

# Glissement et rhéométrie

N. El Kissi, S. Nigen\*, F. Pignon

*Laboratoire de Rhéologie, UMR CNRS 5520,  
Domaine universitaire, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9*

*\* Shell Global Solutions (France), Route Départementale 3, 76650 Petit Couronne*

Reçu le 5 septembre 2006 - Version finale acceptée le 29 novembre 2006

-----

## 1. Introduction

Pour caractériser les propriétés rhéologiques des matériaux fluides, l'un des moyens qu'il faut pouvoir mettre en œuvre est la rhéométrie. Un rhéomètre permet de placer le fluide dans un état d'écoulement contrôlé et, dès lors qu'un certain nombre de précautions sont prises, d'accéder aux grandeurs physiques pertinentes qui permettent de décrire le comportement du matériau dans la gamme de sollicitation intéressante pour les propriétés de mise en forme du fluide, les propriétés d'usage, les propriétés en fin de vie...

Les rhéomètres rotatifs et capillaires sont les plus connus, les plus utilisés et les mieux maîtrisés. Ils permettent de caractériser le comportement du fluide en écoulement de cisaillement et de déterminer les fonctions viscosimétriques, viscosité et première différence de contraintes normales notamment. Cependant, plusieurs problèmes peuvent se poser dans la réalisation ou l'exploitation d'essais avec ce type d'appareil, limitant ainsi la gamme possible de caractérisation des fluides. On peut citer, de manière non exhaustive, la dégradation mécanique ou chimique de l'échantillon, l'apparition de phénomènes instables qui introduisent des variations de débit, le glissement, la localisation de la déformation... Dans tous ces cas, les formules qui sont à la base des principes de mesures de ces deux types de rhéomètres ne s'appliquent plus et les essais doivent être exploités différemment. Parmi ces phénomènes, le glissement et la fracturation méritent une attention toute particulière. En effet, ils se manifestent fréquemment, dans des configurations d'écoulement diverses, et pour des fluides dont le comportement peut être viscoélastique, viscoplastique, voire thixotrope.

Dans cet article, après avoir brièvement rappelé le principe de fonctionnement de ces appareils, nous

détaillerons les précautions à prendre de façon à s'affranchir du phénomène de glissement, un des artefacts susceptibles de fausser la mesure rhéométrique. On apportera des éléments de réponse à des questions telles que : comment identifier le glissement sur les courbes viscosimétriques, comment l'éliminer ou comment en corriger les effets et interpréter tout de même les mesures de rhéométrie.

L'objectif est donc de proposer les outils nécessaires à une analyse pertinente des essais de rhéométrie en présence de glissement. Ces outils seront testés et de nombreux exemples, issus de l'expérience des auteurs, permettront de les valider mais également d'en illustrer les défaillances.

Pour cela, les concepts à la base de l'interprétation des essais de rhéométrie de cisaillement seront brièvement rappelés dans le paragraphe 2. La compréhension des concepts physiques sous-jacents au glissement sera abordée, de manière brève, dans le paragraphe 3. Le but est d'offrir dans cet article une vision globale sur ces sujets, sans pour autant proposer une description exhaustive des avancées de la recherche internationale très riche sur le sujet, qui dépasse le cadre de cet article. Le paragraphe 4 proposera une revue des techniques les plus courantes, permettant de détecter et éventuellement d'éviter le déclenchement du glissement. Dans le paragraphe 5, des techniques pour quantifier le glissement, voire le prendre en compte dans l'interprétation des mesures de rhéométrie, seront proposées et leur validité sera testée sur des exemples concrets. Enfin, le paragraphe 6 conclura cet article.

## 2. Les différents outils rhéométriques considérés - Rappels

Nous considérerons ici les outils rhéométriques permettant d'appliquer à l'échantillon étudié une sollicitation en cisaillement. Seuls les rappels essentiels seront mentionnés, pour plus de détails le lecteur pourra se reporter aux références suivantes [1-3].

### 2.1 La rhéométrie rotative

En rhéométrie rotative, le fluide est soumis à un cisaillement entre deux surfaces, l'une fixe et l'autre en rotation par rapport à son axe. En pratique, ces deux surfaces sont couramment un cône et un plan, deux plans parallèles ou encore deux cylindres coaxiaux (géométrie de Couette), géométries que nous détaillerons par la suite. Le gradient de cisaillement est déterminé par la géométrie de la surface d'une part, par la vitesse de rotation d'autre part. Il peut être imposé par l'intermédiaire de la vitesse de rotation d'un moteur. On parle alors de rhéomètres à vitesse ou à déformation imposée. La contrainte de cisaillement est quant à elle calculée à partir de la mesure du couple transmis par l'échantillon à caractériser. Dans les rhéomètres à contrainte imposée, c'est la contrainte qui est contrôlée par l'intermédiaire du couple. Le gradient de cisaillement est alors calculé à partir de la mesure de la vitesse de rotation de la surface mobile.

Nous proposons ici une vue synthétique des calculs des différentes grandeurs rhéologiques déterminées par ce type de tests. Pour plus de détails sur les développements mathématiques associés, les références appropriées sont mentionnées.

#### 2.1.1 Rhéométrie rotative en géométrie cône plan

Dans cette géométrie, le fluide est cisailé entre un cône et un plan tel que schématisé en Figure 1. Le cône est caractérisé par son rayon  $R$  et par l'angle  $\alpha$ , qui est de l'ordre de quelques degrés. Il est fixé sur la partie tournante du rhéomètre, qui lui confère une rotation par rapport à son axe avec une vitesse angulaire constante  $\Omega$ .

Les définitions et hypothèses permettant une analyse mathématique de cet écoulement sont indiquées dans le Tableau 1. Les résultats de ces développements mathématiques et les données correspondantes (contrainte, déformation...) figurent dans le Tableau 2.

Les relations reportées en Tableau 2 montrent que, pour cette géométrie, le gradient de cisaillement est directement proportionnel à la vitesse de rotation du

système. On peut souligner qu'il est indépendant du rayon : le cisaillement est donc uniforme et constant dans tout l'entrefer entre le cône et le plan. Par conséquent, la déformation est homogène dans tout l'échantillon. C'est là un des principaux avantages de l'utilisation d'un cône-plan. Un autre avantage de cette géométrie est l'accès à une mesure directe et simple de la première différence de contraintes normales (cf. Tableau 2). La gamme de viscosité accessible avec cet outillage est très large. Pour les fluides de faible viscosité, ce sont les effets d'inertie qui vont limiter les mesures. Dans le cas des viscosités élevées, les mesures sont limitées par le creusement de la surface libre.

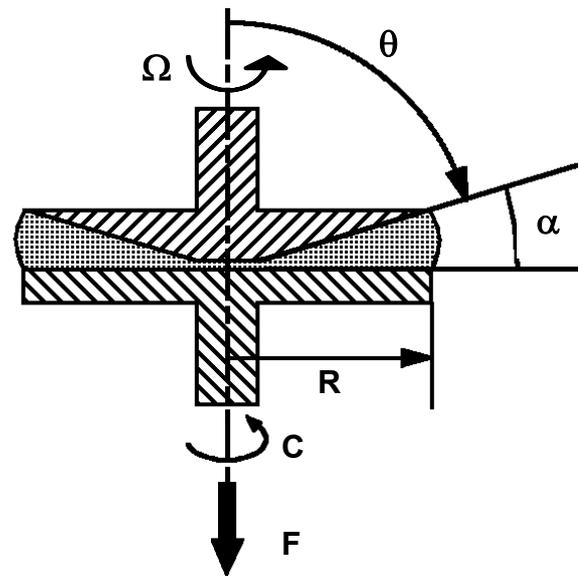


Figure 1. Caractéristiques de la géométrie cône-plan.

Par contre, une telle géométrie présente quelques inconvénients, sources potentielles d'erreurs de mesure : des effets de bord peuvent se manifester, liés en particulier à l'existence d'une surface libre. Ils sont essentiellement de deux types.

Le premier est le creusement de la surface libre par éjection de fluide (Fig. 2).

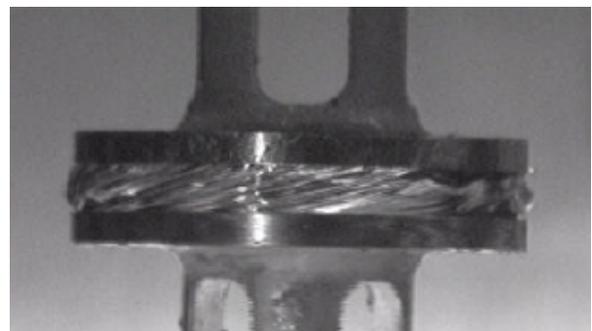


Figure 2. Creusement de la surface libre sous gradient de cisaillement élevé d'un PDMS entre deux plans parallèles

A partir d'un gradient de cisaillement suffisamment important, le fluide est éjecté, l'entrefer s'appauvrit et le volume de l'échantillon de fluide testé n'est plus constant. Cet effet est détecté par une chute continue du couple ou de l'effort normal mesuré en fonction du temps. Il est particulièrement crucial lorsque des fluides de viscosité importante sont

caractérisés : le gradient de cisaillement critique au delà duquel cette éjection se produit est alors relativement faible, de l'ordre de  $10 \text{ s}^{-1}$ . Cela limite la gamme de gradients de cisaillement sur laquelle le fluide peut être caractérisé en rhéométrie rotative. Des solutions ont été développées pour parer à ces problèmes de mesures.

<b>Pour toutes les géométries</b>	
<b>Caractéristiques de la géométrie</b>	<b>Caractéristiques de l'écoulement et hypothèses</b>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>\Omega</math> est la vitesse de rotation de la partie tournante,</li> <li>- cette vitesse angulaire <math>\Omega</math> est constante,</li> <li>- <math>C</math> est le couple développé pendant la rotation pour équilibrer le cisaillement subi par le fluide,</li> <li>- <math>F (F_z)</math> est la force normale qui tend à séparer le cône du plan (plan du plan)</li> <li>- <math>M_i</math> le couple mesuré sur le cylindre intérieur en géométrie de Couette,</li> <li>- écoulement stationnaire, laminaire et isotherme,</li> <li>- champ de vitesse unidirectionnel</li> <li>- pas d'inertie (<math>\rho = 0</math>),</li> <li>- application des équations de Navier-Stokes</li> </ul>
<b>Rhéométrie rotative cône-plan (Fig. 1)</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>- rayon <math>R</math></li> <li>- angle <math>\alpha</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- surface libre sphérique,</li> <li>- analyse en coordonnées sphériques <math>(r, \theta, \varphi)</math> (cf. Fig. 1),</li> <li>- angle <math>\alpha</math> faible (typiquement <math>&lt; 7^\circ</math>),</li> <li>- champ de vitesse selon <math>\varphi</math> de la forme:                             <math display="block">v_r = v_\theta = 0 \quad \text{et} \quad v_\varphi = r \sin \theta \Omega(\theta),</math> </li> <li>- les conditions aux limites impliquent :                             <math display="block">\Omega\left(\frac{\pi}{2}\right) = 0 \quad \text{et} \quad \Omega\left(\frac{\pi}{2} - \alpha\right) = \Omega.</math> </li> </ul>
<b>Rhéométrie rotative plan-plan (Fig. 4)</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>- rayon <math>R</math></li> <li>- entrefer <math>h</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- surface libre cylindrique,</li> <li>- analyse en coordonnées cylindriques <math>(r, \theta, z)</math> (cf. Fig 4),</li> <li>- champ de vitesse selon <math>\theta</math> de la forme:                             <math display="block">v_r = v_z = 0 \quad \text{et} \quad v_\theta = \frac{r \Omega z}{h}.</math> </li> </ul>
<b>Rhéométrie rotative de Couette (Fig. 5)</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>- rayon <math>R_i</math> et hauteur <math>L_i</math> du cylindre intérieur</li> <li>- rayon <math>R_e</math> et hauteur <math>L_e</math> du cylindre extérieur</li> <li>- hauteur de fluide cisailé dans le fond de l'entrefer <math>L_b</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- cylindre intérieur en rotation, cylindre extérieur à l'arrêt,</li> <li>- analyse en coordonnées cylindriques <math>(r, \theta, z)</math> (cf. Fig 5),</li> <li>- l'entrefer entre les deux cylindres est : <math>e = R_i/R_e</math></li> <li>- champ de vitesse selon <math>\theta</math> de la forme:                             <math display="block">v_r = v_z = 0 \quad \text{et} \quad v_\theta = r \Omega</math> </li> </ul>

Tableau 1 : Caractéristiques des écoulements en rhéométrie rotative

Gradient de cisaillement	Contrainte de cisaillement à la paroi	Viscosité de cisaillement	Contraintes normales
Rhéométrie rotative cône plan			
$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\alpha}$	$\tau = \frac{3C}{2\pi R^3}$	$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{3C}{2\pi R^3 \dot{\gamma}}$ $\eta(\dot{\gamma}) = \frac{3C}{2\pi R^3} \frac{\alpha}{\Omega}$	$N_1 = \frac{2F}{\pi R^2}$ $\psi_1(\dot{\gamma}) = \frac{2F}{\pi R^2 \dot{\gamma}^2}$ $= \frac{2F}{\pi R^2} \left(\frac{\alpha}{\Omega}\right)^2$
Rhéométrie rotative plan-plan			
$\dot{\gamma}(r) = \frac{\Omega r}{h}$ $\dot{\gamma}_R = \frac{\Omega R}{h}$	$\tau = \frac{C}{2\pi r^3} \left(3 + \frac{d \ln C}{d \ln \dot{\gamma}}\right)$	$\eta = \frac{3C}{2\pi R^3 \dot{\gamma}} \left(1 + \frac{1}{3} \frac{d \ln C}{d \ln \dot{\gamma}}\right)$	$N_1 - N_2 = \frac{F_z}{\pi R^2} \left(2 + \frac{d \ln F_z}{d \ln \dot{\gamma}_R}\right)$
Rhéométrie rotative de Couette			
<p>Entrefer faible (<math>e &lt; 0,99</math>)</p> $\dot{\gamma}(R_i) \approx \dot{\gamma}(R_e)$ $= \frac{2 \Omega i}{1 - \left(\frac{R_i}{R_e}\right)^2}$ <p>Entrefer important (<math>0,5 &lt; e &lt; 0,99</math>)</p> $\dot{\gamma}(R_i) = \frac{2 \Omega i}{n \left(1 - \left(\frac{R_i}{R_e}\right)^{2/n}\right)}$ $\dot{\gamma}(R_e) = \frac{-2 \Omega i}{n \left(1 - \left(\frac{R_i}{R_e}\right)^{-2/n}\right)}$ <p>avec <math>n = \frac{d \ln Mi}{d \ln \Omega i}</math></p>	$\tau = \frac{c}{r^2}$ <p><math>c</math> est une constante d'intégration déterminée en écrivant l'équilibre du système.</p> $\tau(R_i) = \frac{C_i}{2\pi R_i^2 L_i}$		

Où  $C$  est exprimé en Nm,  $R$  en m,  $\Omega$  en rad/s,  $\alpha$  en rad et  $\eta$  en Pas.

Où  $F$  est exprimé en N,  $R$  en m,  $\Omega$  en rad/s  $\alpha$  en rad et  $\psi_1$  en Pas<sup>2</sup>

$N_1$  est la première différence de contraintes normales en cisaillement.

$N_2$  est la deuxième différence de contraintes normales en cisaillement.

Tableau 2 : Calculs de grandeurs rhéologiques par différents tests rhéométriques

L'une consiste à utiliser des plans munis d'une coupelle (Figure 3) permettant de prolonger la surface libre en remplissant la coupelle avec le fluide testé. Cette solution affecte cependant le calcul de l'effort normal.

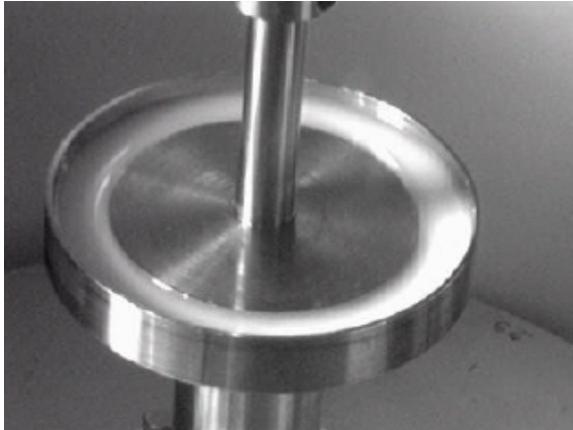


Figure 3 : Utilisation d'une coupelle en rhéométrie rotative pour éviter les problèmes d'éjection du fluide à grande vitesse de rotation.

Une autre possibilité, pour permettre d'étendre la gamme de gradient de cisaillement sur laquelle le fluide est caractérisé, est d'utiliser des cônes d'angles faibles. Le souci qui peut alors se poser est celui de l'alignement des géométries, toute excentricité ayant alors des conséquences importantes, sur le calcul de l'effort normal en particulier.

Le deuxième effet lié à la présence d'une surface libre est celui de l'assèchement de cette surface, du fait de l'évaporation d'un solvant en particulier. Des solutions existent aussi pour éviter ce phénomène : mouiller la surface libre avec une huile silicone par exemple, ou encore réaliser les expériences dans une atmosphère saturée en solvant [4].

D'autres sources d'erreur peuvent perturber les mesures rhéométriques en géométrie cône-plan. Elles sont bien répertoriées. Soulignons que le moyen le plus simple pour les mettre en évidence et les évaluer reste de comparer les résultats obtenus avec des géométries de dimensions diverses.

Un résumé des principaux avantages et inconvénients liés à cette géométrie figure en Tableau 3.

### 2.1.2 Rhéométrie rotative en géométrie plan plan

Dans cette géométrie, le fluide est cisailé entre deux plans parallèles caractérisés par leur rayon  $R$  et l'entrefer  $h$  entre ces deux plans (Fig. 4). L'un des plans est à l'arrêt, l'autre est en rotation à la vitesse angulaire  $\Omega$ .

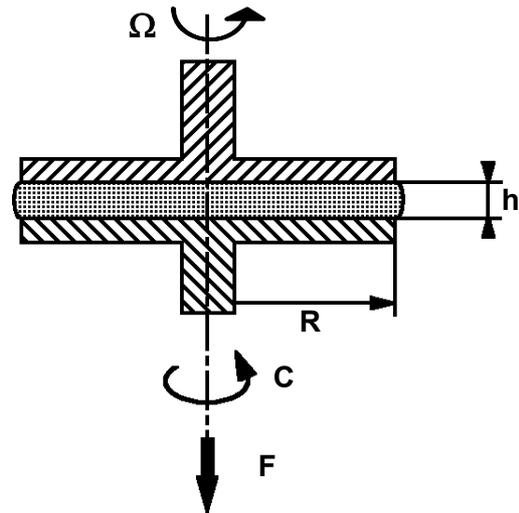


Figure 4. Caractéristiques de la géométrie plan-plan.

Le principal intérêt de cette géométrie est que la valeur de l'entrefer n'est pas fixée a priori. Cela présente un avantage lorsque, par exemple, on ne dispose que d'une quantité limitée de matière ou, au contraire, si l'on ne peut manipuler que de "gros" échantillons : suspensions de particules de diamètre de l'ordre du micron ou supérieur, tissus vivants (rein, tissus cérébraux...) qu'il est difficile de découper en disques d'une épaisseur inférieure à 2 mm. Le rhéomètre donne accès simultanément au couple et à la force normale ainsi qu'à la vitesse de rotation de l'un des plans.

A nouveau, les définitions et hypothèses permettant une analyse mathématique de cet écoulement sont indiquées dans le Tableau 1 et les résultats correspondants à cette analyse figurent dans le Tableau 2.

Il apparaît alors clairement que le gradient de cisaillement est nul au centre de l'échantillon et maximum à la surface libre : il n'est donc pas homogène dans l'entrefer, contrairement au cas de la géométrie cône-plan. Cet effet peut affecter la caractérisation du fluide, en particulier si l'on est loin de son domaine de comportement newtonien, ou si le fluide présente des comportements dépendant de la contrainte appliquée et du temps.

Cependant, le fait que la valeur de cet entrefer soit adaptable permet une grande flexibilité d'utilisation. Ainsi, le gradient de cisaillement peut être modifié en faisant varier, au choix, la vitesse de rotation  $\Omega$  ou la valeur de l'entrefer  $h$ . Cela permet d'avoir accès à une large gamme de gradients de cisaillement avec une géométrie donnée : pour avoir accès à des taux de cisaillement plus importants, il suffit de réduire l'entrefer. Dans le cas de l'outillage cône-plan, il faut changer l'angle et donc la géométrie proprement dite.

	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
Commun aux trois géométries	- L'échantillon placé peut être utilisé en continu (il n'y a pas de réservoir qui se vide et peut interrompre les essais)	- en pratique, un alignement parfait est parfois difficile, - l'inertie peut devenir non négligeable ; elle crée alors une force normale qui tend à rapprocher l'élément tournant de l'élément statique et engendre la formation de recirculations qui affectent elles-mêmes le couple mesuré et l'effort normal, - à forte vitesse de rotation, la dissipation visqueuse peut engendrer un échauffement de l'échantillon.
Rhéométrie rotative cône plan	- le gradient de cisaillement est uniforme et constant dans l'entrefer entre le cône et le plan. - permet une mesure directe et simple de la première différence de contraintes normales. - démontage et contrôle visuel simples de la géométrie.	- les recirculations se développent en particulier pour les cônes ayant un angle important, - présence d'une surface libre, - difficulté de mise en place pour les systèmes très consistants du fait du développement des contraintes normales.
Rhéométrie rotative plan plan	- la valeur de l'entrefer peut être adaptée au type d'échantillon manipulé. - permet une mesure indirecte de la seconde différence de contraintes normales. - démontage et contrôle visuel simples de la géométrie.	- le gradient de cisaillement n'est pas le même dans tout l'entrefer, - présence d'une surface libre.
Rhéométrie rotative de Couette	- effets de bords limités grâce à l'étendue des surfaces en regard, - peu de risque d'éjection du produit même à fort gradient de cisaillement, - particulièrement adaptée à l'étude des fluides peu visqueux.	- gradient de cisaillement non homogène dans les larges entrefers, - efforts normaux difficiles à mesurer en pratique du fait de la courbure des lignes de courant, - visualisation du champ de déformation difficile, - remplissage de la cellule de mesure délicat, en particulier pour les fluides consistants.

Tableau 3 : Avantages et inconvénients des différents tests rhéométriques

Par ailleurs, comme pour la géométrie cône-plan, on est confronté ici aussi aux difficultés liées à la présence d'une surface libre. L'éjection du fluide en dehors de la cellule de mesure peut cependant être repoussée à des gradients de cisaillement importants: il suffit pour cela de diminuer la valeur de l'entrefer. Là encore, dans le cas de la géométrie cône-plan, c'est l'angle du cône, et donc la géométrie proprement dite, qu'il faudrait pouvoir changer.

La relation permettant de déterminer la contrainte de cisaillement  $\tau$ , également reportée en Tableau 2, montre que cette contrainte est calculée à partir du couple mesuré  $C$ , après différenciation logarithmique de la courbe  $C = f(\dot{\gamma})$ ,  $\dot{\gamma}$  étant le gradient de cisaillement. Cela suppose que cette courbe soit représentée avec un nombre suffisant de

points de mesures. Notons que, pour un fluide newtonien, la dérivée de  $\ln C$  par rapport à  $\ln \dot{\gamma}$  est égale à 1. Cela permet de définir une contrainte de cisaillement apparente :

$$\tau_a = \frac{2C}{\pi R^3} \quad (1)$$

qui a pour principal intérêt de permettre le calcul d'une viscosité apparente à partir d'une seule mesure de couple.

La géométrie plan-plan permet en outre de déterminer la valeur de la deuxième différence de contraintes normales. Il faut pour cela comparer les mesures obtenues à gradient de cisaillement donné, en plans parallèles d'une part, en cône-plan d'autre

part, cette dernière géométrie permettant la mesure de la première différence de contraintes normales. Notons cependant que, dans la pratique, le cumul d'erreurs sur les mesures en cône-plan et sur les mesures en plan-plan rend cette mesure peu fiable.

Un résumé des principaux avantages et inconvénients liés à cette géométrie figure en Tableau 3. On retiendra que l'un des inconvénients majeurs, bien que l'on puisse le corriger, reste que le cisaillement auquel est soumis le fluide n'est pas homogène : le gradient de cisaillement est proportionnel au rayon. Par conséquent, la mesure représente une moyenne des propriétés du fluide. Cet effet peut affecter la caractérisation du fluide si l'on est très loin du comportement newtonien.

### 2.1.3 Rhéométrie rotative en géométrie de Couette : cylindres coaxiaux

C'est cette géométrie qui constituait l'un des premiers rhéomètres rotatifs: il avait été conçu par Maurice Couette en 1890. Dans cette configuration (Fig. 5), le fluide se trouve en écoulement de cisaillement entre deux cylindres coaxiaux, l'un à l'arrêt, l'autre en mouvement de rotation de vitesse  $\Omega$ .

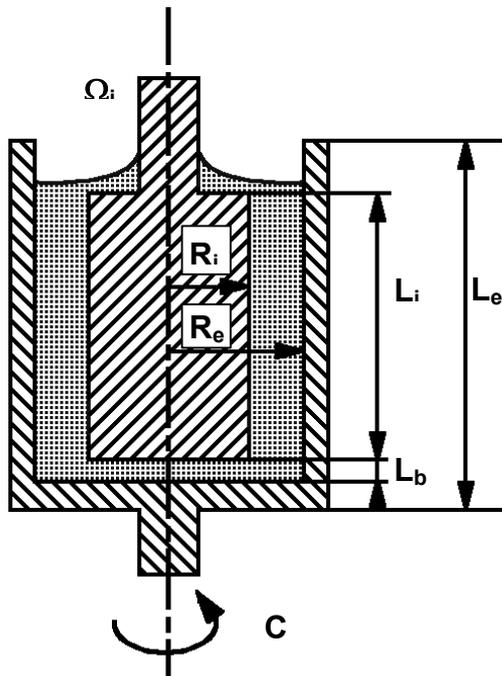


Figure 5. Caractéristiques de la géométrie cylindres coaxiaux - Géométrie de Couette.

A nouveau, les définitions et hypothèses permettant une analyse mathématique de cet écoulement sont indiquées dans le Tableau 1 et les résultats correspondants figurent dans le Tableau 2.

Dans les cas les plus courants, l'entrefer est important et l'on retrouve un résultat déjà établi pour la géométrie plans parallèles, à savoir que le

cisaillement n'est pas homogène dans tout l'échantillon : il dépend de la distance à l'axe central.

On trouvera en Tableau 3 un résumé des principaux avantages et inconvénients liés à cette géométrie.

### 2.2 La rhéométrie oscillante

Dans les tests de rhéométrie rotative, le produit est inséré entre deux surfaces coaxiales, l'une fixe et l'autre animée d'un mouvement de rotation imposé par un couple ou une vitesse. Ce mouvement de rotation peut être simple ou harmonique. Avec un mouvement de rotation simple, on obtiendra les propriétés en écoulement. Un mouvement harmonique permettra d'obtenir les propriétés viscoélastiques du produit testé.

Considérons un échantillon soumis à une déformation harmonique sinusoïdale de fréquence  $\omega$  et d'amplitude,  $\gamma_0$ , qui peut être décrite par :

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \tag{2}$$

La contrainte subie par l'échantillon  $\tau$  sera déphasée d'un angle  $\theta$  par rapport à la déformation. Elle s'exprime, en fonction d'une amplitude  $\tau_0$ , sous la forme :

$$\tau = \tau_0 \sin(\omega t + \theta) \tag{3}$$

D'un point de vue mathématique, toutes ces fonctions sinusoïdales sont plus facilement traitées dans le plan complexe. On introduit donc une grandeur complexe  $G^*(\omega)$ , appelée module de rigidité complexe, qui est une fonction algébrique de la fréquence  $\omega$ , directement liée à la mesure du couple. Dans le plan complexe, ce module s'écrit :

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \tag{4}$$

On définit ainsi deux grandeurs :  $G'$  et  $G''$ , les parties réelles et imaginaires du module complexe.  $G'$  et  $G''$  sont appelés respectivement le module élastique (ou de conservation) et le module visqueux (ou de perte).  $G'$  est en phase avec la déformation, tandis que  $G''$  est en déphasage avec celle-ci.

Le module complexe permet de calculer la viscosité complexe  $\eta^*$  définie par :

$$\eta^*(\omega) = \frac{|G^*|}{\omega} \tag{5}$$

Dans le domaine de comportement linéaire du matériau, c'est-à-dire en petites déformations, Cox et Merz (1958) ont établi une relation empirique

entre la viscosité en cisaillement  $\eta(\dot{\gamma})$  en régime permanent et la viscosité complexe  $\eta^*(\omega)$  :

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta^*(\omega) \text{ pour } \dot{\gamma} = \omega \quad (6)$$

Cette relation est couramment utilisée pour les fluides présentant un domaine linéaire viscoélastique large, comme les solutions de polymère par exemple. Sa validité est plus contrastée pour des fluides à seuil ou thixotropes et, plus généralement, pour tous les fluides structurés dont les propriétés viscoélastiques sont très variables. Nous aurons l'occasion d'y revenir dans la suite de cet article.

### 2.3 La rhéométrie capillaire

Le principe de base sur lequel est conçu un rhéomètre capillaire est représenté en Figure 6. Le fluide à caractériser est placé dans un réservoir à température contrôlée. Il est ensuite forcé à s'écouler dans une filière capillaire axisymétrique, caractérisée par son rayon  $R$  et sa longueur  $L$ . Le passage du fluide au travers de la contraction, c'est-à-dire du réservoir vers la filière capillaire, peut être contrôlé de deux façons différentes :

- par le mouvement d'un piston qui coulisse dans le réservoir à vitesse imposée. Dans cette configuration, c'est donc le débit moyen du fluide qui est contrôlé, la pression étant mesurée par des capteurs, généralement placés en amont de la contraction ;

- par un gaz sous pression, généralement de l'azote. C'est alors la pression qui est imposée, le débit pouvant quant à lui être déterminé par pesée et chronométrage.

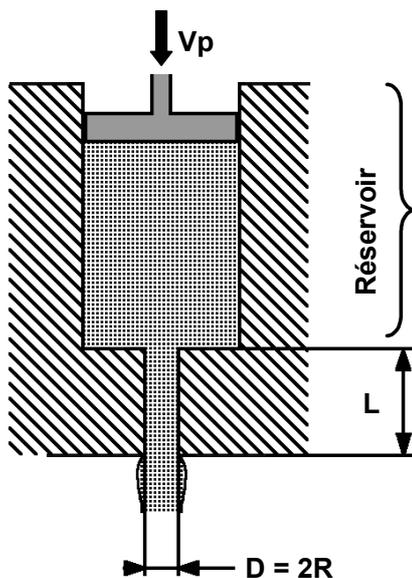


Figure 6. Schéma d'un rhéomètre capillaire.

Les valeurs de pression et de débit, imposées ou mesurées, permettent de déterminer le gradient de cisaillement et la viscosité du fluide; les différences de contraintes normales ne sont pas accessibles, bien que l'on puisse les évaluer par des relations empiriques [5, 6].

Considérant l'écoulement d'un fluide incompressible, faisant l'hypothèse d'un écoulement laminaire, stationnaire, établi et isotherme, considérant un champ de vitesse unidirectionnel ( $v_r = v_\theta = 0$ ) avec adhésion du fluide à la paroi, l'intégration des équations de Stokes en coordonnées cylindriques permettent de déterminer la contrainte de cisaillement à la paroi. On montre que :

$$\tau(r) = \frac{r}{2} \frac{\Delta P_c}{L} \quad (7)$$

et, à la paroi ( $r = R$ ) :

$$\tau_w = \frac{R}{2} \frac{\Delta P_c}{L} \quad (8)$$

$\Delta P_c$  étant la perte de charge dans la filière capillaire, différente de la perte de charge mesurée  $\Delta P_m$ , en amont de la filière. On définit ainsi la contrainte de cisaillement apparente:

$$\tau_{app}(r) = \frac{r}{2} \frac{\Delta P_m}{L} \quad (9)$$

et, à la paroi ( $r = R$ ) :

$$\tau_{appw} = \frac{R}{2} \frac{\Delta P_m}{L} \quad (10)$$

$\Delta P_m$  est donc la perte de charge totale mesurée dans le rhéomètre capillaire, pendant les essais. Elle résulte de la somme des pertes de charges dans le réservoir, d'une perte de charge due aux effets d'entrée du fluide dans la filière, d'une perte de charge due aux effets de sortie et de la perte de charge  $\Delta P_c$  due au cisaillement dans la filière (Fig. 7). C'est cette dernière qui est directement liée à la contrainte de cisaillement à la paroi, notée  $\tau_w$  ci dessus. Il faut donc être en mesure de la déterminer.

La correction de Couette-Bagley permet d'avoir accès à  $\Delta P_c$ . La perte de charge totale dans un rhéomètre capillaire résulte donc de la somme de :

- la perte de charge dans le réservoir. En général, dans un rhéomètre capillaire, la mesure de pression  $\Delta P_m$  étant réalisée le plus près possible de la zone d'entrée, elle ne prend pas en compte la valeur de la perte de charge dans le réservoir.

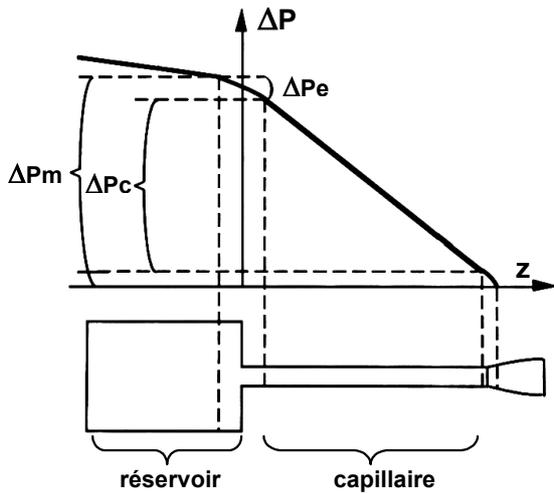


Figure 7. Analyse des pertes de charges en rhéométrie capillaire.

- la perte de charge dans la zone d'entrée, relative au passage du fluide du réservoir dans la filière,  $\Delta P_{en}$

- la perte de charge dans la zone de sortie,  $\Delta P_{sor}$ , en général faible devant  $\Delta P_{en}$ . On posera  $\Delta P_e = \Delta P_{en} + \Delta P_{sor}$

- la perte de charge due au cisaillement dans la filière capillaire  $\Delta P_c$ .

On en déduit :

$$\Delta P_m = \Delta P_e + \Delta P_c \tag{11}$$

Pour avoir accès au terme d'entrée, la méthode la plus utilisée est donc celle développée par Couette-Bagley. Elle nécessite l'utilisation de plusieurs filières capillaires, au moins trois, de même diamètre  $R$  et de différentes longueurs  $L_i$ .

En représentant les variations de  $\Delta P_m$  en fonction de  $L/R$  à débit donné, et en extrapolant la courbe obtenue à  $L/R$  nul, il est possible d'évaluer la perte de charge pour une filière de "longueur nulle" (Fig. 8). Cette perte de charge est a priori représentative de la perte de charge due à la contraction d'une part, à la zone de sortie d'autre part, soit d'après les définitions ci-dessus à  $\Delta P_e$ . Il apparaît donc possible de déterminer la perte de charge relative au cisaillement dans la filière  $\Delta P_c$  en calculant la différence entre la perte de charge mesurée expérimentalement et la pression  $\Delta P_e$  évaluée par la méthode de Couette-Bagley, pour une valeur donnée de débit. Cette perte de charge  $\Delta P_c$  donne accès directement à la valeur de la contrainte de cisaillement réel  $\tau_w$ .

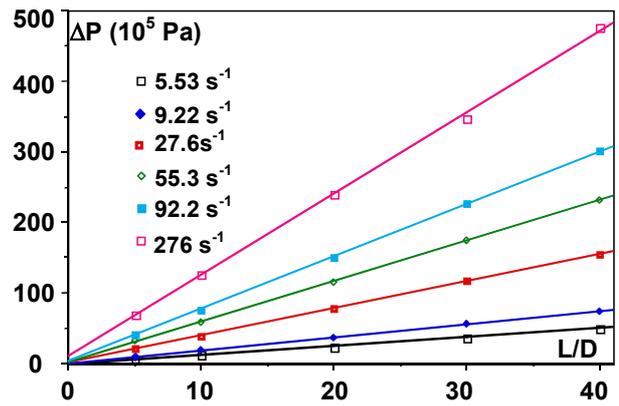


Figure 8. Diagramme de Couette-Bagley pour l'écoulement d'un polyéthylène à 190°C dans divers capillaires axisymétriques.

En rhéométrie capillaire, les mesures de débit et les caractéristiques géométriques des filières donnent accès au gradient de cisaillement apparent à la paroi, défini par :

$$\dot{\gamma}_{aw} = \frac{4 Q}{\pi R^3} \tag{12}$$

Alors, la conservation du débit dans le capillaire permet de déterminer le gradient de cisaillement réel à la paroi :

$$\dot{\gamma}_w = \frac{1}{4} \dot{\gamma}_{aw} \left[ 3 + \frac{d \ln Q}{d \ln \tau_w} \right] = \frac{1}{4} \dot{\gamma}_{aw} \left[ 3 + \frac{d \ln Q}{d \ln \Delta P_c} \right] \tag{13}$$

Notons que, pour un fluide newtonien,  $\dot{\gamma}_w = \dot{\gamma}_{aw}$ . Pour calculer ce gradient dans le cas d'un fluide non-newtonien, il faut donc représenter l'évolution de  $\Delta P_c$  (déterminée par application de la correction de Couette Bagley aux mesures de pressions) en fonction du débit  $Q$ . La pente locale de cette courbe permettra de déterminer la valeur de :

$$n = \frac{d \ln \Delta P_c}{d \ln Q} \tag{14}$$

Ce calcul porte le nom de correction de Rabinowitsh-Mooney ; il donne accès au gradient de cisaillement réel à la paroi  $\dot{\gamma}_w$ .

Connaissant la contrainte de cisaillement et le gradient de cisaillement à la paroi, on peut donc calculer la valeur de la viscosité de cisaillement :

$$\eta = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_w} = \frac{\pi R^4 \Delta P_c}{2QL} \dot{\gamma}_{aw} \left[ \frac{n}{3n+1} \right] \tag{15}$$

Cette relation montre que la viscosité peut être calculée à partir des valeurs mesurées du débit et de

la pression, à condition que l'on puisse appliquer deux corrections sur ces mesures :

- la correction de Couette-Bagley pour évaluer  $\Delta P_c$ . On peut alors tracer les courbes de variation de  $\Delta P_c$  en fonction du débit  $Q$ .

- on peut alors appliquer la correction de Rabinowitch-Mooney, qui permet de déterminer la valeur de la dérivée  $n$ . Il faut pour cela que suffisamment de mesures de débit et de pression aient été réalisées pour pouvoir déterminer  $n$  avec précision.

Du fait de ces corrections, la rhéométrie capillaire peut paraître fastidieuse. La plupart des rhéomètres actuels sont cependant pilotés par ordinateur et ces corrections peuvent se faire automatiquement.

Cette rhéométrie présente en plus de nombreux avantages. Sans être exhaustif, notons qu'elle permet d'atteindre des gradients de cisaillement bien plus élevés que ce qu'il est possible de faire avec les rhéomètres rotatifs. De plus, les problèmes d'évaporation ne se posent pas.

Par contre, là encore, les sources d'erreur potentielles sont nombreuses :

- correction des effets d'entrée approximative,
- écoulement non homogène,
- compressibilité,
- dissipation visqueuse, du fait des vitesses élevées qui peuvent être atteintes,
- dépendance de la viscosité avec la pression, du fait des pressions élevées qui peuvent être atteintes.

Mais surtout, deux phénomènes instables vont limiter l'étendue des gradients de cisaillement accessibles : la rupture d'extrudat et le déclenchement d'un glissement aux parois, en particulier pour les fluides de viscosité élevée, polymères fondus ou suspensions concentrées par exemple [7].

## 2.4 Influence du glissement lors des mesures de rhéométrie

Lors des mesures rhéométriques, le déclenchement d'un glissement signifie qu'il y a perte de contact entre l'échantillon et les parois des outillages. Or, la condition d'adhésion est une condition sine qua non pour l'interprétation mathématique classique des essais rhéométriques. En d'autres termes, en présence d'un glissement, les données brutes fournies par un rhéomètre automatisé tels que ceux qui sont couramment utilisés ne fournissent plus une mesure absolue, caractéristique du matériau : la

mesure devient dépendante des conditions d'étude. Au sein de l'échantillon, l'écoulement n'est plus contrôlé et l'état de cisaillement devient inconnu.

Le phénomène de glissement peut se manifester dans des situations très diverses et pour tout type de matériau : polymères de grande masse molaire, suspensions, gels, crèmes cosmétiques... On peut l'observer, en rhéométrie rotative, dès les faibles gradients de cisaillement ; il se produit également en rhéométrie capillaire, pour des régimes d'écoulement élevés, voire au sein de l'échantillon. De façon générale, sa présence est détectée par une baisse de la quantité mesurée, la viscosité par exemple.

### 2.4.1 Un exemple de glissement à faible régime

La Figure 9 montre l'évolution de la contrainte à la paroi pour un fluide viscoplastique, présentant un seuil à faible gradient de cisaillement et un comportement rhéofluidifiant à gradient de cisaillement élevé. Les résultats ont été obtenus en régime de cisaillement simple, dans un rhéomètre à vitesse contrôlée, avec des géométries cône/plan. Les géométries utilisées sont en acier inoxydable ; l'une d'entre elle a subi un traitement de surface augmentant notablement sa rugosité, de façon à accentuer le frottement à l'interface entre le fluide en écoulement et la paroi de l'outillage.

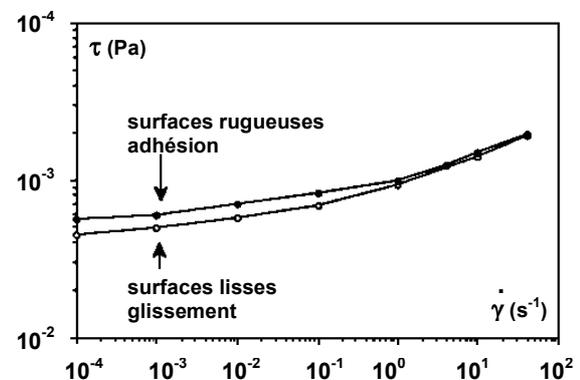


Figure 9. Mise en évidence du glissement d'un fluide à seuil. Rhéométrie rotative à vitesse imposée en géométrie cône-plan (d'après R. Mas, "Rhéologie des graisses lubrifiantes et des adhésifs", Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, Laboratoire de Rhéologie, Grenoble, novembre 1993).

Les résultats représentés en Figure 9 montrent que l'effet de l'état de surface de la paroi est particulièrement crucial à faible régime. En effet, à gradient de cisaillement donné, la contrainte est plus faible pour l'écoulement se produisant le long des parois non traitées que pour l'écoulement le long des parois rugueuses. Cet écart est attribué à la présence

d'un glissement du fluide en écoulement dans la géométrie non traitée. Les conséquences de ce glissement sont importantes puisque, dans ce cas précis, il conduit à une valeur erronée de la valeur du seuil.

Pour ce type de fluide (graisse, crème cosmétique, yaourt, mayonnaise...), on constate par ailleurs que, pour des régimes d'écoulement suffisamment élevés, les courbes obtenues ne dépendent pas de l'état de surfaces des géométries : l'effet du glissement est particulièrement important à faible régime.

#### 2.4.2 Un exemple de glissement à régime élevé

Considérons maintenant l'écoulement d'un polymère fondu, un polyéthylène, dans un rhéomètre capillaire. La Figure 10 montre les courbes d'écoulements, représentant l'évolution de la contrainte à la paroi en fonction du gradient de cisaillement, pour l'écoulement de ce fluide dans des filières capillaires axisymétriques de divers diamètres. Les résultats obtenus montrent que, à faible régime d'écoulement, les courbes sont indépendantes de la géométrie des filières : elles sont représentatives du comportement du matériau. Par contre, au delà d'un régime d'écoulement critique, ces courbes divergent : à gradient de cisaillement donné, la contrainte est d'autant plus importante que le diamètre de la filière est faible.

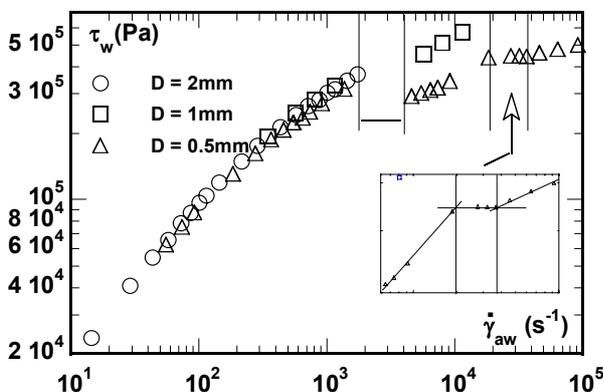


Figure 10. Courbes d'écoulement d'un polyéthylène haute densité à 185°C dans des filières axisymétriques en rhéométrie capillaire. Lorsque les résultats dépendent du diamètre de la filière, il y a glissement à la paroi (d'après S. Nigen, "Instabilités en extrusion de polymères fondus", Thèse de l'Université Joseph Fourier, Laboratoire de Rhéologie, Grenoble, janvier 2000).

C'est de cette façon que l'on identifie le plus couramment le déclenchement d'un glissement en rhéométrie capillaire. Là encore, les conséquences de ce phénomène en terme de caractérisation du fluide sont importantes puisqu'il n'est plus possible

de déterminer une valeur unique et caractéristique du fluide, pour la viscosité de cisaillement.

#### 2.4.3 Glissement dans le volume de l'échantillon

Pour un fluide donné, le glissement peut se manifester sur différentes parois, suivant le type de sollicitation imposée.

Ainsi, en Figure 11, sont reportés des essais réalisés en géométrie plans parallèles sur un échantillon de tofu. Le plan supérieur est mobile, piloté en sollicitation dynamique, le plan inférieur est fixe. Considérons, dans un premier temps, une configuration d'écoulement pour laquelle le plan inférieur fixe est lisse, le plan supérieur mobile pouvant être à paroi lisse ou rugueuse, le test étant dans ce dernier cas mené dans des conditions assurant l'adhérence du matériau à la paroi mobile.

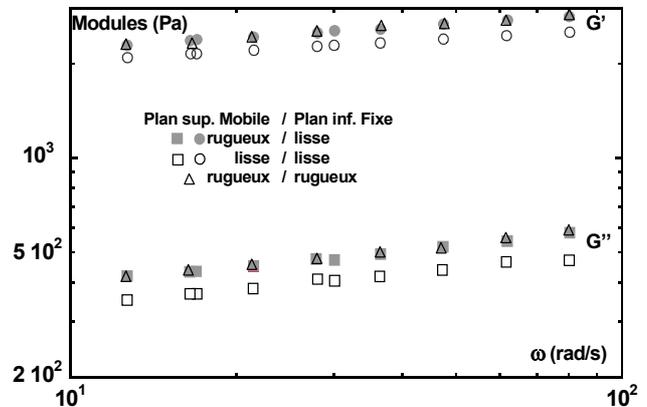


Figure 11. Cisaillement de tofu à 25°C entre deux plans parallèles en petites déformations

La Figure 11 montre clairement que les résultats obtenus diffèrent selon que cette condition est assurée ou pas : les courbes caractéristiques des essais réalisés avec la paroi mobile rugueuse (ronds ou carrés pleins) sont au-dessus des courbes obtenues lorsque les géométries sont toutes deux caractérisées par une surface lisse (ronds ou carrés évidés).

Si l'on considère maintenant les essais réalisés avec une partie mobile à paroi rugueuse, assurant donc l'adhérence du matériau, on constate que les résultats ne dépendent pas de l'état de surface, lisse ou rugueux, de la paroi fixe : les courbes représentées par les ronds ou carrés pleins se superposent à celles représentées par les triangles. En fait, dans cet essai, la déformation du fluide est limitée (à 0,5 %) et le glissement ne se manifeste que sur la paroi mobile du rhéomètre plan-plan.

Par contre, lorsque ce même fluide est testé en rotation simple, l'adhérence à la paroi supérieure entraînant la déformation n'est plus suffisante pour

assurer l'écoulement sans glissement de l'échantillon dans l'entrefer. La Figure 12 montre en effet que, la partie mobile étant traitée de manière à assurer l'adhérence du matériau, les mesures dépendent de l'état de rugosité de la partie statique. Il apparaît donc que le glissement peut aussi se manifester au niveau de la paroi statique, la déformation imposée au fluide pouvant devenir excessive.

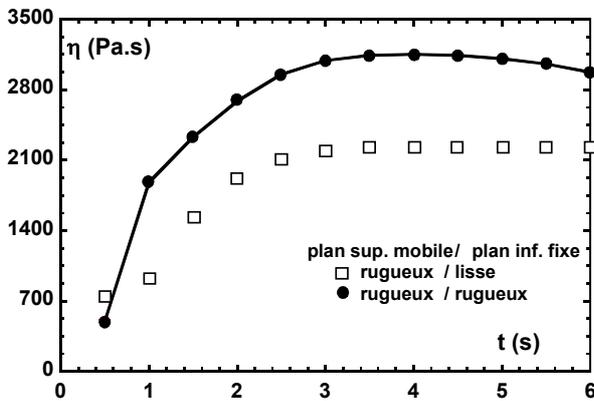


Figure 12. Cisaillement de tofu à 25°C entre deux plans parallèles en grande déformation.

### 3. Causes potentielles : différentes natures du glissement

Comme nous venons de l'illustrer, la présence de glissement est liée à la nature du fluide, mais aussi à la nature et à la rugosité des surfaces. De façon synthétique, c'est un phénomène associé à un couple fluide/configuration d'écoulement. Il se manifeste toujours par une valeur inférieure de la quantité mesurée et se produit à une interface.

Il intervient pour différents types de fluides : polymères fondus, suspensions, émulsions, produits rigides, tissus vivants et solutions de polymères. Il peut donc se manifester de diverses façons, à différents régimes, selon les propriétés intrinsèques du matériau : viscoélasticité, seuil et thixotropie en particulier.

Enfin, les mécanismes physiques mis en jeu sont différents dans chaque cas et l'on rencontre expérimentalement différents types de glissement.

#### 3.1 Glissement dû à une séparation de phase, une déplétion ou une migration

Ce type de glissement concerne les matériaux les plus divers : multiphasiques, polymères fondus additivés ou encore suspensions concentrées. Une revue des causes, des effets et des solutions pouvant être proposées pour comprendre, éliminer et/ou

corriger ce type de glissement est proposée dans les travaux de Barnes [8].

Le sens de la migration va dépendre de la taille relative des particules/additifs par rapport à celle de la matrice. Ainsi, lorsque les charges sont de taille importante, un polymère chargé de particules de noir de carbone ou une suspension de billes de verre, par exemple, il existe un gradient de concentration entre la dispersion des particules dans la suspension au voisinage des parois des outillages d'une part et la suspension dans le volume de l'écoulement d'autre part. De plus, pendant l'écoulement rhéométrique, le cisaillement va provoquer une migration des particules des parois vers le volume de l'échantillon, accentuant encore le gradient de concentration entre ces deux zones. Ainsi, en écoulement capillaire, le cisaillement est maximal aux parois et nul au centre. Les entités "difficilement cisillables" vont donc se concentrer au centre. C'est le cas des charges solides ou tout simplement des "grosses" molécules [9].

L'effet du cisaillement sera effectif également sur les additifs dans les polymères fondus, ou encore dans les solutions de polymères, certains gels, dans les mécanismes de séparation de phase et de déplétion. La "migration" induite par l'écoulement sera par ailleurs d'autant plus importante que le cisaillement est important et que le capillaire est fin ou l'entrefer faible.

A l'extrême, le résultat de cette migration est l'existence d'une couche limite au contact des outillages, dont la composition est différente de la composition en volume. Elle est caractérisée par une viscosité plus faible et va agir comme une couche lubrifiante. Le cisaillement se produit alors dans cette couche limite. Le reste de l'échantillon, n'étant quasiment plus cisillé, est en glissement sur cette couche limite.

#### 3.2. Glissement sur des parois interagissant faiblement avec le fluide

Les interactions entre le fluide et la surface sont faibles, du fait par exemple de parois de faible rugosité, ou encore ayant subi un traitement. Typiquement, c'est le cas si l'on considère une filière greffée d'éléments fluorés [10] ou encore recouverte d'un revêtement téflonné [11, 12].

La Figure 13, par exemple, montre l'évolution de la pression en fonction du débit pour l'écoulement d'un polyéthylène dans une filière en acier et dans une filière en verre de même géométrie. Pour les faibles régimes d'écoulement, sous une contrainte d'écoulement donnée, les débits sont plus importants

dans la filière en verre. Cette augmentation traduit l'effet combiné de la rugosité et du matériau de paroi et peut s'expliquer par le déclenchement d'un glissement dans la filière en verre, y compris à faibles régimes. Pour les régimes plus élevés, l'effet de paroi n'est plus perceptible. Le glissement est alors indépendant de la nature de la surface de la filière : l'écoulement est contrôlé par les effets de volume, on est en présence du glissement dit macroscopique. Dans l'écoulement considéré ici, le glissement se manifeste donc dès les faibles régimes. Il reste cependant détectable par des techniques de mesures "macroscopiques" : suivi de particules, mesure du cisaillement en rhéométrie rotative ou capillaire, comme c'est le cas dans l'exemple traité en Figure 13.

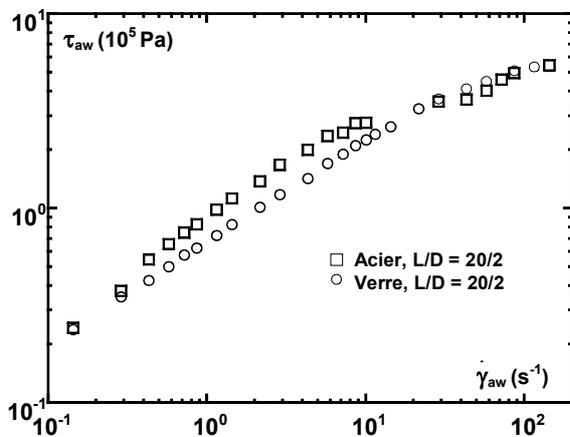


Figure 13. Glissement d'un polyéthylène le long de la paroi d'une filière en verre à faible régime d'écoulement. Lorsque l'écoulement se produit dans une filière acier, le fluide adhère à la paroi aux faibles régimes d'écoulement.

On peut rapprocher les observations ci-dessus des travaux sur la modélisation moléculaire du glissement des chaînes enchevêtrées sur des surfaces idéales, développée par de Gennes et ses collaborateurs [13]. Dans leurs expériences, les mesures de vitesses les plus faibles ne sont cependant pas accessibles par les techniques citées ci-dessus. Elles nécessitent l'utilisation de techniques de champ proche [14], dont la description dépasse le cadre de notre propos.

Gardons cependant en mémoire que les surfaces idéales, sans interaction aucune avec le fluide en écoulement, et donc avec adsorption nulle des chaînes polymères aux parois, ne sont pas monnaie courante dans les expériences de rhéométrie. Interpréter les expériences macroscopiques en fonction des modèles moléculaires reste donc un exercice délicat : outre que les vitesses les plus faibles ne sont pas accessibles par les techniques de mesure macroscopiques, on peut aussi observer

expérimentalement des régimes qui ne sont pas décrits par la théorie, celle-ci ne tenant pas compte d'un certains nombres de caractéristiques, les effets de volume par exemple.

### 3.3 Glissement dans le cas d'interactions fortes entre les parois et le fluide

Il peut s'observer pour des polymères enchevêtrés en écoulement dans un rhéomètre capillaire à haut régime dans des filières en acier par exemple, n'ayant subi aucun traitement particulier. Il se déclenche lorsqu'une contrainte critique est dépassée. Il est accompagné d'un saut de débit et d'une hystérésis lorsque l'écoulement se produit à pression contrôlée. Il peut, à son déclenchement, être associé à la présence d'oscillations de pression en écoulement à débit contrôlé (Figure 14).

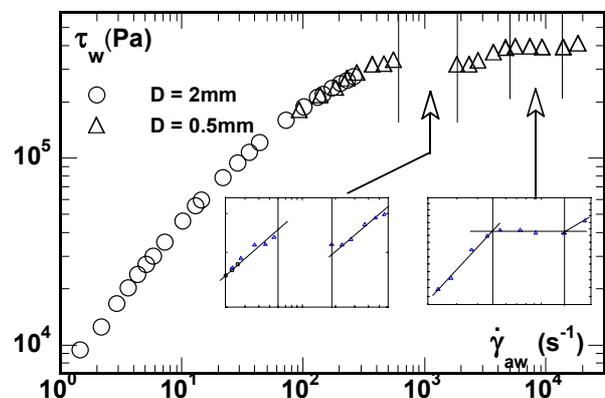


Figure 14. Courbes d'écoulement d'un polyéthylène basse densité linéaire à 190°C dans des filières axisymétriques en rhéométrie capillaire. Le glissement se manifeste à haut régime par un saut de débit et une hystérésis (d'après S. Nigen, "Instabilités en extrusion de polymères fondus", Thèse de l'Université Joseph Fourier, Laboratoire de Rhéologie, Grenoble, janvier 2000).

Un mécanisme, évoqué pour expliquer ce type de glissement dans les polymères fondus enchevêtrés, est basé sur le désenchevêtrement entre chaînes polymères adsorbées aux parois et chaînes polymères en écoulement. Ce mécanisme, s'inspirant des travaux de de Gennes [15], se déroulerait en trois temps : dans une première phase, les chaînes adsorbées aux parois sont étirées du fait de l'écoulement. La deuxième phase correspond au désenchevêtrement proprement dit, entre chaînes adsorbées aux parois et chaînes en écoulement dans le volume de l'échantillon. Enfin, la troisième phase correspond au désenchevêtrement total et au glissement. Ce même mécanisme permet d'expliquer le glissement sur des surfaces "idéales" évoqué dans le paragraphe précédent, comme résultant de l'absence quasi-totale d'adsorption des chaînes aux

parois, du fait des interactions faibles entre fluide et parois "idéales".

Un autre mécanisme, basé sur les travaux expérimentaux de l'équipe de Barquins [16] et développé plus tard par Leonov [17], permet d'expliquer le glissement macroscopique en terme de désorption des chaînes. Il se produirait là encore en trois temps : étirement de la chaîne adsorbée, désorption de l'extrémité, relaxation suivie d'une nouvelle adsorption de l'extrémité. Ce mécanisme présente l'intérêt par rapport au précédent de pouvoir rendre compte du glissement aux parois pour des polymères pour lesquels le désenchevêtrement est bloqué, et pour lesquels le premier mécanisme ne peut donc pas s'appliquer.

#### 4. Eviter et/ou détecter le glissement

##### 4.1 Eviter le glissement

Comme nous l'avons vu, les analyses mathématiques simples associées aux essais rhéométriques ne sont plus valables en cas de glissement. Lorsque l'on opère dans des conditions pour lesquelles ce phénomène est susceptible de se manifester, il existe des techniques pour assurer, à titre préventif, l'adhérence entre le fluide et les parois des filières.

##### 4.1.1. Evaluer la qualité du contact entre le fluide et les outils de rhéométrie

En géométrie plan-plan, il est possible de contrôler le contact entre le plan mobile et l'échantillon en asservissant l'évolution de l'entrefer à la mesure de la contrainte normale.

En effet, lorsque l'échantillon est mis en place et après relaxation, la force normale mesurée est nulle. Si, lors de l'essai, le contact entre le fluide et l'outillage n'est plus assuré, la force normale diminue : un retour à zéro peut être obtenu en diminuant légèrement l'entrefer. Ceci est particulièrement utile lorsque l'on travaille en rampe en température.

##### 4.1.2. Rendre les parois rugueuses

Une façon pratique de s'affranchir du glissement est d'utiliser des parois rugueuses. C'est une méthode bien connue et largement utilisée dans l'industrie des élastomères. Pour cela, les outillages des rhéomètres peuvent être recouverts d'un support de rugosité contrôlée, papier de verre typiquement. Ce traitement de surface fournit un profil de rugosité contrôlé qui peut être ajusté, selon les matériaux à caractériser. Typiquement, on utilise un papier dont la rugosité est au minimum du double de la plus

grande dimension des particules soumises au cisaillement, l'ordre de grandeur étant de 200  $\mu\text{m}$ . Avec ces surfaces, la rugosité peut devenir supérieure à l'échelle de longueur caractéristique du matériau à caractériser, et le glissement s'en trouve éliminé. Notons cependant qu'une rugosité excessive peut engendrer le développement d'écoulements secondaires, dommageables pour les mesures rhéométriques.

Cette méthode, simple à mettre en œuvre sur les outillages "accessibles" utilisés en rhéométrie rotative (plan-plan et cône-plan en particulier), peut également être mise en œuvre en rhéométrie capillaire. Nous en verrons une illustration au paragraphe 5.

##### 4.1.3. "Encoller" le matériau sur les parois lisses

Cette technique peut s'appliquer au sens propre avec utilisation d'une colle forte. Il faut alors s'assurer que la nature chimique de celle-ci n'entraînera aucune dégradation du matériau. Cette technique est utilisée entre autres pour l'étude des tissus biologiques [18].

On peut aussi mettre à profit les propriétés adhésives du matériau à caractériser, à des températures bien choisies. Ainsi, pour fixer entre deux plans un échantillon bitumineux que l'on veut étudier à une température à laquelle il n'est pas "collant", on le chauffe au préalable et on fixe l'entrefer de travail sur le bitume chaud.

##### 4.2 Détecter un glissement

En cas de doute, il convient de statuer sur la condition d'adhérence à la paroi pour valider ou non les mesures faites.

Le glissement est par essence difficile à identifier : c'est un phénomène instable, qui peut être instationnaire et qui met en jeu toute la complexité de la physico-chimie des phénomènes d'adhésion et d'adsorption aux interfaces fluides/parois. Il peut varier en intensité, apparaître dès le démarrage de l'écoulement ou ne se manifester qu'à partir d'une certaine contrainte (au-delà du seuil par exemple). Il peut dépendre également des conditions de mise en place de l'échantillon, pour les fluides thixotropes en particulier.

Il existe cependant des méthodes simples, permettant de mettre en évidence la présence d'un glissement lors des écoulements viscosimétriques, et qui concernent une grande majorité des couples fluides/parois. Sans être exhaustif, on peut citer les trois méthodes les plus utilisées, parce que les plus

simples, les plus pertinentes et sans doute les plus efficaces.

#### 4.2.1. Modifier les dimensions des outillages

Le glissement dépendant de la géométrie, pour le mettre en évidence il est donc possible, pour un matériau donné, de réaliser des expériences de rhéométrie utilisant des outillages de dimensions diverses : à géométrie donnée, modifier les dimensions produira des résultats différents.

Cela peut être des géométries cône-plan caractérisées par des angles différents, des plans parallèles avec des entrefers différents. Couramment, cela peut être aussi des filières capillaires axisymétriques de divers diamètres.

Dans ces conditions, si l'écoulement se produit sans glissement, les courbes d'écoulement ne varient pas avec les dimensions des géométries utilisées et sont donc représentatives du comportement du matériau. Si, par contre, l'évolution de la grandeur mesurée (contrainte, viscosité...) en fonction de la sollicitation (gradient de cisaillement, fréquence...) dépend des dimensions des outillages, cela traduit le déclenchement d'un glissement aux parois (Figure 10).

#### 4.2.2 Technique du marquage

Une méthode simple pour détecter le déclenchement d'un glissement, en rhéométrie rotative, consiste à marquer la surface libre de l'échantillon et à observer la déformation de cette marque (Figure 15). Cette méthode nécessite de tracer une ou plusieurs lignes verticales sur la surface de l'échantillon et des outillages, au moyen d'un marqueur coloré. On peut alors observer la déformation de ces lignes pendant le test de rhéométrie. Une mesure sans glissement aux parois est une mesure pour laquelle les marquages entre échantillon et outillages restent continus (Fig. 15a). Le glissement est quant à lui caractérisé par une discontinuité du marquage à l'interface fluide/paroi (Fig. 15b).

Cette technique peut être étendue, en injectant un marquage à l'intérieur de l'échantillon, et non plus simplement sur sa surface libre, et en utilisant des outillages transparents. On peut alors montrer que le glissement n'est pas confiné à la périphérie de l'écoulement, et le localiser précisément dans tout le volume fluide en écoulement. Notons cependant que cette technique nécessite de pouvoir physiquement générer ces lignes et ensuite visualiser leur évolution dans le temps. Cela n'est possible que dans certaines conditions : par exemple, si l'échantillon est dans un four, il faut que celui-ci ait une fenêtre transparente.

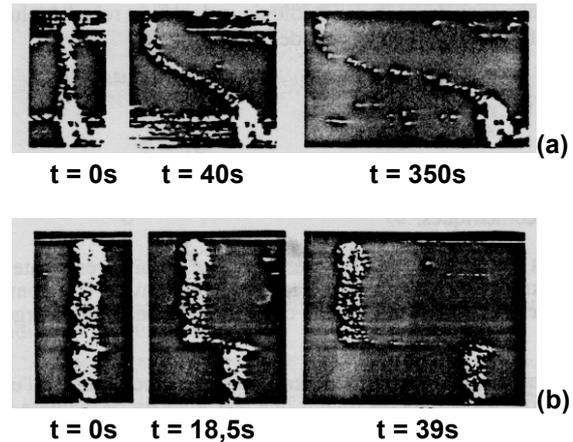


Figure 15. Marquage de la surface libre en rhéométrie rotative. (a) Surface rugueuse (rugosité = 250  $\mu\text{m}$ ), l'index est étiré pendant la rotation de la surface mobile ; le fluide adhère aux parois. (b) Surface lisse (rugosité < 0,4  $\mu\text{m}$ ), l'index n'est pas déformé pendant la rotation indiquant que le fluide glisse au voisinage de la paroi mobile (publié avec autorisation d'après [4] Magnin, A.; Piau, J.-M.; "Cone-and-plate rheometry of yield stress fluids. Study of an aqueous gel," *J. Non-Newt. Fluid Mech.* 36, 85-108, 1990).

Le marquage peut également être utilisé en rhéométrie capillaire. Il est alors moins immédiat à mettre en œuvre. Pour un écoulement à pression contrôlée, nous avons visualisé l'écoulement d'un polymère fondu enchevêtré, au voisinage de la paroi d'un capillaire transparent, en suivant la trace de particules injectées dans cette zone. Pour cela, un réservoir est usiné perpendiculairement à la filière capillaire. Il est rempli du fluide à tester, fortement chargé. Pendant l'écoulement, une petite quantité de ce fluide chargé est injectée dans le capillaire par l'intermédiaire du déplacement d'un piston. On peut voir en Figure 16 que l'index fluide injecté dans l'écoulement se déplace très nettement au voisinage de la paroi.

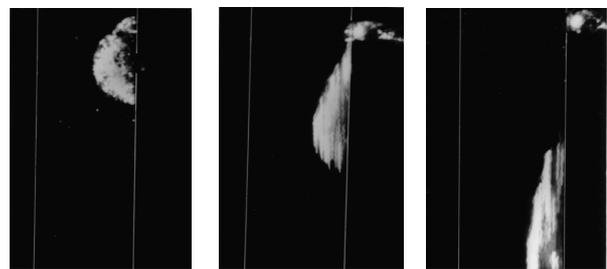


Figure 16. Marquage de l'écoulement en rhéométrie capillaire lors de l'écoulement d'un PDMS. L'index fluide injecté dans l'écoulement se déplace nettement au voisinage de la paroi, indiquant le déclenchement d'un glissement dans cette zone (publié avec autorisation d'après El Kissi, N.; Piau, J.-M.; "The different capillary flow regimes of entangled polydimethylsioxane polymers: macroscopic slip at the wall, hysteresis and cork flow", *J. Non-Newt. Fluid Mech.* 37, 55-94, 1990).

Pour le régime considéré ici, cela traduit de façon claire l'existence d'une vitesse non nulle, et donc d'un glissement, dans cette zone.

#### 4.2.3 Les courbes d'écoulement : changement de pente

Le déclenchement du glissement traduit une modification du comportement à l'interface fluide/paroi. Ce changement, s'il met en jeu des niveaux d'énergie suffisamment importants, présente alors une signature sur les courbes d'écoulements représentant l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de cisaillement. Cette signature se traduit le plus souvent par un changement de pente de la courbe d'écoulement, représentée en graphique bi-logarithmique. Notons cependant que le changement de pente peut être difficile à différencier de la modification progressive de la pente, due par exemple aux propriétés de rhéofluidification. Ainsi, pour être attribuée sans ambiguïté au déclenchement d'un glissement, cette modification de pente doit être croisée avec une autre donnée, indépendante des mesures rhéométriques proprement dites, telle que la visualisations de la surface libre de l'échantillon en rhéométrie rotative ou d'un extrudat en sortie de filière en rhéométrie capillaire, par exemple.

S'il s'agit d'un glissement à fort régime, comme pour les polymères fondus fortement enchevêtrés en écoulement dans un rhéomètre capillaire, le glissement se manifeste de deux façons différentes selon le type d'installation considéré (cf. Fig. 14) : il peut s'accompagner d'un saut de débit et d'une hystérésis lorsque l'écoulement a lieu à pression contrôlée ; il se manifeste par des oscillations de la pression instantanée lorsque c'est le débit moyen qui est imposé.

#### 4.3 Glissement et localisation de la déformation

Certains matériaux tels que les gels, les tissus biologiques et plus généralement un grand nombre de fluides à seuil et thixotropes, pour ne pas subir la déformation qu'on tente de leur imposer, vont pouvoir glisser sur les parois mobiles. Si l'on empêche ce glissement, suite à un encollage ou à l'utilisation de parois rugueuses, cela peut conduire à la fracturation du matériau : la déformation sera alors localisée et pourra entraîner un glissement dans le volume du matériau. Ce phénomène est bien sûr dommageable pour la caractérisation rhéométrique du matériau. On peut le mettre en évidence de différentes façons.

La Figure 17 montre deux résultats de caractérisation d'un tissu cérébral en rhéométrie plan/plan. Un taux de cisaillement constant est appliqué à l'échantillon placé entre les deux plans rugueux d'un rhéomètre rotatif ; l'évolution de la contrainte est mesurée en fonction du temps.

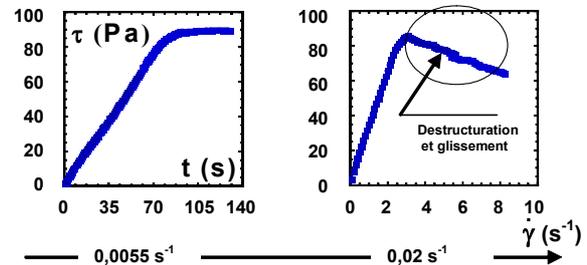


Figure 17. Cisaillement de tissus cérébraux entre deux plans parallèles recouverts de papier de verre. On constate la rupture de l'échantillon à grande déformation.

Sur la Figure 17a ( $\dot{\gamma} = 0,0055 \text{ s}^{-1}$ ), on voit qu'un plateau de contrainte est atteint : la mesure de viscosité peut donc être faite en régime permanent.

Sur la Figure 17b, obtenue dans des conditions de cisaillement plus important ( $\dot{\gamma} = 0,02 \text{ s}^{-1}$ ), on n'atteint pas de plateau ; au contraire, la contrainte mesurée passe par un maximum, puis décroît continûment. En effet, on a atteint la déformation maximale acceptable par l'échantillon. Celui-ci se fracture alors au voisinage de l'interface avec la paroi mobile. Si le matériau en contact avec la paroi est effectivement inséré dans le papier de verre, il va cependant frotter contre l'échantillon désolidarisé et entraîner sa déstructuration superficielle. Il est bien évident que, dans un tel cas, la mesure n'est pas réalisable et, de plus, l'échantillon doit être remplacé.

Une des diverses techniques qui peut être employée pour caractériser ce phénomène de localisation de la déformation est une technique de marquage dans le volume de l'échantillon [19]. En Figure 18, un exemple d'application de cette technique est montré sur des dispersions thixotropes d'argile de Laponite. Au cours d'un démarrage en gradient de vitesse, lorsque le maximum de contrainte est atteint, la ligne de marquage représentative du champ de déformation se sépare à mi-hauteur dans l'échantillon. Au cours de la chute de contrainte qui suit, la déformation se localise principalement dans une couche très fine qui sépare l'échantillon en deux. De part et d'autre de cette fine couche, le matériau est déformé uniquement de manière élastique. On observe un déplacement relatif de la partie inférieure

de l'échantillon entraînée par le plan en rotation, par rapport à la partie supérieure accrochée au cône supérieur fixe. Le champ de déformation n'est alors plus homogène, le niveau de contrainte mesuré n'est alors plus représentatif d'une propriété de volume de la dispersion.

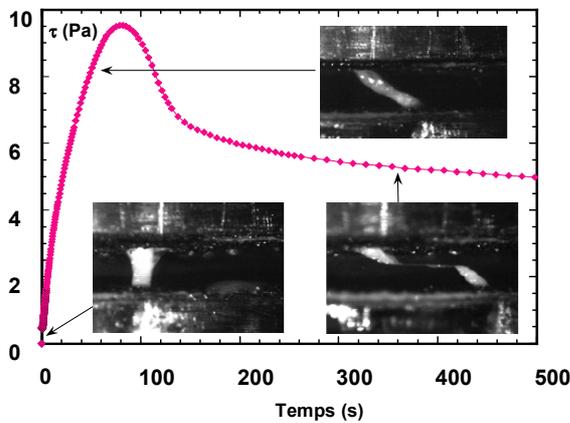


Figure 18. Réponse transitoire en contrainte au cours d'un démarrage en gradient de vitesse, et visualisation du champ de déformation dans le volume de l'échantillon d'une dispersion d'argile de Laponite à une fraction volumique de 0,48 %. Le cisaillement est localisé à mi-hauteur dans l'échantillon. A  $t = 0$  s, on a imposé un gradient de vitesse apparent de  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . A  $t = 80$  s, en dessous de la déformation critique, la déformation de l'échantillon est homogène. A  $t = 360$  s, le cisaillement est localisé dans une fine couche. De part et d'autre de la couche cisailée, l'échantillon est uniquement déformé de manière élastique.

La limite en "déformation acceptable" peut être un sujet d'étude en soi pour ces matériaux fragiles. Mais cela montre également, pour ces produits, les limites d'une caractérisation en cisaillement en régime permanent. Une caractérisation en rhéométrie oscillante, mettant en jeu des niveaux de déformations plus faibles, peut alors être pertinente en vue de caractériser le comportement du matériau en écoulement.

### 5. Quantifier le glissement et/ou corriger les mesures

Connaître la facilité qu'à un matériau à glisser sur une paroi particulière peut être un but en soi. Autrement, on peut également chercher à corriger les mesures pour savoir ce que l'on aurait eu "sans glissement".

#### 5.1 La méthode de Yoshimura-Prud'homme (1988)

Cette méthode est basée sur l'hypothèse d'une variation progressive des propriétés de volume du

fluide à l'approche des surfaces des outillages, traduisant l'existence d'une couche limite de faible viscosité au voisinage de ces surfaces.

Cette méthode est applicable en rhéométrie rotative, en géométrie cône-plan, plans parallèles ou cylindres coaxiaux. Elle suppose l'épaisseur de la couche limite négligeable et une vitesse de glissement dépendant uniquement de la contrainte de cisaillement.

En géométrie cône-plan, considérons deux outillages, caractérisés par un même rayon  $R$  et par des angles différents  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ . A contrainte de cisaillement  $\tau$  donnée, si  $\dot{\gamma}_1$  (respectivement  $\dot{\gamma}_2$ ) est le gradient de cisaillement obtenu avec le cône d'angle  $\alpha_1$  (respectivement  $\alpha_2$ ) et que ces deux valeurs sont différentes, cette différence est attribuée au déclenchement d'un glissement. La valeur du gradient de cisaillement à prendre en compte pour déterminer la viscosité caractérisant le fluide est donnée par la relation :

$$\dot{\gamma}(\tau) = \frac{\alpha_1 \dot{\gamma}_1(\tau) - \alpha_2 \dot{\gamma}_2(\tau)}{\alpha_1 - \alpha_2} \tag{16}$$

En géométrie plans parallèles, considérons deux jeux d'entrefer différents  $h_1$  et  $h_2$ . A contrainte de cisaillement  $\tau$  donnée, si  $\dot{\gamma}_1$  (respectivement  $\dot{\gamma}_2$ ) est le gradient de cisaillement obtenu avec la configuration dont l'entrefer est caractérisé par  $h_1$  (respectivement  $h_2$ ) et que ces deux valeurs sont différentes, cette différence est attribuée au déclenchement d'un glissement. La valeur du gradient de cisaillement à prendre en compte pour déterminer la viscosité caractérisant le fluide est donnée par la relation :

$$\dot{\gamma}(\tau) = \frac{h_1 \dot{\gamma}_1(\tau) - h_2 \dot{\gamma}_2(\tau)}{h_1 - h_2} \tag{17}$$

En géométrie cylindres coaxiaux, considérons deux outillages, l'un caractérisé par le rayon  $R_1$  du cylindre intérieur et le rayon  $R_{e1}$  du cylindre extérieur, l'autre caractérisé par le rayon  $R_2$  du cylindre intérieur et le rayon  $R_{e2}$  du cylindre extérieur. Si l'on choisit ces géométries de telle façon que :

$$\kappa = \frac{R_1}{R_{e1}} = \frac{R_2}{R_{e2}} \tag{18}$$

alors, la vitesse de glissement peut être déterminée par la relation suivante :

$$V_s = \frac{\kappa}{\kappa + 1} \frac{\Omega_1 - \Omega_2}{\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}} \quad (19)$$

qui permettra, comme dans le cas des configurations précédentes, de corriger les valeurs mesurées de gradient de vitesse et donc de déterminer la viscosité caractéristique du fluide testé.

Cette méthode est mise en œuvre pour l'écoulement d'un fluide à seuil de contraintes, dans diverses géométries cône-plan. Les résultats présentés en Figure 19 montrent que :

- les courbes d'écoulement en régime permanent, obtenues avec deux angles de cône différents, dans des géométries en acier lisse, ne se superposent pas. Les courbes dépendent des dimensions des outillages, du fait d'un glissement du fluide sur les parois en acier.

- la courbe d'écoulement sans glissement est obtenue en utilisant une géométrie cône-plan à surfaces rugueuses. A contrainte donnée, le gradient de vitesse résultant  $\dot{\gamma}$  est plus faible que dans les géométries lisses en acier.

- la courbe d'écoulement obtenue par application de la correction de Yoshimura-Prud'homme en géométrie cône-plan représente correctement l'écoulement sans glissement à gradient élevé. Pour les faibles gradients, cette correction n'est pas très adaptée : dans la formule, le numérateur devient négatif, conduisant à une valeur négative du gradient de cisaillement, valeur n'ayant donc aucune représentativité.

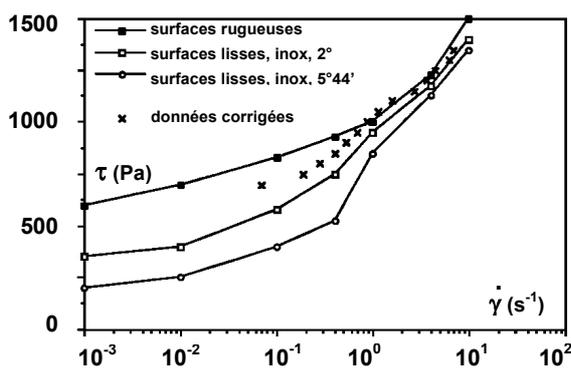


Figure 19. Ecoulement d'un fluide à seuil en rhéométrie rotative en géométrie cône-plan de différents angles et différents états de surface. Correction du glissement d'après Yoshimura-Prud'Homme et comparaison avec les résultats obtenus en surface rugueuse (d'après R. Mas, "Rhéologie des graisses lubrifiantes et des adhésifs", Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, Laboratoire de Rhéologie, Grenoble, novembre 1993).

Comme en non-glissement, les courbes obtenues pour l'écoulement dans les géométries en acier lisse montrent que la contrainte semble tendre vers un seuil apparent aux faibles gradients de cisaillement. Ce seuil apparent est fonction des caractéristiques géométriques. On peut supposer que ce seuil apparent pour l'écoulement avec glissement est directement lié à la valeur réelle du seuil d'écoulement en volume de ce fluide. La correction de Yoshimura-Prud'homme permet de déterminer la vitesse de glissement d'une part, le cisaillement en volume d'autre part [8]. Comme indiqué ci-dessus, sa pertinence dépend du rapport entre zone de déformation localisée et zone de déformation de volume. Cette méthode donnerait des résultats représentatifs de l'écoulement sans glissement lorsque ce rapport serait faible, inférieur à l'unité, c'est-à-dire à gradients de cisaillements suffisamment élevés. Elle serait moins performante aux faibles gradients de cisaillements, pour lesquels la déformation serait essentiellement localisée au voisinage des parois. Notons que ces champs de déformation ont été visualisés par marquage des surfaces libres de l'échantillon et des outils par divers auteurs [4, 20]. Notons enfin que les performances de la méthode de Yoshimura-Prud'homme pour corriger le glissement des fluides à seuil sont soulignées dans un article de revue sur les systèmes multiphasiques [8].

## 5.2 La méthode de Mooney (1931)

La méthode la plus classique de mise en évidence du glissement et de sa quantification est celle développée par Mooney en 1931 [21]. Elle s'applique en rhéométrie capillaire.

Elle repose sur le fait que, en cas d'adhésion du fluide à la paroi, les relations entre contrainte réelle à la paroi  $\tau$  et gradient de cisaillement apparent  $\dot{\gamma}_{aw}$  sont indépendantes de la géométrie utilisée pour la mesure : elles sont caractéristiques du fluide testé. En utilisant des filières capillaires de diamètres différents et en représentant pour chacune de ces filières la courbe d'écoulement  $\tau(\dot{\gamma}_{aw})$ , on obtiendrait donc une courbe unique. Dans le cas où l'on obtiendrait des courbes distinctes pour chaque diamètre de filière considéré, comme schématisé en Figure 20, on peut conclure à la présence d'un glissement à l'interface polymère/paroi.

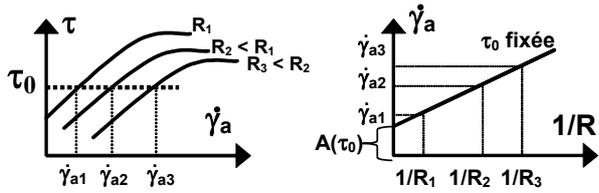


Figure 20. Principe de la correction du glissement par la méthode de Mooney.

### 5.2.1 Principe de la méthode de Mooney

La méthode de quantification de ce glissement se base sur l'hypothèse classique suivante : le débit volumique moyen expérimental  $Q$  s'écrit comme la somme de deux composantes, l'une liée au cisaillement,  $Q_{csmt}$ , et l'autre au glissement,  $Q_{glmt}$  :

$$Q = Q_{csmt} + Q_{glmt} \quad (20)$$

Le glissement est considéré comme responsable d'un écoulement solide de vitesse moyenne  $V_s$ , vitesse de glissement. Dans le cas d'un capillaire axisymétrique de rayon  $R$ ,  $V_s$  est ainsi directement liée à  $Q_{glmt}$  par :

$$Q_{glmt} = V_s \pi R^2 \quad (21)$$

Rappelons que le débit volumique moyen de l'écoulement est relié au gradient de cisaillement apparent par :

$$\dot{\gamma}_{aw} = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (22)$$

D'où :

$$\dot{\gamma}_{aw} = \dot{\gamma}_{acismt} + \frac{4V_s}{R} \quad (23)$$

Pour des gradients de cisaillement réels  $\dot{\gamma}_{cismt}$  suffisamment élevés, ou sur une certaine gamme de gradients de cisaillement réels, les variations de la contrainte réelle à la paroi  $\tau$  en fonction de  $\dot{\gamma}_{cismt}$  peuvent être représentées par une loi puissance :

$$\tau = K \dot{\gamma}_{cismt}^n \quad (24)$$

Par ailleurs, le gradient de cisaillement réel  $\dot{\gamma}_{cismt}$  est relié au gradient de cisaillement apparent  $\dot{\gamma}_{acismt}$  par la relation suivante, issue de l'application (localement) de la correction de Rabinowisch-Mooney (cf. paragraphe 2.2):

$$\dot{\gamma}_{cismt} = \frac{3n+1}{4n} \dot{\gamma}_{acismt} \quad (25)$$

La contrainte réelle à la paroi est obtenue par application de la correction de Couette-Bagley, soit (cf. paragraphe 2.2) :

$$\tau = \frac{\Delta P_m - \Delta P_e}{2L/R} \quad (26)$$

où  $L$  et  $R$  sont la longueur et le diamètre du capillaire,  $\Delta P_m$  est la perte de charge totale dans le capillaire et  $\Delta P_e$  la perte de charge en entrée du capillaire.

On en déduit donc que :

$$\dot{\gamma}_{aw} = \frac{4n}{3n+1} \left( \frac{1}{K} \frac{\Delta P_m - \Delta P_e}{2L/R} \right)^{1/n} + \frac{4V_s}{R} \quad (27)$$

Mooney (1931) formule ensuite l'hypothèse que la vitesse de glissement est uniquement fonction de la contrainte réelle à la paroi (et est donc indépendante du diamètre de la filière) et exprime la relation précédente sous la forme :

$$\dot{\gamma}_{aw} = \frac{4V_s}{R} + A(\tau) \quad (28)$$

La méthode de Mooney consiste ensuite à représenter les variations de  $\dot{\gamma}_{aw}$  en fonction de  $1/R$  pour une contrainte réelle à la paroi  $\tau_0$  donnée (Fig. 20). D'après la relation précédente, la courbe obtenue est une droite dont la pente est égale à quatre fois la valeur de la vitesse de glissement  $V_s$  correspondant à  $\tau_0$ . L'ordonnée à l'origine  $A(\tau_0)$  correspond au taux de cisaillement apparent corrigé du glissement,  $\dot{\gamma}_{aw}$ .

Pour appliquer cette méthode, il convient donc de considérer des filières de diamètres différents (au moins 3) et de déterminer la contrainte réelle à la paroi, en corrigeant les mesures de pression des effets d'entrée. En cas de glissement à la paroi, elle permet d'accéder, pour une valeur de contrainte à la paroi fixée, non seulement à la vitesse de glissement (supposée indépendante du diamètre), mais aussi au gradient de cisaillement que l'on aurait s'il n'y avait pas glissement.

C'est une méthode qui nécessite un grand nombre de mesures expérimentales. Lorsqu'il est possible d'obtenir un nombre suffisant de points expérimentaux, avec une précision suffisante, c'est une méthode qui peut se révéler puissante en fournissant une quantification des propriétés de frottement des fluides aux parois des filières. Elle a par ailleurs le mérite de la simplicité conceptuelle. Cependant, elle n'est pas toujours aisée à mettre en

œuvre, ainsi que nous l'illustrons dans l'application ci-dessous.

### 5.2.2 Application de la méthode de Mooney

La Figure 21a représente les courbes déterminées à 85°C, pour un polyéthylène métallocène, en écoulement dans des filières en acier inoxydable de rapport  $L/D = 10$  et de diamètre 2 mm, 1 mm et 0,5 mm. Les mesures expérimentales donnent accès à la pression totale, en fonction du débit, et donc du gradient de cisaillement apparent, pour chacune des filières considérées. Après correction des effets d'entrée par application de la méthode de Couette Bagley, on obtient la contrainte réelle à la paroi, dont on peut ensuite représenter l'évolution en fonction du gradient de cisaillement apparent.

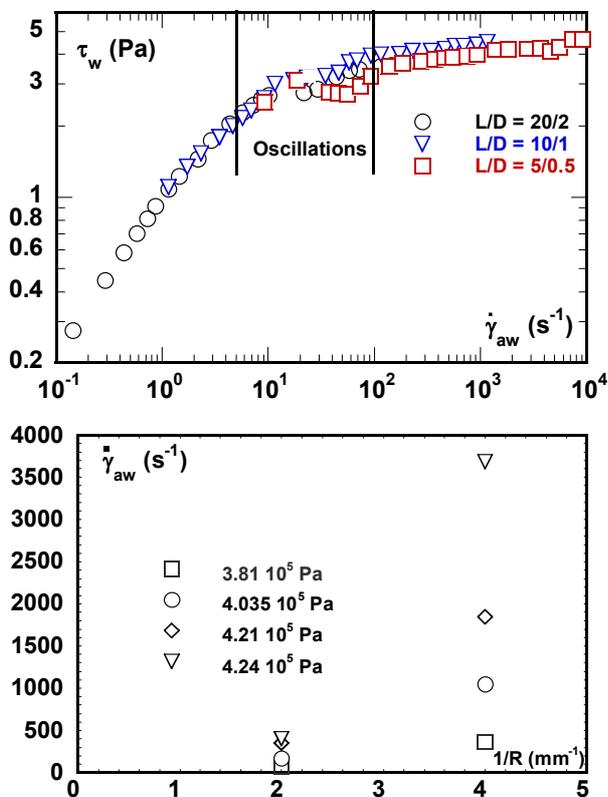


Figure 21. (a) Courbes d'écoulement d'un polyéthylène métallocène à 85°C dans un rhéomètre capillaire, (b) diagramme de Mooney associé (d'après S. Nigen, "Instabilités en extrusion de polymères fondus", Thèse de l'Université Joseph Fourier, Laboratoire de Rhéologie, Grenoble, janvier 2000).

On constate alors que les courbes obtenues se superposent jusqu'à un gradient de cisaillement apparent de  $10 \text{ s}^{-1}$ , ce qui correspond à une contrainte réelle de  $2,7 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  : pour tous les régimes d'écoulement en-deçà de cette valeur, le polymère adhère à la paroi, du moins d'un point de vue macroscopique. Au-delà de ce régime, trois courbes distinctes sont obtenues, indiquant que, à

gradient de cisaillement imposé, la contrainte réelle à la paroi dépend du diamètre de la filière : on peut considérer alors que le polymère glisse à la paroi.

Nous allons maintenant appliquer la méthode de Mooney pour des valeurs de  $\tau$  supérieures à  $2,7 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  afin de tenter de quantifier les vitesses de glissement. On remarque alors en Figure 21a que, lorsqu'il y a glissement, si l'on se place à  $\tau$  fixée entre  $2,7$  et  $3,5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ , on rencontre tout d'abord la courbe obtenue avec  $D = 1 \text{ mm}$ , puis celle obtenue avec  $D = 2 \text{ mm}$  et enfin celle obtenue avec  $D = 0,5 \text{ mm}$ , alors que l'on s'attend à rencontrer les courbes par diamètre décroissant, soit la courbe obtenue avec  $2 \text{ mm}$  devant les autres. De plus, on constate que la courbe obtenue avec  $0,5 \text{ mm}$  présente une décroissance entre  $20$  et  $60 \text{ s}^{-1}$ , puis une croissance brutale entre  $60$  et  $100 \text{ s}^{-1}$ . Ces deux constatations nous invitent à écarter l'ensemble de ces points pour une quantification de  $V_s$  par la méthode de Mooney.

Au delà de  $100 \text{ s}^{-1}$ , seules les courbes obtenues en filières  $10/1$  et  $5/0,5$  sont exploitables puisque, à contrainte de cisaillement donnée et gradient de cisaillement croissant, on croise comme prévu la courbe obtenue en filière  $1 \text{ mm}$  puis celle obtenue en filière  $0,5 \text{ mm}$ . Nous pouvons donc en déduire un diagramme de Mooney, tout en sachant que nous ne disposons que de deux points de mesure par valeur de la contrainte fixée

Le diagramme de Mooney ainsi obtenu est présenté en Figure 21b pour différentes valeurs de  $\tau$ , comprises entre  $3,5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  et  $4,3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ . On constate que chacun de ces couples de points donne une droite de pente positive dont la valeur à l'origine est négative. Ceci signifierait que le gradient de cisaillement apparent corrigé du glissement serait négatif, ce qui n'a aucune signification physique dans le cadre des hypothèses faites [22].

Nous pouvons donc conclure que, dans les configurations d'écoulement considérées, la quantification des vitesses de glissement par la méthode de Mooney n'est pas applicable. Il y a plusieurs explications possibles à cela.

D'abord, il faut préciser que le polyéthylène considéré ici est un polymère très élastique. Il est donc possible que la "zone d'entrée" (longueur en entrée de filière avant que le régime ne soit établi dans celle-ci) soit trop importante pour que la dissipation d'énergie qui lui corresponde soit correctement représentée par la correction de Couette-Bagley, particulièrement pour les faibles diamètres comme  $1 \text{ mm}$  ou  $0,5 \text{ mm}$ .

Par ailleurs, les régimes de glissement considérés ici sont relativement élevés, ne se déclenchant qu'au delà d'une certaine contrainte. Dans les travaux de Piau [23] portant sur l'extrusion de caoutchoucs, il est montré que la méthode de Mooney convient bien à l'étude des écoulements d'élastomères à faibles régimes avec glissement en bloc. Il est également mis en évidence que la vitesse de glissement estimée par la méthode de Mooney est sous-estimée d'un facteur 2 pour les forts régimes d'écoulement, pour lesquels le cisaillement se superpose au glissement dans le contrôle des propriétés de l'écoulement.

Les résultats présentés en Figure 21b confirment ces résultats en montrant que la méthode de Mooney s'avère inapplicable pour la détermination à hauts régimes de la vitesse de glissement d'un PE métallocène.

Ainsi, si la méthode de Mooney permet d'étudier correctement les glissements en bloc, il peut être plus approprié d'appliquer d'autres méthodes pour étudier les régimes d'écoulement pour lesquels cisaillement et glissement contribuent à l'écoulement [24].

### 5.3 La méthode des parois rugueuses

Elle consiste à comparer des résultats expérimentaux obtenus dans deux filières de géométrie identique mais d'état de surface différent, l'une étant lisse et l'autre fortement rugueuse.

La rugosité en surface (perpendiculaire au sens de l'écoulement) est supposée annihiler tout phénomène de glissement à la paroi dans la gamme de régimes considérés. L'obtention d'une courbe maîtresse, indépendante de la rugosité de paroi, ou au contraire de courbes distinctes, selon les propriétés de rugosité de la paroi, permet de conclure à l'existence ou non d'un contact collant à la paroi dans la filière lisse.

#### 5.3.1 Principe de la méthode

L'analyse de ces courbes d'écoulement (Figure 22) est similaire à celle qui est développée pour la méthode de Mooney.

A contrainte réelle à la paroi  $\tau_0$  fixée, si le débit ou le gradient de cisaillement est plus important en filière lisse qu'en filière rugueuse, on attribue cet écart au fait que le polymère glisse dans la filière lisse. On peut alors écrire :

$$Q_{lisse} = Q_{rugueux} + Q_{gmt} \tag{29}$$

Cela revient une nouvelle fois à considérer que l'écoulement est la superposition d'une composante

de glissement et d'une composante de cisaillement, la seconde étant représentée par les résultats en filière rugueuse. Dans ces conditions, la formule ci-dessus peut s'écrire, en terme de gradient de cisaillement :

$$\dot{\gamma}_{alisse} = \dot{\gamma}_{acismt} + \frac{4V_s}{R} \tag{30}$$

à  $\tau_0$  fixé, et :

$$\dot{\gamma}_{acismt} = \dot{\gamma}_{arugueux} \tag{31}$$

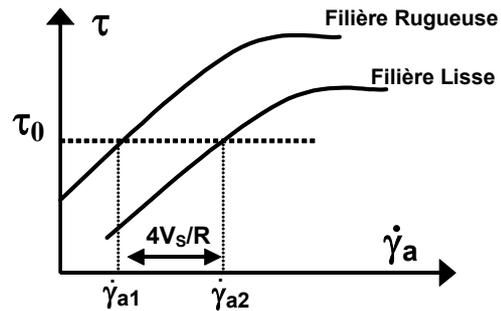


Figure 22. Principe de la correction du glissement par la méthode des parois rugueuses.

Notons que cette méthode peut également être appliquée pour caractériser un glissement se déclenchant dès les faibles régimes d'écoulement, tel que celui que l'on observe pour certains polymères fortement enchevêtrés en écoulement sur des surfaces de faible rugosité. Il suffit alors de comparer les débits obtenus dans la filière de référence à ceux que l'on obtiendrait, à même régime, dans une filière de même géométrie que la filière de référence, mais de très faible rugosité. Une différence entre les deux valeurs peut être interprétée par un glissement dans la filière de faible rugosité, dès les faibles régimes d'écoulement. La vitesse de glissement dans la filière de faible rugosité peut alors être déterminée par application des deux relations ci-dessus, dans lesquelles  $\dot{\gamma}_{alisse}$  représenterait le gradient de cisaillement dans la filière de faible rugosité et  $\dot{\gamma}_{arugueux}$ , le cisaillement dans la filière de référence.

#### 5.3.2 Application de la méthode des parois rugueuses

Considérons l'écoulement à 85°C d'un polyéthylène métallocène (PE) dans des filières axisymétriques de 20 mm de longueur et 2 mm de diamètre. Pour étudier l'effet de la rugosité sur les conditions d'écoulement à la paroi de ce polymère, nous comparerons dans un premier temps l'écoulement du PE en filière en acier inoxydable "lisse" (filière déjà

utilisée pour mettre en application la méthode de Mooney) et en filière "rugueuse", également en acier inoxydable

Nous poursuivrons ensuite en comparant, toujours en géométrie 20/2, l'écoulement du polymère dans la filière lisse en acier à celui que l'on obtient dans une filière en verre, de faible rugosité.

*Détermination des vitesses de glissement à haut régime d'écoulement :*

Considérons deux filières en acier inoxydable de 20 mm de longueur. La première, dite "lisse", est obtenue par perçage d'un alésage de 2 mm de diamètre. Dans le paragraphe 5.2.2, nous avons vu que l'écoulement de ce PE se produit avec glissement aux parois au-delà d'un certain régime. Nous avons montré par ailleurs que la méthode de Mooney ne permettait pas d'accéder aux valeurs des vitesses de glissement. La seconde filière, dite "rugueuse", est obtenue par filetage d'un alésage de 1,8 mm de diamètre. Le filetage a un diamètre de 2 mm et un pas de 0,4 mm. Le diamètre moyen de la filière est donc de 1,9 mm.

Après correction des effets d'entrée, l'évolution de la contrainte réelle à la paroi, en fonction du gradient de cisaillement apparent, pour chacune de ces deux filières est représentée en Figure 23a. Les courbes obtenues se superposent jusqu'à un gradient de cisaillement apparent de  $10 \text{ s}^{-1}$ . La contrainte à la paroi vaut alors  $2,7 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ . Au delà de  $10 \text{ s}^{-1}$ , les deux courbes se distinguent nettement, indiquant que les conditions d'écoulement diffèrent dans les deux capillaires : le polymère glisse dans la filière "lisse" alors que, dans la filière "rugueuse", l'écoulement se fait toujours avec adhérence à la paroi.

Ces courbes permettent d'évaluer les vitesses de glissement à la paroi dans la filière 20/2 en acier "lisse" suivant la méthode présentée au paragraphe 5.3.1, à  $\tau_0$  fixé (Eq. (30)), avec  $R = 1 \text{ mm}$  dans la géométrie considérée.

Ces vitesses de glissement sont présentées en Figure 23b sous la forme  $\tau(V_s)$ . Au delà de  $2,7 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ , le fluide glisse à la paroi. On peut voir que deux régimes de glissement se succèdent : une rupture de pente dans la courbe de frottement  $\tau(V_s)$ , pour une contrainte d'environ  $3,3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ , indique que les vitesses de glissement, d'abord modérées, augmentent très fortement à partir de ce régime.

Sur la Figure 23c sont représentées, en fonction du gradient de cisaillement apparent, la vitesse de glissement calculée dans la filière lisse et la vitesse moyenne dans cette filière :

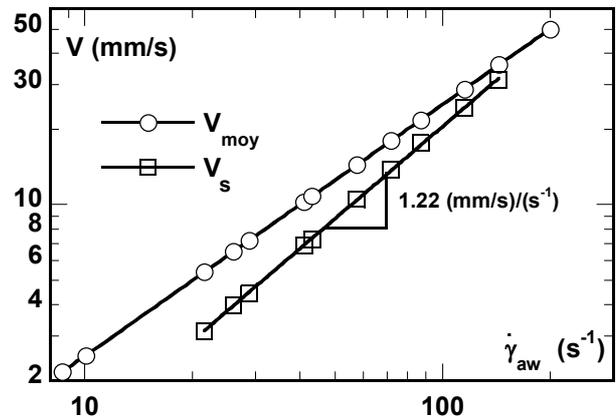
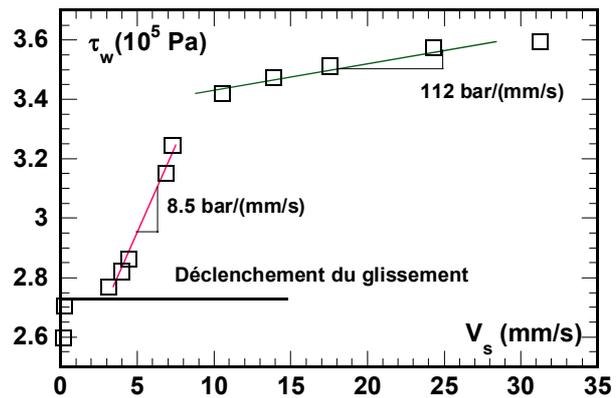
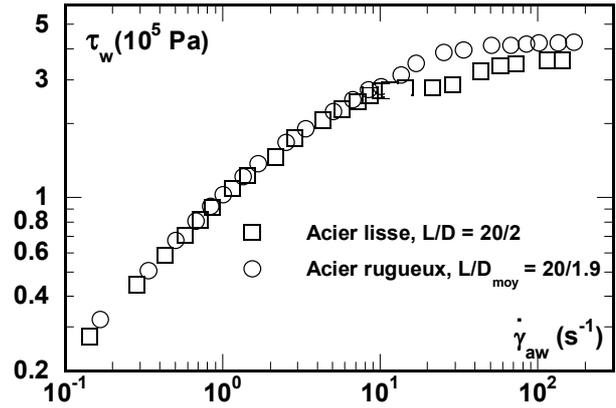


Figure 23. Analyse de l'écoulement d'un polyéthylène métallocène à  $85^\circ\text{C}$  dans un rhéomètre capillaire au travers de filières en acier de même géométrie, l'une à paroi lisse l'autre à paroi rugueuse (a) courbes d'écoulement, (b) vitesses de glissement déterminées par la méthode des parois rugueuses, (c) comparaison de la vitesse moyenne et de la vitesse de glissement pour l'écoulement dans la filière en acier à paroi lisse (d'après S. Nigen, "Instabilités en extrusion de polymères fondus", Thèse de l'Université Joseph Fourier, Laboratoire de Rhéologie, Grenoble, janvier 2000).

$$V_{moy} = \frac{D}{8} \dot{\gamma}_a \tag{32}$$

L'évolution de  $V_{moy}$  est évidemment une droite de pente 1 en diagramme log/log.

On constate que la vitesse de glissement dans la filière reste inférieure à la vitesse moyenne et ce, quel que soit le gradient de cisaillement considéré entre  $20 \text{ s}^{-1}$  et  $150 \text{ s}^{-1}$ . Il existe donc une composante de cisaillement dans l'écoulement. On voit par ailleurs que, plus les régimes d'écoulement augmentent, plus la contribution du glissement à l'écoulement total devient importante, la vitesse de glissement calculée tendant alors vers la valeur de la vitesse moyenne.

En résumé, l'écoulement à  $85^\circ\text{C}$  en filière 20/2 en acier du PE métallocène considéré ici se produit dans un premier temps avec adhérence à la paroi et ce jusqu'à  $\dot{\gamma}_a = 10 \text{ s}^{-1}$ ,  $\tau = 2,7 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ . Au-delà de ce régime critique, il y a déclenchement d'un glissement à la paroi. Ce glissement n'est pas total, il se superpose à une composante de cisaillement, mais sa contribution à l'écoulement global augmente avec le régime d'écoulement, qui semble tendre vers une configuration d'écoulement solide en bloc, sans cisaillement.

*Détermination des vitesses de glissement à faible régime d'écoulement - Rôle conjoint de la rugosité et du matériau de paroi*

La comparaison qui va suivre concerne l'écoulement du même PE, à  $85^\circ\text{C}$ , en géométrie axisymétrique de 20 mm de longueur et 2 mm de diamètre dans la filière "lisse" en acier d'une part, et dans une filière en verre de silice d'autre part. Outre la rugosité de la filière, mieux contrôlée et plus faible que celle de la filière acier "lisse", cette filière permet d'analyser le rôle du matériau de paroi sur les résultats obtenus en rhéométrie capillaire, en terme de courbe d'écoulement, et sur la nature du glissement susceptible de se manifester.

Lorsque l'on compare les courbes obtenues en filière acier et dans le verre (Fig. 24a), on constate que, dès les faibles régimes d'écoulement, à vitesse de piston donnée dans le rhéomètre capillaire, c'est-à-dire à débit moyen fixé, la perte de charge est plus importante dans la filière en acier que dans la filière en verre. Cette différence traduit l'effet combiné de la rugosité et du matériau de paroi et peut s'expliquer par le déclenchement d'un glissement du polymère le long de la paroi en verre, y compris à faible régime d'écoulement.

A partir d'un certain régime, autour de  $115 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  de pression, soit une contrainte de cisaillement de l'ordre de  $2,9 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ , la courbe obtenue dans la filière acier converge vers celle obtenue dans la filière en verre et toutes deux se superposent pour des pressions supérieures à environ  $137 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ , soit

une contrainte de cisaillement de l'ordre de  $3,4 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ . Ces observations peuvent s'expliquer par le fait que les interactions polymère/paroi, déterminantes à faible régime d'écoulement, ne jouent plus qu'un rôle accessoire, au bénéfice des effets de volume, prépondérants pour des régimes d'écoulement suffisamment élevés. L'effet combiné de la rugosité et du matériau de paroi, entre le verre d'une part et l'acier "lisse" d'autre part, est alors évincé et l'on retrouve un glissement macroscopique, tel que celui rencontré et quantifié lors de la comparaison de l'écoulement du polymère en filière en acier "lisse" et "rugueuse".

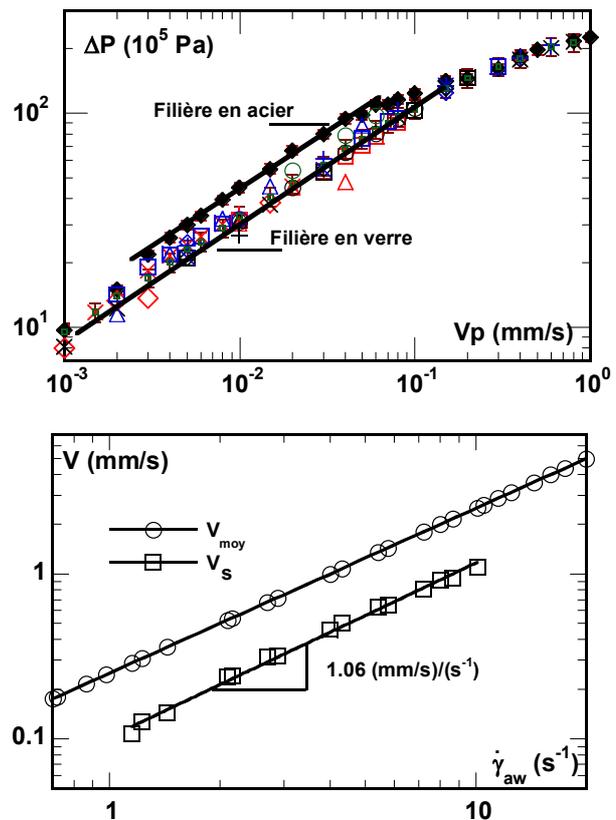


Figure 24. Analyse de l'écoulement d'un polyéthylène métallocène à  $85^\circ\text{C}$  dans un rhéomètre capillaire au travers de filières de même géométrie ( $L = 20 \text{ mm}$ ,  $D = 2 \text{ mm}$ ), l'une en acier (fortes interactions polymère/paroi), l'autre en verre (faibles interactions polymère/paroi) (a) courbes d'écoulement et mise en évidence d'un glissement dans la filière en verre dès les faibles régimes d'écoulement, (b) vitesses de glissement dans la filière en verre déterminées par la méthode des parois rugueuses avec changement du matériau de paroi et comparaison avec la vitesse moyenne (d'après S. Nigen, "Instabilités en extrusion de polymères fondus", Thèse de l'Université Joseph Fourier, Laboratoire de Rhéologie, Grenoble, janvier 2000).

La Figure 24a et les relations établies au paragraphe 5.3.1 permettent de calculer la vitesse de glissement

dans la filière en verre, pour les faibles régimes d'écoulement, régimes pour lesquels le polymère adhère en filière en acier :

$$V_s = \frac{D}{8} (\dot{\gamma}_{\text{averre}} - \dot{\gamma}_{\text{acier}}) \quad (33)$$

Les vitesses de glissement ainsi calculées sont présentées en Figure 24b. On y voit que la vitesse de glissement à la paroi de la filière en verre augmente continûment avec le gradient de cisaillement apparent. Elle reste cependant inférieure à la vitesse moyenne, indiquant la contribution d'une composante de cisaillement à l'écoulement global.

On constate par ailleurs que l'évolution de  $V_s$  est parallèle à celle de la vitesse moyenne, indiquant que, dans cette gamme de cisaillement, la contribution du glissement à l'écoulement varie peu. Ceci confirme le fait qu'il s'agit d'un glissement caractéristique du contact polymère/paroi. Cette contribution du glissement à l'écoulement est cependant importante puisqu'elle représente la moitié du débit ( $V_s/V_{\text{moy}} = 0,5$ ).

En résumé, cette étude montre donc que, lorsqu'il est extrudé à 85°C en filière 20/2, le PE métallocène considéré ici glisse sous des contraintes plus faibles dans une filière en verre que dans une filière en acier. L'effet du matériau de paroi sur les vitesses de glissement peut alors être estimé en appliquant la méthode des parois rugueuses. On montre ainsi que :

- à faibles régimes, le glissement relevé en filière en verre est caractéristique des interactions polymère/paroi. Il s'explique par la très faible rugosité et le faible pouvoir adhérent du verre. Pour ces régimes d'écoulement viscosimétrique étudiés avec glissement en filière en verre, l'écoulement comprend une composante de glissement et une composante de cisaillement. La proportion de ces deux composantes reste constante et de l'ordre de 50/50.

- aux régimes d'écoulement plus élevés, l'écoulement du polymère est géré par des effets de volume. Les courbes d'écoulement obtenues dans le verre et dans l'acier sont similaires : le glissement est macroscopique, indépendant du matériau de paroi.

Il faut enfin souligner que, dans le cadre de cette étude, la rhéométrie capillaire permet d'accéder au comportement visqueux du polymère considéré, après correction des effets dus au glissement. Elle permet également d'appréhender, de façon simple, l'étude des propriétés de frottement du polymère considéré, allant ainsi au-delà de sa fonction

première, et présentant de ce fait des ouvertures potentiellement nouvelles dans la compréhension du comportement des matériaux considérés.

#### 5.4. Glissement des fluides à seuil – technique du cissomètre

La Figure 9 montre que, pour les fluides à seuil, un glissement peut perturber les mesures de rhéométrie dès les faibles régimes d'écoulement. Dans ce cas, ce glissement affecte la détermination de la valeur du seuil d'écoulement. L'utilisation de géométries à parois rugueuses a permis d'y remédier.

Une autre possibilité existe et constitue une alternative intéressante à la méthode des parois rugueuses, notamment lorsque le fluide à seuil est également thixotrope. Il s'agit de la technique du cissomètre. Le principe en est présenté en Figure 25a.

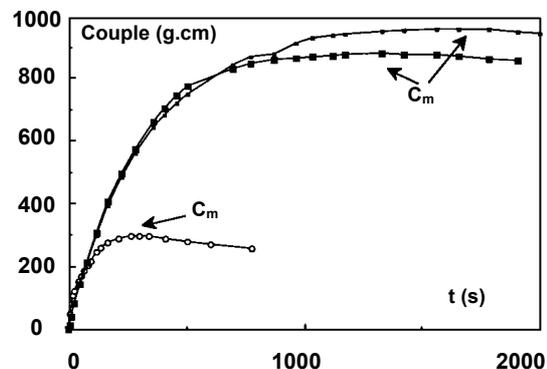
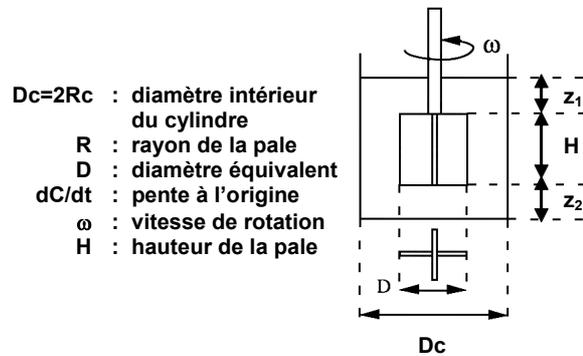


Figure 25. (a) principe du cissomètre, (b) application de la technique du cissomètre à la détermination du seuil d'écoulement pour des échantillons de graisses (d'après R. Mas, "Rhéologie des graisses lubrifiantes et des adhésifs", Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, Laboratoire de Rhéologie, Grenoble, novembre 1993).

Un rhéomètre rotatif est équipé d'un outil constitué de 4 pales symétriquement disposées autour d'un cylindre. Le fluide à tester est contenu dans un réservoir solidaire du rhéomètre. A vitesse imposée  $\omega$ , le couple mesuré augmente linéairement avec le temps, selon une pente  $dC/dt$ , atteint une valeur

extrême  $C_m$ , puis il décroît. On en voit une illustration en Figure 25b. Selon Nguyen et Boger [25], la pente initiale et la valeur de  $C_m$  permettent de déterminer le module élastique  $G$  et le seuil d'écoulement du fluide  $\tau_s$ , selon les relations :

$$G = \frac{\left( \frac{1}{R^2} - \frac{1}{R_c^2} \right) \frac{dC}{dt}}{4\pi\omega H} \quad (34)$$

$$\tau_s = \frac{C_m}{\left( \frac{H}{D} + \frac{1}{3} \right) \frac{\pi D^3}{2}} \quad (35)$$

$R$ ,  $R_c$ ,  $H$  et  $D$  étant définis en Figure 25a, avec  $H/D < 3,5$ ,  $R_c/R > 2$ ,  $z_1/D > 1$  et  $z_2/D > 0,5$ , critères établis par étalonnage en vue d'obtenir des mesures cohérentes.

Cette méthode donne accès aux caractéristiques du matériau pour de faibles sollicitations. Ainsi, le seuil d'écoulement du matériau, difficilement accessible du fait du glissement susceptible de se produire en rhéométrie rotative cône-plan, est directement déterminé par application de la relation ci-dessus. Il est proche de celui que l'on mesure en rhéométrie rotative avec des géométries rugueuses [4].

Par ailleurs, cette méthode permet de connaître l'intensité de la contrainte provoquant l'écoulement pour un matériau thixotrope, sans avoir à extraire l'échantillon du réservoir de stockage. De cette façon, les structures du fluide au repos sont conservées et la valeur du seuil, représentative de ces structures, peut être correctement évaluée.

### 5.5. Mesures des vitesses de glissement : vélocimétrie laser et autres alternatives

La plupart des méthodes et des études rapportées ci-dessus concernent le glissement dans les polymères fondus ou les solutions concentrées. Elles sont basées sur des mesures mécaniques qui donnent accès à la vitesse de glissement de manière indirecte. L'une des façons la plus simple d'obtenir une mesure directe de la vitesse de glissement est de réaliser des mesures de vélocimétrie par méthodes optiques : vélocimétrie laser par effet Doppler (LDV) et vélocimétrie par imagerie de particules (PIV) en particulier.

Ces méthodes optiques non intrusives de mesure de vitesses sont basées sur les propriétés de la lumière diffusée par de fines particules en suspension dans l'écoulement. Pour la LDV par exemple, on fait concourir deux faisceaux de lumière cohérente,

souvent issus d'une même source laser. Un réseau de franges d'interférence se crée en leur intersection, constitué de raies alternativement sombres et éclairées, d'épaisseur fixe connue. La lumière diffusée par une particule traversant ce réseau est modulée à une fréquence dite fréquence Doppler, proportionnelle à la composante de la vitesse perpendiculaire aux plans d'interférences. On a ainsi accès à la vitesse locale, en tout point de l'écoulement, pour peu que le polymère et la filière d'écoulement soient transparents.

Cette méthode a été mise en œuvre par de nombreux auteurs. En 2000, Münstedt et ses collaborateurs [26] l'ont testée pour des PE linéaires (HDPE) et ramifiés (LDPE). Les résultats montrent une vitesse de glissement non nulle, à une distance d'environ 50 micromètres de la paroi, pour le HDPE. Pour le LDPE, l'extrapolation des valeurs de vitesses mesurées au voisinage de la paroi, donne une valeur nulle de la vitesse à la paroi.

Cette technique, permettant d'obtenir les valeurs de vitesses à la paroi par extrapolation des mesures réalisées dans le volume de l'écoulement, apparaît donc comme suffisamment sensible pour discriminer le comportement aux parois de polymères fondus.

On en voit une autre illustration en Figure 26, représentant le profil de vitesse obtenu lors de l'écoulement d'un polybutadiène (PB) dans une contraction brusque bidimensionnelle. Dans une filière présentant des interactions fortes avec le polymère, l'écoulement est proche d'un écoulement établi avec adhérence à la paroi. Dans une filière de même géométrie, présentant des interactions faibles avec le PB, les mesures de LDV montrent que le polymère s'écoule en bloc, à une vitesse proche de la vitesse moyenne débitante : à 50 micromètres de la paroi, la vitesse est encore pratiquement égale à la vitesse maximale dans la section d'écoulement.

La résolution de cette méthode, basée sur le suivi de particules par méthode optique, est donc limitée par la taille du faisceau laser utilisé, soit couramment 50 micromètres. Si le glissement est confiné dans une couche de paroi inférieure à cette valeur, la vitesse à la paroi est donc évaluée par extrapolation des mesures réalisées dans le volume de l'écoulement : elle n'est toujours pas mesurée effectivement.

Des alternatives existent cependant pour réaliser des mesures expérimentales, à une distance de la paroi de l'ordre du micromètre, voire de la centaine de nanomètres. Les travaux de Léger et al. [13, 27] ont permis de mettre au point des techniques de champ proche, combinant vélocimétrie laser par ondes éva-

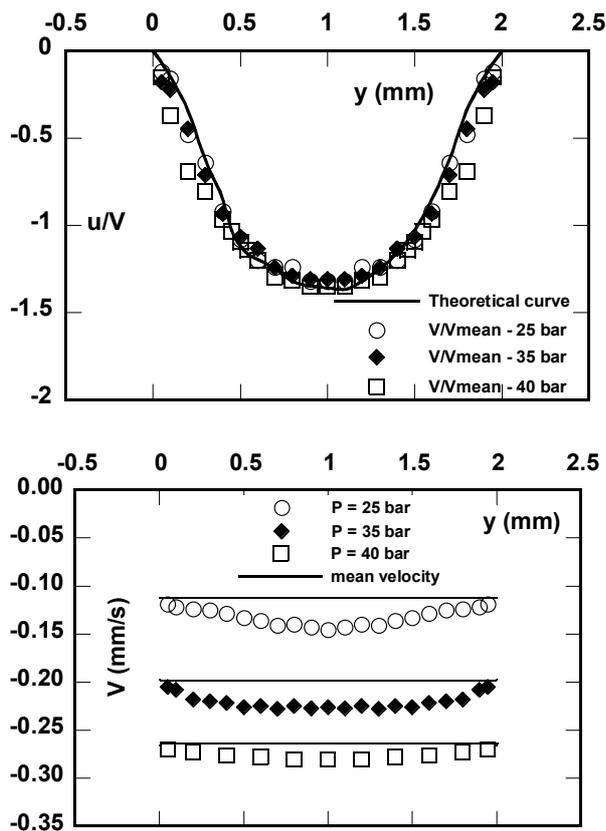


Figure 25. Profils de vitesse mesurés par vélocimétrie laser à effet Doppler pour l'écoulement d'un polybutadiène à température ambiante dans une filière bidimensionnelle de 20 mm de longueur (a) filière en acier inoxydable, (b) filière à surface traitée PTFE (publié avec autorisation d'après Piau, J-M. N. El Kissi, A. Mezghani; "Slip flow of polybutadiene through fluorinated dies", J. Non-Newt. Fluid Mech. 59, 11-30, 1995).

nescentes et suivi de fluorescence de traceurs moléculaires marqués. L'écoulement de Couette d'un PDMS, entre deux plaques de silice polie de rugosité contrôlée, a été analysé par ces techniques et le champ de vitesse déterminé à une distance d'environ 100 nanomètres des parois. Avec ces techniques, il est donc envisageable d'évaluer le glissement dans un plan situé à une distance de la paroi de l'ordre de quelques rayons de giration des chaînes de polymères.

Cette technique a été modifiée par Legrand et Piau [28] et appliquée à l'écoulement sous pression contrôlée d'un PDMS dans une filière bidimensionnelle. Préalablement à l'écoulement, la surface de la filière est enduite d'un film de PDMS contenant une faible quantité de chaînes marquées. Pendant l'écoulement, la décroissance de l'intensité de fluorescence est mesurée. Elle fournit une information sur le champ de vitesse à une distance de la paroi de l'ordre du micromètre.

D'autres méthodes existent : spectroscopie infrarouge par ondes évanescentes appliquée à l'écoulement d'un PB [29], spectroscopie par résonance magnétique appliquée à des solutions de polymères ou de tensioactifs [30, 31]...

Toutes ces techniques permettent de localiser le plan de glissement avec une résolution pouvant atteindre la centaine de nanomètres. Elles permettent donc de préciser les échelles mises en jeu dans le glissement. Ainsi, elles peuvent aider à tester les schémas théoriques du glissement, basés sur la dynamique moléculaire des chaînes, développés en particulier dans les travaux de de Gennes [13, 15]. Leur résolution ne permet pas cependant de tester le comportement du polymère à une distance de la paroi équivalente au rayon de giration des chaînes polymères : des développements expérimentaux, qui dépassent largement le cadre de notre propos, sont encore nécessaires.

## 7. Conclusion

La rhéométrie est un moyen de caractérisation des fluides complexes. L'analyse mathématique des grandeurs brutes est conditionnée par le respect de certaines hypothèses. Lorsque le glissement de l'échantillon se manifeste, ces hypothèses ne sont plus respectées et les calculs qui en découlent ne peuvent être faits. Pour caractériser correctement un matériau selon ces hypothèses, il convient donc d'éliminer tout glissement. De nombreuses techniques existent. Nous en avons présenté quelques unes, sans pour autant prétendre à une revue exhaustive de toutes les méthodes permettant d'analyser les mesures rhéométriques en présence de glissement.

Nous avons rappelé que le déclenchement d'un glissement était le fruit de phénomènes complexes, faisant intervenir diverses échelles et diverses propriétés du fluide à caractériser d'une part, de l'écoulement considéré d'autre part. En présence de ces phénomènes, la caractérisation du comportement du fluide nécessite un certains nombres de précautions.

Cependant, il faut souligner que l'étude de ces phénomènes permet d'accroître la compréhension que nous avons du comportement de certains fluides complexes : limitatif pour l'exploitation des mesures de rhéométrie, pouvant apparaître comme un simple "inconvenient", le glissement représente également un potentiel important de recherches et d'innovation dans le domaine de la Rhéologie.

## 8. Références

- [1] Walters, K., *Rheometry*, Chapman and Hall, London (1975).
- [2] Bird, R.B., Armstrong, R.C., Hassager, O., *Dynamics of Polymeric Liquids, Vol. 1, Fluid Mechanics*, Wiley, New York (1987).
- [3] Macosko, C.W., *Rheology, Principles, Measurements and Applications*, Wiley-VCH, New York (1994).
- [4] Magnin, A., Piau, J-M., Cone-and-plate rheometry of yield stress fluids. Study of an aqueous gel, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 36, 85-108 (1989).
- [5] Gleissle, W., Stresses in polymer melts at the beginning of flow instabilities (melt fracture) in cylindrical capillaries, *Rheol. Acta*, 21, 484-487 (1982).
- [6] El Kissi, N., Piau, J-M., Attané, P., Turrel, G., Shear rheometry of polydimethylsiloxanes. Master curves and testing of Gleissle and Yamamoto relations. *Rheol. Acta*, 32, 293-310 (1993).
- [7] Piau, J-M., Agassant, J-F., *Rheology for Polymer Melt Processing*, Elsevier, Amsterdam (1996).
- [8] Barnes, H., A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspension in viscometers, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 56, 221-251 (1995).
- [9] Agarwal U.S., Dutta, A., Mashelkar, R. A., Migration of macromolecules under flow: the physical origin and engineering implications, *Chem. Eng. Sci.*, 49, 1693 (1994).
- [10] El Kissi, N., Léger, L., Piau, J-M., Mezghani, A., Effect of surface properties on polymer melt slip and extrusion defects, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 52, 249-261 (1994).
- [11] Barone, J.R., Plucktaaveesak, N., Wang S.Q., Interfacial molecular particularity mechanism for sharkskin phenomenon in capillary extrusion of linear polyethylenes, *J. Rheol.*, 42, 813-832 (1997).
- [12] Piau, J-M., El Kissi, N., Toussaint, F., Mezghani, A., Distorsion of polymer melt extrudates and their elimination using slippery surfaces, *Rheol. Acta*, 34, 40-57 (1995).
- [13] de Gennes, P-G., Ecoulements viscosimétriques de polymères enchevêtrés, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 288 série B, 219-220 (1979).
- [14] Migler, K.B., Hervet, H., Léger, L., Slip transition of a polymer melt under shear stress, *Phys. Rev. Lett.*, 70, 287-290 (1993).
- [15] Brochard, F., de Gennes, P-G., Shear dependence slippage at a polymer / solid interface, *Langmuir*, 8, 3033-3037 (1992).
- [16] Maugis, D., Barquins, M., Adhesive contact of sectionally smooth-ended punches on elastic half-spaces, theory and experiment, *Jour. Phys. D, Appl. Phys.*, 16, 1843-1874 (1983).
- [17] Leonov, A. I., On the dependence of friction force on sliding velocity in the theory of adhesive friction of elastomers, *Wear*, 141, 137-145 (1990).
- [18] Bilston, L.E.; Liu, Z.; Phan-Thien, N. Linear viscoelastic properties of bovine brain tissue in shear, *Biorheology*, 34, 377-385 (1998).
- [19] Pignon, F., Magnin, A., Piau, J.M., Thixotropic colloidal suspension and flow curves with minimum: identification of flow regimes and rheometric consequences, *J. Rheol.*, 40, 573-587 (1996).
- [20] Sacchetti, M., Magnin, A., Piau, J-M., Pierrard, J-M., Caractérisation d'une graisse lubrifiante en écoulements viscosimétriques transitoires, *J. Méca. Théo. Appl.*, 165-199 (1985).
- [21] Mooney, M., Explicit formula for slip and fluidity, *Trans. Soc. Rheol.*, 2, 210-222 (1931).
- [22] Malkin A. Ya., Baranov, A.V., Vickulenkova, M.E., Experimental estimation of wall slip for filled rubber compounds, *Rheol. Acta*, 32, 150-155 (1993).
- [23] Piau, J.M., Adherent and slippery walls for extrusion of entangled polymer melts and compounds, in: K. Ghiggino (Ed.), *Macromolecular Symposia* 143, 269-289 (1999).
- [24] Dimier F., Vergnes, B., Vincent, M., Le glissement à la paroi d'un mélange de caoutchouc naturel, *Rhéologie*, 1, 35-39 (2002).
- [25] Nguyen, Q.D., Boger, D.V., Measuring the flow properties of yield stress fluids, *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 24, 47-88 (1992).
- [26] Münsted, H., Schmidt, M., Wassner, E., Stick and slip phenomena during extrusion of polyethylene melts as investigated by laser-Doppler velocimetry, *J. Rheol.*, 44, 413-427 (2000).
- [27] Léger, L., Raphaël, E., Hervet, H., Surface anchored polymer chains, their role in adhesion and friction, *Adv. Polym. Sci.*, 138, 185-225 (1999).
- [28] Legrand, F., Piau, J-M., Hervet, H., Wall slip of a polydimethylsiloxane extruded through a slit die with rough steel surfaces; micrometric measurement at the wall with fluorescent-labeled chains, *J. Rheol.*, 42, 1389-1402 (1998).
- [29] Wise, G.M., Denn, M.M., Bell, A.T., Mays, J. W., Hong, K., Iatrou, H., Surface mobility and slip of polybutadiene melts in shear flow, *J. Rheol.*, 44, 549-567 (2000).
- [30] Britton, M.M., Callaghan, P.T., Nuclear magnetic resonance visualization of anomalous flow in cone-and-plate rheometry, *J. Rheol.*, 41, 1365-1386 (1997).
- [31] Britton, M.M., Mair, R.W., Lambert, R.K., Callaghan, P.T., Transition to shear banding in pipe and Couette flow of wormlike micellar solutions, *J. Rheol.*, 43, 897-909 (1999).