

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
UNIVERSITE MOULOU D MAMMERRI DE TIZI OUZOU  
FACULTE DU GENIE DE LA CONSTRUCTION  
DEPARTEMENT DE MECANIQUE



*En vue de l'obtention du diplôme de MASTER en Génie Mécanique*

*Option : Construction Mécanique*

Sujet de la thèse

*Caractérisation rhéologique des polymères  
à basse et haute température*

*Proposé et Dirigé par :*

*Mr. BOURAS Rachid*

*Mr. SALHI Ahmed*

*Réalisé par :*

*Mr. ZIANE Aris*

## ***Remerciement***

*Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire de Modélisation expérimentale et Numérique des Matériaux et des Structure en Génie civil.*

*Mes premiers remerciements vont à mes deux directeurs de thèse Mr Bouras Rachid Maitre de conférence classe A à l'université Mouloud MAMMERI–Tizi Ouzou et Mr Salhi Ahmed Maitre assistant classe A à l'université Mouloud MAMMERI–Tizi Ouzou., qui ont été mes guides sur le sentier de cette recherche et m'ont toujours soutenu et encouragé durant la durée de ma thèse.*

*Je remercie également l'ensemble des membres de mon jury qui ont accepté de juger ce travail.*

*Je pense également à Hamid ingénieur au laboratoire « laMoms » pour sa disponibilité et son aide à réaliser les essais.*

*Il y a des personnes de très grande importance dans ma vie, qui m'accompagnent et qui me soutiennent tout le temps. Il s'agit de mes parents, mes frères Amayas et Yanis, ma grand-mère, ma chère et tendre et toute ma famille dont je ne pourrai mesurer leur apport dans l'accomplissement de cette formation. Je vous remercie infiniment.*

*Je tiens également à remercier mes amis Ali, Moumouh, Rachid et Syphax pour leur gentillesse, et leur disponibilité et leurs conseils.*

*Ma reconnaissance va également mes amis et camarades ainsi que toute personne qui ont participé de loin ou de près à l'aboutissement de ce travail.*

*A mes parents et toute ma famille.*

*A tous mes amis et à mes proches.*

*A la mémoire des personnes que nous avons hélas perdu.*

- [1] : Couarraze .G. Grossiord J.L initiation à la rhéologie, 3<sup>ème</sup> édition (Tec et Doc Paris 2000)
- [2] : Rhéologie des fluides complexes. Elizabeth Guazzelli. Octobre 2001
- [3] : Peuvrel-Disdier et Al. Rhéologie Vol21, 36-67 (2012)
- [4]: Thai Son VU, Rhéologie des suspensions non newtoniennes, Champs-sur-Marne le 15 Novembre 2010
- [5]: Eugène Bingham 1939
- [6]: DV Boger and K Walters. Rheological phenomena in focus, Elsevier, Amsterdam 1993 .
- [7] :Quemada.D (2006) « Modelisation rhéo structurelle » Dispersion concentrées et fluide complexe. Edition (Tec et Doc) 316p Lavoisier
- [8]: Cross MM (1965) « Rheology of Non-Newtonian fluid. A new flow equaty for pseudo plastic system » Journal of colloid sciences 20 417 437
- [9]: Bird R.B, Amtrong RC et Hassager.O. (1987) Dynamic of Polymeric liquides « Wiley, New york »
- [10]: Barnes HA, Hulton JF et Walters K (1989) « An introduction to Rheology » Elsevier science publishers, Amsterdam.
- [11] : Benchaabane.A (2006) « Etude du comportement rheologique de mélanges argiles-polymères-effet de l'ajout de polymères » Thèse de doctorat : Université-Louis Pasteur, Strasbourg.
- [12] : H.A Barnes ; Thixotropie-a review-Journal of Non-Newtonian fluid Mecanics, 70(1-2) : 1-33, 1997.
- [13]: J.Assad, KM. Khayat et H.Mesbah. Assesement of thixotropy of flowable ans self consolidation. Concret 2003.
- [14]: P.Coussot. Rheometry of pastes, suspension and granular materials : Application in industry ans environnement. John Wily ans Sons 2005.
- [15]: C.Anecey et H.Jurrot : Yield stress for particle suspension within a clay dispersion. Journal of Rheology 45.257,2001.
- [16] : F.Mahault. Comportement rhéologique de suspension de particules non colloïdale plongée dans des fluides à seuil PHD, Université de Paris Est 2009.
- [17] : [WWW.seed.sld.com/fr/lab/ketchup](http://WWW.seed.sld.com/fr/lab/ketchup).
- [18] : Source : <http://fr.wikipedia.org/w/interphp>
- [19]: Walters K. “Rheometry”, Chapman & Hall (1975)
- [20]: Ferry, J. D. “Viscoelastic Properties of Polymers”, John Wiley & Sons (1980)
- [21]: Dealy, J.M. and Wissbrun K.F. “Melt Rheology and its Role in Plastics Processing”, Van Nostrand Reinhold (1990), Chapman & Hall (1995)

- [22]: Macosko C.W. "Rheology – Principles, Measurements, and Applications", Wiley-VCH (1994)
- [23]: Malkin A.Y. "Rheology – Concepts, Methods, & Applications", ChemTec Publishing (2006)
- [24] : Université Médicale Virtuelle Francophone, Support de Cours.
- [25] : Jean Bost, "Matière plastique I chimie et application", 2eme édition, page 9.
- [26] : William D, Cullister Jr, "science et génie des matériaux", 5eme édition, modulo.
- [27] : Marc Cerrega et all; "Matériel industriel matériaux polymères". 2eme édition.
- [28] : Michel frontanille, Yves Gnanou, "chimie et physico chimie des polymères", 2eme et 3eme cycle école d'ingénieur.
- [29]: H. Peterlin, "Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene", Journal of materials science, 6(6), 1971b.
- [30]: Q.Fu, Y.Men et G. Strobl, "A molar mass induced transition in the yield properties of linear polyethylene, Polymer", 44(6), 2003.
- [31]: Julien BIEBER et Fabien KAUFFMANN; "info plastique, Méthode de laboratoire" ([http:// infoplastiques.blogspot.com](http://infoplastiques.blogspot.com)).
- [32]: M. Ishikawa et I. Narisawa, "Crazing in semi crystalline thermoplastics, Advance in polymer science",91/92, 1990.
- [33] :A GUIDOM ;Matériaux de construction
- [34] : Marc Cerrega et All. « Matériel Industriel matériaux polymères 3eme cycle école d'ingénieur .

# Liste des figures

## Chapitre 1 :

**Figure I.1 :** *Fluide (1) newtonien, (2) de Bingham,(3) rhéofluidifiant,(4) rhéoépaississants.*  
(Photographies tirées de [1])

**Figure I.2 :** *Fluide antithixotropes : (a) Au repos ; (b) Après une forte agitation.*  
(Photographies tirées de [1])

**Figure I.3 :** *Bulles d'air ascendantes dans un tube contenant différents fluides : (a) Huile newtonienne ; (b) Fluide de Boger ; (c) Solution de 6% de CMC ; (d) Solution de 3% de Polyox. (photographies tirées de [1])*

**Figure I.4 :** *Jet à nombre de Reynolds élevée: Eau (photo du haut) ; Solution aqueuse de 200 ppm d'oxyde de polyéthylène (photo du bas) (photographies tirées de [1])*

**Figure I.5 :** *Siphon ouvert réalisé avec une solution aqueuse de 0,75% de Polyox WSR 301. La séquence montre le développement du siphon à partir du versement initial hors du bécher.*  
(Photographies tirées de [1])

**Figure I.6 :** *Détente élastique (photographies tirées de [1])*

**Figure I.7 :** *Effet Weissenberg (photographie tirée de [1]).*

**Figure I.8 :** *Instabilité de la remontée du liquide (Photographie tirée de [1] )*

**Figure I.9:** *Gonflement à l'extrusion pour une solution aqueuse de 2% de polyacrylamide (photographie tirée de [1])*

**Figure I.10 :** *Gonflement retardé à l'extrusion pour une solution aqueuse de 5% de polyacrylamide lorsque le nombre de Reynolds augmente, montrant la compétition entre élasticité et inertie (photographies tirée de [1]).*

**Figure I.11 :** *Lois de comportement rhéologique usuelles [11]*

**Figure I.12:** *Relation entre le gradient de vitesse et la contrainte pour différents types de fluide.*

**Figure I.13 :** *Schéma de principe du comportement d'un fluide à seuil thixotrope (figure extraite de Mahaut [16] )*

**Figure I.14 :** *Protocole expérimental de la mise en évidence du caractère thixotrope du ketchup.*

**Figure I.15 :** *évolution de la viscosité avec la température (cas du ketchup)*

**Figure I.16:** *géométrie plan-plan*

**Figure I.17:** *Géométrie cône-plan*

## Liste des figures

**Figure I.18:** *Géométrie Couette à cylindres coaxiaux*

**Figure I. 19 :** *Rhéomètre à cylindre de type cone/plan*

**Figure I.20:**.....

**Figure I.21 :** *Rhéomètre rotatif de couette, plan /plan et cône /plan*

**Figure I.22 :** *Rhéomètre capillaire*

Chapitre II :

**Figure II.1:** *Représentation schématique d'un monomère (éthylène en blanc, acide acrylique en orange, maléique en jaune).*

**Figure II.2 :** *Représentation schématique de la polymérisation radicalaire d'un copolymère d'acide acrylique (billes oranges) et méthacrylique (billes jaunes).*

**Figure II.3:** *principe de polycondensation*

**Figure II.4 :** *Variation du volume spécifique en fonction de la température pour des polymères amorphes, partiellement cristallin et cristallin*

**Figure II.5 :** *Variation du module de cisaillement en fonction de la température pour un polymère amorphe.*

**Figure II.6 :** *Distribution des masses moléculaires d'un polymère poly-dispersé*

**Figure II.7 :** *polymères linéaires*

*(a: homopolymère, b: copolymère statistique, c: copolymère alterné, d: copolymère séquencé)*

**Figure II.8 :** *Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b)*

**Figure II.9 :** *polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes.*

**Figure II.10 :** *Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé*

**Figure II.11 :** *acide acrylique (a), acide méthacrylique (b) et méthacrylate de méthyle (c)*

**Figure II.12 :** *Représentation chimique d'un homopolymère*

**Figure II.13:** *Différentes structures d'un copolymère*

**Figure II.14 :** *Représentation chimique d'un thermoplastique*

**Figure II.15 :** *Structure thermodurcissable*

Chapitre III

**Figure III.1 :** *Photographie illustrant la résine époxy*

**Figure III.2 :** *illustration du Rhéomètre Haake rhéostress 1*

**Figure III.3 :** *Représentation des disques inférieur et supérieur*

## *Liste des figures*

**Figure III.4 :** *Rhéogramme de la résine époxyde à  $T= 20^{\circ} c$*

**Figure III.5 :** *Comportement de la résine époxyde à  $T= 30^{\circ} c$*

**Figure III.6 :** *Rhéogramme de la résine époxyde à  $T= 40^{\circ} C$*

**Figure III.7 :** *Représentation du comportement de la résine époxyde à  $T= 50^{\circ} c$*

**Figure III.8 :** *Comportement de la résine époxyde à  $T= 60^{\circ} C$*

**Figure III.9 :** *Rhéogramme de la résine époxyde à  $T= 70^{\circ} C$*

**Figure III.10 :** *Représentation du comporte de la résine époxyde à  $T=80^{\circ} C$*

# *Liste des Tableaux*

## *Chapitre1*

**Tableau I.1 :** *Tableau démonstratif des qualités et défauts des polymères*

## *Chapitre2*

**Tableau II.1 :** *Valeurs caractéristiques de viscosités dynamiques et cinématiques à 20°C et 1 bar.*

**Tableau II.2:** *l'influence de la géométrie du dispositif sur la mesure*

## *Chapitre3*

**Tableau III.1 :**

**Tableau III.2 :**

## NOTATION ET SYMBOLES

$Re$  : Nombre de Reynolds

$A$  : Temps caractéristique de réarrangement

$T$  : Variation de contrainte appliquée

$De$  : Nombre de Deborah

$\eta$  : Coefficient de viscosité

$\dot{\gamma}$  : Taux de cisaillement

$\tau$  : Contrainte de cisaillement

$\tau_0$  : Contrainte seuil

$\underline{V}$  : Champ des vitesses

$r$  : Rayon du cylindre

$\omega$  : vitesse de rotation du disque

$H$  : Hauteur

$Z$  : Nombre de tours

$d$  : Tenseur du taux de déformation

$C$  : Couple appliqué

$H(r)$  : Epaisseur locale

$\alpha$  : Angle entre les deux plans

$R_e$  : Rayon externe du cylindre

$R_i$  : Rayon interne du cylindre

$M$  : Masse molaire

$n$  : Nombre de molécules par unité de volume

$G'(\omega)$  : Le module élastique

$G''(\omega)$  : Le module visqueux

# *Introduction Générale*

La rhéologie associée à l'étude des fluides complexes est omniprésente couramment dans les milieux industrielles tels que l'industrie des polymères, des peintures, pharmaceutiques, agroalimentaire, etc.

La caractérisation rhéologique permet une meilleure transformation et la mise en forme de tels matériaux. Ainsi, il est important de déterminer les différents rhéogrammes en termes de contraintes de cisaillement et de viscosité en fonction de taux de cisaillement à différentes températures. Ainsi, dans le cadre de notre projet de fin d'études, on s'intéresse à la caractérisation rhéologique d'une résine époxy largement utilisée dans l'industrie Algérienne où sa manipulation présente quelques problèmes dû à la mauvaise connaissance des aspects rhéologiques.

L'étude concerne la détermination l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction de du taux de cisaillement à différentes températures (les rhéogrammes). Puis, déterminer les viscosités y afférentes en fonction des taux de cisaillement à différentes températures. De plus, on se proposera de déterminer le comportement rhéologique de la résine ainsi que les lois de comportement associées.

Ce travail, la caractérisation rhéologique apportera des réponses susceptibles d'aider les utilisateurs de cette résine.

**I. Introduction à la rhéologie :**

« Etymologiquement, la rhéologie est une discipline qui traite de l'écoulement, des déformations des matériaux sous l'action des contraintes. ». [1]

La rhéologie, mot inventé par Bingham en 1929 à partir du verbe grec « *rheo* » couler et de « *logos* » étude, qui est l'étude des écoulements et des déformations. Devant l'impuissance de la théorie de l'élasticité et de la mécanique des fluides (théories élaborées au 19<sup>e</sup> siècle) à décrire et à expliquer les propriétés de matériaux aux comportements mal définis et intermédiaires entre celui du solide élastique parfait (ou les contraintes sont proportionnelles aux déformations) et celui du fluide newtonien (ou les contraintes sont proportionnelles aux vitesses de déformation), il est apparu nécessaire d'élaborer cette nouvelle discipline. Les études expérimentales s'attachent à mesurer les propriétés de l'écoulement des matériaux tandis que les approches théoriques cherchent les équations constitutives reliant contraintes et déformations. [2]

Elle a pour objectif de définir les lois de comportement reliant la réponse mécanique du matériau aux conditions de sollicitation. Pour rendre possible la détermination des courbes d'écoulement, des mesures sont effectuées dans des cellules d'écoulement de géométrie simple (cône plan, plan-plan ou Couette, pour ne parler que du cisaillement). Remonter à la loi de comportement  $\sigma = f(\dot{\gamma})$  du matériau implique donc la mesure de la contrainte (via le couple) en fonction du taux de cisaillement appliqué par exemple.

Ces deux grandeurs sont des grandeurs globales. Cette analyse implique que le champ de vitesses est connu et vérifie certaines hypothèses :

- régime stationnaire,
- écoulement homogène et laminaire,
- pas de glissement aux parois,
- condition sur la géométrie d'écoulement pour connaître le taux de cisaillement (angle petit dans le cas d'une géométrie cône-plan).

Cette approche purement mécanicienne présente deux défauts majeurs. Tout d'abord, les hypothèses ci-dessus (notamment l'homogénéité) peuvent ne pas être vérifiées, ce que l'on ne peut pas savoir à partir de la mesure brute seule. Par ailleurs, on fait ici abstraction des spécificités du matériau : sa structure n'est pas considérée et il est impossible d'établir un lien entre propriétés rhéométriques et Structure. [3]

## **II. Définitions**

### **II.1. La Rhéologie**

La rhéologie est la branche de la mécanique qui étudie les rapports entre la viscosité, la plasticité et l'élasticité de la matière, ainsi que le comportement de celle-ci sous l'influence des pressions. [4]

La rhéologie est la science qui étudie les déformations et l'écoulement de la matière. Elle a pour objet d'analyser les comportements mécaniques des substances et d'établir leurs lois de comportement. [5]

La rhéologie englobe de nombreuses disciplines fondamentales telles que la résistance des matériaux, la mécanique des fluides, la plasticité, ...etc.

Il est possible de classer les matériaux en fonction de leur comportement :

- il existe des corps très déformables ou fluides qui prennent une déformation finie sous l'effet d'une pression hydrostatique, et un écoulement indéfini sous l'effet d'une contrainte de cisaillement même faible.
- il existe des corps peu déformables ou solides qui ont une déformation finie quelle que soit la nature de la contrainte, au moins jusqu'à un certain seuil de contrainte ;
- il existe des matériaux (les plus courants) qui sont compris entre ces deux extrêmes (les matériaux à comportement élastique, plastique, visqueux, viscoplastique,...)

### **II.2. Paramètres rhéologique**

#### **II.2.1 La viscosité[4]**

Propriété de résistance à l'écoulement uniforme et sans turbulence (Mode d'écoulement d'un fluide dans lequel se superpose au mouvement moyen un mouvement d'agitation aléatoire ,dans un écoulement turbulent, la vitesse à un instant donné peut varier, de façon importante et imprévisible, pour des points rapprochés) se produisant dans la masse d'une matière. Elle est exprimée par un coefficient représentant la contrainte de cisaillement nécessaire pour produire un gradient de vitesse d'écoulement d'une unité dans la matière.

La simple observation de l'écoulement d'un fluide tel que l'eau ou l'air met en évidence sa plus ou moins grande propension à évoluer d'un mouvement d'ensemble plutôt que par parcelles autonomes : on dit qu'il présente alors une plus ou moins grande viscosité. À travers

ce terme évocateur, ce sont donc des propriétés cinématiques (liées au déplacement du fluide) et des propriétés physiques (liées à la nature du fluide) que l'on fait intervenir en commun pour décrire un des aspects du comportement d'un fluide en mouvement relatif. [1]

En physique, pour tenir compte de l'effet de la viscosité d'un mouvement fluide en général, et de celui de la viscosité d'un courant dans l'atmosphère en particulier, on adjoint aux forces externes agissant sur le déplacement du fluide son poids, diverses forces d'inertie..., une force analogue à un frottement; celle-ci, en chaque point du fluide en mouvement, est d'autant plus intense que la viscosité y est plus importante. L'intensité de cette force fait intervenir un "coefficient de viscosité" qui exprime la viscosité du fluide et qui est considéré comme représentatif des conditions d'écoulement de celui-ci. La connaissance de ce coefficient, jointe à celle de l'ordre de grandeur de la dimension et de la vitesse du courant fluide, permettent alors d'estimer un nombre sans dimension noté **Re** et appelé le nombre de **Reynolds** [du nom de l'ingénieur anglais Osborne Reynolds (1842-1912)], dont la valeur détermine si le fluide gardera la cohésion d'un écoulement laminaire ou subira la parcellisation d'un écoulement turbulent.

## II.2.2 Seuil d'écoulement

De nombreux produits tels que gels, crèmes, pâtes, présentent une structure propre leur permettant de résister à l'écoulement. Passé ce seuil, les produits se déstructurent et commencent à s'écouler. Cette force minimale, appelée seuil d'écoulement, est un facteur important dans un grand nombre de procédés industriels : pompage, pulvérisation, application, coulure... [4]

## II.2.3. Plasticité

Tendance d'une matière à rester déformée après réduction de la contrainte déformante à une valeur inférieure ou égale à celle de son seuil d'écoulement. Les polymères thermoplastiques présentent presque tous une plasticité importante. En effet, lorsque l'on applique une contrainte donnée sur une éprouvette thermoplastique non armée, on constate qu'il se produit un allongement initial (évoluant le plus souvent quasiment linéairement avec la contrainte de manière réversible, sous réserve que le niveau de chargement ne soit pas trop élevé), puis un allongement fonction du temps résultant du fluage de la matière. Cet allongement est lui quasi-linéaire dans le temps et non réversible.

Les matériaux composites, en fonction de leur échantillonnage et de la nature de la résine, présentent un état très faiblement plastique. Il conviendrait plutôt de parler d'évolution d'endommagement ou de fluage initial plutôt que d'état plastique. Les métaux comme les aciers doux, par exemple, présentent une phase plastique qui intervient après la phase élastique. Cette phase est non linéaire et irréversible.

## **II.2.4. Élasticité**

Propriété physique d'un corps de reprendre sa forme initiale après suppression de la sollicitation. Le corps est parfaitement élastique s'il retrouve complètement sa forme originale après suppression de la charge. Il est partiellement élastique si la déformation produite par les forces externes ne disparaît pas complètement lorsque celles-ci sont annulées. L'expérience montre que, si l'on ne dépasse pas une limite de déformation et donc une contrainte donnée (appelée limite élastique), les matériaux tels que l'acier et les alliages métalliques en général peuvent être considérés comme parfaitement élastiques.

En ce qui concerne les matériaux composites à matrice polymère, on peut les considérer, dans une première approximation, comme parfaitement élastiques, mais dans la réalité, certains phénomènes de relaxation et de fluage apparaissent (surtout dans le cas de drapage suivant plusieurs directions, ce qui est le plus souvent le cas).

## **III. Différents comportements rhéologique**

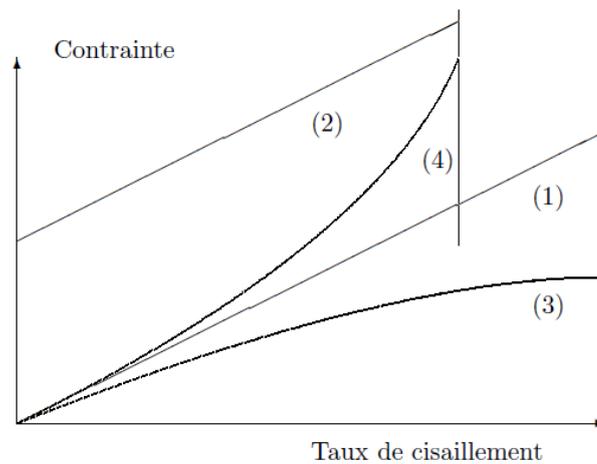
### **III.1 Comportements non linéaires**

Un des comportements pratiques les plus intéressants des fluides non-newtoniens est leur relation non linéaire entre contrainte et vitesse de déformation. La structure interne du fluide est complexe et peut être influencée par l'écoulement. [2]

Certains fluides ne s'écoulent qu'à partir d'une certaine contrainte seuil (liquide plastique de Bingham, comme sur la figure 1). Cette propriété est particulièrement utile pour le transport de particules en empêchant la sédimentation (boues de forage) et se rencontre dans la vie pratique dans les pâtes dentifrices, le ketchup, la graisse et les peintures non-coulantes.

La plupart des fluides sont rhéofluidifiants : suspensions diluées de particules solides, suspensions de vésicules déformables (comme le sang), encres, peintures, solutions diluées de polymères, polymères liquides (acétate de cellulose), pâte à papier (voir la figure 1). Leur viscosité effective diminue lorsqu'on augmente la contrainte. Cet effet est dû en général à une

brisure de la structure interne par l'écoulement. Quelques fluides sont rhéoépaississants comme les suspensions concentrées ou encore le sable mouillé (voir encore la figure 1).



**Figure II.1 :** *Fluide (1) newtonien, (2) de Bingham, (3) rhéofluidifiant, (4) rhéoépaississants.*  
(Photographies tirées de [1])

### **III.2. Fluides non newtoniens dépendants du temps**

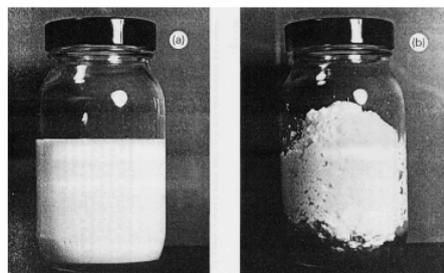
Les fluides *thixotropes* ont une viscosité qui diminue avec le temps quand on leur applique une contrainte constante à condition que le phénomène soit réversible. Après suppression de cette contrainte, on ne retrouve la viscosité initiale qu'après un certain temps. Les solutions concentrées de polymères et les suspensions en sont des exemples. De nombreux corps sont à la fois thixotropes, rhéofluidifiants et à seuil. La relation entre thixotropie et propriétés rhéofluidifiantes dépend du rapport entre les temps caractéristiques de réarrangement  $A$  de la structure interne du fluide et de variation de la contrainte appliquée  $T$ . Le rapport  $A/T$  est appelé nombre de Deborah  $De$ . Lorsque  $De \ll 1$ , le fluide a le temps de se réarranger lorsqu'on fait varier la contrainte. Pour un fluide rhéofluidifiant, la viscosité apparente diminue avec  $D$  mais la valeur obtenue est indépendante de la durée de la mesure  $T$ . Si on enchaîne des charges (augmentation de la vitesse ou de la contrainte) et des décharges (diminution), la relation  $\tau=f(D)$  est toujours la même. Pour  $De \gg 1$ , les propriétés rhéologiques évoluent au cours du temps au fur et à mesure du changement de structure du fluide. Lorsqu'on décrit une suite de charges et de décharges, on observe un effet d'hystérésis caractéristique de la thixotropie. Les fluides thixotropes ont de nombreuses applications pratiques comme les peintures et les boues.

La *viscoélasticité* correspond à un comportement intermédiaire entre celui d'un solide et celui d'un liquide. Un exemple est fourni par les boules de certaines pâtes silicone qui rebondissent

élastiquement sur le sol comme des solides mais s'étalent comme des liquides lorsqu'elles sont posées suffisamment longtemps sur un plan.

Produits	Viscosité dynamique en Pa .s	Viscosité cinématique ( $m^2/s$ )
H <sub>2</sub>	$8,9.10^{-6}$	$105.10^{-6}$
air	$18,5.10^{-6}$	$15,6.10^{-6}$
hexane	$0,3. 10^{-3}$	$0,46.10^{-6}$
benzène	$0,652.10^{-3}$	$0,741.10^{-6}$
eau	$1,005.10^{-3}$	$1,007.10^{-6}$
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	$1182.10^{-6}$
gels /crèmes	1 à 100	
vernis /peintures	10 à 1000	
résines/goudron/bitume	100 à 100 000	
glace à 0°C	$10^{13}$	
granit	$10^{20}$	

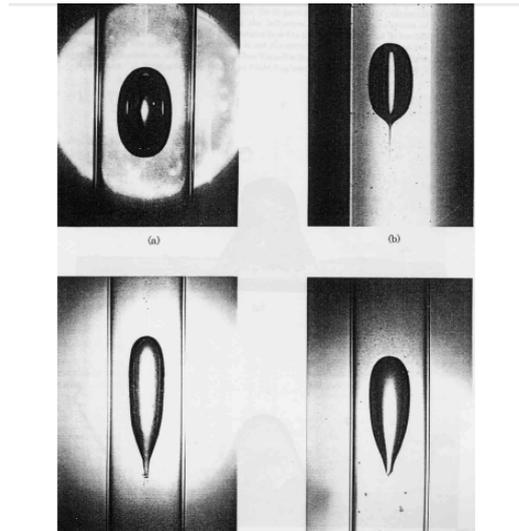
**Tableau II.1 :** Valeurs caractéristiques de viscosités dynamiques et cinématiques à 20°C et 1 bar. [1]



**Figure II.2 :** Fluide antithixotropes : (a) Au repos ; (b) Après une forte agitation. (Photographies tirées de [6])

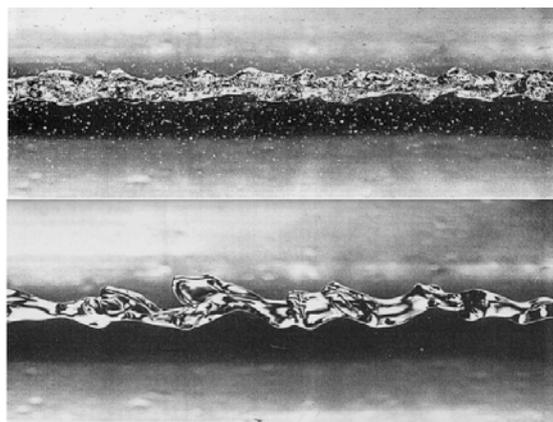
### III.3 Resistance à l'étirement

La résistance bien plus forte à un étirement du fluide que celle à laquelle on s'attendrait venant d'une viscosité de cisaillement est attribuée à une viscosité élongationnelle très grande bien qu'elle soit peut-être due, en fait, à un effet élastique. Cet effet rend les bulles d'air pointues à l'arrière lorsqu'elles montent dans un shampoing : la pointe convertit l'écoulement élongationnelle en écoulement de cisaillement (voir la figure 3). [2]



**Figure II.3 :** Bulles d'air ascendantes dans un tube contenant différents fluides : (a) Huile newtonienne ; (b) Fluide de Boger ; (c) Solution de 6% de CMC ; (d) Solution de 3% de Polyox. (Photographies tirées de [1])

Ce phénomène réduit la pulvérisation de fines gouttes hors des jets avec les applications qui en découlent : maintenir les jets plus concentrés dans les lances à incendie et réduire la tendance à faire une brume explosive pour le fuel des avions (voir la figure 4). Cela aussi explique la réduction de la traînée dans les écoulements turbulents résultant de l'addition d'une très faible quantité d'un polymère de très grande masse moléculaire au fluide en écoulement.



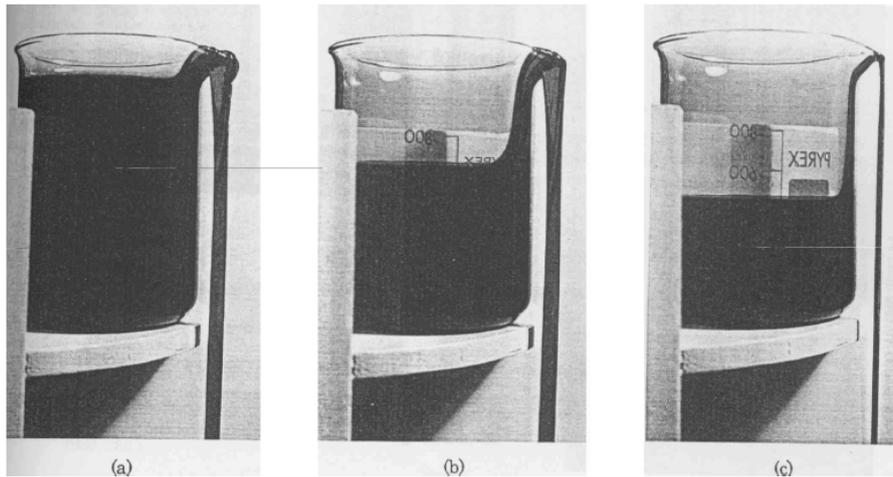
**Figure II.4 :** Jet à nombre de Reynolds élevée: Eau (photo du haut) ; Solution aqueuse de 200 ppm d'oxyde de polyéthylène (photo du bas) (photographies tirées de [6])

### III.4 Effets élastiques

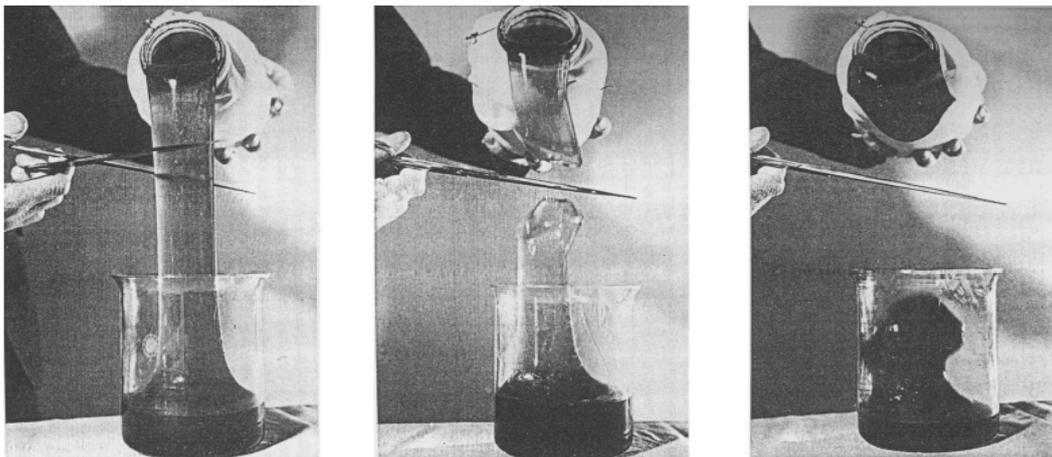
On trouve de nombreux fluides élastiques dans l'industrie alimentaire. Une démonstration des effets élastiques dans les liquides est l'expérience du siphon ouvert dans

laquelle on peut siphonner un liquide élastique d'un b cher à un autre sans utiliser un tuyau (voir la figure 5). Cela est dû à une forte viscosité élongationnelle qui induit une contrainte très forte au niveau du bec du b cher qui tire le fluide. Une autre expérience est celle de la détente élastique (voir la figure 6).

Un matériau, que l'on verse d'un récipient, peut être coupé à l'aide de ciseaux et remonte dans le récipient.



**Figure II.5 :** *Siphon ouvert réalisé avec une solution aqueuse de 0,75% de Polyox WSR 301. La séquence montre le développement du siphon à partir du versement initial hors du b cher. (Photographies tirées de [6])*



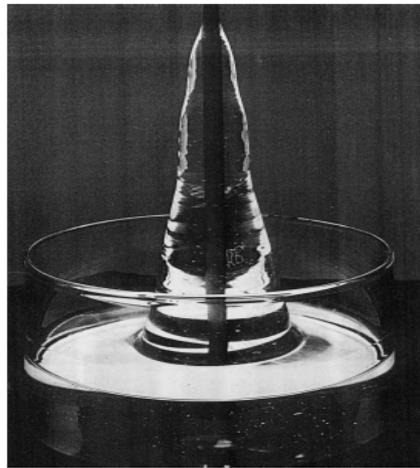
**Figure II.6 :** *Détente élastique (photographies tirées de [6])*

### **III.5 Contraintes normales**

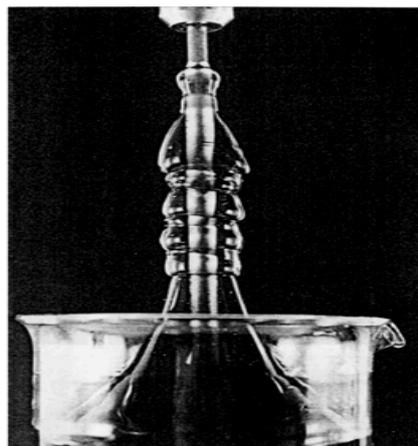
Sous l'effet d'un cisaillement simple, l'élasticité des liquides se manifeste par l'apparition de contraintes normales : il peut y avoir une tension le long des lignes de courant

et une pression perpendiculaire à celles-ci. Une démonstration spectaculaire de ce phénomène est l'effet Weissenberg (voir les figures 7 et 8). Le fluide élastique remonte le long de l'axe d'un batteur rotatif alors qu'il y a creusement de la surface libre dans le cas d'un fluide newtonien à cause des forces centrifuges.

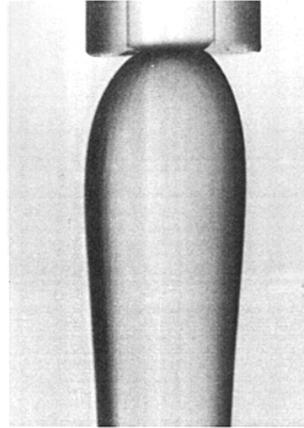
Cela est dû à une tension le long des lignes de courant qui augmente lorsqu'on se rapproche du batteur et qui provoque la remontée du fluide le long de l'axe. Une autre expérience frappante de ce phénomène est celle du *gonflement à l'extrusion* d'un tube (voir les figures 9 et 10). A la sortie de l'orifice du tube, la tension le long des lignes de courant se relâche en se contractant dans la direction longitudinale, ce qui résulte en une expansion latérale du liquide à cause de son incompressibilité.



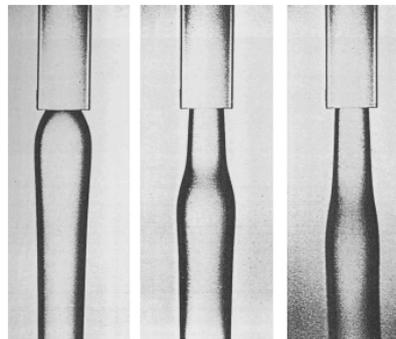
**Figure II.7 :** *Effet Weissenberg (photographie tirée de [6]).*



**Figure II.8 :** *Instabilité de la remontée du liquide (Photographie tirée de [1] )*



**Figure II.9:** *Gonflement à l'extrusion pour une solution aqueuse de 2% de polyacrylamide (photographie tirée de [6])*



**Figure II.10 :** *Gonflement retardé à l'extrusion pour une solution aqueuse de 5% de polyacrylamide lorsque le nombre de Reynolds augmente, montrant la compétition entre élasticité et inertie (photographies tirée de [6]).*

#### **IV. Loi de comportement**

Le comportement rhéologique des fluides peut être décrit par plusieurs modèles. Ces modèles décrivent les comportements des fluides complexes à l'aide des fonctions  $\tau(\dot{\gamma})$  ou  $\dot{\gamma}(\tau)$  permettant de définir la viscosité non Newtonienne sous la forme:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau(\dot{\gamma})}{\dot{\gamma}} \text{ ou } \eta(\tau) = \frac{\dot{\gamma}(\tau)}{\tau} \quad (\text{II.1})$$

"Il est important de supposer que tout comportement rhéologique n'est stationnaire qu'à l'échelle macroscopique puisqu'il résulte d'un équilibre dynamique entre au moins deux processus antagonistes. L'un est responsable de la formation des structures, l'autre de leur rupture. Il en est de même pour le cas d'agrégation-désagrégation ou de floculation-défloculation dans le cas des dispersions des particules, et même d'orientation-désorientation dans le cas des suspensions de fibres ou des systèmes macromoléculaires" [7].

Les modèles les plus couramment utilisés sont :

**1. Modèles sans contrainte seuil :**

❖ **Oswald-de-Waele (1925)** : c'est une loi de puissance, décrite par les relations :

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \quad \text{Ou } k \text{ représente la consistance du fluide et } n \text{ l'indice de fluidification.}$$

Cette loi décrit le cas des fluides a comportement indépendant du temps, qui peuvent présenter un comportement rhéofluidifiant ou rhéoépaississants.

Lorsque  $n < 1$  (rhéofluidification)  $\eta$  décroît quand  $\dot{\gamma}$  croît. Dans le cas contraire quand,  $n > 1$  (Rheoepaississement),  $\eta$  croît avec  $\dot{\gamma}$ . Pour  $n=1$ , on retrouve le fluide Newtonien

❖ **Modèle de Cross (1965) [8]** : Ce modèle, comme celui de Carreau-Yassuda [9], Tient compte des limites du comportement rhéologique [10] [9]. Aux faibles contraintes de cisaillement, on observe généralement un comportement Newtonien, avec un plateau de viscosité appelée viscosité à cisaillement nul et désignée par «  $\eta_0$  » (Pa.s). Aux cisaillements élevés, un deuxième plateau apparait et la viscosité est appelé viscosite a cisaillement infini désignée par «  $\eta_\infty$  » (Pa.s).

Le modèle de Cross s'écrit :

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (\lambda\dot{\gamma})^n} \quad \dots\dots\dots(\text{II.2})$$

Ou  $\lambda$  et  $n$  sont des constantes;  $\lambda$  est un temps caractéristique de relaxation.  $\eta_0$  et  $\eta_\infty$  Sont les viscosités respectives à cisaillement nul et infini.

**2. Modèles avec contrainte seuil**

Les fluides a seuil sont des matériaux qui se comportent comme un solide si la contrainte appliquée est inférieure a la contrainte seuil (  $\tau_0$ ). Au delà de cette contrainte seuil, ils commencent a s'écouler.

❖ **Modèle de Herschel-Bulkley (1926)**: il est décrit par la loi:

$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n \quad \dots\dots\dots(\text{II.3})$$

Ou  $k$  est la consistance du fluide et  $n$  l'indice d'écoulement. Si  $n < 1$  le fluide est rhéofluidifiant et si  $n > 1$  le fluide est rhéoépaississants

❖ **Modèle de Bingham (1922)**: La représentation la plus simple d'un fluide a seuil est le (Modèle de Bingham)

$$\tau = \tau_0 + \eta_{pl}\dot{\gamma} \quad \dots\dots\dots(\text{II.4})$$

Ou  $\eta_{pl}$  est la viscosité plastique.

La figure 1.2, représente les rhéogrammes (courbes  $\tau$  en fonction  $\dot{\gamma}$ ) pour les différents comportements usuels décrits ci-dessus.

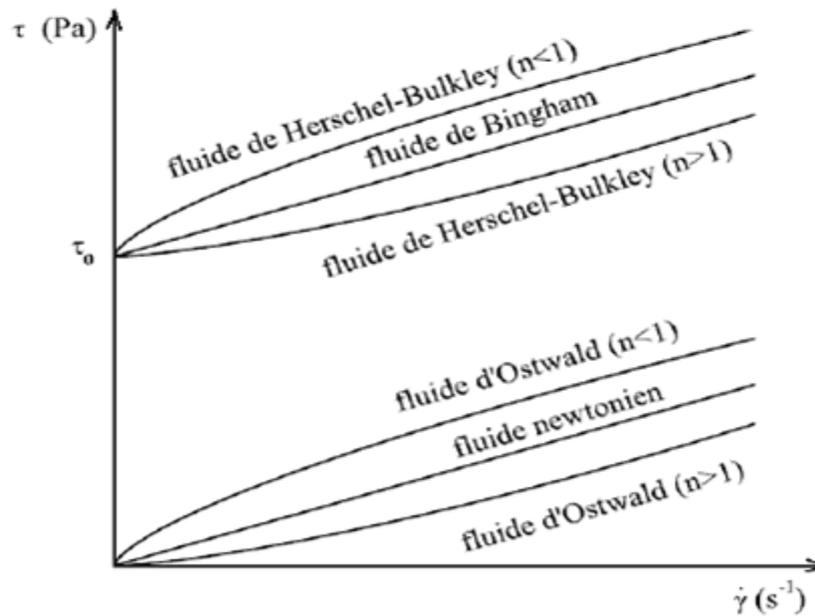


Figure II.11 : Lois de comportement rhéologique usuelles [11]

### V.3.Fluides à seuil thixotropes

De nombreux matériaux ont des propriétés rhéologiques (module élastique, viscosité apparente et seuil de contrainte) qui dépendent du temps et de l’histoire de l’écoulement: il s’agit de la thixotropie (travaux de Barnes). [12]

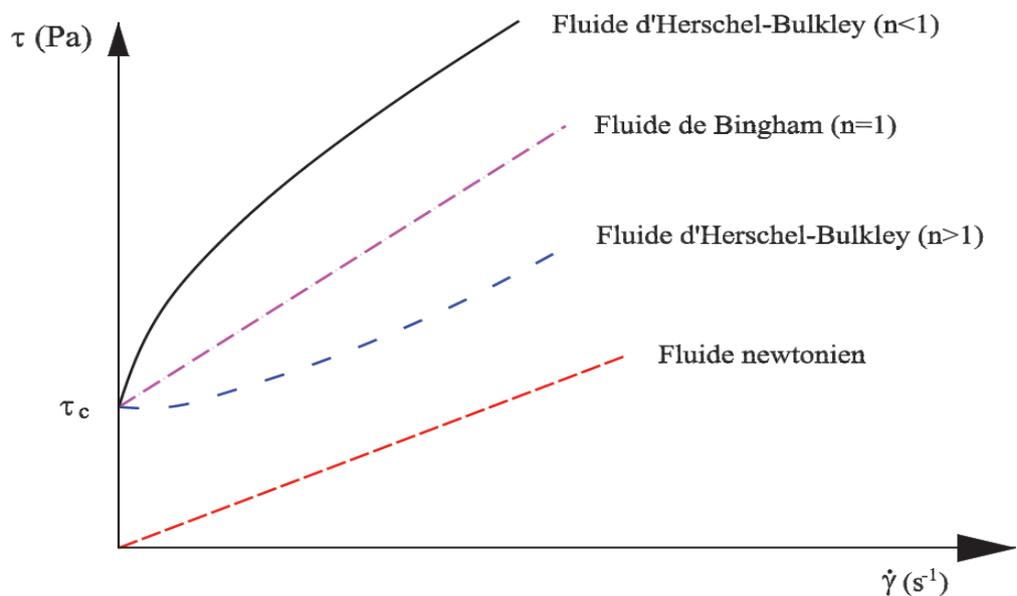


Figure II.12: Relation entre le gradient de vitesse et la contrainte pour différents types de fluide.

Ce phénomène peut se retrouver dans une large gamme de matériaux, non seulement dans des processus industriels (béton (Assaad et al.) [13], pâte de ciment, peinture, certains dentifrices (Coussot) [14] mais aussi naturels (boues (Ancey et Jorrot)).

On peut observer une augmentation du module élastique en fonction du temps de repos lorsque le matériau est soumis à une contrainte faible qui est inférieure au seuil de contrainte. Au contraire, lorsque le matériau est soumis à une contrainte supérieure à son seuil de contrainte, le matériau s'écoule et l'on observe une augmentation de la viscosité apparente. Dans un état initial solide, la viscosité diminue tandis que dans un état liquide, sa viscosité augmente et atteint un état stationnaire.

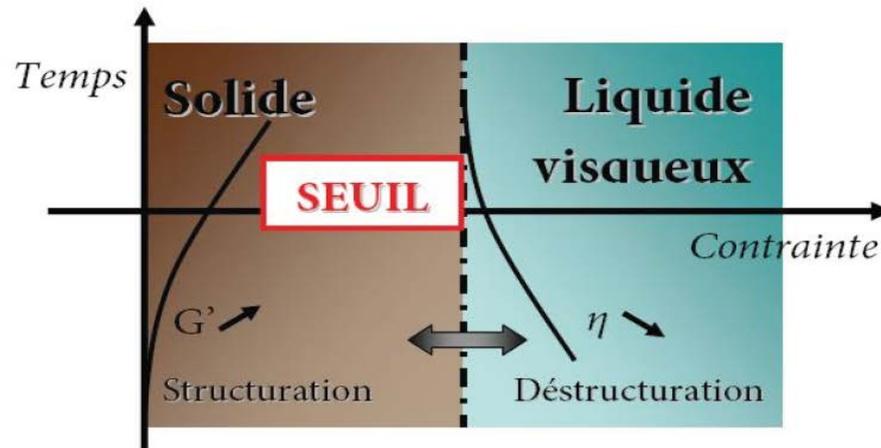
Celui-ci est une compétition entre phénomènes de structuration au repos et de déstructuration due à l'écoulement. Enfin, après un temps de repos, on observe une augmentation de la contrainte qui met le matériau en écoulement soit une augmentation du seuil de contrainte (Coussot).

Parmi les définitions synthétiques de la thixotropie qui ont été proposées dans la littérature, on trouve une définition fondée sur les aspects macroscopiques de ce phénomène dans le dictionnaire du Groupe Français de Rhéologie :

«Il y a thixotropie si : [15]

1. Après un long repos, la vitesse de cisaillement (ou la contrainte) étant brusquement appliquée puis maintenue fixe, la viscosité apparente est fonction décroissante de la durée d'écoulement

2. Le corps retrouve son état initial après un repos assez long». On trouve également des définitions de la thixotropie fondées sur ses aspects microscopiques: la thixotropie peut ainsi être définie comme une « déstructuration réversible de la structure particulaire sous cisaillement, la structure formée au repos étant souvent (mais non nécessairement) associée à un seuil d'écoulement » (Mujumdar et al.). Cette description est complémentaire de celle du Groupe Français de Rhéologie puisque les évolutions temporelles de viscosité apparente sont effectivement la signature d'évolutions de la structure interne. Le schéma de principe de la thixotropie est représenté sur la Fig. 13



**Figure II.13 :** Schéma de principe du comportement d'un fluide à seuil thixotrope [16]

Selon l'état au repos ou en écoulement, il y a deux possibilités de comportement du matériau thixotrope pour une contrainte appliquée donnée :

- Si la contrainte appliquée est plus petite que le seuil de contrainte, le matériau est au repos, son module élastique et sa contrainte seuil de mise en écoulement augmentent au cours du temps.
- Si la contrainte seuil est plus petite que la contrainte appliquée, pour un matériau solide, la viscosité diminue avant d'atteindre un état d'écoulement stationnaire tandis que pour un matériau fluide, la viscosité augmente et atteint un état stationnaire.

### **Cas de fluide thixotrope le ketchup** [17]

Le ketchup est un fluide thixotrope. N'avez-vous jamais remarqué qu'après avoir fortement secoué une bouteille de ketchup, celui-ci qui ne semblait pas vouloir rejoindre votre assiette tombait violemment dans celle-ci. Au repos, le ketchup est épais et devient fluide dès qu'on le secoue. On observe une évolution similaire de la viscosité du ketchup lorsque l'on chauffe celui-ci. Le but de cette partie est de fournir quelques informations (du type protocole de travaux pratiques) afin de permettre la mise en évidence de caractère thixotrope du ketchup. Pour cela, nous allons étudier l'influence de la température sur le temps de chute d'un poids dans du ketchup.

Munissez-vous d'un récipient transparent et résistant à la chaleur (type pyrex), d'un trépied, d'un poids, d'un thermomètre, d'un chronomètre et d'un miroir. Ce dernier va vous permettre de repérer facilement le moment où le poids atteint le fond du récipient. Un exemple de montage expérimental est donné dans la figure ci-dessous.

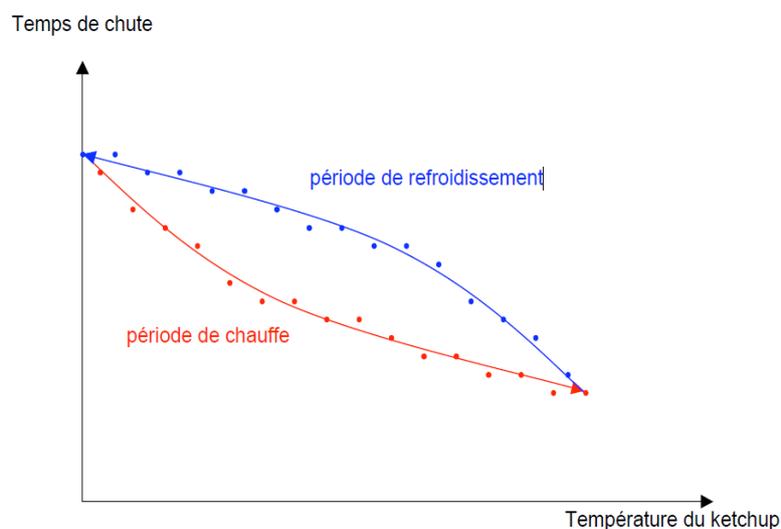


**Figure II.14 :** Protocole expérimental de la mise en évidence du caractère thixotrope du ketchup.

Placez un poids à la surface du ketchup et laissez-le tomber. Chronométrez le temps qu'il lui faut pour atteindre le fond du récipient. Ensuite, mettez en chauffe le récipient et faites une mesure de chute du poids à intervalle de temps régulier en prenant bien soin de mélanger régulièrement le ketchup.

A une température maximale que vous définirez, arrêter la chauffe du récipient et faites à nouveau une série de mesures jusqu'à ce que le ketchup revienne à température ambiante.

Vous avez à votre disposition une série de points de mesure vous permettant de mettre en évidence le caractère thixotrope du ketchup. Pour visualiser cela, il suffit de tracer le graphe temps de chute du poids en fonction de la température. Voici l'allure de la courbe que vous allez obtenir :



**Figure II.15 :** évolution de la viscosité en fonction de la température (cas du ketchup)

Ce graphe met tout d'abord en avant que plus on chauffe le ketchup, moins il est visqueux (le temps de chute du poids diminue). De plus, lorsque l'on arrête la chauffe du récipient, le ketchup se refroidit progressivement et devient donc de plus en plus visqueux (le temps de chute du poids augmente) pour atteindre sa viscosité initiale.

C'est ce que l'on a appelé plus haut la mémoire à grande échelle du ketchup. On observe de plus une boucle d'hystérésis également caractéristique du caractère thixotrope du ketchup.

## **VI. Notion de rhéomètre**

### **VI.1. Définition de la rhéomètre**

En pratique, l'identification complète d'une loi tensorielle est très difficile (Ovarlez et al.), ce qui oblige à formuler des hypothèses sur le comportement du matériau étudié (isotropie, linéarité, nombre limité de variables d'état...). Dans le cadre défini par ces hypothèses, il convient alors d'identifier les coefficients ou relations entre variables d'état en procédant à des expériences les plus simples possibles. Cette mesure des caractéristiques des matériaux est l'objet de la rhéométrie. On cherche en général à imposer des chargements aux matériaux qui imposent des écoulements viscosimétriques (Coussot). [14]

De nombreuses techniques ont été développées et utilisées pour mesurer les propriétés rhéologiques d'un fluide. On présente ici les trois types de géométrie les plus utilisées dans la pratique.

### **VI.2. Différentes géométries :**

#### **VI.2.1 Géométrie plan-plan [14]**

Cette géométrie est composée de deux disques coaxiaux en rotation relative (Fig. 16). En général, le disque supérieur est mobile alors que le disque inférieur est fixe. Le principal avantage de cette géométrie est que la mise en place requiert une faible quantité de fluide à mesurer et un nettoyage aisé. De plus, on peut régler l'entrefer (espace entre les deux disques) de cette géométrie à l'épaisseur souhaitée. Cela permet donc de tester des matériaux contenant des particules de tailles diverses.

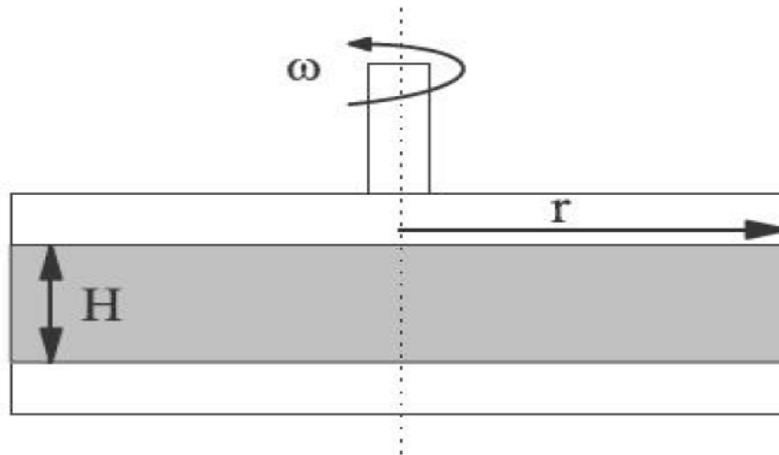


Figure II.16: géométrie plan-plan

Avec cette géométrie, on suppose que l'écoulement est quasi statique. Le champ de vitesse dans le fluide s'écrit :

$$\underline{V} = \omega \frac{r z}{H} \underline{e}_\theta \dots\dots\dots(\text{II.5})$$

On obtient alors le tenseur de taux de déformation :

$$\underline{d} = \frac{1}{2} \omega \frac{r}{H} (\underline{e}_\theta \otimes \underline{e}_z + \underline{e}_z \otimes \underline{e}_\theta) = \frac{1}{2} \dot{\gamma}(r) (\underline{e}_\theta \otimes \underline{e}_z + \underline{e}_z \otimes \underline{e}_\theta) \dots(\text{II.6})$$

Avec :

$$\dot{\gamma}(r) = \omega \frac{r}{H}$$

On voit ici que l'inconvénient de cette géométrie est un gradient de vitesse très hétérogène (nul au centre et maximal à la périphérie) dans l'échantillon.

Le couple appliquée au disque mobile s'écrit (Coussot) :

$$C = \int_0^R 2\pi r^2 \tau(\dot{\gamma}) dr = \frac{2\pi}{(\omega/H)^3} \int_0^{R\omega/H} \dot{\gamma}^2 \tau(\dot{\gamma}) d\dot{\gamma} \dots\dots\dots(\text{II.7})$$

La borne supérieure de la seconde intégrale est le gradient de vitesse à la périphérie

$(\dot{\gamma}_R = \omega \frac{R}{H})$ . En différentiant l'équation (1.16) par rapport à cette valeur, on obtient la contrainte de cisaillement au bord de la géométrie :

$$\tau(\dot{\gamma}_R) = \frac{3C}{2\pi R^3} + \frac{\dot{\gamma}_R}{2\pi R^3} \frac{dC}{d\dot{\gamma}_R} \dots\dots\dots(\text{II.8})$$

Où  $C$  désigne le couple,  $\omega$  la vitesse de rotation du disque mobile,  $R$  le rayon du disque.

**VI.2.2 Géométrie cône-plan**

Cette géométrie est constituée d'un plan et d'un cône tronqué coaxiaux en rotation relative (Fig. 1.5). Le plus souvent, le cône tronqué est mobile alors que le plan reste fixe. La vitesse locale d'un point du cône situé à une distance  $r$  de l'axe vaut.

En première approximation, le gradient de vitesse local vaut (Coussot [14]) :

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega r}{h(r)} = \frac{\omega}{\tan \alpha} \approx \frac{\omega}{\alpha} \dots\dots\dots(\text{II.9})$$

Avec  $h(r)$  désigne l'épaisseur locale,  $\alpha$  est l'angle du cône. L'avantage principal de cette géométrie est que le gradient de vitesse reste presque homogène tant que l'angle du cône reste faible (inférieur quelques degré environ). De plus, cette géométrie permet de tester de petits volumes de matériau avec une mise en place et un nettoyage aisés. Par contre, son inconvénient majeur est de ne permettre qu'uniquement des expériences avec des matériaux contenant des particules très fines compte tenu du faible entrefer (espace entre le plan et la troncature du cône). En effet, la présence de particules grossières pouvait conduire à un blocage de l'écoulement à ce niveau. La surface libre, relativement grande par rapport au volume testé, favorise le phénomène d'évaporation. [14]

Dans cette configuration, les effets d'inertie sont négligés et l'angle est supposé petit. Comme le gradient de vitesse, la contrainte est considéré comme homogène à l'intérieur du volume cisailé. On peut écrire directement la relation entre cette contrainte  $\tau$  et le couple total appliqué sur l'axe  $C$  (Coussot[14]) :

$$\tau = \frac{3C}{2\pi r^3} \dots\dots\dots(\text{II.10})$$

où  $r$  est le rayon du cône. Dans ce cadre d'hypothèses, on constate qu'il est possible de directement identifier la loi de comportement à partir de la mesure de  $C$ .

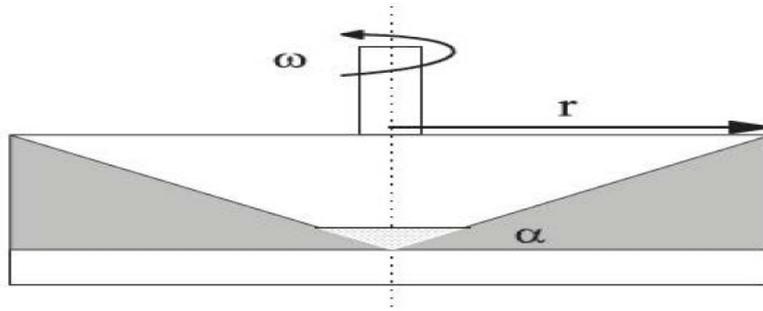


Figure II.17: Géométrie cône-plan

Cette géométrie dite géométrie de Couette, est constituée de deux cylindres coaxiaux en rotation l'un par rapport à l'autre (Fig. 17). Le matériau est cisailé dans l'intervalle compris entre les deux cylindres, ce qui rend sa mise en place un peu moins aisée que pour les autres géométries, ainsi que son nettoyage. Son avantage principal réside dans la possibilité d'étudier des matériaux très fluides, ne pouvant pas rester au sein des géométries planes au cours des essais. Nous allons nous intéresser au cas newtonien en premier lieu puis au cas général.

**VI.2.3 Géométrie à cylindres coaxiaux**

**V.2.3.1.L'écoulement Couette dans le cas général**

On cherche la vitesse du fluide sous la forme :

$$\underline{V} = v(r)\underline{e}_\theta = r\omega(r)\underline{e}_\theta \quad \text{avec } \omega(R_i) = \Omega_i \quad \text{et } \omega(R_e) = 0 \quad \dots(\text{II.11})$$

et le champ de contraintes sous la forme :

$$\underline{\sigma} = -\tau(r)(\underline{e}_r \otimes \underline{e}_\theta + \underline{e}_\theta \otimes \underline{e}_r) - p\delta \quad \text{avec } \tau(r) = \frac{C}{2\pi r^2 h}$$

On vérifie que l'on a bien  $\text{div}\underline{\sigma} = \underline{0}$ . Le taux de déformation s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \underline{d} &= \frac{1}{2}r\omega'(r)(\underline{e}_r \otimes \underline{e}_\theta + \underline{e}_\theta \otimes \underline{e}_r) \quad \text{avec } \omega'(r) = \frac{d}{dr}\omega(r) \\ &= -\gamma(r)(\underline{e}_r \otimes \underline{e}_\theta + \underline{e}_\theta \otimes \underline{e}_r) \quad \text{avec } \gamma(r) = -\frac{1}{2}r\omega'(r) \quad \dots\dots\dots(\text{II.12}) \end{aligned}$$

Pour un matériau de viscosité apparente  $\eta(\gamma)$ , on a :

$$\tau(r) = \eta(\gamma)\gamma(r)$$

Donc si on impose C, et que l'on mesure  $v(r)$ , on peut identifier  $\eta(\gamma)$  grâce aux relations :

$$\left\{ \begin{array}{l} \gamma(r) = -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial v}{\partial r} - \frac{v}{r} \right) = -\frac{1}{2} r \omega'(r) \\ \tau(r) = \frac{C}{2\pi r^2 h} \\ \eta(\gamma) = \frac{\tau(r)}{\gamma(r)} \end{array} \right. \dots\dots\dots(\text{II.13})$$

L'inconvénient majeur de cette géométrie vient du fait que la distribution des contraintes dans l'entrefer est hétérogène et dépend de la taille de l'entrefer. La contrainte varie de manière proportionnelle à l'inverse du carré du rayon et donc plus l'entrefer est large plus la variation est importante.

Le cylindre intérieur peut être remplacé par un croisillon constitué de plusieurs pales. Dans ce cas, le rayon est pris comme étant celui du cylindre équivalent. Cette géométrie dite «vane» limite les effets de glissements du fait que les contacts du fluide aux parois sont réduits. Elle est souvent utilisée pour mesurer les propriétés de fluides à seuil (Barnes, Nguyen et Boger) et plus particulièrement leur seuil de contrainte (Dzuy et Boger).

**V.2.3.1. L'écoulement Couette du fluide newtonien**

En négligeant les effets dus à la surface libre et à la gravité, la vitesse du fluide s'écrit :

$$\underline{V} = v(r)\underline{e}_\theta \dots\dots\dots(\text{II.14})$$

avec les conditions aux limites :  $v(R_i) = \Omega_i R_i$  et  $v(R_e) = 0$

où  $R_i$  et  $R_e$  sont respectivement les rayons intérieur et extérieur et  $\Omega_i$  la vitesse de rotation du cylindre intérieur. On obtient alors le tenseur de taux de déformation :

$$\underline{d} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v}{\partial r} - \frac{v}{r} \right) (\underline{e}_r \otimes \underline{e}_\theta + \underline{e}_\theta \otimes \underline{e}_r) \dots\dots\dots(\text{II.15})$$

Le fluide étant de type newtonien, le tenseur de contrainte de Cauchy s'écrit :

$$\underline{\sigma} = 2\eta \underline{d} - p \underline{\delta} \dots\dots\dots(\text{II.16})$$

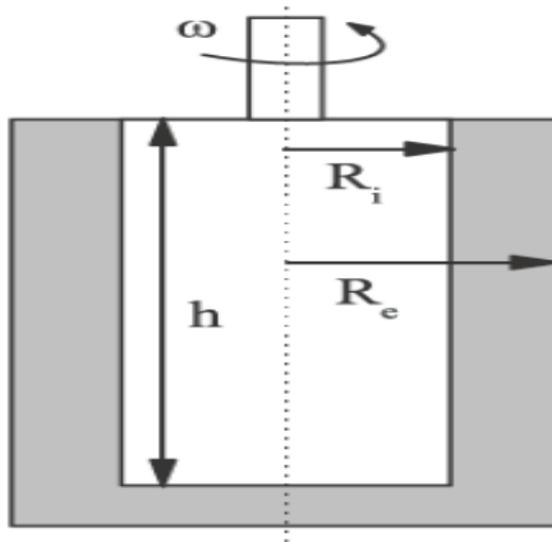


Figure II.18: Géométrie Couette à cylindres coaxiaux

Ou bien

$$\boldsymbol{\sigma} = \eta \left( \frac{\partial v}{\partial r} - \frac{v}{r} \right) (\underline{e}_r \otimes \underline{e}_\theta + \underline{e}_\theta \otimes \underline{e}_r) - p \boldsymbol{\delta} \quad \dots\dots(\text{II.17})$$

En vérifiant la condition d'équilibre :

$$\text{div} \boldsymbol{\sigma} = -\frac{\partial p}{\partial r} \underline{e}_r + \eta \left( \frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial r} - \frac{v^2}{r} \right) \underline{e}_\theta = \underline{0} \quad \dots(\text{II.18})$$

On a donc que  $p$  est une constante et que

$$\frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial r} - \frac{v^2}{r} = 0 \text{ soit } v(r) = \frac{A}{r} + Br.$$

En prenant en compte des conditions aux limites, on a :

$$\begin{cases} \frac{A}{R_i} + BR_i = \Omega_i R_i \\ \frac{A}{R_e} + BR_e = 0 \end{cases}$$

soit :

$$\begin{cases} A = \Omega_i \frac{R_i^2 R_e^2}{R_e^2 - R_i^2} \\ B = -\Omega_i \frac{R_i^2}{R_e^2 - R_i^2} \end{cases}$$

On a alors la solution :

$$\left\{ \begin{array}{l} v(r) = \Omega_i \frac{R_i^2}{R_e^2 - R_i^2} \left( \frac{R_e^2}{r} - r \right) \\ d_{r\theta} = -\Omega_i \frac{R_i^2 R_e^2}{R_e^2 - R_i^2} \frac{1}{r^2} \\ \tau_{r\theta} = -2\eta\Omega_i \frac{R_i^2 R_e^2}{R_e^2 - R_i^2} \frac{1}{r^2} \end{array} \right.$$

**VI.4. Rhéologie oscillatoire**

Dans le cas de très faibles déformations, la structure du matériau,  $\zeta$ , au repos n'est pas modifiée et sa réponse à cette sollicitation nous permet d'obtenir des informations sur les propriétés mécaniques de son état d'équilibre. Une des mesures les plus utilisées en rhéométrie est la mesure en oscillation. Cela consiste à imposer au matériau une déformation périodique autour de son état d'équilibre, par exemple une déformation sinusoïdale de la forme :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cos \omega t \dots\dots\dots (1.19)$$

Où  $\gamma_0$  est suffisamment faible pour laisser le matériau dans son état d'équilibre.

Le but de la rhéologie oscillatoire est donc de fixer une valeur  $\gamma_0$  telle que  $\zeta$  ne soit pratiquement pas modifiée. La contrainte correspondante oscille à la même fréquence et est proportionnelle à  $\gamma_0$  :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos(\omega t + \delta(\omega))$$

Avec  $\delta(\omega)$  le déphasage entre la déformation et la réponse en contrainte. Cette dernière peut être écrite en fonction d'un terme en phase et d'un terme en quadrature de phase en fonction de la sollicitation :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos(\omega t) \cos(\delta(\omega)) - \sigma_0 \sin(\omega t) \sin(\delta(\omega))$$

Le module élastique  $G'(\omega)$  et le module visqueux  $G''(\omega)$  sont alors définis par les relations suivantes :

$$G'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos(\delta(\omega))$$

$$G''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin(\delta(\omega))$$

Pour un solide élastique de module élastique de cisaillement  $G_0$ , on a donc :  $G'(\omega) = G_0$  et  $G''(\omega) = 0$  tandis que pour un fluide newtonien de viscosité  $\eta$ ,  $G'(\omega) = 0$  et  $G''(\omega) = \eta\omega$ . Dans le cas général, les valeurs des deux modules dépendent de la fréquence de la sollicitation imposée.

## VII. Appareillage

### VII.1. Définition d'un Rhéomètre

Un **rhéomètre** est un appareil de laboratoire capable de faire des mesures relatives à la rhéologie d'un fluide, qui est l'étude de la déformation et de l'écoulement de la matière sous l'effet d'une contrainte extérieure. Il applique un cisaillement à l'échantillon. Généralement de faible dimension caractéristique (très faible inertie mécanique du rotor), il permet d'étudier fondamentalement les propriétés d'écoulement d'un liquide, d'une suspension d'une pâte, etc., en réponse à une force appliquée. [18]



Rhéomètre à cylindre et de type cône-plan (de gauche à droite) : en viscosimétrie, la géométrie supérieure tourne de manière continue (rotation) ; en viscoélasticité, elle oscille.

**Figure II. 19 :** *Rhéomètre à cylindre*

## VII.2. Différents types de rhéomètre [19]

Les rhéomètres peuvent être classés en **trois catégories** :

- Les rhéomètres à régime permanent : utilisés comme viscosimètres, ils permettent néanmoins d'obtenir des rhéogrammes pour des liquides.
- Les rhéomètres à régime transitoire permettent l'étude de la viscoélasticité des matériaux.
- Les rhéomètres dynamiques qui fonctionnent en régime sinusoïdal forcé sont sûrement ceux qui fournissent le plus de renseignements des matériaux.

### **VII.2.1. Rhéomètre Capillaire** [20]

Un rhéomètre capillaire est un appareil destiné à la mesure de la viscosité en cisaillement et d'autres propriétés rhéologiques (= écoulement). Les rhéomètres capillaires utilisés pour les plastiques sont des systèmes de type piston-filière conçus pour mesurer la viscosité de polymères fondus comme étant fonction de la température et du taux de déformation. Ils permettent de tester les polymères, les polymères composés, les composites à renforcement faible et autre matériaux similaires.

Le principe de fonctionnement est le suivant : un échantillon thermoplastique (à l'origine sous forme de poudre, granulés ou flocons) est liquéfié par chauffage et forcé de s'écouler dans un cylindre à travers une filière capillaire. La quantité mesurée est normalement la pression générée en conditions d'état stable. Une courbe d'écoulement est le résultat habituellement attendu, obtenue par l'interpellation de plusieurs variables mesurées. La viscosité est représentée par la lettre grecque "eta" ( $\eta$ ) et son unité de mesure est (en unités SI) le pascal secondes (Pa·s) ou le newton secondes par mètre carré (N·s/m<sup>2</sup>). Les rhéomètres capillaires permettent les essais en conditions réellement représentatives des conditions de fabrication, particulièrement pour les technologies de haute pression et de haute vitesse comme le moulage par injection. Ils sont donc particulièrement utiles pour l'optimisation des process de fabrication. [21] [22] D'autres propriétés rhéologiques peuvent être mesurées ou estimées grâce au rhéomètre capillaire : viscosité à l'allongement, gonflement en sortie de filière, stabilité thermique, glissement à la paroi. D'autres mesures connexes peuvent également être effectuées pour la conductivité thermique, la dépendance de la densité en fonction de la pression et de la température (pVT), la résistance du fondu. [23]

### VII.2.2. Rhéomètres rotatifs cylindriques [19]

C'est la famille de rhéomètres les plus utilisés. Ils sont fortement automatisés dans leur fonctionnement : électronique de commande et de contrôle, mesures automatisées, acquisition des données. Cela n'empêche qu'ils peuvent être mal utilisés !

#### Principe de fonctionnement

Le matériau est placé entre deux cylindres coaxiaux de rayons  $R_A$  et  $R_B$ . Le cisaillement a donc lieu entre une surface solide fixe (le stator) et une autre en rotation (le rotor) ; ce qui apporte peu de changement par rapport au modèle théorique du cisaillement plan. Peu importe le cylindre jouant le rôle de rotor, mais il est important que l'entrefer  $e = R_B - R_A$  soit faible.

### VII.2.3. Rhéomètre dynamique

La rhéologie dynamique permet de mesurer la déformation d'un échantillon soumis à une contrainte sinusoïdale.



**Figure II.20 :** Image d'un Rhéomètre dynamique

Ce rhéomètre est équipé d'un plan Peltier, d'un four et d'un système de refroidissement à l'azote liquide. Il permet actuellement de travailler avec des géométries cône/plan et plan/plan en liquide mais également en torsion sur des matériaux solides. Cet équipement est utilisé pour caractériser les propriétés rhéologiques et viscoélastiques des polymères et des suspensions élaborés au laboratoire.

## **VII.2.4. Rhéomètre Brookfield**

Le rhéomètre Brookfield permet de déterminer le seuil d'écoulement des produits semi-liquides.

- Très simple d'utilisation.
- Idéal aussi bien en production qu'au laboratoire.
- Affichage direct du seuil d'écoulement.
- En option : logiciel d'analyse EZ-Yield

## **VII.2.5. Appareillage utiliser en laboratoire dans la partie pratique**

### **Rhéomètre a contraintes imposée AR 2000 (TA Instruments)**

Le rhéomètre AR2000 est un instrument à contrainte imposée (controlled stress, CS) pouvant opérer à déformation ou à vitesse de déformation imposée (controlled rate, CR) et équipé d'un capteur de force normale. Il est dédié à la caractérisation rhéologique de milieux fluides, visqueux ou pâteux (polymères en solutions diluées et concentrées, gels) en régimes permanent (viscosimétrie), transitoire (relaxation, fluage) et oscillatoire (spectroscopie mécanique, séquentielle ou à transformée de Fourier).

### **Spécifications techniques :**

Limites instrumentales

- Couple (CS) :  $10^{-4}$  à 200 mN.m
- Couple (CR) :  $3 \cdot 10^{-5}$  à 200 mN.m
- Force normale :  $5 \cdot 10^{-3}$  à 50 N
- Vitesse de rotation (CS) :  $10^{-8}$  à 300 rad.s<sup>-1</sup>

- Vitesse de rotation (CR) :  $10^{-4}$  à  $300 \text{ rad.s}^{-1}$
- Fréquence d'oscillation :  $7.5 \cdot 10^{-7}$  à  $628 \text{ rad.s}^{-1}$
- Résolution angulaire :  $0.04 \text{ } \mu\text{rad}$

Contrôle de la température

- Module Peltier:  $-20$  à  $200 \text{ } ^\circ\text{C}$

### VII.3.Mesures [18]

Un rhéomètre est plus sophistiqué qu'un viscosimètre. Certains modèles permettent, en appliquant une sollicitation sinusoïdale (mode oscillation), de déterminer les grandeurs viscoélastiques intrinsèques de la matière, qui dépendent notamment du temps (ou de la vitesse angulaire  $\omega$ ) et de la température. Sont par exemple mesurés :

- La viscosité dynamique,  $\mu$  ou  $\eta$ , en fonction du taux de cisaillement (tracé de la *courbe de viscosité*), de la température, du temps, etc. ;
- La contrainte tangentielle  $\tau$  en fonction du taux de cisaillement (*courbe d'écoulement*) ; en mode oscillation (essai dynamique) :
  - La viscosité complexe  $\eta^*$  qui est comparable à la viscosité en rotation ;
  - Le module de cisaillement complexe  $G^*$  (accès aux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$ ) et la complaisance complexe  $J^*$  ( $= 1 / G^*$ ) ;
  - le déphasage entre la force et le déplacement, appelé angle de phase ou angle de perte  $\delta$  et le facteur d'amortissement  $\tan \delta$ , pour la détermination de transitions ( $T_g$ , ...).

L'appareil permet notamment d'évaluer le seuil d'écoulement selon Bingham (relié à l'application du produit), la thixotropie (déstructuration - restructuration d'une matière), la stabilité des mesures de viscosité sous cisaillement, le fluage, la recouvrance, la relaxation de contrainte, la dégradation [1].

Il décrit le comportement de l'échantillon à l'état liquide (plus ou moins visqueux) ou pâteux, à la limite du solide.

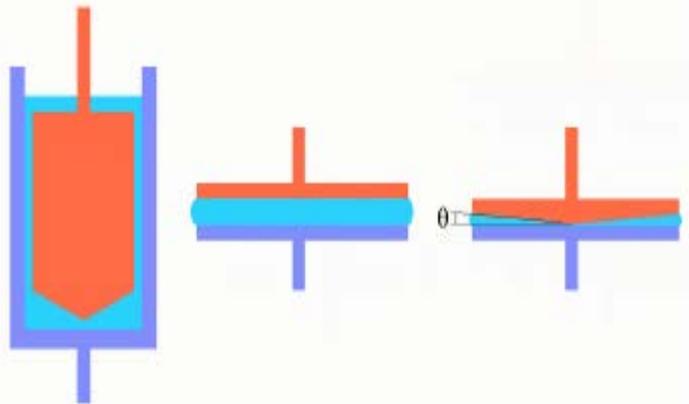
Le rhéomètre permet d'étudier l'effet des propriétés des particules d'une suspension [concentration (fraction volumique  $\Phi$ ) (équation de Krieger-Dougherty), taille, distribution de taille, forme et charge des particules] sur les propriétés rhéologiques.

**VII.4. Typologie**

Rhéomètres rotatifs : de Couette, plan-plan et cône-plan

On distingue les types de géométrie de rhéomètre suivants :

- à cylindres coaxiaux (de type Couette ou Searle). Le rhéomètre de Couette est adapté aux échantillons fluides : le cylindre intérieur offre une grande surface de contact, pour augmenter le couple résistant et donc la sensibilité. L'inertie mécanique est élevée (à vitesse élevée, des instabilités peuvent apparaître, ce qui limite la gamme de taux de cisaillement accessible) ;



**Figure II.21 :** *Rhéomètre rotatif de couette, plan /plan et cône /plan*

- plan-plan (PP, jeu de plateaux parallèles). L'entrefer, modifiable de 0.2 à 3 mm, permet d'étudier des échantillons à « particules » ou chargés (exemple : produit polymère fondu). Le taux de cisaillement est variable dans le volume de mesure ; nettoyage rapide ;

- cône-plan (CP, cône sur un plan). L'angle de cône  $\theta$  (voir schéma) est très faible ( $\leq 4^\circ$ ) pour obtenir un taux de cisaillement vertical constant dans le volume de mesure ; nettoyage rapide.

Pour les types PP et CP, le plan inférieur est fixe (stator), la géométrie supérieure tourne (rotor) ou oscille à une faible distance, l'échantillon en faible quantité remplissant le volume de mesure.

Pour ces trois rhéomètres, une cloche à solvant peut être utilisée pour réduire l'évaporation de l'échantillon ;

- capillaire haute pression (peu répandu, prix élevé), pour accéder notamment à la viscosité élongationnelle.

Les rhéomètres rotatifs mesurent la résistance de l'échantillon entre le rotor et le stator. En mode oscillation, l'échantillon est soumis à une contrainte sinusoïdale (vitesse angulaire  $\omega$ ) dans le domaine linéaire de viscoélasticité (faible déformation appliquée).

Un logiciel permet la programmation et le contrôle des paramètres d'essai [valeur de l'entrefer, déformation, temps, fréquence, isotherme, paliers, rampe ou profil de température (association de rampes et de paliers), contrainte de cisaillement ou gradient de vitesse dans le fluide, etc.], la sauvegarde et le traitement des données.



Figure II.22 : Rhéomètre capillaire

### **VII.5.Choix du rhéomètre en fonction de l'application**

Le tableau ci-dessous montre notamment l'influence de la géométrie du dispositif sur la mesure (valeurs données à titre indicatif).

Paramètre \ Type	Couette à cylindres coaxiaux	Plan-plan	Cône-plan
Diamètre $\varnothing$ (mm)	Cylindre : de 20 mm à quelques cm	Plan : 20 - 60	Cône : 20 - 60
Entrefer h (mm)	De 0,1 à quelques mm	0,2 - 3	Dépend de $\theta$ ( $\leq 4^\circ$ ) et du $\varnothing$ du cône
Volume d'échantillon (ml)	Important	Faible	Faible (~ 0,5 - 2)
Inerties mécanique et thermique	Élevées	Faibles	Faibles
Taux de cisaillement ( $\dot{\gamma}$ ) dans le volume de mesure <sup>[3]</sup>	Quasi-constant si h est faible devant le rayon des cylindres $\Rightarrow$ mesure de $\eta$ absolue possible	Variable $\Rightarrow$ mesure de $\eta$ relative	Quasi-constant $\Rightarrow$ mesure de $\eta$ absolue possible
Forts taux de cisaillement (vitesses de rotation élevées)	Non (à cause de l'inertie)	Oui si h faible	Oui si $\theta$ faible
Gamme de fréquence en oscillation	Basses fréquences uniquement (à cause de l'inertie)	Large $\Rightarrow$ <i>rhéomètre dynamique</i> (mesures avec h < 1 mm)	Large $\Rightarrow$ <i>rhéomètre dynamique</i>
Mesures de faibles $\eta$	Oui (surface de contact élevée $\Rightarrow$ bonne sensibilité)	Possible avec plan $\varnothing$ 60	Possible avec cône $\varnothing$ 60
Mesures de fortes $\eta$	Non	Avec plan $\varnothing$ 20	Avec cône $\varnothing$ 20
Mesures sur échantillons avec des grosses particules/charges	Oui si h élevé (petit mobile dans un grand godet)	Oui si h élevé	Non (entrefer faible au niveau de la troncature)
Facilité d'emploi	Variable (peut être difficile à nettoyer)	Oui	Oui

**Tableau II.2:** l'influence de la géométrie du dispositif sur la mesure

### VII.6.Application

Les rhéomètres sont surtout utilisés en recherche et développement, par exemple en formulation d'adhésifs, d'huiles, de bitumes, de peintures, de cosmétiques, ou pour le suivi de réticulation d'une résine thermodurcissable (mesure de la viscosité minimale, du temps de gel...).

## **I. Introduction aux polymères**

Le mot polymère vient du grec « polus » plusieurs, et « meros » partie. Un polymère est une macromolécule, organique ou inorganique, constituée de l'enchaînement répété d'un même motif [24], le monomère (du grec monos: un seul ou une seule, et meros ; partie), reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes [25]. Les plastiques de synthèse sont apparus, en 1865, avec le Celluloïd, les travaux de Staudinger dans les années 1920 constituent la base de la science des polymères (Nobel en 1953) ou macromolécules, ces travaux n'ont pas tardés à être repéré par la firme anglaise ICI en 1933 se qui a permis de mettre au jour le polyéthylène. Peu de temps après 1937 la firme DUPONT découvraient les polyamides. Après la 2eme guère mondiale et après de nombreuses investigations et recherches menées dans les laboratoires académiques et industrielles, les polymères avaient prouvées leurs capacités à substituer aux nombreux matériaux traditionnels de part les caractéristiques supérieures qu'ils présentent. En 1933 E.FAWCETT et R .GIBSON on réaliser la polymérisation radicalaire de l'éthylène sous haute pression, en 1938 W.CAROTHERS et ALL ont préparé le premier polyamide synthétiques (nylons).En 1942 les travaux de P.FLORY (Nobel 1974) et M.HUGGINS proposent une théorie des solutions macromoléculaires, 1953 a était l'année de découverte de la polymérisation de polyéthylène sous base pression et 1974 le développement des polyamides par la firme DUPONT.

Leur production, depuis 1980, dépasse en volume celle des métaux. Aujourd'hui, les plastiques sont présents dans tous les domaines de l'activité humaine, depuis l'emballage jusqu'à la fusée interplanétaire; aussi pouvons-nous désormais nous considérer comme entrés dans l'«âge des plastiques». De plus, les procédés de fabrication, qui permettent d'obtenir aisément et sans usinage les formes les plus complexes, sont variés. Ce succès est aussi la consécration des efforts scientifiques et technologiques que les chimistes ont accomplis pour découvrir et analyser de nouvelles structures de molécules. Ils ont pu ainsi créer de multiples monomères et, en collaboration avec les physiciens et les mécaniciens, les fabriquer à très grande échelle en leur assurant une pureté extrême, inventer des procédés catalytiques de polymérisation et, enfin, mettre au point des machines entièrement nouvelles.

## **II. Quelques Définitions**

### **II.1. Polymères**

On appelle polymère une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées monomères (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes. [24]

Un monomère est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec l'autre monomère pour donner un polymère. Contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire. Le terme macromolécule est souvent utilisé à la place de polymère.

La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules. Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécules organiques) ou d'un atome de silicium (polymères siliconés).

Un homopolymère est un polymère qui comporte des motifs monomères tous identiques.

Un copolymère est un polymère qui comporte des motifs monomères de deux ou plus sortes différentes. [33]

Les polymères peuvent être d'origine naturelle (animale ou végétale) ou d'origine synthétique. Les macromolécules naturelles sont les caoutchoucs, les polysaccharides, le glycogène, l'ADN, les protéines... Les macromolécules synthétiques sont représentées par exemple par le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le PVC, le PTFE, les polyesters, les polycarbonates, les polysiloxanes, les polyimides... [32]

### **II.2. Polymérisation**

Deux mécanismes entièrement différents sont utilisés pour la synthèse de polymères lors de la polymérisation.

Le premier type de réaction est appelé polymérisation par étape où la croissance des macromolécules est le résultat de réactions chimiques classiques entre les groupements fonctionnels réactifs des monomères. [33]

Une réaction de polycondensation avec libération d'un sous-produit de la réaction, (souvent de l'eau...) est une réaction de polymérisation par étape.

Le deuxième type de réaction est appelé polymérisation en chaîne et résulte de la formation d'un centre actif  $A^*$  qui fixe de façon successive de nombreuses molécules de monomère :



Le polymère obtenu présente un degré de polymérisation  $n+1$ .

Une réaction de polyaddition sans libération de sous produit est une réaction de polymérisation en chaîne. Dans ce cas, le mécanisme implique généralement l'ouverture d'une double liaison ( $C=C$ , par exemple) ou l'ouverture d'un cycle. [28]

### II.2.1 Représentation schématique de la polymérisation

La chimie macromoléculaire peut se représenter de façon stylisée et schématique sous la forme d'un jeu de construction en deux ou trois dimensions où les macromolécules en présence sont représentées sous la forme de billes reliées les unes aux autres.

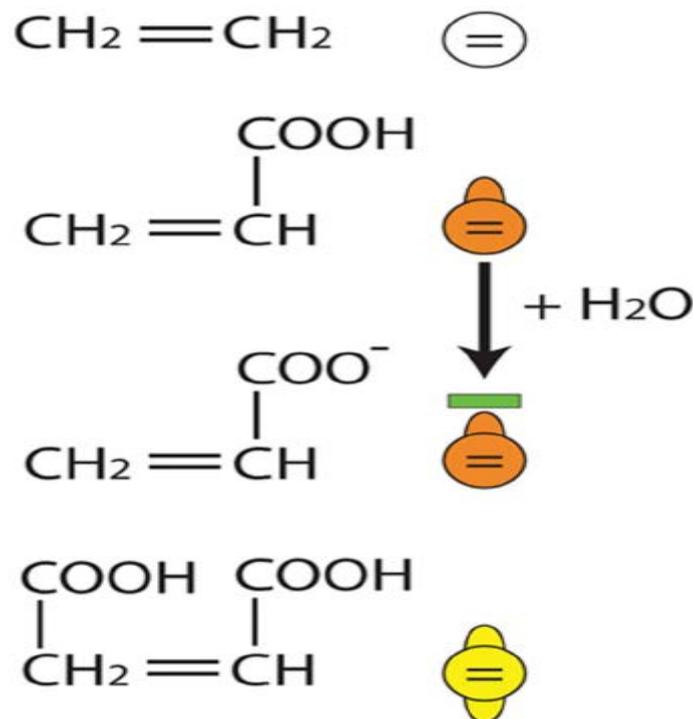
Chacune des billes peut être liée à deux ou quatre autres, suivant sa constitution. Celles-ci possèdent des propriétés physico-chimiques intrinsèques pouvant également être schématisées. La bille peut être simple ou plus complexe en fonction de ses propriétés propres. Des groupements chimiques fonctionnels peuvent être représentés par de petits bras attachés sur la bille monomère et leur fonction spécifique peut être, elle aussi, représentée.

Par exemple, un groupement fonctionnel acide sera représenté par un bras portant un signe négatif (-) à son extrémité. [32]

La liaison covalente fonctionnelle du monomère est elle aussi schématisée dans la bille du monomère. Sur la figure 1 où est représenté l'acide acrylique, la bille représente le squelette carboné, le bras représente le groupement fonctionnel **acide carboxylique** ( $-COOH$ ) capable d'être ionisé en présence d'eau. La double liaison réactive est représentée par le symbole = dans la bille.

D'autres monomères plus complexes peuvent être représentés de la même façon.

La chimie macromoléculaire des polymères en odontologie cosmétique fait appel à la polymérisation en chaîne et plus particulièrement à la polymérisation radicalaire où la croissance du polymère a lieu par addition des molécules de monomère en fin de chaîne.



**Figure I.1:** Représentation schématique d'un monomère (éthylène en blanc, acide acrylique en orange, maléique en jaune). [33]

### II.2.2. Polymérisation radicalaire

Un amorceur de la réaction chimique peut être excité par la chaleur ou par la lumière. En odontologie, la photopolymérisation est fréquemment utilisée pour les matériaux composites dont la matrice est un polymère. [30]

Un photo-amorceur excité se transforme en un radical libre très instable qui va interagir avec la monomère le plus proche. Celui-ci est une molécule porteuse d'une double liaison réactive. Le radical libre va capter un électron d'un des doublets électroniques de la double liaison pour former une liaison covalente entre l'amorceur et le monomère. Cette réaction a consommé un électron du radical libre et un électron de la double liaison du monomère.

L'autre électron de cette double liaison va chercher très rapidement lui aussi à se lier et va ouvrir la double liaison d'un autre monomère...

La molécule formée de l'amorceur et du monomère devient un radical libre qui va réagir avec un autre monomère proche, porteur d'une double liaison. C'est la propagation de la réaction de polymérisation radicalaire.

Cette propagation se fait très rapidement dans le milieu réactionnel jusqu'à la terminaison pour aboutir à la formation de macromolécules d'un haut poids moléculaire. La polymérisation radicalaire d'un copolymère d'acide acrylique et méthacrylique est représentée sur la figure 2.



**Figure I.2 :** Représentation schématique de la polymérisation radicalaire d'un copolymère d'acide acrylique (billes oranges) et méthacrylique (billes jaunes). [33]

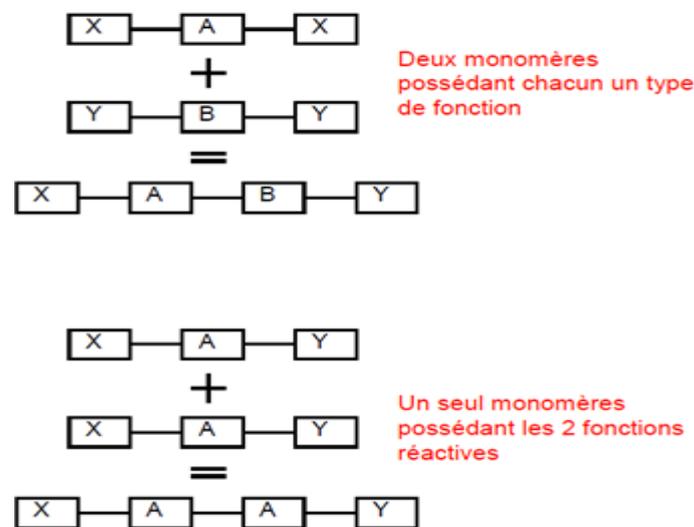
Chaque monomère excité se lie, grâce à l'ouverture de sa double liaison, à un monomère adjacent qui peut être de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique, aboutissant à la formation d'un copolymère.

### II.2.3. La polycondensation [25]

La polycondensation est une réaction chimique au cours de la quelle il y a libération d'une molécule d'eau, d'ammoniac ou de glycol, les monomères s'associent avec élimination simultanée d'atome ou de groupes d'atomes. Les polyamides, les polyesters et certains polyuréthane sont les exemples typique de polymères obtenus par polycondensation, dans ce cas les réactions qui démarrent la polymérisation, appelées réactions d'initiations, sont de type ionique par un choix judicieux de groupement ionique initiateurs, on peut dans certain cas obtenir une réaction stéréospécifique, c'est-à-dire que la disposition des monomères dans

les polymères n'est pas aléatoire mais au contraire c'est la seule façon d'obtenir des polymères semi-cristallins aux propriétés mécaniques particulières, et qui ont par exemple donné lieu à des applications dans le domaine des élastomères de synthèse.

Historiquement on parle de condensation car on assiste dans certains cas à la libération de molécules dans l'ordre de chaque réaction. De manière générale, il s'agit alors de polycondensation avec élimination : la composition stœchiométrique est modifiée. On notera pour qu'il y ait formation de polycondensation, il faut nécessairement que chaque molécule initiale possède au moins deux fonction réactives; ces molécules sont dites fonctionnelles



**Figure I.3:** principe de polycondensation [31]

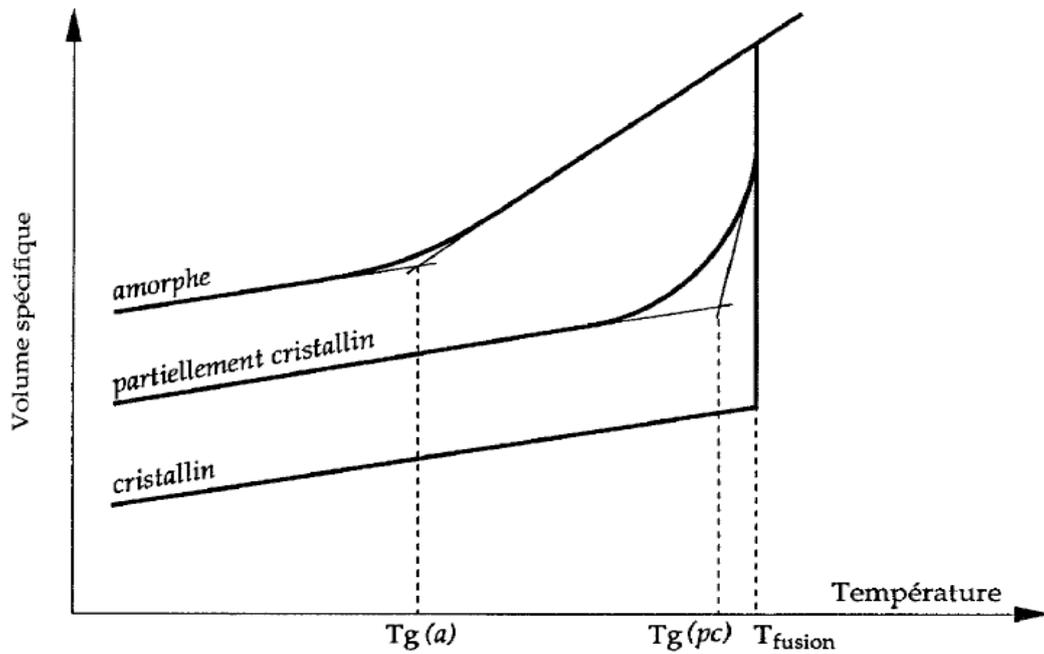
### III. Quelques propriétés

#### III.1. Température de transition vitreuse

Pour la plupart des polymères, il existe une température appelé la température de transition vitreuse,  $T_g$ , qui marque une frontière entre deux états fondamentaux :

- l'état caoutchoutique : mou, liquide visqueux (hautes températures)

l'état vitreux : dur et cassant (basses températures)

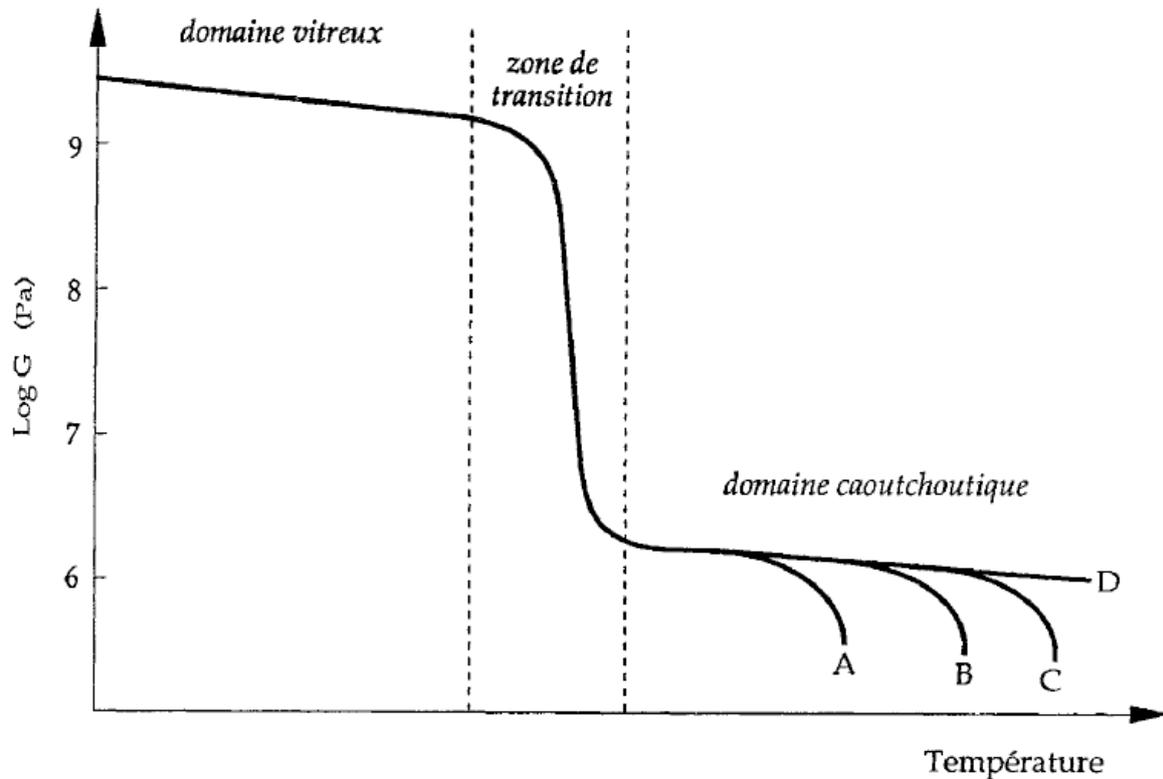


**Figure I.4 :** Variation du volume spécifique en fonction de la température pour des polymères amorphes, partiellement cristallin et cristallin [30]

### III.2. Qualités et défauts des polymères :

Qualités	Défauts
Basse densité	Détérioration par UV
En faisant varier les liaisons des atomes de carbone, on peut une variété infinie de matière plastique	Sensible à la température
Généralement inertes	Mou (bas module d'élasticité)
Facilité de mise en forme et de moulage	Susceptible au feu
Bon isolant thermique	Matière première limitée

**Tableau I.1 :** Tableau démonstratif des qualités et défauts des polymères[25]

**III.3. Certains aspects mécaniques des polymères**

**Figure I.5 :** Variation du module de cisaillement en fonction de la température pour un polymère amorphe. [25]

**III.4. Paramètres influençant la valeur de la température de transition vitreuse ( $T_g$ )**

Les paramètres les plus importants :

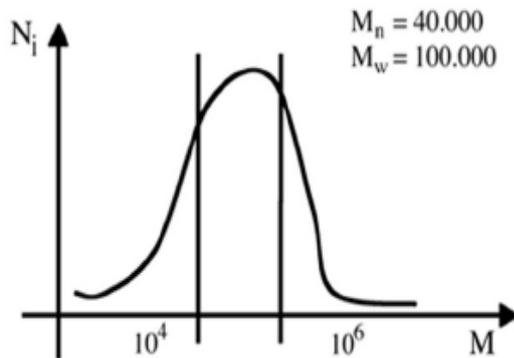
- la flexibilité des chaînes
- la taille et la polarité des groupes latéraux
- la masse moléculaire

**IV. Degré de polymérisation et masse moléculaire**

Un polymère peut être caractérisé par son degré de polymérisation ou sa masse moléculaire. Le degré de polymérisation est le nombre total de monomères contenus dans une macromolécule. Lorsque ce degré de polymérisation (DP) est inférieur à 30, on parle

d'oligomère et lorsqu'il est supérieur à 30, c'est un polymère. Lorsqu'on observe un polymère de synthèse ou un polymère naturel, il est souvent constitué d'un mélange de chaînes macromoléculaires de tailles différentes avec des degrés de polymérisation différents. [33]

La masse moléculaire  $M$  d'un matériau polymère est calculée de deux façons :



$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

**Figure I.6 :** Distribution des masses moléculaires d'un polymère poly-dispersé [30]

$M_w$  : est la masse moléculaire moyenne de toutes les macromolécules présentes dans le matériau,  $N_i$  est le nombre de chaînes et  $M$  la masse moléculaire,  $M_n$  : est la masse moléculaire majoritaire dans le mélange. Lorsque  $M_n$  est égal à  $M_w$ , toutes les chaînes macromoléculaires du polymère ont la même masse moléculaire et le même degré de polymérisation. [30]

Un copolymère résulte de l'union, régulière ou non de plusieurs motifs monomères différents.

## V. Structure des polymères

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés.

### V.1 Polymères linéaires

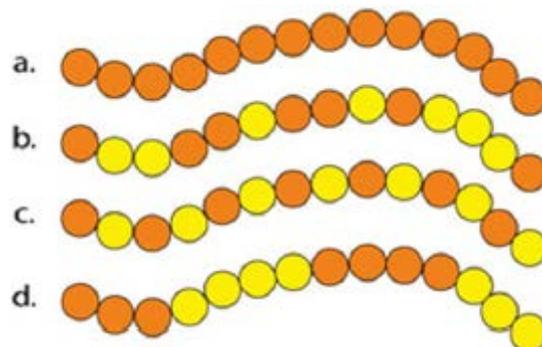
Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou

ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide.

Si la température s'élève, l'agitation moléculaire qui en résulte va rompre progressivement ces liaisons secondaires. Le matériau va pouvoir s'écouler sous son propre poids : il présente alors le comportement d'un liquide visqueux. [34]

Si la température s'élève, l'agitation moléculaire qui en résulte va rompre progressivement ces liaisons secondaires. Le matériau va pouvoir s'écouler sous son propre poids : il présente alors le comportement d'un liquide visqueux. La température à laquelle se produit cette évolution s'appelle la température de transition vitreuse.

La transition vitreuse correspond à l'apparition de mouvements de longs segments de chaîne et marque le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique (relatif à tous les composés chimiques naturels ou artificiels ayant l'élasticité du caoutchouc). La figure 4 donne différents exemples de polymères linéaires.



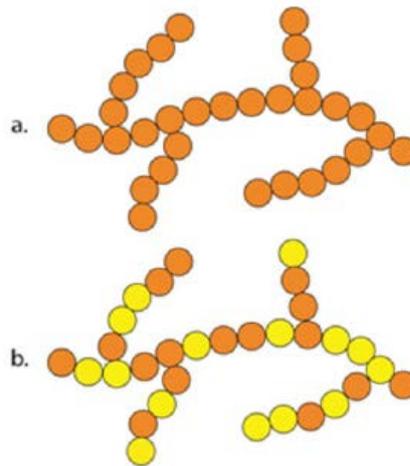
**Figure I.7** : polymères linéaires

(a: homopolymère, b: copolymère statistique, c: copolymère alterné, d: copolymère séquencé)

Les propriétés mécaniques des copolymères varient en fonction du type et de la disposition des monomères. Les rotations de la chaîne sont facilitées ou au contraire rendues plus difficiles en fonction de la nature, de la disposition et de l'encombrement de chacun des monomères.

## **V.2 .Polymères ramifiés** [34]

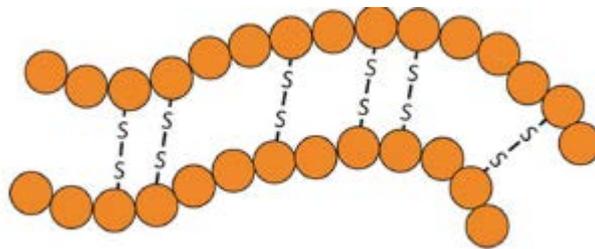
Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires.



**Figure I.8 :** *Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b)*

### **V.3 Polymères réticulés** [34]

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau.



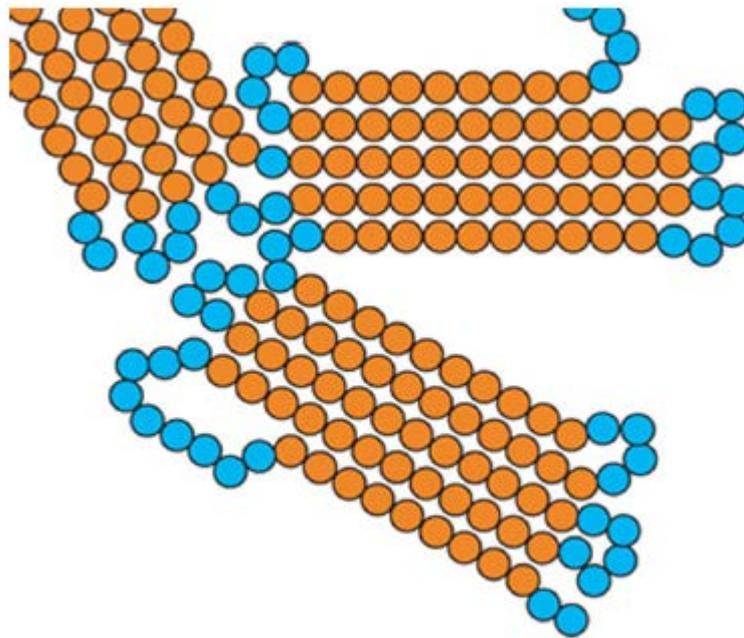
**Figure I.9 :** *polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes.*

### **V.4 Polymères amorphes et polymères cristallisés**[34]

Les chaînes macromoléculaires peuvent être organisées de façon aléatoire dans l'espace et constituer ainsi une phase amorphe. La phase amorphe est, en théorie équivalente à un liquide « figé », sans ordre moléculaire à grande distance. Il existe néanmoins des orientations macromoléculaires préférentielles.

Elles peuvent être rangées régulièrement avec la constitution d'un ordre responsable d'une propriété caractéristique de l'état cristallin : l'aptitude du matériau à diffracter les rayons X selon des angles définis. Ces structures peuvent aussi être objectivables en lumière polarisée.

Dans un polymère, les deux états ordonnés et désordonnés peuvent exister dans un même matériau qui est alors de nature semi-cristalline.



**Figure I.10** : Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé[34]

## **VI. Structures et propriétés** [30]

Les polymères présentent des caractéristiques mécaniques propres. Ils présentent un comportement vitreux lorsqu'ils sont amorphes, des caractéristiques de fibres lorsqu'ils sont cristallisés mais également un comportement viscoélastique

Ces différents états dépendent principalement de la nature chimique du polymère et de la température. La nature chimique des macromolécules est liée à leur origine qui est soit naturelle, soit synthétique. [31]

Leur structure, leur masse moléculaire, leur caractère linéaire ramifié ou non, réticulé ou non déterminent fortement leurs propriétés physico-chimiques. Le paradoxe des macromolécules est que des chaînes très différentes par leur composition chimique peuvent avoir des propriétés physiques analogues. Certains polyesters ou silicones présentent des propriétés viscoélastiques analogues à certains hydrocarbures insaturés. À l'inverse, des polymères à chaînes chimiquement identiques peuvent avoir des propriétés physiques totalement différentes. Un même composé peut être hautement élastique ou complètement amorphe en fonction de la température et de l'arrangement macromoléculaire. [28]

### **V.1 Polymères thermoplastiques, thermodurcissables**

Dans le cadre des résines constituées de macromolécules pour réaliser des matières plastiques, deux types de comportement très différents sont décrits en fonction de la nature et de la structure des polymères les constituant :

- Une résine thermoplastique est constituée de chaînes linéaires ou ramifiées à liaisons covalentes. Ces chaînes sont liées entre elles par des liaisons faibles de type Van der Waals et hydrogène par exemple. Les thermoplastiques peuvent être dissous dans certains solvants et se ramollissent à la chaleur d'où le terme «thermoplastique ».

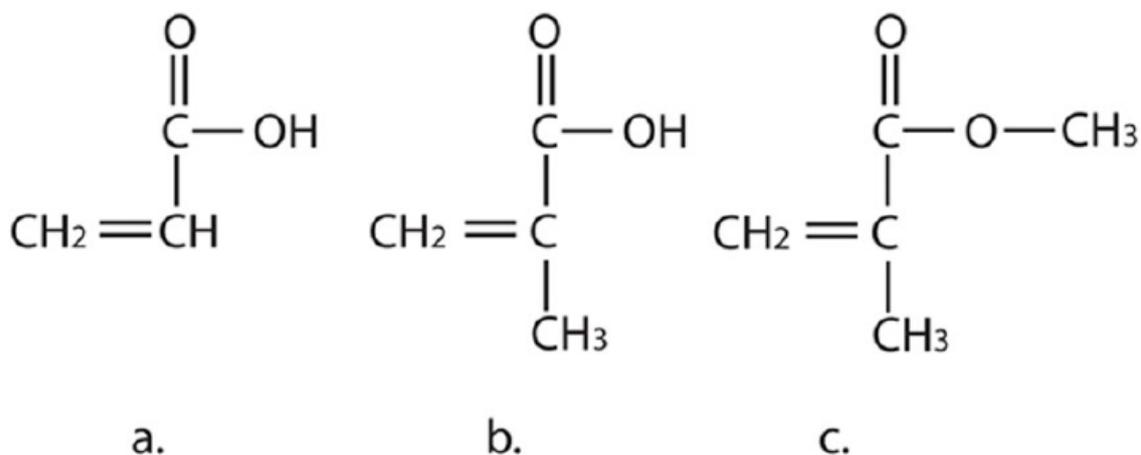
- Une résine thermodurcissable est constituée de chaînes linéaires réticulées entre elles. Les chaînes sont liées dans l'espace par des liaisons fortes de type covalent. Nous sommes donc en présence d'un réseau tridimensionnel insoluble et infusible. [32]

### **V.2 .Cas particulier de la famille des résines acryliques**

L'utilisation de monomères monofonctionnels comme l'acide acrylique (Figure 10) permet une croissance de chaîne dans deux directions de l'espace. Le polymère final est de type linéaire, soluble et fusible. Ses fonctions hydrophiles carboxyliques vont s'ioniser en milieu aqueux.

Si, à la place d'un acide acrylique ou maléique, est utilisé du méthacrylate de méthyle qui présente une structure chimique équivalente mais sans groupement acide carboxylique, les chaînes macromoléculaires linéaires obtenues sont hydrophobes. Le polyméthacrylate de méthyle n'est pas soluble dans l'eau mais dans des solvants organiques et c'est une résine thermoplastique qui se ramollit à la température (supérieure à 110°C). Elle est utilisée principalement en odontologie pour les bases de prothèses adjointes. Historiquement les résines acryliques furent les premières résines à être employées pour l'obturation de cavités avant l'utilisation des composites dentaires.

Il existe trois molécules de base pour obtenir des résines acryliques par polymérisation du monomère acrylique, en ouvrant les doubles liaisons C=C.



**Figure I.11** : *acide acrylique (a), acide méthacrylique (b) et méthacrylate de méthyle (c)*

**VI.1 Selon l'origine** : on peut les classer en trois catégories

**VI.1.1 Les plastiques naturels :**

Les polymères sont présents dans la nature et ils sont issus de règnes végétal ou animal. Leur importance est considérable mais ils ne feront pas objet de notre étude, cependant on peut citer Quelques exemples : la résine des arbres, la soie, les cheveux, le caoutchouc (bois qui pleure en langue tupi).

**VI.1.2 Les plastiques artificiels :**

Ils sont issus de la transformation chimique des polymères naturels de façon à transformer certaines de leurs propriétés. Exemple : la galalithe tirée du lait. Avec la galalithe on fabrique des stylos, des fume-cigarettes, des boutons ...aussi les esters cellulose on toujours leurs importances économique.

**VI.1.3 Les plastiques synthétiques :**

Ce sont des plastiques issues du génie de l'homme par des procédés chimiques sur matières premières le pétrole et le gaz. Ce sont les plastiques les plus utilisés. Ils permettent d'obtenir des mousses, des colles, des vernis, des peintures, mais aussi des produits de toutes formes comme des tuyaux, des pare-chocs de voitures...etc.

**VI.2. selon leur domaine d'application :**

Il est difficile de proposer une classification exhaustive, la variété des propriétés a multiplié les applications des polymères, comme matériaux en particulier. Cependant, il est possible de regrouper les polymères en trois grands familles :

### **VI.2.1 Les polymères a grande diffusion :**

Appelés polymères de commodité, dont la production annuelle s'évalue par millions de tonnes, ils sont employés par tous dans la vie quotidienne.

Le polyéthylène, le polystyrène le Polychlorure de vinyle et quelques autres sont à classer dans cette catégorie.

### **VI.2.2 Les polymères techniques :**

Ils ont des caractéristiques mécaniques qui leur permettent de se substituer, de plus en plus, aux matériaux traditionnels pour de nombreuses applications ; les polyamides, les poly acétals... font partie de cette famille

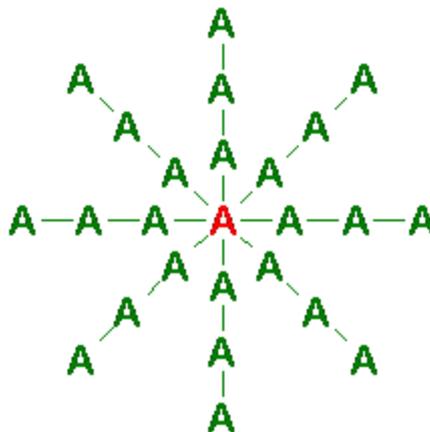
### **VI.2.3 les polymères spéciaux :**

Représente généralement une propriété spécifique qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photo-actifs, thermostables, adhésifs,...etc.

**VI.3 Selon la structure :** ils peuvent encore se classé en trois catégories

#### **VI.3.1 Homopolymères :**

Un homopolymère est une chaîne constituée d'un seul type de motif monomère ou, par extension, un réseau constitué d'un seul type d'unité constitutive et répétitive, celle des polymères linéaires pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre élevé mais fini d'unités monomères, correspond à une polymérisation de monomères bivalents. Une macromolécule linéaire peut être schématisée par un trait continu divisé en intervalles où figure chacun des monomères.



**FigureI.12 :** Représentation chimique d'un homopolymère [18]

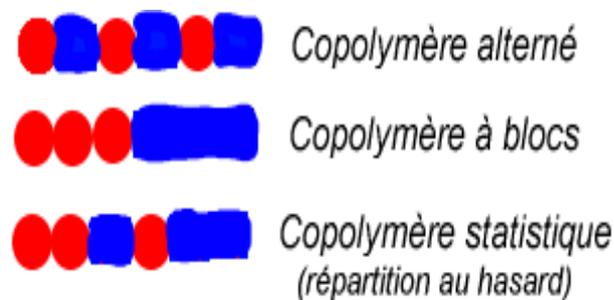
### VI.3.2 Structure bidimensionnelle :

Certaines structures peuvent être produites par la nature (carbone graphite, kératine,...) dans le domaine des polymères synthétiques ce sont encore des curiosités de laboratoire. Ils se présentent sous forme de feuilles bidimensionnelles d'épaisseur comparable à celles des molécules simple.

### VI.3.3 Copolymères :

Ils résultent de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux ou de la réticulation par voie physique et chimique de polymères linéaires, leur dimension peut être considérée comme infinie. Si l'on associe plusieurs monomères (appelés ici comonomères) et si ces monomères sont suffisamment réactifs les uns avec les autres, on obtient des chaînes contenant différents types de motifs monomères: il s'agit alors de copolymères. Pour définir la structure d'un copolymère, on aura besoin de connaître:

- La concentration des comonomères,
- La distribution des longueurs de séquences des différents comonomères,
- Éventuellement l'architecture du copolymère (bi, tri, poly séquencé, etc....).



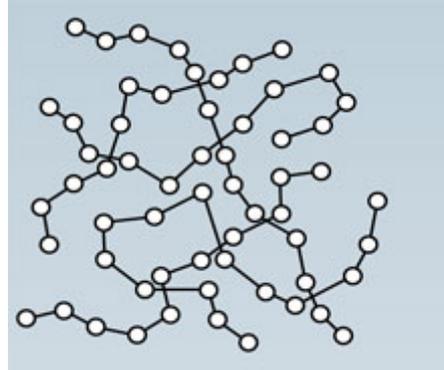
**Figure I.13:** Différentes structures *d'un copolymère* [18]

## IV.4 Selon la physico-chimique :

### IV.4.1 Les thermoplastiques :

Ceux sont les matières plastiques qui se ramollissent à la chaleur. Ils peuvent, en théorie, être refondus et remis en état un grand nombre de fois (thermo plasticité). Par chauffage successif, on peut en modifier l'état et la viscosité. Exemples : polyéthylène, polypropylène, polystyrène, polychlorure de vinyle ... C'est de loin la famille la plus utilisée :

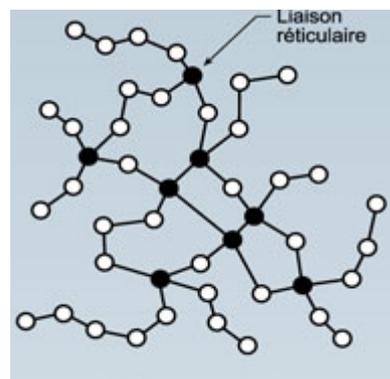
Ils représentent près de 90 % des applications des matières plastiques. Ils sont moins fragiles, plus faciles à fabriquer et permettent des formes plus complexes que les thermodurcissables. Ils existent sous forme rigide ou souple, compact ou en faible épaisseur, sous forme de feuille très mince (film ...), revêtement, expansé ou allégé...



**Figure I.14 :** Représentation chimique d'un thermoplastique

#### **IV.4.2 Les thermodurcissables :**

Leur caractéristique principale réside dans le fait qu'ils ne se ramollissent pas et ne se déforment pas à la chaleur. Une fois créés, il n'est plus possible de remodeler les formes par chauffage. Exemples : Phénoliques, époxydes...etc. Au moment de la mise en œuvre, ils se ramollissent dans un premier temps, puis durcissent de manière irréversible sous l'action prolongée de la chaleur. On parle alors de cuisson ou réticulation.



**Figure I.15 :** Structure thermodurcissable

#### **IV.4.3 Les élastomères :**

Les élastomères sont des matières réticulées d'une manière incomplète. Le degré de réticulation est faible à la différence des thermodurcissables. Ils sont obtenus à partir de polymères linéaires caractérisés par des liaisons extrêmement faibles. Ces polymères sont donc des liquides très visqueux. Pour être utilisés comme caoutchouc, des liaisons pontales

(nœuds de réticulation) doivent être introduites entre les chaînes, conférant ainsi aux matériaux une structure tridimensionnelle qui assure la réversibilité de la déformation mécanique. Le pontage se fait par une réaction chimique appelée vulcanisation après la mise en forme du matériau. On peut les considérer comme une famille supplémentaire de polymères qui se caractérisent par une très grande élasticité. Exemples : Silicones, caoutchouc naturel... Ils sont obtenus par synthèse chimique, comme les plastiques, et possèdent des propriétés comparables à celles du caoutchouc naturel. Le néoprène (1930) fut le premier caoutchouc de synthèse. Applications : pneumatiques, courroies, tapis, tuyaux, amortisseurs, joints d'étanchéité, revêtements divers, pièces mécaniques, chaussures... [18]

## I. Introduction

Les propriétés des polymères ont été largement étudiées au cours des dernières années et ce en raison de la généralisation de leur utilisation.

La mise en place et la réalisation des essais rhéologiques ont concerné une importante partie du mémoire et ce, dans le but de déterminer l'effet de la température sur la rhéologie des polymères.

Le choix du matériau s'est porté sur La résine époxy, en raison du large éventail de son utilisation, nous entamons alors ce chapitre par la description de cette résine et le matériel utilisé en laboratoire ainsi qu'une description du procédé expérimental.

Enfin, nous décrirons l'ensemble des essais effectués et les résultats obtenus.

## II. Matériau et matériel utilisés

### II.1. Matériau : Résine 1070 CLEAR - 1075S (Résine époxyde)

Appelés polymères époxyde ou improprement « **époxy** ». Ils sont fabriqués par polymérisation de monomères époxyde avec un durcisseur (agent de réticulation) qui peut être à base d'anhydride d'acide, de phénol ou le plus souvent d'amine (polyamine, aminoamide) : ce sont des polymères tridimensionnels.

Le représentant le plus connu des polymères époxyde est la colle communément appelée "Araldite". Ces caractéristiques techniques sont les suivantes :

- résine : liquide violet avec une viscosité de 1500 mPa.s
- durcisseur : liquide incolore avec une viscosité de 70 mPa.s
- mélange : liquide violet clair avec une viscosité de 400 mPa.s
- Masse volumique du mélange : 1,1 gr/cm<sup>3</sup>
- Rapport de dosage R+D : 100 + 40 en poids et 2 + 1 en volume
- Vie en pot sur 100 g à 23° : 20mn
- Film hors poussières : 1h30
- Produit dur et ponçable : 7h
- Résistances maximum : 7 jours
- Module en traction / flexion : en traction : 3500 MPa / flexion : 3400 MPa
- Résistance maxi en traction / flexion : en traction : 80 MPa / flexion : 120 MPa

- Température de transition vitreuse : 50 °C à température ambiante et 85 °C après 8h à 60 °C.



**Figure III.1 :** Photographie illustrant la résine époxy

### **II.1.1.Mode d'emploi**

Températures de mise en œuvre : 18 à 25°C avec une humidité relative inférieure à 70%.

Poncer les surfaces avant une nouvelle application sur la résine durcie.

Respecter le dosage avant de mélanger les deux composants à l'aide d'une spatule.

Application à la spatule, au pinceau, au rouleau ou au pistolet après l'adjonction d'un solvant approprié

### **II.2.Matériel utilisé au laboratoire pour la caractérisation rhéologique**

Pour réaliser les essais rhéologiques, nous avons utilisé un rhéomètre de type "Haake rheostress 1" ; lequel est représenté à la figure ci-dessous.

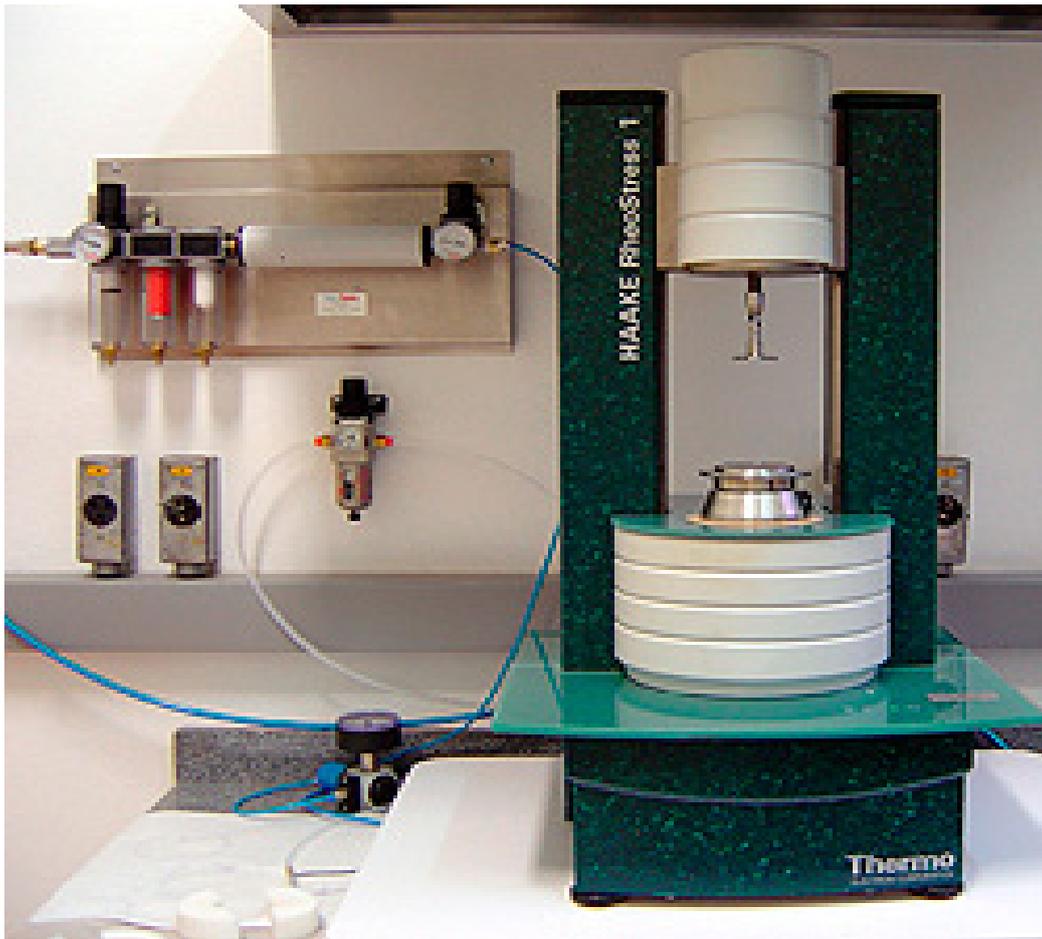


Figure III.2 : illustration du Rhéomètre Haake rhéostress 1

## Caractéristiques techniques du Rhéomètre

### II.2.1.Moteur :

Le moteur utilisé est un « Moteur VC » dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Un palier fluide à diffusion de 4<sup>ème</sup> génération
- Une dynamique élevée grâce à un asservissement digital adaptatif et un moment d'inertie extrêmement faible de  $1.1 \cdot 10^{-5}$  kgm<sup>2</sup>
- Un temps de réponse à une déformation instantanée de l'ordre de 40 ms, en vitesse de rotation et en angle
- Un couple maximum de 200 mNm en standard
- Un couple minimum de 0,1  $\mu$ Nm, obtenu grâce au nouveau système de compensation active MSCplus (Micro Stress Control plus)

Grâce au moteur VC il est possible de simuler des processus de sollicitations extrêmes de l'échantillon.

### **II.2.2. Modules informatiques**

- HAAKE RheoWin peut être adapté aux exigences individuelles grâce à des modules:
- Snapshot, pour la caractérisation rapide de substances inconnues
- RheoWizard, le système expert d'aide à l'élaboration de routines de mesure
- HAAKE RheoSoft, le logiciel pour l'étude des polymères (WLF, spectres de relaxation, MWD)
- Possibilité d'échange de données avec un système SAP
- Comparaisons automatiques avec des références expérimentales /courbes maîtresses
- Possibilité d'utiliser un lecteur de code-barres pour simplifier le travail en laboratoire (BPL / Bonnes Pratiques de Laboratoire)
- Outils pour satisfaire aux exigences de la norme 21 CFR part 11 imposée par la FDA

### **II.2.3. Spécifications du modèle HAAKE RheoStress 1**

<b>HAAKE RheoStress 1</b>		
	<b>Max.</b>	<b>Min.</b>
Résolution angulaire ( $\mu$ rad)	-	0,012
Vitesse de rotation mode-CR (min-1)	1500	0,001
Vitesse de rotation mode-CS (min-1)	1500	1,0E-7
Couple (Nm)	0,2	5,0E-7
Fréquence d'oscillation (Hz)	100	0.0001

**Tableau III.1 : Paramètres techniques du Rhéomètre**

**II.2.4. Systèmes de régulation de température**

	Temp min. (°C)	Temp max. (°C)	Vitesse de chauffe (K/min)	Vitesse de refroidissement (K/min)
Circulation de fluide pour cylindres coaxiaux	-40	200	2	1
Circulation de fluide pour géométrie cône-plan	-80	350	3	2
Chauffage électrique pour cylindres coaxiaux	30	200	8	1
Chauffage électrique pour géométrie cône-plan	-80	500	15	2
Système à effet Peltier pour géométrie cône-plan	-60	185	40	40

**Tableau III.2 :** Plage des températures permise par le Rhéomètre**I. Déroulement de l'essai**

La caractérisation rhéologique engagée est de type "cisaillement " qui consiste à soumettre le matériau (résine époxy) à des contraintes de cisaillement entre les disques du rhéomètre en faisant intervenir une géométrie plan/plan tel qu'il a été montré dans la figure (III.3). La méthodologie de notre essai se résume à faire varier le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  de 0 à 20 (1/s) et enregistrer l'évolution de la contrainte de cisaillement. D'abord à température T propre à l'essai, puis la faire varier T d'une manipulation à une autre), un connecteur branché sur un logiciel informatique (RhéoWin3) relié au disque supérieur permet de collecter les informations voulu tel ( $G'$ ,  $G''$ ,  $\mu$ ,  $\tau$ ... etc.) et de suivre l'évolution de la contrainte appliqué.

**Remarque :** Une fois que l'essai est stable, on rapporte l'évolution de chacun des paramètres  $\tau$  et  $\dot{\gamma}$  données par palier de 30 s afin de mieux suivre l'évolution du comportement.

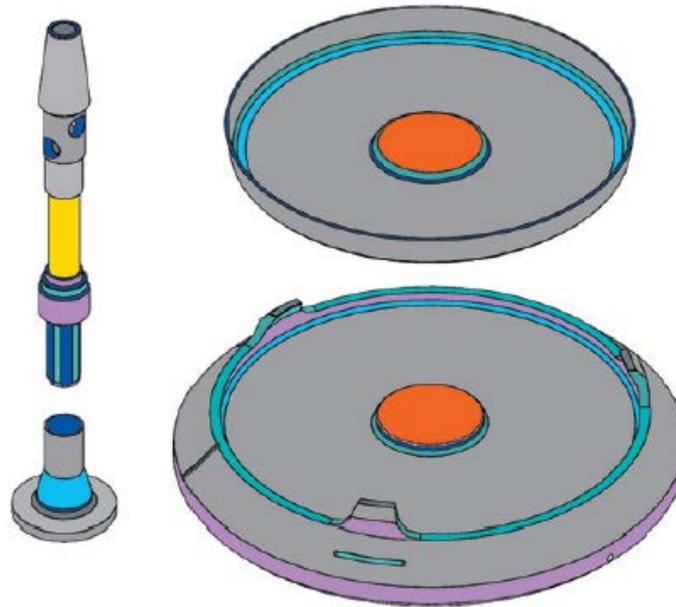


Figure III.3 : Représentation des disques inférieur et supérieur

### **Résultats des essais rhéologiques sur la résine époxyde :**

#### **Résultats et interprétation :**

Les courbes représentées sur les figures (III.3, III.4, III.5, III.7) illustrent l'évolution du comportement rhéologique de la résine époxyde à différentes températures ( $T = 20^\circ\text{C}, 30^\circ\text{C}, 40^\circ\text{C}, 50^\circ\text{C}, 60^\circ\text{C}$ ). On constate que la contrainte de cisaillement  $\tau$  est proportionnelle au taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ . On peut approximer les points expérimentaux par une droite  $Y = aX + b$  ce qui correspond à un comportement rhéologique de tendance linéaire de type Bingham décrit par la relation :

$$\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma}$$

Effectivement cette approximation donne un bon résultat ( $R^2 \approx 1$ ). Avec :

$\tau$  : Contrainte de cisaillement.  $\tau_0$  : Contrainte seuil.  $\eta = \text{tg } \alpha$  : indice de viscosité.  $\dot{\gamma}$  : Taux de cisaillement

Ainsi, la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement à température fixée est représentée à la figure ci-dessous. Le comportement est linéaire dont la loi de comportement est en accord avec la littérature.

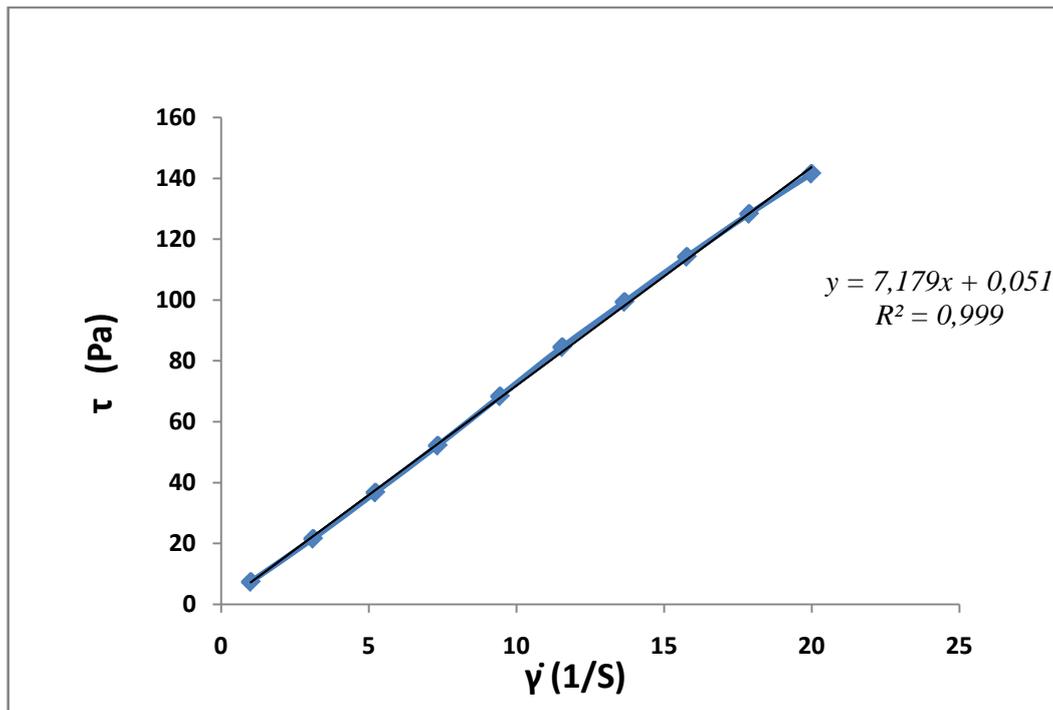


Figure III.4 : Rhéogramme de la résine époxyde à  $T = 20^\circ\text{C}$

La figure III.5 ci-dessous représente la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement à température fixée à  $30^\circ\text{C}$ . Même à cette température, le comportement rhéologique est linéaire dont la loi de comportement est en accord avec la littérature.

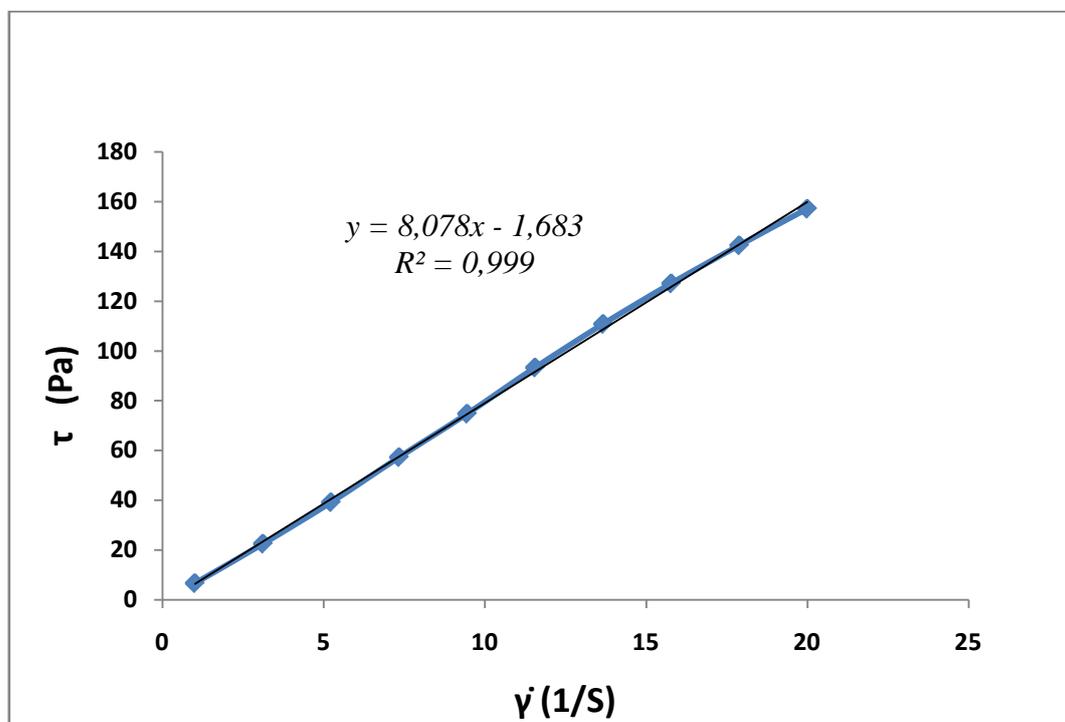
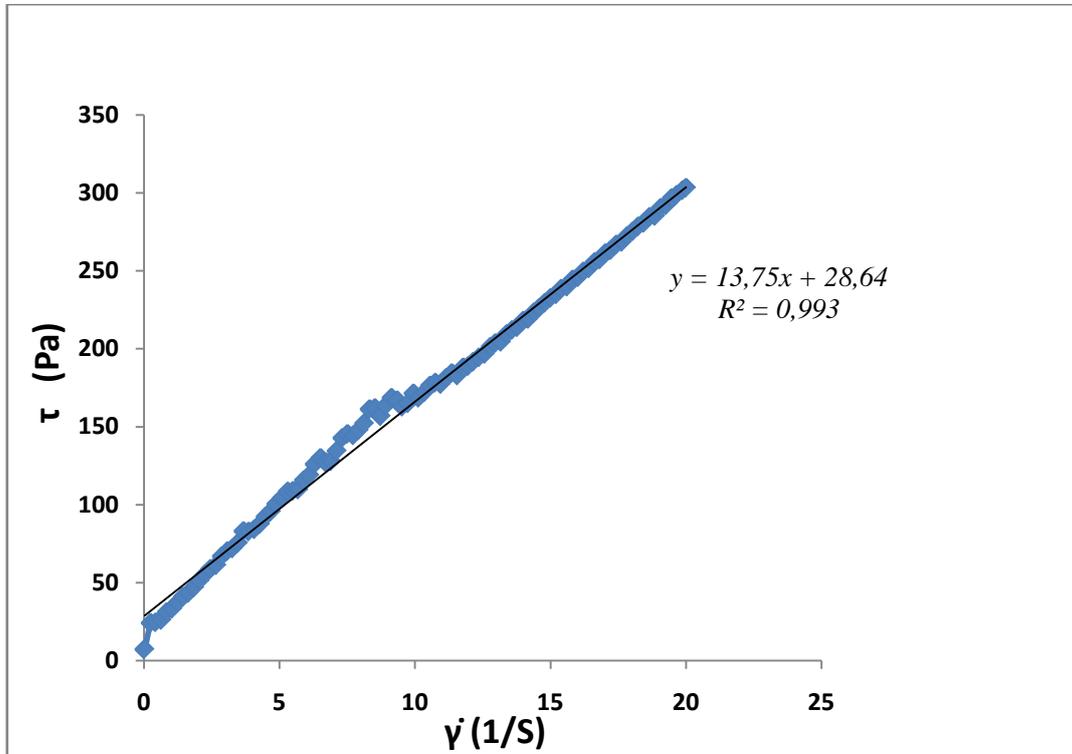


Figure III.5 : Comportement de la résine époxyde à  $T = 30^\circ\text{C}$

Aussi, nous représentons à la figure III.6 la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement à température fixée à 40°C. Même à cette température, le comportement rhéologique est linéaire dont la loi de comportement est en accord avec la littérature.



**Figure III.6 :** Comportement de la résine époxyde à  $T=40^{\circ}\text{C}$

D'une manière générale, nous constatons que de la température 20 à 60°C, la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement à température fixe présente le même comportement rhéologique linéaire dont la loi de comportement est en accord avec la littérature (figures III.3, III.4, III.5, III.6, III.7). [1].

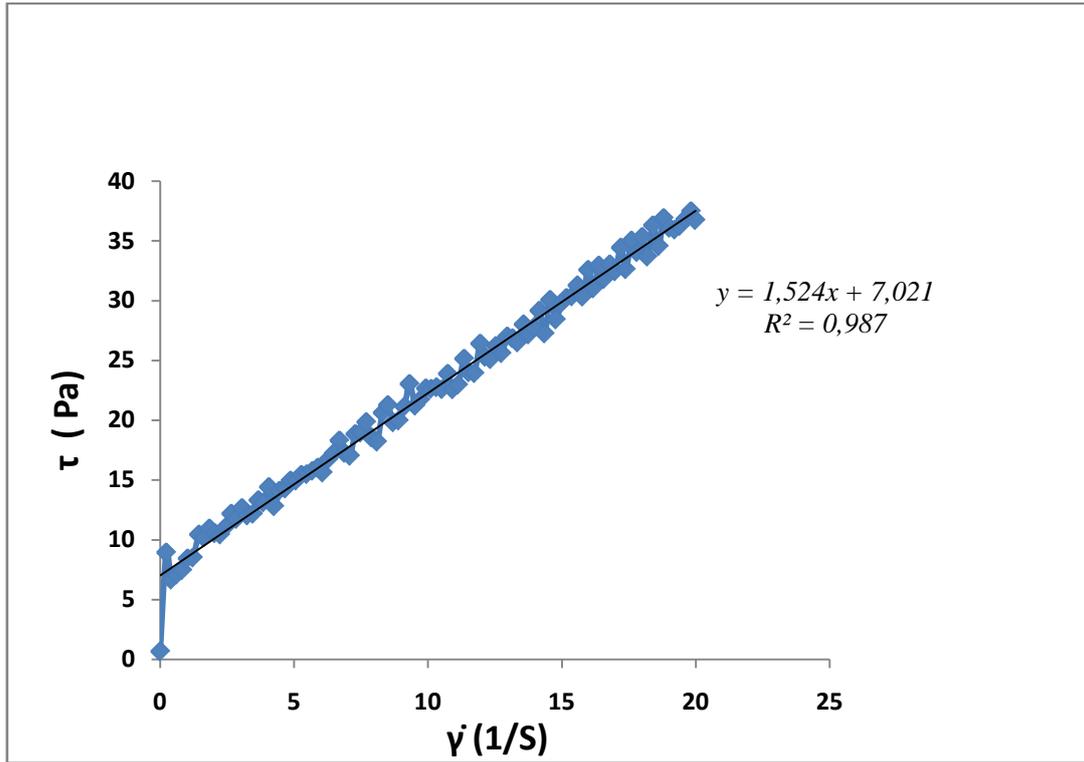


Figure III.7 : Rhéogramme de la résine époxyde à  $T= 40^{\circ}C$

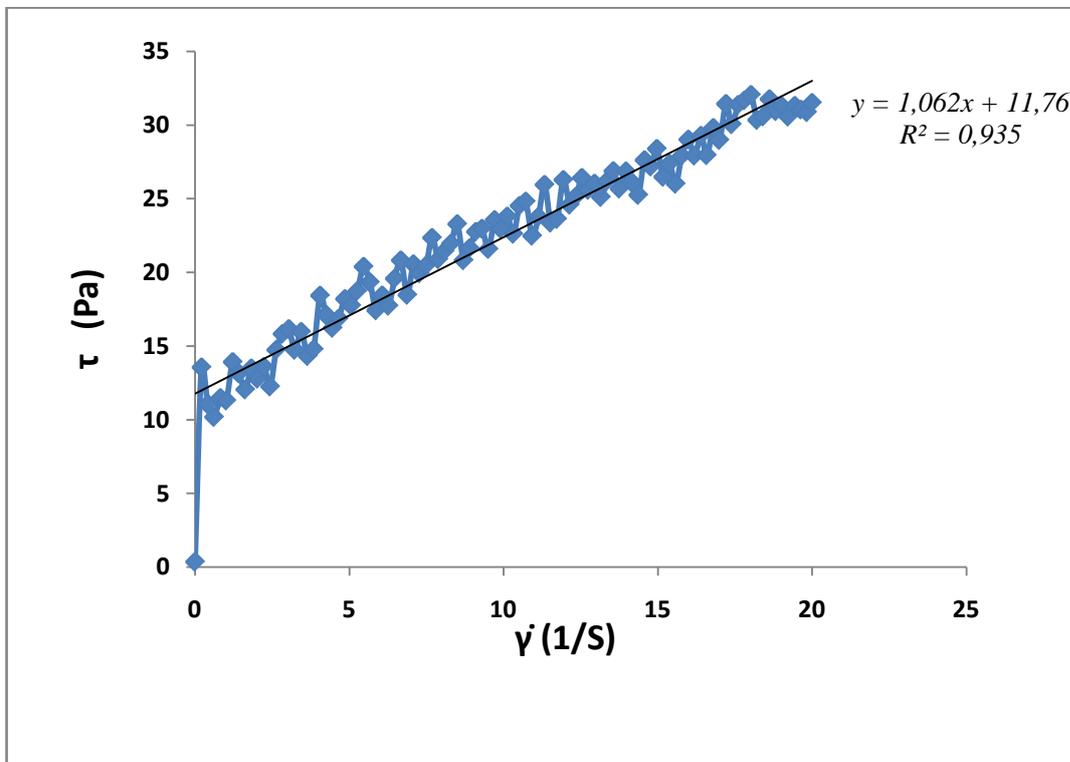


Figure III.8 : Représentation du comportement de la résine époxyde à  $T= 50^{\circ} c$

Cependant, à partir de la température de 70°C, un changement du comportement rhéologique est observé. En effet, une déviation de la linéarité est clairement observée à partir de 70°C telle que représentée aux figures III.8, III.9.

La loi de comportement est de type puissance. Lequel est en accord avec le modèle d'Herschel Burckley régit par la relation :

$$\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma}^n$$

Où : n est l'indice de fluidité.

Les résultats expérimentaux sont donnés à figure (III.9) ci-dessous. L'approximation des points expérimentaux donnant des résultats cohérents ( $R^2 \approx .1$ ).

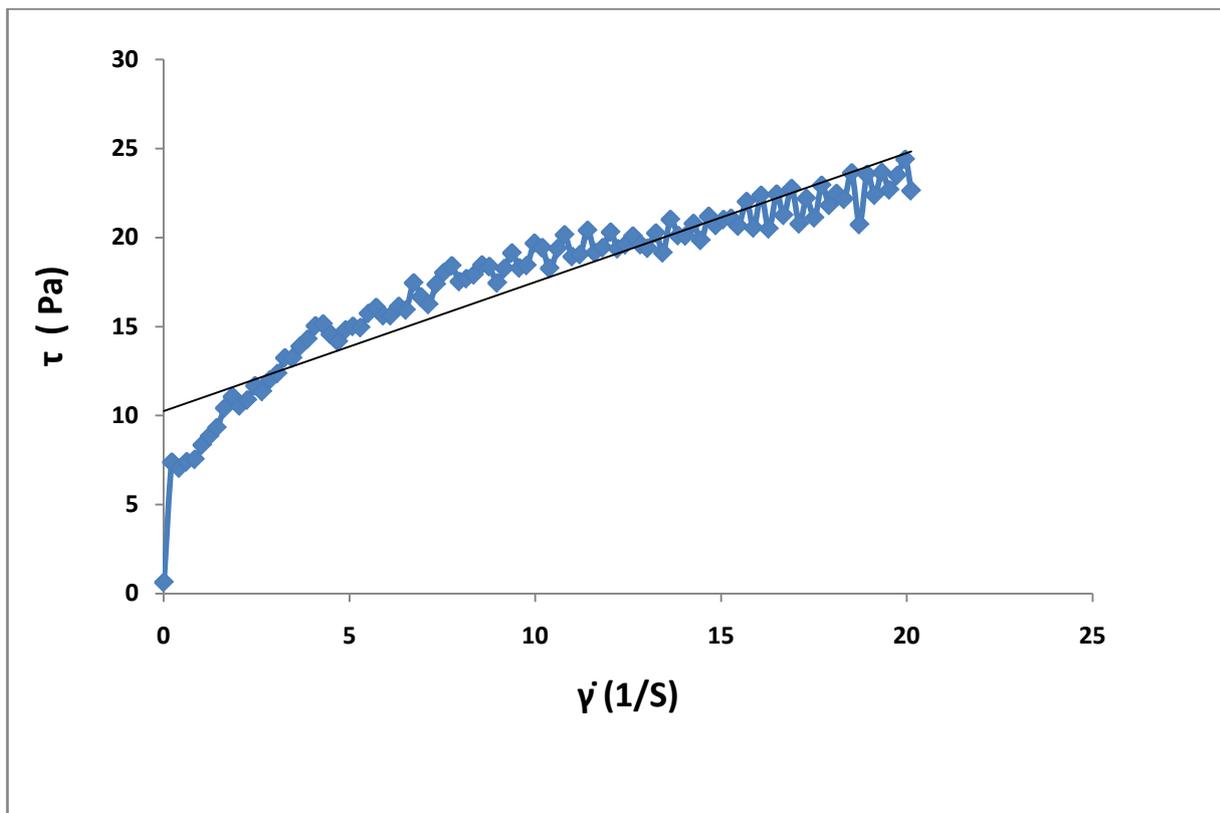


Figure III.9 : Rhéogramme de la résine époxyde à  $T= 70^\circ C$

$$\tau = 6.12 + 3.51 \dot{\gamma}^{0.55}$$

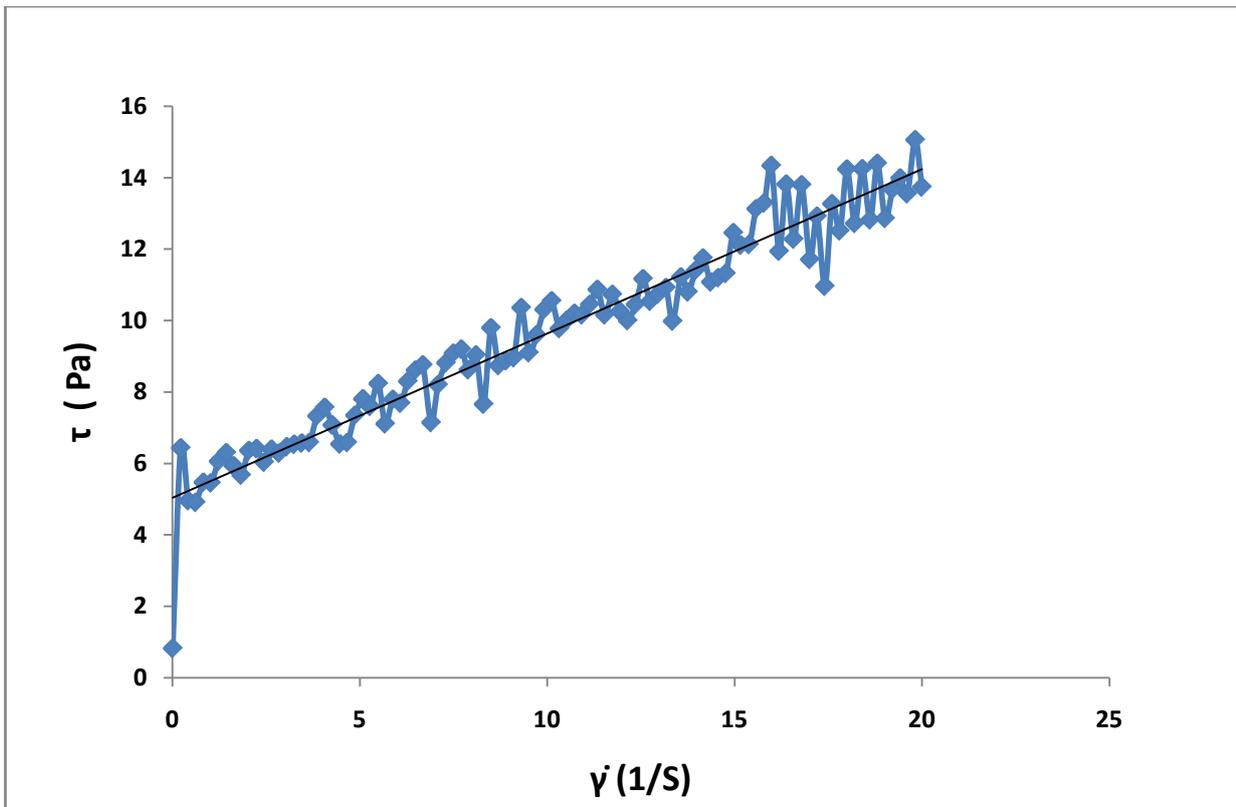


Figure III.10 : Représentation du comporte de la résine époxyde à  $T=80^{\circ} C$

$$\tau = 4.37 + 0.83 \dot{\gamma}^{0.82}$$

On constate aussi que quand la température augmente pour les différents essais le taux de cisaillement reste inchangé et de cela on peut aussi dire que notre matériau présente une bonne résistance au cisaillement pour des température très modérées et la plus préférable est  $40^{\circ}C$ .

### Conclusion :

Comme il fallait s'y attendre, le comportement rhéologique de la résine obéit à la fois à un comportement linéaire dans l'intervalle des températures de  $20$  à  $60^{\circ}C$  et à un comportement non linéaire aux températures  $70$  et  $80^{\circ}C$ . Ainsi, une transition est matérialisée à la température de  $70^{\circ}C$  où un changement drastique est observé.

## *Conclusion Générale et perspectives*

Ce travail a consisté en l'étude de l'influence de la température sur la rhéologie des polymères. Le comportement rhéologique étudié dans ce mémoire est celui la « résine 1070 » communément appelée Résine époxy.

Tout d'abord, nous avons formulé une bibliographique qui se divise en deux chapitres, le première étant la partie rhéologique où nous avons défini et décrit les lois de comportement rhéologique, le second est essentiellement basé sur les polymères, leurs utilisation, leurs différent types et leurs classification. Nous avons ensuite entamé la partie expérimentale qui consiste en la description du matériau et du matériel utilisé puis la description des essais et enfin les résultats et les conclusions tirées.

Les résultats obtenus dans la partie expérimentale nous permettent de dire qu'à des températures inférieure à 70°C le comportement rhéologique de la résine étudié est linéaire et de type Bingham régit par une loi de forme  $y = ax + b$ , à partir de 70°C le comportement change pour un comportement dit d'Hershel Burckley qui lui est de forme  $y = ax^n + b$  soit une loi de puissance. Ce changement est dû à l'indice de fluidité « n » qui, quand il est inférieur à un le fluide est rhéofluidifiant.

La viscosité est inversement proportionnelle à la température. Ce type de résultat a été déjà observé dans la littérature, mais pour d'autres matériaux (huile).

A l'issue de ce mémoire, nous espérons poursuivre la démarche, partant des résultats obtenus pour la résine époxy, étudier la rhéologie des différents types de polymères et effectuer des comparaisons dans le but d'adapter au mieux chaque polymère à la fonction à laquelle il est destiné.

Variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour différentes températures.

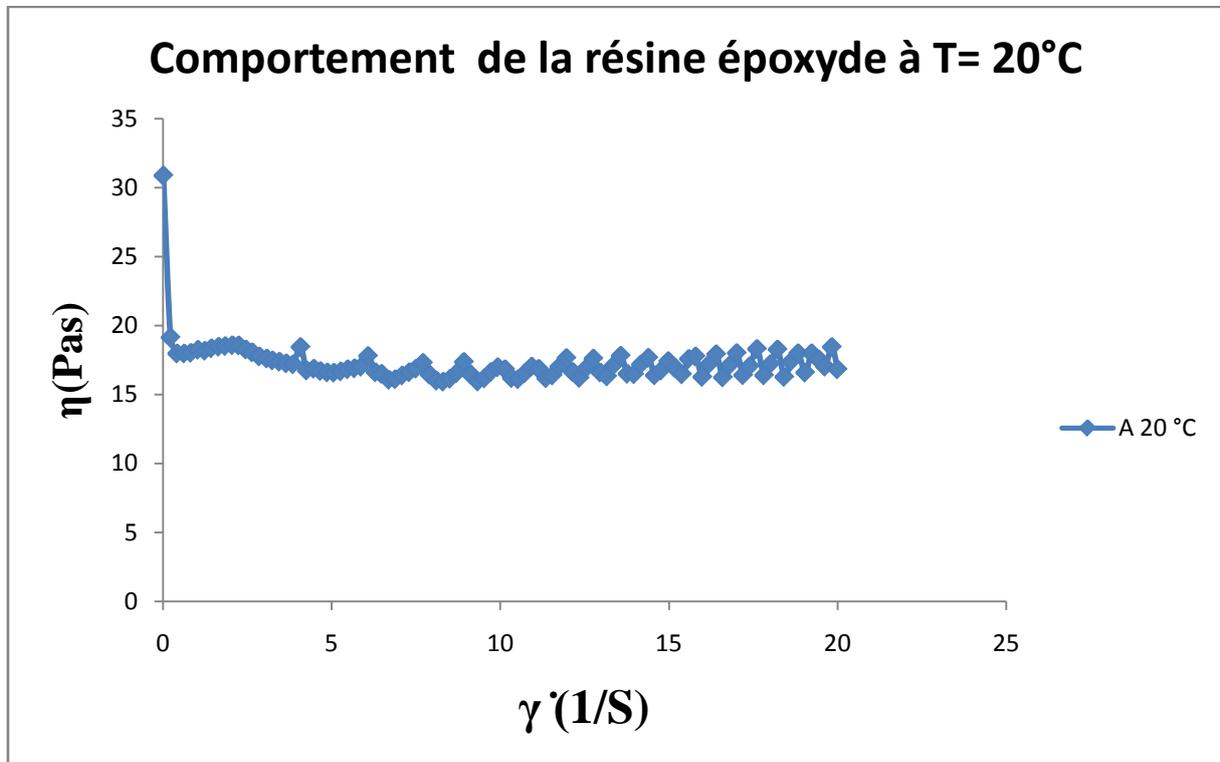
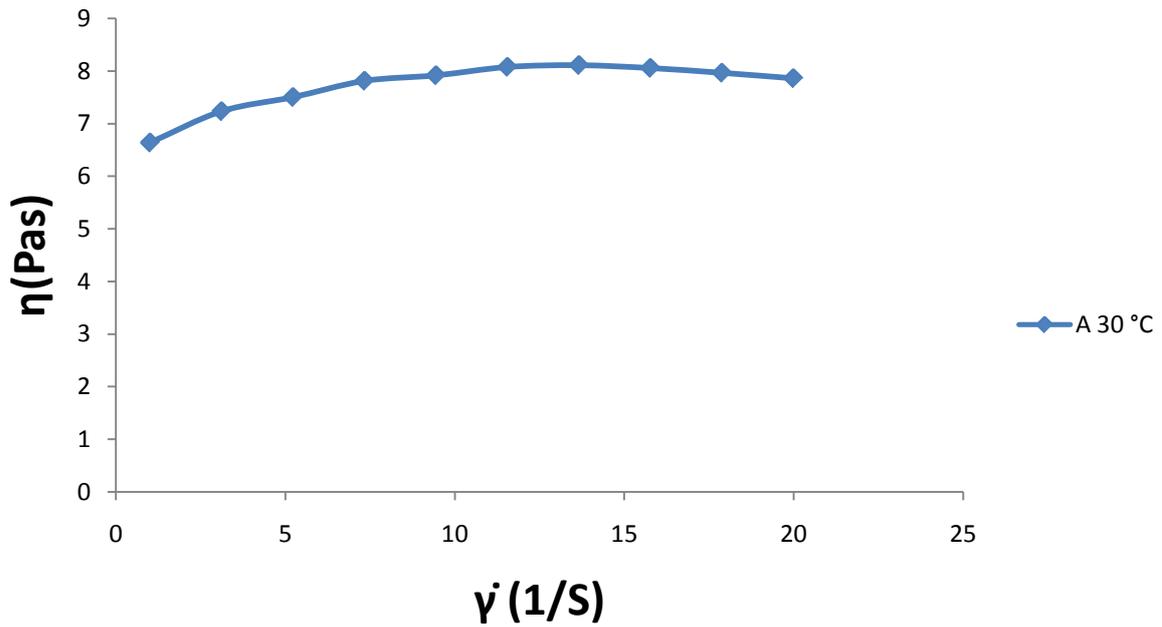


Figure1.

**Comportement de la résine époxyde à T= 30°C****Comportement de la résine époxyde à T= 40°C**