



République Algérienne Démocratique et Populaire



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique

Université des Sciences et de la Technologie d'Oran -Mohamed BOUDIAF

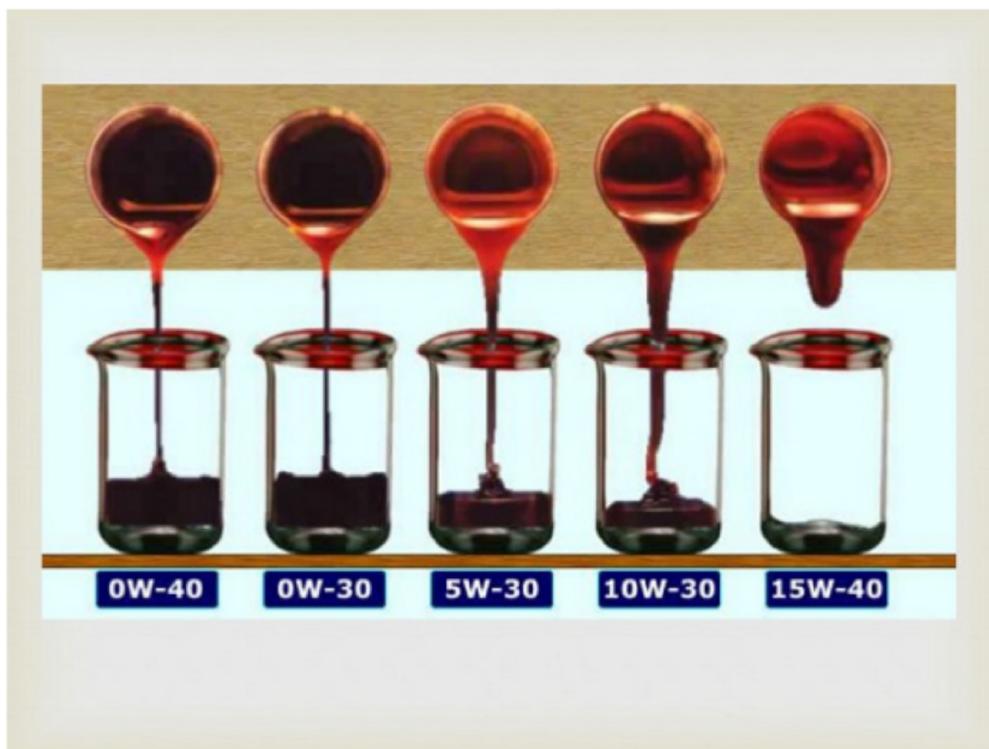
Faculté de Chimie
Département de Génie Chimique

Cours de rhéologie des polymères

Pour les étudiants master 1 Génie des polymères

Présenté par :

Mohammed HENNOUS



Année Universitaire : 2020/2021

Objectifs du cours

Sommaire

Chapitre I : Rappel de notions fondamentales

I.1 Introduction.....	01
I.2 Grandeurs étudiées en rhéologie.....	03
a. Contrainte de cisaillement.....	03
b. Gradient de vitesse.....	04
c. Déformation de cisaillement.....	05
d. Vitesse de cisaillement.....	06
e. Viscosité dynamique.....	06
f. Viscosité cinématique.....	06
I.3 Paramètres influençant la viscosité	08
1. La pression	08
2. La température	08
I.4 Rhéogrammes.....	09
I.5 Différents comportements rhéologiques à T et P constantes.....	10
I.5.1. Fluides newtoniens.....	10
I.5.2. Fluides non newtoniens indépendants du temps.....	11
a. Fluides rhéofluidifiants (ou pseudoplastiques).....	11
b. Fluides rhéoépaississants	11
c. Corps plastiques.....	12
I.5.3 Fluides non newtoniens dépendants du temps « Thixotropie ».....	13
I.6 Cas des solutions ou dispersions	16
I.7 Méthodes et instruments de mesure.....	17
a. Viscosimètres de type Ostwald, Ubbelohde.....	17
b. Viscosimètres à chute de bille pour liquides newtoniens.....	17
c. Rhéomètres à cylindres rotatifs.....	18
d. Rhéomètres rotatifs : cône/plateau ou plan/plan.....	19
e. Viscosimètre industriel vibrant	20
f. Viscosimètre rotationnel de laboratoire	21
g. Les rhéomètres capillaires à écoulement forcé (dits haute pression)..	21
h. Viscosimètre à écoulement libre	22

Chapitre II : Rhéologie dynamique à l'état fondu

II.1 Introduction	24
II.2 Description et principe de fonctionnement d'un rhéomètre de grande précision	24
II.3 Lois de comportement viscoélastique.....	25
I.4 Diagramme de Cole-Cole.....	31
II.5 Relation entre le poids moléculaire et la viscosité.....	32

Chapitre III. Rhéologie des polymères solides

III.1 Introduction.....	35
III.2 Différents types d'essais mécaniques.....	35
III.3 Méthodes de caractérisation des comportements viscoélastiques.....	36
III.3.1 Définition du module de Young.....	36
III.3.2 Les modèles analogiques.....	38
III.3.3 Principe d'équivalence.....	40
III.3.4 Principe de superposition de Boltzman.....	41
III. 4 Réponse sous une charge statique : Fluage et relaxation.....	41
III.4.1 Modes de fluage.....	42
III. 5 Réponse à une sollicitation périodique.....	43
III.6 Analyse mécanique dynamique (AMD) ou spectrométrie mécanique dynamique.....	43
III.7 Caractérisation par la résistance au choc.....	44

Annexe I :

Programme de Master I Génie des polymères

Objectifs du cours

Selon la nature des matériaux et leurs propriétés ils se comportent vis-à-vis des contraintes qui sont imposés. Le but de la rhéologie est de déterminer la relation entre la contrainte et la déformation ou la vitesse de déformation, ce qui conduit à détermination toutes les propriétés rhéologiques du matériau.

La détermination expérimentale de cette relation se fait à l'aide de rhéomètres. Les mesures rhéologiques peuvent être réalisées aux grandes déformations pour caractériser les propriétés d'écoulement des matériaux, ou bien aux faibles déformations pour caractériser leurs propriétés au repos.

Nous considérons pour des raisons de simplification, que les caractérisations du matériau sont faites en utilisant un cisaillement simple, dans ce cas la vitesse de déformation et le taux déformation ont le même sens.

Quand la contrainte extérieure appliquée est maintenue constante nous sommes dans le cas des expériences de fluage. Quand la déformation imposé est maintenue constante nous sommes dans le cas des expériences de relaxation

Ce cours est destiné aux étudiants de Master 1 génie des polymère selon le programme, le but est de montrer les principaux types de comportements rhéologiques. L'accent est mis sur le caractère viscoélastique de la réponse d'un polymère, dans le domaine de la viscoélasticité linéaire.

Nous proposons de faire un rappel basique au chapitre I afin d'introduire les notions fondamentales.

Le chapitre II: Traite la rhéologie dynamique à l'état fondue.

Le chapitre III: traite la rhéologie des polymères solides.

I.1 Introduction

La rhéologie est une branche de la physique qui étudie l'écoulement ou la déformation des corps sous l'effet des contraintes qui leur sont appliquées, en fonction de la vitesse d'application de ces contraintes ou de leur variation au cours du temps.

L'étymologie du mot rhéologie proviendrait du grec (*rheo* : couler et *logos* : étude). Le mot *rheology* (en anglais) a été introduit en 1929 par Eugen Bingham. Le mot a été francisé en « rhéologie » en 1943 [1].

La rhéologie permet également de déterminer les propriétés mécaniques macroscopiques à partir d'une étude basée sur la structure micro ou nanoscopique du matériau, par exemple elle nous renseigne sur la taille moléculaire, l'architecture d'un polymère en solution, ou encore la distribution de taille de particules dans une suspension [2].

La rhéologie se décompose en plusieurs axes d'études :

- Rhéologie expérimentale : permet la détermination expérimentale des relations de comportement (entre les contraintes et la déformation ou vitesse de déformation).
- Rhéologie structurale : permet l'explication des comportements à partir de la structure du matériau.
- Rhéologie théorique : établit des modèles mathématiques des comportements indépendamment de la structure microscopique.

L'objet de la rhéologie est la compréhension de la réponse des fluides à une contrainte imposée. La viscosité est la résistance à l'écoulement d'un fluide soumis à une contrainte tangentielle. Lorsque la viscosité augmente, la capacité du fluide à s'écouler diminue. Pour un liquide, la viscosité tend généralement à diminuer lorsque la température augmente. On pourrait croire que la viscosité d'un fluide s'accroît avec sa densité mais ce n'est pas forcément le cas [3].

L'huile est moins dense que l'eau cependant elle est nettement plus visqueuse. A titre d'exemple, la densité de l'huile de colza est égale à 0,92 (20 °C) et celle de l'eau est égale à 1 [2].

La viscosité dépend de nature physico-chimique du produit, de la présence dans le fluide d'objets de grande taille par rapport à l'échelle atomique comme les macromolécules, des particules dans les suspensions ou des gouttelettes dans les émulsions.

Dans le cas des polymères les paramètres du procédé d'élaboration ou de transformation (la température, la pression, le gradient de vitesse appliqué, le temps de traitement) influent sur la viscosité.

En fonction de leur comportement rhéologique, les fluides sont classés :

- Soit **Newtoniens** pour lesquels il y a proportionnalité à tout instant entre les contraintes et les taux de cisaillement ou les gradients de vitesse.

Dans ce type de fluide la viscosité reste constante, cela signifie que le fluide continu à s'écouler indépendamment des forces extérieures qui agissent sur lui. Par exemple, l'eau est un fluide newtonien parce qu'elle continue à montrer la même viscosité quelle que soit la vitesse à laquelle elle est agitée. Les solutions aqueuses et les huiles de faibles viscosités, la plupart des solvants, l'air, de nombreux gaz, sont des exemples de fluides newtoniens. Pour un fluide newtonien, la viscosité ne dépend que de la température et de la pression. Si le fluide newtonien n'est pas un corps pur, sa viscosité dépend aussi de la composition chimique [2].

- Soit **non-Newtoniens** pour lesquels la relation contraintes - taux de cisaillement (ou gradients de vitesse) n'est plus linéaire et peut dépendre de la manière de l'écoulement. La viscosité n'est pas constante et dépend des contraintes et du taux de cisaillement, on parle de viscosité apparente. Ces fluides peuvent être :

Rhéofluidifiants (ou pseudoplastiques) ; qui s'écoulent même sous une contrainte faible mais ils ont une viscosité apparente qui diminue lorsque la

contrainte croit. Comme exemple de ce type de fluide on trouve les suspensions diluées de particules solides ou de polymères.

Rhéoépaississants (ou dilatants) sont des fluides dont la viscosité augmente avec la contrainte appliquée. Comme exemple de ce type de fluide on trouve les suspensions concentrées ou encore le sable mouillé

Rhéofluidifiants à seuil (ou plastiques), pour lesquels il n'y a pas d'écoulement tant que la contrainte appliquée ne dépasse pas une valeur critique (τ_c). Leur viscosité diminue ensuite si une contrainte supérieure au seuil est appliquée. Comme exemple de ce type de fluide on trouve les boues de forage pétrolier.

En outre; dans un fluide non-newtonien, la mise en rotation provoque soit l'apparition d'un creux qui se comble graduellement au fil du temps ; on voit ce comportement dans les crèmes, les suspensions d'amidon et les plastisols, soit une ascension du fluide autour de l'agitateur, phénomène dit « effet Weissenberger » à cause de la thixotropie [4].

A titre de comparaison, dans le cas des fluides newtoniens il y a creusement de la surface libre à cause des forces centrifuges.

I.2 Grandeurs étudiées en rhéologie

I.2.a Contrainte de cisaillement

Un écoulement est dit laminaire lorsqu'il est régulier (qu'il ne présente pas trop de variations spatiales ou temporelles), il est appelé aussi stationnaire. La viscosité stabilise et régularise les écoulements de façon générale. Un fluide présentant une viscosité importante s'écoulera de façon laminaire [3].

Un écoulement est caractérisé par son nombre de Reynolds, qui permet de se faire une idée sur la nature de l'écoulement : quand ce nombre est faible, l'écoulement est laminaire, quand il dépasse certaine valeur, l'écoulement est en général instable et turbulent [5].

On considère l'expérience suivante où il y a un mouvement de cisaillement que peut subir le fluide

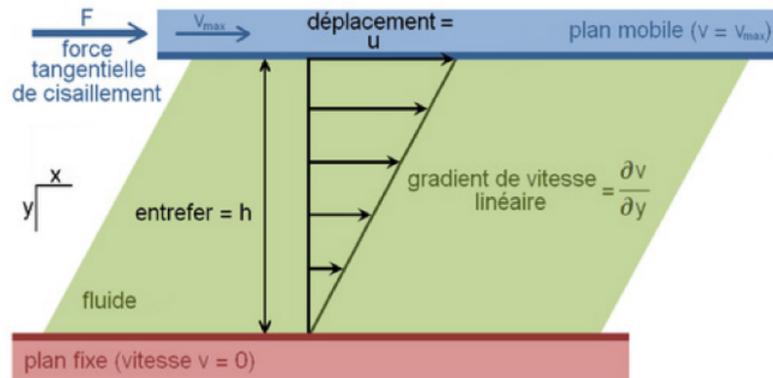


Figure I.1 : Expérience de mouvement de cisaillement sur un fluide

On tire sur une feuille d'aluminium qui se trouve au-dessus d'un fluide afin que celle-ci soit animée de la vitesse v_{\max} .

On montre que v_{\max} augmente avec F et h , diminue avec S .

F : la force ; h : la hauteur ; S : la section

La contrainte de cisaillement τ est la force que l'on exerce par unité de surface du fluide.

$$\tau = \frac{F}{S} \quad \text{Unité : Pascals (Pa) ou Newton/m}^2, \text{ en système CGS dynes/cm}$$

I.2.b Gradient de vitesse

Dans l'expérience précédente, que se passe-t-il au sein du fluide ?

- Si v_0 n'est pas trop grande, les molécules du fluide visqueux en contact avec la feuille d'aluminium sont entraînées à la vitesse v_{\max} , par tranche de couche mince.
- Les forces de Van der Waals permettent de transférer une partie de l'énergie cinétique de cette couche aux molécules en dessous qui sont à leur tour entraînées mais à une vitesse moins forte. Plus ces forces d'interactions sont fortes, plus le fluide est visqueux et plus la vitesse décroît vite quand on s'éloigne de la couche qui est en contact avec la feuille d'aluminium.

- Le mouvement se propage en s'atténuant au sein du liquide, il est nul au contact de la plaque support qui est fixe.

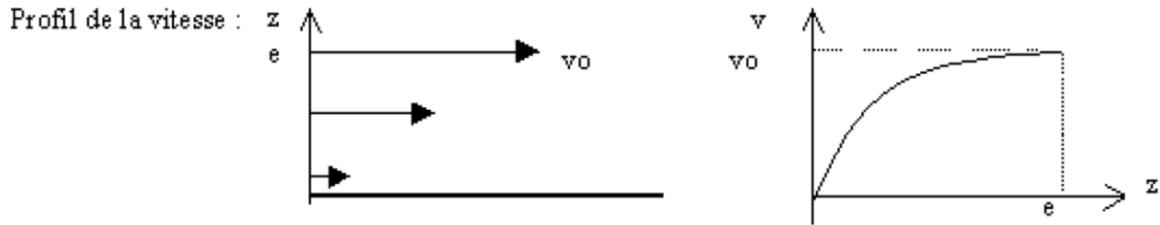


Figure I.2 : Profil de la vitesse de cisaillement

Le gradient de vitesse va traduire l'évolution de la vitesse au sein du fluide :

Gradient de vitesse = dv / dz unité : en s^{-1}

Cette grandeur dépend de la contrainte de cisaillement appliquée et de la nature du fluide [6].

I.2.c Déformation de cisaillement

Considérons un petit élément de surface d'une nappe du fluide dS situé à l'endroit z l'instant $t = 0$. A après le début de l'expérience, elle aura parcouru une distance x qui dépend de z et de t . A l'endroit $z + dz$, elle aurait parcouru $x + dx$.

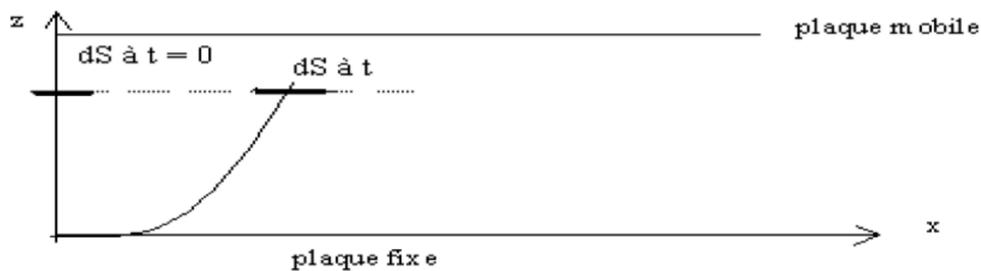


Figure I.3 : Déformation de cisaillement

La déformation de cisaillement traduit la variation de la distance parcourue par dS en fonction de son éloignement de la plaque support qui est fixe.

$\epsilon = dx / dz$ grandeur sans dimension.

La déformation est la variation de déplacement lorsqu'on passe d'une couche à une couche infiniment voisine, cette variation caractérise un mouvement de cisaillement pour lequel les différentes couches ont des déplacements relatifs les unes par rapport aux autres [7].

I.2.d Vitesse de cisaillement

Calculons la variation de la déformation au cours du temps appelée vitesse de cisaillement :

$$\dot{\varepsilon} = d\varepsilon / dt = d/dt (dx / dz) = d/dz (dx / dt) = dv / dz \quad \text{unité en } S^{-1}$$

Cette grandeur est donc identique au gradient de vitesse, spécialement dans le cas simple d'un mouvement laminaire plan traité ici.

Dans la rhéologie on cherche à établir une fonction d'état qui relie entre la contrainte τ et la déformation ε .

I.2.e Viscosité dynamique

Dans l'expérience précédente, lorsqu'on augmente F , la contrainte τ augmente au sein du fluide. Lorsqu'on augmente v_0 , la déformation ε augmente au sein du fluide. La viscosité dépend de la façon dont τ varie en fonction de ε [5].

On appelle viscosité dynamique : $\mu = \tau / \dot{\varepsilon}$

Unité : Pa.s ou poiseuille dans le système international (symbole Pl).

Unité usuelle : la poise : 1 poise = 1 /10 Pl (symbole Po)

I.2.f Viscosité cinématique

$\nu = \frac{\mu}{\rho}$ où ρ est la masse volumique du fluide.

Unité dans le système international : Pa.s.kg⁻¹.m³. On montre que c'est aussi le m².s⁻¹.

Unité usuelle : 1 stokes (St) = 10⁻⁴ m².s⁻¹ ou son sous-multiple, les centistokes.

Cette dernière unité est pratique pour des fluides de viscosités proches de celle de l'eau, qui a une viscosité de 1 centistoke.

Remarque : il existe d'autres façons d'exprimer la viscosité. Par exemple en Degré Engler (sans dimension) : c'est le rapport $\nu / \nu_{\text{eau}} = t / t_{\text{eau}}$ où t et t_{eau} sont

des temps d'écoulement du fluide et de l'eau respectivement mesurés dans les mêmes conditions expérimentales. Le tableau suivant montre quelques valeurs de viscosités [2].

Tableau I.1 : valeurs de viscosités de quelques produits à 20 °C et 1 bar

Produits	Viscosité dynamique μ (Pa.s)	Viscosité cinématique ν (m ² .s ⁻¹)
CO ₂	14,8.10 ⁻⁶	8,04.10 ⁻⁶
Air	18,5.10 ⁻⁶	15,6.10 ⁻⁶
Aniline	0,47.10 ⁻³	0,46.10 ⁻⁶
Toluène	0,59.10 ⁻³	0,681.10 ⁻⁶
Benzène	0,652.10 ⁻³	0,741.10 ⁻⁶
Eau	1,005.10 ⁻³	1,007.10 ⁻⁶
Éthanol	1,20.10 ⁻³	1,51.10 ⁻⁶
Mercure	1,554.10 ⁻³	0,1147.10 ⁻⁶
Lait	2,0.10 ⁻³	1,93.10 ⁻⁶
Sang de l'homme à 37°C	4,0.10 ⁻³	
Huile d'olive	84.10 ⁻³	91,5.10 ⁻⁶
Glycérol	1.49	1182.10 ⁻⁶
Miel (liq après agitation)	6	4280.10 ⁻⁶
Gels /crèmes	1 à 100	
Vernis /peintures	10 à 1000	
Résines/goudron/bitume	100 à 100 000	
Glace à 0 °C	10 ¹³	
Granit	10 ²⁰	

Remarque : la viscosité est liée aux interactions de Van der Waals existant au sein des fluides.

Ainsi, comparons l'eau et l'hexane, qui ont des volumes moléculaires similaires : on sait que l'eau présente des interactions moléculaires fortes (liaisons hydrogènes) alors que dans l'hexane elles sont très faibles. On observe effectivement que la viscosité de l'hexane est beaucoup plus faible que celle de l'eau.

I.3 Paramètres influençant la viscosité

I.3.a La pression

- Pour les liquides : son influence est négligeable.
- Pour les gaz : si la pression augmente, il y a plus de frottements au sein du fluide, la viscosité augmente un peu [2].

Exemple : air à 20 °C : $\mu = 1.72 \cdot 10^{-5}$ Pa.s sous 1 atm, $\mu = 1.82 \cdot 10^{-5}$ Pa.s sous 20 atm

1.3.b La température

- Pour les gaz : La viscosité augmente un peu avec la température.

Exemple : air sous 1 atm : $\mu = 1.72 \cdot 10^{-5}$ Pa.s à 20 °C, $\mu = 2.29 \cdot 10^{-5}$ Pa.s à 100 °C

- Pour les liquides : La viscosité peut varier beaucoup avec la température (de l'ordre de 0.5 à 10 % par °C)

Pour les liquides purs comme l'eau, l'huile, l'alcool, on montre qu'elle suit une

loi exponentielle croissante : $\mu = A \exp \frac{B}{T}$

Exemple :

- Eau : $\mu = 1,008 \cdot 10^{-3}$ Pa.s à 20 °C $\mu = 0,660 \cdot 10^{-3}$ Pa.s à 40 °C
- Miel : si on augmente la température de 1 °C, sa viscosité est divisée par 10.
- Expérimentalement, il est donc très important de réguler la température lorsqu'on veut faire une mesure précise de la viscosité. La plupart des appareils permettent de travailler à 0.01 °C près.

I.4 Rhéogrammes

Ce sont des courbes qui traduiront le comportement mécanique des fluides sous l'effet de cisaillements. Le comportement d'un fluide peut être différent si on change la façon de le cisailer (si la contrainte appliquée varie, il peut en son sein se déformer différemment, sa viscosité peut donc varier). Les relations entre la contrainte de cisaillement, la vitesse de cisaillement, la viscosité sont donc des fonctions d'état du fluide [8].

Exemple : $\tau = f(\dot{\epsilon})$ $\mu = f(\dot{\epsilon})$

Leur représentation graphique est appelée rhéogramme. Ces courbes sont déterminées grâce à des rhéomètres.

La substance étudiée y est cisailée entre deux surfaces solides, l'une au repos et l'autre mobile, ou bien le cisaillement est obtenu par application d'une pression motrice dans un tube d'écoulement.

Remarque : Dans beaucoup de rhéomètres, les surfaces sont cylindriques et non pas planes, le mouvement n'est plus laminaire plan.

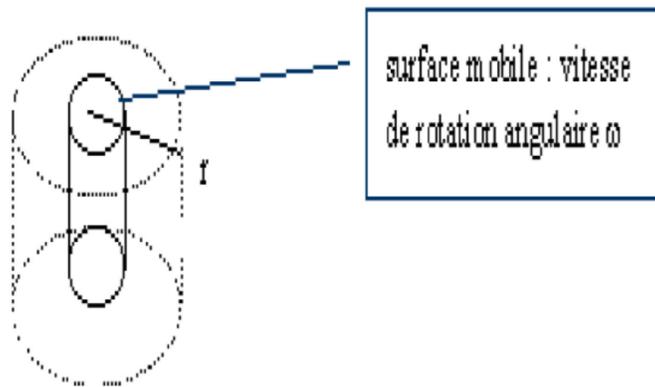


Figure I.4 : Géométrie pour l'écoulement de Couette

Ceci modifie un peu les relations précédentes, à savoir :

- Le gradient de vitesse est $dv / dr = d(\omega r) / dr = \omega + r d\omega / dr$
(ω est la vitesse angulaire d'une plaque de fluide à la distance r de l'axe de rotation)

- La déformation de cisaillement $\dot{\epsilon} = r \, d\alpha / dr$
 α est l'angle qu'a parcouru un point de plaque situé à une distance r quand il s'est écoulé un instant t depuis le début du cisaillement
- La vitesse de déformation $\dot{\epsilon} = d/dt (\epsilon) = r \, d/dr (d\alpha / dt) = r \, d\omega / dr$

Il n'y a donc encore une ressemblance entre la vitesse de déformation et le gradient de vitesse.

Remarque : Si un appareil fait une mesure à $\dot{\epsilon}$ et τ donnés (souvent non déterminés), on l'appelle viscosimètre. S'il fait varier τ et $\dot{\epsilon}$, on l'appelle rhéomètre.

I.5 Différents comportements rhéologiques à T et P constantes

I.5.1 Fluides newtoniens

Un fluide est dit newtonien si sa viscosité est indépendante de la contrainte appliquée. On dit que le fluide est parfait ou linéaire. La viscosité dynamique μ est alors souvent notée η . Loi de Newton : $\mu = \tau / \dot{\epsilon} = \text{constante}$

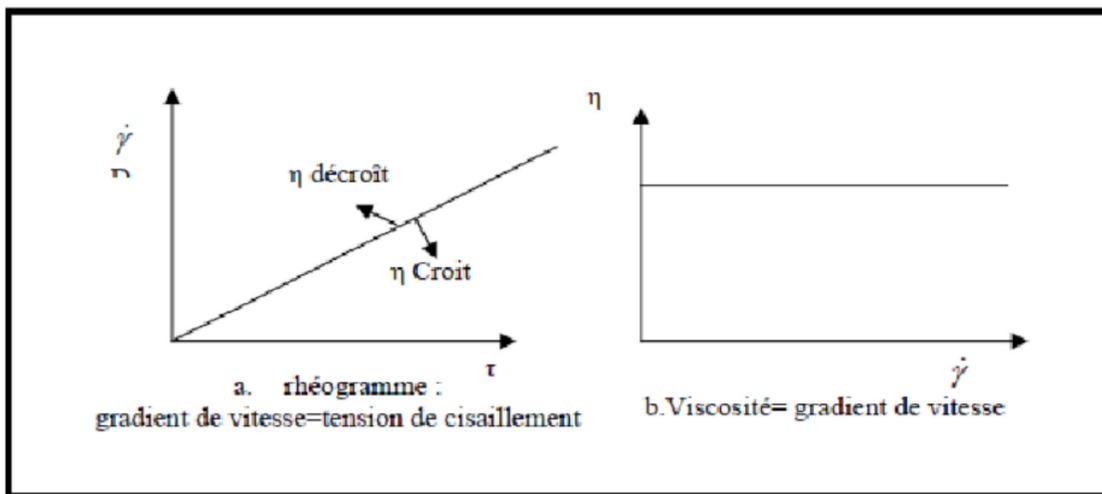


Figure I.5 : Rhéogramme d'un fluide newtonien

Le rhéogramme $\tau = f(\dot{\epsilon})$ d'un tel fluide est donc une droite passant par l'origine, de pente μ . C'est en général le cas des gaz et des liquides purs.

I.5.2 Fluides non newtoniens indépendants du temps

a. Fluides rhéofluidifiants (ou pseudoplastiques)

Ces fluides ont une viscosité qui diminue si la contrainte de cisaillement augmente ou si la vitesse de déformation augmente.

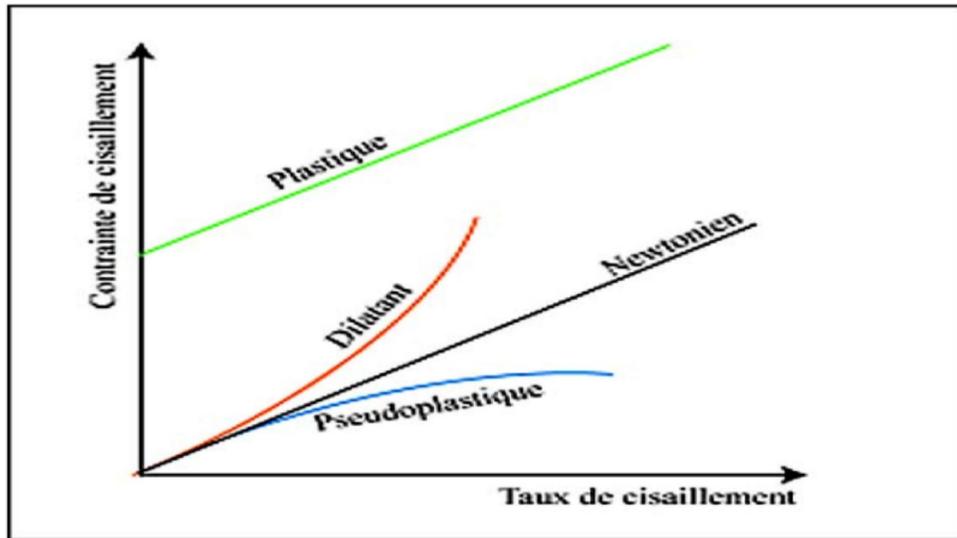


Figure I.6 : Rhéogramme de fluides indépendants du temps

Les suspensions de particules asymétriques ont souvent ce comportement : plus on cisaille vite, plus ces particules s'orientent dans le sens de l'écoulement et leurs interactions de frottement diminuent.

C'est le cas du sang, des polymères liquides à longue chaîne, des jus de fruits (abricot, tomate).

Les fluides rhéofluidifiants peuvent être modélisés par une loi de puissance dite loi d'Ostwald-de waele $\tau = k \dot{\epsilon}^n$ avec $n < 1$

K : indice de consistance, n indice d'écoulement

Une extension du modèle en loi de puissance est la relation de Carreau, ou de Shandraw [8].

b. Fluides rhéoépaississants (ou dilatant)

Leur viscosité augmente si la contrainte de cisaillement augmente (ou la vitesse de déformation augmente).

C'est le cas de certaines solutions d'amidon dans l'eau.

Les fluides rhéoépaississants peuvent être modélisés par une loi de puissance dite loi d'Ostwald $\tau = k \dot{\epsilon}^n$ avec $n > 1$

K : indice de consistance, n indice d'écoulement

Si $n = 1$, on retrouve le cas des fluides newtoniens.

c. Corps plastiques

Ce sont des fluides non newtoniens qui ne s'écoulent qu'à partir d'une certaine contrainte seuil. Ce comportement est généralement lié à l'existence d'une structure tridimensionnelle assez rigide, qui ne se rompt que si on exerce une force assez grande. Exemple : chocolat fondu et margarine [9].

Les peintures " qui ne coulent pas " en sont un exemple caractéristique de ce type de fluide.

Sous l'effet de leur propre poids, elles sont suffisamment visqueuses pour ne pas couler lorsqu'elles sont appliquées, la contrainte est en dessous du seuil d'écoulement. Par la suite, si la contrainte que l'on exerce avec le pinceau est supérieure au seuil d'écoulement, la peinture est assez fluide pour pouvoir être étalée sans problème.

Selon la modélisation, on distingue principalement deux types de fluides plastiques de Bingham et de Casson. La différence entre ces deux types réside dans le fait qu'au-delà du seuil d'écoulement τ_c le liquide se comporte comme un liquide newtonien pour bingham, et qu'au-delà du seuil d'écoulement τ_c le liquide se comporte comme un liquide plastique rhéofluidifiant pour casson [10].

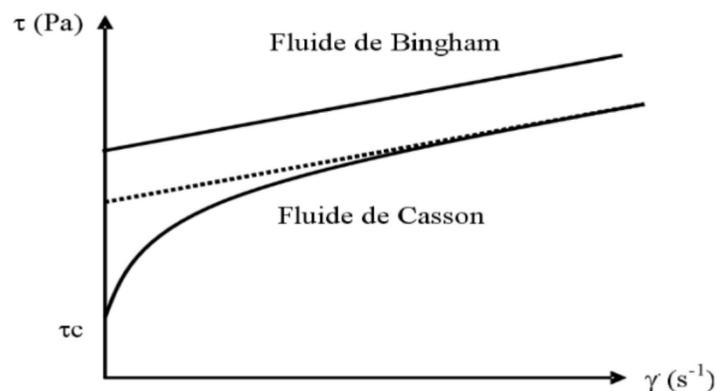


Figure I.7 : Rhéogramme de différents comportements d'un fluide plastique [10]

Ce type de produit peut être modélisé par une loi du type :

$$\boldsymbol{\tau} = \mathbf{k} \boldsymbol{\dot{\epsilon}} + \boldsymbol{\tau}_c$$

Dans la bibliographie un autre modèle est proposé, c'est celui de Herchel-Buckley. Des modèles analogiques peuvent aussi rendre compte des déformations d'écoulement le cas des corps à seuil plastique. Le patin qui ne glisse qu'à partir d'un seuil de contrainte τ_c représente le modèle analogique adéquat.

La représentation symbolique d'un fluide de Bingham est l'association en parallèle d'un patin et d'un amortisseur [10].

1.5.3 Fluides non newtoniens dépendants du temps « Thixotropie »

Certains liquides peuvent avoir un écoulement dont les caractéristiques dépendent des traitements antérieurs. Dans ce cas, la viscosité apparente n'est plus fixée pour une valeur donnée de la contrainte ou du taux de déformation mais dépend également du temps [7].

Le comportement des fluides non newtoniens dépend du temps car les modifications de structures microscopiques ne sont pas instantanées. On a ainsi des manifestations diverses de ces phénomènes dans les tracés de rhéogrammes.

Exemple : On trace une rhéogramme $\tau = f(\dot{\epsilon})$ en faisant croître puis décroître régulièrement $\dot{\epsilon}$, afin de revenir à la valeur initiale. On réalise ce qu'on appelle une " charge " puis une " décharge ".

Si on applique des valeurs de vitesse de cisaillement assez fortes pendant assez longtemps, on obtient un diagramme où la structure a été modifiée durablement lors de la charge et le comportement du produit est affecté, la rhéogramme de décharge est différente, liquide est globalement moins visqueux.

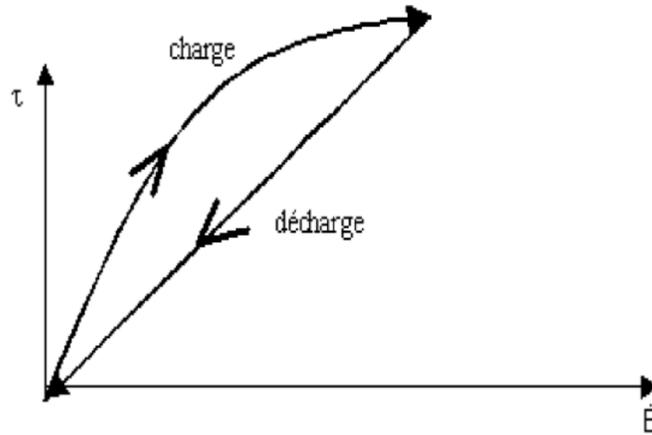


Figure I.8 : courbe d'hystérésis

Pour certains corps, si après ce cycle de charge et décharge, on laisse au repos pendant un temps assez long, la structure se réorganise. Si on recommence une charge, on obtient le premier rhéogramme à nouveau.

Dans les expériences suivantes, on voit l'influence du temps de repos sur le comportement rhéologique, si le temps de repos est assez long (supérieur ou égal à t_3 dans la figure), on retrouve le comportement rhéologique du produit avant toute charge. On dit alors que le fluide est thixotrope. Si le temps de repos est inférieur (t_2 ou t_1) on retrouve des comportements différents.

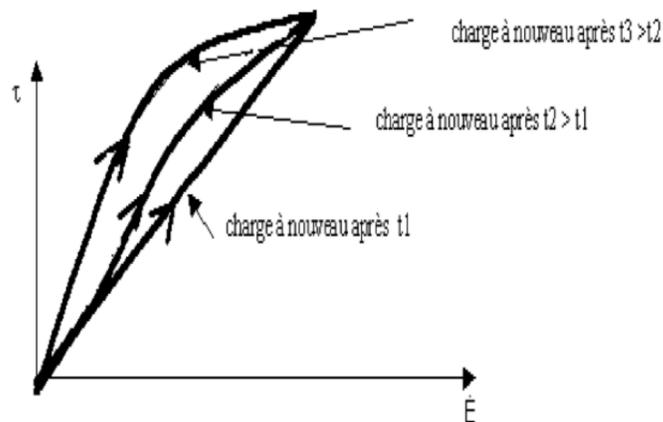


Figure I. 9 : influence du temps de repos sur le comportement rhéologique

Un fluide est thixotrope si, sa viscosité, à vitesse de cisaillement constante, diminue au cours du temps à condition que ce phénomène soit réversible.

Le comportement thixotrope concerne les corps fluidifiants et les corps plastiques, plus rarement les épaisissants.

La figure suivante montre le comportement rhéologique d'un corps plastique avec un hystérésis.

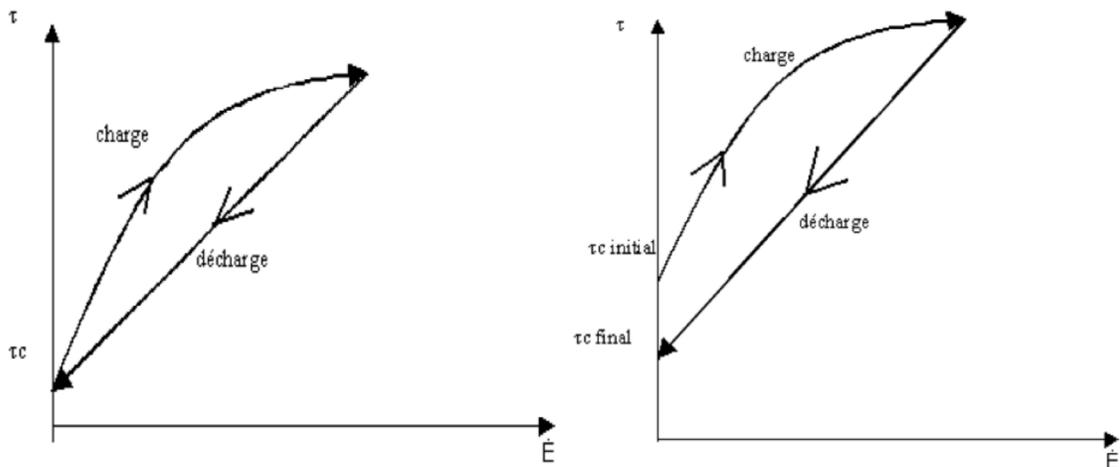


Figure I.10 : phénomène hystérésis dans les corps plastique

Pour les corps plastiques, on peut avoir au cours de la modification de structure, un changement de contrainte seuil ou pas.

Attention, le terme de thixotropie est employé pour des phénomènes réversibles, on parle d'une évolution de la structure du fluide lorsque celui-ci est cisailé. Sa viscosité apparente diminue au cours du temps suite à une déstructuration, et si on le laisse au repos prolongé, le fluide thixotrope va se restructurer et sa viscosité augmente de nouveau.

Il ne faut pas le confondre avec un fluide rhéofluidifiant qui montre une diminution de sa viscosité lorsque la contrainte appliquée augmente.

L'antithixotropie ou le rhéopexie est un phénomène inverse de la thixotropie, ou il y a une augmentation de la viscosité au cours du temps, et le fluide revient à son état initial après un temps de repos [8].

I.6 Cas des solutions ou dispersions

Lorsqu'on introduit un soluté dans un solvant, les interactions moléculaires augmentent et la viscosité également. Afin de différencier les influences du soluté (ou de la phase dispersée) et du solvant, on définit quelques termes :

- **La viscosité relative :** $\mu_R = \mu_{\text{solution}} / \mu_{\text{solvant}}$

C'est le rapport des viscosités dynamiques de la solution et du solvant.

- **La viscosité spécifique :** $\mu_{\text{sp}} = (\mu_{\text{solution}} - \mu_{\text{solvant}}) / \mu_{\text{solvant}} = \mu_R - 1$

C'est l'augmentation relative de la viscosité à cause du soluté, elle dépend de la concentration du soluté.

- **La viscosité réduite :** $\mu_{\text{Red}} = \mu_{\text{sp}} / C$ où C est la concentration en soluté

Unité usuelle : C en g/cm^3 donc μ_{Red} en $\text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3$.

- **La viscosité intrinsèque**

$$[\mu_{\text{Red}}] = \lim_{C \rightarrow 0} \mu_{\text{Red}}$$

C'est une caractéristique de la nature de la solution

Intérêt

- ✓ Pour les suspensions et les émulsions, la viscosité intrinsèque peut nous renseigner sur la forme des particules. Par exemple, pour des particules sphériques, on trouve $\mu_{\text{Red}} = 2.5 / \rho$ avec ρ la masse volumique, la relation est différente pour une suspension de particules ellipsoïdales ou en forme de bâtonnets.
- ✓ Pour les solutions de macromolécules, la viscosité intrinsèque permet de déterminer la masse molaire moyenne selon la loi de Mark Houwink :

$$[\mu_{\text{Red}}] = K M^a$$

où K est une constante pour un couple (polymère /solvant) donné.

I.7 Méthodes et instruments de mesure

De nombreux dispositifs expérimentaux existent, cependant, le taux de cisaillement auquel sont soumis les fluides à travers ces appareils n'est pas constant. Les rhéomètres offrent certaines géométries où le taux de cisaillement est bien connu.

I.7.a Viscosimètres de type Ostwald, Ubbelohde

Pour les liquides newtoniens de faible viscosité, on mesure le temps d'écoulement d'un volume déterminé de fluide.

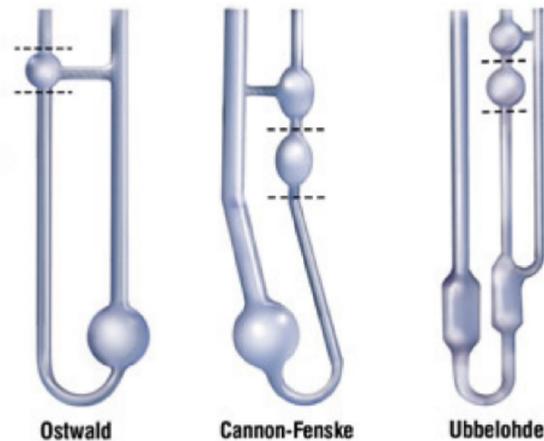


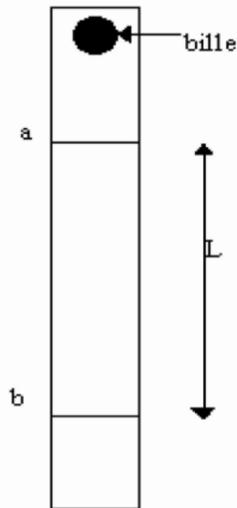
Figure I.11 : quelques types de viscosimètres

C'est donc la viscosité cinématique que l'on mesure à condition que le régime d'écoulement soit laminaire, c'est à dire lent.

I.7.b Viscosimètres à chute de bille pour liquides newtoniens

On lâche une bille dans un liquide visqueux, elle chute sous l'effet combiné de la force de pesanteur, la Poussée d'Archimède et la force de frottement.

La force de frottement apparaît lorsqu'il y a un mouvement, et augmente jusqu'à ce qu'on atteigne une vitesse limite v_{lim} pour laquelle la force de frottement et la Poussée d'Archimède compensent exactement la force de pesanteur : On mesure donc v_{lim} et ρ pour déterminer la viscosité dynamique [8].



Le repère a est suffisamment éloigné du point de lâcher de la bille pour qu'on soit sûr d'être à la vitesse limite entre a et b : $v_{lm} = L / t$



En fait la mesure de v_{lm} serait assez imprécise si on n'opérait pas dans un tube assez étroit à cause des effets de tangage de la bille autour de sa trajectoire théorique verticale. Mais de ce fait on a des effets de parois qui modifient sensiblement le calcul. De plus, on opère souvent avec le tube incliné.

Cependant on vérifie toujours :

$$\tau = K (\rho_s - \rho) t$$

où K est une constante d'étalonnage de l'appareil pour une bille donnée et une inclinaison donnée.

Figure I.12 : viscosimètre à chute de bille

Ce type de viscosimètre peut être utilisé pour la détermination de la viscosité des liquides newtoniens.

I.7.c Rhéomètres à cylindres rotatifs

Ils sont les plus utilisés, on distingue ceux de types **Couette** ou **Searle**. Le produit étudié remplit l'espace entre deux cylindres coaxiaux (le rotor et le stator). Le rhéomètre de type Searle, très courant. Si le cylindre intérieur étant fixe et le cylindre extérieur en rotation c'est un rhéomètre de type Couette.

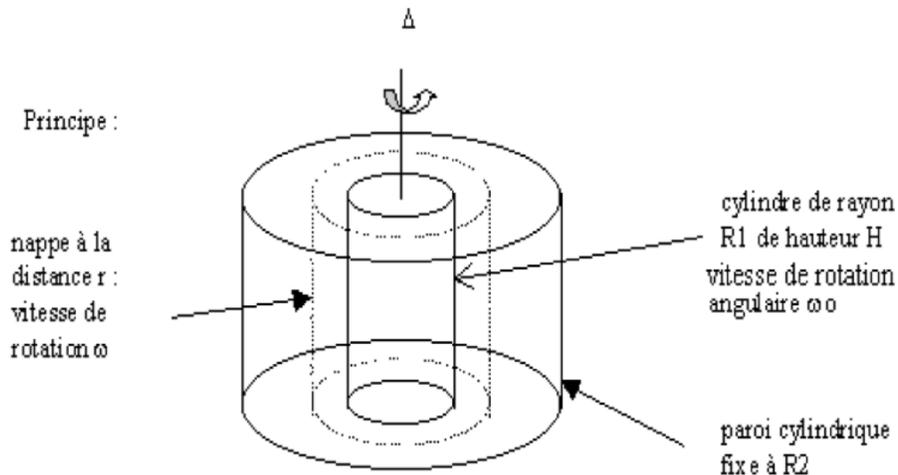


Figure I.13 : Rhéomètres à cylindres rotatifs

Ce rhéomètre permet d'accéder à la connaissance de la contrainte de cisaillement et à la vitesse de déformation au sein d'un échantillon, ceci grâce à d'autres grandeurs directement mesurables.

Si l'entrefer entre le cylindre et le contenant n'est pas petit, les relations simples ne sont plus vérifiées et la détermination de ε est beaucoup plus délicate.

I.7.d Rhéomètres rotatifs : cône/plateau ou plan/plan

Pour ces types de rhéomètres, le plan inférieur thermo-régulé est fixe (stator), la géométrie supérieure tourne (rotor) ou oscille à une faible distance, l'échantillon en faible quantité remplit le volume de mesure.

Le cône doit être d'angle très faible ($< 5^\circ$). L'écartement est modifiable de 0,2 à 3 mm.

La géométrie cône et plan assure un gradient de cisaillement uniforme dans tout l'espace expérimental, gradient qui ne dépend que de l'angle du cône.

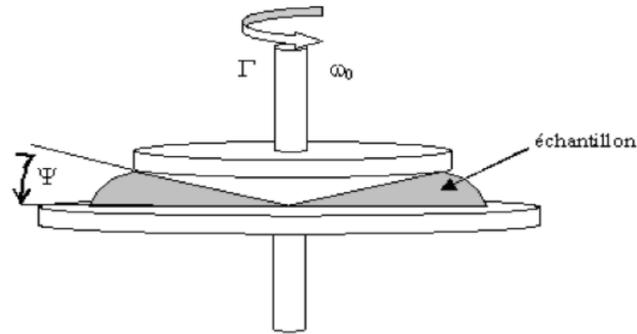


Figure I.14 : Rhéomètres rotatifs cône/plateau

Dans le cas de la géométrie de deux disques plans parallèles le gradient de vitesse dépend du rayon de la trajectoire.

I.7.e Viscosimètre industriel vibrant

La partie active du viscosimètre est une tige vibrante animée par une alimentation électrique constante. L'amplitude de la vibration varie en fonction de la viscosité du fluide dans lequel la tige est immergée. Ces viscosimètres de « *process* » sont pratiques, en effet, n'ayant pas de pièce d'usure, ils ne demandent aucune maintenance.

De plus, certaines configurations de viscosimètres vibrants peuvent fonctionner dans des conditions industrielles très difficiles : zone explosive, haute pression 300 bar, haute température 300 °C, haute viscosité 1 000 Pa.s.

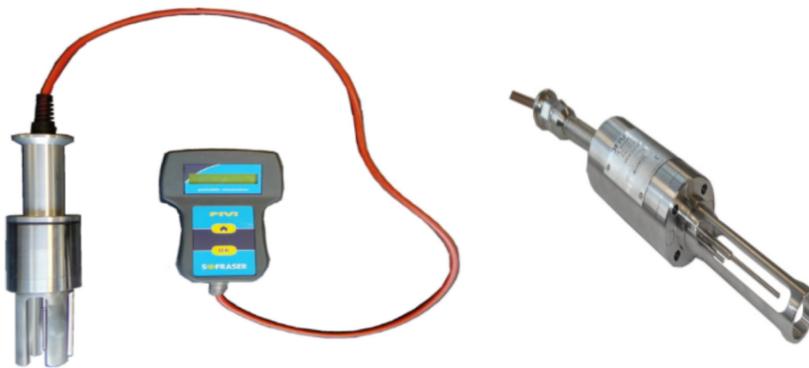


Figure I.15 : Viscosimètre industrielle vibrant

Contrairement aux viscosimètres rotatifs, les viscosimètres de type vibrant sont les mieux adaptés pour des mesures de viscosité industrielle, car ils fonctionnent à haut taux de cisaillement et peuvent mesurer des fluides très visqueux, colmatants et fibreux.

I.7.f Viscosimètre rotationnel de laboratoire

Ces des viscosimètres rotationnels qui mesurent le couple nécessaire pour faire tourner une tige en immersion dans un fluide.



Figure I 15 : Viscosimètre rotationnel de laboratoire

Les plus communs sont de type « Brookfield ». La tige est entraînée en rotation par un moteur en passant par un ressort étalonné, des étalonnages réguliers sont nécessaires.

I.7.g Les rhéomètres capillaires à écoulement forcé (dits de haute pression)

Sont des appareils forçant l'écoulement du fluide à travers une filière. Le choix du diamètre de la filière et de la vitesse du piston permet de faire varier le gradient de vitesse au sein du capillaire.

Un capteur de pression permet de déterminer la contrainte de cisaillement τ . Dans le cas d'un capillaire « idéal », on a une chute de pression ΔP entre le début du capillaire (pression mesurée par le capteur) et la fin du capillaire (pression atmosphérique).

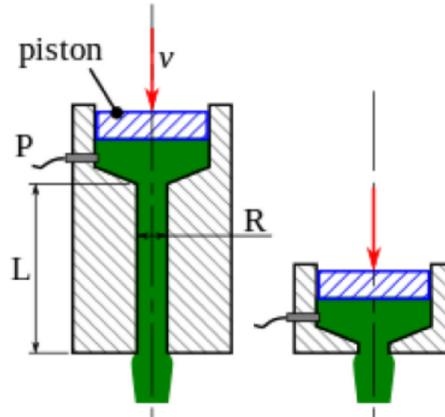


Figure I.16 : l'écoulement du fluide à travers une filière

En parallèle du capillaire, on force l'écoulement dans un « capillaire de longueur nulle » qui permet de déterminer les effets d'entrée et de sortie, et de les soustraire pour n'avoir que l'effet à l'intérieur du capillaire long (correction de Bagley).

Pour un fluide non-newtonien, on a un écoulement « en bouchon » : la vitesse est uniforme dans la zone centrale du capillaire, et il y a un gradient de vitesse uniquement à la périphérie. On applique donc un facteur correctif n compris entre 0 et 1 [9].

1 pour un fluide newtonien, 0 pour un bouchon glissant sans frottement sur les parois (correction de Rabinowitsch).

I.7.h Viscosimètre à écoulement libre

La mesure la plus simple consiste à déterminer le temps de vidange à travers une coupe normalisée. L'avantage de cette méthode est qu'elle peut être mise en œuvre *in situ*, qu'elle ne nécessite pas de préparation et utilise un matériel bon marché. A partir du temps d'écoulement du produit en déduit sa viscosité.

Cette méthode ne peut pas déterminer la dépendance entre viscosité et taux de cisaillement.



Figure I. 17 : Coupe normalisée pour déterminer le temps de vidange

Si le volume normalisé que contient la coupe est 200 cm^3 la technique de mesure est appelée Engler, sachant que le temps de vidange de 200 cm^3 d'eau est 51 secondes. La technique est appelée Saybolt (USA) dans ce cas ou le volume est 60 cm^3 , la technique est appelée Redwood (UK) si le volume normalisé est de 50 cm^3 [8].

II.1 Introduction

La rhéologie dynamique à l'état fondu est une technique très utilisée pour déterminer les propriétés mécaniques des polymères. Elle permet de suivre le mouvement des chaînes macromoléculaires, les modifications de leur longueur au cours d'une réaction chimique ou lors d'une dégradation photochimique. Les mesures rhéologiques peuvent être réalisées aux grandes déformations pour caractériser les propriétés d'écoulement des matériaux, ou bien aux faibles déformations pour caractériser leurs propriétés au repos [3].

Les matériaux répondent à une force appliquée (contrainte) par un déplacement (déformation) en manifestant soit un comportement élastique (solide idéal de Hooke) ou visqueux (liquide idéal de Newton), ou plus généralement, une combinaison de ceux-ci appelé comportement viscoélastique.

II.2 Description et principe de fonctionnement d'un rhéomètre de grande précision

L'étude des propriétés viscoélastiques linéaires des matériaux nécessite l'utilisation d'appareils capables d'imposer des forces ou des déplacements *très faibles*, et de mesurer ces grandeurs et les grandeurs résultantes avec précision. Il existe plusieurs types d'appareils de mesure qui peuvent être proposés dans ce domaine. Le rhéomètre suivant est donné à titre indicatif : *rhéomètre de type ARES (Rheometric Scientific) muni de logiciel de calcul*.

Le principe de la méthode revient à mesurer la déformation induite dans l'échantillon sous l'effet d'une contrainte contrôlée, ainsi on détermine les propriétés viscoélastiques des matériaux.

L'échantillon est placé dans 1mm d'entrefer de deux disques parallèles d'une dizaine à quelques millimètres de diamètre, l'un des disques est fixe et l'autre animé d'un mouvement de rotation à vitesse angulaire périodique, l'échantillon est porté à une température fixée légèrement au-dessus de la température de fusion, il subit un mouvement rotationnel de cisaillement.

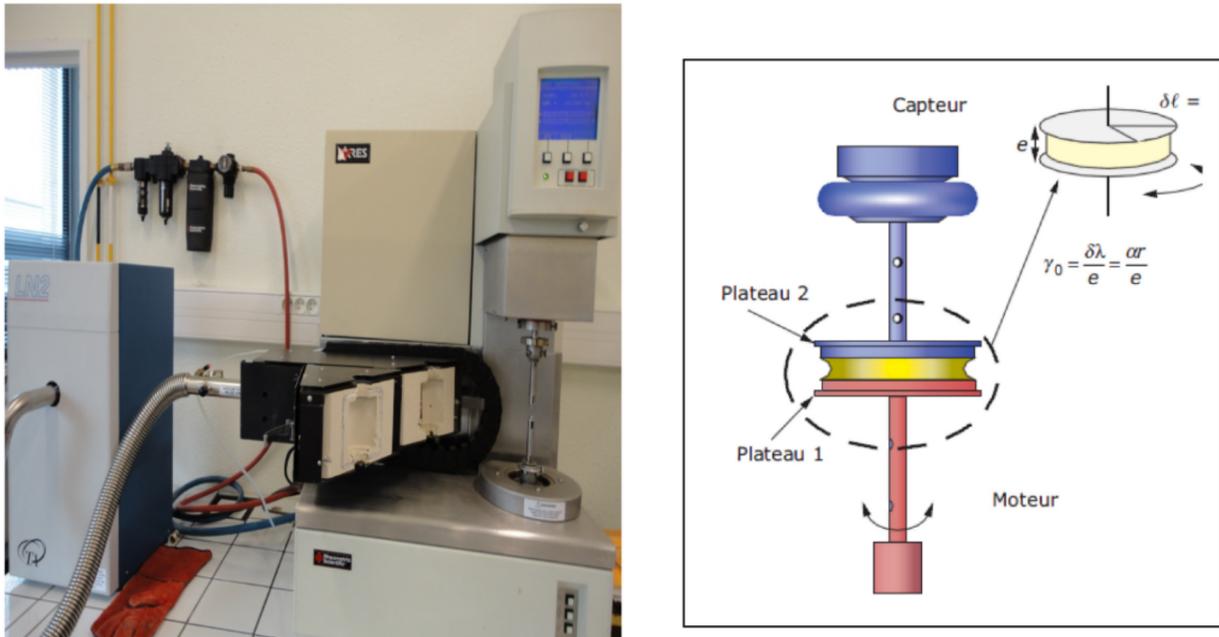


Figure II.1: Photo et Schéma de principe d'un rhéomètre

Les expériences sont réalisées dans une gamme de fréquences allant de 0,1 à plus de 100 rad/s.

II.3 Lois de comportement viscoélastique

L'étude rhéologique permet d'établir les lois de comportement afin de prévoir la déformation d'un échantillon sous l'action d'un jeu de forces donné dans les conditions de temps et de température fixées.

- ✓ **L'élasticité** est la capacité d'un matériau à stocker de l'énergie de déformation, qui peut s'exprimer plus simplement par sa capacité à reprendre sa forme initiale après avoir été déformé [8].

La loi de Hooke décrit le comportement mécanique d'un solide idéal purement élastique; où la déformation (γ) d'un tel corps est instantanée et proportionnelle à la contrainte (τ). De plus, lorsque cette contrainte est annulée, le corps reprend sa forme initiale; l'énergie de déformation est totalement restituée. Ce comportement est similaire à celui d'un **ressort** en acier.

Un tel corps est caractérisé par son module de rigidité G qui est le rapport entre la contrainte et la déformation :

$$G = \frac{\tau}{\gamma} \quad \text{Equation II. 1}$$

Certaines études rhéologiques s'intéressent à l'inverse du module de rigidité appelé coefficient de complaisance élastique J .

Remarque : Une équation semblable peut être écrite dans le cas d'une élongation uniaxiale, où E est appelé le module élastique de Young :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad \text{Equation II. 2}$$

σ représente la contrainte et ε la déformation, il s'agit dans ce cas d'une viscosité élongationnelle.

- ✓ **La viscosité** est une mesure de la résistance d'un matériau à l'écoulement, elle reflète le taux de dissipation de l'énergie de déformation dans l'écoulement.

La loi de Newton décrit ce type de comportement, où la contrainte nécessaire à la déformation d'un corps est proportionnelle à la vitesse de déformation. Après cessation de contrainte, la déformation est permanente. L'énergie de déformation est dissipée. Ce comportement similaire à un **amortisseur**. Un tel corps est caractérisé par sa viscosité η , qui est le rapport entre la contrainte et la vitesse de

déformation : $\tau = \eta \frac{d\gamma}{dt}$ **Equation II. 3**

- ✓ **La viscoélasticité** combine les deux comportements, manifestant une dépendance au temps avec une recouvrance incomplète. Par analogie avec la mécanique, un système comprenant un ressort idéal (élastique) et un amortisseur idéal (visqueux), peut être utilisé pour modéliser le comportement viscoélastique d'un matériau. Ce système élémentaire disposé en parallèle est connu sous le nom du modèle de Kelvin-Voigt. Si le même système est dans la disposition en série c'est le modèle de Maxwell.

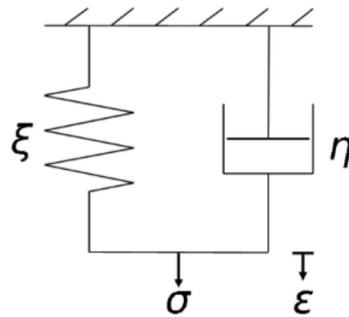


Figure II.2 : Association en parallèle d'un ressort et un amortisseur

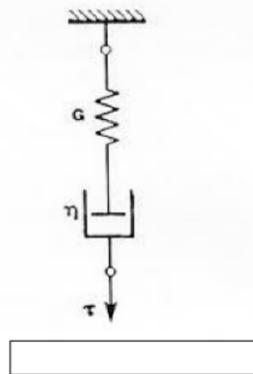


Figure II. 3 : Association en série d'un ressort et un amortisseur

A partir des lois d'association en série ou en parallèle, on peut déduire l'équation rhéologique [7].

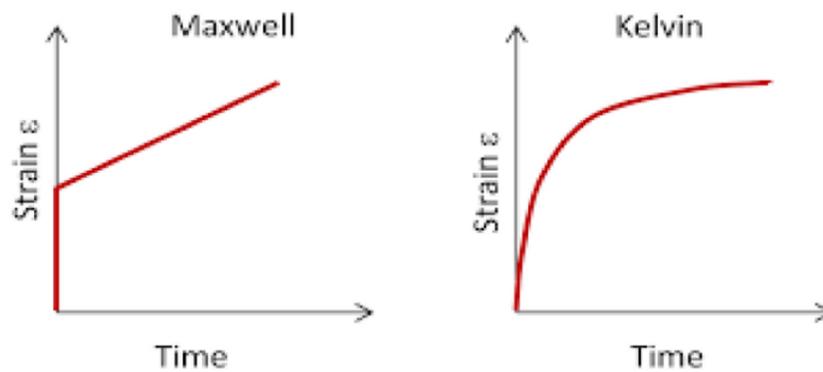


Figure II .4 : Comportement rhéologique selon les modèles de Kelvin-Voigt et Maxwell

Un régime rhéologique dynamique est obtenu en soumettant un fluide à une déformation de manière que la contrainte varie de manière sinusoïdale dans le temps (ou à une contrainte avec une variation de la déformation), dans ce cas il est pratique d'utiliser des grandeurs complexes [2].

Le matériau est soumis à une déformation sinusoïdale $\gamma^*(t)$ d'amplitude γ_0 . Si cette amplitude est suffisamment faible pour que la réponse soit linéaire, la contrainte résultante $\tau^*(t)$ est également sinusoïdale d'amplitude τ_0 et de même pulsation que la déformation.

$$\gamma^* = \gamma_0 \cdot \exp \cdot i\omega t \quad \text{Equation II. 4}$$

$$\tau^* = \tau_0 \cdot \exp \cdot (i\omega t + \delta) \quad \text{Equation II. 5}$$

ω représente la vitesse angulaire de sollicitation en rad/s.

L'angle de perte (δ) : représente le déphasage entre la contrainte et la déformation (entre τ et γ), il est compris entre 0 et $\pi/2$ selon que le comportement de l'échantillon se rapproche plus ou moins d'un solide élastique ($\delta \rightarrow 0$) ou d'un liquide ($\delta \rightarrow \pi/2$).

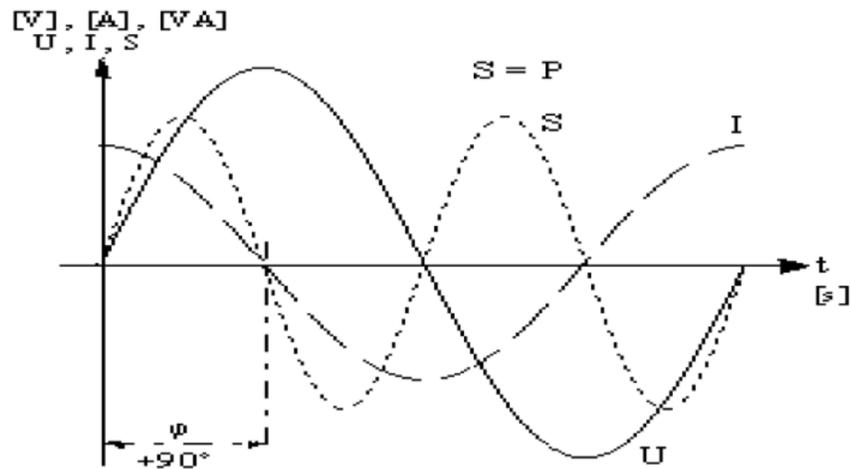


Figure II. 5 : déphasage entre la contrainte et la déformation

Le module dynamique complexe : le comportement viscoélastique est caractérisé par le module dynamique complexe de cisaillement $G^*(\omega)$, qui est une mesure de la résistance générale du matériau à la déformation et qui peut s'exprimer comme un nombre complexe :

$$G^*(\omega) = \frac{\tau^*}{\gamma^*} = G'(\omega) + i G''(\omega) \quad \text{Equation II. 6}$$

La composante réelle de ce module $G'(\omega)$ est appelée **module élastique** ou module de conservation, c'est le rapport de la contrainte élastique à la déformation, elle est en phase avec la déformation.

La composante imaginaire $G''(\omega)$ est appelée **module visqueux** ou module de perte, c'est le rapport de la contrainte visqueuse à la déformation, elle est en phase avec la vitesse de déformation.

La détermination des modules G' et G'' d'un milieu macromoléculaire en fonction de la fréquence de sollicitation (En particulier dans la zone terminale) permet de caractériser le comportement viscoélastique du milieu et renseigne sur sa structure moléculaire.

Le module G^* dépend des mouvements des segments des chaînes de polymère, de la durée de vie des enchevêtrements et de la densité des zones de jonction.

le facteur de perte : on définit **$\tan \delta$** comme le **facteur de perte** appelé aussi coefficient d'amortissement, il décrit la capacité d'amortissement d'un matériau.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad \text{Equation II. 7}$$

la viscosité dynamique complexe : On définit aussi, la viscosité dynamique complexe η^* comme étant une mesure de la résistance générale du matériau à l'écoulement en fonction de la vitesse de cisaillement.

$$\eta^* = \frac{G^*(\omega)}{i\omega} = \eta'(\omega) - i \eta''(\omega) \quad \text{Equation II. 8}$$

d'où les relations :

$$\eta' = \frac{G''(\omega)}{\omega} \quad \text{Equation II. 9}$$

$$\eta'' = \frac{G'(\omega)}{\omega} \quad \text{Equation II. 10}$$

Les propriétés rhéologiques sont très sensibles à toute évolution de la structure moléculaire d'un matériau, en particulier les grandeurs rhéologiques déterminées dans la zone terminale. La viscoélasticité à l'état fondu rend compte de l'évolution physique à l'échelle moléculaire.

La variation de la fréquence ω permet d'obtenir des spectres de $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ caractéristiques de la structure d'un produit. La figure 2. montre la variation du module complexe d'un matériau polymère, découpé en ses deux composantes viscoélastiques, en fonction de la fréquence angulaire de sollicitation, quatre zones sont alors déterminées :

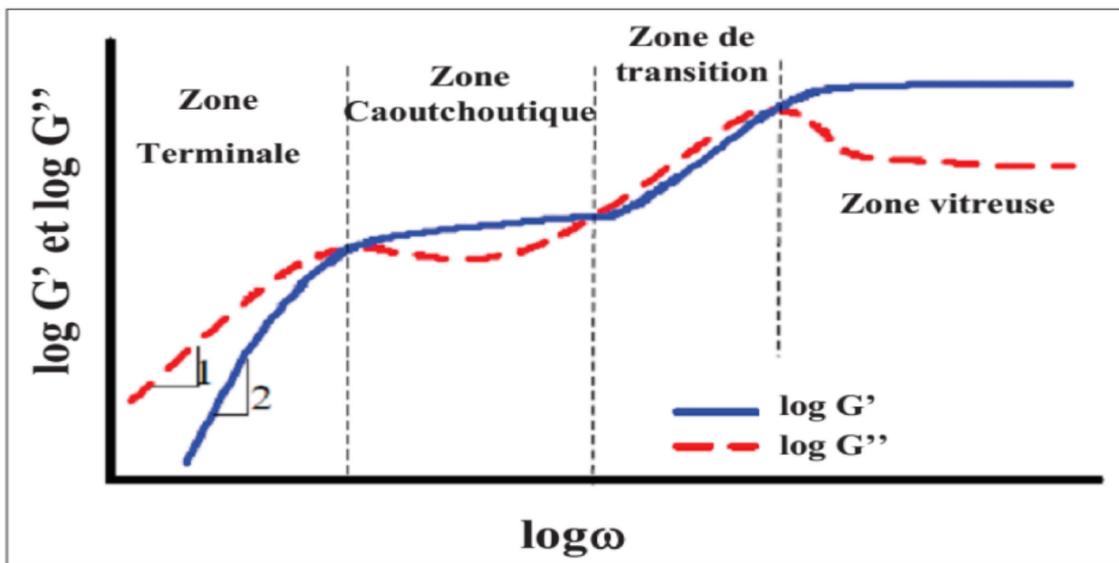


Figure II. 6: Variation des composantes du module viscoélastiques d'un matériau polymère, en fonction de la fréquence angulaire de sollicitation.

1- À basse fréquence, la composante visqueuse l'emporte sur la composante élastique : le comportement du polymère est proche de celui d'un liquide (zone terminale ou zone d'écoulement).

2- À haute fréquence, la situation s'inverse au-delà d'un point de croisement des modules, le comportement étant alors celui d'un matériau élastique. Le module de conservation tend vers un plateau dont la valeur est celle du plateau caoutchoutique qui caractérise le degré d'enchevêtrements des chaînes, *le terme caoutchoutique décrit la similitude de comportement du matériau avec un élastomère.*

3- Zone de transition, les modules se croissent avec des petites variations de la fréquence

4- Zone vitreuse qui décrit le comportement du matériau à vitesse élevée, le milieu devient un solide élastique dont le mouvement moléculaire est très lent: le système semble quasi figé, *le terme vitreux décrit la similitude de comportement du matériau avec un verre* [5].

II.4 Diagramme de Cole-Cole

C'est un outil adapté pour la mise en évidence et la quantification de la distribution des temps de relaxation. Il représente la viscosité dans le plan complexe; $\eta''(\omega)$ en fonction de $\eta'(\omega)$ en repère orthonormé.

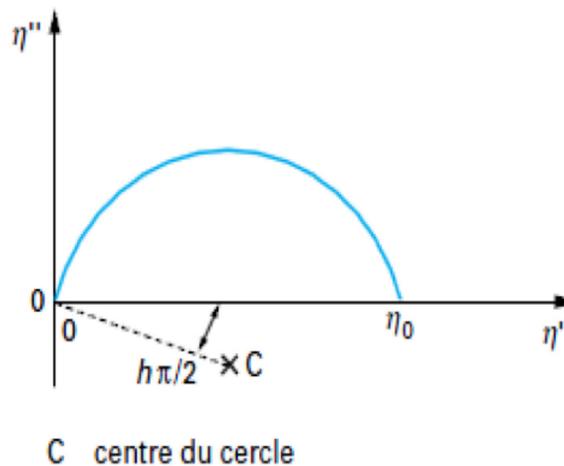


Figure II. 7 : Diagramme de Cole-Cole

Dans cette représentation on a un arc de cercle qui passe par l'origine, le point d'intersection avec l'axe des abscisses détermine la viscosité à cisaillement nul η'_0 ou viscosité Newtonienne. L'angle compris entre l'axe des abscisses et le rayon passant par l'origine du repère vaut $h.\pi/2$

le paramètre h (compris entre 0 et 1) c'est un indicateur de la largeur de la distribution des temps de relaxation, il intervient dans l'expression analytique de la viscosité dynamique proposée par K.S. Cole et R.H. Cole. Toutefois, l'expression analytique de Cole-Cole n'est valide que sur un domaine limité de fréquence [8].

II.5 Relation entre le poids moléculaire et la viscosité

Le poids moléculaire, la polymolécularité, le taux de ramifications, la nature chimique des polymères affectent directement le comportement rhéologique. La variation de la viscosité newtonienne avec la masse molaire d'un polymère suit une loi de puissance (Fox et Flory, 1951; Friedman et Porter, 1975; Nichetti et Manas-Zloczower, 1998), dont l'exposant change de façon assez brutale au passage de la masse critique (à l'apparition des enchevêtrements).

➤ $\eta_0 = A(T).M_w$ lorsque $M_w < M_c$

➤ $\eta_0 = A(T).M_w^a$ lorsque $M_w > M_c$, présence d'enchevêtrements

η_0 : viscosité Newtonienne (viscosité constante aux faibles fréquences ou à cisaillement nul)

$A(T)$: constante dépendant de la température

M_w : masse moléculaire

M_c : masse critique

$a = 3,4$ pour les polymères de haute masse moléculaire.

L'influence des modifications de la structure moléculaire qui peuvent se manifester par de faibles différences de masses moléculaires, peuvent entraîner d'importants changements de viscosité, étant donné la puissance affectée à la masse.

Ainsi, les variations de viscosité permettent de mettre en évidence les variations de longueur des chaînes macromoléculaires, sachant qu'une petite variation de masse moléculaire moyenne engendrera une variation de viscosité de grande amplitude.

Le comportement viscoélastique linéaire signifie que l'état du système observé n'évolue pas au cours de la déformation. Nous supposons que les effets d'orientation des chaînes macromoléculaires dans le cas des polymères sont négligeables et ne modifient pas les propriétés du milieu. Ceci revient à dire que nous observons le comportement moléculaire du matériau en ne modifiant pas significativement la position des molécules par rapport à l'équilibre [3].

Remarques

On a l'habitude d'associer *liquide et visqueux* (une huile épaisse est un liquide visqueux) ainsi que *solide et élastique* (un ressort est un solide élastique). Or, lorsqu'on essaie de déformer un matériau, certaines de ces propriétés se manifestent aux temps courts, d'autres aux temps longs. Les caractères liquide et solide sont ainsi des propriétés aux temps longs :

- si le matériau, après s'être déformé résiste, c'est un solide.
- si au contraire le matériau finit par s'écouler, c'est un liquide.

Au contraire, les caractères élastique et visqueux (ou les comportements intermédiaires, viscoélastiques) se manifestent aux temps courts:

- si la déformation du matériau suit la force ou les contraintes appliquées, alors le matériau est élastique.
- si c'est la dérivée de la déformation par rapport au temps (taux de déformation) suit la force ou les contraintes, alors le matériau est visqueux.

Les caractères liquide et solide d'une part, visqueux et élastique d'autre part, sont observables aux faibles contraintes appliquées. Si l'on applique une forte contrainte, un matériau qui semblait solide peut se mettre à s'écouler. Il révèle alors un caractère *plastique*. La *plasticité* est donc caractérisée par un seuil de contrainte (appelé *seuil de plasticité*) au-delà duquel le matériau s'écoule.

L'usage veut que l'on parle de **solide plastique** lorsque le seuil de plasticité est plutôt élevé, et de **fluide à seuil** lorsque le seuil de plasticité est plutôt bas. Il n'y a cependant pas de différence fondamentale entre ces deux notions.

III.1 Introduction

Le but d'une étude rhéologique est de comprendre le comportement mécanique macroscopique, et faire le lien avec les mécanismes microscopiques de déformation ou les mécanismes d'instabilité, d'endommagement et de rupture.

Pour suivre le comportement d'un matériau polymère donnée sous l'effet de sollicitations standard, on procède à des essais afin de mesurer les paramètres de son comportement [2].

III.2 Différents types d'essais mécaniques

Les polymères peuvent être soumis à différents types d'essais mécaniques.

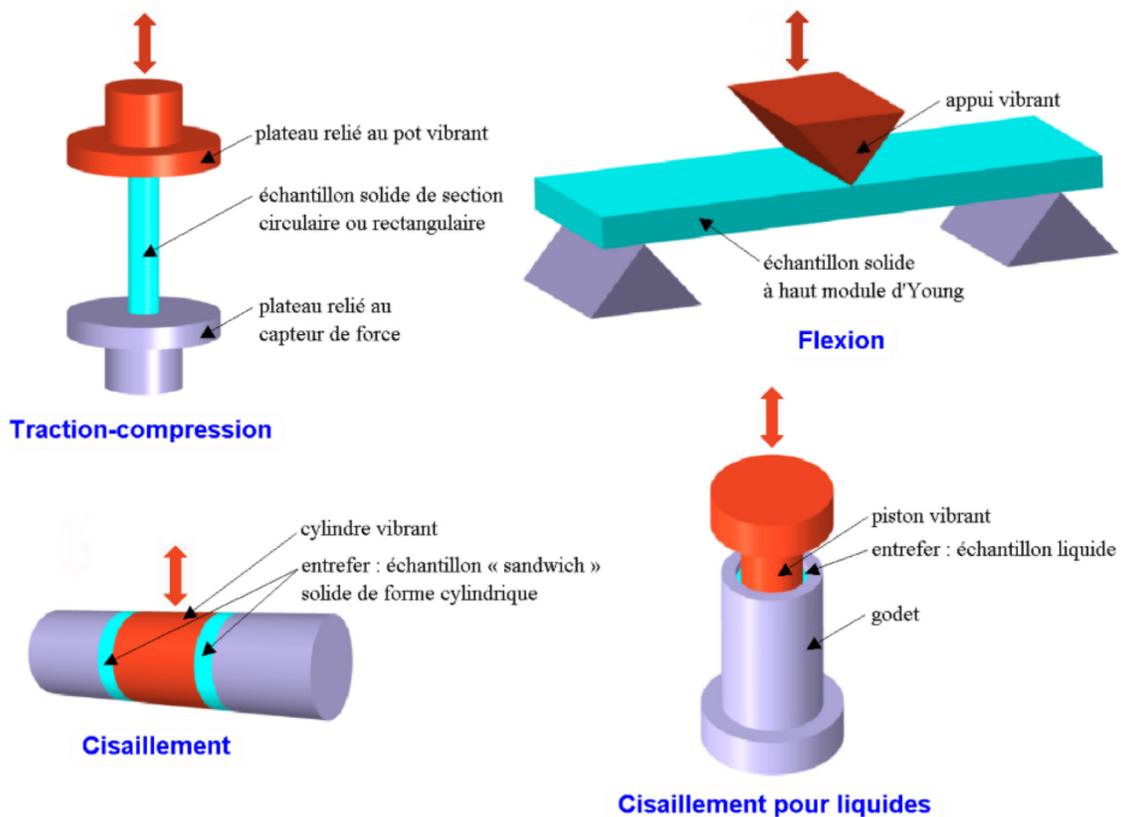


Figure III.1 : Types de déformation

lors d'un essai de flexion par exemple, un matériau est soumis à un ensemble de force combinant la traction, la compression et le cisaillement. Notons qu'il existe des portes échantillons adaptés à chaque type de déformation ou à la spécificité du matériau.

Des essais moins courants s'ajoutent aux précédents tels que la traction biaxiale, les expériences de sollicitation dynamique en flexion ou en torsion.

III.3 Méthodes de caractérisation des comportements viscoélastiques

Pour déterminer la loi de comportement, il est nécessaire de mesurer avec précision les paramètres géométriques de l'éprouvette dans une zone de taille mésoscopique et de piloter la machine d'essai afin que la vitesse de déformation (ou la contrainte) reste constante dans la zone analysée jusqu'à des déformations élevées. Des éprouvettes standards de type « haltères » peuvent être utilisées ; toutefois, puisqu'on s'intéresse uniquement à un élément donné de matière, il est recommandé de préparer des éprouvettes favorisant la localisation de la déformation, avec une forme « en sablier » [3].

L'échelle mésoscopique c'est un échelle de l'ordre de 100 μm préférable pour définir la contrainte et la déformation locales dans les essais mécaniques, c'est suffisamment petit par rapport aux instabilités plastiques macroscopiques et suffisamment grande pour inclure un grand nombre de processus microscopiques.

III.3.1 Définition du module d'young

Considérons une éprouvette parallélépipédique de longueur ℓ_0 et de section S_0 , sous l'action d'une force d'intensité F , elle subit une élongation $\Delta\ell$ suivant l'axe de traction.

Dans cette expérience, la valeur de la force appliquée est choisie suffisamment faible pour que Δl soit très petit devant l_0 . Dans ces conditions on définit la contrainte σ et la déformation ε par les relations :

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \text{ (dimension de pression, donc en Pascals)}$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \text{ (sans dimension)}$$

La contrainte est reliée à la déformation par la relation $\sigma = E \cdot \varepsilon$

Le coefficient de proportionnalité est le module d'Young du matériau.

L'essai de traction consiste à suivre l'évolution en fonction du temps de déformation d'une éprouvette soumise à une contrainte imposée à température fixée [4].

Il est à noter que l'éprouvette présente initialement un défaut géométrique, sous forme d'une réduction de section de 4% dans la partie centrale.

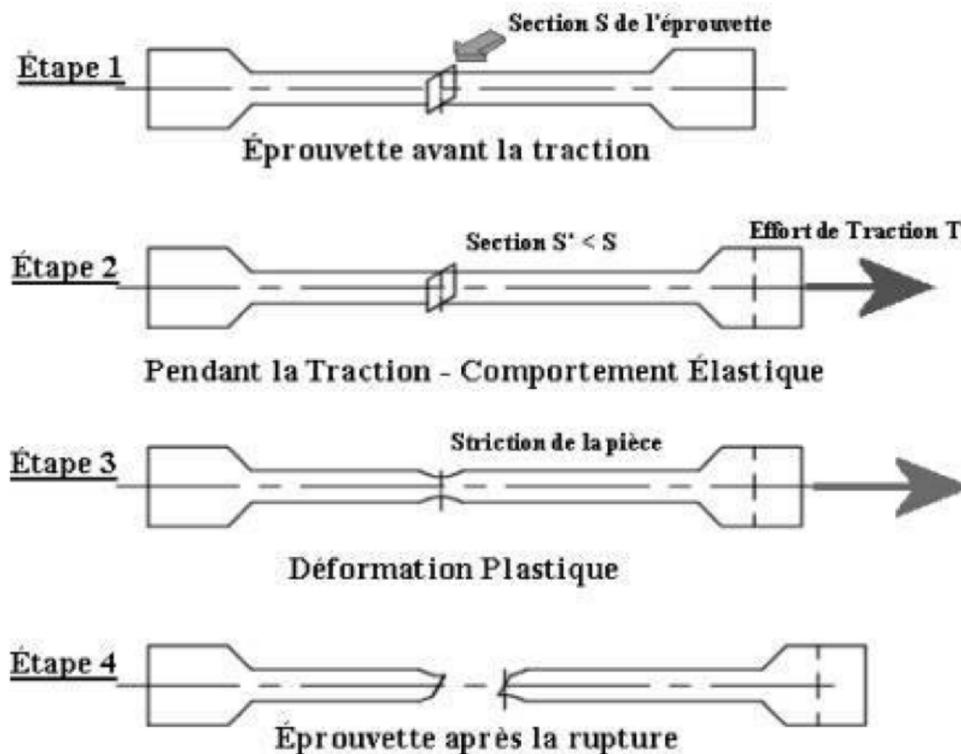


Figure III. 2 : test de traction sur éprouvette

La figure III.2 montre l'évolution du profil d'une l'éprouvette pendant que celle-ci est étirée à vitesse d'allongement constante, on remarque qu'à la limite de la déformation apparaît la striction (la rupture), celle-ci est due à un défaut géométrique existant dans l'éprouvette.

La figure III.3 suivante montre le pourcentage d'allongement, en fonction de la contrainte.

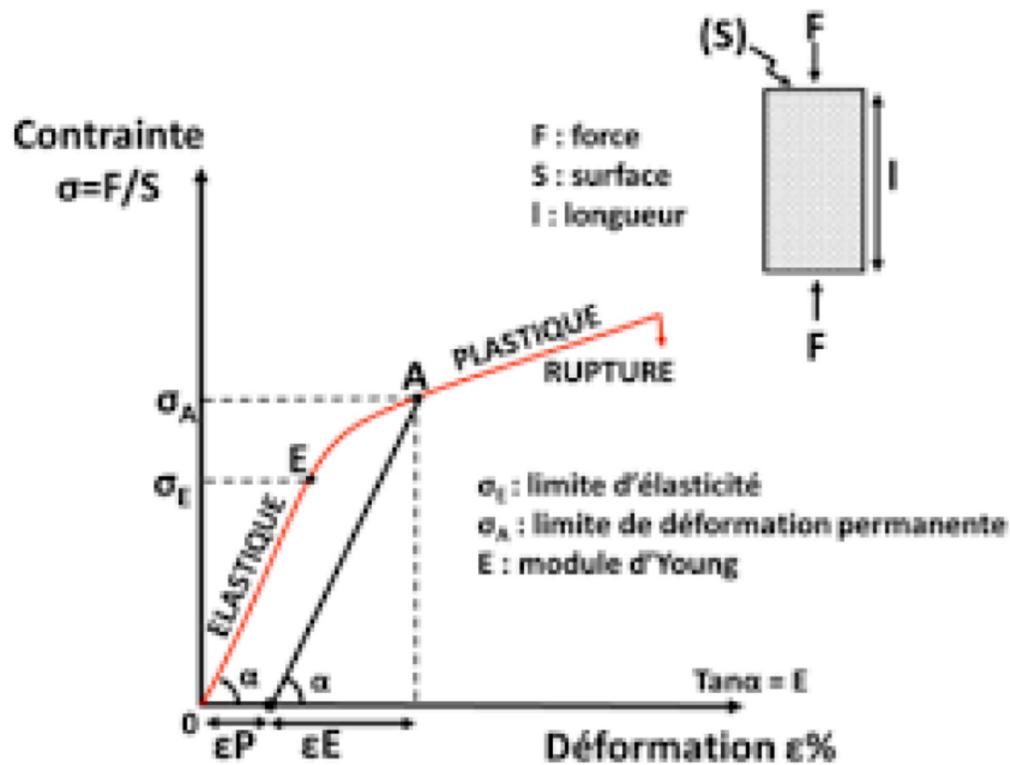


Figure III. 3 : pourcentage d'allongement, en fonction de la contrainte

Dans la zone de comportement élastique la suppression de l'effort de traction entraînerait un retour de l'éprouvette à ses dimensions normales.

On dit que la forme de la courbe est réversible, et que le comportement de l'éprouvette est élastique. σ_E (N/mm^2) est la contrainte de limite élastique du matériau. Ce dernier est un paramètre très important de la résistance des matériaux puisque l'on cherchera en permanence, pendant la durée de vie d'une pièce (article en polymère), à ce que les sollicitations auxquelles elle est soumise la maintienne

dans la zone de comportement élastique. Le comportement plastique du matériau est atteint lorsqu'on dépasse la limite élastique. À partir de ce moment-là, la suppression de l'effort de traction sur l'éprouvette laisse apparaître une déformation dite rémanente, c'est à dire que l'éprouvette ne retrouve plus sa forme initiale, la déformation n'est plus réversible dans ce cas [11,12].

III.3.2 Les modèles analogiques

permettent de simuler les comportements viscoélastiques, aussi bien dans le cas de sollicitations transitoires que dans le cas de sollicitations sinusoïdales. Ils résultent des assemblages plus au moins complexes entre deux éléments simples : le ressort dont la réponse mécanique est purement élastique, et l'amortisseur qui traduit la déformation d'un liquide newtonien.

Les modèles analogiques les plus simple (Kelvin-Voigt, Maxwell) se révèlent incapable de rendre compte de la réponse viscoélastique des polymères. En revanche, les modèles analogiques généralisés décrivent parfaitement les comportements observés expérimentalement.

Aux conditions de faible déformation, le comportement viscoélastique est observé quelle que soit l'architecture des chaînes polymères (linéaires, ramifiées ou réticulées) pour tous les types de sollicitations (traction, compression, cisaillement, etc.). Aussi bien dans les essais transitoires (fluage, relaxation de contrainte) que périodiques (analyse mécanique dynamique).

Remarque: Les élastomères sont des matériaux facilement déformables mais qui reprennent leur forme dès que cesse la contrainte, ils ne fluent pas mais leur comportement n'est pas pour autant dépourvu d'hystérésis. Lors du retour élastique à la forme initiale, le chemin dans le plan déformation-contrainte n'est pas forcément le même que lors de la mise sous contrainte, car de l'énergie mécanique est transformée en chaleur [6].

III.3.3 Principe d'équivalence

La réponse viscoélastique d'un polymère soumis à une sollicitation mécanique donnée dépend à la fois de la durée écoulée entre l'application de la sollicitation et l'observation de son effet, et la température à laquelle l'essai mécanique est réalisé; il a été observé que le comportement à température élevée pour des temps d'observations courts et équivalent au comportement à température plus basse avec des temps d'observations plus longs. Ce résultat est valable aussi bien pour les essais à contrainte imposée qu'à déformation imposée, s'applique également aux essais d'analyse mécaniques dynamiques, puisque la fréquence de sollicitation $f = \omega/2\pi$ est homogène à l'inverse du temps. Ω : fréquence angulaire (radian s^{-1}) [6].

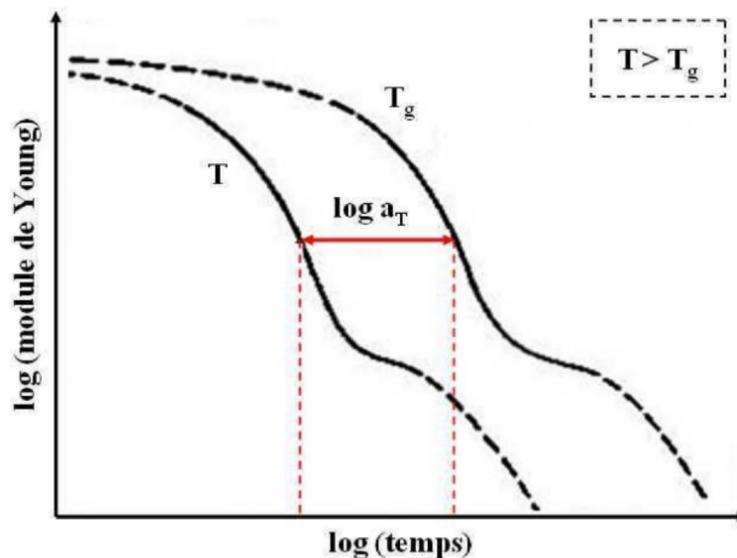


Figure III.4 : principe d'équivalence temps-température

Le principe d'équivalence temps-température stipule que le passage de T à T_g (soit un changement de température) revient à multiplier l'échelle du temps par un facteur de translation constant uniquement fonction des deux températures T et T_g) [6];[11].

III.3.4 Principe de superposition de Boltzman

Le principe de superposition de Boltzman considère que l'état de la matière est gouvernée par l'ensemble des événements qu'a connu le matériau précédemment, et que chacune des contraintes contribue indépendamment à l'état du matériau.

Par exemple, l'état de contrainte ou de déformation d'un corps viscoélastique est fonction de toutes les sollicitations appliquées au matériau.

Chaque nouvelle sollicitation contribue de manière indépendante à l'état final.

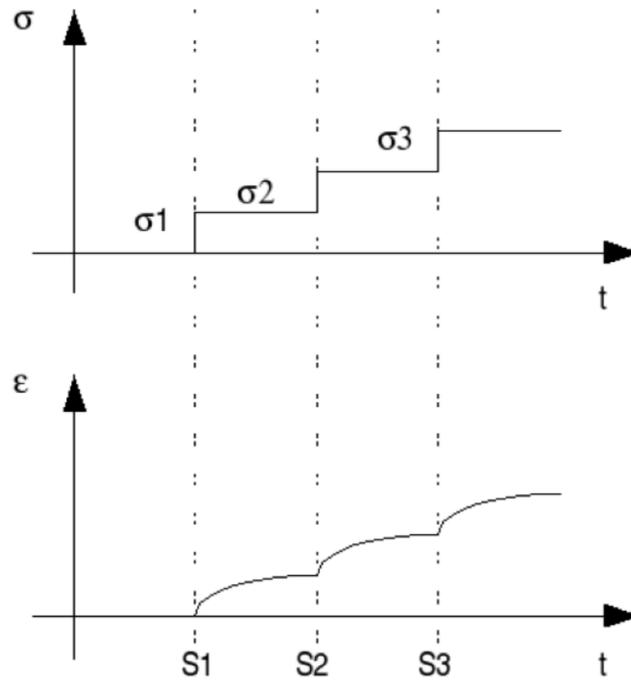


Figure III. 5 : Principe de superposition

III. 4 Réponse sous une charge statique : Fluage et relaxation

Les expériences de fluage consistent à soumettre un échantillon à une contrainte constante σ_0 durant un intervalle de temps approprié, en fonction du temps en suit la déformation $\epsilon(t)$ qui en résulte.

Dans les expériences de relaxation, l'échantillon est soumis à une déformation constante ϵ_0 , on suit en fonction du temps la contrainte $\sigma(t)$ qu'il est nécessaire d'appliquer à cette fin [11,12].

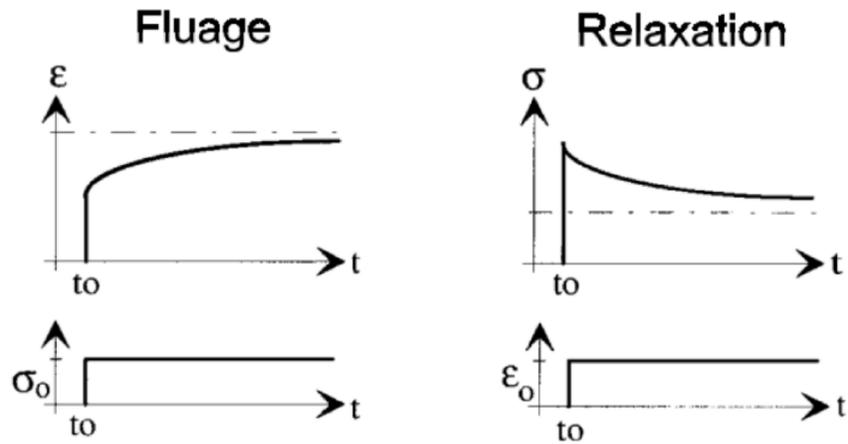


Figure III. 6 : Réponse en fluage et relaxation

III.4.1 Modes de fluage

Lors d'un essai mécanique de fluage, réalisé avec une éprouvette soumise à une contrainte et une température constante, l'allongement est mesuré en fonction du temps. La courbe ainsi obtenue présente trois différentes zones, de comportements différents : il s'agit des trois modes de fluage :

- Fluage primaire : caractérisé par une déformation rapide sous un régime transitoire.
- Fluage secondaire, le mieux connu, qui permet le dimensionnement de pièces mécaniques.
- Fluage tertiaire : caractérisé par un endommagement final de l'éprouvette ou la rupture.

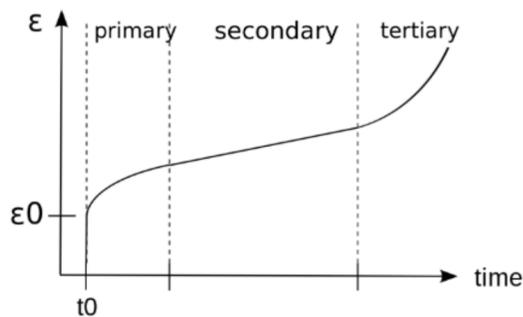


Figure III.7 : les étapes de fluage

III. 5 Réponse à une sollicitation périodique

L'essai le plus simple à mettre en œuvre est une mesure au pendule de torsion. Un échantillon cylindrique de longueur l et de rayon r est attaché à un disque cylindrique de moment d'inertie M . Le système est écarté de sa position d'équilibre et placé en régime d'oscillations sinusoïdales amorties [6].

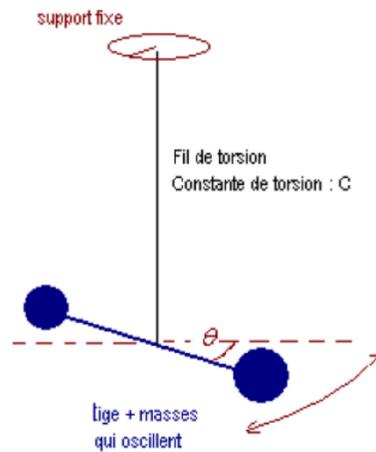


Figure III.8 : pendule de torsion

III.6 Analyse mécanique dynamique (AMD) ou spectrométrie mécanique dynamique

C'est une technique qui permet de caractériser finement un échantillon de matériau viscoélastique. Elle représente un outil d'évaluation bien adapté à la détermination des grandeurs physiques des polymères ; tels que les modules complexes de Young (noté E^*) et de Coulomb (G^*), et la viscosité complexe (η^*), le coefficient d'amortissement appelé aussi facteur de perte ou tangente delta ($\tan \delta$) ;

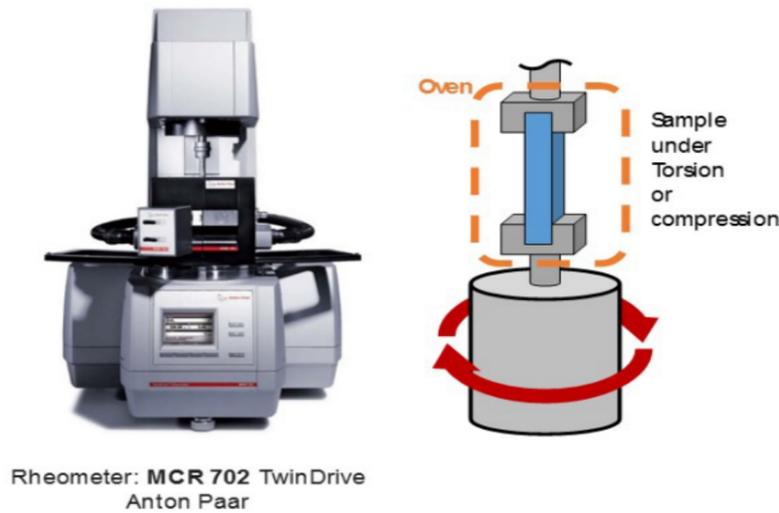


Figure III. 9 : Photo et Shema de principe d'un appareil AMD

Selon les équipement, les mesures dynamiques mecaniques peuvent balayer un large domaine de fréquence : $0.1-100 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$

Le *type* de sollicitation, tel la traction-compression, le cisaillement ou la flexion, dépend du porte-échantillon choisi et des dimensions de l'échantillon. Le montage est disposé dans une enceinte thermorégulée. Un logiciel de calcul approprié est utilisé.

Les expériences de sollicitation dynamique à fréquence imposée variable mais à température fixe, ou à fréquence fixe mais à température imposée variable permettent d'enregistrer des spèctres caractéristiques des maériaux [6].

III.7 Caractérisation par la résistance au choc

Afin d'améliorer la résistance aux contraintes, et spécialement la ténacité du matériau on réalise des sollicitations qui correspondent au choc.

Les essais à vitesse de sollicitation faible utilisent les méthodes de la mécanique de rupture. Les éprouvettes dites compactes sont sollicitées en traction. La machine de traction opère à vitesse constante, de l'ordre du millimètre par minute.

On mesure l'avance de la fissure avec un microscope, et la force de traction exercée.

A plus grande vitesse de sollicitation uniaxiale on utilise les méthodes de choc dites Izod et Charpy. Dans les deux méthodes, on opère sur un barreau de section carrée, en générale entaillé au milieu de l'une de ces grandes faces. La maîtrise du rayon à fond d'entaille est essentielle à la reproductibilité des résultats. Les essais Izod et Charpy, entaillés de la même façon, donnent en général des résultats voisins.

Dans l'essai Izod, le barreau est fixé par sa moitié inférieure et le mouton pendule frappe à hauteur fixée le barreau du côté de l'entaille. On mesure l'énergie qui amorce la rupture ou celle qui est nécessaire à la rupture totale.

Dans l'essai Charpy, le barreau est posé horizontalement contre les montants de l'enclume. L'entaille est placée du côté opposé à l'impact.

Il est aussi possible de retourner les éprouvettes, dans les expériences dites Charpy à entaille inversée.

Dans une autre méthode enfin, l'éprouvette est fixée à la tête du pendule qui la conduit contre une enclume. Pour évaluer l'énergie non utilisée pour casser l'éprouvette et l'accélérer, on mesure la hauteur à laquelle remonte le pendule après impact.

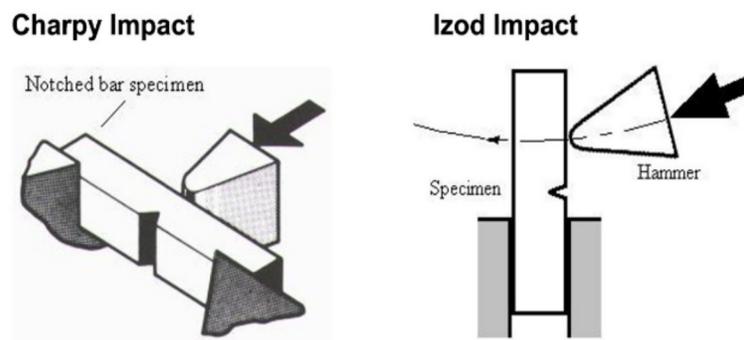


Figure III.10 : test de choc par Charpy et Izod

Il existe une autre méthode de caractérisation par choc dite « méthode de Gardner », ou on opère par chute d'un poids sur une plaque posée sur une enclume.

Références bibliographiques :

- 1- R. I. TANNER « Engineering rheology » Oxford Science Publications, 1992.
- 2- C. I. ROHN « Analytical polymer rheology » Hanser, New-York, 1995.
- 3- J. M. PIAU et J. F. AGASSANT « Rheology for polymer melt processing » Elsevier, 1996.
- 4- I. M. WARD « Mechanical properties of solid polymers » John Wiley and sons, London 1971.
- 5- J. D. FERRY « Viscoelastic properties of polymers » John Wiley Eds New-York, 1980.
- 6- M. CARREGA « Les polymères de la molécule à l'objet » EDP Sciences 1980.
- 7- E. GUAZZELLI « Rhéologie des fluides complexes » Ecole d'ingénieur, archives-ouvertes.fr, 2017.
- 8- D.V. Boger et K. Walters « Rheological phenomena in focus » Elsevier Amsterdam 1993.
- 9- G. Couarraze et J. L. Grossiord « initiation à la rhéologie » technique et documentation, Lavoisier, Paris, 1983.
- 10- L. PICARD-PALMADE « Rheologie - polycope de cours » Ecole Polytechnique de Montpellier, 2014
- 11- C. G'sell « instabilités de déformation pendant l'étirage des polymères solides » Rev. Phys. Appl. , 23 (1988) 1085-1101.
- 12- C G'sell, J.M. Hiver, A. Dahoun et A. Souahi «Video-Controlled tensile testing of polymers and metals beyond the necking point » J. Mater. Sci. 27 (1992) 5031-5039