

Masters • Chercheurs • Ingénieurs

Guy Couarraze, Jean-Louis Grossiord et Nicolas Huang

INITIATION À LA RHÉOLOGIE

Bases théoriques et applications expérimentales

4^e
édition

Lavoisier
TEC & DOC

Initiation à la rhéologie

Bases théoriques et applications expérimentales

Initiation à la rhéologie

Bases théoriques et applications expérimentales

4^e édition

Guy Couarraze
Jean-Louis Grossiord
Nicolas Huang


TEC & DOC

editions.lavoisier.fr

Chez le même éditeur

Mise en forme des polymères – Approche thermomécanique de la plasturgie
J.-F. Agassant, P. Avenas, J.-P. Sergent, B. Vergnes, M. Vincent, 4^e édition, 2014

Chimie des polymères – Exercices et problèmes corrigés
T. Hamaide, L. Fontaine, J.-L. Six, 2^e édition, 2014

Conception des pièces plastiques injectées
J.-L. Charvolin, 2013

Matériaux composites – Comportement mécanique et analyse des structures
J.-M. Berthelot, 5^e édition, 2012

Vieillessement oxydant des polymères : aspects cinétiques
J. Verdu, 2012

Mise en œuvre des élastomères
A. Cheymol, 2 volumes, 2006

Direction éditoriale : Emmanuel Leclerc

Édition : Mélanie Kucharczyk

Couverture : Patrick Leleux PAO (14000 Caen)

Fabrication : Estelle Perez

Composition : Patrick Leleux PAO (14000 Caen)

Impression : Imprimerie Nouvelle Laballery, Clamecy

Photo de couverture : © Fotolia.com

© 2014, Lavoisier, Paris
ISBN : 978-2-7430-1568-8

Présentation des auteurs

Guy Couarraze, Professeur des Universités et Président honoraire de l'Université Paris-Sud, a travaillé sur les relations entre les propriétés diffusionnelles ou rhéologiques et la structure des formes pharmaceutiques à libération modifiée, allant des systèmes polymères aux solides granulaires. Il est l'auteur d'environ deux cents publications scientifiques, de sept brevets, et a encadré trente-sept thèses d'université.

Jean-Louis Grossiord, Professeur émérite de l'Université Paris-Sud jusqu'en 2012, a étudié les corrélations entre les propriétés rhéologiques des systèmes polymères et dispersés et leur microstructure ainsi que les systèmes vésiculaires optimisés en vue de fournir des formes thérapeutiques à libération contrôlée ou à extraction. Il est l'auteur de deux cents publications, cinq brevets et a encadré vingt-quatre thèses d'université. Il est coauteur ou coordinateur de cinq ouvrages sur la rhéologie.

Nicolas Huang, Maître de conférences à l'Université Paris-Sud, travaille sur les systèmes d'intérêt pharmaceutique ou cosmétique et sur leurs corrélations avec leurs propriétés rhéologiques. Ses travaux portent plus particulièrement sur la formulation et la caractérisation des émulsions biodégradables et biocompatibles pour la libération de molécules actives, et sur leur caractérisation rhéologique volumique et interfaciale.

Avant-propos

Sur le plan étymologique, la rhéologie est une discipline qui traite de l'écoulement et des déformations des matériaux sous l'action de contraintes : c'est dire que son champ d'étude devrait être très étendu. En réalité, la rhéologie a des objectifs plus précis : devant l'impuissance de la théorie de l'élasticité et de la mécanique des fluides (théories élaborées il y a plus d'un siècle) à décrire et à expliquer les propriétés de matériaux au comportement mal défini et intermédiaire entre celui du solide élastique parfait et celui du fluide newtonien, il est apparu nécessaire d'élaborer une discipline nouvelle.

Elle s'est constituée de façon autonome à partir de 1928 et s'est développée très rapidement depuis. Son intérêt est rendu chaque jour plus évident par l'apparition d'un nombre sans cesse croissant de substances au comportement complexe : pâtes, boues, suspensions, émulsions, polymères...

Il existe un certain nombre d'ouvrages généraux de rhéologie ; ils sont rédigés le plus souvent :

- soit dans un esprit fondamentaliste, en présentant essentiellement le cadre mathématique formel de la théorie, sans liaison avec l'expérience ;
- soit dans une optique très spécialisée, privilégiant les résultats expérimentaux, sans accorder une place suffisante aux bases théoriques et aux principes physiques de l'expérimentation.

Certains ouvrages adoptent un point de vue plus équilibré : leur lecture nécessite toutefois des connaissances relativement approfondies de mathématiques et de physique.

Il nous a semblé qu'un ouvrage d'initiation à la rhéologie, destiné par définition aux non-spécialistes, devait fournir une présentation concrète et pratique, aussi peu formelle que possible, dans laquelle le cadre théorique est relié de façon étroite avec les procédures et applications expérimentales et justifié par des analyses microscopiques structurelles.

Nous nous sommes par conséquent efforcés :

- de présenter les bases théoriques indispensables, sans développer le formalisme mathématique usuel dont l'exposé dépasserait de beaucoup le niveau de cet ouvrage, mais en insistant sur les définitions des principales grandeurs physiques ;
- de faire une présentation détaillée des principaux rhéomètres utilisés : principes physiques de fonctionnement et équations, description, conditions d'utilisation ;
- de fournir une explication du comportement rhéologique de certaines substances par une analyse structurale microscopique.

Pour mener à bien ce projet, nous avons renoncé à présenter la théorie générale des différents types de déformations en relation avec les contraintes qui les ont provoquées : cela entraînerait des développements trop lourds et formels. Nous avons choisi de privilégier, autant que faire se peut, l'étude d'une classe particulière d'expérience : *les expériences de cisaillement simple* qui possèdent un champ d'application pratique très étendu et qui présentent en outre l'avantage fondamental de permettre un exposé des différents comportements rhéologiques dans un cadre mathématique simplifié et d'en faciliter l'interprétation moléculaire.

Cet ouvrage d'initiation à la rhéologie comportera ainsi cinq chapitres :

- Généralités ;
- Viscoélasticité linéaire ;
- Typologie des différents modes d'écoulement ;
- Principe et description des principaux rhéomètres ;
- Corrélation entre rhéologie et structure de la matière.

Comme toutes les disciplines de création relativement récente, la terminologie employée par les rhéologues est encore mal définie, voire contradictoire. Depuis quelques années, le Groupe français de rhéologie mène une action unificatrice en proposant une définition claire et précise des principaux termes utilisés en rhéologie. Nous avons suivi ses recommandations ; cependant, lorsqu'un même terme est employé avec des acceptions différentes selon les auteurs, nous signalons ses différentes significations.

D'autre part, pour faciliter la lecture des ouvrages et travaux de rhéologie de langue anglaise – de loin les plus répandus – nous indiquerons *pour chaque terme sa traduction anglaise*.

Enfin, une *bibliographie* des ouvrages de référence et des publications sera donnée en fin d'ouvrage.

Indiquons enfin que, pour ne pas trop alourdir l'exposé, les démonstrations mathématiques trop longues ou complexes et les développements trop spécifiques sont renvoyés *en annexe* à la fin de chaque chapitre.

Notations et symboles

Caractères latins

a	Rayon ou demi-grand axe d'une particule individuelle
a_T	Coefficient de superposition temps-température
A	Constante de Hamaker
b_T	Coefficient de superposition temps-température
B_d	Nombre de Bond
B_0	Nombre de Boussinesq
c	Concentration
C	Constante de torsion d'un fil
C	Compacité d'un empilement granulaire
C	Indice de Carr
D	Gradient de vitesse
D	Dimension fractale
e	Charge de l'électron
E	Module d'Young
E^*	Module complexe interfacial de dilatation
E'	Module élastique interfacial de dilatation
E''	Module visqueux interfacial de dilatation
E_e	Énergie d'activation d'écoulement
E_{vap}	Chaleur molaire de vaporisation
$f(t)$	Fonction fluage
f_c	Contrainte résiduelle majeure
g	Accélération de la pesanteur

$g(t)$	Fonction relaxation
G	Module de rigidité
$\bar{G}(\omega)$	Module de rigidité complexe
$G'(\omega)$	Module élastique (ou de conservation)
$G''(\omega)$	Module visqueux (ou de perte)
G_i^*	Module complexe interfacial de cisaillement
G'_i	Module élastique (ou de conservation) interfacial de cisaillement
G''_i	Module visqueux (ou de perte) interfacial de cisaillement
G_0^N	Module du plateau
H	Indice d'Hausner
I	Moment d'inertie
J	Complaisance élastique
$\bar{J}(\omega)$	Complaisance complexe
J_e^0	Complaisance élastique en régime permanent
k	Constante de Boltzmann
k, k_r	Constante élastique de rappel
\ln	Logarithme népérien
\log	Logarithme de base quelconque
M	Masse molaire
M	Couple
M_c	Masse molaire critique d'enchevêtrements
M_e	Masse molaire entre enchevêtrements
M_0	Masse molaire d'un monomère
n	Nombre de molécules par unité de volume
N	Nombre de monomères d'une chaîne macromoléculaire
N_e	Nombre d'enchevêtrements sur une chaîne
N_a	Nombre d'Avogadro
p	Rapport axial d'une particule
P	Pression
P_e	Nombre de Péclet
Q	Débit volumique
R	Constante des gaz parfaits
R	Nombre de Reynolds
R	Rayon d'un agrégat

$\sqrt{r^2}$	Distance quadratique moyenne
$\sqrt{s^2}$	Rayon de giration
S	Entropie
t	Temps
T	Température absolue
T_g	Température granulaire
T_v	Température de transition vitreuse
\bar{u}	Vitesse quadratique moyenne
v_f	Volume libre
Z	Degré de polymérisation
Z	Nombre de sous-molécules dans une chaîne

Caractères grecs

α	Coefficient d'expansion de Flory
α	Paramètre de forme
γ	Tension superficielle, tension interfaciale
δ	Déphasage de la contrainte par rapport à la déformation
ε	Déformation
ε	Porosité interparticulaire
$\dot{\varepsilon}$	Vitesse de déformation (de cisaillement)
$\bar{\varepsilon}$	Déformation complexe
ζ	Potentiel zêta
ξ_0	Coefficient de friction
η	Viscosité
η_0	Viscosité d'écoulement permanent
η_s	Viscosité du solvant
θ, θ'	Temps de retard, de relaxation
κ^{-1}	Rayon de la double couche diffuse
λ	Libre parcours moyen
λ	Conductivité spécifique
μ	Viscosité dynamique ou apparente
$\bar{\mu}(\omega)$	Viscosité complexe

$\mu'(\omega)$	Viscosité « dynamique »
μ_r	Viscosité relative
μ_{rel}	Viscosité relative
μ_{sp}	Viscosité spécifique
$[\mu]$	Viscosité intrinsèque
μ_0	Viscosité de la première région newtonienne
μ_∞	Viscosité de la seconde région newtonienne
μ_c	Viscosité de la phase continue
μ_s	Viscosité du solvant
ν	Viscosité cinématique
ρ	Masse volumique
σ	Coefficient de Poisson
σ	Tension superficielle, tension interfaciale
σ_{max}	Contrainte principale majeure
τ	Contrainte
$\bar{\tau}$	Contrainte complexe
τ_c	Seuil d'écoulement
τ_i	Contrainte interfaciale de cisaillement
τ_s	Seuil d'élasticité
Φ	Constante de Flory et Fox
Φ	Fraction volumique
Φ_c	Fraction volumique de prise en masse
Φ_{eff}	Fraction volumique effective
$\Phi(t)$	Angle de rotation du mobile
ψ	« Angle » cône /plateau
ω	Pulsation
$\omega(r)$	Vitesse angulaire de la couche cylindrique de rayon r
ω_0	Vitesse angulaire du mobile

Table des matières

Présentation des auteurs	V
Avant-propos	VII
Notations et symboles	IX
Introduction à la 4^e édition	1

Chapitre 1

Généralités

1. Mouvements laminaires de cisaillement, contraintes de cisaillement.....	3
1.1. Mouvements laminaires de cisaillement.....	3
1.2. Contraintes de cisaillement (<i>shear stress</i>).....	3
1.3. Exemples de mouvements laminaires de cisaillement, hypothèse de la couche limite.....	5
2. Déformation et vitesse de cisaillement (<i>shear strain and rate</i>).....	6
2.1. Déformation de cisaillement ϵ (<i>shear strain</i>).....	6
2.2. Vitesse de cisaillement $\dot{\epsilon}$ (<i>shear rate</i>).....	9
3. Équation rhéologique d'état, rhéogrammes.....	9
3.1. Équation rhéologique d'état.....	9
3.2. Rhéogrammes.....	10
4. Viscosités.....	10
4.1. Viscosité dynamique.....	10
4.2. Viscosité cinématique.....	12
4.3. Viscosités relative, spécifique, intrinsèque.....	12
5. Limites du régime laminaire – Nombre de Reynolds.....	13

Annexe du chapitre 1

Contraintes normales dans un mouvement de cisaillement simple.....	14
--	----

Chapitre 2

Viscoélasticité linéaire

1. Définitions générales	17
1.1. Comportement linéaire : principe de superposition de Boltzmann	17
1.2. Fonctions de fluage et de relaxation (<i>creep and relaxation functions</i>)	19
1.3. Comportement solide et liquide	20
2. Modèles viscoélastiques élémentaires	21
2.1. Solide élastique parfait	21
2.2. Liquide visqueux newtonien	22
2.3. Lois d'association en série et en parallèle	24
2.4. Solide de Kelvin-Voigt	25
2.5. Liquide de Maxwell	27
3. Comportement viscoélastique général : modèles de Kelvin-Voigt et de Maxwell généralisés	29
3.1. Modèle de Kelvin-Voigt généralisé	30
3.2. Modèle de Maxwell généralisé	33
4. Matériau viscoélastique linéaire soumis à des contraintes et déformations sinusoïdales	38
5. Puissances dissipée et stockée dans une expérience oscillatoire	42

Annexe du chapitre 2

1. Formes générales de l'équation rhéologique des matériaux linéaires	45
2. Déformations de traction, de compression ou de dilatation volumique : loi de Hooke	46
2.1. « Extension » simple (traction ou compression)	46
2.2. Compression ou dilatation volumique uniforme	47
3. Analyse mathématique d'Inokuchi	48

Chapitre 3

Typologie des différents modes d'écoulement

1. Liquides linéaires	51
2. Liquides non newtoniens (ou non linéaires)	54
2.1. Généralités	55
2.2. Liquides fluidifiants (<i>shear softening, thinning</i>)	55
2.3. Liquides épaississants (<i>shear thickening</i>)	62
2.4. Écoulement généralisé	64
2.5. Liquides plastiques	65
3. Déformations permanentes (d'écoulement) dans les solides	69
3.1. Déformations plastiques	69
3.2. Déformations « de fluage » des solides	70

4. Variation du comportement rhéologique d'écoulement avec le temps	71
4.1. Cas des liquides : la thixotropie	71
4.2. Cas des solides	76

Chapitre 4

Principe et description des principaux rhéomètres

1. Rhéomètres à régime permanent	80
1.1. Rhéomètres de type Couette	80
1.2. Rhéomètres de type Poiseuille	99
1.3. Viscosimètres à chute de bille	106
2. Rhéomètres à régime transitoire	108
2.1. Rhéomètres à fluage	108
2.2. Rhéomètres à relaxation	114
3. Rhéomètres dynamiques (ou oscillants)	116
3.1. Rhéomètres à oscillations forcées	116
3.2. Rhéomètres utilisés à la résonance	123
3.3. Appareils à oscillations libres	124
3.4. Avantages et limites des rhéomètres dynamiques	127
4. Rhéomètres interfaciaux	127
4.1. Rhéomètres interfaciaux de cisaillement	128
4.2. Rhéomètre interfacial dilatationnel	133
5. Évolution récente des techniques expérimentales. Tableaux des principaux viscosimètres et rhéomètres disponibles sur le marché français (2014)	136
5.1. Analyses en écoulement permanent	138
5.2. Analyses viscoélastiques	139
5.3. Analyse interfaciale	141
5.4. Viscosimètres et rhéomètres distribués en France (2014)	141

Annexe du chapitre 4

1. Contrainte et vitesse de cisaillement dans un rhéomètre à cône/plateau	162
2. Rhéomètres de type Poiseuille – Étude de liquides non newtoniens indépendants du temps	164
2.1. Équation de Mooney-Rabinowitsch	164
2.2. Cas de liquides décrits par des modèles rhéologiques standards (loi de puissance, Bingham...)	165
2.3. Viscosimètre microfluidique	168
3. Déformation et contrainte de cisaillement d'un matériau linéaire dans un rhéomètre plateau/plateau	171

Chapitre 5

Corrélation entre rhéologie et structure de la matière

1. Théories moléculaires de la viscoélasticité linéaire des polymères	174
1.1. Élasticités instantanée et retardée : origines microscopiques	174
1.2. Modèles théoriques moléculaires	178

1.3. Principe de superposition temps-température-équation WLF	197
2. Théories de l'écoulement.	202
2.1. Théories de l'écoulement gazeux	203
2.2. Théories de l'écoulement des liquides purs	207
3. Théories de l'écoulement des dispersions et des solutions macromoléculaires	220
3.1. Écoulement des dispersions	221
3.2. Écoulement des solutions macromoléculaires	240
3.3. Autres facteurs influençant l'écoulement des dispersions et des solutions de macromolécules	244
4. Théories de l'écoulement dans les solides	248
4.1. Déformations d'écoulement dans les solides cristallins	248
4.2. Écoulement des solides amorphes	256
4.3. Rhéologie des solides divisés.	262

Annexe du chapitre 5

1. Structure de la matière : définitions et propriétés	289
1.1. Liaisons atomiques : nature et force	289
1.2. Structure de la molécule.	290
1.3. Arrangements moléculaires, les différents états de la matière	291
2. Statistique conformationnelle des chaînes macromoléculaires linéaires flexibles	294
3. Distribution des orientations d'une molécule linéaire rigide (modèle de Kirkwood-Auer) dans une expérience de fluage	297

Références bibliographiques générales.	299
Index	303

Introduction à la 4^e édition

Depuis les années de parution des éditions successives (1983, 1991 et 2000) de cet ouvrage, l'importance de la rhéologie dans le domaine scientifique et technique n'a cessé de croître. Cet intérêt grandissant est dû, pour une grande part, aux exigences de description et de caractérisation toujours plus grandes, en particulier dans le domaine des nouveaux matériaux (composites, plastiques, alliages...). Il est dû également aux progrès importants réalisés dans les modèles interprétatifs ou corrélatifs de la rhéologie. Il s'explique enfin par les changements intervenus dans l'analyse expérimentale. En effet, il y a encore peu de temps, une analyse rhéologique approfondie exigeait l'utilisation d'appareils sophistiqués et coûteux, ainsi que le recours à des méthodes de traitement relativement évoluées. Il en était évidemment ainsi pour les analyses viscoélastiques mais aussi pour certaines caractérisations en écoulement permanent qui, faute d'être réalisées avec un appareillage convenable, conduisaient souvent à des prévisions imprécises, voire erronées. L'évolution récente des techniques et l'utilisation systématique de la micro-informatique, tant sur le plan de l'acquisition que du traitement et de l'interprétation des données, ont profondément modifié la situation : il est désormais possible, à l'échelle d'un laboratoire relativement modeste, de disposer de rhéomètres extrêmement performants, capables de mettre en œuvre l'ensemble des essais rhéologiques, tant sur le plan de l'acquisition que sur celui du traitement, et qui restent cependant abordables financièrement.

Dans ce contexte, il nous a semblé qu'une 4^e édition de cette introduction à la rhéologie pouvait recevoir un accueil favorable, ainsi que l'attestent les diverses demandes et sollicitations en ce sens. Il est vrai que le contexte éditorial concernant les ouvrages de rhéologie en langue française a évolué ces dernières années. Outre les livres édités dans les années 1990 comme celui de N. Midoux (*Mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique*, Lavoisier, Tec & Doc, 1993) ou de P. Coussot et C. Ancey (*Rhéophysique des pâtes et des suspensions*, EDP Sciences, 1999), on peut noter à partir des années 2000 la publication d'ouvrages à vocation vulgarisatrice (*Comprendre la rhéologie : De la circulation du sang à la prise du*

béton, P. Coussot et J.L. Grossiord, eds, EDP Sciences, 2001) ou plus complets et développés, en particulier celui de P. Oswald (*Rhéophysique ou comment coule la matière*, Belin, 2005) et de P. Coussot (*Rhéophysique : La matière dans tous ses états*, EDP Sciences, 2012). Cependant, ces deux derniers ouvrages s'adressent à un lectorat possédant une culture scientifique solide, voire avancée. Nous pensons donc qu'il y a toujours la place pour un ouvrage d'initiation à la rhéologie, en langue française, ne nécessitant pas un bagage scientifique important et ne réclamant pas de connaissances préalables en rhéologie.

De façon à prendre en compte les développements théoriques et expérimentaux intervenus dans la dernière décennie, nous avons tenu à compléter et étendre la dernière édition :

1. d'une part en actualisant les techniques expérimentales de la rhéométrie, spécialement en présentant, dans le chapitre 4, les concepts et la mise en œuvre de la rhéométrie interfaciale, domaine actuellement en plein développement. Dans cette même partie, les évolutions récentes des techniques expérimentales sont résumées à l'aide de tableaux synoptiques présentant les performances des principaux viscosimètres et rhéomètres disponibles sur le marché français ;
2. d'autre part en développant de façon beaucoup plus importante le chapitre 5 consacré à l'étude des corrélations entre rhéologie et structure de la matière, par un développement de la rhéologie des dispersions, domaine essentiel de la physico-chimie des colloïdes, et par un accroissement du chapitre concernant les solides divisés, complétant ainsi la description des propriétés d'écoulement des solides homogènes en l'étendant à des systèmes dont l'importance et l'originalité du comportement sont telles qu'ils ont pu être associés à un « quatrième état de la matière ».

Malgré ces modifications et extensions, cette 4^e édition conserve la même présentation et le même plan et relève des mêmes objectifs que les éditions précédentes, à savoir constituer un ouvrage d'introduction aussi complet et accessible que possible à des non-spécialistes.

Cet ouvrage de référence s'adresse aux étudiants, chercheurs et ingénieurs confrontés au cours de leur cursus ou de leur activité professionnelle à certains problèmes d'hydrodynamique, d'écoulement des systèmes complexes et de rhéologie.

La rhéologie, développée afin de décrire et d'expliquer les propriétés des matériaux, est un domaine scientifique largement pluridisciplinaire et d'une importance croissante dans de nombreux secteurs industriels. Ainsi, sont principalement concernés la chimie, l'agroalimentaire, la pharmacie, la cosmétique, les matières plastiques, le génie civil et l'environnement. Dans ce contexte, cet ouvrage constitue une introduction complète à la rhéologie, accessible à des non-spécialistes.

Initiation à la rhéologie offre une présentation concrète et pratique dans laquelle le cadre théorique est relié de façon étroite aux procédures et applications expérimentales. Des analyses structurales moléculaires pour une grande variété de matériaux – notamment les liquides simples et complexes, les dispersions, les solides cristallins, les solides divisés, les polymères – justifient et illustrent la théorie. Les principaux rhéomètres et viscosimètres et leur fonctionnement sont également présentés de façon détaillée.

Cette quatrième édition a été remaniée et complétée afin de tenir compte des développements théoriques et expérimentaux récents :

- en actualisant les techniques expérimentales de la rhéométrie, en particulier la rhéométrie interfaciale ;
- en développant, dans le chapitre consacré à l'étude des corrélations entre la rhéologie et la structure de la matière, la rhéologie des dispersions – notamment les suspensions et les émulsions – ainsi que la rhéologie des solides divisés, dont l'originalité du comportement est telle que les matériaux granulaires ont pu être qualifiés de quatrième état de la matière.

Guy Couarraze a été président de l'université Paris-Sud. Il a été, ainsi que **Jean-Louis Grossiord**, professeur de physique dans cette même université. **Nicolas Huang** est maître de conférences en physique à l'université Paris-Sud. Leur recherche s'est effectuée ou s'effectue encore dans le cadre de l'Institut Galien Paris-Sud.