

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE MUSTAPHA STAMBOULI DE MASCARA
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
Département de Chimie



Polycopié de Cours

Rhéologie et mise en œuvre des polymères

Présenté par :

KENANE ABDELBASSAT

Ce cours est destiné aux étudiants de 1^{ère} année Master/Chimie
Macromoléculaire

Année universitaire 2021-2022

Avant Propos

La rhéologie est un mot complexe de : rheos (écoulement) + Logie (étude de), c'est la science qui étudie l'écoulement de la matière et les contraintes qu'il faut lui appliquer pendant cet écoulement. La rhéologie touche des domaines pluridisciplinaires tels que : les techniques expérimentales comme la viscosité, l'élasticité, la visco-élasticité et la viscoplasticité en utilisant le rhéomètre. Elle touche aussi les propriétés de surface et de volume de la matière examiner[1].

Les matériaux qui peuvent être étudiés en rhéologie sont regroupés en 3 grandes classes :

- Les polymères, solutions de polymères, mélanges de polymères, caoutchouc.
- Les suspensions de particules (microniques ou colloïdales), de gouttelettes (fluides immiscibles)
- Les autres fluides complexes (émulsions, gels, mousses, pâtes, systèmes micellaires, etc...)

Ce travail se veut être une contribution devant permettre de donner des opportunités et d'atténuer les différents obstacles devant les étudiants universitaires spécialistes. Ainsi, des exemples sont proposés pour lever ces obstacles, en particulier ceux qui sont liés à l'environnement universitaire notamment la situation sanitaire suite au covid-19 et de rapprocher l'information de l'étudiant.

Des difficultés n'ont pas manqué. Elles concernent particulièrement la non-disponibilité de données fiables et actuelles. Elles concernent également la non- disponibilité des livres et des photocopiés pour en citer et réaliser ce travail.

Le choix du cours est en effet directement issu de l'actualité scientifique très importante de la rhéologie des polymères et aussi parce que j'avais l'occasion de voir le fond du domaine vu que j'étais le responsable de cours de module rhéologie et mise en œuvre des polymères de l'année universitaire 2020-2021. Le présent court rentre dans le cadre de la formation des étudiants de la deuxième année master chimie macromoléculaire, il est réparti en cinq grandes chapitres :

Le premier chapitre relate une étude générale sur le comportement rhéologique des polymères

Le deuxième est consacré à l'étude des différents paramètres rhéologiques des polymères notamment la viscosité, l'élasticité et la viscoélasticité des polymères à l'état fondu. Le troisième montre l'Étude des polymères à l'aide des tests rhéologiques. Le troisième chapitre présente le principe de la rhéométrie et les techniques de mesure. Le quatrième chapitre rassemble les analyses thermiques et thermomécaniques des systèmes polymères complexes. Le dernier chapitre montre les techniques de mise en œuvre et les différentes méthodes de rhéométrie.

Table des matières

Avant Propos	i
List des figures.....	iv
Résumé	vi
Notations et Abréviations	Error! Bookmark not defined.
Introduction	7
Chapitre 1 Comportement rhéologique des polymères	9
1.1 <i>Definition</i>	9
1.2 <i>Le comportement newtonien</i>	9
1.3 <i>Le comportement pseudoplastique des polymères</i>	9
1.4 <i>Le comportement viscoélastique des polymères fondus</i>	9
Chapitre 2 Les paramètres rhéologiques des polymères	11
2.1 <i>Que sont les liquides polymériques ?</i>	11
2.1.1 <i>Nature chimique</i>	11
2.1.2 <i>Nature physique</i>	11
2.2 <i>Qui a besoin d'étudier l'écoulement de fluide polymère ?</i>	12
3. Les paramètres rhéologiques	Error! Bookmark not defined.
2.2.1 <i>La viscosité</i>	Error! Bookmark not defined.
2.2.2 <i>Seuil d'écoulement</i>	12
2.3 <i>Plasticité</i>	12
2.4 <i>Élasticité</i>	12
2.5 <i>Effet de Weissenberg</i>	13
Chapitre 3 Étude rhéologique des polymères	14
3.1 <i>La rhéologie des polymères :</i>	14
3.2 <i>Etude des polymères à l'aide de tests rhéologiques :</i>	14
3.3 <i>Polymères habituellement évalués :</i>	14
3.4 <i>Verre acrylique (PMMA)</i>	15
3.4.1 <i>Tests rhéologiques sur le verre acrylique</i>	15
3.4.2 <i>La température de transition vitreuse</i>	16
3.5 <i>Le polyéthylène (PE)</i>	16
3.5.1 <i>Tests rhéologiques sur le polyéthylène</i>	17
3.6 <i>Polystyrène PS</i>	17
3.6.1 <i>Tests rhéologiques sur le polystyrène</i>	17
Chapitre 4 Analyse thermomécanique	19
4.1 <i>Definition</i>	19
4.2 <i>Pourquoi faire une analyse TMA?</i>	19
4.3 <i>L'analyse thermique</i>	20
4.4 <i>Exemple des analyses thermiques</i>	20
4.5 <i>La température de transition vitreuse (Tg)</i>	20
4.6 <i>La température de fusion (Tf)</i>	20

4.7	<i>La température de cristallisation (T_c)</i>	20
Chapitre 5	<i>Techniques de mise en œuvre des polymères</i>	21
5.1.1	<i>Rhéomètre Rotatoire</i>	21
5.2	MÉTHODE I. Rhéomètres de broche (rhéomètres relatifs - viscosimètres de broche)	21
5.2.1	<i>Appareil</i>	21
5.2.2	<i>Mode opératoire</i>	22
5.3	MÉTHODE II. Rhéomètres à cylindres concentriques	22
5.3.1	<i>Appareil</i>	22
5.3.2	<i>Procédure</i>	23
5.3.3	<i>Calcul du taux de cisaillement, de la contrainte de cisaillement et de la viscosité</i>	23
5.4	MÉTHODE III. Rhéomètres à cône et plaque	23
5.4.1	<i>Appareil</i>	23
5.4.2	<i>Calcul du taux de cisaillement, de la contrainte de cisaillement et de la viscosité</i>	24
5.5	MÉTHODE IV. VISCOSIMÈTRE À BILLES MOBILES	24
References	27



List des figures

Figure 1 Comportement élastique et visqueux d'un échantillon viscoélastique.	7
Figure 2 Expérience de cisaillement simple : écoulement de Couette plan.	9
Figure 3 Rhéogrammes typiques d'un polymère fondu et d'un fluide newtonien.	9
Figure 4 Mise en évidence de la viscoélasticité lors d'un essai de relaxation.	10
Figure 5 matériaux polymères	14
Figure 6 le polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	15
Figure 7 l'évolution du module élastique de l'énergie (Stockée et perdue) en fonction de la température.	15
Figure 8 La variation du module élastique en fonction de la température.....	16
Figure 9 Films de polyéthylène (PE)	16
Figure 10 L'évolution de la viscosité de PE en fonction de la fréquence	17
Figure 11 Le polystyrène (PS)	17
Figure 12 l'évolution du module élastique de l'énergie (Stockée et perdue) en fonction de la fréquence angulaire.	18
Figure 13 Schéma de principe d'un analyseur thermomécanique TMA.	19
Figure 14 thermogramme d'un polymère linéaire semi-cristallin.	20
Figure 15 Tige d'un rhéomètre en forme de cylindre.	21
Figure 16 Tige en forme de disque.	21
Figure 17 système de rhéomètre "Cup and Bob"	22
Figure 18 Rhéomètre rotatif à cône et plaque avec rotation cône- Rhéomètre rotatif à cône et plaque avec plateau rotatif.	24
Figure 19 Conception de base du viscosimètre à billes roulantes.	25
Figure 20 Expression de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse	25
Figure 21 Ecoulement d'un fluide dans une canalisation.	26



Résumé

Le mot rhéologie est défini comme la science de la déformation et du flux, a été inventé par le Prof Bingham dans les années 1920. La rhéologie implique des mesures en flux contrôlé, principalement le flux viscométrique. Dans ces flux simples, il y a une force appliquée où la vitesse (ou le taux de cisaillement équivalent) est mesurée, ou vice versa. Ils sont appelés viscométrique car ils sont utilisés pour définir une viscosité de cisaillement efficace η de la mesure.

$$\eta = \sigma_{xy} / \dot{\gamma}$$

Où σ_{xy} est la contrainte de cisaillement (mesurée ou appliquée) et $\dot{\gamma}$ est la vitesse de cisaillement (appliquée ou mesurée). La viscosité est mesurée en Pa.s (Pascal seconde).

La rhéologie ne concerne pas seulement la viscosité, mais aussi une autre propriété importante, à savoir l'élasticité. Les fluides complexes présentent également un comportement élastique. Semblable à la viscosité définie ci-dessus étant similaire à la définition d'une viscosité newtonienne, l'élasticité d'un matériau complexe peut être définie comme sa contre-partie idéalisée, le solide Hookean. Le module d'élasticité est défini comme : $G = \sigma_{xy} / \gamma$

où γ est appelé la déformation ou l'angle de la déformation de cisaillement. G est mesuré en Pa (Pascal). G est l'un des modules élastique, connu sous le nom de module de stockage, car il est lié à la quantité d'énergie récupérable emmagasinée par la déformation.

Les mesures rhéologiques sur les polymères peuvent révéler la variété de comportement, même dans les flux simples. Même lorsque le modèle théorique du liquide polymère n'est pas connu, les mesures rhéologiques fournissent des indications utiles aux ingénieurs praticiens sur la façon de contrôler le flux (η) et le module de stockage (G) des liquides polymériques.

Mots-clés : le flux viscométrique, viscosité de cisaillement, contrainte de cisaillement, comportement élastique, l'angle de déformation, module de stockage.

Introduction

Les matériaux viscoélastiques sont des matériaux qui concernent le domaine de rhéologie. Ils possèdent des propriétés à la fois élastiques (temps courts, disons inférieurs à λ) et visqueux (temps longs, supérieur à λ). Lorsque l'on jette une boule de masticquer (genre de pâte à modeler) sur un mur, elle rebondit (temps court), alors que si on la pose sur un coin de table, elle finit, au bout d'un certain temps, par s'écouler (temps longs) comme en figure 1.

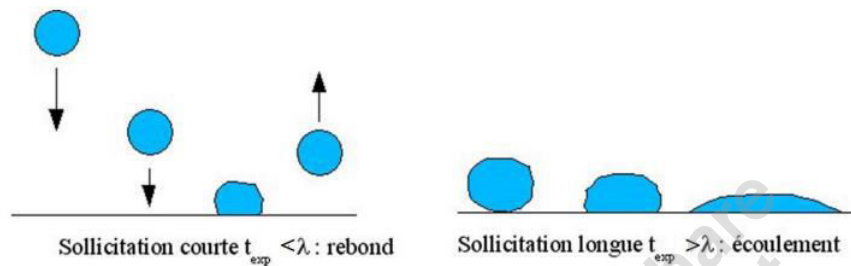


Figure 1 Comportement élastique et visqueux d'un échantillon viscoélastique.

L'objectif de ce cours est de présenter un survol rapide de la rhéologie avec en toile de fond les applications que l'on peut en tirer pour étudier le comportement des polymères fondus. Les polymères sont des matériaux composés d'un enchainement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition (motif) qui s'appellent monomère, dont les applications sont très nombreuses dans l'industrie, par exemple en plasturgie. La compréhension physique du comportement des polymères à l'échelle moléculaire n'est pas aisée car on doit tenir compte d'interactions élémentaires plus ou moins complexes : enchevêtrement des macromolécules, distribution des branchements et des masses moléculaires. À l'échelle macroscopique, leur étude s'avère un peu plus facile, notamment sur un plan expérimental. Par exemple, en comparaison avec les matériaux naturels, le rhéologue s'intéressant aux polymères a la chance de pouvoir s'appuyer sur des mesures précises et bien reproductibles. Au cours de ce cours, nous allons présenter les ingrédients nécessaires à la description macroscopique du comportement des écoulements de polymères.



Chapitre 1 *Comportement rhéologique des polymères*

1.1 *Definition*

Le comportement rhéologique des polymères est l'étude de caractérisation des interactions internes de la matière polymère en accédant aux propriétés de dispersion dans des conditions proches de l'état de repos sans destruction de l'état interne de la matière[2].

1.2 *Le comportement newtonien*

C'est au grand Newton que l'on doit la première loi sur le comportement des fluides en 1687 établie expérimentalement à partir d'essais sûrs de la mélasse (cf. figure 2). Traduit dans la terminologie scientifique actuelle, cette loi énonce que la viscosité, c'est-à-dire le rapport de la contrainte de cisaillement d'un fluide (appelé aujourd'hui newtonien) sur le taux de cisaillement, est constante[1][3].

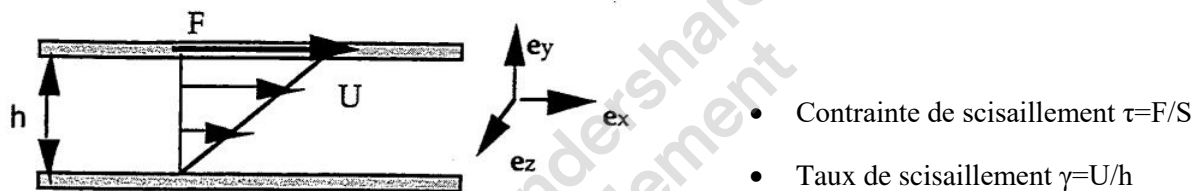


Figure 2 *Expérience de cisaillement simple : écoulement de Couette plan.*

1.3 *Le comportement pseudoplastique des polymères*

Des expériences de rhéométrie en cisaillement simple montrent que les polymères sont des fluides rhéofluidifiants [4]. Autrement dit, en comparaison avec des fluides newtoniens, la contrainte de cisaillement augmente moins vite lorsque le taux de cisaillement croît comme l'illustre la figure 3.

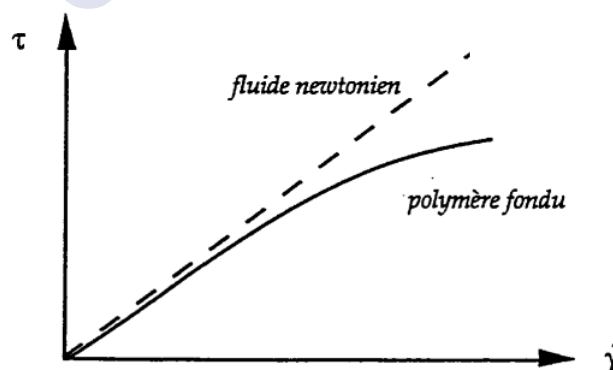


Figure 3 *Rhéogrammes typiques d'un polymère fondu et d'un fluide newtonien.*

1.4 *Le comportement viscoélastique des polymères fondus*

Les polymères fondus présentent non seulement les caractéristiques d'un comportement pseudoplastique (ou rhéofluidifiant) mais également celles d'un comportement viscoélastique. Plusieurs expériences permettent de mettre en évidence le caractère viscoélastique d'un écoulement de polymères fondus. La première expérience consiste à appliquer à un fluide au repos un incrément momentané de taux de cisaille-

ment, puis à examiner la relaxation de la contrainte de cisaillement (cf. Figure 4). Pour un fluide newtonien, l'établissement et la relaxation sont (quasiment) instantanés alors qu'elles sont retardées pour un fluide viscoélastique[5]. Pour un polymère fondu, le temps de relaxation $t_1 \sim t_2$ est de l'ordre de 10^{-2} à 10^2 s, ce qui est à comparer avec le temps de relaxation des fluides newtoniens de l'ordre de 10^{-12} s.

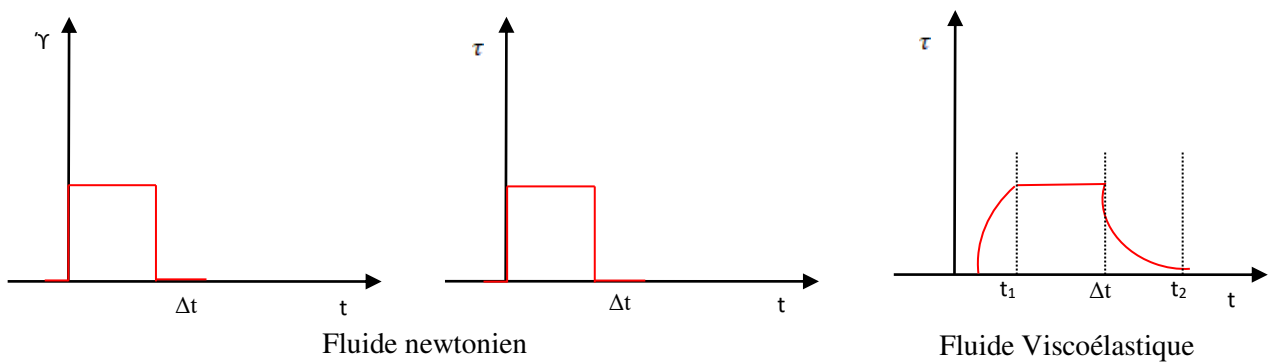


Figure 4 Mise en évidence de la viscoélasticité lors d'un essai de relaxation.

Chapitre 2 *Les parametres rheologiques des polymeres*

Le comportement intéressant d'une matière est presque toujours décrit en observant d'abord et d'extraire les caractéristiques qualitatives de la variété des phénomènes exposés. Pour un novice, c'est ici qu'il faut commencer. Voici quelques questions à poser :

- Qu'est-ce qui rend ce phénomène différent ?
- Comment le représenter en termes de modèle simple ?
- Y a-t-il une « loi » qui peut décrire le comportement ?
- Y a-t-il d'autres phénomènes qui obéissent à des lois similaires ?
- Quel rôle cela a-t-il joué dans l'état de l'univers ?
- Peut-on l'utiliser pour améliorer la qualité de vie ?
- Quelles sont les conséquences de ce comportement sur les processus qui manipulent ou utilisent la matière ?

Souvent, lors de la résolution des problèmes difficiles en rhéologie à l'aide de méthodes et d'outils avancés, on a tendance à manquer les lois simples exposées par les matériaux en réalité, sachant que cela peut aider à obtenir une sensation intuitive de la solution, et donc une approche plus rapide de la réponse.

2.1 *Que sont les liquides polymériques ?*

Les liquides polymériques sont précisément ce que le nom indique, certains ou tous étant des molécules à longue chaîne ou des polymères. Les liquides polymériques décrivent des fluides complexes : Ils présentent à la fois un comportement liquide et solide, et certaines de leurs propriétés dynamiques peuvent être des constantes efficaces dépendant de la nature des forces qui y agissent.

Remarque : La définition conventionnelle utilisée pour définir les liquides simples, ne peut pas être utilisée pour définir l'état liquide d'un liquide polymérique.

2.1.1 *Nature chimique*

De nombreux matériaux que nous utilisons aujourd'hui sont des polymères ou des mélanges de polymères avec d'autres matériaux. La caractéristique commune de tous les liquides polymériques est qu'ils ont une longue chaîne de monomères reliés par des liaisons chimiques. Il pourrait même s'agir d'oligomères avec de grandes masses moléculaires. À un certain stade de leur transformation, la plupart des polymères étaient à l'état liquide ou sous une autre forme (sous forme de solutions ou de fondus purs).

2.1.2 *Nature physique*

La principale propriété physique d'un polymère qui se distingue des autres fluides présentant un comportement complexe est la linéarité de la chaîne. Ce n'est pas le poids moléculaire élevé qui conduit

aux phénomènes particuliers mais qu'il est disposé linéairement. La longueur le long de la chaîne est beaucoup plus grande que les autres dimensions de la molécule.

Par exemple, une suspension de polystyrène (à l'état solide) peut avoir un poids moléculaire élevé par particule. Mais il peut présenter des propriétés rhéologiques d'une suspension plutôt qu'une solution de polymère. C'est parce que pour la plupart des propriétés que nous mesurons, comme la viscosité, c'est le diamètre sphérique des billes (particules) qui compte, et non le poids moléculaire par Bille. D'autre part, une solution de molécules de polystyrène dans le cyclohexane est un liquide polymérique.

2.2 *Qui a besoin d'étudier l'écoulement de fluide polymère ?*

La principale motivation pour étudier les fluides polymériques provient d'applications industrielles et commerciales : le traitement des polymères et les produits de consommation. La première question est de savoir comment le flux est modifié en présence de ces macromolécules à longue chaîne.

Dans le domaine du traitement des polymères, il faut savoir, comme dans tout problème de mécanique des fluides, comment contrôler le débit et la stabilité de ces liquides lorsqu'ils traversent divers mélangeurs, extrudeuses et moules. Par contre, pour les produits de consommation, nous aimerions pouvoir contrôler la sensation, les taux, les formes, etc., des liquides ayant des additifs, qui sont souvent des polymères.

2.3 *Les paramètres rhéologiques*

2.3.1 *La viscosité*

C'est la résistance interne à l'écoulement possédée par un liquide. Les liquides qui s'écoulent lentement ont une résistance interne élevée. Ceci est dû aux fortes forces intermoléculaires. Par conséquent, ces liquides sont plus visqueux et ont une viscosité élevée. Les liquides qui s'écoulent rapidement ont une faible résistance interne. Ceci est dû aux faibles forces intermoléculaires. Par conséquent, ils sont moins visqueux ou ont une faible viscosité.

2.3.2 *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

2.3.3 *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, on constate qu'il se produit un allongement initial, puis un allongement en 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.

Rquemarque : 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.

2.3.4 *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).

2.4 Effet de Weissenberg

Lorsqu'un liquide est agité à l'aide d'une tige cylindrique, le liquide qui mouille la tige commence à « grimper » vers le haut de la tige et l'interface avec l'air environnant prend une forme stable à la tige, tant qu'il y a une rotation continue. En revanche, dans un liquide newtonien, il y a un plongeon dans la surface du liquide près de la tige. L'escalade de la tige est démontrée par des liquides qui montrent une différence de contrainte normale. Dans les liquides newtoniens, les contraintes normales (pression) sont isotropes même en flux, tandis que les liquides polymériques, à l'application du flux de cisaillement, commencent à développer des différences normales de contraintes entre le flux (τ_x) et les directions de gradient de flux (τ_y)[6].



Chapitre 3 *Étude rhéologique des polymères*

Aujourd'hui, les polymères font partie des matériaux les plus importants pour les usages techniques et dans la vie quotidienne, car les propriétés des polymères peuvent être adaptées de très nombreuses manières pour être utilisées dans presque tous les champs d'applications. Outre les polymères naturels, comme les protéines, les amidons, la cellulose, etc., il existe un grand nombre de polymères fabriqués comme le nylon, les silicones, le PVC, le plexiglas, etc. Certains polymères sont durs et cassants, d'autres sont solides et résistants aux chocs alors que d'autres encore sont souples et flexibles. La fabrication et la caractérisation des polymères sont donc au centre de beaucoup d'industries et d'instituts de recherche spécialisée.



Figure 5 *matériaux polymères*

3.1 *La rhéologie des polymères :*

Les polymères sont des particules de grande taille composées de sous-unités appelées monomères. La longueur des chaînes de polymères et leurs interconnexions sont cruciales pour les propriétés de la matière. Un grand nombre de propriétés importantes des polymères peut être caractérisé par le biais de tests rhéologiques. La description de ces propriétés nécessite des procédures de test afin d'obtenir les informations désirées.

Les polymères montrent un comportement rhéologique qui doit être pris en compte lors de l'utilisation ou la production de ces types de matières, comme la viscosité du produit fondu, la fluidité, les propriétés viscoélastiques, le comportement thermique, la température de vitrification, le vieillissement, etc. Plusieurs tests et méthodes d'analyse sont utilisés pour optimiser les propriétés du polymère jusqu'à ce qu'il réponde à toutes les exigences.

3.2 *Etude des polymères à l'aide de tests rhéologiques :*

Les tests rhéologiques sont utiles pour :

- Contrôle de qualité des polymères, par exemple en déterminant la viscosité, les paramètres viscoélastiques et la masse molaire
- Amélioration du comportement du traitement des polymères, par exemple le moulage par injection, l'extrusion, le filage de fibre, etc...
- Optimisation du produit fini (par exemple les matériaux plastiques dans la production automobile).

3.3 *Polymères habituellement évalués :*

- Verre acrylique (PMMA)
- Polyéthylène (PE)
- Polystyrène (PS)

3.3.1 Verre acrylique (PMMA)

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) est également connu sous le nom de verre acrylique ou par sa marque commerciale bien connue, Plexiglas™. Ce matériau ressemble au verre, mais est léger et résistant aux éclats. S'il est modifié en conséquence, le verre acrylique montre une grande résistance aux rayures et aux impacts. La matière pure est rarement vendue comme produit final ; elle est plus généralement vendue comme préparation modifiée avec une teneur variée en comonomères, additifs et matières de remplissage. De par sa composition, le verre acrylique possède des propriétés spécifiques. Il transmet mieux la lumière que le verre normal. Il est élastique, résistant aux chocs et peut être facilement mis en forme au-dessus de 105 °C. En outre, il est possible de le lier et le souder. Certains types laissent passer la lumière UV et les rayons X, mais bloquent la lumière infrarouge, ce qui en fait le matériau idéal pour certaines applications telles que les serres et la lithographie aux rayons X.

On retrouve le verre acrylique dans de nombreux produits du secteur médical, automobile, dans la construction et l'optique, comme les verres indicateurs, les verres pour lunettes, les sols industriels, les capots légers pour les véhicules, les fibres optiques, les lentilles, le mobilier, etc...

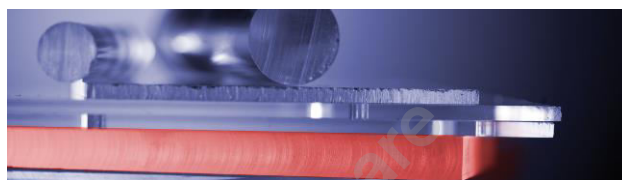


Figure 6 le polyméthacrylate de méthyle (PMMA)

3.3.2 Tests rhéologiques sur le verre acrylique

Un type de test rhéologique fréquemment réalisé sur le verre acrylique est l'analyse mécanique dynamique (DMA) en torsion, effectuée à l'aide d'un rhéomètre oscillatoire. Dans ce test, un échantillon de spécimen solide de verre acrylique est fixé entre deux mâchoires et déformé à une amplitude et une fréquence spécifiques, dans une plage thermique définie. À des températures basses, le polymère présente un comportement rigide et cassant (-150 °C). Lorsque le polymère est chauffé à des températures très élevées, il commence à fondre, passant d'un état solide et vitreux à la gamme de ramollissement (température de transition vitreuse) pour finalement atteindre un état liquide et fondu. Les mesures précises d'une barre solide de verre acrylique sur une plage étendue de température fournissent un grand nombre d'informations sur le rapport entre la structure macromoléculaire et le comportement mécanique.

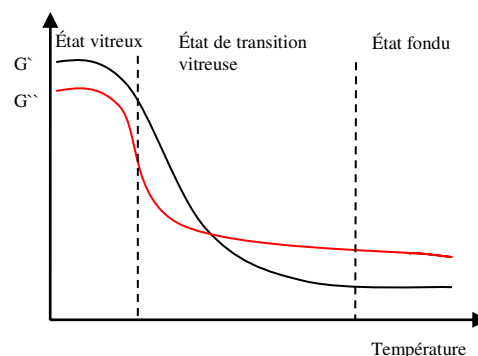


Figure 7 l'évolution du module élastique de l'énergie (Stockée et perdue) en fonction de la température.

Ce test nécessite un rhéomètre pourvu d'un système de chauffage par convection avec un dispositifs de serrage de solides.

État vitreux / région de transition vitreuse / État fondu.

G' module élastique de l'énergie stocké.

G'' module élastique de l'énergie perdue (l'énergie dissipée).

3.3.3 La température de transition vitreuse

En termes de propriétés physiques, la température de transition vitreuse (T_v , anglais : T_g) d'une matière est souvent décrite comme représentant l'intervalle de température à travers lequel la matière passe d'un état caoutchouteux à un état vitreux, solide (rigide).

En dessous de cette température, le polymère est dit vitreux (état solide) et présente le comportement d'un corps solide élastique. Au-dessus il présente un comportement de solide plastique (état viscoélastique), suite à l'affaiblissement de liaisons intermoléculaires (force de Van der Waals, ...). La transition vitreuse est réversible et s'observe essentiellement sur les polymères thermoplastiques et ce d'autant plus qu'ils sont peu cristallisés et peu réticulés. Elle s'observe également sur certains polymères thermodurcissables (par exemple résines époxydes), dont la densité de réticulation n'est pas trop élevée. Ce changement d'état s'accompagne toujours d'une variation importante des propriétés physiques notamment des propriétés mécaniques (chute du module d'élasticité par exemple). Une structure devra toujours être conçue avec des résines ayant une température de transition vitreuse nettement supérieure à la température d'utilisation.

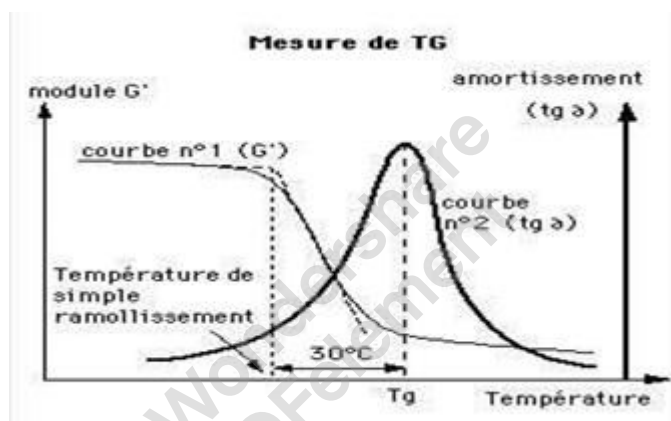


Figure 8 La variation du module élastique en fonction de la température (La transition vitreuse).

3.3.4 Le polyéthylène (PE)

Parmi d'autres applications, le polyéthylène (PE) est utilisé comme matériau d'emballage pour des bouteilles, sacs, films, etc. Il est classifié en plusieurs catégories en fonction de sa masse volumique et de sa ramification moléculaire. Il existe, par exemple, le polyéthylène haute densité (HDPE), le polyéthylène basse densité (LDPE), le polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE), etc. En fonction de l'étendue et du type de ramification, de la structure semi-cristalline et de la masse molaire, le polyéthylène peut faire preuve de plusieurs propriétés mécaniques. Alors que le LDPE est utilisé pour les récipients rigides, le LLDPE, qui possède une force de tension plus élevée que le LDPE, est utilisé pour l'emballage, particulièrement sous forme de films, de sacs en plastique et de films d'emballage. Le HDPE possède un rapport élevé force-densité et est utilisé pour des produits et des emballages comme les briques de lait, les bouteilles de détergent, les boîtes contenant le beurre, les containers de déchets et les canalisations d'eau.



Figure 9 Films de polyéthylène (PE)

3.3.5 Tests rhéologiques sur le polyéthylène

Les mesures rhéologiques fournissent des informations sur les propriétés chimiques des polymères de PE. Par exemple, la masse molaire du PE peut être déterminée en mesurant sa viscosité à cisaillement zéro (η) à l'aide de balayages de fréquence. Les balayages de fréquence sont des tests oscillatoires effectués à une amplitude constante et des fréquences variables. Aux valeurs basses de la fréquence, la valeur de viscosité de cisaillement zéro de l'échantillon peut être déterminée. La viscosité de cisaillement zéro est l'une des propriétés les plus importantes d'un fondu de polymère, car elle est directement proportionnelle à la masse molaire moyenne. Un des grands avantages de la caractérisation d'un fondu de polymère avec un rhéomètre oscillatoire est la durée relativement courte que prend une mesure type. Ce test nécessite un rhéomètre pourvu d'un système de contrôle de la température par effet Peltier.

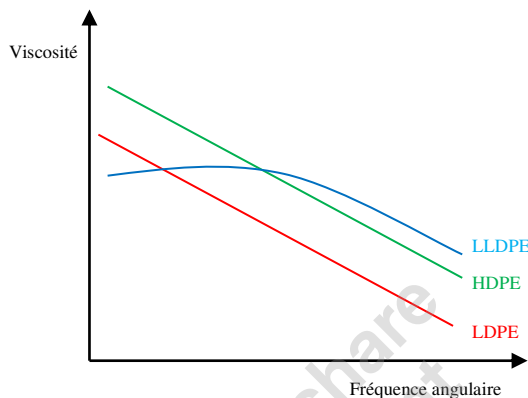


Figure 10 L'évolution de la viscosité de PE en fonction de la fréquence

3.3.6 Polystyrène PS

Peu coûteux à produire, en comparaison, le polystyrène est un des plastiques les plus largement utilisés. Sous forme de polystyrène expansé, il est généralement utilisé comme emballage protecteur. Dans sa forme rigide, il est utilisé comme matériau de construction, pour les récipients de yaourt, les boîtiers de CD/DVD, les bouteilles, etc. Le polystyrène possède un point de fusion relativement bas (environ 100 °C) et il est transparent. Pour l'utilisation industrielle, il est généralement coloré.



Figure 11 Le polystyrène (PS)

3.3.7 Tests rhéologiques sur le polystyrène

Afin d'étudier le comportement à court et long terme d'un fondu de polystyrène, il est possible d'effectuer un balayage de fréquence à l'aide d'un rhéomètre oscillatoire. Les balayages de fréquence sont des tests oscillatoires effectués à une amplitude constante et des fréquences variables. L'échantillon de polymère placé dans la cellule de mesure peut prendre la forme de granulés, de poudre ou d'une plaque préformée. L'analyse du point de croisement entre les courbes du module de stockage et du module de perte permet d'obtenir une image qualitative de la masse molaire moyenne de l'échantillon de polymère. Il est possible de déterminer la distribution de la masse molaire (MMD) à l'aide d'autres méthodes d'analyse. Par rapport à d'autres méthodes comme l'analyse CPG (chromatographie de perméation sur gel), cette méthode de test ne nécessite pas l'utilisation de solvants. En outre, la détermination MMD n'est pas limitée. Ce test nécessite un rhéomètre pourvu d'un système de contrôle de la température par effet Peltier.

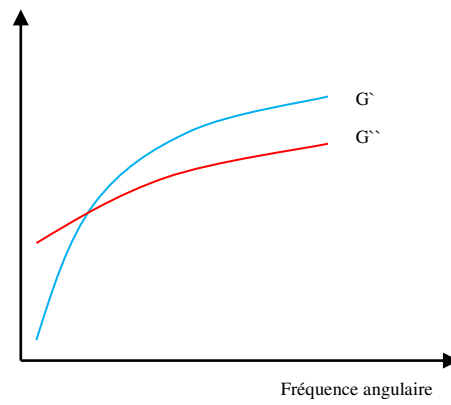


Figure 12 *l'évolution du module élastique de l'énergie (Stockée et perdue) en fonction de la fréquence angulaire.*

Chapitre 4 *Analyse thermomécanique*

4.1 *Definition*

L'analyse thermomécanique est une excellente technique pour étudier les variations dimensionnelles de matériaux polymères solides, liquides ou pâteux (la dilatation linéaire, les transitions vitreuses et les points de ramollissement) en fonction de la température et/ou du temps sous une force mécanique définie. Pour les mesures d'expansion, il s'appuie sur un échantillon avec une pression descendante minimale. D'autres tests de force constante comprennent la mesure de la pénétration, de la flexion, de la tension, du retrait, du gonflement et du fluage (mouvement de l'échantillon mesuré en fonction du temps sous une charge appliquée). La TMA est également une méthode très sensible qui peut être utilisée pour déterminer les transitions physiques qui sont associées aux changements de module de viscosités ...etc.

4.2 *Pourquoi faire une analyse TMA?*

La plupart des matériaux subissent des modifications de leurs propriétés thermomécaniques lors du chauffage ou du refroidissement. Par exemple, des changements de phase, des étapes de frittage ou un ramollissement peuvent se produire en plus de la dilatation thermique. Les analyses TMA peuvent ainsi fournir des informations précieuses sur la composition, la structure, les conditions de production ou les possibilités d'application pour différents matériaux.

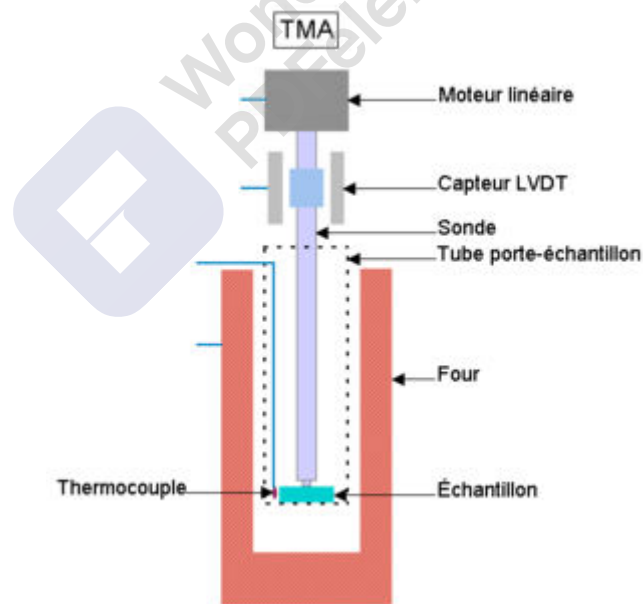


Figure 13 Schéma de principe d'un analyseur thermomécanique TMA.

4.3 L'analyse thermique

C'est une technique d'analyse qui englobe toute une série de techniques de caractérisation des matériaux fondées sur l'étude de la variation d'une propriété physique en fonction de la température. Dans le cas spécifique des matériaux macromoléculaires ou polymères, l'analyse thermique permet de donner une interprétation microscopique des phénomènes tels que la transition vitreuse, la fusion/cristallisation, le vieillissement physique et chimique etc., selon le système considéré.

4.4 Exemple des analyses thermiques

L'analyse calorimétrie différentielle à balayage DSC est une technique de caractérisation thermique utilisée pour calculer les températures des états de transition des matériaux polymères (T_g , T_c et T_f) dans une plage thermique de $[-170 \sim 700^\circ\text{C}]$ dans le cas de la DSC evo131.

4.4.1 La température de transition vitreuse (T_g)

En terme de propriété physique, la température de transition vitreuse d'une matière est d'écrite comme l'intervalle de température a travers lequel la matière passe d'un état caoutchouteux à un état vitreux, solide et cassable.

4.4.2 La température de fusion (T_f)

La température de fusion est une transition du premier ordre, il y a effectivement le changement d'état du matériau qui passe de l'état caoutchouteux à l'état liquide.

4.4.3 La température de cristallisation (T_c)

Elle est observée lorsqu'un polymere est chauffe puis lentement refroidis, les chaines tendent à se déplier puis s'empiler ce qui conduit à la création des liaisons intermoléculaires. Elle est observée dans certains polymères thermoplastiques.

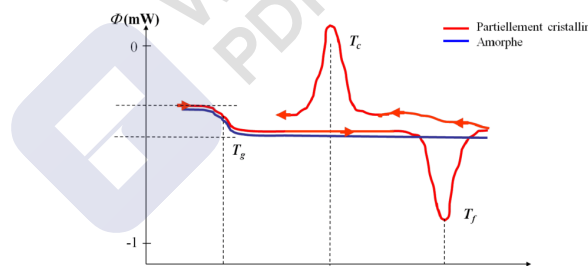


Figure 14 thermogramme d'un polymere linéaire semi-cristallin.

Chapitre 5 *Techniques de mise en œuvre des polymères*

5.1 *Rhéomètre Rotatoire*

Le principe de la méthode est de mesurer la force (couple) agissant sur un rotor lorsqu'il tourne à une vitesse angulaire constante (vitesse de rotation) dans un liquide. Les rhéomètres/viscosimètres rotatifs sont utilisés pour mesurer la viscosité d'un fluide newtonien, c'est-à-dire un fluide dont la viscosité est indépendante de la contrainte de cisaillement ou de la vitesse de cisaillement. Ou la viscosité apparente des fluides non newtoniens, qui peuvent présenter un comportement rhéologique différent, selon la vitesse de cisaillement, la contrainte de cisaillement et la température. La viscosité calculée des fluides newtoniens devrait être la même (dans l'erreur expérimentale), quel que soit le taux de cisaillement (ou la vitesse de rotation). Compte tenu de la dépendance de la viscosité à la température, la température de la substance à mesurer doit être contrôlée à l'intérieur entre la surface extérieure de la broche et la surface intérieure $\pm 0,1^\circ$, sauf indication contraire dans le mono-face du bécher ou de la tasse contenant la substance d'essai.

5.2 *MÉTHODE I. Rhéomètres de broche (rhéomètres relatifs - viscosimètres de broche)*

5.2.1 *Appareil*

Dans le rhéomètre à broche (tige), la viscosité apparente est déterminée par la rotation d'une tige en forme de cylindre ou de disque, comme le montrent les figures 1 et 2, respectivement, immergée dans un grand volume de liquide (échantillon).

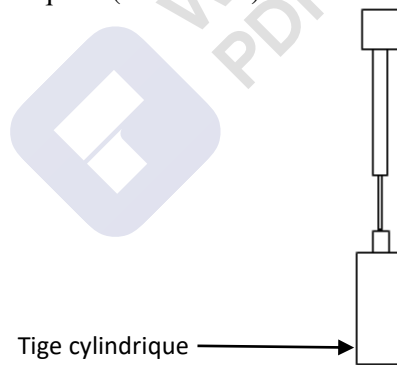


Figure 15 *Tige d'un rheometre en forme de cylindre.*

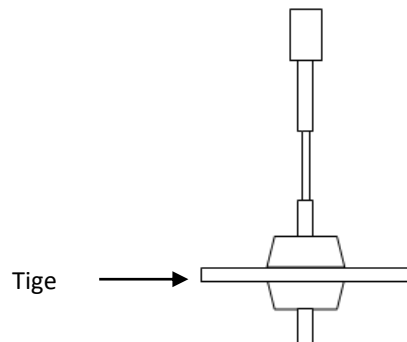


Figure 16 *Tige en forme de disque.*

5.2.2 Mode opératoire

Dans ces conditions d'essai, le taux de cisaillement varie entre la surface extérieure de l'axe et la surface intérieure du béccher ou de la tasse contenant la substance d'essai. Par conséquent, les renseignements supplémentaires suivants doivent être décrits avec la viscosité mesurée :

- Taille et géométrie de la tige.
- Vitesse angulaire de l'axe.
- Dimensions intérieures du récipient de la substance d'essai.
- Température de la substance d'essai.
- Utilisation d'accessoires d'instruments, comme un protecteur de broche.

5.3 MÉTHODE II. Rhéomètres à cylindres concentriques

5.3.1 Appareil

Dans le rhéomètre à cylindre concentrique, la viscosité apparente est déterminée en plaçant le liquide dans l'espace entre le cylindre intérieur et le cylindre extérieur. Les rhéomètres rotatifs à contrainte contrôlée et à vitesse contrôlée sont disponibles dans le commerce dans des configurations avec des géométries absolues (par exemple, de très petits espaces annulaires entre des cylindres) qui peuvent fournir une rhéologie cohérente et significative données pour les fluides non newtoniens. Les rhéomètres à contrainte contrôlée fournissent une entrée de contrainte contrôlée et une mesure du taux de cisaillement résultant. Les rhéomètres à vitesse contrôlée fournissent une entrée de vitesse de cisaillement contrôlée et la détermination de la contrainte de cisaillement résultante, mesurée en couple, sur l'axe du rotor.

Les rhéomètres rotatifs à cylindre concentrique sont parfois appelés rhéomètres à cup et bob. Ces rhéomètres impliquent une considération de conception supplémentaire selon que le cylindre extérieur (la coupelle) ou le cylindre intérieur (le bob) tourne. Les rhéomètres à coupelle rotative sont appelés systèmes Couette, tandis que les rhéomètres à bobines rotatives sont appelés systèmes Searle, comme le montrent le figure 3.

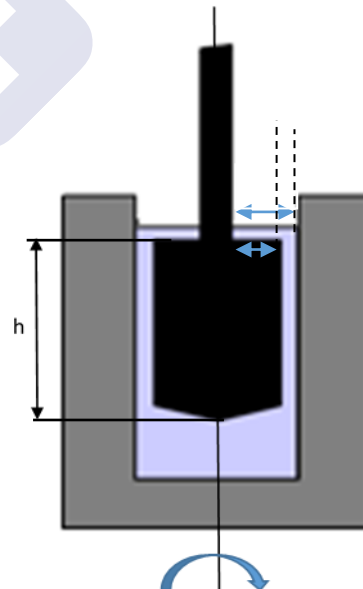


Figure 17 *system de rhéomètre "Cup and Bob"*

5.3.2 Procédure

Placer une quantité suffisante de solution d'essai ou de fluide dans le rhéomètre et laisser l'échantillon atteindre l'équilibre thermique, comme indiqué dans la monographie individuelle. Faites fonctionner le rhéomètre en suivant la procédure recommandée par le fabricant de l'instrument. Pour les systèmes non newtoniens, la monographie indique le type de rhéomètre à utiliser et taux de cisaillement auquel les mesures doivent être effectuées. La procédure employée pour mesurer la viscosité apparente du liquide est répétée, en utilisant une série de vitesses ou couples de rotation différents. A partir d'une série de telles mesures de viscosité, la relation entre le taux de cisaillement et la contrainte de cisaillement d'un liquide non newtonien, c'est-à-dire les caractéristiques d'écoulement du liquide non newtonien, peut être obtenue.

5.3.3 Calcul du taux de cisaillement, de la contrainte de cisaillement et de la viscosité

Pour les liquides non newtoniens, il est essentiel de spécifier la contrainte de cisaillement, σ , ou le taux de cisaillement γ , à laquelle la viscosité est mesurée. Dans des conditions d'écart étroit (conditions satisfaites en rhéomètres absolus), le taux de cisaillement en S^{-1} , et la contrainte de cisaillement σ , en Pa ($N \cdot m^{-2}$ ou $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2}$), sont calculés à l'aide des équations (1) et (2)

$$\gamma = \left(\frac{R_0^2 + R_1^2}{R_0^2 - R_1^2} \right) \omega \quad (1)$$

$$\sigma = \left(\frac{1}{4\pi h R_0^2} + \frac{1}{4\pi h R_1^2} \right) M \quad (2)$$

R_0 = rayon du cylindre extérieur (m)

R_1 = rayon du cylindre intérieur (m)

ω = vitesse angulaire (radians / s)

M = couple agissant sur la surface du cylindre ($N \cdot m$)

h = hauteur d'immersion du cylindre intérieur dans le milieu liquide (m)

Généralement, la vitesse angulaire peut être calculée en utilisant Équation (3):

$$\omega = \left(\frac{2\pi}{60} \right) n \quad (3)$$

n = vitesse de rotation, en tours / min (tr / min)

Pour l'écoulement laminaire, la viscosité η (ou viscosité apparente η_{App}), en Pa·s, est donnée par l'équation suivante :

$$\eta = \frac{1}{4\pi h} \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_0^2} \right) \frac{M}{\omega} = k \frac{M}{\omega} \quad (4)$$

k = la constante de l'appareil (radians / m³)

5.4 MÉTHODE III. Rhéomètres à cône et plaque

5.4.1 Appareil

Dans le rhéomètre à cône et plaque, le liquide est introduit dans l'espace entre un disque plat ou une plaque et un cône formant un angle défini. La mesure de la viscosité peut être effectuée en faisant tourner le cône ou la plaque, comme le montrent les figures 5 et 6, respectivement.

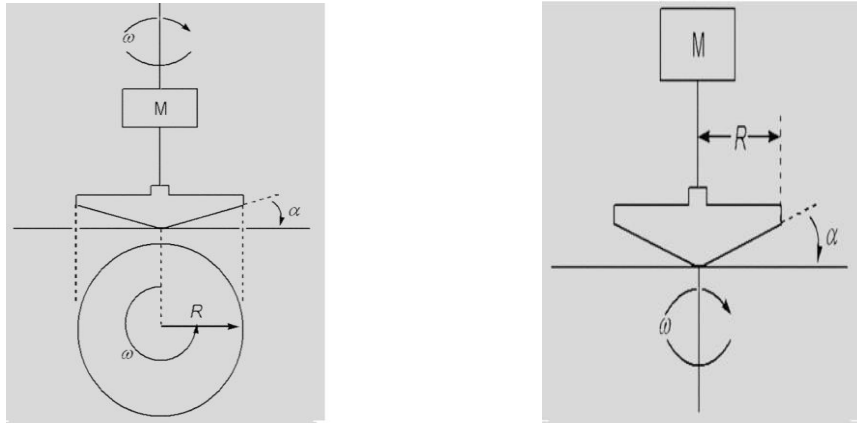


Figure 18 Rhéomètre rotatif à cône et plaque avec rotation cône- Rhéomètre rotatif à cône et plaque avec plateau rotatif.

5.4.2 Calcul de la vitesse de cisaillement, de la contrainte de cisaillement et de la viscosité

Le taux de cisaillement en s^{-1} , et la contrainte de cisaillement σ , en Pa, sont calculés par les équations (5) et (6).

$$\gamma = \left(\frac{1}{\alpha}\right) \omega \quad (5)$$

$$\sigma = \left(\frac{1}{\frac{2}{3}\pi R^3}\right) M \quad (6)$$

α = angle entre la plaque plane et le cône (radians)

R = rayon du cône (m)

ω = vitesse angulaire (radians /s)

M = couple agissant sur la plaque plane ou la surface du cône (N·m)

Pour l'écoulement laminaire, la viscosité η (ou viscosité apparente η_{App}), en Pa·s, est donnée par l'équation suivante :

$$\eta = \frac{3\alpha}{2\pi R^3} \left(\frac{M}{\omega}\right) = K \frac{M}{\omega} \quad (7)$$

K = constante de l'appareil (radians /m³)

5.5 MÉTHODE IV. VISCOSIMÈTRE À BILLES MOBILES

La procédure suivante est utilisée pour déterminer la viscosité dynamique d'un fluide newtonien, c'est-à-dire un fluide ayant une viscosité indépendante de la contrainte de cisaillement ou du taux de cisaillement. La conception de base d'un viscosimètre à bille de roulement consiste en un tube ou capillaire (le diamètre de tube doit être suffisant pour que les effets de paroi puissent être négligés) qui contient le liquide de l'échantillon soumis à l'essai et une bille choisie de manière à nécessiter un temps de laminage (le roulement de la bille du pont A à B) minimal de 20 s à l'angle de mesure (θ) dans le liquide de l'échantillon.

Remarque : il est préférable de choisir un angle de mesure pour obtenir un temps de laminage minimum de 20 s.

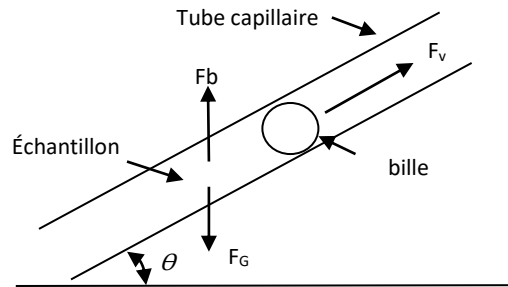


Figure 19 Conception de base du viscosimètre à billes roulantes.

Fb : Force de flottabilité

Fg : force de gravité

5.5.1 Principe de mesure

La mesure de la bille de roulement est basée sur la loi de Stokes, influencée par l'angle d'inclinaison du tube (ou capillaire). La viscosité newtonienne, η , en mPa s, est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$\eta = [(p1 - p2) \cdot g \cdot r^2 \cdot \sin(\theta)] / v$$

- P1 : densité de la balle utilisée (g/ml)
- P2 : densité du liquide de l'échantillon (g/ml)
- g : gravitation (mm/s^2)
- r : rayon de la boule (mm)
- θ : angle d'inclinaison du tube (ou capillaire)
- v : vitesse terminale de la bille (mm/s).

Déterminer la viscosité d'un liquide en observant le temps de roulement d'une sphère solide (bille) sous l'influence de la gravité dans un tube cylindrique incliné rempli de liquide échantillon. Mesurer le temps pris par la bille pour parcourir la distance fixe entre deux marques annulaires ou capteurs de mesure. Pour chaque temps de laminage mesuré, la viscosité résultante peut être exprimée en viscosité dynamique (mPa s) ainsi qu'en viscosité cinématique (mm^2/s) pour un échantillon de densité connue.

Remarque : la viscosité dynamique, est la résistance à l'écoulement laminaire d'un fluide.

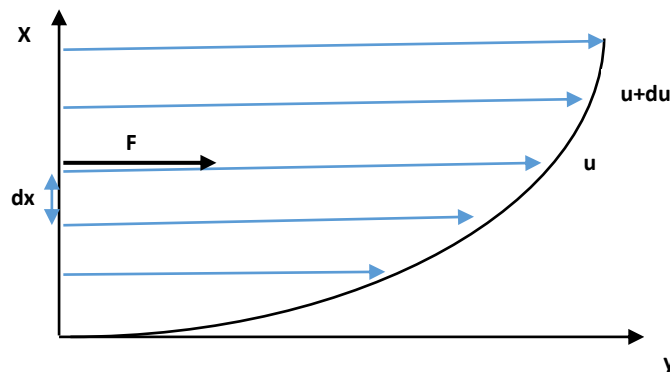


Figure 20 Expression de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse

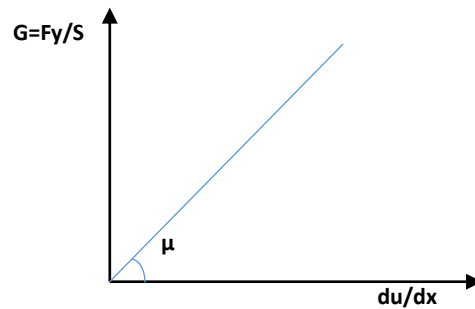


Figure 21 *Ecoulement d'un fluide dans une canalisation.*

La force de cisaillement F est proportionnelle à la surface (surface de canalisation d'écoulement) et au gradient de vitesse (appelé également vitesse de déformation/ Vitesse de cisaillement) du/dx

$$F = -\mu \cdot s \left(\frac{du}{dx} \right)$$

μ : le coefficient de la viscosité dynamique (le signe négatif traduit la diminution de la vitesse d'écoulement), dans cette relation, on définit la contrainte de cisaillement par l'équation :

$$G = \frac{F}{S} = -\mu \cdot \left(\frac{du}{dx} \right)$$

La viscosité cinématique : est le rapport de la viscosité dynamique par la masse volumique du fluide.

$$\nu = \frac{\mu}{\rho}$$

5.5.2 Etalonnage et Calcul de viscosité

La viscosité newtonienne, η , en mPa s, d'un liquide d'étalonnage doit être calculée à l'aide de la formule suivante :

$$\eta = k(p1 - p2) \cdot t$$

k : constante d'étalonnage de l'instrument (mm^2/s^2) à une angle de mesure et température spécifiés

$P1$: densité de la bille utilisée (g/ml)

$P2$: densité du liquide de l'échantillon d'étalonnage (g/ml).

t : temps de roulement de la bille (s).

References

- [1] Verdier C. COURS DE RHEOLOGIE.
- [2] Benchabane A, Karim B. rhéologique de suspensions de bentonite. 2005.
- [3] Ancy C. Rhéologie. 1998.
- [4] Bourgogne QCP, Bouchart V, Chevrier P. On the physical interpretation of pseudo_plastic behaviour of polymers and prediction for various environmental conditions. 2021.
- [5] Vogt BD. Mechanical and Viscoelastic Properties of Confined Amorphous Polymers. J Polym Sci Part B Polym Phys. 2018;56:9–30.
- [6] Huang Y, Su W, Lee C. Theoretical & Applied Mechanics Letters On the Weissenberg effect of turbulence. Theor Appl Mech Lett. 2019;9:236–245. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.taml.2019.03.004>.

