10 + X) |

| X | Viscosité | Viscosité |
|----|-----------|-----------|
| 20 | 60 | 13,5 |
| 30 | 10 | 5 |
| 40 | 7 | 5 |
| 50 | 6 | 5 |

Si on se reporte à la courbe précédente (fig. 1), on constate les mêmes phénomènes. Avant la quantité d'huile optimale, le diamètre est d'autant plus grand que la quantité d'huile est plus faible. La surface développée est donc plus grande, et on dispose d'une quantité d'émulsif qui peut être utilisée pour gélifier le milieu. Par contre après la quantité d'huile qui donne l'émulsion optimale le diamètre des gouttes augmente, et il peut alors se créer des interactions des gouttes qui finissent par être jointives. L'émulsion dans certains cas peut s'inverser ou se casser, si on dépasse une certaine quantité d'huile.

On peut donc conclure que les facteurs internes de composition sont prépondérants pour pouvoir régler la viscosité d'une émulsion, son apparence, sa facilité d'application, son toucher et donc sa valeur marchande.

Parmi ces facteurs, l'hydrophilie relative des émulsifs et le rapport huile-émulsif sont très importants. Ils sont en partie responsables de la gélification du milieu et des interactions qui peuvent se créer entre les gouttes du dispersat qui sont responsables en grande partie de la viscosité des émulsions et de leur tenue non newtonienne.

Les caractéristiques physiques de l'émulsif, son point de fusion, et surtout son point de Kraft jouent également un rôle considérable. Tous ces facteurs ont, pour le praticien des émulsions, une très grande importance. L'étude rhéologique d'une série d'émulsions peut permettre de connaître exactement le rôle qu'ils peuvent jouer et de choisir la meilleure formule possible.

ADDITIF

Lorsque dans un appareil à écoulement (par exemple une coupe Ford n° 4), on laisse écouler une certaine quantité de produit, la hauteur résiduelle diminue donc la force appliquée également.

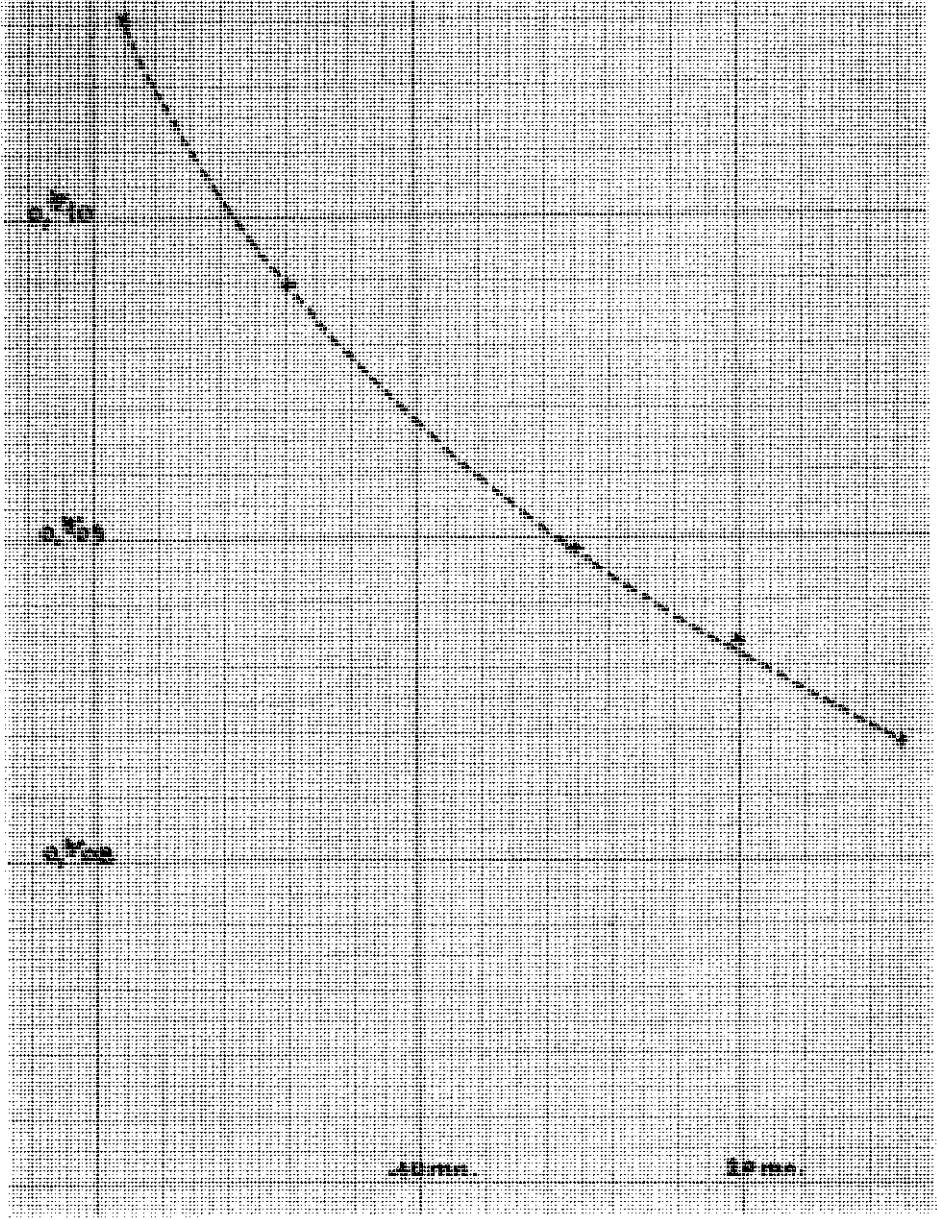
Si on étudie un liquide non newtonien épais, et que l'on mesure le poids des gouttes délivrées par l'extrémité inférieure de l'appareil, on peut noter que le poids des gouttes diminue avec le temps de coulage. Par exemple, le temps de formation des gouttes augmente.

| Temps écoulé en mn | Temps de formation d'une goutte | Poids d'une goutte en mg |
|--------------------|---------------------------------|--------------------------|
| 1 | 1 par seconde | 107,3 |
| 6 | 1 toutes les 2 secondes | 97,9 |
| 15 | 1 toutes les 3 secondes | 89,6 |
| 20 | 1 toutes les 6 secondes | 89,6 |
| 25 | 1 toutes les 10 secondes | 83,26 |

Cette diminution provient d'une couche adhérente à la surface, et qui est de mobilité réduite, et qui diminue donc le diamètre utile.

La comparaison entre une préparation fluide qui ne donne qu'une couche très faible et une préparation épaisse, ne peut donc se faire avec ce type d'appareil.

POIDS DES GOUTTES EN FONCTION DU TEMPS ÉCOULÉ



M. Etter. — J'ai une question sur la technique employée pour la mesure des gouttelettes. Faites-vous cette mesure avec un microscope avec un oculaire micrométrique, ou utilisez-vous un de ces nouveaux appareils automatiques ?

M. Rimlinger. — Ces mesures ont été faites au microscope ainsi qu'avec une technique photographique très simple.

M. Etter. — Que pensez-vous de la technique préconisée par certains pour mesurer le diamètre des gouttes ? Ils préconisent la dilution de l'émulsion par exemple dans une solution de gélatine. Personnellement une telle technique me paraît suspecte.

M. Rimlinger. — Lorsque l'on désire mesurer un diamètre de goutte d'une émulsion, la mesure perturbe souvent l'objet mesuré. Ainsi, dans la technique microscopique, on peut avoir un écrasement des gouttes entre la lame et la lamelle.

Lorsqu'à HLB constant, on prépare une série d'émulsions, on peut remarquer que le diamètre varie assez peu avec la quantité d'eau utilisée. On doit pouvoir diluer une émulsion à condition de ne pas attendre trop longtemps. Par contre si on passe à une concentration inférieure à la CMC de l'émulsif, on peut gravement perturber l'émulsion, puisqu'en dessous de la CMC, aucune émulsion n'est possible. Tout dépend alors de la cinétique de départ de l'émulsif et de la manière dont il est fixé à l'interface.

Je fais donc des réserves sur la technique de dilution. Mais certains auteurs américains ont fait des travaux avec le Coulter-Counter, qui semblent donner des chiffres raisonnables. J'ai pu pour quelques émulsions, employer la méthode microscopique et la méthode au Coulter-Counter, les chiffres obtenus étaient en accord à 20 %.

M. Dolique. — Pouvez-vous faire une émulsion à un certain taux et une autre à un taux différent ?

M. Rimlinger. — Si on opère avec des taux de dilution très différents c'est difficile. D'autant plus que des faux équilibres peuvent se produire. Ainsi, j'ai pu constater le phénomène suivant : On prépare une émulsion au laboratoire et en semi-industriel. On obtient un diamètre donné et une viscosité qui permet un usage agréable.

Dans le temps le diamètre diminue, la surface développée augmente, et la viscosité chute. On peut donc dans un certain cas, obtenir une diminution spontanée du diamètre des gouttes d'une émulsion, si l'émulsion obtenue est en état de déséquilibre avec la fonction tiers solvante de l'émulsif à la température ordinaire.

Un participant. — Vous nous avez parlé de l'HLB optimal. Est-ce que vous l'avez déterminé en étudiant la relation qu'il pourrait y avoir entre l'HLB et la viscosité ?

M. Rimlinger. — La seule mesure qui m'a servi à déterminer l'HLB optimal est la mesure du diamètre des gouttes. La mesure de la viscosité a été une preuve supplémentaire, mais n'a pas été le critère de base.

Un participant. — Est-ce que vous avez fait varier l'HLB en utilisant de nombreux émulsifs ou simplement par mélange de deux émulsifs ?

M. Rimlinger. — Le problème principal que l'on rencontre en émulsionologie est le manque de corps de référence. Pour débiter nos études, nous avons utilisé comme émulsif de référence les alcools cétyliques POE et

comme phase huile une phase de paraffine (Primol 342). Nous avons ensuite par la méthode à l'émulsion optimale, étendu cette étude aux autres émulsifs. Ce qui nous a permis de vérifier la linéarité de l'HLB.

M. Delonca. — A partir du moment où vous essayez de mélanger un émulsif anionique et cationique, c'est terminé, les propriétés de ces deux émulsifs ne peuvent être considérées comme additives, je crois que nous sommes d'accord ?

M. Rimlinger. — Employés seuls, les émulsifs ioniques sont des corps très hydrophyles. La charge qu'ils portent et qui assure leur hydratation leur confère une hydrophilie puissante. On peut quelquefois se demander si nous avons à faire encore à des émulsifs. Il est souvent très difficile par mélange, à les amener à un HLB de 8-9, car il en faut peu.

Bien souvent, lorsqu'ils sont employés dans les cires auto-émulsionnables, ils conduisent à des dispersions et non à des émulsions.

M. Delonca. — Avez-vous travaillé en phase continue huileuse ? Ce serait certainement plus intéressant encore.

M. Rimlinger. — Je compte traiter cette question en janvier.

Un participant. — J'ai travaillé en phase huileuse, mais c'est trop tôt pour en parler. Je voudrais savoir, si certains émulsifs ont un HLB, mettons de 40 ? Or l'HLB par définition du moins, c'est le 1/5 d'un pourcentage.

M. Rimlinger. — La notation HLB définie par Griffin, a deux postulats de base :

— Le premier est que l'on peut comparer l'hydrophilie d'un émulsif quelconque aux émulsifs non ioniques.

— Le deuxième est que l'HLB a une base pondérale et correspond au 1/5 en poids de fonction hydrophyle d'une molécule.

On peut admettre le premier postulat de Griffin, et non le second.

C'est ce que Davies et Rimlinger ont fait. Pour ces deux auteurs, l'HLB est une fonction additive et ne correspond pas à un pourcentage.

De toute façon, même si on emploie la base pondérale, on peut dire qu'un émulsif d'HLB 40, peut être deux fois plus actif qu'un émulsif d'HLB 20. C'est-à-dire que si vous avez besoin de 5 g d'un émulsif de 20 dans un mélange, vous n'aurez besoin que de 2,5 g d'un émulsif de 40.

Un participant. — La loi de l'additivité joue-t-elle pour les anioniques ?

M. Rimlinger. — Dans l'absolu, oui. Mais on arrive à des corps très polaires, et il est quelquefois très difficile de les employer car leur hydrophilie est telle qu'il n'en faut que des petites quantités qu'il est parfois difficile d'absorber à la surface des gouttes.

M. Puisieux. — Je voudrais demander à M. Rimlinger, si le rhéogramme est terminé ?

M. Rimlinger. — Le but poursuivi dans cette étude était de voir les rapports entre la structure de l'émulsion et la viscosité. Quant au rhéogramme complet, je n'envisage pas de le faire.

M. Puisieux. — Nous, nous essayerons de le faire.

Un participant. — Vous nous avez dit que l'émulsion optimale correspondait à une viscosité minimale. Cependant on constate quelquefois dans

la pratique, un phénomène inverse. Lorsque l'on veut améliorer une émulsion, si on la passe dans un homogénéisateur, par exemple un ALM, on stabilise l'émulsion et on la rend plus visqueuse.

M. Rimlinger. — Il y a souvent confusion dans le terme émulsion. Il y a les émulsions vraies qui sont composées de liquide dispersé dans un autre, et les dispersions qui sont une dispersion de solide dans un liquide. Assez souvent, ces derniers corps sont améliorés par le broyage qu'augmente leur viscosité.

De plus la matière existe sous trois formes, solide, liquide, gazeuse. On peut avoir des systèmes ternaires décrits comme émulsions, où on trouve des phases solides liquides gazeuses ensemble.

M. Mahler. — Je voudrais ajouter autre chose qui peut arriver. Dans la plupart des émulsions, vous êtes en présence de particules, d'un empilement de particules. Vous allez avoir un produit qui est un empilement plus ou moins sphéroïde, ici vous avez un solide gel, vous allez le passer à l'ALM, cela va diminuer ou détruire les particules de gel ; dans celui-là vous avez une dureté D^1 et une dureté D^2 , Vous trouvez très fréquemment D^2 supérieur à D^1 . Si vous mettez des particules d'huile dans la dispersion il y aura aussi des diminutions de la dureté. Si vous travaillez avec un pseudo gel vous trouvez ce phénomène également.

M. Rimlinger. — A condition de ne pas dépasser une valeur, car on peut détruire une viscosité.

M. Barer. — Est-ce que vous avez entendu parler des émulsions qui se font sans rien, uniquement avec de l'eau et de l'huile ?

M. Rimlinger. — Etant donné l'augmentation de surface que crée la division mécanique des gouttes et que l'accroissement de l'énergie superficielle est égale à la tension interfaciale multipliée par l'augmentation de superficie, lorsque l'on cesse l'agitation, on récupère cette énergie superficielle. Donc la coalescence est inévitable.

M. Barer. — La surface active presse la charge électrique entre les molécules, l'huile d'un côté, l'eau de l'autre. A ce moment elle peut former un corps semi uni, parce que ce n'est pas 100 %. Pourquoi ne pas arriver avec l'électricité ?

M. Rimlinger. — La stabilisation par les charges électriques est une question très importante.

Pendant longtemps on a disposé pour faire les émulsions, d'émulsifs ioniques. Par analogie avec ce qui se passe pour les dispersions, on a été conduit à attribuer à la charge de ces émulsifs, la stabilité des émulsions.

L'utilisation des émulsifs non ioniques montre que l'on obtient des émulsions stables ne portant pas de charges électriques. Personnellement, je pense qu'il faut considérer non la charge électrique, mais l'hydratation que cette charge permet d'obtenir. Dans beaucoup d'émulsions le remplacement d'un émulsif non ionique hydrophyle par un émulsif électriquement chargé, n'améliore pas la stabilité de l'émulsion bien que le film interfacial soit chargé.

J'ai étudié les émulsions par une théorie mixte, que nous avons exposée ailleurs (La France et ses Parfums), et qui nous conduirait trop loin d'exposer ici, mais que l'on peut résumer ainsi :

1° Le rôle de l'émulsif est d'augmenter les forces de solubilité.

2° De s'absorber à l'interface de manière à former un film de propriétés mécaniques maximum.

M. Dolique. — Je crois qu'il faut remercier M. Rimlinger, et vous demander de nous exprimer vos desiderata. Nous voudrions que les uns et les autres vous nous disiez ce que vous pensez de ces échanges et comment nous pourrions envisager des échanges ultérieurs.

M. Gattefossé vous remercie d'être venus nombreux à ce colloque. M. Etter qui a été obligé de partir vous exprime la même satisfaction, nous avons tenu aujourd'hui quelques heures de réunion qui nous ont enrichis. Il y a chez les universitaires, comme M. Etter et moi-même, des béotiens qui au contact de ces Messieurs qui ont bien voulu parler ont eu des occasions de s'enrichir.

Mais vous-mêmes, Messieurs, est-ce qu'aujourd'hui vous avez l'impression d'avoir trouvé non seulement un plaisir mais un intérêt, un intérêt technique à ce genre de réunion ? Désirez-vous que ce genre de réunion ait lieu ? A quelle cadence ? Est-ce que la formule qu'on vous a présentée aujourd'hui, c'est-à-dire dans une matinée quelques exposés généraux très simples suivis de discussion sur des points particuliers vous convient ou au contraire est-ce que vous aimeriez mieux choisir vous-mêmes le thème général d'une prochaine réunion, disons dans deux ans, auquel cas vous avez le temps de réfléchir ? Essayez de nous dire ce que vous aimeriez que l'on mette au programme, une question particulière ou plusieurs questions générales. Dites-nous quel est votre désir de manière à ce que les universitaires qui sont au milieu de vous aient le temps de penser à ces choses dans lesquelles vous baignez tous les jours.

Qu'est-ce que vous en pensez ?

M. Barer. — Un sujet intéressant pour tout le monde, pourrait être si vous êtes d'accord pour une prochaine réunion, les questions d'émulsions. C'est tellement varié et tellement difficile, tellement vaste, qu'il y a toujours quelque chose à discuter sur ce sujet. Je trouve que plus on parle moins on sait.

M. Dolique. — Vous aurez l'occasion de rencontrer M. Gattefossé ou ses collaborateurs, mais dites-leur, je vous en fait la demande, le plus tôt possible quels sont vos désirs de manière à ce que nous y réfléchissions en très grand nombre.

Je vous remercie, Mesdames, Messieurs, de nous avoir prêté une oreille attentive. M. Gattefossé je pense est très satisfait de cette première tentative. Nous souhaitons revenir à Saint-Priest, voir s'instaurer une certaine continuité dans cet effort. C'est un souhait que je fais pour la Société Gattefossé, nous pensons retrouver une usine encore agrandie, des laboratoires agrandis avec de très jolis viscosimètres qui coûtent quelquefois très cher, ou des pénétromètres d'un modèle particulier.

M. Gattefossé. — Je vous remercie.

OUVRAGES ET ARTICLES RECENTS TRAITANT DE RHEOLOGIE COSMETIQUE

P. SHERMAN

« Rheology of emulsions » Pergamon Press Londres, 1963.

H. DELONCA

Etude rhéologique expérimentale et théorique de quelques excipients. Thèse Docteur en Pharmacie, Montpellier 1964.

**Prof. Dr
Kurt MUNZEL**

Über die Gelstruktur von Salben.

J. Soc. Cosm. Chemists, vol. XIX, n° 5, avril 1968.

« D'un point de vue rhéologique, les pommades ont un seuil d'écoulement et sont susceptibles de déformations plastiques ; leur rhéogramme est constitué d'une boucle d'hystérésis caractéristique de la thixotropie. Ces phénomènes rhéologiques permettent d'inclure les pommades dans les gels de valence secondaire. On peut se poser la question suivante : Est-ce que les pommades présentent ou ne présentent pas la caractéristique la plus importante d'un gel : c'est-à-dire un squelette cohérent à trois dimensions formé d'éléments de structure rigide et dans les interstices, une phase liquide fixe ? La présente étude répond affirmativement à cette question. »

G.W. Scott BLAIR

Elementary rheology, Academic Press Londres 1969.

« Cet ouvrage comprend une première partie dans laquelle sont mentionnés les concepts et systèmes rhéologiques, et une deuxième partie dans laquelle figurent les mesures rhéologiques. »

P. VELON, ing.-doct.

Les mesures en rhéologie cosmétique.

Parf. Cosm. sav., vol. 12, n° 3, 1969.

E. MAHLER

Les dispersions, leurs structures, leurs stabilités et l'étude de leurs consistances, Camugli, Lyon, 1969.

« Par sa théorie des dépôts, l'auteur aborde les problèmes de stabilité des dispersions. Il tente alors de les classer selon certains critères qu'il choisit et propose un tableau général de classification des corps d'après leur aspect physique (système des cadres). L'étude de ces dispersions le conduit à imaginer des méthodes de contrôle et de mesure, grâce auxquelles il peut suivre, dans le temps, les propriétés des dispersions. »

La Parfumerie Moderne

N° 64 - LIX^e ANNÉE 1969

E.I.S.E., 46, rue de la Charité, Lyon-2 - Dépôt légal 2^e trimestre 1969, n° 667