

الجمهورية الديمقراطية الشعبية الجزائرية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur  
et de la Recherche Scientifique  
Ecole Supérieure des Sciences Appliquées  
d'Alger



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
المدرسة العليا في العلوم التطبيقية بالجزائر

Département du second cycle

**Mémoire de Fin d'Etudes**

En vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Procédés Organiques

**Thème :**

**Etude des propriétés rhéologiques d'un hydrogel  
viscoplastique**

Présenté par : MENAM Amina  
Et par : DOUAOUI Hayette

Encadré (e) par : BERKACHE Kamel  
Co-encadré(e) par : KHELFALLAH Mohamed

Soutenu publiquement, le :18/07/2021,

Devant le Jury composé de :

M. BOUTRA Abdelkader.....Président

M. KHELIFI Mohamed Zaim..... Examineur

M. BERKACHE Kamel.....Encadreur

M. KHELFALLAH Mohamed.....Co-Encadreur

Binôme N° : 04/PO/PFE. / PO/2021

*Celui qui veut être chaste, Dieu l'aidera.  
Celui qui cherche à se passer de ce que possèdent les autres, Dieu l'enrichira.  
Celui qui veut être patient Dieu viendra à son secours. Aucun n'a eu un don plus fécond  
que la patience.*

Sahih al-Bukhari



## *Résumé*

## ملخص :

تركز هذه الرسالة على دراسة الخصائص الانسيابية لمعلقات كاربوبول 990 ميكروجيل. تنتمي هذه الأخيرة إلى عائلة ميكروجيل ، مصنوعة من بولي (حمض أكريليك) شديد التشابك ، يتم تصنيعها لمجموعة متنوعة من التطبيقات الصناعية ، بما في ذلك الإنتاج. الأدوية. نظراً لسلوكه المميز عند إجهاد العتبة ، حيث يحدث التدفق فقط فوق إجهاد العتبة ، فقد جذب الكاربوبول (كاربوكسيبوليميثيلين) بشكل عام انتباه العديد من علماء الريولوجيا. تم استخدامه في مجموعة متنوعة من التجارب الريولوجية كسائل نموذجي. ومع ذلك ، فإن الدافع الأولي لهذا العمل هو فهم كيفية ارتباط السلوك الانسيابي العام لكاربوبول 990 بالنماذج المقترحة لهيكلها المتوسط. يهدف هذا العمل إلى شرح كيف تتغير المعلمات الانسيابية MCR 302 للكاربوبول 990 تحت مختلف الأس الهيدروجيني والتركيزات المختلفة باستخدام مقياس ريومتر متطور وهو من المعروف أن لزوجة الكاربوبول تزداد بشكل كبير أثناء المعايرة الأساسية (التعادل) ؛ ومع Anton-Paar من شركة ذلك ، فإن الآلية الكامنة وراء ذلك لا تزال غير مفهومة بشكل جيد من خلال دراسة الخصائص المختلفة لكاربوبول 990 جل في نطاق واسع من الأس الهيدروجيني والتركيز بالإضافة إلى منحدر درجة حرارة كبير ، فإننا نركز على النمذجة وتحديد القانون التأسيسي الذي يصف هيدروجيلنا بشكل أفضل من خلال مقارنة تلك الموجودة في الببليوغرافيا

الكلمات المفتاحية : هيدروجيل، الريولوجيا، إجهاد الخضوع، اللزوجة

## Résumé :

Ce mémoire porte sur l'étude des propriétés rhéologiques des suspensions de microgels de carbopol 990. Ce dernier appartient à une famille de microgels, constitués de poly(acide acrylique) hautement réticulé, fabriqués pour une grande variété d'applications industrielles, notamment la production de cosmétiques et de produits pharmaceutiques. En raison de son comportement caractéristique à contrainte seuil, où l'écoulement ne se produit qu'au-dessus d'un seuil de contrainte, le carbopol (Carboxypolymethylene) en général a attiré l'attention de nombreux rhéologues. Il a été utilisé dans une grande variété d'expériences rhéologiques comme fluide modèle. Cependant, la motivation initiale de ce travail est de comprendre comment le comportement rhéologique global du carbopol 990 est lié aux modèles proposés de sa mésostructure. Ce travail vise à expliquer comment les paramètres rhéologiques du carbopol 990 changent sous divers pH et diverses concentrations en utilisant un rhéomètre sophistiqué qui est le MCR 302 de la société Anton-Paar. Il est bien connu que la viscosité du carbopol augmente considérablement lors d'un titrage basique (neutralisation) ; cependant, le mécanisme sous-jacent derrière cela reste mal compris. En étudiant les diverses propriétés rhéologiques des gels de carbopol 990 dans une large gamme de pH et de concentration en plus dans une grande rampe de température, nous focalisons à modéliser et identifier la loi de comportement qui décrit le mieux notre hydrogel en comparant celles existant dans la littérature.

**Mots clés : Hydrogel, Rhéologie, Contrainte seuil, Viscosité**

## Abstract :

This thesis focuses on the study of the rheological properties of suspensions of carbopol 990 microgels. The latter belongs to a family of microgels, made of highly crosslinked

poly (acrylic acid), manufactured for a wide variety of industrial applications, in particular the production of cosmetics and pharmaceutical products. Due to its characteristic behavior with yield stress, where flow occurs only above a yield stress, carbopol (Carboxypolymethylene) in general has attracted the attention of many rheologists. It has been used in a wide variety of rheological experiments as a model fluid. However, the initial motivation for this work is to understand how the overall rheological behavior of Carbopol 990 is related to the proposed models of its mesostructure. This work aims to explain how the rheological parameters of carbopol 990 change under various pH and various concentrations using a sophisticated rheometer which is the MCR 302 from the company Anton-Paar. It is well known that the viscosity of carbopol increases considerably during a basic titration (neutralization); however, the underlying mechanism behind this remains poorly understood. By studying the various rheological properties of carbopol 990 gels in a wide range of pH and concentration in addition to a large temperature ramp, we focus on modeling and identifying the constitutive law that best describes our hydrogel by comparing those existing in Literature.

**Keywords :Hydrogel, Rheology, Yield stress, Viscosity**



## *Remerciements*

Nos remerciements sont indispensables parce que pour arriver au jour de soutenance, nous sommes passé par un trajet scientifique qui n'était pas de tout facile et est impossible à achever sans les aides des personnes qui ont été impliquées de près ou de loin dans l'accomplissement de ce travail.

Avant toute personne, nous remercions Dieu de nous avoir donné la santé, le courage, la patience et la volonté pour réaliser ce travail avec succès.

Ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de Mr. BERKACHE Kamel, nous le remercions pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire. Merci également à Mr. KHELFALLAH Mohamed, d'avoir accepter de nous co-encadrer avec Mr. BERKACHE, le travail avec lui était fructueux dans le sens du développement des études bibliographiques sur les fluides à seuil.

Nous sommes très reconnaissantes envers Mr. BOUTRA Abdelkader, Maitre de Conférences à l'ESSAA, qui nous a fait l'honneur de présider le jury de mémoire. Nous remercions Mr. KHELIFI Mohamed Zaim pour nous avoir fait l'honneur de participer à notre jury de mémoire et qui a bien voulu juger de la qualité de notre travail en tant qu'examinateur.

Nous remercions Mr. HADJSADOK Abdelkader, Professeur à l'université de Blida 1, de nous avoir accueilli dans son équipe et un grand merci pour la mise en disponibilité du Rhéomètre MCR 302 pour faire les tests rhéologiques sur nos échantillons.

Un grand merci à Madame NOURI Ilhem épouse MOUSSI pour son aide précieuse lors de la préparation des échantillons dans le Laboratoire de Chimie à l'ESSAA et aussi pour ses conseils avisés et ses encouragements.

Enfin, nos remerciements s'adressent également à tous nos professeurs de l'École Supérieure des Sciences Appliquées d'Alger qui nous ont fourni les outils nécessaires à la réussite de nos études universitaires





## *Dédicaces*

*Je tiens à dédier ce travail accompagné d'un profond amour :*

*A celle qui m'a arrosé d'espoirs, m'a attendu patiemment et ma bénie par ces prières, ma chère mère.*

*A mon support dans la vie qui m'a appris, m'a supporté, m'a dirigé vers la gloire, mon cher père.*

*« Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurais point vous remercier comme il se doit ».*

*A mes chères sœurs ABIR, MALAK et SARA.*

*A mon très cher frère ADEM WASSIM.*

*Mes sources d'espoir et de motivation, puisse Dieu vous donner santé, bonheur, courage et surtout réussite.*

*A AMINA, chère copine et cousine avant d'être binôme.*

*A toutes les personnes de ma grande famille, plus particulièrement à ma grande mère maternelle AMMA.*

*A mes meilleurs amis.*

*DOUAOUI Hayette*

## *Dédicaces*

*Du profond de mon cœur, je dédie ce travail à tous ceux qui sont chers,*

*A MA CHERE MERE*

*Je profite de la présente occasion pour vous remercier pour tout le soutien, les sacrifices que vous avez consenti et l'amour que vous m'accordez. Que Dieu le tout puissant vous comble de santé, de bonheur et vous prouve une longue vie pleine de joie.*

*A L'AME DE MON PERE*

*Ce travail est dédié a mon père, décédé trop tôt, qui m'a toujours poussé et motivé dans mes études, Puisse Dieu vous avoir en sa sainte miséricorde et que ce travail soit une prière pour votre âme.*

*Mes adorables sœurs : ANISSA, WAHIBA, CHAHRA*

*Mes chers frères : SAMI, FARID, MOHAMED LAMINE*

*Je vous souhaite beaucoup de succès, de prospérité et une vie pleine de joie et de bonheur.*

*A mes sources de bonheurs et de joies : JOURI, BATOUL, RASSIL, que dieu les protège.*

*A HAYETTE, chère copine et cousine avant d'être binôme.*

*A ma grand-mère maternelle.*

*Toute ma famille.*

*A tous meilleurs amis.*

*MENAM Amina*

# Table des matières

<b>Résumé</b>	<b>vi</b>
<b>Remerciements</b>	<b>ix</b>
<b>1 Introduction</b>	<b>1</b>
<b>2 Définitions et concepts de base en rhéologie</b>	<b>5</b>
2.1 Introduction . . . . .	5
2.2 Tenseur de contraintes . . . . .	6
2.2.1 Contrainte de cisaillement . . . . .	7
2.3 Tenseur de déformation . . . . .	8
2.4 Tenseur vitesse de déformation . . . . .	8
2.4.1 Vitesse de cisaillement . . . . .	9
2.5 Viscosité . . . . .	9
2.5.1 Viscosité apparente ou dynamique . . . . .	9
2.5.2 Viscosité cinématique . . . . .	9
2.5.3 Viscosité relative . . . . .	10
2.5.4 Viscosité spécifique . . . . .	10
2.5.5 viscosité intrinsèque . . . . .	10
2.5.6 Viscosité complexe . . . . .	10
2.6 Classification des fluides . . . . .	10
2.6.1 Fluides Newtoniens . . . . .	11
2.6.2 Fluides Non-newtoniens indépendants du temps . . . . .	11
a. Fluides sans contraintes seuil . . . . .	11
a.1. Fluides rhéofluidifiant ou pseudoplastique . . . . .	11
a.2. Fluides rhéoépaississant ou dilatant . . . . .	11
b. Fluides à contrainte seuil . . . . .	12
2.6.3 Fluides Non-newtoniens dépendants du temps . . . . .	14
a. Fluides thixotropes . . . . .	15
b. Fluides viscoélastiques . . . . .	16
2.7 La mesure en rhéologie . . . . .	17
2.7.1 Viscosimètre capillaire . . . . .	18

	Contrainte de cisaillement en écoulement capillaire . . . . .	19
	Vitesse de cisaillement en écoulement capillaire . . . . .	22
2.7.2	Rhéomètre à disques parallèles . . . . .	22
2.7.3	Rhéomètre à géométrie cône-Plan . . . . .	26
2.7.4	Rhéomètre à deux cylindres coaxiaux . . . . .	29
<b>3</b>	<b>Protocole expérimentale et techniques de mesure</b>	<b>33</b>
3.1	Fluide de travail . . . . .	33
3.2	Préparation des échantillons . . . . .	35
3.3	Appareils utilisés . . . . .	37
3.3.1	Balance électronique . . . . .	37
3.3.2	Agitateur magnétique . . . . .	37
3.3.3	pH-mètre . . . . .	38
3.3.4	Rhéomètre . . . . .	38
	Géométrie Cône-Plan . . . . .	39
	Caractéristique de la géométrie utilisée . . . . .	40
	Caractéristique du Rhéomètre . . . . .	41
<b>4</b>	<b>Résultats et discussion</b>	<b>43</b>
4.1	Caractérisation rhéologique . . . . .	43
4.1.1	Courbe d'écoulement . . . . .	44
4.1.2	Limite du modèle de Herschel-Bulkley . . . . .	45
4.1.3	Étude comparative entre les modèles à contrainte seuil . . . . .	45
	Calcul de la dispersion . . . . .	45
	Coefficient de corrélation de Theil . . . . .	48
	Coefficient de Pearson . . . . .	49
4.2	Effet de la concentration . . . . .	51
4.3	Effet du pH . . . . .	53
4.4	Effet de la température . . . . .	55
4.5	Discussion . . . . .	59
<b>5</b>	<b>Conclusion générale</b>	<b>61</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>63</b>

# Table des figures

2.1	Représentation des contraintes appliquées sur un élément de volume	6
2.2	Écoulement de cisaillement simple . . . . .	7
2.3	$G'$ et $G''$ en fonction de la déformation dans un test de balayage en déformation oscillatoire appliqué à une solution du carbopol . . . .	14
2.4	(a) Modèle de Maxwell, (b) Modèle de Kelvin-Voigt, et (c) Modèle de Maxwell-Jeffreys . . . . .	17
2.5	Les surfaces de cisaillement pour l'écoulement de Poiseuille dans un tube sont des cylindres glissant les uns sur les autres . . . . .	19
2.6	Écoulement Poiseuille dans un tube . . . . .	20
2.7	Rhéomètre à disques parallèles . . . . .	23
2.8	Rhéomètre à géométrie cône-plan . . . . .	27
2.9	Rhéomètre à deux cylindres coaxiaux . . . . .	30
3.1	la poudre de carbopol 990 . . . . .	33
3.2	Microphotographie électronique à balayage de résine carbomère $\times 20000$ . La barre blanche mesure $1\mu m$ [51]. . . . .	34
3.3	Images Cryo SEM représentatives (à un grossissement de 5 000 fois) d'échantillons à $25^\circ C$ avec : A 0.1% de Carbopol; B 2% de carbopol, et C 4% de carbopol [20] . . . . .	35
3.4	Gélification du Carbopol 990 . . . . .	36
3.5	Balance électronique Traveler-OHAUS . . . . .	37
3.6	Illustration d'un Agitateur magnétique chauffant . . . . .	38
3.7	pH-mètre utilisé pour mesurer le pH des solutions . . . . .	38
3.8	Rhéomètre de type MCR 302 de la Société Anton Paar . . . . .	39
3.9	Le thermostat viscotherm V2 . . . . .	41
4.1	Courbes d'écoulement d'une solution aqueuse du Carbomer 990 neutralisée pour différentes concentrations. (A) Évolution de la contrainte de cisaillement en fonction la vitesse de cisaillement, (B) Évolution de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement . . . . .	44

4.2	Courbes d'écoulement d'une solution aqueuse du carbopol 990 neutralisée et modélisée par le modèle de Herschel-Bulkley. (A) Représentation en échelle linéaire, (B) Représentation en échelle logarithmique . . . . .	46
4.3	Courbes d'écoulement d'une solution aqueuse du Carbopol 990 neutralisée et modélisée par quatre modèles à contraintes seuil. (A) Cas de fortes concentrations, (B) Cas de faibles concentrations . . . . .	47
4.4	Variation de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement d'une solution aqueuse du Carbopol 990 neutralisée. (A) Cas de fortes concentrations, (B) Cas de faibles concentrations . . . . .	50
4.5	Variation de la contrainte seuil $\tau_0$ en (A) et de la viscosité initiale $\mu_0$ en (B) en fonction de la concentration du polymère . . . . .	52
4.6	Variation de la consistance en (A) et de l'indice de structure en (B) en fonction de la concentration du polymère . . . . .	53
4.7	Variation de la contrainte seuil $\tau_0$ en (A) et de la viscosité initiale $\mu_0$ en (B) en fonction de pH . . . . .	54
4.8	Variation de la consistance $k$ en (A) et de l'indice de structure $n$ en (B) en fonction de pH . . . . .	55
4.9	Courbes d'écoulement d'une solution aqueuse du Carbopol 990 neutralisée pour différentes températures. (A) Évolution de la contrainte de cisaillement en fonction la vitesse de cisaillement, (B) Évolution de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement . . . . .	56
4.10	Variation de la contrainte seuil $\tau_0$ en (A) et de la viscosité initiale $\mu_0$ en (B) en fonction de la température . . . . .	57
4.11	Variation de la consistance $k$ en (A) et de l'indice de structure $n$ en (B) en fonction de la température . . . . .	58

# Liste des tableaux

2.1	Modèles rhéologiques des fluides indépendants du temps sans contrainte seuil. . . . .	12
2.2	Modèles rhéologiques des fluides indépendants du temps à contrainte seuil . . . . .	15
3.1	Caractéristique de la géométrie cône-plan utilisée dans le rhéomètre	40
3.2	Caractéristiques techniques du rhéomètre MCR302 . . . . .	42
4.1	Modèles rhéologiques utilisés pour décrire notre hydrogel . . . . .	48
4.2	Valeurs de la dispersion pour les cinq modèles utilisés . . . . .	48
4.3	Valeurs du coefficient de corrélation de Theil pour les cinq modèles utilisés . . . . .	49
4.4	Valeurs du coefficient de Pearson pour les cinq modèles utilisés . .	49
4.5	Présentation des trois facteurs statistiques pour chaque modèle par ordre . . . . .	50





# Liste des Symboles

## Symbols romains

$C_{wt}$	La concentration de l'échantillon
$De$	Nombre de Deborah
$D(\%)$	Dispersion
$dx, dy, dz, \text{ et } dr$	Variation suivant $x, y, z$ et $r$ respectivement
$G'$	Module de conservation
$G''$	Module de perte
$g$	Gravité
$h$	Hauteur
$k$	Consistance du fluide
$M$	Moment du couple
$N$	Nombre de points
$n$	Indice de structure
$\mathfrak{R}$	Coefficient de corrélation de Pearson
$R, r$	Rayons
$R_1, R_2$	Rayons intérieur et extérieur respectivement
$r_c$	Rayon critique
$S$	Surface
$t$	Temps
$\mathfrak{T}_c$	Coefficient de corrélation de Theil

## Symbols romains

$\alpha$	Angle
$\gamma$	Déformation en cisaillement
$\dot{\gamma}$	Vitesse de cisaillement
$\delta_{ij}$	Symbol de Kronecker
$\epsilon_{ij}$	Tenseur de déformation
$\epsilon$	Déformation
$\dot{\epsilon}$	Vitesse de déformation

$\eta$	Viscosité dynamique
$\eta_{app}$	Viscosité apparente
$\eta^*$	Viscosité complexe
$\eta_{eff}$	Viscosité effective
$\eta_p$	Viscosité plastique
$\eta_r$	Viscosité relative
$\eta_{sp}$	Viscosité spécifique
$\eta_0$	Viscosité initiale (aux faible $\dot{\gamma}$ )
$\eta_\infty$	Viscosité finale (aux fort $\dot{\gamma}$ )
$\nu$	Viscosité cinématique
$\rho$	Masse volumique du fluide
$\sigma_{ij}$	Tenseur de contraintes
$\xi$	écart type
$\tau$	Contrainte de cisaillement
$\tau_0$	Contrainte seuil
$\tau_{ij}$	Tenseur de contraintes de cisaillement
$\omega$	Vitesse angulaire

# Chapitre 1

## Introduction

Il existe de nombreux fluides dont l'écoulement ne peut être décrit par la réponse linéaire des équations d'écoulement newtoniennes. Ces matériaux présentent un comportement qui va de celui d'un liquide visqueux à celui d'un solide élastique ou d'une combinaison des deux ; nous appelons de tels matériaux des fluides non newtoniens ou complexes. Les fluides complexes comprennent une large gamme de matériaux, dont beaucoup sont rencontrés quotidiennement. Des exemples typiques de tels fluides comprennent le sang, la peinture, le dentifrice, la mayonnaise et une variété d'autres. Tous ces fluides présentent un certain type de réponse inhabituelle aux contraintes externes, dans la mesure où leurs viscosités dépendent en quelque sorte de la nature des contraintes qui leur sont appliquées : certains fluides s'épaississent considérablement sous les contraintes appliquées, tandis que d'autres s'écoulent plus librement. Les matériaux comme les suspensions colloïdales, les mousses, les émulsions, les matériaux granulaires ne s'écoulent irréversiblement que si certaine valeur de contrainte à l'intérieur de ces matériaux, connue comme *contrainte seuil*, soit atteinte [1]-[9], c'est une classe particulièrement intéressante de fluides complexes.

Le Carbopol, une marque déposée de Lubrizol Corporation, est une famille de polymères commerciaux fréquemment utilisés dans l'industrie cosmétique, pharmaceutique, de la peinture et alimentaire en tant qu'agent épaississant, de suspension, de dispersion et de stabilisation [10]. Dans les activités de recherche, ses solutions sont fréquemment utilisées dans les expériences de visualisation d'écoulement [11]-[14], car ce sont des gels transparents relativement faciles à préparer [15]-[17].

Il existe plusieurs types de polymères Carbopol, qui peuvent être subdivisées en plusieurs catégories en fonction de leur structure physique et composition chimique, densité de réticulation, solvant de polymérisation, type de réticulation,

charge électrique du réseau et apparence physique [18]. Le carbopol est un polymère d'acide polyacrylique de poids moléculaire très élevé, hydrophile et réticulé. Cet hydrogel physique présente un réseau polymère tridimensionnel qui est gonflé par l'eau et présente des enchevêtrements entre les chaînes polymères temporaires et réversibles.

Dans ce mémoire, nous utilisons le carbopol 990 qui présente une capacité de suspension, d'épaississement et de stabilisation élevée à faible dosage. Lorsqu'il est neutralisé par une base commune telle que l'hydroxyde de sodium (NaOH), le polymère présente la capacité d'absorber et de retenir l'eau. Les chaînes polymères interconnectées par des réticulations commencent à s'hydrater et se déroulent partiellement en raison de la répulsion électrostatique afin de former des agglomérats irréversibles [19]. Le carbopol 990 est polymérisé dans un système cosolvant d'acétate d'éthyle et de cyclohexane. Recommandé pour les nettoyants, les gels coiffants, les gels hydroalcooliques, les gels transparents, les gels hydratants, les gels de bain, et les crèmes. Il est fourni sous forme de poudre blanche et sèche de particules primaires d'un diamètre moyen de  $0.2 \mu m$

Afin de mieux comprendre les propriétés rhéologiques des solutions de Carbopol, il est fondamental d'améliorer la connaissance de leur relation avec la microstructure du matériau. Les propriétés rhéologiques des dispersions de Carbopol ont été largement étudiées [16], [20]-[23]. Ces propriétés dépendent du type et du degré de réticulation, qui à leur tour dépendent du gonflement des molécules et de la densité moyenne. La dispersion de carbopol est généralement considérée comme un simple modèle de fluides à contrainte seuil [24], [25]. Leur comportement viscoplastique à l'état stationnaire est bien représenté par le modèle de Herschel-Bulkley [26], qui peut s'adapter à un comportement rhéofluidifiant en loi puissance à contrainte seuil. Cependant, [27] argumente la proposition dont on déclare que, pour les faibles contraintes, les microgels ne se déplacent pas les uns par rapport aux autres, mais sont capables de se déformer, ce qui entraîne un comportement élastique de type solide et pour les fortes contraintes, il y a une mobilité relative des microgels, conduisant à un comportement viscoélastique de type liquide.

La présente recherche vise à identifier les propriétés rhéologiques des dispersions de Carbopol 990 dans différentes formulations. La concentration en polymère, la valeur du pH, et la température du gel. Nous avons réalisé des expériences rhéologiques systématiques, en régime stationnaire, à partir desquelles

nous observons que les gels de carbopol ne sont pas aussi simples qu'on le suppose habituellement.

Ce travail de mémoire s'organise de la manière suivante :

Une présentation générale des définitions et des concepts de base du domaine de la rhéologie fait l'objet de deuxième chapitre. Le troisième chapitre est consacré au protocole expérimental suivi pour préparer les échantillons de différentes concentrations et différents pH, en plus des techniques de mesures utilisées pour la caractérisation rhéologique du carbopol 990. Les résultats de cette caractérisation et l'influence des grandeurs physiques sur les paramètres rhéologiques de notre fluide test sont présentés et discutés dans le chapitre quatre. Enfin, nous terminerons par une conclusion générale dont nous rappelons l'essentiel des résultats obtenus et les perspectives de ce travail.



## Chapitre 2

# Définitions et concepts de base en rhéologie

### 2.1 Introduction

La rhéologie est la science de la déformation des matériaux. Le nom a été inventé par Eugene Bingham (1926), qui a fondé la Society of Rheology aux États-Unis, et sa racine se trouve dans le mot grec «  $\rho\epsilon\omega$  : couler » et «  $\lambda\omicron\gamma\omicron\varsigma$  : étude ». C'est la science de la matière en écoulement qui étudie les déformations des corps lors de l'application d'une contrainte extérieure, compte tenu de la vitesse d'application de ces contraintes ou plus généralement de leur variation au cours du temps. Son objectif est de décrire et d'expliquer les propriétés de matériaux au comportement particulier et intermédiaire entre celui du solide élastique parfait et celui du fluide newtonien (liquide visqueux).

En fait, l'utilité de nombreux matériaux que nous utilisons quotidiennement est due à leur comportement rhéologique et de nombreux chimistes formulent des matériaux pour avoir une gamme particulière de textures, de propriétés d'écoulement, etc. ou s'efforcent de contrôler les propriétés de transport dans une usine de fabrication. L'intérêt pour les textures de matériaux comme une mousse au chocolat ou un gel douche peut être d'un intérêt professionnel pour le chimiste en plus d'une curiosité naturelle. Comment décrire quantitativement leurs textures ? Quelles mesures devons-nous faire ? Quelle est la chimie sous-jacente à la texture pour que nous puissions la contrôler ? Toutes ces questions nous incitent à nous concentrer sur la rhéologie.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les éléments de base qu'on doit connaître au préalable pour commencer une caractérisation rhéologique d'un matériau quelconque, et les techniques expérimentales utilisées pour identifier les propriétés rhéologiques.



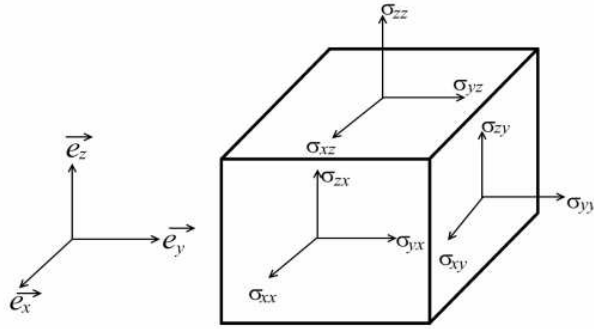


FIGURE 2.1 – Représentation des contraintes appliquées sur un élément de volume

## 2.2 Tenseur de contraintes

Considérons un petit élément de volume  $dV = dx dy dz$  (Fig.2.1) soumis à des forces de volume (pesanteur, inertie) appliquées au centre de gravité de l'élément, et à des forces de surface issues de l'action des milieux extérieurs sur l'élément considéré.

Les contraintes correspondantes sur les faces définissent un tableau à 9 composantes qui constituent un tenseur d'ordre 2. Ce tenseur est symétrique si

$$\begin{aligned}\sigma_{xy} &= \sigma_{yx} \\ \sigma_{xz} &= \sigma_{zx} \\ \sigma_{yz} &= \sigma_{zy}\end{aligned}\tag{2.1}$$

Le tenseur de contraintes s'écrit comme suit

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix}\tag{2.2}$$

$i$  : par rapport la surface perpendiculaire à l'axe.

$j$  : par rapport à l'axe considéré.

Dans le cas d'un cisaillement simple entre deux plans (Fig.2.2), les seules composantes non nulles sont  $\sigma_{xy} = \sigma_{yx} = \tau$ , ce qui implique

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & \tau & 0 \\ \tau & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\tag{2.3}$$

Le tenseur de contraintes peut être décomposé en une partie isotrope et une

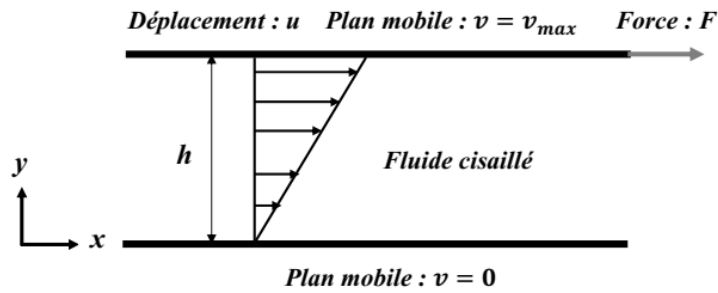


FIGURE 2.2 – Écoulement de cisaillement simple

partie anisotrope comme suit :

$$\sigma_{ij} = \bar{\sigma}\delta_{ij} + \tau_{ij} \quad (2.4)$$

où

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})$$

$\delta_{ij}$  : Symbol de kronecker

Le premier tenseur isotrope est responsable des modifications de volume. Le second tenseur anisotrope est responsable des déformations.

### 2.2.1 Contrainte de cisaillement

Le mouvement relatif des couches les unes par rapport aux autres dans un écoulement entre deux plaques parallèles, l'une au repos  $v = 0$  et l'autre se déplace avec une vitesse  $v = v_{max}$ . Sous l'effet de cisaillement, ce mouvement entraîne l'apparition de forces de frottement qui s'exercent tangentiellement à la surface "S" de chaque couche (Fig.2.2), Ces forces tangentielles sont appelées "forces de cisaillements" et s'expriment par :

$$F = \mu S \cdot \frac{dv}{dy} \quad (2.5)$$

Avec :

$\mu$  : coefficient de viscosité dynamique du fluide

$S$  : surface des couches

$dy$  : écart entre deux couches adjacentes

$dv$  : variation de leur vitesse

$\frac{dv}{dy}$  : gradient de vitesse

Il est faisable de rapporter ces forces de cisaillement à l'unité de surface sur laquelle elles s'exercent, et définir ainsi la contrainte de cisaillement par :

$$\tau = \frac{dF}{dS} \quad (2.6)$$

## 2.3 Tenseur de déformation

On définit le tenseur de déformation  $\epsilon_{ij}$  comme :

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} (\nabla \vec{u} + \nabla \vec{u}^T) \quad (2.7)$$

Avec  $\nabla \vec{u}$  le tenseur gradient de déplacement et est défini comme :

$$\nabla \vec{u} = \begin{pmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} & \frac{\partial u}{\partial z} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} & \frac{\partial v}{\partial z} \\ \frac{\partial w}{\partial x} & \frac{\partial w}{\partial y} & \frac{\partial w}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

Ce qui mène à exprimer  $\epsilon_{ij}$  sous forme matricielle comme :

$$\epsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) \\ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right) & \frac{\partial v}{\partial y} & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) \\ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right) & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \right) & \frac{\partial w}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

## 2.4 Tenseur vitesse de déformation

Dans le cas des matériaux solides, les vitesses de déplacement sont faibles et les contraintes sont en relation directe avec les déformations observées sur une courte période. En revanche, dans le cas des liquides qui s'écoulent, une telle définition n'est plus adaptée, et on utilise le tenseur de vitesse de déformation défini par ces composantes  $\dot{\epsilon}_{ij}$

$$\dot{\epsilon}_{ij} = \frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_{ij}) = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \dot{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \dot{u}_j}{\partial x_i} \right) \quad (2.10)$$

où le terme  $\dot{u}_i$  représente la vitesse de déformation suivant la composante  $u_i$ .

Ce tenseur peut être décomposé en un tenseur isotrope et un tenseur anisotrope comme suit

$$\dot{\epsilon}_{ij} = \bar{e} \delta_{ij} + \dot{\gamma}_{ij} \quad (2.11)$$

avec

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{3} \left( \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) = \frac{1}{3} \text{div} \cdot \vec{V}$$

On peut dire que si  $\bar{\epsilon} = 0$ , le matériau est incompressible et  $\dot{\epsilon}_{ij} = \dot{\gamma}_{ij}$  qui représente le tenseur de vitesses de cisaillement.

### 2.4.1 Vitesse de cisaillement

La vitesse de cisaillement exprime l'effet ou la déformation due à la contrainte de cisaillement, elle correspond au gradient de vitesse transversal. Dans le cas de l'écoulement entre deux plaques parallèles (Fig.2.2), on peut écrire :

$$\dot{\gamma} = \frac{d}{dt} \left( \frac{du_x}{dy} \right) = \frac{d}{dy} \left( \frac{du_x}{dt} \right) = \frac{dv}{dy} \quad (2.12)$$

## 2.5 Viscosité

La viscosité est une propriété du fluide, qui tend à empêcher ce dernier à se déformer lorsqu'il est soumis à une force tangentielle. Les fluides de grande viscosité résistent à l'écoulement et les fluides de faible viscosité s'écoulent facilement. La viscosité est déterminée par la capacité d'entraînement que possède une couche en mouvement sur les autres couches adjacentes [28]. D'après l'hypothèse de Newton, la viscosité est une fonction qui relie le tenseur des contraintes à celui des taux de déformations, d'où la loi de Newton :

$$\tau = \mu \cdot \frac{d\gamma}{dt} = \mu \cdot \dot{\gamma} \Rightarrow \mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2.13)$$

Dans la pratique, on trouve différentes définitions de la viscosité qui dépend de la nature du matériau et qu'on peut les citer comme suit :

### 2.5.1 Viscosité apparente ou dynamique

$$\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \text{ [Pa.s]} \quad (2.14)$$

### 2.5.2 Viscosité cinématique

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (2.15)$$

Où  $\rho$  est la masse volumique de fluide test.

### 2.5.3 Viscosité relative

Afin d'étudier les solutions et les dispersions, on utilise souvent la viscosité relative qui est définie comme suit :

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_s} \quad (2.16)$$

avec :

$\mu$  : viscosité dynamique de la solution

$\mu_s$  : viscosité dynamique du solvant

### 2.5.4 Viscosité spécifique

L'étude des solutions ou des dispersion est pour object de déterminer les influences respectives des solides et solvants dans le comportement rhéologique, On utilise d'autres coefficients de viscosité tel que le coefficient de la viscosité relative cité ci-dessus et le coefficient de la viscosité spécifique donné par :

$$\mu_{sp} = \frac{\mu - \mu_s}{\mu_s} = \mu_r - 1 \quad (2.17)$$

### 2.5.5 viscosité intrinsèque

elle est définie comme :

$$\mu_{in} = \lim_{C \rightarrow 0} \left( \frac{\mu_{sp}}{C} \right) \quad (2.18)$$

Où  $C$  représente la concentration de la solution

### 2.5.6 Viscosité complexe

Dans le cas des fluides viscoélastiques, on définit la viscosité complexe comme suit :

$$\mu^* = \frac{G''(\omega)}{\omega} + i \frac{G'(\omega)}{\omega} \quad (2.19)$$

## 2.6 Classification des fluides

Le terme fluide regroupe tous les liquides, les gaz, dans certains cas, des solides; Les fluides ont la caractéristique d'être totalement déformables et de s'écouler plus ou moins facilement sous l'action des contraintes données. Il existe deux catégories : les fluides newtoniens et les fluides non-newtoniens.

### 2.6.1 Fluides Newtoniens

Pour cette catégorie de fluides, la viscosité est indépendante du taux de cisaillement appliqué et la loi de comportement est linéaire :

$$\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = C^{te} \quad (2.20)$$

Le rhéogramme  $\tau = f(\dot{\gamma})$  est une droite qui passe par l'origine dont la pente est le coefficient de viscosité  $\mu$ .

### 2.6.2 Fluides Non-newtoniens indépendants du temps

Ces fluides sont purement visqueux et la contrainte de cisaillement au sein d'un échantillon dépend de la vitesse de cisaillement imposée. Cette catégorie de fluides se divise en deux grandes catégories ; Fluides sans contrainte seuil et fluides à contrainte seuil.

#### a. Fluides sans contraintes seuil

Dans cette catégorie de fluides, on trouve deux types distincts :

##### a.1. Fluides rhéofluidifiant ou pseudoplastique

Ces fluides s'écoulent même sous une contrainte faible, mais ils ont une viscosité apparente qui diminue lorsque la contrainte croît (ou la vitesse de cisaillement). De nombreuses solutions de polymères présentent ce type de comportement qui peut être attribué à des macromolécules entremêlées qui se séparent progressivement et s'alignent dans les écoulements [29]. Dans d'autres cas, ce comportement provient de la disparition des structures qui sont formées par suite de l'attraction entre particules solides. Des exemples classiques de ce type de comportement sont les suspensions diluées de particules solides, les solutions diluées de polymères de masse moléculaire élevée. On peut citer également le shampooing, ou les concentrés de jus de fruits. De même, les encres d'imprimerie formées de pigments solides en suspension dans des liquides complexes ont des caractéristiques rhéofluidifiantes.

##### a.2. Fluides rhéoépaississant ou dilatant

Quand la viscosité apparente d'un fluide augmente avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement, ce fluide est dit rhéoépaississant ou dilatant. Le sable mouillé en est un exemple : à faible vitesse, les grains glissent les uns par rapport

Modèles	Équation constitutive	Paramètres
Ostwald de Waele [31]	$\tau = k\dot{\gamma}^n$	$k, n$
Prandtl-Eyring [32]	$\tau = \tau_0 \sinh^{-1}(t_0\dot{\gamma})$	$\tau_0, t_0$
Sisko [33]	$\tau = \mu_\infty\dot{\gamma} + k\dot{\gamma}^n$	$\mu_\infty, k, n$
Ellis [34]	$\tau = \frac{\mu_0\dot{\gamma}}{1 + \left(\frac{\tau}{\tau_{1/2}}\right)^{\alpha-1}}$	$\mu_0, \tau_{1/2}, \alpha$
Metzner [35]	$\tau = \mu_0 \left( \frac{1 + \left(\frac{\tau}{\tau_m}\right)^{\alpha-1} \left(\frac{\mu_\infty}{\mu_0}\right)}{1 + \left(\frac{\tau}{\tau_m}\right)^{\alpha-1}} \right) \dot{\gamma}$	$\mu_0, \mu_\infty, \tau_m, \alpha$
Cross [36]	$\tau = \left( \mu_\infty + \frac{\mu_0 - \mu_\infty}{1 + (t_1\dot{\gamma})^p} \right) \dot{\gamma}$	$\mu_0, \mu_\infty, t_1, p$
Williams [37]	$\tau = \left( \mu_\infty + \frac{\mu_0 - \mu_\infty}{(1 + 2t_1^2\dot{\gamma}^2)^p} \right) \dot{\gamma}$	$\mu_0, \mu_\infty, t_1, p$
Carreau [38]	$\tau = \left( \mu_\infty + (\mu_0 - \mu_\infty) (1 + (\lambda\dot{\gamma})^2)^{\frac{n-1}{2}} \right) \dot{\gamma}$	$\mu_0, \mu_\infty, \lambda, n$
Carreau-Yasuda [39]	$\tau = \left( \mu_\infty + (\mu_0 - \mu_\infty) (1 + (\lambda\dot{\gamma})^a)^{\frac{n-1}{a}} \right) \dot{\gamma}$	$\mu_0, \mu_\infty, \lambda, n, a$

TABLE 2.1 – Modèles rhéologiques des fluides indépendants du temps sans contrainte seuil.

aux autres en étant lubrifiés par l'eau ; sous forte contrainte, ils viennent frotter et s'arc-bouter les uns contre les autres. Les suspensions concentrées d'amidon ont des propriétés similaires. Certaines solutions de polymères présentent également ce comportement : quand les macromolécules sont initialement enroulées sur elles-mêmes, les contraintes associées à l'écoulement peuvent les dérouler en longues chaînes, ce qui augmente la viscosité. Ces fluides sont quelquefois appelés « fluides dilatants », ils n'ont presque jamais de seuil d'écoulement.

Il existe d'autres fluides qui ont les deux caractéristiques susmentionnées et présentent successivement les comportements rhéofluidifiants et rhéoépaississants lorsqu'on augmente le taux de cisaillement [30]. La diminution de  $\mu$  dans le domaine des contraintes de cisaillement intermédiaires peut entraîner l'apparition d'instabilités. Les modèles de loi de comportement les plus utilisés pour décrire ce type de fluides sont présentés dans le tableau 2.1.

## b. Fluides à contrainte seuil

Les fluides à contrainte seuil sont des matériaux qui ne s'écoulent que lorsque la contrainte de cisaillement  $\tau$  qui leur est appliquée est supérieure à une valeur critique appelée "contrainte seuil  $\tau_0$ " indépendamment de leur histoire d'écoulement. Lorsque  $\tau > \tau_0$ , ils sont en régime liquide et leur loi d'écoulement stationnaire s'écrit  $\tau = f(\dot{\gamma})$ . Lorsque  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ , la contrainte  $\tau \rightarrow \tau_0$ . Leur caractère de fluide à seuil implique que l'état stationnaire est atteint quasi instantanément

(aux effet viscoélastiques près) lorsque l'on change brusquement la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$  imposée, quel que soit l'état de départ en régime liquide.

Lorsque  $\tau < \tau_0$ , les fluides à contrainte seuil sont en régime solide et ont un comportement élastique linéaire qui s'écrit  $\tau = G\gamma$ , où  $G$  est le module élastique du matériaux. En générale, leur comportement est viscoélastique et le comportement viscoélastique le plus simple est celui de Kelvin-Voigt qui s'écrit comme  $\tau = G\gamma + \mu\dot{\gamma}$ , sachant que  $G$  et  $\mu$  ne dépendent pas de l'histoire d'écoulement ayant précédé la transition liquide/solide et ne dépendent pas du temps passé au repos.

Plusieurs méthodes existent pour déterminer cette contrainte seuil. Une première méthode consiste à analyser les courbes d'écoulement  $\tau = f(\dot{\gamma})$  obtenues expérimentalement; le seuil d'écoulement est la valeur  $\tau_0$  de la contrainte de cisaillement lorsque la vitesse de cisaillement tend vers zero  $\tau_0$  quand  $\dot{\gamma} \rightarrow zero$ . Cette méthode nécessite de disposer de valeurs de contrainte mesurées à des vitesses de cisaillement suffisamment faibles. La meilleure façon pour le faire consiste à appliquer une rampe logarithmique décroissante de vitesse de cisaillement.

Une mesure directe de la contrainte seuil sans intéresser à la loi de comportement peut se faire en appliquant une vitesse de cisaillement faible et constante  $\dot{\gamma}_0$  autrement dit : une augmentation de la déformation à partir du repos. On obtient une courbe avec deux régimes distincts; la contrainte augmente presque linéairement dans le premier régime avec la déformation, puis sature à une valeur plateau en deuxième régime. Dans le premier régime, le fluide se comporte comme un solide, il correspond donc à la déformation élastique du matériau  $\tau \simeq G\gamma \simeq G\dot{\gamma}_0 t$ . Lorsque la contrainte atteint le seuil d'écoulement pour lequel la déformation égale la déformation seuil  $\gamma_0 = \frac{\tau_0}{G}$ , le matériau passe au deuxième régime et se comporte comme un liquide.

Une autre méthode de mesure de la contrainte seuil par des mesures de relaxation et consiste à mesurer la contrainte suite à l'application d'une vitesse de cisaillement nulle, après un écoulement à vitesse de cisaillement imposée [11]. dans cette méthode la contrainte seuil correspond à la contrainte élastique maximale que le matériaux est capable de supporter.

Les balayages en contrainte ou déformation dans un test oscillatoire permettent



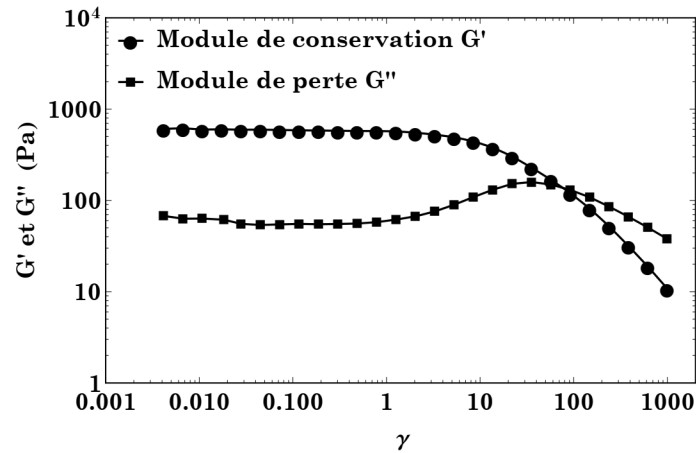


FIGURE 2.3 –  $G'$  et  $G''$  en fonction de la déformation dans un test de balayage en déformation oscillatoire appliqué à une solution du carbopol

d'évaluer la valeur de la contrainte seuil. A travers l'évolution des modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  en fonction de la déformation (Fig.2.3), on observe qu'à faible contrainte et en régime linéaire, le fluide à seuil est essentiellement élastique avec  $G' \gg G''$ . Lorsque la contrainte augmente, le fluide quitte son régime linéaire accompagné d'une diminution de  $G'$  et augmentation de  $G''$ . La valeur de la contrainte qui correspond au point de croisement des deux courbes est identifiée comme une contrainte seuil. On observe ensuite que le module de perte devient plus grand que le module de conservation  $G'' \gg G'$ , et le matériau devient en régime liquide.

Parmi les fluides à seuil dont les applications pratiques sont importantes, on peut citer de nombreuses crèmes et émulsions utilisées par exemple dans l'industrie des cosmétiques et des pâtes dentifrices. Un autre exemple est le ciment frais, ou divers produits de l'industrie alimentaire (concentrés de tomate à secouer avant de verser). On regroupe, dans le tableau 2.2, quelques lois de comportements représentant ce type de fluides.

### 2.6.3 Fluides Non-newtoniens dépendants du temps

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

Modèles	Équation constitutive	Paramètres
Bingham [40]	$\tau = \tau_0 + \mu_p \dot{\gamma}$	$\tau_0, \mu_p$
Casson [41]	$\tau = \left( \sqrt{\tau_0} + \sqrt{\mu_p \dot{\gamma}} \right)^2$	$\tau_0, \mu_p$
Herschel-Bulkley [26]	$\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n$	$\tau_0, k, n$
Casson modifié [41]	$\tau = \left( \sqrt{\tau_0} + \sqrt{k \dot{\gamma}^n} \right)^2$	$\tau_0, k, n$
Casson-Shulman [42]	$\tau = \left( \tau_0^{\frac{1}{n}} + (k \dot{\gamma})^{\frac{1}{n}} \right)^n$	$\tau_0, k, n$
Casson généralisé [43]	$\tau = \tau_0 + \mu_\infty \dot{\gamma} + k \dot{\gamma}^n$	$\tau_0, k, n, \mu_\infty$
Papanastasiou [44]	$\tau = \left( \mu_p + \tau_0 \left( \frac{1 - e^{-m\dot{\gamma}}}{\dot{\gamma}} \right) \right) \dot{\gamma}$	$\tau_0, \mu_p, m$
Souza-Mendes [45]	$\tau = \left( (\tau_0 + k \dot{\gamma}^n) \left( \frac{1 - e^{-\frac{\mu_0}{\tau_0} \cdot \dot{\gamma}}}{\dot{\gamma}} \right) \right) \dot{\gamma}$	$\tau_0, k, n, \mu_0$
Mitsoulis [46]	$\tau = \tau_0 (1 - e^{-m\dot{\gamma}}) + k \dot{\gamma}^n$	$\tau_0, k, n, m$
Benhadid [47]	$\tau = \left( \mu_\infty + (\tau_0 + k \dot{\gamma}^n) \left( \frac{1 - e^{-\frac{\mu_0}{\tau_0} \cdot \dot{\gamma}}}{\dot{\gamma}} \right) \right) \dot{\gamma}$	$\tau_0, k, n, \mu_0, \mu_\infty$

TABLE 2.2 – Modèles rhéologiques des fluides indépendants du temps à contrainte seuil

### a. Fluides thixotropes

La thixotropie correspond à une dépendance temporelle réversible de la viscosité, associée à un saut de cisaillement. Par sa simple définition, il est clair qu'un fluide newtonien ne peut être thixotrope. Le caractère non newtonien des fluides est généralement interprété en terme de changement structural interne [48]. Cette réorganisation interne du matériau est une forme de minimisation de l'énergie interne du système, en réponse à une énergie mécanique appliquée. Par exemple le nombre de contacts entre macromolécules peut diminuer en réponse à une augmentation du cisaillement, ou des fibres peuvent s'orienter afin de minimiser la dissipation hydrodynamique, ou encore des amas cohésifs peuvent être érodés par un cisaillement de surface... Pour l'ensemble de ces comportements ce qui sera interprété sous la notion générale de structure pourra revêtir différentes formes : un nombre de liens, un taux moyen d'orientation, une taille d'objets ou une fraction volumique effective... Les réarrangements internes du matériau, en réponse à un saut de cisaillement, ne vont naturellement pas instantanés puisqu'ils doivent s'homogénéiser à l'échelle de l'échantillon étudié. En ce sens, tout matériau non newtonien est thixotrope. De plus l'interprétation structurale conduit à une dépendance non explicite de la viscosité avec le cisaillement (contrainte ou gradient) et le temps.

$$\mu(\tau, \dot{\gamma}, t) \equiv \mu(S) \quad (2.21)$$

En effet, un changement de viscosité est la conséquence d'une réorganisation interne au matériau. C'est donc la structure elle-même qui dépend explicitement du cisaillement et du temps. La relation existant entre la structure et la viscosité dépend de la nature physique de la structure. L'essentiel des modèles structuraux sous tendent une équation cinétique, prenant en compte les dépendances en cisaillement et en temps, généralement de la forme [49]

$$\dot{S} = f(S, \tau, \dot{\gamma}) \quad (2.22)$$

L'analyse dimensionnelle de cette équation montre qu'au moins un temps caractéristique doit apparaître dans la fonction  $f$ . De plus, le temps caractéristique de l'équation cinétique (qui n'est autre que le temps de thixotropie) dépend également du cisaillement. Ceci dit, qu'il n'existe pas un seul temps pour la thixotropie, mais généralement un temps fonction du cisaillement appliqué. Il est donc préférable d'appliquer à l'échantillon des sauts de contrainte constants

### b. Fluides viscoélastiques

La réponse élastique instantanée dans un matériau solide est une approximation car un certain temps est nécessaire pour que la contrainte (ou la déformation) atteigne sa valeur limite en réponse à un saut de déformation (ou de contrainte). La majorité des matériaux viscoélastiques possède un spectre de temps de relaxation. Les équations de la viscoélasticité faisant intervenir explicitement le temps, ne sont pas a priori indépendantes de la sollicitation. Quand une contrainte est imposée, la mesure de la déformation est donné par

$$\gamma(t) = \int_{-\infty}^t J(\tau, t - t') \left( \frac{d}{dt'} \tau(t') \right) dt' \quad (2.23)$$

et quand une déformation est imposée, la mesure de la contrainte est donné par

$$\tau(t) = \int_{-\infty}^t G(\gamma, t - t') \left( \frac{d}{dt'} \gamma(t') \right) dt' \quad (2.24)$$

Les fonctions matérielles de cisaillement  $J$  et  $G$  sont cependant reliées entre elles dans le cas de la viscoélasticité linéaire, par exemple par transformation de Laplace (les relations précédentes faisant intervenir un produit de convolution). A noter que ceci n'est vrai que si le comportement est linéaire, c'est à dire si  $J$  et  $G$  ne dépendent que du temps, il n'existe pas de relation biunivoque entre la contrainte et la déformation.

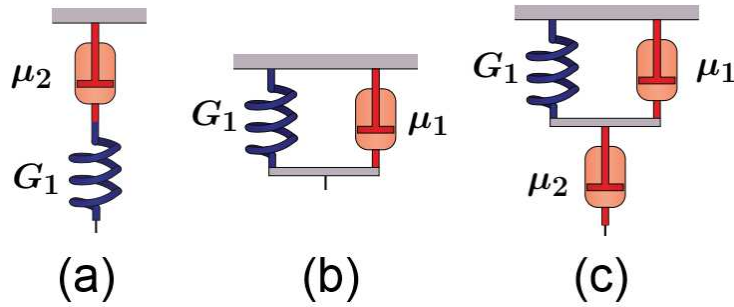


FIGURE 2.4 – (a) Modèle de Maxwell, (b) Modèle de Kelvin-Voigt, et (c) Modèle de Maxwell-Jeffreys

L'interprétation physique des fonction matérielles  $G$  et  $J$  n'est pas directe. De manière à pouvoir relier les propriétés viscoélastiques aux propriétés physiques microscopiques, il est commode de développer une approche analytique des relations générales (2.23),(2.24).

Par exemple un solide viscoélastique ne possédant qu'un seul temps caractéristique est un solide de Kelvin-Voigt (Fig.2.4.(b)). Son temps caractéristique viscoélastique (solide) est défini par

$$t_{VE}^{solide} = \frac{\mu_1}{G_1} \quad (2.25)$$

De même, le liquide viscoélastique le plus simple est un liquide de Maxwell (Fig.2.4.(a)), ne possédant lui aussi qu'un seul temps caractéristique

$$t_{VE}^{liquide} = \frac{\mu_2}{G_1} \quad (2.26)$$

Ainsi, le premier modèle général de matériau viscoélastique est celui de Maxwell-Jeffreys (Fig.2.4.(c)). Ce modèle contient l'ensemble des comportements liquide et solide viscoélastiques décrits précédemment. On peut passer d'un comportement à un autre en appliquant des valeurs limites aux différents éléments de ce modèle.

## 2.7 La mesure en rhéologie

La mesure des propriétés rhéologiques et l'évaluation des modèles fluides nécessitent des dispositifs spécifiques que l'on peut résumer en rhéomètres. Ces dispositifs sont nécessaires pour atteindre différents objectifs. La recherche en a besoin pour des mesures complexes telles que l'étude de viscosité et des différences de contraintes normales, ainsi que pour la dérivation et l'évaluation de modèles d'écoulement. Dans l'industrie, ils sont nécessaires pour concevoir des machines

et des équipements tels que les mélangeurs, les extrudeuses, les machines de moulage par injection et des moules. Ils sont nécessaires dans la conception de produits et de processus pour la sélection de matériaux et pour la simulation de traitement, mais aussi pour le développement de matériaux complètement nouveaux. De plus, le contrôle de qualité pendant la production devient de plus en plus important et nécessite des analyses simples pour vérifier la cohérence des matériaux.

La plupart des mesures rhéologiques sont effectuées dans l'une des quatre géométries de cisaillement discutées dans cette section : écoulement capillaire, écoulement de cisaillement entre deux plans parallèles et entre un cône et un plan, et entre deux cylindres coaxiaux. Ceci est dû à la facilité d'expérimentation. L'écoulement de cisaillement est important dans les situations où la viscosité est la propriété dominante du matériau, comme dans les écoulements près des murs et dans les applications de mélange.

### 2.7.1 Viscosimètre capillaire

L'écoulement à travers un capillaire est un écoulement unidirectionnel dans lequel des surfaces cylindriques glissent les unes sur les autres (Fig.2.6). Près des parois du tube, à l'exception de la courbure de ces surfaces dans la direction  $\theta$ , cet écoulement est le même que le simple cisaillement prescrit dans la définition de la viscosité. Pour voir comment calculer la viscosité à partir des propriétés mesurables dans l'écoulement capillaire, nous devons rapporter les coordonnées cylindriques, qui sont les coordonnées naturelles dans lesquelles l'analyse de l'écoulement dans un tube se fait, et les coordonnées de cisaillement,  $x, y, z$ , dans lesquelles les fonctions matérielles sont définies :

$$\mathbf{v} = \dot{\gamma}_0 y \vec{i} = \begin{pmatrix} \dot{\gamma}_0 y \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}_{xyz} \quad (2.27)$$

Nous pouvons relier les coordonnées cylindriques habituelles de ce problème,  $r, \theta, z$ , avec le système de coordonnées de cisaillement près de la paroi interne,  $x, y, z$ , comme suit :  $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}) \equiv (\vec{e}_z, -\vec{e}_r, \vec{e}_\theta)$ . Aussi, on peut relier la contrainte et le taux de déformation dans l'écoulement capillaire avec ces quantités dans le système de coordonnées de cisaillement

$$\tau_{yx} = -\tau_{rz}|_{r=R} \quad (2.28)$$

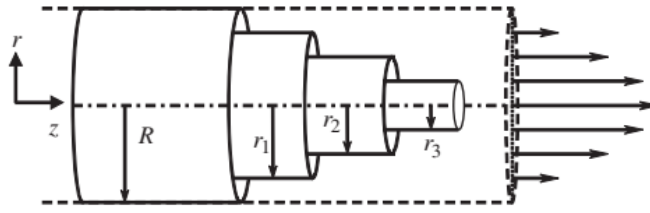


FIGURE 2.5 – Les surfaces de cisaillement pour l'écoulement de Poiseuille dans un tube sont des cylindres glissant les uns sur les autres

$$\dot{\gamma}_0 = \frac{\partial v_z}{\partial y} = \frac{\partial v_z}{\partial(-r)} = -\frac{\partial v_z}{\partial r} \quad (2.29)$$

Nous pouvons maintenant calculer la viscosité en termes des variables associées à l'écoulement capillaire

$$\mu = \frac{-\tau_{yx}}{\dot{\gamma}_0} = \frac{\tau_{rz}|_{r=R}}{-\frac{\partial v_z}{\partial r}|_{r=R}} = \frac{\tau_{rz}|_{r=R}}{\dot{\gamma}_R} \quad (2.30)$$

Cependant pour déterminer la viscosité à partir d'une expérience à écoulement capillaire, nous avons besoin des expressions de la contrainte pariétale  $\tau_{rz}|_{r=R}$  et le taux de cisaillement pariétale  $\dot{\gamma}_R$  en termes des variables expérimentales.

### Contrainte de cisaillement en écoulement capillaire

Considérons un écoulement assuré par une différence de pression (écoulement de Poiseuille) dans un tube de section circulaire (Fig.2.6) pour un fluide général, c'est-à-dire pour un fluide dont l'équation de comportement est inconnue. On suppose que le fluide est incompressible et que l'écoulement est unidirectionnel. Le problème est traité en coordonnées cylindriques,

$$\mathbf{v} = \begin{pmatrix} v_r \\ v_\theta \\ v_z \end{pmatrix}_{r\theta z} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ v_z \end{pmatrix}_{r\theta z} \quad \text{et} \quad \nabla \cdot \mathbf{v} = \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad (2.31)$$

Pour un écoulement unidirectionnel en régime permanent, le côté gauche de l'équation du mouvement (contribution inertielle) est nul. En combinant les termes de pression et de gravité comme cela a été fait dans les solutions newtoniennes et en loi de puissance, l'équation du mouvement pour le fluide général dans l'écoulement de Poiseuille se simplifie en

$$-\nabla \mathcal{P} - \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} = 0 \quad \text{avec} \quad \mathcal{P} = p - \rho g z \quad (2.32)$$

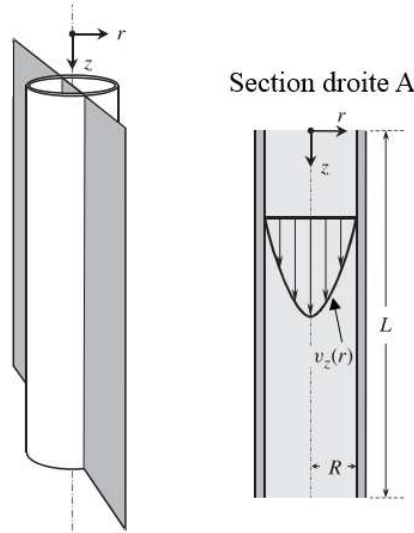


FIGURE 2.6 – Écoulement Poiseuille dans un tube

Qu'on peut écrire sous la forme :

$$\begin{pmatrix} -\frac{\partial P}{\partial r} \\ -\frac{1}{r} \frac{\partial P}{\partial \theta} \\ -\frac{\partial P}{\partial z} \end{pmatrix}_{r\theta z} - \begin{pmatrix} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r\tau_{rr}) + \frac{1}{r} \frac{\partial \tau_{\theta r}}{\partial \theta} + \frac{\partial \tau_{rz}}{\partial z} - \frac{\tau_{\theta\theta}}{r} \\ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r}(r^2\tau_{r\theta}) + \frac{1}{r} \frac{\partial \tau_{\theta\theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial \tau_{z\theta}}{\partial z} + \frac{\tau_{\theta r} - \tau_{r\theta}}{r} \\ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r\tau_{rz}) + \frac{1}{r} \frac{\partial \tau_{\theta z}}{\partial \theta} + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} \end{pmatrix}_{r\theta z} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}_{r\theta z} \quad (2.33)$$

Nous devons faire quelques hypothèses qui sont compatibles avec les réalités expérimentales de la mise en œuvre effective de cet écoulement. La première hypothèse est que les contraintes et la pression sont indépendantes de la variable  $\theta$ ; ainsi, chaque terme de l'équation (2.33) avec une dérivée par rapport à  $\theta$  peut être éliminé. Nous supposons que le tube capillaire est long et donc qu'il n'y a pas de variations dans les composantes de vitesse ou de contrainte suivant  $z$ . Enfin, le tenseur des contraintes sera supposé symétrique. Ainsi l'équation du mouvement devient

$$\begin{pmatrix} -\frac{\partial P}{\partial r} \\ 0 \\ -\frac{\partial P}{\partial z} \end{pmatrix}_{r\theta z} - \begin{pmatrix} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r\tau_{rr}) - \frac{\tau_{\theta\theta}}{r} \\ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r}(r^2\tau_{r\theta}) \\ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r\tau_{rz}) \end{pmatrix}_{r\theta z} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}_{r\theta z} \quad (2.34)$$

La composante suivant  $\theta$  peut être résolue pour  $\tau_{\theta r}$  :

$$\tau_{\theta r} = \frac{C_1}{r^2} \quad (2.35)$$

La constante d'intégration  $C_1$  peut être évaluée pour la condition aux limites selon laquelle à  $r = 0$  la contrainte est finie. Ainsi,  $\tau_{\theta r} = 0$ . La composante suivant  $z$  de l'équation du mouvement nous donne une expression pour la contrainte de

cisaillement  $\tau_{rz}(r)$  :

$$\text{Composante suivant } z : -\frac{\partial \mathcal{P}(r, z)}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tau_{rz}(r)) \quad (2.36)$$

Jusqu'à présent, le champ de pression modifié  $\mathcal{P}$  est fonction de  $r$  et  $z$ . Pour explorer la dépendance en  $r$  de  $\mathcal{P}$ , nous examinons la composante suivant  $r$  de l'équation du mouvement :

$$\text{Composante suivant } r : -\frac{\partial \mathcal{P}(r, z)}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tau_{rr}(r)) - \frac{\tau_{\theta\theta}}{r} \quad (2.37)$$

Nous pouvons écrire les composants de contrainte normale en termes de deuxième différence de contrainte normale,  $N_2 = \tau_{rr} - \tau_{\theta\theta}$  :

$$-\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial r} = \frac{\partial \tau_{rr}}{\partial r} + \frac{\tau_{rr}}{r} - \frac{\tau_{\theta\theta}}{r} = \frac{\partial N_2}{\partial r} + \frac{N_2}{r} + \frac{\partial \tau_{\theta\theta}}{\partial r} \quad (2.38)$$

D'après l'équation (2.38), nous voyons que pour les matériaux pour lesquels  $N_2$  est petit ou nul et pour lesquels  $\tau_{\theta\theta}$  est indépendant de  $r$ ,  $\mathcal{P}$  n'est qu'une fonction de  $z$ , et nous pouvons facilement résoudre l'équation (2.36) par séparation des variables. La quantité  $\psi = -\frac{N_2}{\gamma_0^2}$  est une très petite quantité (négative) pour les polymères [50]. On en sait moins spécifiquement sur  $\tau_{\theta\theta}$ , mais il semble raisonnable de supposer que cette contrainte sera faible ou nulle dans un écoulement avec une symétrie supposée suivant  $\theta$ . Ainsi, la condition  $N_2 = 0 = \frac{\partial \tau_{\theta\theta}}{\partial r}$  devrait être satisfaite facilement par la plupart des matériaux.

Revenons à la composante suivant  $z$  de l'équation du mouvement (équation (2.36)), Il s'agit de la même équation différentielle séparable qu'on connaît lors de la résolution de ce problème d'écoulement pour les fluides newtoniens et newtoniens généralisés en loi de puissance. Si les conditions aux limites sur la pression sont  $P(0) = P_0, P(L) = P_L$ , la solution est

$$\tau_{rz} = \frac{P_0 - P_L}{L} \cdot \frac{r}{2} + \frac{C}{r} \quad (2.39)$$

Où  $C$  est une constante d'intégration, pour une contrainte finie à  $r = 0$ , la constante d'intégration est nulle et on obtient l'expression finale de la contrainte de cisaillement en écoulement capillaire

$$\tau_{rz} = \frac{(P_0 - P_L)r}{2L} = \tau_R \cdot \frac{r}{R} \quad (2.40)$$



avec  $\tau_R = \frac{(\mathcal{P}_0 - \mathcal{P}_L)R}{2L}$  est la contrainte de cisaillement pariétale. Il reste à déterminer l'expression du taux de cisaillement pariétal.

### Vitesse de cisaillement en écoulement capillaire

Nous cherchons l'expression de  $-\partial v_z / \partial r|_{r=R}$ . Si le champ de vitesses est connu, il est simple de calculer le taux de cisaillement pariétal  $\dot{\gamma}_R$ . Pour les fluides newtoniens :

$$v_z(r) = \frac{2Q}{\pi R^2} \left[ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (2.41)$$

$$\dot{\gamma}_R = -\frac{dv_z}{dr}|_{r=R} = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (2.42)$$

et la viscosité est calculée comme :

$$\mu = \frac{-\tau_{12}}{\dot{\gamma}_0} = \frac{\tau_R}{\dot{\gamma}_R} = \frac{(\mathcal{P}_0 - \mathcal{P}_L)R}{2L} \left( \frac{\pi R^3}{4Q} \right) \quad (2.43)$$

Nous pouvons effectuer le calcul du taux de cisaillement pariétal pour un fluide newtonien généralisé en loi de puissance puisque, encore une fois, le champ de vitesse est connu. Le résultat est

$$v_z = R^{\frac{1}{n}+1} \left( \frac{\mathcal{P}_0 - \mathcal{P}_L}{2mL} \right)^{\frac{1}{n}} \left( \frac{1}{\frac{1}{n} + 1} \right) \left[ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^{\frac{1}{n}+1} \right] \quad (2.44)$$

$$\dot{\gamma}_R = -\frac{dv_z}{dr}|_{r=R} = \left( \frac{4Q}{\pi R^3} \right) \left( \frac{3n + 1}{4n} \right) = \left( \frac{\tau_R}{k} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (2.45)$$

L'équation du taux de cisaillement pariétal pour un fluide en loi de puissance contient le paramètre inconnu  $n$ . Un examen plus approfondi de l'équation (2.45) montre que nous pouvons calculer  $n$  à partir d'un tracé à double log de  $\dot{\gamma}_R$  mesuré expérimentalement en fonction de  $\tau_R$  :

$$\log \left( \frac{4Q}{\pi R^3} \right) = \frac{1}{n} \log \tau_R + \log \left( \frac{4k^{-\frac{1}{n}}}{\frac{1}{n} + 3} \right) \quad (2.46)$$

### 2.7.2 Rhéomètre à disques parallèles

La mesure de la viscosité dans un viscosimètre capillaire nécessite généralement 40 grammes de matériau. En revanche, les mesures peuvent être effectuées sur moins de 1 gramme d'échantillon dans un rhéomètre de torsion à disques parallèles, comme illustré sur la figure 2.7. L'appareil à disques parallèles est ainsi préféré pour l'étude de petites quantités de matériaux ou pour des substances

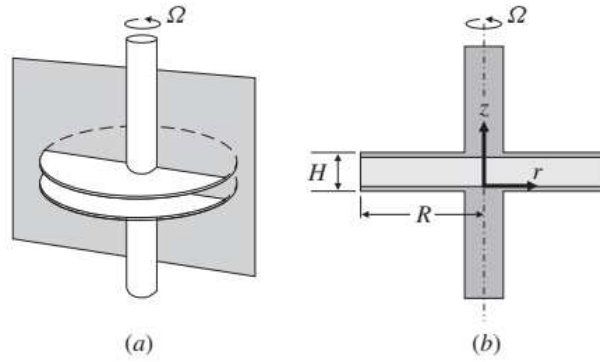


FIGURE 2.7 – Rhéomètre à disques parallèles

qui seraient affectées par la contraction sévère à l'entrée de l'écoulement capillaire. Cependant, la rupture de l'échantillon sur les bords se produit à des taux de cisaillement élevés dans l'appareil à disques parallèles, et donc le taux de cisaillement maximal pouvant être obtenu dans un écoulement à disques parallèles est inférieur à celui d'un écoulement capillaire.

Pour les fluides newtoniens, nous allons utiliser l'équation du mouvement, l'équation de continuité et l'équation constitutive newtonienne pour résoudre  $v_\theta(r, z)$ . Comme nous l'avons vu dans la dernière section, nous ne voulons pas supposer une équation constitutive ici, car nous voulons mesurer des propriétés de fluide inconnues avec l'appareil à disques parallèles. Au lieu de faire une hypothèse sur la relation constitutive du fluide, nous ferons quelques hypothèses sur le profil de vitesse, tout comme nous l'avons fait dans le cas de l'écoulement capillaire.

Dans le rhéomètre à disques parallèles, lorsque le disque supérieur tourne à une vitesse angulaire constante  $\Omega$ , la seule composante non nulle de  $v$  est  $v_\theta$  :

$$\mathbf{v} = \begin{pmatrix} 0 \\ v_\theta \\ 0 \end{pmatrix}_{r\theta z} \quad (2.47)$$

Avec ce champ de vitesse, et en supposant un écoulement incompressible, l'équation de continuité nous dit que :

$$\frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} = 0 \quad (2.48)$$

Si nous supposons qu'un simple écoulement de cisaillement a lieu dans la direction avec le gradient dans la direction  $z$  (c'est-à-dire, le le profil de vitesse est

linéaire en  $z$ ) on peut écrire :

$$v_\theta = A(r) \cdot z + B(r) \quad (2.49)$$

où  $A(r)$  et  $B(r)$  sont (jusqu'à présent) des fonctions inconnues de  $r$ . Pour le système de coordonnées cylindriques illustré sur la Fig. 2.7, les conditions aux limites de vitesse sont :  $v_\theta = 0$  à  $z = 0$ , et  $v_\theta = r\Omega$  à  $z = H$ , où  $H$  est l'écart entre les disques parallèles. L'application de ces conditions aux limites à l'équation pour  $v_\theta$  donne :

$$v_\theta = \frac{r\Omega z}{H} \quad (2.50)$$

Le tenseur de vitesse de déformation est alors

$$\dot{\gamma} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{v_\theta}{r} & 0 \\ \frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{v_\theta}{r} & 0 & \frac{\partial v_\theta}{\partial z} \\ 0 & \frac{\partial v_\theta}{\partial z} & 0 \end{pmatrix}_{r\theta z} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{r\Omega}{H} \\ 0 & \frac{r\Omega}{H} & 0 \end{pmatrix}_{r\theta z} \quad (2.51)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{r\Omega}{H} \quad (2.52)$$

Au bord extérieur des disques parallèles, nous pouvons écrire  $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_R$ , et donc

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_R \cdot \frac{r}{R} \quad (2.53)$$

où  $\dot{\gamma}_R = \frac{R\Omega}{H}$ . La déformation  $\gamma(0, t)$  dépend également de la position radiale :

$$\gamma(0, t) = \int_0^t \dot{\gamma}(t') dt' = \int_0^t \frac{r\Omega}{H} dt' = \frac{r\Omega t}{H} \quad (2.54)$$

En examinant les équations (2.50) et (2.51), nous voyons que si la courbure est négligée et si nous considérons l'écoulement à une valeur particulière de  $r$ , l'écoulement à disques parallèles ressemble à l'écoulement de cisaillement,  $\mathbf{v} = \dot{\gamma}_0 y \vec{i}$ . Nous pouvons effectuer les affectations suivantes :  $\theta$  est la direction de l'écoulement  $x$ ,  $z$  est la direction du gradient  $y$  et  $r$  est la direction neutre  $z$ . L'hypothèse d'un écoulement presque unidirectionnel est meilleure au bord,  $r = R$ , et nous pouvons donc calculer la viscosité à partir de

$$\tau_{yx} = \tau_{z\theta}|_{r=R} \quad (2.55)$$

$$\dot{\gamma}_0 = \frac{R\Omega}{H} = \dot{\gamma}_R \quad (2.56)$$

$$\mu = -\frac{\tau_{yx}}{\dot{\gamma}_0} = -\frac{\tau_{z\theta}|_{r=R}}{\dot{\gamma}_R} \quad (2.57)$$

Nous avons déjà une expression pour  $\dot{\gamma}_R$  en termes de variables accessibles expérimentalement. On cherche maintenant une telle expression pour  $\tau_{z\theta}|_{r=R}$ . Pour un écoulement à disques parallèles avec le profil de vitesse supposé, le tenseur de contraintes prend une forme simple en raison de la symétrie. Le tenseur des contraintes écrit dans le système de coordonnées  $r, \theta, z$  est un peu différent lorsqu'il est écrit dans le système de coordonnées  $x, y, z$ .

$$\boldsymbol{\tau} = \begin{pmatrix} \tau_{rr} & 0 & 0 \\ 0 & \tau_{\theta\theta} & \tau_{z\theta} \\ 0 & \tau_{z\theta} & \tau_{zz} \end{pmatrix}_{r\theta z} \quad (2.58)$$

En utilisant cette forme du tenseur des contraintes et du profil de vitesse supposé, l'équation du mouvement se simplifie en

$$()_{r\theta z} \begin{pmatrix} -\frac{\partial p}{\partial r} \\ -\frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial \theta} \\ -\frac{\partial p}{\partial z} \end{pmatrix}_{r\theta z} - \begin{pmatrix} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r\tau_{rr}) - \frac{\tau_{\theta\theta}}{r} \\ \frac{\partial \tau_{z\theta}}{\partial z} \\ \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} \end{pmatrix}_{r\theta z} = \begin{pmatrix} -\rho \frac{v_\theta^2}{r} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}_{r\theta z} \quad (2.59)$$

Notez que les dérivés suivant  $\theta$  ont été annulés puisque  $v_\theta$  est indépendant de  $\theta$  et  $\boldsymbol{\tau}$  ne dépend que de  $v_\theta$ . Si nous supposons en outre que la pression ne varie pas avec  $\theta$ , nous pouvons intégrer la composante suivant  $\theta$  de l'équation du mouvement pour obtenir :

$$\frac{\partial \tau_{z\theta}(r, z)}{\partial z} = 0 \Rightarrow \tau_{z\theta} = C(r) \quad (2.60)$$

où  $C(r)$  est une fonction inconnue de  $r$ . Ainsi, pour mesurer la contrainte de cisaillement (au niveau de la plaque supérieure, par exemple), nous devons prendre des mesures à des valeurs spécifiques de  $r$  et évaluer la viscosité à chaque position.

Bien qu'il soit possible de mesurer  $\tau_{z\theta}$  en fonction de la position radiale, il est beaucoup plus facile de mesurer le couple total  $\mathcal{T}$  nécessaire pour faire tourner le disque supérieur. On peut relier  $\mathcal{T}$  à la viscosité au bord  $\mu(\dot{\gamma}_R)$  comme nous allons maintenant le montrer. Le couple sur le disque supérieur est donné par

$$\mathcal{T} = \int_0^R -\tau_{z\theta}|_{z=H}(r) 2\pi r dr \quad (2.61)$$

La viscosité à n'importe quelle valeur de  $r$  peut être écrite comme

$$\mu = -\frac{\tau_{yx}}{\dot{\gamma}_0} = -\frac{\tau_{z\theta}(r)}{\dot{\gamma}(r)} = \mu(r) \quad (2.62)$$

On peut remplacer  $\tau_{rz}$  dans l'équation du couple  $\mathcal{T}$  par la viscosité qui est en général fonction de la position radiale  $r$ ,

$$\mathcal{T} = 2\pi \int_0^R \mu \dot{\gamma} r^2 dr \quad (2.63)$$

Nous devons convertir l'équation contenant le couple, qui est actuellement une intégrale sur la viscosité et le taux de cisaillement, en une expression de la viscosité pouvant être obtenue à partir du couple. Nous prendrons la dérivée de l'équation (2.63) pour supprimer l'intégrale :

$$\mathcal{T} = \frac{2\pi R^3}{\dot{\gamma}_R^3} \int_0^{\dot{\gamma}_R} \mu \dot{\gamma}^3 d\dot{\gamma} \quad (2.64)$$

Maintenant, pour éliminer l'intégrale, nous différencions les deux côtés par  $\dot{\gamma}_R$  en utilisant la règle de Leibnitz :

$$\left( \frac{\mathcal{T}}{2\pi R^3} \right) \dot{\gamma}_R^3 = \int_0^{\dot{\gamma}_R} \mu \dot{\gamma}^3 d\dot{\gamma} \quad (2.65)$$

$$\frac{d}{d\dot{\gamma}_R} \left[ \left( \frac{\mathcal{T}}{2\pi R^3} \right) \dot{\gamma}_R^3 \right] = \int_0^{\dot{\gamma}_R} \frac{\partial}{\partial \dot{\gamma}_R} (\mu \dot{\gamma}^3) d\dot{\gamma} + \mu(\dot{\gamma}_R) \dot{\gamma}_R^3 \quad (2.66)$$

Le premier terme du côté droit est zéro, et après réarrangement, nous arrivons à une équation pour la viscosité de cisaillement stable mesurée dans un viscosimètre à disque parallèle de torsion :

$$\mu(\dot{\gamma}_R) = \frac{\mathcal{T}}{2\pi R^3 \dot{\gamma}_R} \left[ 3 + \frac{d \log(\mathcal{T}/2\pi R^3)}{d \log \dot{\gamma}_R} \right] \quad (2.67)$$

### 2.7.3 Rhéomètre à géométrie cône-Plan

Le problème de la dépendance radiale du taux de cisaillement (et de la déformation de cisaillement) dans le rhéomètre à disques parallèles peut être éliminé si la géométrie cône-plan est utilisée. Bien que cela puisse ne pas être une amélioration intuitive du système à disques parallèles, nous verrons qu'un écoulement homogène (pas de dépendance radiale) est produit dans la limite des petits angles  $\Theta_0$ . Le chargement de matériaux très visqueux peut être difficile dans un rhéomètre cône-plan, car le cône doit être enfoncé dans l'échantillon ; De plus,

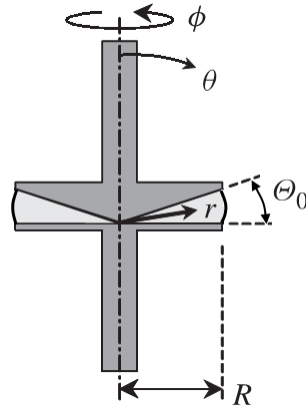


FIGURE 2.8 – Rhéomètre à géométrie cône-plan

la géométrie cône-plan souffre des mêmes distorsions de bord à des taux de cisaillement élevés qui ont été discutés dans la section précédente. La géométrie du cône-plan est illustrée sur la figure 2.8. Dans cette expérience, si la courbure des lignes d'écoulement peut être négligée, un simple écoulement de cisaillement dans la direction  $\phi$  est produit lorsque le cône est tourné à une vitesse angulaire constante  $\Omega$ . Cet écoulement est analysé en coordonnées sphériques.

$$\mathbf{v} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ v_\phi \end{pmatrix}_{r\theta\phi} \quad (2.68)$$

Notez que les surfaces de cisaillement pour cet écoulement sont des surfaces de  $\theta$  constante, où  $\theta$  est l'angle habituel du système de coordonnées sphériques, mesuré à partir de la verticale. Ces surfaces coniques sont approximativement planes lorsque l'angle du cône est petit. Notre analyse ressemblera à celle utilisée pour la géométrie des disques parallèles. Pour un cône peu profond, la région de l'espace d'intérêt est près de la plaque inférieure, et dans cette région ( $-r\theta$ ) est presque la même que  $z$ . Si nous supposons que l'écoulement de cisaillement simple a lieu dans la direction des  $\phi$  avec le gradient dans la direction ( $-r\theta$ ) (et négligeons la courbure dans la direction  $\phi$ ), alors l'équation de continuité nous dit que  $\partial v_\phi / \partial \phi = 0$ , et on peut écrire

$$v_\phi = C_1(-r\theta) + C_2 \quad (2.69)$$

où  $C_1$  et  $C_2$  sont des constantes. Pour le système de coordonnées illustré sur la Fig.2.8, les conditions aux limites sont que  $v_\phi = 0$  pour  $\theta = \pi/2$ , et  $v_\phi = r\Omega$  pour  $\theta = \pi/2 - \Theta$ , où  $\Theta_0$  est le (petit) angle du cône. L'application de ces conditions

aux limites à l'équation pour  $v_\phi$  donne

$$v_\phi = \frac{r\Omega}{\Theta_0} \left( \frac{\pi}{2} - \theta \right) \quad (2.70)$$

Le tenseur du taux de déformation  $\dot{\gamma}$  dans cet écoulement (pour  $v_r = v_z = 0$ ) est :

$$\dot{\gamma} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & r \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{v_\phi}{r} \right) \\ 0 & 0 & \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \frac{v_\phi}{\sin \theta} \right) \\ r \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{v_\phi}{r} \right) & \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \frac{v_\phi}{\sin \theta} \right) & 0 \end{pmatrix}_{r\theta\phi} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \dot{\gamma}_{\theta\phi} \\ 0 & \dot{\gamma}_{\theta\phi} & 0 \end{pmatrix}_{r\theta\phi} \quad (2.71)$$

Puisque  $\theta$  est proche de  $\pi/2$  (car  $\Theta_0$  est petit),  $\sin \theta \approx 1$ , et on peut simplifier  $\dot{\gamma}_{\theta\phi}$  comme suit :

$$\dot{\gamma}_{\theta\phi} = \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \frac{v_\phi}{\sin \theta} \right) = \frac{1}{r} \frac{\partial v_\phi}{\partial \theta} = -\frac{\Omega}{\Theta_0} \quad (2.72)$$

Ainsi,

$$\dot{\gamma} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{\Omega}{\Theta_0} \\ 0 & -\frac{\Omega}{\Theta_0} & 0 \end{pmatrix}_{r\theta\phi} \quad (2.73)$$

$$\dot{\gamma} = |\dot{\gamma}| = \frac{\Omega}{\Theta_0} \quad (2.74)$$

La déformation est calculée pour la géométrie cône-plan comme suit :

$$\gamma(0, t) = \int_0^t \dot{\gamma}(t') dt' = \int_0^t \frac{\Omega}{\Theta_0} dt' = \frac{\Omega t}{\Theta_0} \quad (2.75)$$

En comparant les équations (2.70) et (2.73) avec la vitesse et le tenseur de vitesse de déformation pour l'écoulement de cisaillement dans la définition de la viscosité, nous voyons que

$$\dot{\gamma}_0 = \frac{1}{r} \frac{\partial v_\phi}{\partial (-\theta)} = \frac{\Omega}{\Theta_0} = \dot{\gamma} \quad (2.76)$$

$$\tau_{yx} = -\tau_{\theta\phi} \quad (2.77)$$

$$\mu = -\frac{\tau_{yx}}{\dot{\gamma}_0} = \frac{\tau_{\theta\phi}}{\dot{\gamma}} \quad (2.78)$$

Le taux de cisaillement et la déformation de cisaillement sont indépendants de la position dans la géométrie cône-plan, ce qui facilite le calcul de la viscosité à partir d'une mesure de couple total. Le couple  $\mathcal{T}$  sur le disque inférieure (fixe) peut être calculé comme

$$\mathcal{T} = \int_0^{2\pi} \int_0^R \tau_{\theta\phi}|_{\theta=\frac{\pi}{2}}(r) r d\phi dr \quad (2.79)$$

Étant donné que le taux de cisaillement est constant dans tout le domaine d'écoulement, la viscosité et la contrainte de cisaillement sont également constantes et  $\tau_{\theta\phi}$  peut être retiré de l'intégrale. Pour la condition aux limites  $\tau_{\theta\phi} = 0$  pour  $r = 0$ , on obtient pour le couple sur le disque,

$$\mathcal{T} = \frac{2}{3}\pi R^3 \tau_{\theta\phi}|_{\theta=\frac{\pi}{2}} \quad (2.80)$$

Ainsi la viscosité peut être calculée directement :

$$\mu = \frac{3\mathcal{T}\Theta_0}{2\pi R^3\Omega} \quad (2.81)$$

### 2.7.4 Rhéomètre à deux cylindres coaxiaux

La viscosité en cisaillement stable peut également être mesurée de manière pratique dans la géométrie d'écoulement de deux cylindres coaxiaux comme montré sur la Fig.2.9. Dans la géométrie à cylindres concentriques, le fluide test est confiné dans l'espace étroit entre les deux cylindres. Lorsque le cylindre intérieur tourne à une vitesse angulaire constante, la seule composante non nulle de  $v$  est  $v_\theta$  :

$$\mathbf{v} = \begin{pmatrix} 0 \\ v_\theta \\ 0 \end{pmatrix}_{r\theta z} \quad (2.82)$$

Avec ce champ de vitesse, l'équation de continuité nous dit que pour un fluide incompressible  $\partial v_\theta / \partial \theta = 0$ . Pour un long cylindre interne, les variations suivant  $z$  peuvent également être négligées. Si nous suivons la procédure utilisée pour la géométrie à disques parallèles et supposons qu'un écoulement de cisaillement simple a lieu dans la direction avec le gradient dans la direction  $r$  (c'est-à-dire que le profil de vitesse est linéaire en  $r$ ), nous pouvons écrire

$$v_\theta = C_1 r + C_2 \quad (2.83)$$

où  $C_1$  et  $C_2$  sont des constantes encore inconnues. Pour le système de coordonnées cylindriques, les conditions aux limites sont  $v_\theta = 0$  à  $r = R$ , et  $v_\theta = \kappa R \Omega$  à  $r = \kappa R$ , où  $R$  est le rayon du cylindre extérieur, et  $\kappa R$  est le rayon du cylindre intérieur. L'application de ces conditions aux limites à l'équation pour  $v_\theta$  donne

$$v_\theta = \frac{\kappa\Omega(r - R)}{\kappa - 1} \quad (2.84)$$



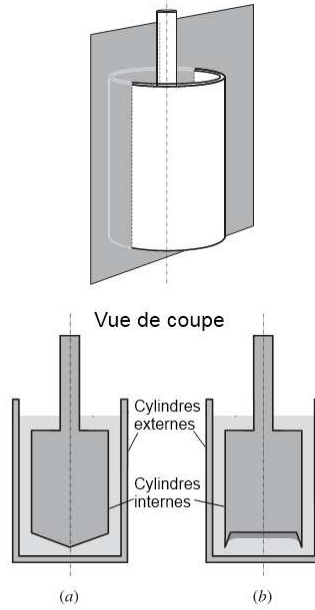


FIGURE 2.9 – Rhéomètre à deux cylindres coaxiaux

Le tenseur de vitesse de déformation  $\dot{\gamma}$  dans cet écoulement est calculé comme étant

$$\dot{\gamma} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\partial v_{\theta}}{\partial r} & 0 \\ \frac{\partial v_{\theta}}{\partial r} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}_{r\theta z} \quad (2.85)$$

$$\dot{\gamma} = |\dot{\gamma}| = \frac{\partial v_{\theta}}{\partial r} = \frac{\kappa\Omega}{\kappa - 1} \quad (2.86)$$

En suivant les mêmes arguments utilisés dans les sections précédentes, nous pouvons faire les affectations suivantes :  $\theta$  est la direction de l'écoulement  $x$ ,  $-r$  est la direction du gradient  $y$ ,  $z$  est la direction neutre  $z$ , et conclure que

$$\tau_{yx} = -\tau_{r\theta} \quad (2.87)$$

$$\dot{\gamma}_0 = -\frac{\partial v_{\theta}}{\partial r} = -\frac{\kappa\Omega}{\kappa - 1} = -\dot{\gamma} \quad (2.88)$$

$$\mu = -\frac{\tau_{yx}}{\dot{\gamma}_0} = -\frac{\tau_{r\theta}}{\dot{\gamma}} \quad (2.89)$$

On peut mesurer le couple total  $\mathcal{T}$  nécessaire pour faire tourner le cylindre intérieur (ou pour maintenir le cylindre extérieur immobile), et  $\mathcal{T}$  peut être lié à la contrainte de cisaillement et donc à la viscosité grâce aux manipulations suivantes :

$$\mathcal{T} = \tau_{r\theta}|_{r=\kappa R}(\kappa R) \cdot 2\pi\kappa RL \quad (2.90)$$

et on trouve pour la viscosité

$$\mu = \frac{\mathcal{T}(\kappa - 1)}{2\pi R^2 L \kappa^3 \Omega} \quad (2.91)$$



## Chapitre 3

# Protocole expérimentale et techniques de mesure

Dans ce chapitre, nous présentons le matériel utilisé pour la préparation et la caractérisation rhéologique de nos échantillons. Ainsi, le protocole expérimental suivi pour préparer le fluide de travail.

### 3.1 Fluide de travail

Le Carbopol est un polymère hydrosoluble utilisé comme agent émulsifiant, stabilisant, de mise en suspension, épaississant et gélifiant dans de nombreuses industries. Il est disponible en différentes qualités, largement utilisées dans la fabrication de produits cosmétiques et de soins, notamment les gels, les crèmes et les lotions. Le Carbopol est généralement fourni sous forme de poudre très légère et de faible densité (Fig.3.1). Il a tendance à flotter lorsqu'il est ajouté à l'eau, ce qui nécessite la pratique d'une agitation vigoureuse.

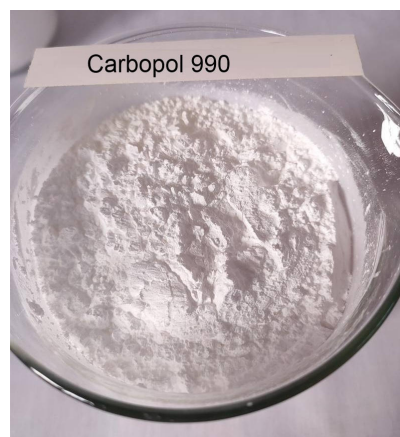


FIGURE 3.1 – la poudre de carbopol 990

La substance complexe utilisée est une résine de Carbopol 990, un polymère polyacrylate réticulé, polymérisé dans un co-solvant d'acétate d'éthyle et de cyclohexane. Utilisé comme modificateur de rhéologie à haute efficacité, il peut fournir une viscosité élevée, d'excellentes performances d'épaississement et de suspension avec un faible dosage de type ionique et de masse moléculaire moyenne  $2.1 \times 10^6$  g/mol. Les chaînes moléculaires sont d'une taille moyenne de 2 à 7 microns (Fig.3.2), dont l'appellation chimique est "Acide acrylique homopolymère".

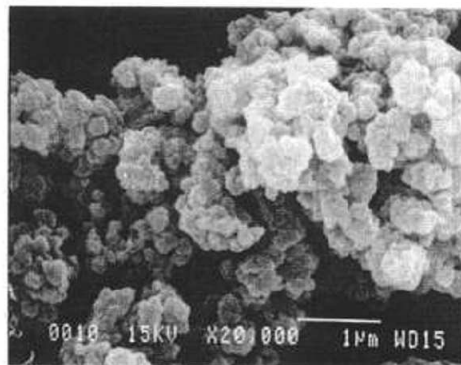


FIGURE 3.2 – Microphotographie électronique à balayage de résine carbomère  $\times 20000$ . La barre blanche mesure  $1\mu\text{m}$  [51].

Nous avons choisi un gel de Carbopol comme fluide de travail. La justification de ce choix est la suivante : premièrement, ces gels sont optiquement transparents, ce qui permet une visualisation in situ de leurs écoulements et des mesures ultérieures des champs d'écoulement. Deuxièmement, ils sont chimiquement stables sur de longues périodes de temps. Troisièmement, et surtout, les gels de Carbopol sont considérés comme des matériaux à contrainte seuil « modèle » depuis plus de deux décennies : ils ne présentent pratiquement aucune thixotropie.

L'imagerie cryo-SEM directe fournit un contraste topographique tridimensionnel d'hydrogels polymères poly(acide acrylique) constitués de différentes compositions. Cette structure est apparue soit par augmentation du polymère (concentration), soit par teneur en agent neutralisant. À une très faible concentration en polymère (0.1% de Carbopol), des fibres très fines se sont formées et enchevêtrées physiquement (Fig.3.3.A). À mesure que la concentration en polymère augmentait (Fig.3.3.A-C), la densité de réticulation augmentait et, par la suite, l'hydrogel polymère formait la structure en nid d'abeille possédant une paroi.

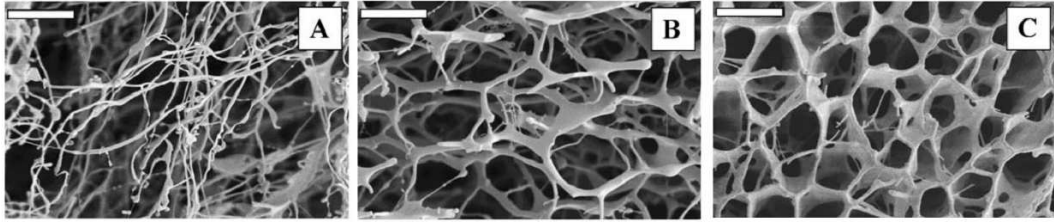


FIGURE 3.3 – Images Cryo SEM représentatives (à un grossissement de 5 000 fois) d'échantillons à 25°C avec : A 0.1% de Carbopol ; B 2% de carbopol, et C 4% de carbopol [20]

## 3.2 Préparation des échantillons

Pour nos expérimentations nous avons choisi les variétés Carbopol 990. Il existe plusieurs variétés de Carbopol, qui sont fabriquées avec des méthodes de préparation légèrement différentes. Des changements dans les méthodes de préparation peuvent entraîner de subtiles différences de performances : le type de réticulation, les températures de solvant et de séchage, et le temps de polymérisation ont tous été démontrés comme ayant des effets [51].

Afin de produire la solution mère, la poudre de Carbopol 990 a été lentement dispersée dans de l'eau distillée. Cela a été fait en créant un vortex doux dans un bêcher de 1000 ml avec une grande barre d'agitation magnétique sur une plaque d'agitation. La poudre a été ajoutée par petits incréments au centre du vortex. Les concentrations ont été déterminées en pourcentage de masse par volume et le Carbopol sec a été soigneusement pesé dans une balance électronique avant d'être ajouté. Le mélange a été laissé sous agitation pendant plusieurs jours, afin de s'assurer que le Carbopol était complètement hydraté. Ensuite, le lot d'origine a été fractionné et dilué en conséquence avec de l'eau distillée pour obtenir une gamme de concentrations. Les concentrations ont été choisies en fonction des viscosités prévues des dispersions résultantes pour garantir qu'elles pourraient être mélangées de manière adéquate au sein du laboratoire avec la configuration de la plaque d'agitation, car nous n'avons pas accès à des mélangeurs industriels. Pour le Carbopol 990, nous avons choisi de faire quinze concentrations massiques allant de  $C_{wt} = 0.02\%$  jusqu'à  $C_{wt} = 2\%$ . Toutes les valeurs de concentration massique citées dans ce mémoire ont été prises à partir de pourcentage en masse par volume. Après avoir été assuré que les polymères étaient suffisamment hydratés, comme le confirme l'absence de conglomérats visibles, nous avons commencé le titrage avec  $NaOH$  des échantillons pour les neutraliser (avoir un  $pH \approx 7$ ).

Donc nous étudions l'influence de la concentration du polymère tout en maintenant un pH neutre sur toutes les échantillons.

Ensuite, nous avons préparé plusieurs échantillons de même concentration massique  $C_{wt} = 0.1\%$  à partir de la solution mère et nous avons utilisé une solution de  $NaOH$  à 10% en masse pour titrer les échantillons. De petites quantités de  $NaOH$  ont été ajoutées avec une pipette, puis les échantillons ont été doucement agités avec un vortex et laissés s'équilibrer. Nous avons constaté qu'il fallait un temps assez long, de l'ordre de plusieurs heures, pour que le  $pH$  des échantillons se stabilise. Nous pensons que cela était dû à des augmentations localisées spectaculaires de la viscosité avec l'ajout de gouttelettes de solution de  $NaOH$  au gel. Nous avons également constaté que nous devons laisser la sonde de  $pH$  numérique dans le gel pendant une période relativement longue d'environ 20 minutes ou plus pour permettre à la lecture de se stabiliser.

Nous avons obtenu une plage de  $pH$  allant de celui de l'échantillon à  $pH$  non modifié, qui était d'environ 3.68, à un  $pH$  de 13.37. Le pH-mètre mesure essentiellement le potentiel chimique de  $H^+$  qui à l'équilibre est le même dans le gel qu'avec la solution externe [52]. Pendant le processus de titrage de la base, nous avons pris soin de ne pas dépasser le  $pH$  et nous n'avons pas ajouté d'acide pour les corrections, car cela conduirait à un criblage de charge, ce qui peut avoir des effets assez dramatiques sur la viscosité de l'échantillon [27]. La neutralisation et l'augmentation du  $pH$  s'accompagne d'un processus de gélification. La gélification consiste en une agrégation de dimères (jusqu'à quatre chaînes par jonction), qui forment eux-mêmes un réseau tridimensionnel (Fig.3.4).



FIGURE 3.4 – Gélification du Carbopol 990

## 3.3 Appareils utilisés

### 3.3.1 Balance électronique

Un pesage précis est une étape cruciale dans de nombreux processus de production. Parce que la précision des résultats de mesure permet d'homogénéiser la qualité du produit, optimisez la consommation de matière, réduisez les pertes de produits et pour des raisons de qualité, de productivité, les performances précises et fiables de la balance utilisée sont essentielles pour atteindre nos objectifs de précision. Par conséquent, la sélection de la balance appropriée pour le processus de pesage nécessite une attention particulière. Dans notre laboratoire, nous disposons d'une balance de précision Traveler-OHAUS (Fig.3.5) dont l'incertitude de mesure après 4 secondes de stabilisation est de  $\pm 2$  mg au niveau de trois écarts types, une lisibilité de 0.002 mg à 0.1 mg et une capacité allant jusqu'à 320 g.



FIGURE 3.5 – Balance électronique Traveler-OHAUS

### 3.3.2 Agitateur magnétique

L'appareil est généralement de petite taille, et quel que soit son modèle, sa composition est due au changement de la vitesse de rotation du rhéostat. Ce mouvement d'agitation du liquide est ensuite transféré à un système mécanique spécifique au modèle pour homogénéiser la solution. L'agitation est réalisée par une tige magnétique placée à l'intérieur du récipient contenant le liquide à homogénéiser.



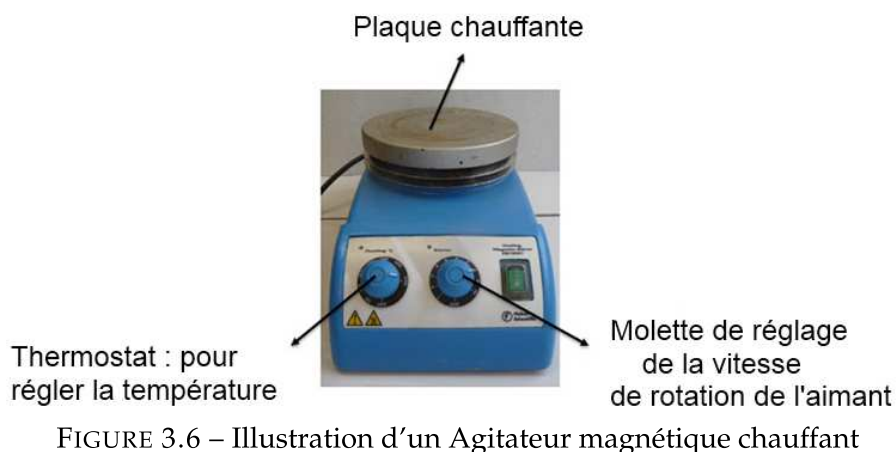


FIGURE 3.6 – Illustration d'un Agitateur magnétique chauffant

### 3.3.3 pH-mètre

Les mesures du pH sont faites à l'aide d'un pH-mètre à multi-usages (Fig.3.7) constitué d'un boîtier électronique permettant l'affichage de la valeur numérique du pH et d'une sonde de pH constituée d'une électrode de verre contenant une solution saturée en KCl permettant la mesure et d'une électrode de référence. Les caractéristiques de l'appareillage pour les mesures du pH sont :

Gammes : 0 à 14

Résolution : 0.001 unité pH

Exactitude relative :  $\pm 0.003$  unité pH

Gamme de température de fonctionnement :  $-5$  à  $105^{\circ}\text{C}$ , avec compensation automatique de température.



FIGURE 3.7 – pH-mètre utilisé pour mesurer le pH des solutions

### 3.3.4 Rhéomètre

La gamme des équipements expérimentaux utilisés en rhéologie est très large. Sélectionner le choix du système approprié est basé sur plusieurs facteurs qui doivent être observés à l'avance, tels que :

- La nature du fluide étudié.
- Plage de concentration couverte (et viscosité).
- Type de mesure à effectuer et précision requise.

La liste est loin d'être exhaustive, on pourrait ajouter la quantité de solution disponible pour l'ensemble des expériences tout simplement ou bien le type d'appareillage accessible lors de l'étude. Le choix se fait au cas par cas. Généralement, pour les solutions polymériques en milieu concentré, on s'oriente vers des rhéomètres rotatifs à « contrainte imposée » ou à « vitesse imposée ». Nous avons effectué les mesures rhéologiques à l'aide d'un Rhéomètre Anton Paar MCR 302 de type cône-plan 60 mm de diamètre (Fig.3.8).

La caractérisation de l'écoulement du fluide complexe préparé se fait avec un rhéomètre rotatif. L'appareil est constitué d'un axe de rotation lié à un moteur qui peut être soit à vitesse imposée, soit à couple imposé et d'une cellule de mesure. La cellule est composée d'une partie fixe (stator) et d'une partie mobile (rotor). Ainsi, le fluide à étudier est alors confiné dans l'espace entre le rotor et le stator appelé communément gap ou entrefer. Différentes cellules peuvent être utilisées selon la géométrie de l'écoulement souhaitée. Les cellules utilisées sont la cellule de Couette qui permet de réaliser des écoulements cylindriques de type cône-plan.

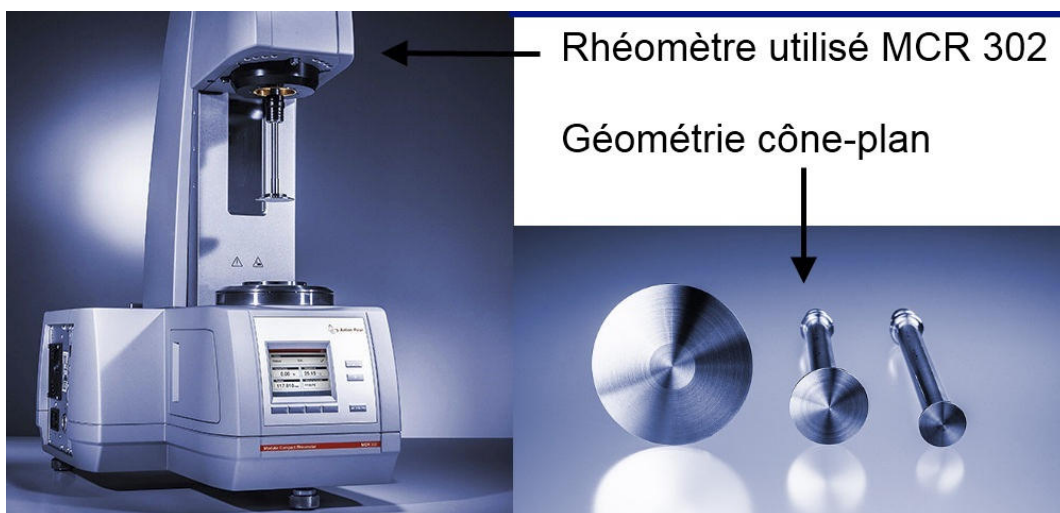


FIGURE 3.8 – Rhéomètre de type MCR 302 de la Société Anton Paar

### Géométrie Cône-Plan

L'échantillon est placé entre une plaque et un cône de rayon  $R$ , l'axe de rotation du cône est perpendiculaire au plan de la plaque. La génératrice du cône fait un angle avec le plan de la plaque. L'extrémité du cône est tronquée pour séparer le cône et le plan d'une distance constante ("gap") de l'ordre du micromètre.

Cet écart doit être maintenu avec précision afin de ne pas interférer avec la symétrie conique du module. Le plateau est fixe, d'autre part, le cône est soumis à un couple qui provoque un mouvement de cisaillement par rotation.

### Caractéristique de la géométrie utilisée

Dans le tableau 3.1, nous présentons les caractéristiques de la géométrie utilisée pour faire les tests rhéologiques. Le rhéomètre est piloté par un micro-ordinateur qui permet de saisir, de traiter et d'analyser les points de mesure par un logiciel « softwer Rhéoplus » installé. Cet appareil peut être aussi connecté à une imprimante pour l'impression des comptes rendus.

Paramètre	Géométrie Cône-Plan
Diamètre $D$ (mm)	Cône : 20 – 60
Entrefer $h$ (mm)	Dépend de $\theta < 4$ et du $D$ du cône
Volume d'échantillon $V$ (ml)	Faible ( $\sim 0.5-2$ )
Inerties mécanique et thermique	Faible
Taux de cisaillement ( $\dot{\gamma}$ ) dans le volume de mesure	Quasi-constant $\Rightarrow$ mesure de $\mu$ absolue possible
Forts taux de cisaillement (vitesses de rotation élevées)	Réalisable car $\theta$ est très petit
Gamme de fréquence en oscillation	Large $\Rightarrow$ Rhéomètre dynamique
Mesures de faibles viscosités $\mu$	Possible avec le diamètre $D = 60$ mm
Mesures de fortes viscosités $\mu$	Possible avec le diamètre $D = 20$ mm
Mesures sur échantillons avec des grosses particules	Non (entrefer faible au niveau de la troncature)
Facilité d'emploi	Oui

TABLE 3.1 – Caractéristique de la géométrie cône-plan utilisée dans le rhéomètre

Le rhéomètre est raccordé à un thermostat « Viscotherm V2 » représenté par la Fig.3.9 à travers lequel nous pouvons contrôler la température. Dans les essais de caractérisations rhéologiques par rapport la concentration et le pH, la température est maintenue constante. Et pour voir l'influence de la température sur les caractéristiques nous les avons modifiées dans la gamme 10 à 60°C.



FIGURE 3.9 – Le thermostat viscotherm V2

### Caractéristique du Rhéomètre

Nous citons les caractéristiques essentielles suivantes :

- Couplage/découplage à main des géométries de mesure le plus rapide en une seconde seulement-même à des températures extrêmes (-160°C à 1000°C).
- Mesure avec précision même pour les échantillons à faible viscosité grâce au modèle d'entrée de gamme : sensibilité supérieure (de 7.5 nNm à 2 nNm).
- Résultats stables, même pour des mesures à long terme avec un faible couple : gestion thermique améliorée du moteur.
- Espace accru pour la manipulation des échantillons et l'échange d'accessoires : hauteur de travail augmentée.
- Le seul appareil sur le marché doté d'un miroir de réglage pour une vue à 360° de l'échantillon sans angles morts, ce qui évite les erreurs de préparation de l'échantillon et permet d'obtenir des résultats très reproductibles.
- Détection de tout changement de comportement de l'échantillon, même sur les échelles de temps les plus courtes : durée reproductible de chaque point de mesure jusqu'à 1 ms.
- Conformité pharmaceutique.

Le tableau ci-dessous montre les spécifications techniques du rhéomètre MCR 302

Conception des paliers	Air, carbone à pores fins
Modes de fonctionnement	Capteur moteur combiné (CMT)
Vitesse angulaire	De 0 à 314 rad/s
Fréquence angulaire	De $10^{-7}$ à 628 rad/s
Plage de mesure de la force normale	-50 à 50 N
Dimensions ( $l \times h \times p$ )	444 × 733 × 586 (mm)
Poids	46 kg
Plage de température maximale	-160 à +1000°C

TABLE 3.2 – Caractéristiques techniques du rhéomètre MCR302

## Chapitre 4

# Résultats et discussion

Dans ce chapitre, nous présentons et discutons les résultats de nos tests rhéologiques sur le Carbopol 990. En examinant la dépendance de quantités telles que la contrainte seuil, la consistance, la viscosité initiale et l'indice de structure du pH et de la concentration en plus de la température, nous visons à tirer des conclusions sur la structure sous-jacente du microgel Carbopol. Nous discutons des résultats des mesures en régime permanent ; des caractéristiques du comportement au voisinage de la contrainte seuil observées dans les courbes d'écoulement et les tracés de viscosité et de contrainte en fonction du taux de cisaillement.

### 4.1 Caractérisation rhéologique

Il a été montré récemment que même dans le cas d'un gel de Carbopol, la transition solide-fluide ne se produit pas à une valeur bien définie de la contrainte appliquée mais progressivement (dans une gamme finie de contraintes et, lorsqu'elle est forcée dans une façon instable, ils présentent également de faibles effets thixotropes se manifestant par une hystérésis rhéologique liée au degré de stabilité du forçage [19], [53]-[57]). De plus, la relation constitutive de Herschel-Bulkley ne peut pas décrire de manière fiable les états de déformation au sein du régime de transition malgré qu'elle décrit bien le comportement du fluide au delà de la contrainte seuil.

Pendant les mesures en régime permanent, le cône est tournée à vitesse constante afin de donner un taux de cisaillement constant. La réponse en couple de l'échantillon fournit les informations nécessaires pour le calcul de la contrainte et de la viscosité. Les mesures ont été prises à une gamme de taux de cisaillement de  $\dot{\gamma} = 10^{-4} s^{-1}$  à  $\dot{\gamma} = 10^{+4} s^{-1}$  pour chaque échantillon.

### 4.1.1 Courbe d'écoulement

Un tracé caractéristique de la viscosité et de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour plusieurs concentrations à pH neutre est illustré sur la Fig.4.1.

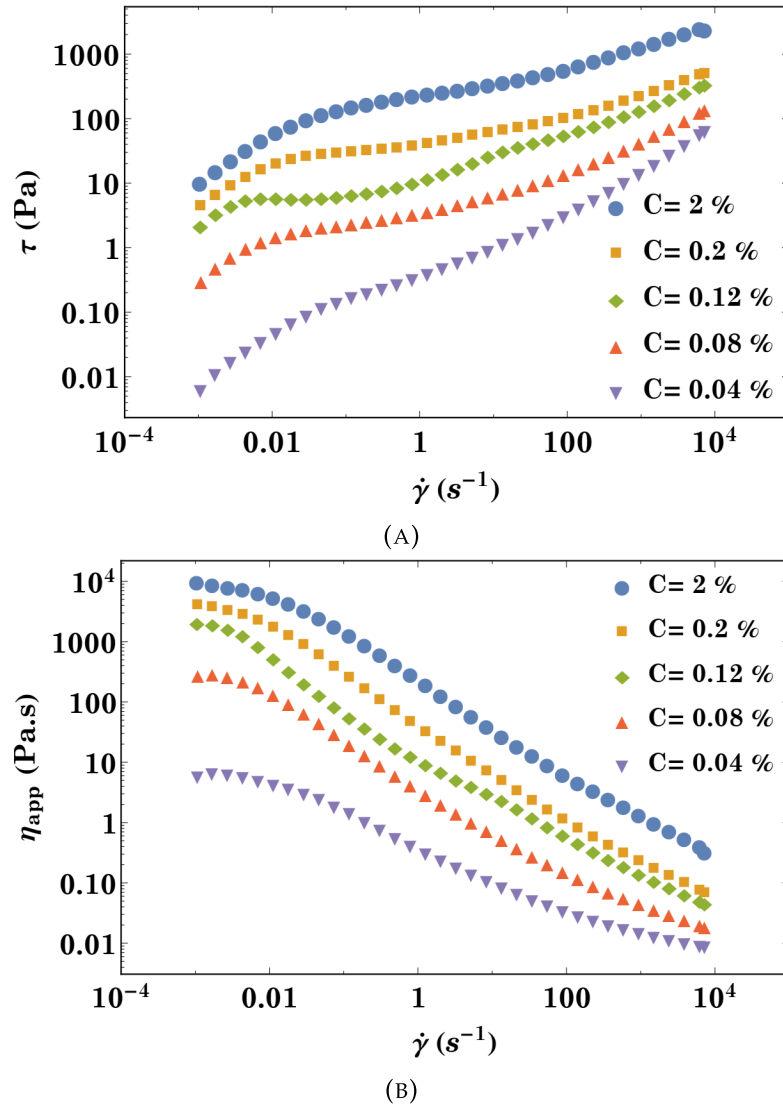


FIGURE 4.1 – Courbes d'écoulement d'une solution aqueuse du Carborer 990 neutralisée pour différentes concentrations. (A) Évolution de la contrainte de cisaillement en fonction la vitesse de cisaillement, (B) Évolution de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement

Notons que pour ces échantillons, il est clair que la viscosité n'est constante nulle part dans la gamme des taux de cisaillement étudiés : cela nous indique qu'il s'agit d'un fluide non newtonien. Les grandes valeurs de la viscosité à de faibles taux de cisaillement comme on le voit sur cette figure est typique d'un

fluide à contrainte seuil. La viscosité d'un fluide à contrainte seuil idéal divergerait théoriquement à l'infini, mais les fluides réels ne font généralement qu'avoir de très grandes valeurs. Ces courbes montrent plus précisément le caractère rhéofluidifiant du carbopol 990 car la viscosité apparente diminue avec le taux de cisaillement. Aussi, une dépendance remarquable de la viscosité et la contrainte de cisaillement à la concentration du polymère dans l'échantillon, ce qui nous motive par la suite d'étudier l'effet de la concentration du polymère sur les paramètres rhéologiques intervenant dans la loi de comportement qui décrit le mieux le comportement de notre échantillon.

### 4.1.2 Limite du modèle de Herschel-Bulkley

Souvent, si on trace l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement en échelle linéaire (Fig.4.2 (A)) on loupe beaucoup de détails pour les faibles valeurs du taux de cisaillement, Car dans le cas du carbopol 990, le modèle de Herschel-Bulkley apparaît en bonne concordance avec les points expérimentaux sur toute la gamme des taux de cisaillement. Hors, ce n'est pas le cas pour les faibles taux de cisaillement, ce qui est montré par le tracé de la courbe d'écoulement en échelle logarithmique (Fig.4.2 (B)).

Cette divergence pour les faibles valeurs du taux de cisaillement nous motive d'utiliser d'autres modèles rhéologiques afin d'avoir une bonne description du comportement rhéologique de notre fluide de travail.

### 4.1.3 Étude comparative entre les modèles à contrainte seuil

Il est nécessaire de rechercher un modèle rhéologique permettant d'expliquer les comportements rhéologiques de notre hydrogel et de déterminer des lois de comportement explicites en vue des applications ultérieures. Pour comparer les différents modèles susceptibles de représenter correctement la solution utilisée, nous utilisons des grandeurs statistiques comme la dispersion, le coefficient de Theil et le coefficient de Pearson. Pour décrire le comportement de notre fluide, nous pouvons utiliser les modèles rhéologiques présentés dans le tableau 4.1

#### Calcul de la dispersion

La dispersion  $D_i(\%)$  représente la somme des erreurs relatives quadratiques moyennes, elle permet de connaître la précision faite sur l'ajustement des points



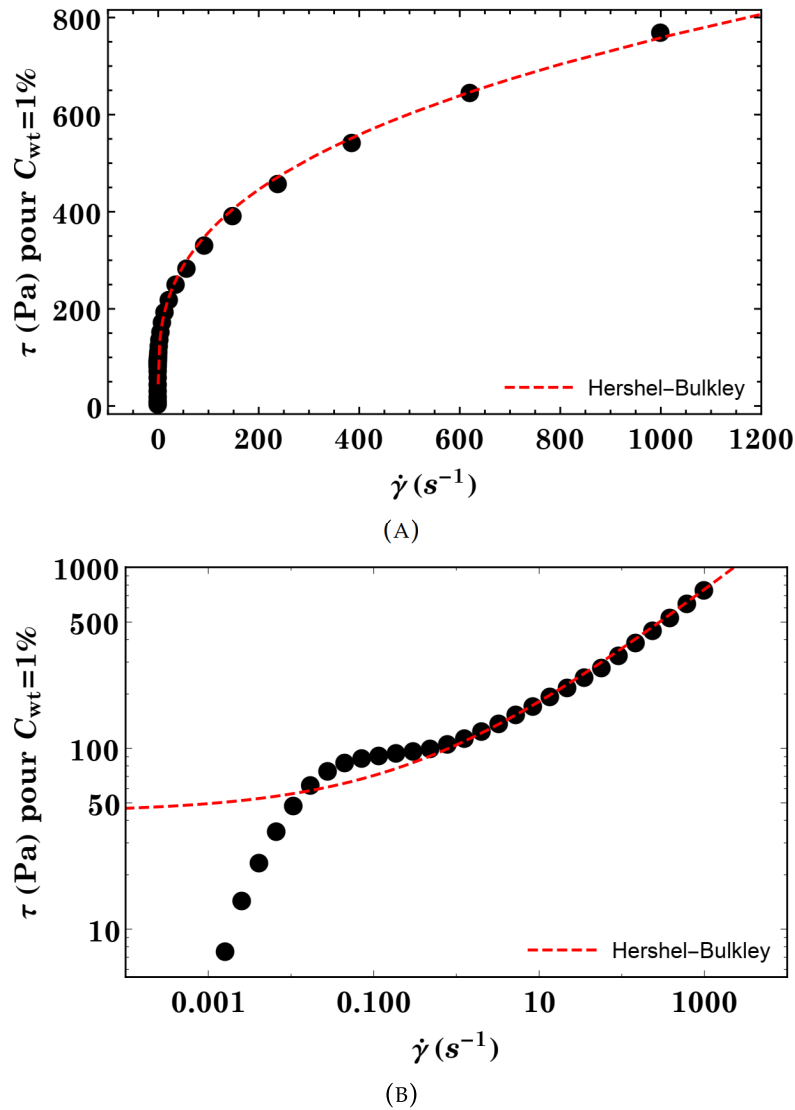


FIGURE 4.2 – Courbes d'écoulement d'une solution aqueuse du carbopol 990 neutralisée et modélisée par le modèle de Hershel-Bulkley. (A) Représentation en échelle linéaire, (B) Représentation en échelle logarithmique

expérimentaux par les modèles utilisés :

$$Di = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=1}^n \left( \frac{\tau_{pre} - \tau_{mes}}{\tau_{mes}} \right)^2} \quad (4.1)$$

Avec

$N$  : nombre de points expérimentaux

$\tau_{mes}$  : valeurs mesurées de la contrainte de cisaillement

$\tau_{pre}$  : valeurs prédites par le modèle de la contrainte de cisaillement

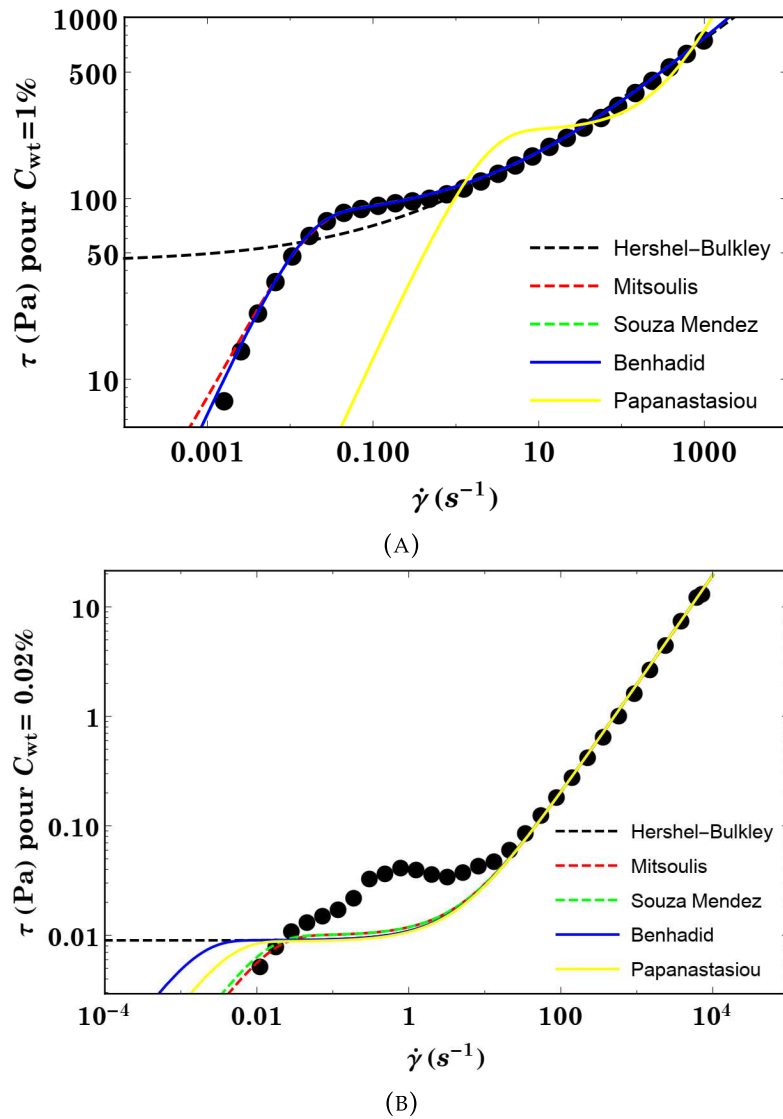


FIGURE 4.3 – Courbes d'écoulement d'une solution aqueuse du Carbopol 990 neutralisée et modélisée par quatre modèles à contraintes seuil. (A) Cas de fortes concentrations, (B) Cas de faibles concentrations

Le modèle qui donne la valeur la plus faible de la dispersion est le plus approprié pour décrire le comportement rhéologique du fluide utilisé. Dans le tableau 4.2, on présente les valeurs de la dispersion pour les modèles utilisés. D'après ce tableau, les modèles de Mitsoulis, Souza-Mendes, et Benhadid sont les meilleurs car ils présente un minimum de dispersion.

Modèles	Équation constitutive	Paramètres
Herschel-Bulkley [26]	$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n$	$\tau_0, k, n$
Papanastasiou [44]	$\tau = \left( \mu_p + \tau_0 \left( \frac{1-e^{-m\dot{\gamma}}}{\dot{\gamma}} \right) \right) \dot{\gamma}$	$\tau_0, \mu_p, m$
Souza-Mendes [45]	$\tau = \left( (\tau_0 + k\dot{\gamma}^n) \left( \frac{1-e^{-\frac{\mu_0}{\tau_0} \cdot \dot{\gamma}}}{\dot{\gamma}} \right) \right) \dot{\gamma}$	$\tau_0, k, n, \mu_0$
Mitsoulis [46]	$\tau = \tau_0 (1 - e^{-m\dot{\gamma}}) + k\dot{\gamma}^n$	$\tau_0, k, n, m$
Benhadid [47]	$\tau = \left( \mu_\infty + (\tau_0 + k\dot{\gamma}^n) \left( \frac{1-e^{-\frac{\mu_0}{\tau_0} \cdot \dot{\gamma}}}{\dot{\gamma}} \right) \right) \dot{\gamma}$	$\tau_0, k, n, \mu_0, \mu_\infty$

TABLE 4.1 – Modèles rhéologiques utilisés pour décrire notre hydro-gel

Modèles	Herschel-Bulkley	Papanastasiou	Mitsoulis	Benhadid	Souza-Mendes
Dispersion Di	24.82	13.87	2.98	3.36	3.36

TABLE 4.2 – Valeurs de la dispersion pour les cinq modèles utilisés

### Coefficient de corrélation de Theil

Un autre coefficient qui nous aide à choisir le modèle approprié pour notre fluide de travail, c'est le coefficient de corrélation de Theil,  $Te$ , défini par :

$$Te = \frac{\sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\tau_{mes} - \tau_{pre})^2}}{\sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \tau_{mes}^2} - \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \tau_{pre}^2}} \quad (4.2)$$

Le coefficient de Theil peut être décomposé en trois éléments dont la somme est égale à l'unité.

- La part de l'erreur de prévision systématique imputable à la différence de la moyenne des valeurs prédites et mesurées ;
- La part de l'erreur de prévision due à la structure du modèle ;
- La part de l'erreur de prévision qui est de nature résiduelle.

Le modèle le plus approprié est celui qui correspond à un coefficient de Theil très faible.

Après avoir analysé les résultats du coefficient de Theil présentés dans le tableau réfTheil, les modèles de Herschel-Bulkley, Souza-Mendes, et Benhadid sont les plus appropriés pour décrire le comportement du fluide test utilisé car ils présentent les plus faibles coefficients de Theil.

Modèles	Herschel-Bulkley	Papanastasiou	Mitsoulis	Benhadid	Souza-Mendes
Coefficient de Theil $T_e$	0.0401	0.1508	0.04277	0.0424	0.0424

TABLE 4.3 – Valeurs du coefficient de corrélation de Theil pour les cinq modèles utilisés

Modèles	Herschel-Bulkley	Papanastasiou	Mitsoulis	Benhadid	Souza-Mendes
Coefficient de Pearson $R$	0.996238	0.948400	0.996386	0.996447	0.996447

TABLE 4.4 – Valeurs du coefficient de Pearson pour les cinq modèles utilisés

### Coefficient de Pearson

Le coefficient de Pearson,  $R$ , est un indice statistique qui exprime l'intensité et le sens (positif ou négatif) de la relation linéaire entre deux variables quantitatives (dans notre cas :  $\tau_{mes}$  et  $\tau_{pre}$ ). Il assume des valeurs se situant dans l'intervalle, qui va de -1 à +1. Une valeur de  $R$ , égale à -1 ou à +1, indique l'existence d'une relation linéaire parfaite (fonctionnelle) entre les deux variables. En revanche, ce coefficient est nul ( $R = 0$ ) lorsqu'il n'y a pas de relation linéaire entre les variables (ce qui n'exclut pas l'existence d'une relation autre que linéaire : par exemple de forme "quadratique"). L'intensité de la relation linéaire sera donc d'autant plus forte que la valeur du coefficient est proche de +1 ou de -1, et d'autant plus faible qu'elle est proche de 0. Par ailleurs, le coefficient est de signe positif si la relation est positive (directe, croissante) et de signe négatif si la relation est négative (inverse, décroissante). Le coefficient  $R$  de Pearson entre les deux variables  $\tau_{mes}$  et  $\tau_{pre}$  se calcule en appliquant la formule suivante :

$$R = \frac{N \sum \tau_{mes} \tau_{pre} - \sum \tau_{mes} \sum \tau_{pre}}{\sqrt{[N \sum \tau_{mes}^2 - (\sum \tau_{mes})^2] [N \sum \tau_{pre}^2 - (\sum \tau_{pre})^2]}} \quad (4.3)$$

D'après le tableau 4.4, les modèles de Souza-Mendes et de Benhadid ont un coefficient de Pearson le plus proche de 1 par rapport aux autres. Néanmoins, le choix du modèle se base sur la prise en considération des trois facteurs à la fois. Pour cela, nous avons ordonné les valeurs de chaque coefficient pour chaque modèle dans le tableau 4.5 et le modèle qui a le minimum de point est celui le plus fiable pour la description du comportement de notre fluide test.

En se basant sur l'analyse statistique des données mesurées et prédites par les modèles, on trouve deux modèles qui sont fiables pour représenter la loi de

	Herschel-Bulkley	Papanastasiou	Mitsoulis	Benhadid	Souza-Mendes
<b>Dispersion Di</b>	4	3	1	2	2
<b>Coefficient de Theil Te</b>	1	4	3	2	2
<b>Coefficient de Pearson R</b>	3	4	2	1	1
<b>Score final</b>	<b>8</b>	<b>11</b>	<b>6</b>	<b>5</b>	<b>5</b>

TABLE 4.5 – Présentation des trois facteurs statistiques pour chaque modèle par ordre

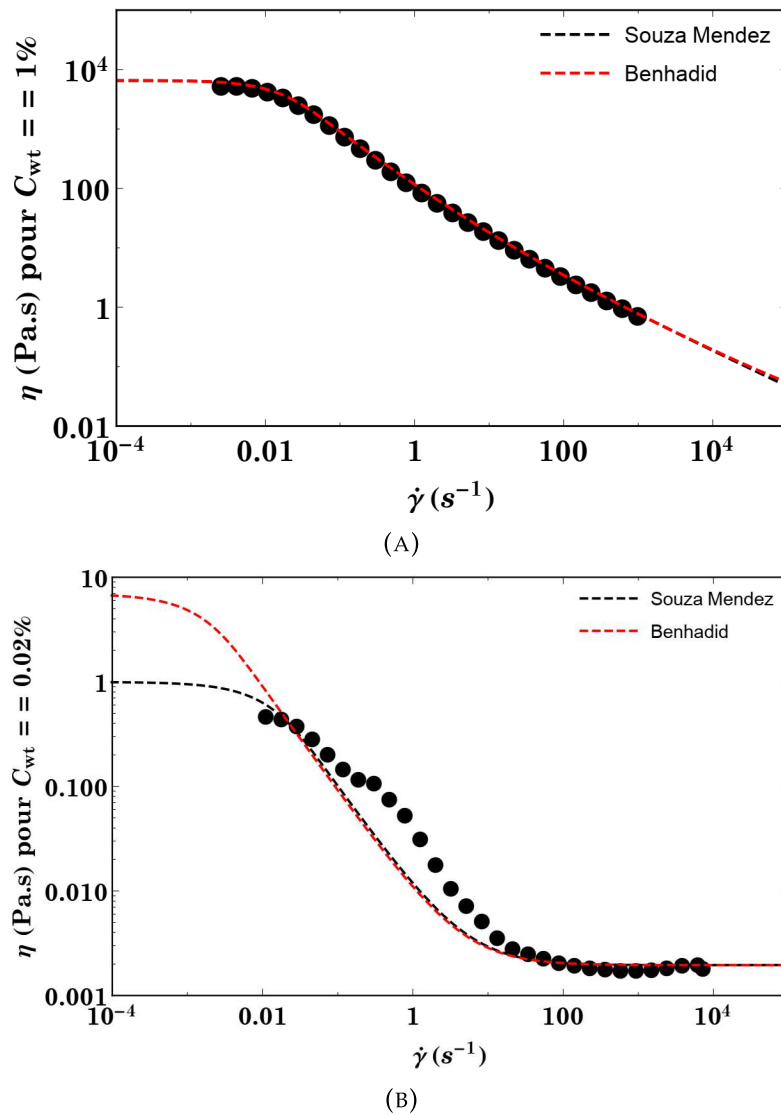


FIGURE 4.4 – Variation de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement d'une solution aqueuse du Carbopol 990 neutralisée. (A) Cas de fortes concentrations, (B) Cas de faibles concentrations

comportement de notre hydrogel. Ces résultats ont été tiré pour une concentration de  $C_{wt} = 1\%$  du polymère. Pour trancher cet histoire de choix entre les deux

modèles, nous avons tracé la courbe d'écoulement, donnant la viscosité en fonction du taux de cisaillement, pour une concentration faible du polymère (Fig.4.4 (B)) dont on peut dire que le modèle de Souza-Mendes décrit mieux les résultats expérimentaux pour les faibles concentrations, bien que les deux modèles sont pratiquement identiques pour les fortes concentrations (Fig.4.4 (A)). Ceci dit, que notre choix porte sur le modèle de Souza-Mendes pour décrire le comportement rhéologique de l'hydrogel viscoplastique étudié. Dans la suite on va étudier l'influence des grandeurs physiques telles que la concentration, le pH, et la température sur les paramètres rhéologique de l'équation constitutive de Souza-Mendes.

## 4.2 Effet de la concentration

Nous rappelons que l'équation constitutive d'état rhéologique de Souza-Mendes est donnée par :

$$\tau = \left( (\tau_0 + k\dot{\gamma}^n) \left( \frac{1 - e^{-\frac{\mu_0}{\tau_0} \dot{\gamma}}}{\dot{\gamma}} \right) \right) \dot{\gamma} \quad (4.4)$$

C'est une loi à quatre paramètres :  $\tau_0$  contrainte seuil du fluide,  $k$  sa consistance,  $n$  son indice de structure, et  $\mu_0$  sa viscosité initiale (pour les faibles taux de cisaillement). Dans cette section, on va étudier l'influence de la concentration du polymère, le pH, et la température sur ces quatre paramètres rhéologiques.

La contrainte seuil de l'hydrogel augmente avec la concentration du polymère par deux façon différentes, pour  $C_{wt} \leq 0.3\%$  la contrainte seuil est proportionnelle au cube de la concentration  $\tau_0 \propto C_{wt}^3$ , et pour  $C_{wt} \geq 0.3\%$  la dépendance de la contrainte seuil à la concentration change à  $\tau_0 \propto C_{wt}^{0.6}$ . L'influence de la concentration est plus grand dans l'intervalle  $C_{wt} \in [0, 0.3\%]$  (Fig.4.5 (A)). Dans le même intervalle de concentration, viscosité initiale du fluide augmente très rapidement pour atteindre une valeur limite qui changera légèrement pour les concentrations plus grandes que  $C_{wt} = 0.3\%$  (Fig.4.5 (B)).

De même, nous avons tracé l'évolution de la consistance  $k$  et de l'indice de structure  $n$  du fluide étudié en fonction de la concentration du polymère (Fig.4.6 (A)). La concentration a un effet amplificateur de consistance dans l'intervalle  $C_{wt} \in [0, 0.3\%]$  et la consistance varie en puissance quatre dans cet intervalle  $k \propto C_{wt}^4$ . Pour des concentrations plus grandes que  $C_{wt} = 0.3\%$ , l'augmentation de la consistance se fait en fonction racine de concentration  $k \propto C_{wt}^{\frac{1}{2}}$ . 9a nous permet de dire que la consistance du fluide est sensible sur toute la gamme des concentration mais beaucoup plus pour des concentration inférieures ou égale à

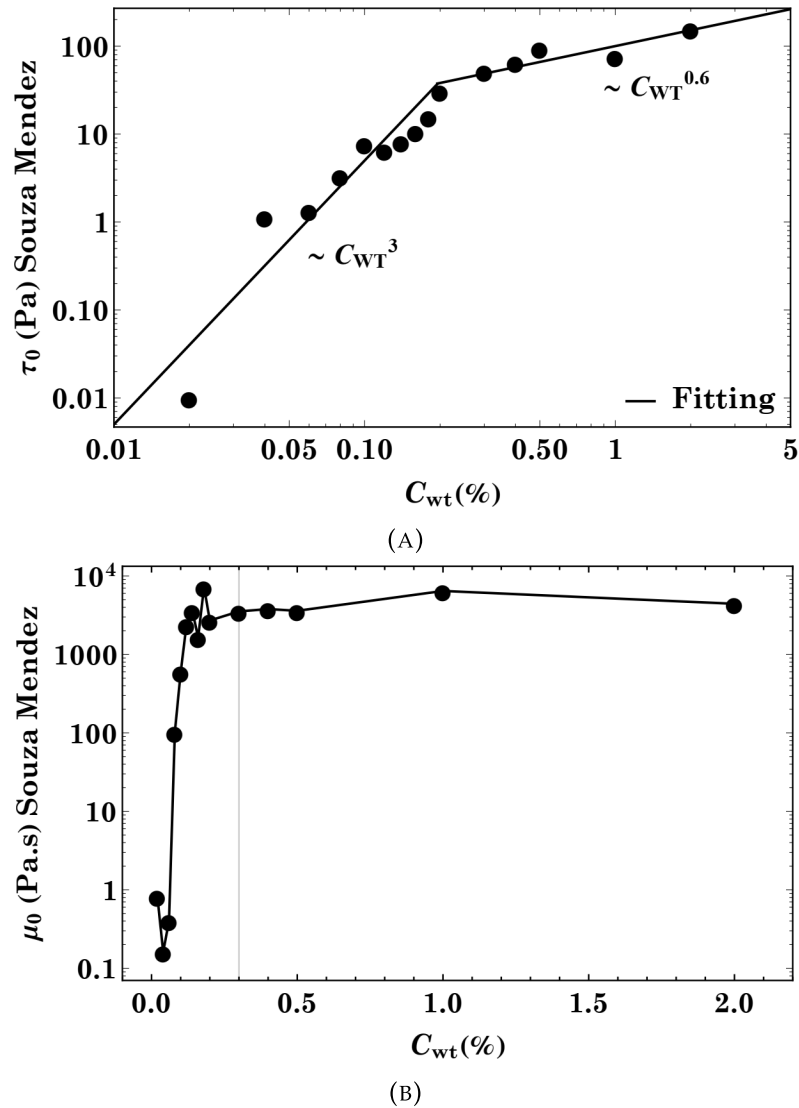
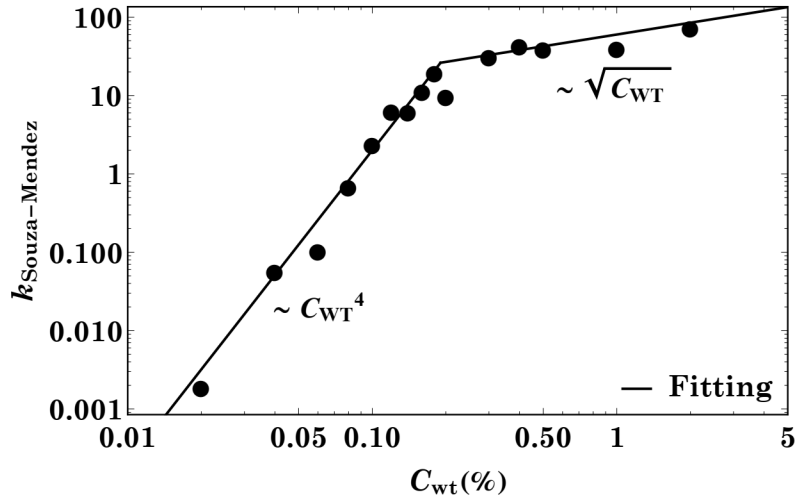
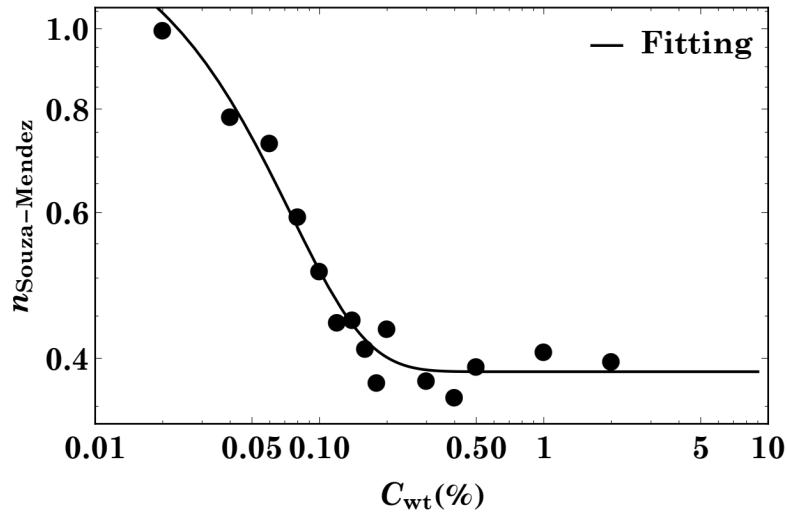


FIGURE 4.5 – Variation de la contrainte seuil  $\tau_0$  en (A) et de la viscosité initiale  $\mu_0$  en (B) en fonction de la concentration du polymère

$C_{wt} = 0.3\%$ . La variation de l'indice de structure du fluide de travail en fonction de la concentration est représentée sur la Fig.4.6 (B). A l'opposé de la consistance, l'indice de structure du fluide test diminue avec l'augmentation de concentration du polymère. Cette diminution est très aiguë pour des concentration inférieures à  $C_{wt} = 0.3\%$ , en suite la variation de l'indice de structure est très faible pour  $C_{wt} \geq 0.3\%$ .



(A)



(B)

FIGURE 4.6 – Variation de la consistance en (A) et de l'indice de structure en (B) en fonction de la concentration du polymère

### 4.3 Effet du pH

Pour quantifier l'influence du pH sur les paramètres rhéologiques de l'équation constitutive de Souza-Mendes, nous avons effectué plusieurs tests rhéologiques qui nous permettent de déterminer ces paramètres pour différents pH à une concentration de polymère constante  $C_{wt} = 0.1\%$ . Sur la Fig.4.7 (A), on représente l'évolution de la contrainte seuil  $\tau_0$  en fonction de pH. Nous observons un comportement intéressant de la contrainte seuil, pour les faibles pH le fluide se comporte comme un fluide newtonien et la contrainte seuil est presque nulle, ensuite en augmentant le pH, la contrainte seuil augmente et atteint sa valeur maximale dans la zone neutre et le fluide devient non newtonien de type viscoplastique. Une diminution est remarquée de la contrainte seuil en entrant dans la



zone basique et de nouveau le fluide devient newtonien pour les grandes valeurs de pH.

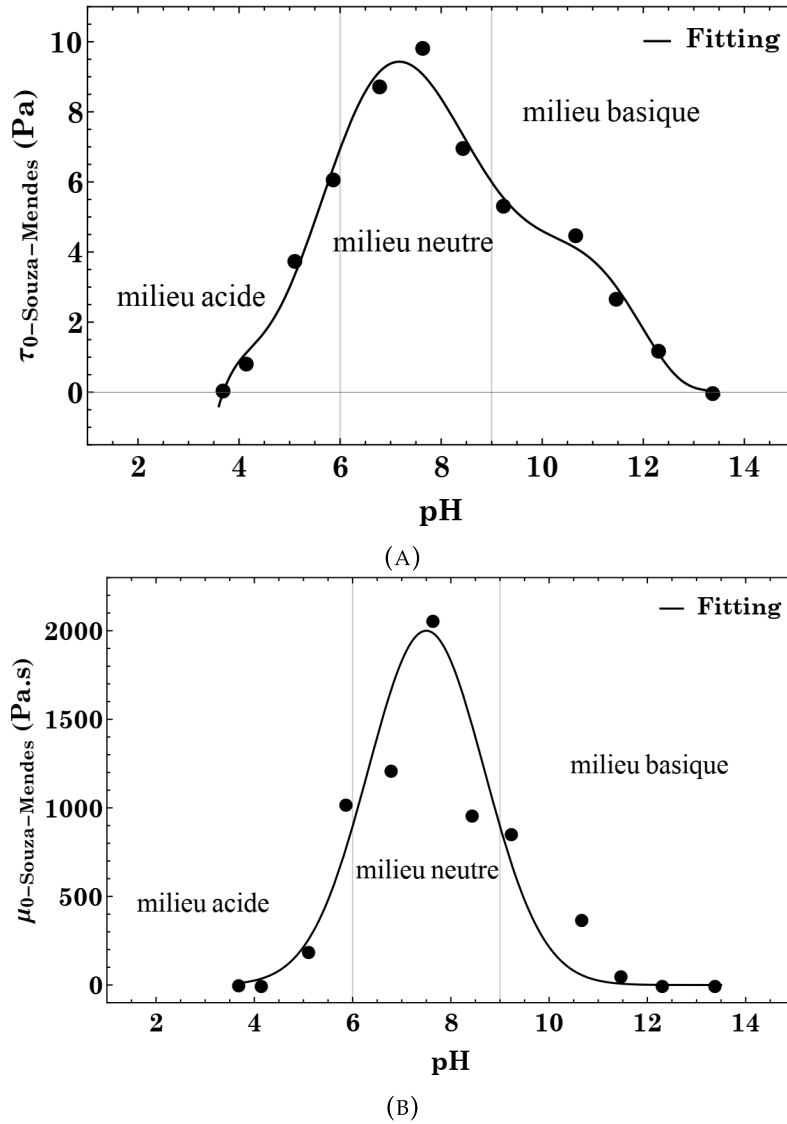
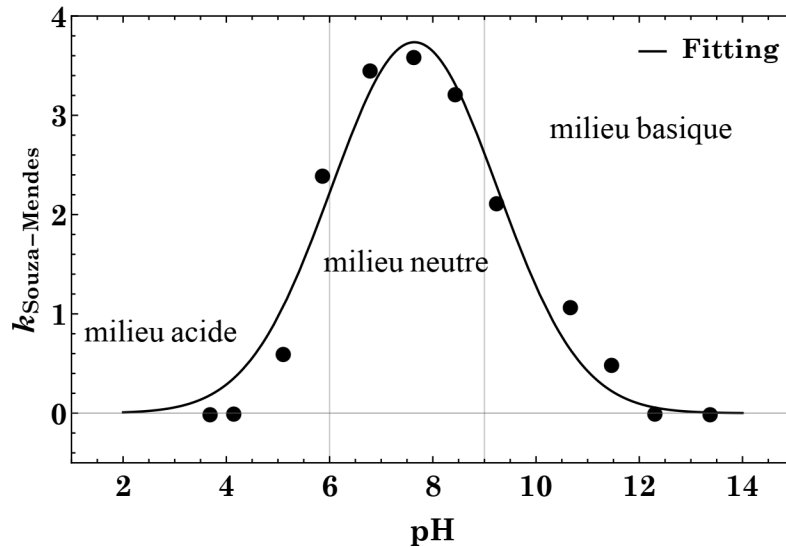


FIGURE 4.7 – Variation de la contrainte seuil  $\tau_0$  en (A) et de la viscosité initiale  $\mu_0$  en (B) en fonction de pH

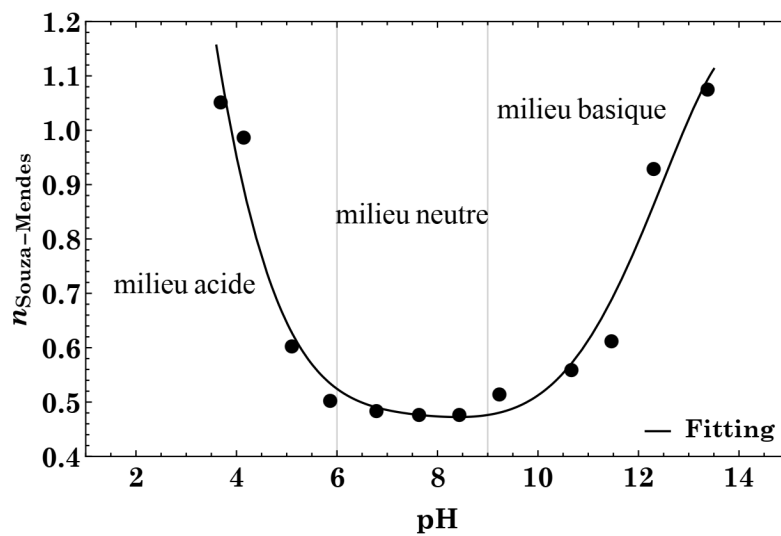
La viscosité initiale est représentée sur la Fig.4.7 (B) en fonction du pH. La même évolution que celle de la contrainte seuil est observé. Des petites valeurs de la viscosité initiale en milieux acide et basique et un maximum dans la zone neutre.

Pour connaître l'influence de pH sur la consistance du fluide, nous avons représenté la variation de  $k$  en fonction de pH sur la Fig.4.8 (A). Une évolution en forme d'une gaussienne est observée qui vient de nous confirmer le caractère

newtonien dans les milieux acide et basique et celui non-newtonien en milieu neutre. Cette déduction est assurée par l'évolution de l'indice de structure en Fig.4.8 (B) dans laquelle on observe des valeurs proche de l'unité  $n = 1$  pour les faibles et les fortes valeurs de pH, et les deux branches tendent vers une valeur de  $n = 0.5$  dans l'intervalle  $pH \in [6 - 10]$ .



(A)



(B)

FIGURE 4.8 – Variation de la consistance  $k$  en (A) et de l'indice de structure  $n$  en (B) en fonction de pH

## 4.4 Effet de la température

La connaissance de l'effet de la température sur les propriétés physiques et rhéologiques de la solution est fondamentale dans les procédés pharmaceutiques

et industriels. Le non maintien d'une température constante lors des relevés des mesures dans une expérience affecte considérablement les valeurs intrinsèques et donne des interprétations complètement erronées des résultats obtenus. Par conséquent, la température doit être imposée et maintenue constante durant la durée des prises de mesures.

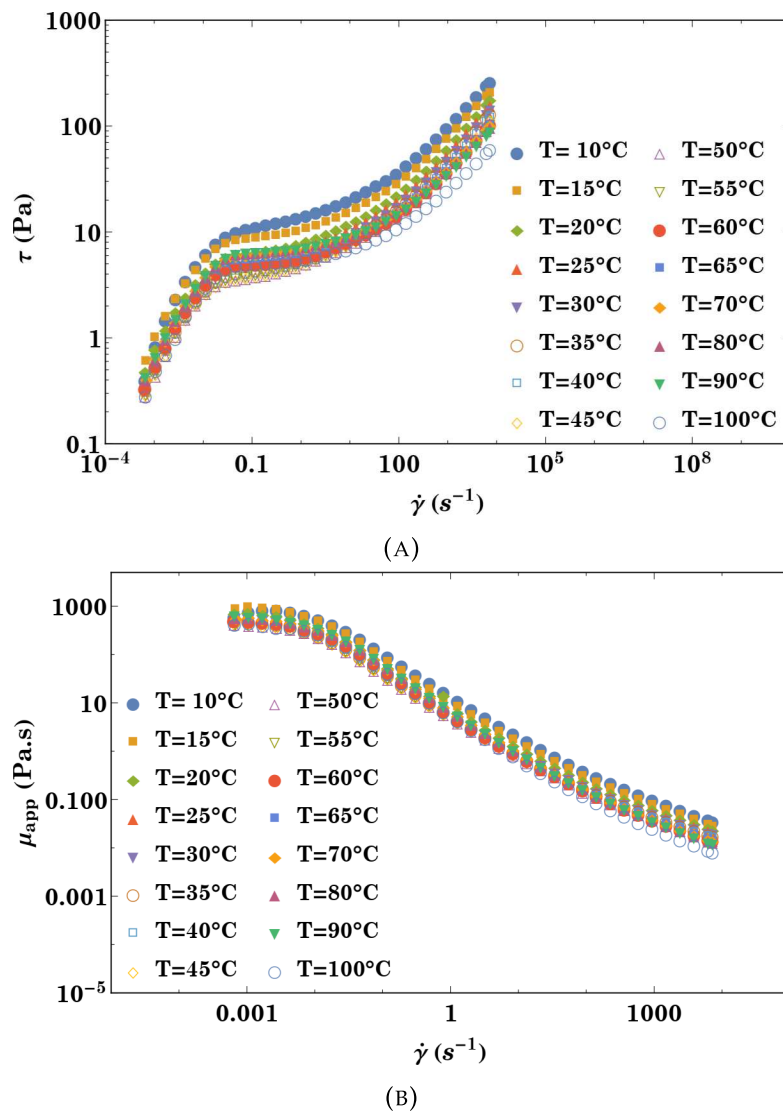
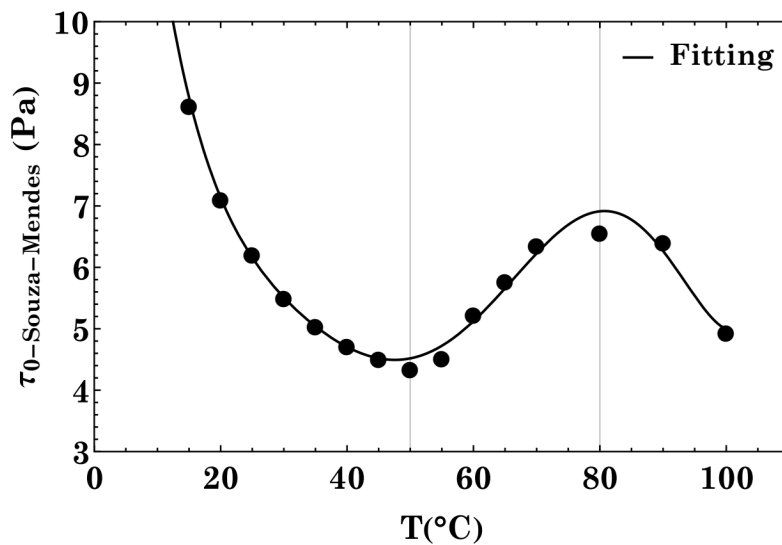


FIGURE 4.9 – Courbes d'écoulement d'une solution aqueuse du Carbopol 990 neutralisée pour différentes températures. (A) Évolution de la contrainte de cisaillement en fonction la vitesse de cisaillement, (B) Évolution de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement

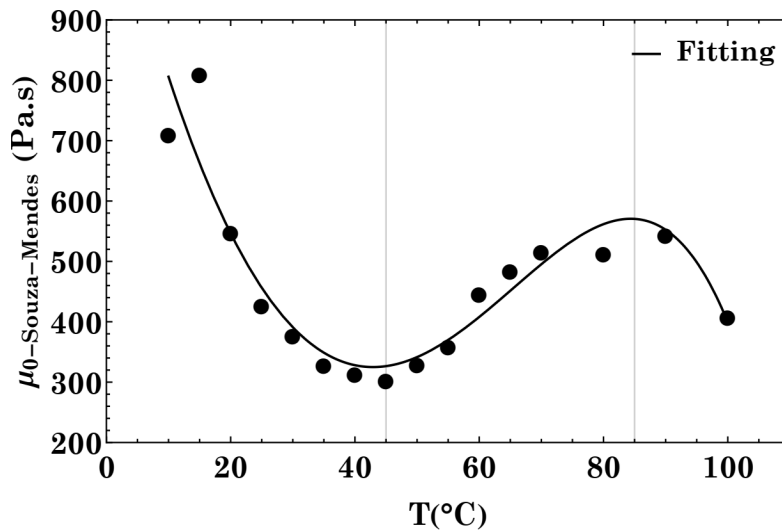
La Fig.4.9 donne des courbes d'écoulement pour la solution de travail à différentes températures,  $10^{\circ}\text{C} \leq T \leq 100^{\circ}\text{C}$ . Elle met clairement en évidence la thermodépendance du comportement rhéologique de la solution aqueuse à 0.1%

en masse du Carbopol 990.

La Fig.4.10 montre l'évolution de deux paramètres rhéologiques ( $\tau_0$ ,  $\mu_0$ ) en fonction de la température. Les deux paramètres présente la même évolution en commençant par une diminution dans la plage de température [ $10^\circ C - 45^\circ C$ ] pour la viscosité initiale et [ $10^\circ C - 50^\circ C$ ] pour la contrainte seuil. Ensuite, une augmentation des deux paramètres dans les plages [ $45^\circ C - 85^\circ C$ ] pour la viscosité initiale et [ $50^\circ C - 80^\circ C$ ] pour la contrainte seuil. Dans la troisième plage de température, une nouvelle diminution est détectée pour les deux paramètres ( $\tau_0$ ,  $\mu_0$ ).



(A)



(B)

FIGURE 4.10 – Variation de la contrainte seuil  $\tau_0$  en (A) et de la viscosité initiale  $\mu_0$  en (B) en fonction de la température

Nous nous sommes aussi intéressé à quantifier l'influence de la température sur les deux autres paramètres rhéologiques ( $k$ ,  $n$ ). C'est pour cela nous avons tracé leurs variations en fonction de la température sur la Fig.4.11. Nous observons que l'indice de structure n'est pas vraiment affectée par le changement de la température dans la plage  $[10^{\circ}\text{C} - 100^{\circ}\text{C}]$  comme montré sur la Fig.4.11 (B). En revanche, la consistance du fluide est influencé par la température dans la plage  $[10^{\circ}\text{C} - 35^{\circ}\text{C}]$  avant d'atteindre un plateau constant et ne varie pas après  $T = 35^{\circ}\text{C}$ .

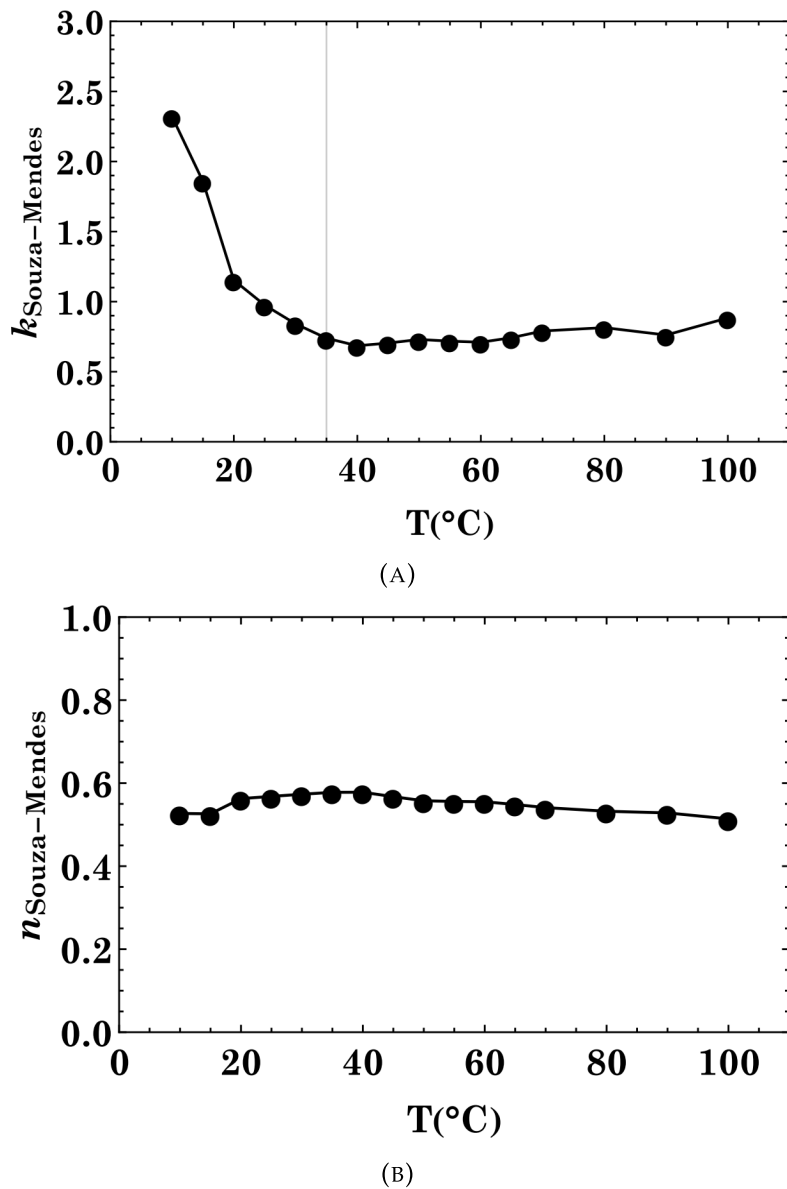


FIGURE 4.11 – Variation de la consistance  $k$  en (A) et de l'indice de structure  $n$  en (B) en fonction de la température

## 4.5 Discussion

Dans cette étude, nous avons observé des effets concurrents du pH et de la concentration sur les propriétés rhéologiques du Carbopol 990. Cela a été mis en évidence par les pics observés en fonction du pH. Ces changements de rhéologie sont probablement liés à des changements dans la microstructure sous-jacente du gel. Nous savons d'après des études antérieures avec une diffusion de la lumière aux petits angles que lorsque des ions sont ajoutés, les polymères gonflent de manière significative, jusqu'à trois ordres de grandeur en volume [58]. Ces particules gonflées occupent une plus grande fraction volumique, ce qui augmente les effets de brouillage et rend l'échantillon plus semblable à un solide élastique. Les particules deviennent de plus en plus grosses avec le titrage de base jusqu'à ce qu'elles n'aient plus de place pour se dilater et se comprimer les unes contre les autres. Une fois que les ions à l'intérieur des particules sont complètement dissociés, les particules commencent à subir une pression osmotique nette vers l'intérieur, ce qui les fait comprimer. Plusieurs grandeurs rhéologiques clés que nous avons examinées semblent être intimement liées à la taille des particules et à la fraction volumique. Le comportement observé est cohérent avec un modèle de modification de la taille des particules et des fractions volumiques avec le pH et la concentration.

À faible pH, les polymères non modifiés sont étroitement liés et ne remplissent pas l'espace, cependant, la preuve d'une contrainte seuil même à ces faibles concentrations indique que la suspension a une sorte de mésostructure qui s'étend sur l'échantillon. La structure la plus probable est celle d'un réseau percolé et notre rhéologie soutient cette image. Dans une étude récente deux régions distinctes de mobilité des particules de traceur sont observées dans les échantillons à ces concentrations, ce qui indique qu'il existe des bassins de solvant dans un réseau de gel percolé [58].

Lorsque des ions sont ajoutés, ils pénètrent préférentiellement dans les particules chargées négativement, ce qui entraîne un déséquilibre de la pression osmotique et de l'eau est aspirée dans les particules et elles se gonflent. La diffusion de la lumière a montré que les particules augmentent de volume très rapidement avec le titrage de la base [58]. A un certain point le gonflement conduit les particules à occuper une fraction volumique supérieure à la limite de compactage aléatoire. À ce stade, pour se gonfler davantage, les particules doivent commencer à se comprimer les unes contre les autres.

Nos données montrent les valeurs les plus élevées de la contrainte seuil à des valeurs de pH intermédiaires pour la concentration utilisée. Cette tendance à l'augmentation de la contrainte seuil avec l'augmentation de la concentration à pH constant soutient l'idée d'un effet de blocage dû à une fraction volumique plus élevée à un pH plus élevé. La compression des particules élastiques conduit à une structure très fortement coincée, comme en témoignent les contraintes d'élasticité élevées et les modules d'élasticité observés dans ce régime. C'est parce que les particules sont étroitement emballées et ne se déplacent pas facilement les unes par rapport aux autres et ne se réorganisent pas ; au lieu de cela, ils dissipent les perturbations de manière élastique en se déformant. La compression des particules élastiques conduit à une structure fortement bloquée, comme en témoignent les contraintes seuil élevées dans ce régime. C'est parce que les particules sont étroitement emballées et ne se déplacent pas facilement les unes par rapport aux autres et ne se réorganisent pas ; au lieu de cela, ils dissipent les perturbations de manière élastique en se déformant.

A pH élevé, les effets osmotiques peuvent conduire à un dégonflement des particules. Nous pensons que ce gonflement n'est pas aussi radical que le gonflement initial. Les particules ne retrouvent pas leur taille initiale. Au contraire, ce léger rétrécissement conduit simplement à un relâchement de la structure, ou à un abaissement de la compression entre les particules, et permet ainsi un mouvement plus important des particules en réponse aux perturbations.

De forts effets de concentration sont également observés. Il est probable que les échantillons à plus faible concentration atteignent la limite de remplissage de l'espace bien plus tard que les échantillons à forte concentration. Ces échantillons restent éventuellement sous forme de réseaux percolés, à pH neutre, alors que les échantillons à plus forte concentration deviennent rapidement de forts réseaux compressés.

## Chapitre 5

# Conclusion générale

Dans cette étude, nous avons examiné le comportement rhéologique des gels de Carbopol dans une large gamme de conditions. Nous avons constaté que le pH, la concentration et la température ont tous des effets importants sur la rhéologie des gels de Carbopol. Les structures les plus résistantes, comme en témoignent les valeurs élevées de la contrainte seuil, ont été trouvées à un pH intermédiaire et à des concentrations en polymère élevées. Nous soutenons que ces structures solides consistent en une pâte de particules comprimées pour le remplissage d'espace, tandis que les structures plus faibles observées à un pH et une concentration plus faibles consistent en un réseau percolé de particules en forme de sphère dure. Nous voyons des preuves d'une transition entre les deux types de structures décrites ci-dessus lorsque les données rhéologiques sont mises à l'échelle avec la concentration. Un affaiblissement supplémentaire des structures a été observé à pH élevé et nous proposons que cela soit dû à un mécanisme de dégonflement osmotique.

Le protocole de caractérisation mis au point dans ce travail permet d'identifier et de choisir le modèle qui convient le mieux au fluide utilisé dans cette étude expérimentale. En se basant sur la dispersion, le coefficient de Theil, et le coefficient de Pearson comme critères d'évaluation, et même sur l'ajustement graphique des points expérimentaux par les cinq modèles utilisés; notre choix s'est porté sur le modèle de Souza-Mendes à quatre paramètres. Ce modèle traduit convenablement l'évolution du caractère non newtonien de l'hydrogel viscoplastique sur une large gamme de vitesses de cisaillement.

Nous pouvons résumer l'essentiel de nos résultats expérimentaux trouvés sur la base de l'influence des trois grandeurs physiques : la concentration, le pH, et la température sur les paramètres rhéologique de la loi de Souza-Mendes comme suit :

- Le gel de carbopol 990 présente un comportement non newtonien de type



viscoplastique et son état rhéologique est bien décrit par le model de Souza-Mendes.

- La concentration en polymère a un effet amplificateur sur la contrainte seuil et la viscosité initiale du fluide maintenue à un pH neutre. De même, la consistance du fluide augmente avec la concentration mais l'indice de structure diminue jusqu'à atteindre une valeur limite de l'ordre de  $n = 0.38$ .
- La contrainte seuil et la viscosité initiale présentent un maximum de valeurs dans la zone neutre  $pH \in [6 - 9]$ , et de faibles valeurs en milieux acide et basique. L'évolution a une forme d'une fonction gaussienne pour la viscosité initiale.
- La même remarque pour la consistance qui est maximale en milieu neutre et elle tend vers des valeurs faibles en dehors de cette zone. En revanche, l'indice de structure se comporte inversement car sa valeur maximale se trouve en milieux acide et basique  $n \approx 1$ , et sa valeur minimale en milieu neutre  $pH \in [6 - 9]$ . Une preuve directe que le carbopol 990 se comporte comme un fluide newtonien en milieux acide et basique et fortement non newtonien en milieu neutre.
- L'augmentation de la température fait diminuer la contrainte seuil et la viscosité initiale dans la plage  $T \in [10^\circ C - 45^\circ C]$ . Son influence est inversée dans la plage  $T \in [45^\circ C - 80^\circ C]$  et elle fait augmenter ces deux paramètres. Plus de  $T = 80^\circ C$ , elle revient à son influence initiale pour faire abaisser les deux paramètres rhéologiques.
- L'indice de structure n'est pas affecté par la température et la consistance diminue rapidement pour atteindre une valeur limite constante pour

$$T \geq 35^\circ C$$

Bien que nous ayons obtenu de nombreuses informations sur le comportement rhéologique du Carbopol dans cette étude, une grande partie de sa structure sous-jacente reste encore un mystère, qui est mûr pour un examen plus approfondi avec d'autres techniques nouvelles à utiliser.

## Bibliographie

- [1] H. A. BARNES et K. WALTERS, « The yield stress myth? » *Rheologica Acta*, t. 24, p. 323-326, 1985.
- [2] H. A. BARNES, « The yield stress—a review or —everything flows? » *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, t. 81, n° 1-2, p. 133-178, 1999.
- [3] G. ASTARITA, « The engineering reality of the yield stress, » *Journal of Rheology*, t. 34, n° 2, p. 275-277, 1999.
- [4] J. P. HARTNETT et R. Y. Z. HU, « The yield stress—An engineering reality, » *Journal of Rheology*, t. 33, p. 671-679, 1989.
- [5] I. D. EVANS, « On the nature of the yield stress, » *Journal of Rheology*, t. 36, p. 1313-1316, 1992.
- [6] Q. D. NGUYEN et D. V. BOGER, « Measuring the flow properties of yield stress fluids, » *Annual Review of Fluid Mechanics*, t. 24, p. 47-88, 1992.
- [7] P. C. F. MOLLER, J. MEWISB et D. BONN, « Yield stress and thixotropy : On the difficulty of measuring yield stresses in practice, » *Soft Matter*, t. 2, n° 2, p. 274-283, 2006.
- [8] P. C. F. MOLLER, A. FALL et D. BONN, « Origin of apparent viscosity in yield stress fluids below yielding, » *Europhysics Letters*, t. 87, n° 3, p. 38 004, 2009.
- [9] N. J. BALMFORTH, I. A. FRIGAARD et G. OVARLEZ, « Yielding to Stress : Recent Developments in Viscoplastic Fluid Mechanics, » *Annual Review of Fluid Mechanics*, t. 46, p. 121-146, 2014.
- [10] J. O. CARNALI et M. S. NASER, « The use of dilute solution viscometry to characterize the network properties of carbopol microgels, » *Colloid and Polymer Science*, t. 270, p. 183-193, 1992.
- [11] A. MAGNIN et J. M. PIAU, « Cone-and-plate rheometry of yield stress fluids. Study of an aqueous gel, » *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, t. 36, p. 85-108, 1990.
- [12] K. ALBA, S. M. TAGHAVI, J. R. de BRUYN et I. A. FRIGAARD, « Incomplete fluid–fluid displacement of yield-stress fluids. Part 2 : Highly inclined pipes, » *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, t. 201, p. 80-93, 2013.

- [13] P. COUSSOT, « Yield stress fluid flows : A review of experimental data, » *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, t. 211, 2014.
- [14] L. JORGENSEN, M. L. MERRER, H. DELANOE-AYARI et C. BARENTIN, « Yield stress and elasticity influence on surface tension measurements, » *Soft Matter*, t. 11, n° 25, p. 5111-5121, 2015.
- [15] G. P. ROBERTS et H. A. BARNES, « New measurements of the flow-curves for Carbopol dispersions without slip artefacts, » *Rheologica Acta*, t. 40, 499-503, 2001.
- [16] J. M. PIAU, « Carbopol gels : Elastoviscoplastic and slippery glasses made of individual swollen sponges : Meso and macroscopic properties, constitutive equations and scaling laws, » *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, t. 144, n° 1, p. 1-29, 2007.
- [17] I. A. GUTOWSKI, D. LEE, J. R. de BRUYN et B. J. FRISKEN, « Scaling and mesostructure of Carbopol dispersions, » *Rheologica Acta*, t. 51, p. 441-450, 2012.
- [18] E. M. AHMED, « Hydrogel : Preparation, characterization, and applications : A review, » *Journal of Advanced Research*, t. 6, n° 2, p. 105-121, 2015.
- [19] A. M. V. PUTZ et T. I. BURGHELEA, « The solid–fluid transition in a yield stress shear thinning physical gel, » *Rheologica Acta*, t. 48, 673–689, 2009.
- [20] J.-Y. KIM, J.-Y. SONG, E.-J. LEE et S.-K. PARK, « Rheological properties and microstructures of Carbopol gel network system, » *Colloid and Polymer Science*, t. 281, 614–623, 2003.
- [21] B. W. BARRY et M. C. MEYER, « The rheological properties of carbopol gels I. Continuous shear and creep properties of carbopol gels, » *International Journal of Pharmaceutics*, t. 2, n° 1, p. 1-25, 1979.
- [22] M. T. ISLAM, N. RODRÍGUEZ-HORNEDO, S. CIOTTI et C. ACKERMANN, « Rheological Characterization of Topical Carbomer Gels Neutralized to Different pH, » *Pharmaceutical Research*, t. 21, 1192—1199, 2004.
- [23] E. D. GIUSEPPE, F. CORBI, F. FUNICIELLO et al., « Characterization of Carbopol® hydrogel rheology for experimental tectonics and geodynamics, » *Tectonophysics*, t. 642, p. 29-45, 2015.
- [24] P. MOLLER, A. FALL, V. CHIKKADI, D. DERKS et D. BONN, « An attempt to categorize yield stress fluid behaviour, » *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, t. 367, n° 1909, p. 5139-5155, 2009.

- [25] P. COUSSOT, L. TOCQUER, C. LANOS et G. OVARLEZ, « Macroscopic vs. local rheology of yield stress fluids, » *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, t. 158, n° 1-3, p. 85-90, 2009.
- [26] W. H. HERSCHEL et R. BULKLEY, « Konsistenzmessungen von Gummi-Benzollösungen, » *Kolloid-Zeitschrift*, t. 39, 291—300, 1926.
- [27] R. J. KETZ, R. K. PRUD'HOMME et W. W. GRAESSLEY, « Rheology of concentrated microgel solutions, » *Rheologica Acta*, t. 27, 531—539, 1988.
- [28] K. BERKACHE, « Caractérisation de l'écoulement d'un fluide à contrainte seuil dans une conduite axisymétrique, » mém. de mast., Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, 2010.
- [29] R. E. POWELL et H. EYRING, *Nature*, t. 154, 427—428, 1944.
- [30] M. REINER, *Deformation, strain and flow : An elementary introduction to rheology*, 2ème édition. H. K. Lewis et Co. Ltd, 1960.
- [31] A. de WAELE, « Die Aenderung der Viskosität mit der Scheergeschwindigkeit disperser Systeme, » *Colloid and Polymer Science*, t. 36, 332—333, 1925.
- [32] J. F. KINCAID, H. EYRING et A. E. STEARN, « The Theory of Absolute Reaction Rates and its Application to Viscosity and Diffusion in the Liquid State, » *Chemical Reviews*, t. 28, n° 2, 301—365, 1941.
- [33] H. A. B. J. F. HUTTON et K. WALTERS, *An Introduction to Rheology*, sér. Rheology Series. Elsevier, 1989, t. 3, ISBN : 9780444874696.
- [34] S. B. ELLIS, « cited in : Rheological Techniques, R. W. Whorlow, » thèse de doct., Lafayette College, 1997.
- [35] A. B. METZNER, R. D. VAUGHN et G. L. HOUGHTON, « Heat transfer to non-newtonian fluids, » *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 1957.
- [36] M. M. CROSS, « Deformation and Flow, » in *Polymer Systems*, Macmillan, 1968.
- [37] M. C. WILLIAMS, « Stresses in concentrated polymer solutions : Part I. Shear dependence of viscosity, » *American Institute of Chemical Engineers Journal*, t. 12, n° 6, p. 1064-1070, 1966.
- [38] P. J. CARREAU, I. F. MACDONALD et R. B. BIRD, « A nonlinear viscoelastic model for polymer solutions and melts—II, » *Chemical Engineering Science*, t. 23, n° 8, p. 901-911, 1968.
- [39] K. YASUDA, « Investigation of the analogies between viscometric and linear viscoelastic properties of polystyrene fluids, » thèse de doct., Massachusetts Institute of Technology, Dept. of Chemical Engineering, 1979.

- [40] E. C. BINGHAM, *Fluidity and Plasticity*. Mc Graw Hill, 1922.
- [41] N. CASSON, *Rheology of disperse systems*. Pergamon, 1959.
- [42] Y. A. BUKHMAN, V. I. LIPATOV, A. I. LITVINOV, B. I. MITELMAN et Z. P. SHULMAN, « Rheodynamics of nonlinear viscoplastic media, » *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, t. 10, n° 3-4, p. 215-233, 1982.
- [43] S. BENHADID, G. MAURICE, R. DEVIENNE, M. LÉBOUCHE et M. LUCIUS, « Caractéristiques rhéologiques, coefficient de frottement et écoulement en situation réelle de fluides à seuil, » *Rheologica Acta*, t. 27, p. 628-633, 1988.
- [44] T. C. PAPANASTASIOU et A. G. BOUDOUVIS, « Flows of viscoplastic materials : Models and computations, » *Computers and Structures*, t. 64, n° 1-4, p. 677-694, 1997.
- [45] P. R. S. MENDES et E. S. S. DUTRA, « Viscosity Function for Yield-Stress Liquids, » *Applied Rheology*, t. 14, n° 6, p. 296-302, 2004.
- [46] E. MITSOULIS et S. S. ABDALI, « Flow Simulation of Herschel-Bulkley Fluids through Extrusion Dies, » *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, t. 71, 1993.
- [47] M. KHELFAH, « Caractérisation de l'écoulement d'un fluide Binghamien dans une conduite cylindrique, » mém. de mast., Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, 2007.
- [48] C. BARAVIAN, D. QUEMADA et A. PARKER, « Modelling thixotropy using a novel structural kinetic approach : basis and application to iota carrageenan, » *Journal of Texture Studies*, t. 27, p. 371-390, 1996.
- [49] J.-L. GROSSIORD et A. PONTON, *La mesure en rhéologie : Des avancées récentes aux perspectives*, 1ère édition, sér. Physique-Matériaux. EDP Sciences, 2013, ISBN : 9782759806232.
- [50] F. A. MORRISON, *Understanding Rheology*. Oxford University Press, 2001, ISBN : 9780195141665.
- [51] M. K. NAGARAJAN et H. AMBUTER, « Polymeric stabilizers for liquid detergents, » in *Liquid Detergents*, sér. SURFACTANT SCIENCE SERIES, t. 67, MARCEL DEKKER, NEW YORK, 1997.
- [52] J. RICKA et T. TANAKA, « Swelling of ionic gels : quantitative performance of the Donnan theory, » *Macromolecules*, t. 17, n° 12, 2916–2921, 1984.
- [53] T. BURGHELEA et V. BERTOLA, *Transport Phenomena in Complex Fluids*. Springer International, 2019.

- 
- [54] T. DIVOUX, D. TAMARII, C. BARENTIN, et S. MANNEVILLE, « Transient Shear Banding in a Simple Yield Stress Fluid, » *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, t. 104, p. 208301, 2010.
- [55] T. BURGHELEA, M. MOYERS-GONZALEZ et R. SAINUDIIN, « A nonlinear dynamical system approach for the yielding behavior of a viscoplastic material, » *Soft Matter*, t. 13, p. 2024-2039, 2017.
- [56] E. WEBER, M. MOYERS-GONZALEZ, et T. I. BURGHELEA, « Thermorheological properties of a carbopol gel under shear, » *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, t. 183-184, p. 14-24, 2012.
- [57] M. M. GONZALEZ, T. BURGHELEA, et J. MAK, « Linear stability analysis for plane-poiseuille flow of an elastoviscoplastic fluid with internal microstructure for large reynolds numbers, » *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, t. 166, n° 9-10, p. 515-531, 2012.
- [58] F. K. OPPONG et J. R. de BRUYN, « Mircorheology and jamming in a yield-stress fluid, » *Rheologica Acta*, t. 50, 317—326, 2011.