

Comportement Rhéologique du Polymère

II.1.GENERALITES :

La rhéologie est la science qui étudie la déformation des corps sous l'effet des contraintes appliquées en tenant compte du temps (ou vitesse d'application de contraintes). Plus généralement, elle étudie la relation entre la contrainte et la déformation en fonction du temps dans le matériau.[8]

Les procédés de préparation de produits (solutions, pâtes,.....etc) ou de la mise en forme des pièces (en métallurgie, en **plasturgie**,etc) nécessitent inmanquablement l'étude de l'écoulement de la matière, il est donc nécessaire de connaître le comportement de la matière pour déterminer les forces mises en jeu.

D'une manière générale, la rhéologie suppose que

- Le matériau est continu (pas de vide dans le matériau).
- Chaque point du corps se déplace de façon continue.
- Deux points du corps infiniment voisines avant la déformation le sont encore après la déformation.
- Les propriétés physiques du corps varient d'une façon continue d'un point à un autre.

On peut classer la rhéologie en trois type :

- La rhéologie expérimentale : elle détermine expérimentalement la relation de comportement entre les contraintes et la vitesse de déformation.
- La rhéologie structurale : elle explique le comportement du matériau à partir de sa structure.
- La rhéologie théorique : elle fournit des modèles mathématiques en nombre limité des comportements indépendamment de la structure microscopique.[4]

Les corps gazeux, liquides ou solides se divisent en deux classes :

- **les fluides newtoniens** : ce sont tous les gaz et un grand nombre de liquides; leur équation rhéologique est simple ces corps ne possèdent qu'une caractéristique rhéologique : la viscosité

- **les corps à équation rhéologique compliquée** : ce sont des liquides non newtoniens et les solides.

Dans le cas des polymères, la rhéologie n'étudie donc que les déplacements qui sont grands par rapport à la taille des macromolécules. Les mouvements intramoléculaires et l'enchevêtrement des chaînes sont des mouvements que la rhéologie par nature ne peut pas décrire. En revanche, ces mouvements locaux sont à la base de l'explication du comportement rhéologique des polymères fondus.

La viscosité est un paramètre très important dans l'étude de l'écoulement du polymère, cette dernière qui est d'environ 10^6 à 10^8 fois celle de l'eau, est fonction de certains paramètres qui sont:

- Le poids moléculaire du polymère;
- La température;
- La pression;
- Le taux de cisaillement ;

La viscosité est une mesure de la friction interne d'un liquide. Pour la déterminer, on applique une force mesurable sur le liquide et l'on mesure en même temps la vitesse de déformation, ou vice versa.

Étudions le comportement d'un polymère fluide simple (un fluide newtonien dont la viscosité ne dépend pas de la vitesse de cisaillement) soumis à une contrainte.

Prenons le cas d'un tel liquide contenu entre deux plateaux selon la figure ci dessous. Le plateau inférieur est fixe. Le déplacement du plateau supérieur entraîne une partie du fluide dans son mouvement.

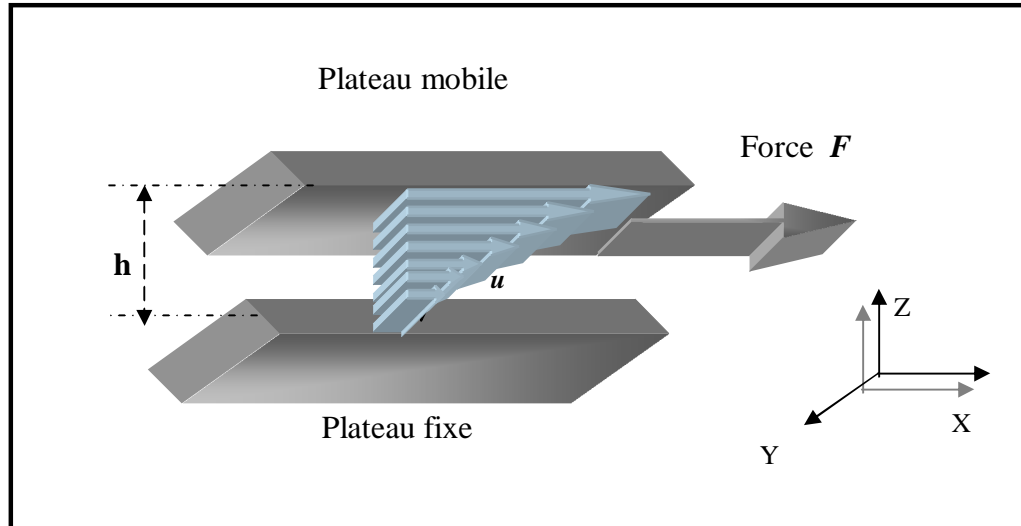


Fig. II.1 Cisaillement simple

Le fluide est contenu entre les deux plateaux. La translation du plateau supérieur à la vitesse u_1 nécessite l'application d'une force F_1 .

Si on augmente (en multipliant par 2) la vitesse du plateau supérieur ($u=u_2$), il est nécessaire d'appliquer une force F_2 qui vaudra le double de la force F_1 .

On constate que la force F nécessaire pour animer le plateau supérieur d'un mouvement de translation n'est pas proportionnelle au déplacement U mais à la vitesse u du plateau supérieur.

Pour le fluide, ce qui distingue les deux cas précédents c'est la vitesse de déformation. Contrairement au cas des solides, la force n'est pas liée à la déformation mais à la vitesse de déformation du matériau. Pour décrire le comportement mécanique du polymère à l'état liquide il est nécessaire d'introduire la notion de vitesse de déformation.[6]

II.1.1 Propriétés rhéologiques des polymères :

Certains liquides n'obéissent pas à la loi de Newton. Il est connu expérimentalement que les polymères fondus ne sont pas newtoniens. Leur viscosité apparente est fonction décroissante du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$; cette propriété est appelée la pseudo-plasticité.

L'écoulement du polymère dans un moule; est généralement en fonction de la section de passage de ce dernier et le refroidissement au contact du paroi de moule froid.

La basse température du moule par rapport au polymère, augmente la viscosité de ce dernier, la matière aura du mal à se couler , on dit alors que le polymère est visqueux.

La vitesse d'écoulement d'un polymère fondu entre deux bords varie (entre le cœur et la paroi), cette variation est due au caractère visqueux des polymères.

La modélisation de l'écoulement du polymère nécessite de trouver des fonctions qui donnent la viscosité en fonction du taux de cisaillement et la température, ces deux derniers sont les paramètres les plus influents.

La figure(II.2) donne des courbes typiques de la variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement et de la température.

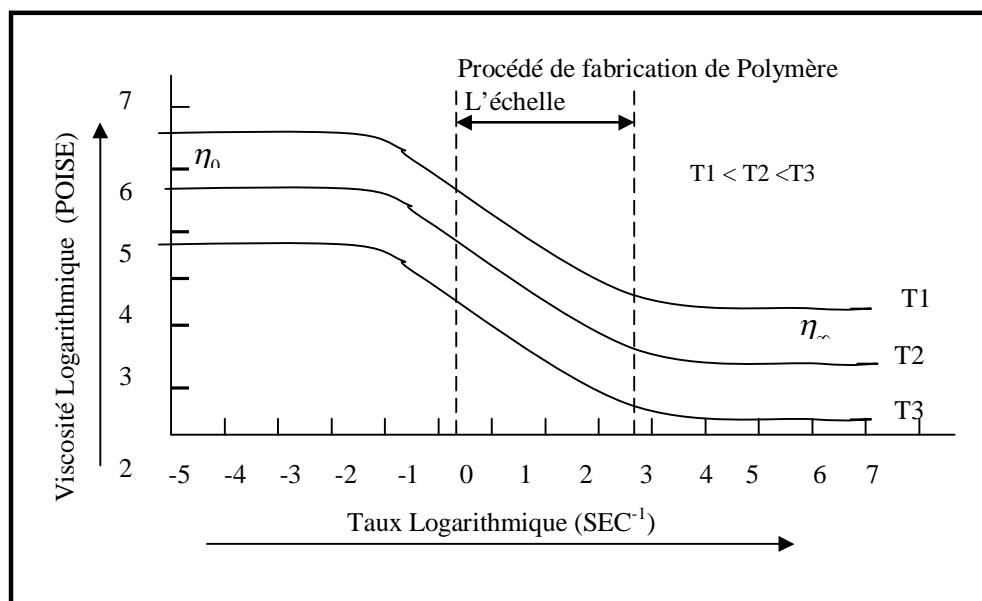


Fig.II.2. Evolution Typique de la viscosité [3]

II.2. LES DIFFERENTS MODELES DE VISCOSITE :

Considérons un liquide visqueux cisailé entre deux plaques parallèles de surface S , distantes d'une épaisseur h ; l'une des plaques est animée par rapport à l'autre de la vitesse u . Cet écoulement est comparable à l'écoulement d'un fluide entre deux parois fixes (Figure II.1).[6]

On distingue Trois types de modèle de viscosité :

- *Modèle Newtonien .*
- *Modèle Pseudo-plastique .*
- *Modèle Pseudo-plastique thermo-dépendant.*

II.2.1. Modèle Newtonien :

La viscosité a été définie par Newton comme le coefficient de proportionnalité entre la contrainte de cisaillement et la vitesse de cisaillement.

Reprenons le cas d'un fluide newtonien contenu entre deux plateaux selon la figure (II.1). le plateau inférieur est fixe. La force F nécessaire pour animer le plateau supérieur d'une vitesse u est proportionnelle à cette vitesse. $F=Ku$

Les composantes du vecteur vitesse sont les suivantes : $\vec{u} \left| \begin{array}{l} u = \dot{\gamma} \cdot y \\ v = 0 \\ w = 0 \end{array} \right.$

Cette force rapportée à la surface sur laquelle elle s'exerce est la contrainte de cisaillement $\tau = \frac{F}{S}$ proportionnelle à la vitesse de cisaillement : $\dot{\gamma} = \frac{u}{h}$

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

Le coefficient de proportionnalité entre τ et $\dot{\gamma}$ s'appelle la viscosité dynamique η .

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (\text{Loi de Newton})$$

Si, pour une substance newtonienne quelconque, on trace le graphe représentant la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse, on obtient une droite qui passe par l'origine. Ce graphique est un rhéogramme (figure II.3.a).

La viscosité représentée en fonction du gradient de vitesse donne une droite parallèle à l'axe des abscisses (figure II.1.b) [22].

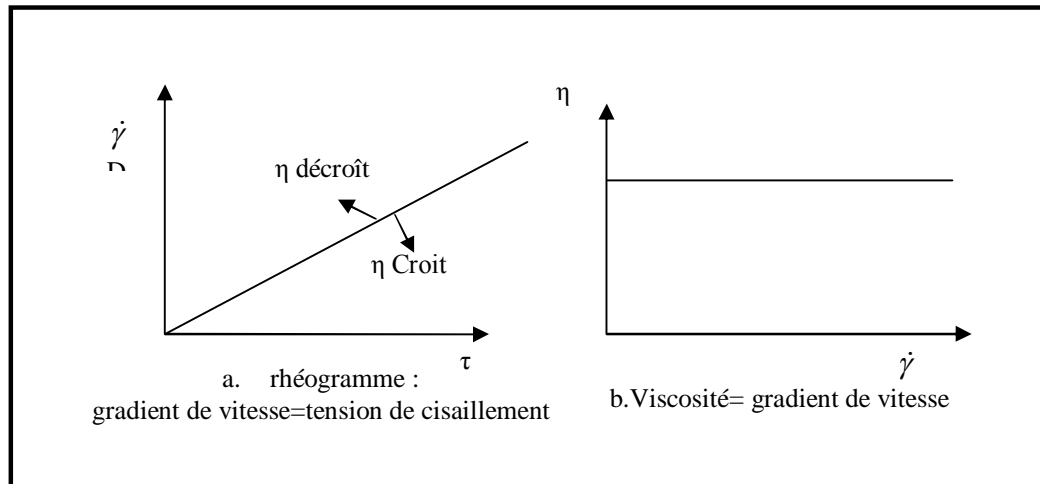


Fig.II.3. Viscosité d'un liquide newtonien

II.2.2. Modèle Pseudo-plastique:

La plupart des polymères n'ont pas un comportement newtonien. Cela signifie que leur viscosité n'est pas indépendante de la vitesse de cisaillement mais décroît en fonction de la vitesse de cisaillement.

La pseudo-plastique est la propriété d'un matériau qui exprime le fait que la viscosité soit une fonction décroissante du taux de cisaillement. [12]

Les modèle rhéologiques proposes sont :

II.2.2.1.Loi de puissance :

Le premier modèle de comportement pour un fluide non gazéifié à été développé par Ostwald et de Waele.

Le modèle est basé sur l'observation d'une plage linéaire de la viscosité en fonction du taux de cisaillement sur un graphique log-log (Fig.II.4).

$$\eta(\dot{\gamma}) = K \left[\frac{II}{2} \right]^{(n-1)/2}$$

En cisaillement pur ($II=2 \cdot \dot{\gamma}^2$) Ce qui conduit au modèle suivant :

$$\eta(\dot{\gamma}) = K \dot{\gamma}^{n-1}$$

K : est la consistance du liquide [N.sec²/m²]

n : indice de pseudo-plasticité.

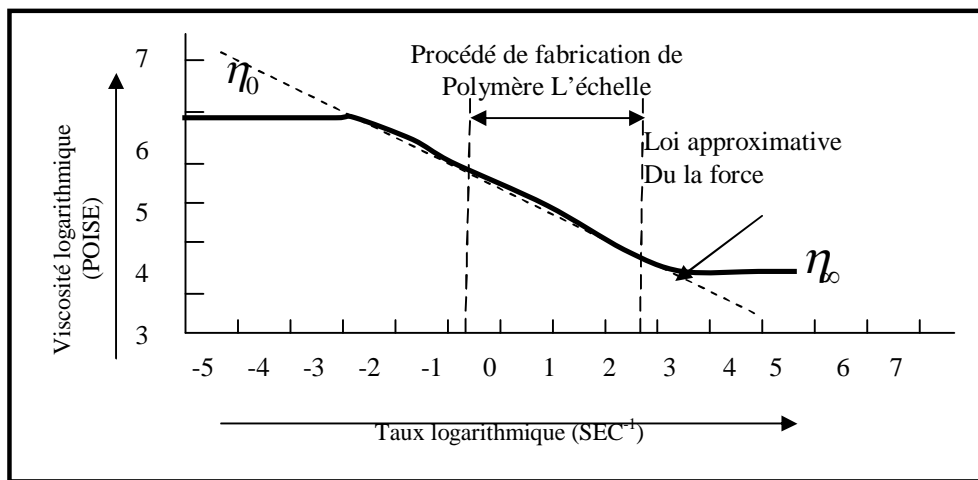


Fig.II.4.Loi de puissance[4]

La relation entre η et $\dot{\gamma}$ est en général représenté en échelles logarithmiques, la loi de puissance se traduisant alors par une droite de pente n-1 (Fig.II.5).

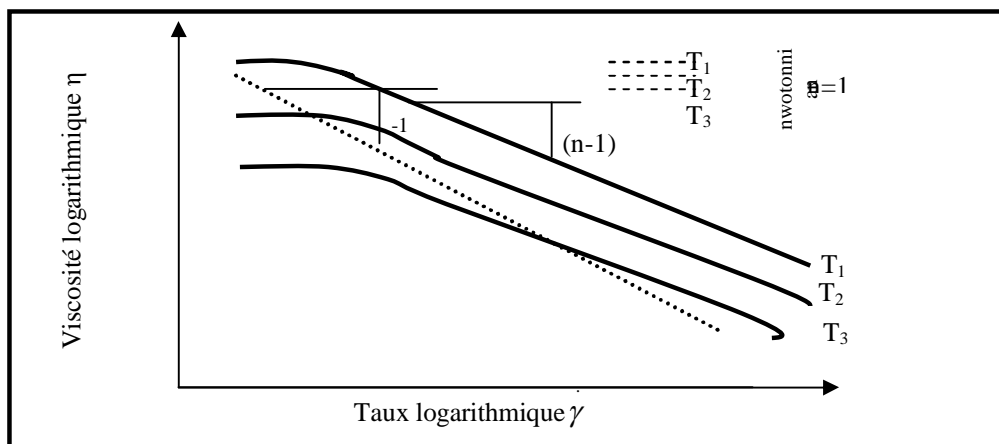


Fig.II.5.Loi de Puissance pour différentes températures[4]

II.2.2.2. Modèle de Carreau :

Le modèle de la loi de puissance s'applique sur une plage limitée de la courbe de viscosité. En réalité à des faibles taux de cisaillement les polymères ont un comportement newtonien, c-a-d que la viscosité est indépendante du taux de cisaillement. Carreau a développé un modèle qui représente complètement la courbe de viscosité et qui prend en charge ce plateau, son modèle s'écrit :

$$\eta = \eta_0 \left[1 + (\lambda \dot{\gamma})^2 \right]^{\frac{n-1}{2}}$$

η_0 : viscosité à cisaillement nul.

λ : constante de temps.

n : indice de la loi de puissance.

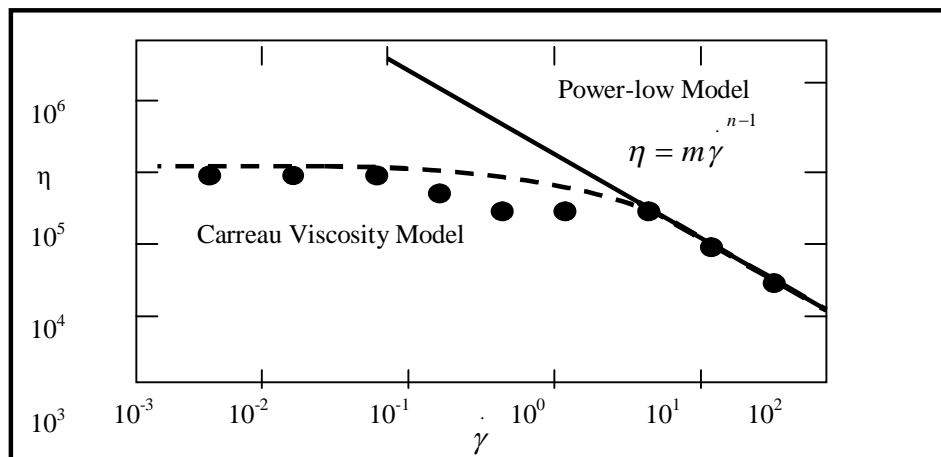


Fig.II.6. Modèle de Carreau [4]

II.2.2.3. Modèle de Ellis :

Le modèle d'Ellis exprime la viscosité en fonction du taux de cisaillement. Son équation de comportement est plus difficile à utiliser que celle de la loi de puissance, mais elle y est supérieure, car elle prédit un plateau Newtonien à faible cisaillement.

$$\frac{\eta_0}{\eta(\tau)} = 1 + \left[\frac{\tau}{\tau_{1/2}} \right]^{(\alpha-1)}$$

η_0 : viscosité à cisaillement nul.

$\tau_{1/2}$: taux de cisaillement à $\eta_0/2$.

$\alpha-1$: pente de $\log[\eta_0/2-1]$ versus $\log(\tau/\tau_{1/2})$

$$\tau = \eta(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma}$$

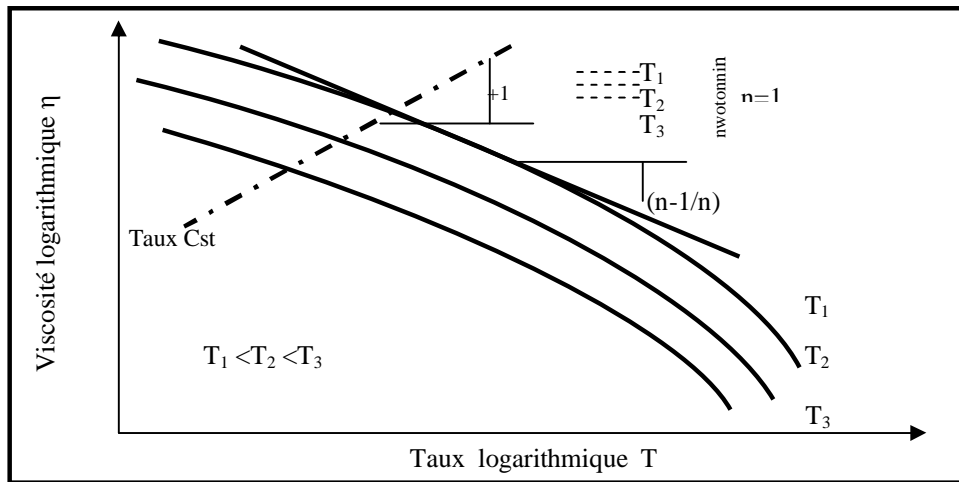


Fig.II.7.Modèle de Ellis

II.2.2.4.Modèle de Cross :

Le modèle de cross est une variante du modèle carreau, il s'écrit :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{1 + |\lambda \dot{\gamma}|^{1-n}}$$

Sous une autre forme :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{1 + \left(\eta_0 \cdot \dot{\gamma} / \tau^* \right)^{(1-n)}}$$

τ^* : taux de cisaillement marquant le début de la zone de pseudo-plasticité.

On trouve sur la figure suivante, trois courbes expérimentales de viscosité ainsi que trois courbes calculées à partir du modèle de cross pour une résine de PS.

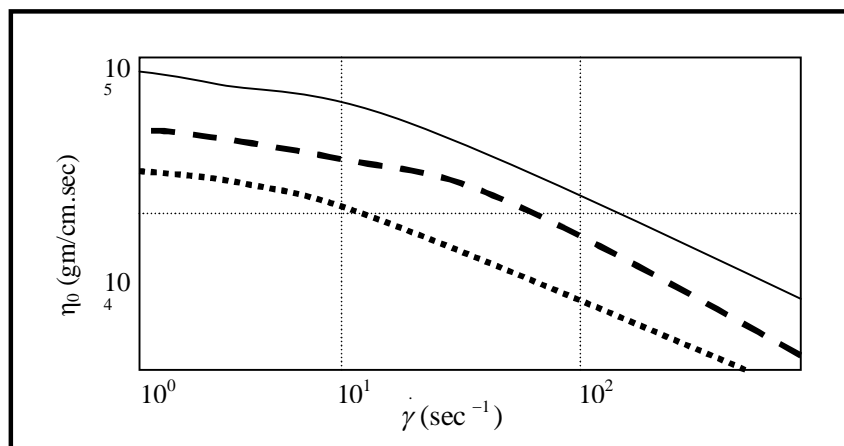


Fig.II.8.Modèle de Cross

II.2.3. Modèle Pseudo-plastique thermo-dépendant:

Le modèle pseudo-plastique thermo-dépendant tient compte de la variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement et de la température.

Une augmentation de température résulte en une diminution de la viscosité du à l'augmentation de mobilité des chaînes de polymères. En règle générale la viscosité des polymères amorphes est plus sensibles aux variations de la température que la viscosité des polymères semi-cristallins.

Afin d'étudier l'effet de la température sur la viscosité, il est intéressant de présenter le graphique de la viscosité en fonction de la contrainte de cisaillement pour différentes valeurs de la température (Fig.II.2, Fig.II.5, Fig.II.7).

Il est donc possible de faire glisser toutes les courbes de viscosité le long d'une ligne à un taux de cisaillement constant pour obtenir une courbe unique (à une température de référence). On peut utiliser le facteur de glissement a_T , est une fonction de la température, il représente l'écart entre une courbe de viscosité à la température T et la courbe de viscosité à la température de référence.[6]

Le facteur de glissement a_T est une fonction de la température et il peut être calculé à partir d'une Loi d'Arrhenius pour les polymères semi-cristallins ou de l'équation WLF (Williams-Landel-Ferry) pour les polymères amorphes à une température entre T_g et T_g+100^0 c.[6]

$$a_T = \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_{ref})}$$

$$a_T = \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right]$$

a_T : facteur de glissement.

E (J/mol) : énergie d'activation.

R= 8.31(J. mol⁻¹. K⁻¹) : constante molaire des gaz parfaits.

T : température.

T_{réf}: température de référence.

II.2.3.1. Equation d'Arrhenius :

$$\eta = \eta_{T_{réf}} \cdot \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{réf}} \right) \right]$$

II.2.3.2. Equation de Williams-Landel-Ferry (WLF) : [17]

$$a_T = \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_{ref})} = \exp \left[\frac{-c_1(T - T_0)}{c_2(T - T_0)} \right]$$

On peut utiliser deux séries de coefficient (c_1 et c_2) en fonction de la température de référence utilisée :

$$T_0 = T_g \quad c_1 = 17.44 \quad c_2 = 51.6$$

Ou

$$T_0 = T_g + 43 \quad c_1 = 8.86 \quad c_2 = 101.6$$

II.2.3.3. Loi de Carreau-Yasuda :

$$\eta_{T_{réf}}(\dot{\gamma}) = \eta_0 \left(1 + \left(\lambda \dot{\gamma} \right)^b \right)^{(m-1)/b}$$

Pour obtenir la viscosité à d'autres températures, nous utilisons le principe de superposition temps-température.

$$\eta(\dot{\gamma}, T) = a_T \eta_{T_{réf}}(\dot{\gamma} a_T)$$

T: la température de la matière

II.2.3.4. Loi d'Andrade :

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{E}{RT}}$$

T : température

E : énergie d'activation.

R : constante des gaz parfaits.

η_0 : constante.

II.2.3.5. Loi de puissance :

Pour exprimer cette propriété on considère que le consistence k du polymère dépend de la température suivant la fonction suivante:

$$k = A \exp(CT)$$

La viscosité est donnée par :

$$\eta(\dot{\gamma}, T) = A \exp(CT) |\dot{\gamma}|^B \quad (\text{II.2})$$

A, B et C sont des constantes du matériau.

T : la température de la matière.

Une autre forme en tangente hyperbolique :

$$\eta = \eta_0(T) \exp \left[\alpha(T) \operatorname{th} \left[\beta(T) \operatorname{Ln} \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_0} \right) \right] \right]$$

$$\operatorname{Ln} \eta = \operatorname{Ln} \eta_0 + \alpha(T) \operatorname{th} \left[\beta(T) \operatorname{Ln} \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_0} \right) \right]$$

