



HAL
open science

Détermination des paramètres non linéaires constitutifs de lois de comportement viscoélastique par mesures de champ dans des écoulements complexes

Ghalia Boukellal

► **To cite this version:**

Ghalia Boukellal. Détermination des paramètres non linéaires constitutifs de lois de comportement viscoélastique par mesures de champ dans des écoulements complexes. Matériaux. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2010. Français. NNT : 2010ENMP0044 . pastel-00566767

HAL Id: pastel-00566767

<https://pastel.hal.science/pastel-00566767>

Submitted on 17 Feb 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Ecole Doctorale 364 : Sciences Fondamentales et Appliquées

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

L'Ecole des Mines de Paris

L'École nationale supérieure des mines de Paris

Spécialité «Sciences et Génie des Matériaux»

Présentée et soutenue publiquement par

Ghalia OUKACI-BOUKELLAL

le 29 Novembre 2010

DETERMINATION DES PARAMETRES NON LINEAIRES CONSTITUTIFS DE LOIS DE COMPORTEMENT VISCOELASTIQUE PAR MESURES DE CHAMP DANS DES ECOULEMENTS COMPLEXES

Directeur de thèse : *Jean François AGASSANT*

Co-encadrement de la thèse : *Rudy VALETTE*

Jury

M. Helmut Münsted, Professeur, Unité de recherche, LSP, Erlangen, Allemagne

Président

Mme. Nadia EL KISSI, Directeur de recherche, Laboratoire de rhéologie UMR5520-UJF-Grenoble

Rapporteur

M. Ahmed ALLAL, Professeur, IPREM, Université de Pau et des Pays de l'Adour, UMR CNRS 5254

Rapporteur

M. Rudy VALETTE, Maître-Assistant, CEMEF, Ecole des mines de Paris

Encadrant

M. J. François AGASSANT, Professeur, CEMEF, Ecole des mines de Paris

Directeur de thèse

Je voudrais remercier Monsieur Rudy VALETTE, Maitre-assistant au centre de mise en Forme des Matériaux de L'Ecole des Mines de Paris, de m'avoir encadré pendant toutes ces années de thèse et pour son aide précieuse.

Je remercie Monsieur le Professeur Jean François AGASSANT, Mon directeur de Thèse, pour ces conseils et les nombreuses discussions enrichissantes que nous avons eu au cours de ces années de travail.

Je remercie le Professeur Ahmed ALLAL et Docteur Nadia EL KISSI d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse et d'avoir participer au jury de soutenance.

Je suis très honoré que le Professeur Helmut MÜNSTED ai accepté d'être le président de jury de ce travail.

Je tiens a remercié Christian PEITI, pour son aide et ses encouragements.

Je tiens à remercier cordialement tous les collègues de l'atelier en particulier Lionel FREIR, Christelle CAMBAUD et Audrey DURIN.

Je remercie tous ceux qui ont participé de loin ou de près à ce travail.

*Je dédie ce travail A
mon mari
ma petite Marie,
mes parents
mes frères et sœurs.*

Sommaire

Notations.....	6
Introduction.....	11
Chapitre 1 : Rhéologie	13
1.1 Les phénomènes physiques à l'échelle microscopique	13
1.2 Le modèle de l'haltère élastique.....	15
1.3 Les théories cinétiques	18
1.3.1. Le modèle de Rouse	18
1.3.3 Les enrichissements de la théorie de la reptation	21
1.3.4 Le cas des polymères branchés	25
1.4 Les lois de comportement pour les polymères linéaires	25
1.4.1 La traduction macroscopique du modèle de l'haltère élastique : le Modèle de Maxwell surconvecté (UCM).....	25
1.4.2 Le modèle de Larson [1988]	27
1.4.3 Les modèles de Marrucci et Ianniruberto [2001, 2003]	30
1.5 Les lois de comportement pour les polymères branchés.....	34
1.5.1 Le modèle Pom Pom [VERBEETEN ET AL. 2001, MCLEISH ET LARSON 1998].....	34
1.5.2 Le comportement du modèle Pom Pom	35
1.6 Conclusion.....	40
Chapitre 2 : La rhéométrie standard du polystyrène (PS) et polyéthylène basse densité (PEBD).....	41
2.1 Présentation des deux matériaux	41
2.1.1 Le polyéthylène basse densité (PEBD).....	41
2.1.2 Le polystyrène	42
2.2 Les techniques de mesures.....	44
2.2.1 La rhéologie dynamique	44
a) Résultats pour le PEBD.....	46
b) Résultats pour le PS	48
c) Comparaison des deux polymères.....	49

2.2.2	La rhéologie capillaire.....	56
2.2.3	La rhéologie élongationnelle uniaxiale transitoire.....	64
2.3	Identification des paramètres du modèle de Marrucci et Ianniruberto (2003) pour le PS .	71
2.3.1	Le spectre des temps de relaxation.....	71
2.3.2	Identification des autres paramètres du modèle :	73
2.4	Identification des paramètres du modèle Pom-Pom pour le PEBD :.....	80
Chapitre. 3 : Mesure de champs en écoulement complexe.....		86
3.1	Le montage expérimental	86
3.1.1	Description du montage expérimental.....	86
3.1.2	Système d'extrusion :	87
3.1.3	Géométrie de l'écoulement.....	87
3.2	La biréfringence induite par écoulement (FIB)	89
3.2.1	Le principe optique.....	89
3.2.2	Le coefficient de Brewster C	92
3.2.3	Le dispositif expérimental de biréfringence	95
3.2.4	Exemples de mesures pour le PEBD et le PS	96
3.2.5	Mesure de la taille de recirculation par FIB.....	98
3.3	La vélocimétrie Laser Doppler (LDV).....	99
3.3.1	Le principe	100
3.3.2	Les dimensions du volume de mesure	102
3.3.3	Exemples de résultats.....	104
3.4	Conclusion.....	108
Chapitre 4 : Application au polystyrène		109
4.1	Rappel des résultats obtenus par rhéométrie classique	109
4.2	Le principe de la confrontation entre le modèle et les mesures.....	110
4.2.1	Les mesures de vitesse	111
4.2.2	Les mesures de FIB	113

4.3	Conclusion	115
Chapitre 5 : Application au polyéthylène basse densité		119
5.1	Mesure de taille de recirculation	119
5.1.1.	Comparaison des deux méthodes	122
5.1.2	Synthèse des résultats de mesures de tailles de recirculations	126
5.1.3	Discussion et conclusion	128
5.2	Les mesures sur l'axe	129
5.2.1	Mesures de vitesses.....	129
5.2.2	Mesures de contraintes	131
5.3	Confrontation avec les paramètres identifiés au chapitre 2.....	133
5.3.1	Rappel des résultats obtenus au Chapitre 2.....	133
5.3.2	Ajustement des paramètres du modèle Pom-Pom à l'aide de mesures de champ	134
5.4	Conclusion.....	140
Conclusion générale		141
Annexe 1	Correction de Bagley en rhéométrie capillaire.....	142
Annexe 2:	Chercher la zone de validité de SOR.....	144
	Comment déterminer le coefficient rhéo-optique C de Brewster ?	144
Annexe.3 :	les courbes (Débit/Pression) pour l'extrusion du PEBD	147
Références bibliographiques :.....		148

Notations

Opérateurs

∇	Opérateur gradient
$\frac{\partial}{\partial \bullet}$	Opérateur dérivée partielle
$\frac{d}{d \bullet}$	Opérateur dérivée particulaire
$\frac{\partial^2}{\partial x^2}$	Opérateur dérivée seconde

Variables mécaniques

τ	Tenseur des contraintes polymériques
τ_{ij}	Composantes (i, j) de τ
dS	Élément de surface
I	Matrice identité
C	Tenseur des conformations
\vec{F}_{vis}	Force visqueuse
\vec{F}_{ela}	Force élastique
\vec{F}_{brow}	Force brownienne
θ	Temps de relaxation
G_i	Module élastique d'un mode i
θ_{Rouse}	Temps de relaxation de Rouse
θ_d	Temps de reptation (temps de désengagement de la chaîne)
η_0	Viscosité plateau
$G(t)$	Module de relaxation

θ_{di}	Temps de reptation des chaines de masse M_i
$\dot{\gamma}$	Taux de déformation généralisé
F	Tenseur gradient de déplacement
η	Viscosité
I_c	Trace du tenseur de conformation C
\tilde{C}	Dérivée surconvectée de C
$I_{\tilde{C}}$	Trace de \tilde{C}
θ_R	Temps de rétraction
Θ	Temps de reptation équivalent
ω	Pulsation
γ	Déformation
σ	Tenseur des contraintes de Cauchy
G^*	Module complexe
G'	Module élastique
G''	Module visqueux
C_1^0, C_2^0	Coefficients de la loi WLF
J_e^0	Complaisance à l'équilibre
θ_w	Temps de relaxation
G_N^0	Module plateau caoutchoutique
J^*	Complaisance complexe
η^*	Viscosité complexe
Q	Débit
ΔP_e	Correction de la pression
ΔP_0	Perte de charge

σ_p	Contrainte à la paroi
$\dot{\gamma}_p$	Taux de cisaillement à la paroi
m	Correction de Rabinowitch
ε	Déformation de Hencky
$\dot{\varepsilon}$	Taux de déformation
η_E	Viscosité linéaire transitoire
\underline{n}	Tenseur d'indice de réfraction
λ	Longueur d'onde
δ	Différence de phase
I_0	Intensité incidente
I	Intensité mesurée
χ	L'angle entre \underline{n} et le repère du laboratoire
C	Coefficient de Brewster

Cinétique et thermiques

T	Température
\vec{v}	Vecteur vitesse
$\nabla\vec{v}$	Tenseur gradient de vitesse
D	Coefficient de diffusion
β	Paramètre ajustable du CCR
t	Temps
T_0	Température de référence

Thermodynamiques

ψ	Densité de distribution
--------	-------------------------

k_B	Constante de Boltzmann
R	Constante des gaz parfaits
φ_i	Fraction volumique
E_a	Energie d'activation

Moléculaires

N	Nombre de segment de Kuhn
b	Longueur de Kuhn
\vec{r}_i	Segment occupé par la $i^{\text{ème}}$ unité statistique du polymère
\vec{R}	Vecteur bout à bout
ν	Densité volumique de segments
M	Masse molaire
ζ_0	Coefficient de friction d'un segment
\vec{R}_e	Vecteur bout à bout de la chaîne primitive
ζ_0^a	Coefficient de friction par sous chaîne de longueur a
$k = \frac{L}{a}$	Nombre de sous chaînes
M_e	Masse moléculaire entre enchevêtrements
S	Tenseur d'orientation
λ^2	Etirement quadratique moyen
f	Coefficient d'extensibilité finie
b	Paramètre d'extensibilité finie
M_w	Masse moléculaire en poids
M_n	Masse moléculaire en nombre

M_z	Masse moléculaire en poids carré
$I = \frac{M_w}{M_n}$	Indice de poly-molécularité
q_i	Nombre de branches pour un polymère

Introduction

Les rhéologues et les mécaniciens ont une grande expérience dans l'élaboration de lois de comportement des polymères fondus et dans l'identification de leurs paramètres. La modélisation numérique est un outil de plus en plus utilisé pour dimensionner les outillages de mise en forme des polymères et régler leurs conditions d'utilisation et cela nécessite la connaissance de leurs lois de comportement.

Le problème de cette thèse est de choisir une loi de comportement appropriée. Ce choix dépend du polymère choisi pour l'étude (linéaire, branché, monodisperse, polydisperse...), du type d'écoulement rencontré, et de l'information que l'on désire calculer :

- Une caractérisation macroscopique du procédé: dans ce cas il faut connaître la courbe caractéristique pression-débit, la répartition du débit dans les outillages et un ordre de grandeur de la température. Une loi de comportement visqueuse précise est généralement appropriée.
- L'orientation des macromolécules au cours de l'écoulement requiert de connaître avec précision les paramètres locaux (contraintes, vitesses...). Pour déduire l'orientation moléculaire, il est nécessaire d'utiliser une loi de comportement viscoélastique adaptée à la description du polymère étudié.

Traditionnellement les transformateurs et les producteurs de polymères vont utiliser des essais simples pour définir la loi de comportement et en identifier les paramètres.

- Essais dynamiques entre (cône-plan, plan-plan), essais capillaire,
- Essais élongationnels.

Cependant, l'application de ces lois dans des écoulements complexes rencontrés dans les procédés peut aboutir à des résultats décevants.

Nous proposons une approche nouvelle basée sur des mesures de champs de contraintes (Biréfringence induite par écoulement (FIB)) et de vitesses (vélocimétrie laser Doppler (LDV)) dans des écoulements non triviaux (filière convergente transparente), d'où le plan de cette thèse.

Dans un premier temps, nous avons décrit les lois de comportements viscoélastiques les plus rencontrées (bibliographie). Nous avons ainsi choisi deux lois de comportement appropriées : pour les polymères linéaires, le modèle de Marrucci et Ianniruberto [**MARRUCCI ET IANNIRUBERTO 2003**] et pour les polymères branchés une forme du modèle Pom-Pom [**MCLEISH ET LARSON 1998, VERBEETEN ET AL. 2001**].

Dans un deuxième temps, nous avons sélectionné deux polymères bien différents, un polystyrène et un polyéthylène basse densité et nous avons effectué un certain nombre de mesures rhéologiques traditionnelles d'où nous avons déduit les paramètres des modèles rhéologiques précédemment sélectionnés.

Dans un troisième temps, nous présentons les techniques de mesures de champs et les premiers résultats de mesures.

Enfin, dans les deux derniers chapitres, nous confrontons les champs de contraintes calculés à partir de l'identification rhéologique du chapitre 2 à ceux mesurés par biréfringence d'écoulement. Dans certains cas l'accord est satisfaisant, dans d'autres, non, ce qui nous amène à ajuster les paramètres des lois de comportement et à en discuter la validité.

Chapitre 1 : Rhéologie

1.1 Les phénomènes physiques à l'échelle microscopique

Les polymères sont des molécules géantes constituées d'un enchaînement de N_m monomères, aussi appelé degré de polymérisation; N_m est généralement supérieur à plusieurs milliers. Ces chaînes sont généralement flexibles et ont accès à un grand nombre de configurations différentes, ce qui permet donc de traiter le polymère comme *un objet statistique*. Dans trois références bibliographiques [DOI ET EDWARDS 1986, LARSON 1988 ET MCLEISH 2002], nous constatons qu'une approche communément admise, basée sur une approche entropique de l'élasticité, permet de construire le tenseur des contraintes.

A l'état fondu et enchevêtré, chaque chaîne présente les propriétés statistiques d'une chaîne libre [FLORY 1969] car toute interaction avec elle-même n'est pas discernable d'avec celle d'une autre chaîne, car de même nature. Ceci permet de parler d'écrantage (*screening*) d'effets plus complexes par la présence d'autres chaînes.

La chaîne libre est une chaîne idéale décrite comme étant une succession de N unités statistiques, de longueur b chacune appelée longueur de Kuhn, pouvant pointer dans toutes les directions, indépendamment les unes des autres (*marche aléatoire*).

On appelle \vec{r}_i le segment occupé par la $i^{\text{ème}}$ unité statistique, et on définit la conformation statistique par: $\vec{R}(N) = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i$ où $\vec{R}(N)$ est le vecteur reliant les deux extrémités de la chaîne (vecteur bout à bout).

Dans la limite de N grand, la fonction de distribution de ce vecteur est une gaussienne :

$$\Psi(\vec{R}) = \left(\frac{3}{2\pi N b^2} \right)^{3/2} \exp(-3R^2/2Nb^2), \quad (1)$$

Dans notre étude, on s'intéresse au second moment R_0^2 de cette distribution (le premier étant nul), qui est la première grandeur non locale émergeant du modèle et qui vaut :

$$R_0^2 = \langle \vec{R}(N) \rangle = Nb^2, \quad (2)$$

où $\langle \bullet \rangle = \int_{\{R\}} \bullet \psi(\vec{R}) d^3R$: Exprime la sommation dans l'espace des distributions du vecteur bout à bout.

Nous allons décrire brièvement comment construire le tenseur de contraintes à partir de la statistique d'une chaîne. Par définition, la composante τ_{ij} du tenseur des extra-contraintes τ (qui est nulle au repos) représente la $i^{\text{ème}}$ composante de la force totale par unité de surface transmise, dont la normale se situe dans la direction j . Pour la calculer il est nécessaire de pouvoir calculer le nombre de chaînes traversant une surface infinitésimale d'une part et d'autre part d'en exprimer chaque composante. On se place dans un volume parallélépipédique de coté dx_i, dx_j, dx_k (figure 1.1). On considère que la densité des chaînes ν et la distribution de conformation $\psi(\vec{R})$ sont homogènes dans le volume.

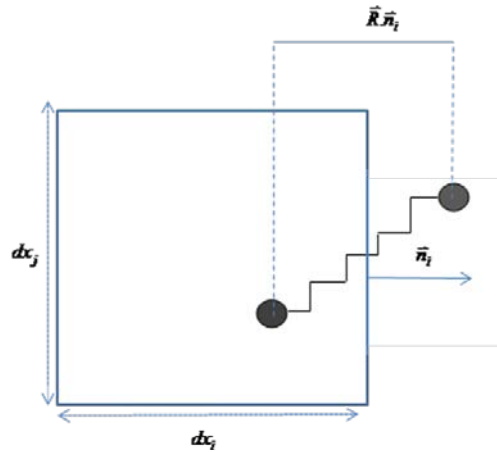


Figure 1.1: Contribution d'un segment de chaîne au tenseur de contraintes

Pour une surface élémentaire: $d\vec{F} = \tau \cdot \vec{n} dS$ où $d\vec{F}$ est la force exercée par les chaînes sur l'élément de surface dS et de normale \vec{n} . Le nombre de chaînes dans le volume considéré est $n_m = \nu dx_i dx_j dx_k = \nu dx^3$; la proportion de chaînes dont la longueur est dans l'élément de volume d^3R centré en \vec{R} est définie par $dP(\vec{R}) = \psi(\vec{R}) d^3R$. La proportion de chaînes de longueur \vec{R} traversant la surface $n_i dx_j dx_k$ vaut $\vec{R} \cdot \vec{n}_i / dx_i$. On trouve ainsi l'expression de la force exercée sur la surface par les molécules dont la longueur est dans l'élément de volume

d^3R centré en \vec{R} . Si l'on intègre cette expression sur l'espace des conformations statistiques, on obtient, avec les nouvelles notations :

$$d\vec{F} = \nu \frac{3k_B T}{\bar{R}_0^2} \langle \vec{R} \otimes \vec{R} \rangle \cdot \vec{n}_i \cdot dS_i, \quad (3)$$

Avec : $dS_i = dx_j dx_k$ et $\langle \vec{R} \otimes \vec{R} \rangle \cdot \vec{n}_i = \langle (\vec{R} \cdot \vec{n}_i) \vec{R} \rangle$

En posant que le tenseur des contraintes est nul au repos et en remarquant que $\langle \frac{\vec{R} \otimes \vec{R}}{\bar{R}_0^2} \rangle = \frac{1}{3} I$,

on trouve l'expression du tenseur des contraintes polymériques :

$$\tau = 3 \frac{\rho R T}{M} \left(C - \frac{1}{3} I \right), \quad (4)$$

où l'on introduit $\nu = \rho R / k_B M$, R la constante des gaz parfaits, M la masse molaire des molécules (supposée homogène), $C = \langle \frac{\vec{R} \otimes \vec{R}}{\bar{R}_0^2} \rangle$ le tenseur des conformations et k_B la constante de Boltzmann.

1.2 Le modèle de l'haltère élastique

A l'équilibre, la marche aléatoire correspond à une distribution de Boltzmann [MCLEISH 2002]. Des expressions de l'entropie et de l'énergie libre, on déduit l'expression de la tension brownienne appliquée aux extrémités du vecteur bout à bout :

$$\vec{f}_{\vec{R}} = -\nabla F(\vec{R}) = \frac{3k_B T}{N b^2} \vec{R}, \quad (5)$$

Donc la chaîne se comporte comme un ressort linéaire (figure 1.2) résumé à son vecteur bout à bout \vec{R} .

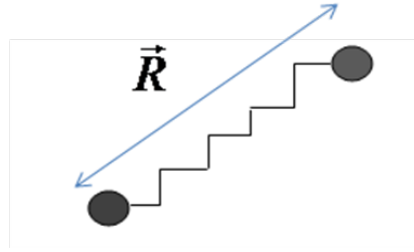


Figure 1.2 : Ressort linéaire dans un écoulement

L'altère élastique est en quelque sorte un « *coarse graining* » de la chaîne dont l'échelle d'espace vaut Nb^2 . Son modèle se base sur une équation d'évolution de \vec{R} (donnant $\dot{\vec{R}}$) et sur l'équation de continuité de la distribution de conformations statistiques :

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{R}, t) + \frac{\partial}{\partial \vec{R}} \left(\vec{R} \psi(\vec{R}, t) \right) = 0, \quad (6)$$

Nous montrons dans la suite comment [DOI ET EDWARDS 1986] obtiennent l'équation de Smoluchowski, qui donne une équation d'évolution de ψ (permettant d'écrire une équation d'évolution de C , c'est-à-dire le second moment de ψ).

Dans le modèle de l'altère élastique, la relaxation est celle de la molécule toute entière ; ce modèle repose donc sur l'hypothèse que la chaîne relaxe uniformément entre ces extrémités. La conformation de l'altère est décrite par le vecteur bout à bout \vec{R} . Si ce dernier est dans un solvant, il est soumis à trois différentes forces (en négligeant les interactions hydrodynamiques) qui sont [ROUSE 1955] :

- La force visqueuse $\vec{F}_{vis} = \frac{1}{2} \zeta_0 N \left(\vec{R} - \nabla \vec{V} \vec{R} \right)$, ou force de friction; elle est proportionnelle au taux d'élongation relatif du ressort \vec{R} par rapport à celui du solvant $\nabla \vec{V} \vec{R}$, $\zeta = \zeta_0 N$ est le coefficient de friction (il est la somme des N contributions de friction dues à chaque segment, dont le coefficient vaut ζ_0), $\nabla \vec{V}$ est le tenseur gradient de vitesse supposé uniforme le long de l'altère.

- La force élastique $\vec{F}_{elas} = \left(\frac{3k_B T}{Nb^2} \vec{R} \right)$,

- La force brownienne \vec{F}_{brow} , qui est la force moyenne due aux chocs aléatoires avec les molécules avoisinantes, dont nous donnerons l'expression plus loin.

L'équilibre de ces forces donne l'équation d'évolution de \vec{R} (7) (c'est une équation de Langevin [DOI ET EDWARDS 1986]) :

$$\dot{\vec{R}} - \vec{R} \nabla \vec{V} + \frac{6k_B T}{\zeta_0 N^2 b^2} \vec{R} = - \frac{2\vec{F}_{Brow}}{\zeta}, \quad (7)$$

où apparaît un temps de relaxation $\theta = \frac{\zeta_0 N^2 b^2}{6k_B T}$. Si on se réfère aux différentes échelles

micro/méso/macro, cette équation relie ces trois échelles de la manière suivante : $\dot{\vec{R}}$ et \vec{F}_{brow} sont clairement des données micro, \vec{R} est notre échelle de coarse graining (méso) et $\nabla \vec{V}$ est une donnée macro (car implicitement homogène). En remplaçant $\dot{\vec{R}}$ par sa valeur dans l'équation de continuité (4) et en intégrant les termes micro sur l'échelle méso, on fait apparaître la distribution statistique de conformation; c'est l'approche de Smoluchowski [DOI-EDWARDS 1986] :

$$\psi(\vec{R}, t) + \frac{\partial}{\partial \vec{R}} \left[\vec{R} \cdot \nabla \vec{V} - \frac{1}{\theta} \vec{R} \right] = D \frac{\partial^2 \psi(\vec{R}, t)}{\partial \vec{R}^2}, \quad (8)$$

où la divergence du terme brownien $-\frac{2\vec{F}_{Brow}}{\zeta_0 N}$ est remplacée par un terme de désorientation de

conformation, c'est-à-dire un terme de diffusion de la distribution de conformation

statistique $D \frac{\partial^2 \psi(\vec{R}, t)}{\partial \vec{R}^2}$, où le coefficient de diffusion D vaut $\frac{2k_B T}{\zeta_0 N}$.

1.3 Les théories cinétiques

1.3.1. Le modèle de Rouse

La théorie de Rouse a été établie pour les polymères dilués en solution afin de relier la structure moléculaire des chaînes aux propriétés viscoélastiques des polymères [ROUSE 1955]. Rouse a considéré que la chaîne est isolée dans un solvant dont le mouvement est défini par son gradient de vitesse $\nabla \vec{V}$.

Le modèle de Rouse consiste en une succession d'haltères élastiques couplés. Pour obtenir cette distribution il a fait une extension du modèle de l'altère élastique, en subdivisant la chaîne en k systèmes nœuds-ressorts pour lesquels \vec{R}_0^2 vaut $N'b^2$ (avec $N'=N/k$). En résumé, cela revient à coupler les termes d'élasticité et de force brownienne, et on obtient le système linéaire :

$$\left(\vec{R}_i - \vec{R}_i \nabla \vec{V} \right) + \sum_{i=1}^k A_{ij} \left(\frac{3k_B T}{\zeta_0 N'^2 b^2} \vec{R}_j + \frac{\vec{F}_{j,brown}}{\zeta_0 N'} \right) = 0, \quad (9)$$

$$\text{où } A_{ij} = \begin{cases} 2 & \text{si } i = j \\ -1 & \text{si } i = j \pm 1 \text{ et } \vec{R}_j \text{ est le vecteur bout à bout du } j^{\text{ème}} \text{ ressort de la chaîne.} \\ 0 & \text{si } \text{non} \end{cases}$$

Rouse a alors découplé ce système en modes normaux et a montré que, pour un nombre de sous-chaînes k grand, on obtient un modèle de Maxwell surconvecté multi-mode tel que :

$$\tau = \sum_{i=1}^k \tau_i \quad (10)$$

Pour chaque τ_i on détermine un module $G_i = \frac{\rho RT}{M}$ indépendant de i et un temps de

relaxation $\theta_i = \frac{\theta_{Rouse}}{i^2}$, où θ_{Rouse} est le temps de Rouse défini par $\theta_{Rouse} = \frac{\zeta_0 N^2 b^2}{6\pi^2 k_B T}$.

Le modèle de Rouse est le modèle le plus simple capable de prévoir une distribution non triviale des temps de relaxation des polymères. Il décrit le comportement des polymères de petites masses molaires. En effet, dans ce cas, chaque chaîne va pouvoir évoluer à sa guise au sein du fondu; seul le coefficient de friction interviendra dans son temps caractéristique de déplacement. Pour des chaînes plus grandes, on constate expérimentalement que, d'une part la relaxation est retardée aux basses fréquences, et d'autre part qu'il se crée des enchevêtrements. Avec la théorie de la reptation, c'est de Gennes [DE GENNES 1971] qui a montré que ces deux phénomènes étaient corrélés; nous montrons dans la suite sa théorie.

1.3.2 *La théorie de la reptation*

Les enchevêtrements entre chaînes moléculaires sont des liaisons virtuelles de durée de vie finie (contrairement aux polymères réticulés) qui apparaissent au sein du matériau pour des masses moléculaires supérieures à une masse critique. Ils sont considérés ici comme des obstacles topologiques au mouvement transversal de chaque chaîne et sont caractérisés par la distance entre enchevêtrements a . La distance a introduit alors une seconde échelle intrinsèque du matériau au delà de laquelle une nouvelle théorie cinétique a été développée par [DE GENNES 1971] puis [DOI ET EDWARDS 1986] à partir de la théorie de Rouse. Nous résumons dans la suite les étapes principales permettant de développer le modèle de Doi-Edwards [DOI ET EDWARDS, 1986], en omettant certains points plus complexes.

De Gennes [DE GENNES 1971] a expliqué le ralentissement de la relaxation dans les polymères fondus dont la masse moléculaire est supérieure à la masse critique en considérant le problème simple d'une longue chaîne de polymère dans un réseau réticulé. Puisque la chaîne n'est plus isolée, les fluctuations dans les directions latérales sont limitées, donc le polymère se relaxe par glissement unidirectionnel le long de sa propre découpe de pas a (*le tube*), ce qu'il a appelé la reptation. On considère que la chaîne primitive est un objet de type haltère élastique où l'on remplace N et b par L/a et a , soumis à des forces de friction et des effets browniens de désorientation. L'équation de Smoluchowski (8) reste donc valable. Dans la limite de faibles taux de déformation (c'est-à-dire pour des basses fréquences et des temps longs), on pourra négliger les effets de mouvements relatifs entre la chaîne et son milieu

environnant ainsi que l'étirement moyen (car la rétraction est supposée très rapide). Il ne reste donc qu'une équation de diffusion (11) :

$$\dot{\psi}(\vec{R}_e, t) = D \frac{\partial^2 \psi(\vec{R}_e, t)}{\partial \vec{R}_e^2}, \quad (11)$$

où \vec{R}_e est le vecteur bout-à-bout de la chaîne primitive (sous-chaîne) et D est, comme précédemment, le coefficient de diffusion. Notons, dans l'expression de ce nouveau coefficient de diffusion, que le coefficient de friction (par sous-chaîne de longueur a) ζ_0^a vaut $N_e \zeta_0$ (N_e est le nombre d'éléments monomères entre enchevêtrements), et qu'il faut le multiplier par le nombre $k = \frac{L}{a}$ de sous-chaînes, d'où : $D = \frac{2k_B T}{k N_e \zeta_0} = \frac{2k_B T}{N \zeta_0}$, c'est-à-dire que D reste le même que pour l'altère élastique globale et seul le changement d'échelle de longueur de la chaîne primitive (passage de $\sqrt{N}b$ à $L = \frac{Nb^2}{a}$) affecte le modèle. On obtient alors le temps caractéristique de perte d'orientation (temps de désengagement ou de reptation) par diffusion :

$$\theta_d = \frac{L^2}{\pi^2 D} = \frac{N^2 b^4 / a^2}{\pi^2 k_B T / N \zeta_0} = \frac{\zeta_0 N^2 b^2}{\pi^2 k_B T} \cdot \frac{N}{N_e} \cong k \theta_{Rouse}.$$

Le temps de reptation vaut donc k fois le temps de Rouse ; le retard à la relaxation aux temps longs est donc multiplié par le nombre de segments a enchevêtrés. Le module associé à l'échelle de *coarse-graining* de la reptation, dit module plateau, devient alors le module donné par la masse moléculaire entre enchevêtrements M_e :

$$G_0 = \frac{4}{5} \frac{\rho R T}{M_e} \quad (12)$$

L'intérêt de considérer le module élastique pour des sous-segments de masse M_e consiste à considérer la relaxation des chaînes (toutes supposées de masse supérieure à M_e) comme une combinaison de relaxation d'**orientation** (à une échelle d'espace supérieure à M_e) et

d'**étirement** (des sous-chaînes à une échelle inférieure à M_e), la relaxation d'orientation étant gouverné par la reptation. Le calcul du facteur 4/5 intervenant dans la définition du module plateau, et qui rend compte de la contribution seule de la composante d'orientation à la contrainte, est montré par [DOI ET EDWARDS 1986], en considérant que les chaînes ont une rétraction infiniment rapide, libérant alors 1/5 (soit 20%) de la contrainte.

Le modèle de reptation prévoit que η_0 varie avec le cube de la masse moléculaire, de la même manière que le plus long temps du système. Cependant, la variation prédite varie avec M^3 alors qu'expérimentalement la variation est en $M^{3.4}$. Ce désaccord a amené certains auteurs à affiner ce modèle par l'étude de mécanismes moléculaires complémentaires au mécanisme de reptation, tels que les mécanismes de **fluctuation** de longueur du tube, de **renouvellement** du tube et de **relaxation** du tube. Ces mécanismes sont présentés succinctement dans le paragraphe suivant; on en trouvera une description détaillée dans [LEONARDI 1996, VAN RUYMBEKE 2002].

1.3.3 Les enrichissements de la théorie de la reptation

a) *Fluctuations du contour des longueurs de tube (contour length fluctuation, CLF)* [Doi 1980]

Dans le cas du *CLF*, les segments situés aux extrémités des chaînes relaxent plus rapidement que les autres segments. Cela a pour effet d'accélérer la relaxation par reptation décrite plus haut. L'effet du *CLF* est important pour les polymères présentant un nombre d'enchevêtrements allant jusqu'à la centaine. Pour ces polymères, il en résulte que la variation de la viscosité plateau en fonction de la masse moléculaire est inférieure à celle prédite par la théorie de la reptation (loi M^3) et qu'elle est approchée, par valeurs inférieures, par une loi $M^{3.4}$ (figure 1.3).

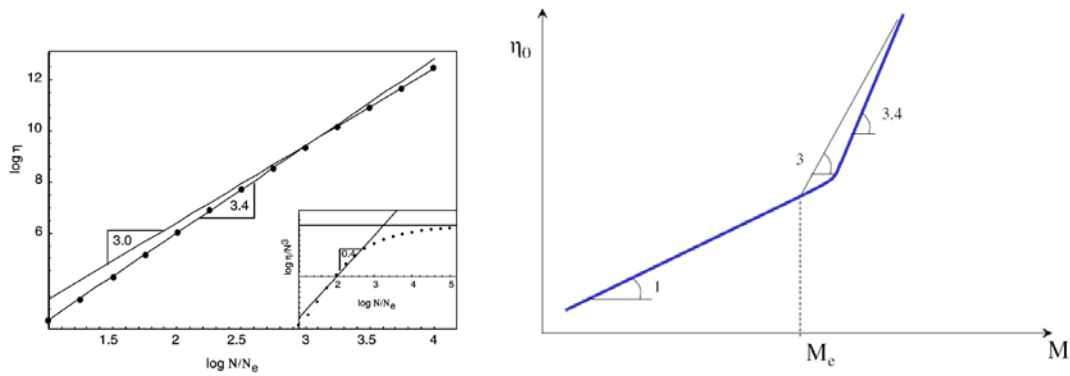


Figure 1.3 : Effet du *contour length fluctuation* sur la viscosité plateau, tracée en fonction du ratio nombre de segments/nombre de segments entre enchevêtrements à gauche et en fonction de M à droite : la viscosité varie avec une puissance 3,4 jusqu'à un nombre d'enchevêtrements de l'ordre de 200 [MILNER ET MCLEISH 1998]

b) Constraint release (CR) et modèle de double reptation [MCLEISH 2002]

Le *constraint release* est responsable d'un changement de conformation de la chaîne primitive qui est libérée de certaines contraintes topologiques car les chaînes voisines ont aussi un mouvement de rétraction. Ici aussi, l'impact sur le modèle de reptation est une diminution de θ_d .

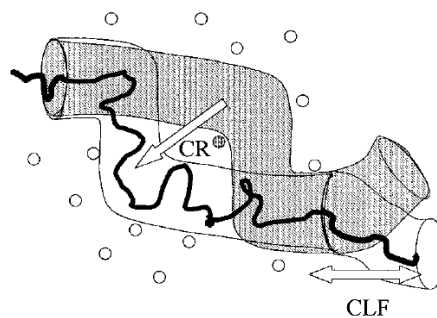


Figure 1.4 : Représentation schématique du CLF et de CR [MCLEISH 2002]

De Gennes a montré dans sa théorie, qui est valable pour une masse molaire unique, peut être étendue au cas de la polymolécularité. Tsenoglou et Des Cloizeaux [TSENOGLOU 1987, DES CLOIZEAUX 1988] ont appliqué ce modèle à des polymères polymoléculaires: c'est le modèle de double reptation (loi de mélange). Si on a un mélange de polymères de grandes et petites masses moléculaires, on constate que les petites chaînes vont relaxer plus rapidement que les grandes chaînes. Si l'on considère une petite chaîne test, l'effet de CR des grandes chaînes va

retarder la relaxation; inversement les grandes chaînes vont relaxer plus vite car les petites chaînes avoisinantes vont libérer plus vite leur enchevêtrement.

Le modèle de « simple » reptation consiste à considérer que le module de relaxation d'un polymère polymoléculaire constitué de différentes masses M_i de fraction volumique φ_i est :

$$G(t) = G_0 \sum_i \varphi_i e^{-t/\theta_{di}}, \quad (13)$$

où θ_{di} est le temps de reptation des chaînes de masse M_i . Il y a dans ce cas une simple additivité de la contribution des chaînes au module. Dans le modèle de double reptation, l'accélération de la relaxation d'une chaîne due à la relaxation des chaînes avoisinantes par double reptation conduit à une expression différente du module de relaxation, exprimant le couplage entre chaînes :

$$G(t) = G_0 \left(\sum_i \varphi_i e^{-t/\theta_{di}} \right)^n, \quad (14)$$

où n est un exposant proche de 2. Dans le cas, par exemple, d'un polymère monomoléculaire, le temps de reptation effectif vaut alors θ_{di}/n . Dans la suite, nous conserverons la notation θ_{di} pour les temps de relaxation par reptation, même s'ils sont modifiés par les phénomènes, car la rhéométrie linéaire permet directement de mesurer modules et temps associés.

c) *Convective constraint release (CCR) [MARRUCCI 1996]*

Ce mécanisme, proposé par Marrucci, est le point de départ des modèles que nous allons présenter. L'idée générale est la suivante; à l'équilibre, pour les écoulements lents, les chaînes enchevêtrées se relaxent par reptation, *CLF* et *CR*. Dans le cas des polymères linéaires, la relaxation se produit par deux mécanismes fonctionnant en parallèle; l'un d'eux est la diffusion due à l'agitation thermique, même en l'absence d'écoulement (reptation) ; le second mécanisme est *convectif*, les obstacles topologiques sont renouvelés par le mouvement relatif des chaînes (*CR*) même en l'absence de mouvement macroscopique. Marrucci propose une écriture simplifiée du temps de relaxation effectif diminué au cours de l'écoulement:

$$\frac{1}{\theta} = \frac{1}{\theta_d} + \dot{\gamma}, \quad (15)$$

où θ_d est le temps de reptation.



Figure 1.5 : Une chaîne test, représentée par le vecteur bout à bout R , enchevêtrée avec les autres chaînes pendant l'écoulement ; la vitesse relative est de l'ordre $R\dot{\gamma}$.

Marrucci propose que, lorsque le taux de déformation augmente, les chaînes avoisinantes qui forment le tube s'orientent et se rétractent en libérant des points d'enchevêtrements : c'est le *convective constraint release (CCR)*, qui est une extension du *constraint release (CR)*. Il induit une accélération de la relaxation de la conformation, car la chaîne voit son confinement dans le tube se libérer progressivement. Dans une approche tensorielle, le terme $\dot{\gamma}$ de l'équation (15) est remplacé par la projection du taux de déformation sur le tenseur de conformation C :

$$\frac{1}{\theta} = \frac{1}{\theta_d} + \beta(\nabla\vec{V} : C), \quad (16)$$

où β est le paramètre ajustable de *CCR*. Le terme entre parenthèses définit classiquement le taux de *CCR*.

1.3.4 Le cas des polymères branchés

Le concept de reptation n'est pas directement applicable aux polymères branchés. Le modèle Pom-Pom proposé par McLeish [BISHKO ET AL. 1997, MCLEISH ET LARSON 1998] considère une dynamique différente pour le « squelette » de la macromolécule (« backbone » en anglais) et pour les « branches » attachées à ses deux extrémités (d'où le vocable Pom-Pom, figure 1.6). Ceci amène en particulier à considérer des temps caractéristiques différents pour l'orientation du « squelette » de la macromolécule, paramètre principal du modèle, dont le temps de reptation est retardé par la fluctuation de ses « branches » et pour la déformation de la macromolécule dans la direction de cette orientation (que l'on identifie donc à l'extension de son «squelette»). Ce modèle reste néanmoins conceptuel dans la mesure où l'architecture des macromolécules est beaucoup plus complexe que la représentation proposée figure 1.6.

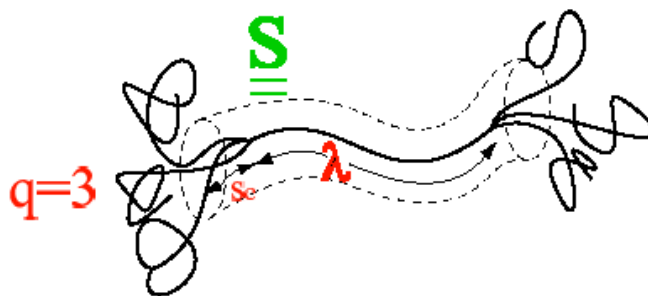


Figure 1.6 : le modèle Pom Pom [AMMAR 2001].

1.4 Les lois de comportement pour les polymères linéaires

Nous allons décrire les deux modèles, le modèle de Maxwell surconvecté et le modèle de Larson [LARSON 1988], que nous considérons comme modèles bases pour décrire les différents processus de relaxation.

1.4.1 La traduction macroscopique du modèle de l'haltère élastique : le Modèle de Maxwell surconvecté (UCM)

La généralisation au cas tensoriel de l'écriture d'une loi de comportement viscoélastique peut se faire en recherchant l'homologue macroscopique de l'équation (7) qui décrit l'équilibre

microscopique de l'altère élastique dans un champ de gradient de vitesse homogène. Le principe consiste à rechercher une description eulérienne de l'équation d'évolution du tenseur des conformations C (qui est une grandeur moyenne, donc macroscopique) lorsque le polymère est soumis à un champ gradient de déformation.

En l'absence de relaxation, on suppose que chaque macromolécule se déforme affinement avec l'écoulement, ce qui implique que le tenseur des conformations

$$\text{vaut } \left\langle \frac{(F\vec{R}_0) \otimes (F\vec{R}_0)}{\vec{R}_0^2} \right\rangle = \left\langle \frac{F\vec{R} \cdot \vec{R}^T F^T}{\vec{R}_0^2} \right\rangle = F \left\langle \frac{\vec{R}_0 \otimes \vec{R}_0}{\vec{R}_0^2} \right\rangle F^T = FF^T, \text{ où } F \text{ est le tenseur gradient}$$

de déplacement au temps t :

$$\dot{C} = (\dot{F}F^T + F\dot{F}^T).$$

Sachant que $\nabla \vec{V} = \dot{F}F^{-1}$, on remplace dans l'expression précédente et on obtient :

$$\dot{C} = \nabla \vec{V} \cdot C + C \cdot \nabla \vec{V}^T, \quad (17)$$

qui est la dérivée surconvectée de C . La relaxation de C est proportionnelle à son écart à la valeur d'équilibre $\frac{1}{3}I$,

$$\frac{dC}{dt} - \nabla \vec{V} \cdot C - C \cdot \nabla \vec{V}^T = -\frac{1}{\theta} \left(C - \frac{1}{3}I \right), \quad (18)$$

On vérifie bien qu'on retrouve le modèle de Maxwell surconvecté en utilisant la relation (4) donnant l'expression du tenseur des contraintes polymériques :

$$\tau + \theta \left(\frac{d\tau}{dt} - \nabla \vec{V} \cdot \tau - \tau \cdot \nabla \vec{V}^T \right) = \eta (\nabla \vec{V} + \nabla \vec{V}^T), \quad (19)$$

où $\eta = \frac{\rho RT}{M} \theta = G\theta$ est la viscosité.

On obtient donc un modèle linéaire en C mais comportant des couplages écoulement/conformation par l'intermédiaire du terme $\nabla \vec{V} \cdot C$.

Ce modèle de Maxwell linéaire prédit une viscosité constante en fonction du taux de déformation $\dot{\gamma}$ en cisaillement simple et différentes évolutions de la viscosité en fonction du temps pour des taux de déformation en élongation transitoire (figure1.7).

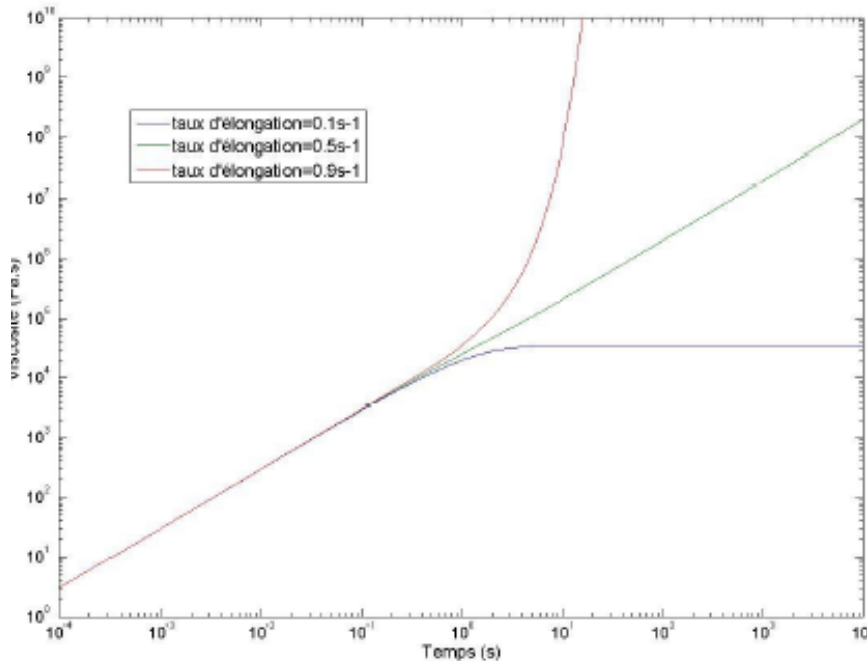


Figure1.7: Prédiction du modèle de Maxwell surconvecté en élongation uniaxiale pour un mode $\theta = 1s$ et $G = 10^4 Pa$.

D'ailleurs, à partir d'un certain taux de déformation, l'expression de la viscosité diverge (figure1.7) : si la déformation est assez rapide par rapport à la vitesse de relaxation $\frac{1}{\theta}$, la relaxation ne suffit plus pour relâcher les contraintes exercées par l'écoulement qui déforme alors les chaînes. Dans ce modèle, rien ne limite cet étirement.

1.4.2 Le modèle de Larson [1988]

Le modèle de Maxwell surconvecté ne permet pas de décrire les effets rhéofluidifiants typiques des polymères enchevêtrés. Dans ce modèle, on constate que le tenseur de conformation relaxe uniformément vers sa valeur à l'équilibre. Or nous avons vu que les chaînes polymères enchevêtrées relaxent très vite leur étirement le long de leur chemin

primitif (phénomène de rétraction) alors qu'elles relaxent lentement leur orientation par reptation. L'idée du modèle de Larson, et de tous les modèles que nous présenterons par la suite, est de proposer une partition du tenseur des conformations en une composante d'étirement et une composante d'orientation, chaque composante obéissant à sa propre dynamique de relaxation. Un modèle de comportement dont la relaxation d'étirement serait infiniment rapide (l'étirement restant alors constant à sa valeur au repos) serait donc un bon candidat à une loi de reptation car la reptation correspond uniquement à la relaxation d'orientation.

D'un point de vue macroscopique, la composante représentant l'étirement généralement utilisée est la trace du tenseur des conformations. Le tenseur des conformations étant défini par $C = \left\langle \frac{\vec{R} \otimes \vec{R}}{\bar{R}_0^2} \right\rangle$, sa trace $I_C = \left\langle \frac{\bar{R}^2}{\bar{R}_0^2} \right\rangle$ est la moyenne des carrés des étirements de chaînes.

Le modèle de Larson propose une écriture modifiée de la dérivée surconvectée permettant de conserver une trace unitaire au tenseur des conformations donc de respecter cette relaxation d'étirement infiniment rapide. En effet, si on note \tilde{C} la dérivée surconvectée, on remarque que

la trace $I_{\tilde{C}}$ de cette dérivée vaut $I_{\tilde{C}} = tr \left[\frac{dC}{dt} - \nabla \vec{V} \cdot C - C \cdot \nabla \vec{V}^T \right] = \frac{dI_C}{dt} - 2(\nabla \vec{V} : C)$. Le terme

$\nabla \vec{V} : C$ est la projection du gradient de vitesse sur la conformation et il peut être non nul. Pour conserver une trace constante unitaire, on peut donc corriger le terme de transport surconvecté de cette valeur d'accroissement de la trace. Larson fait le choix de corriger uniformément le tenseur des conformations (c'est-à-dire que chacune de ses composantes est corrigée du facteur $2(\nabla \vec{V} : C)$), le terme de relaxation étant le même que pour le modèle de Maxwell :

$$\frac{dC}{dt} - \nabla \vec{V} \cdot C - C \cdot \nabla \vec{V}^T + 2(\nabla \vec{V} : C)C = -\frac{1}{\theta_d} \left(C - \frac{1}{3} I \right), \quad (20)$$

On vérifie bien que ce modèle conserve une trace unitaire. Il existe d'autres modèles non-linéaires sensés rendre compte de la reptation (le plus célèbre est le modèle intégral de Doi-Edwards). Nous n'en donnons pas la liste car, dans la suite, nous présentons des extensions différentielles de ces modèles, en prenant en compte directement les phénomènes négligés par Doi et Edwards. Rappelons que C et τ sont reliés par l'équation (4).

Ce modèle prédit la rhéofluidification dans le cas du cisaillement et sature le rhéodurcissement dès que le terme convectif $(\nabla \vec{V} : \dot{C})$ devient grand (quand le taux de déformation $\dot{\alpha}$ devient important devant la vitesse de relaxation $(\frac{1}{\theta_d})$ en élongation uniaxiale transitoire (figures.1.8 et 1.9).

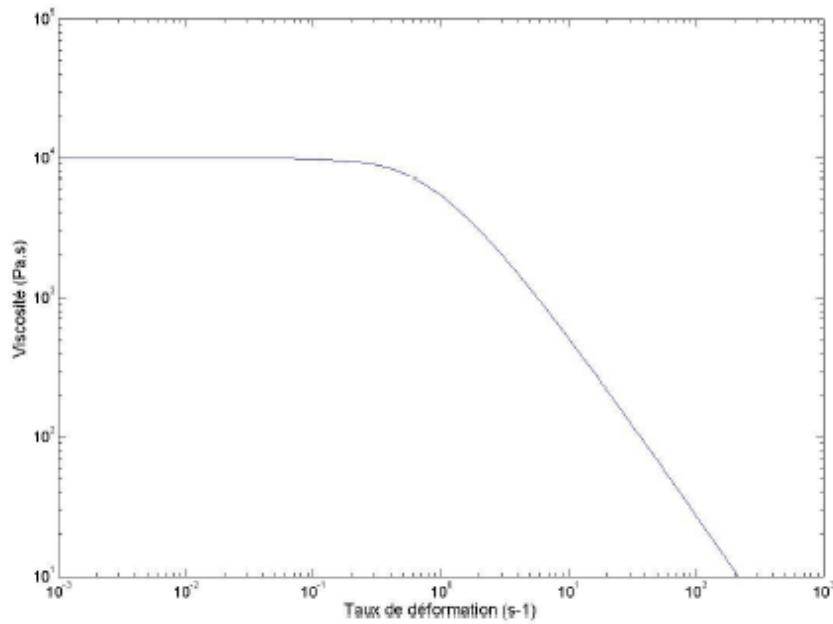


Figure1.8 : viscosité en cisaillement prédiction par le modèle de Larson pour un mode en cisaillement $\theta = 1s$ et $G = 10^4 Pa$.

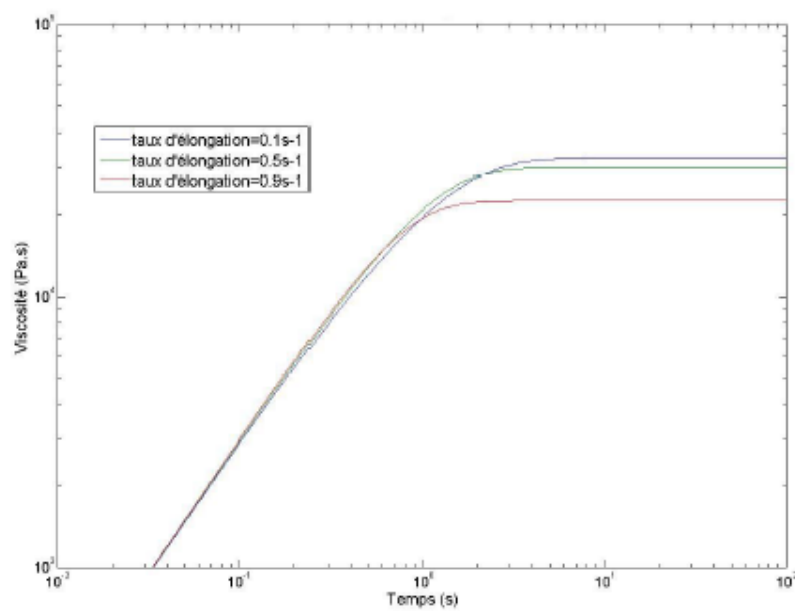


Figure1.9 : Viscosité élongationnelle: prédiction par modèle de Larson pour un mode $\theta = 1s$ et $G = 10^4 Pa$.

1.4.3 Les modèles de Marrucci et Ianniruberto [2001, 2003]

1.4.3.1 Le modèle de [Marrucci et Ianniruberto 2001]

Ce modèle explique l'effet de la relaxation convective des contraintes « CCR » sur les polymères enchevêtrés, l'idée est que les temps caractéristiques de relaxation et d'orientation dépendent de différents mécanismes tels que : la reptation, CCR (thermique et convectif) et la relaxation de type Rouse. Marrucci et Ianniruberto ont construit un modèle dit DCR (double-convection-reptation) en prenant en considération les phénomènes de CCR et de l'étirement des chaînes.

Dans ce modèle, une décomposition du tenseur des conformations est donnée par $C = \lambda^2 S$, où S est un tenseur d'orientation (de trace unitaire) et λ^2 une variable représentant l'étirement quadratique moyen des chaînes. L'équation d'évolution de S est semblable à celle de Larson, mais le temps de relaxation par reptation y est modifié par le terme de CCR de l'équation (16). Ce temps diminue donc lorsque l'écoulement est fortement non-linéaire. L'équation d'évolution de λ est découplée de celle de S . Le terme moteur d'étirement dû à l'écoulement est la projection du gradient de vitesse sur l'orientation et la relaxation, $(\nabla \vec{V} : S)$, la relaxation s'effectuant à un temps de rétraction θ_R inférieur à θ_d . Le modèle DCR s'écrit :

$$\dot{S} - \nabla \vec{V} S - S \nabla^T \vec{V} + 2(\nabla \vec{V} : S)S = -\left(\frac{1}{\theta_d} + \beta |\nabla \vec{V} : S|\right) \left(S - \frac{1}{3}I\right), \quad (21)$$

$$\dot{\lambda} = \lambda(\nabla \vec{V} : S) - \frac{1}{\theta_R}(\lambda - 1), \quad (22)$$

Le découplage entre ces deux équations implique que le phénomène de rétraction dépend fortement de l'orientation par reptation : les deux dynamiques sont alors successives et non simultanées.

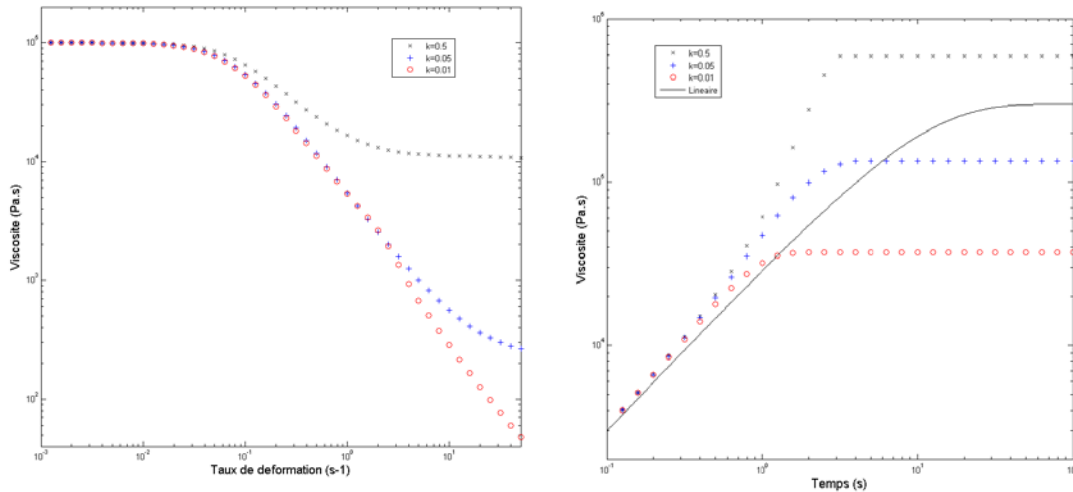


Figure 1.10 prédiction par le modèle de Marrucci et Ianniruberto [2001] pour un mode $\theta = 10s$ et $G = 10^3 Pa$ et $\beta = 1$ fixé : en cisaillement stationnaire à gauche et en élongation uniaxiale transitoire à droite pour un taux d'élongation de $1s^{-1}$ et différents rapports $\theta_R/\theta_d = k$.

On observe en cisaillement que, pour une valeur de k suffisamment petite on obtient un comportement rhéofluidifiant classique. L'augmentation de la valeur de k entraîne l'apparition d'un deuxième plateau Newtonien. En élongation, l'augmentation de la valeur de k provoque un accroissement du rhéodurcissement (figures 1.10).

Remarque :

Les modèles de Larson (reptation) et de Marrucci et Ianniruberto [MARRUCCI ET IANNIRUBERTO 2001] n'autorisent pas l'élongation des chaînes en moyenne. Cependant, on peut considérer que même si les chaînes se désenchevêtrent très rapidement, il reste possible de tirer sur celles-ci, et que la relaxation de cet étirement est régi par des phénomènes de Rouse. Il existe plusieurs manières d'exprimer cette élongation.

1.4.3.2 Le modèle de [Marrucci et Ianniruberto 2003]

Ce modèle propose une écriture non découplée de la dynamique de l'étirement (la dynamique de la trace de C) et de l'orientation. Il s'agit d'une alternative au modèle de Rolie-Poly [LIKHTMAN ET GRAHAM 2003], qui diffère par le fait que l'étirement est directement exprimé par la trace du tenseur des conformations :

$$\dot{C} = \nabla \vec{V} C + C \nabla^T \vec{V} - \frac{1}{\Theta} \left(C - \frac{1}{3} I_C I \right) - \frac{1}{3\theta_R} (I_C - 1) I, \quad (23)$$

$$\frac{1}{\Theta} = \frac{1}{\theta_d} + \left(\frac{1}{\theta_R} - \frac{1}{\theta_d} \right) \frac{\beta(I_C - 1)}{1 + \beta(I_C - 1)}, \quad (24)$$

où Θ est un temps qui contrôle continûment le passage d'un modèle de reptation à temps θ_d , jusqu'à un modèle de Maxwell à temps θ_R par l'intermédiaire du terme de CCR qui fait varier Θ de la valeur du temps de reptation (CCR négligeable) au temps de rétraction (CCR dominant). Pour les écoulements lents, la relaxation de la chaîne se fait par reptation et les fluctuations des extrémités des chaînes par CR (dans ce cas la trace de C vaut 1 et on retrouve un modèle de type Larson).

Les deux premiers termes de droite de l'équation (23) donnent le taux de déformation affine de C . Les deux seconds termes suivant expriment la relaxation par reptation et par rétraction. Pour ce convaincre de l'analogie avec une équation d'étirement, il suffit d'étudier la trace de l'équation (23) :

$$\dot{I}_C = 2(\nabla \vec{V} : C) - \frac{1}{\theta_R} (I_C - 1), \quad (25)$$

Pour rendre compte du caractère non gaussien des chaînes, responsable d'une non linéarité dans leurs réponses élastiques, Marrucci et Ianniruberto ont proposé d'ajouter un terme laissant diverger leur « raideur » aux fortes élongations. Ils ont ajouté à leur modèle un facteur $f = \frac{b-1}{b-I_C}$ ou b est un nouveau paramètre traduisant l'extensibilité finie des chaînes.

On obtient ainsi :

$$\dot{C} = \nabla \vec{V} C + C \nabla^T \vec{V} - \frac{f}{\Theta} \left(C - \frac{1}{3} I_C I \right) - \frac{1}{3\theta_R} (f I_C - 1) I, \quad (26)$$

$$\frac{1}{\Theta} = \frac{1}{\theta_d} + \left(\frac{1}{\theta_R} - \frac{1}{\theta_d} \right) \frac{\beta(f I_C - 1)}{1 + \beta(f I_C - 1)}, \quad (27)$$

Le tenseur des contraintes vaut alors $\tau = 3Gf \left(C - \frac{1}{3} I \right)$.

Ce modèle permet d'allonger les chaînes en élongation uniaxiale transitoire sans pour autant faire diverger la viscosité (figure1.11).

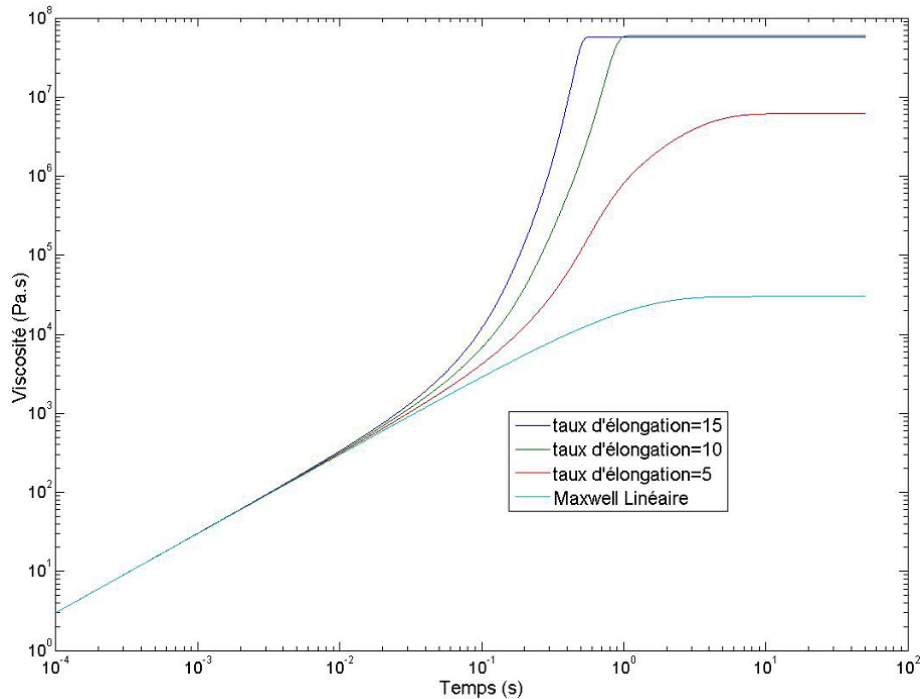


Figure1.11: Viscosité élongationnelle : prédiction par modèle de Marrucci et Ianniruberto [2003] pour un mode $\theta = 1s$, $G = 10^4 Pa$, $\beta=2$, un rapport $\theta_R/\theta_d = 100$ et une variable d'extensibilité finie $b=100$, pour différents taux d'élongation.

On résume sur la figure 1.12 l'influence des différentes théories sur le comportement rhéologique élongationnel d'un polymère fondu en se basant sur la bibliographie décrite précédemment.

Si on ne prend en compte que le modèle de Maxwell surconvecté (courbe 1, figure1.12), on constate que la viscosité tend vers l'infini. En rajoutant la reptation à ce modèle on retrouve le modèle de Larson qui fait apparaître un plateau mais pas de rhéodurcissement (courbe 2). Le CCR adoucit ce plateau (courbe 3). En rajoutant de l'étirement et en faisant varier le temps de Rouse, on engendre un rhéodurcissement, qui apparaît d'autant plus tôt que le temps de relaxation d'étirement est long (courbe 4). Enfin, en rajoutant de l'extensibilité finie, on atteint des régimes élongationnels fortement non-linéaires tout en contrôlant le plateau final

de viscosité (courbe 5). Il faut cependant remarquer que l'ajout d'extensibilité finie induit, lorsqu'elle est activée (c'est-à-dire lorsque le taux d'élongation est grand devant l'inverse du temps d'étirement), une forte variation de la viscosité lorsque l'étirement atteint la valeur b (courbe 5 figure 1.12 et courbes mauve et verte de la figure 1.11). Lorsque b est grand, le durcissement se développe fortement puis est stoppé net (cas de la figure 1.11). Lorsque b n'est pas très grand, le durcissement s'amorce puis est stoppé par l'extensibilité finie : on obtient alors une sorte de « bosse » (figure 1.12, courbe 5).

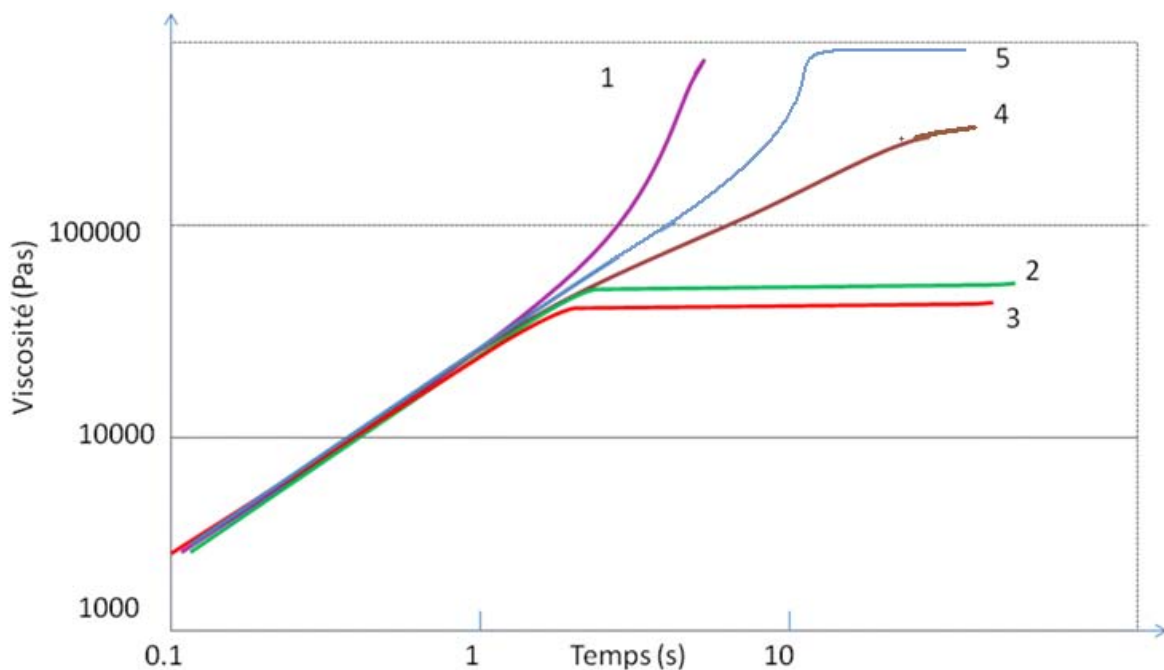


Figure.1.12 : Illustration des prédictions en élongation uniaxiale transitoire des différents modèles de comportement présentés dans ce chapitre.

1.5 Les lois de comportement pour les polymères branchés

1.5.1 Le modèle Pom Pom [VERBEETEN ET AL. 2001, MCLEISH ET LARSON 1998]

Le modèle Pom-Pom a été développé par McLeish et Larson pour décrire le comportement rhéologique des polymères fondus avec des longues ramifications, comme le PEBD, qui présentent un rhéodurcissement en élongation mais un comportement rhéofluidifiant en cisaillement stationnaire. Le comportement d'un polymère branché peut être décomposé en

ensemble de modes. Chaque mode traduit le comportement d'une structure topologique particulière.

En utilisant la généralisation du modèle du tube de Doi Edwards, on peut décrire ce modèle Pom-Pom par deux variables dynamiques S et λ , comme présenté précédemment. Le tenseur S décrit l'orientation moyenne du tube λ décrit l'étirement moyen du tube.

L'évolution des variables dynamiques S et λ est gouvernée par les équations différentielles très semblables à celles du modèle [MARRUCCI ET IANNIRUBERTO 2001], la forme que nous étudions est celle proposée par [VERBEETEN ET AL. 2001], qui est la plus utilisée dans les logiciels de calcul :

$$\begin{aligned} \dot{S} - \nabla \bar{V} S - S \nabla^T \bar{V} + 2(\nabla \bar{V} : S)S &= -\frac{1}{\theta_d} \left(S - \frac{1}{3} I \right), \\ \dot{\lambda} &= (\nabla \bar{V} : S) \lambda - \frac{1}{\theta_r} (\lambda - 1) e^{\frac{2}{q}(\lambda-1)} \quad \text{si } \lambda < q, (\lambda = q \text{ sinon}), \\ \tau &= 3G\lambda^2 \left(S - \frac{1}{3} I \right), \end{aligned} \quad (28)$$

où θ_r est le temps de rétraction du squelette de la chaîne dans son tube et q est le nombre de branches de la molécule. Le temps θ_d est supérieur au temps θ_r d'une chaîne linéaire car les branchements ralentissent la reptation du squelette hors de son tube initial. Dans le modèle Pom-Pom les temps de relaxation varient linéairement avec q et la longueur des branches car ce sont les branches qui vont limiter le mouvement de reptation du squelette de la chaîne. La seconde équation (28), différente du modèle [MARRUCCI ET IANNIRUBERTO 2001], exprime le fait qu'au-delà d'un certain étirement, les branches pénètrent à l'intérieur du tube, accélérant la rétraction. La valeur d'étirement maximal vaut le nombre de branches q : celles-ci étant supposées relaxées (et donc soumises à une tension kT/a due aux enchevêtrements), la tension du squelette de la chaîne vaut alors qkT/a , donc son étirement vaut bien q .

1.5.2 Le comportement du modèle Pom Pom

Nous allons observer la réponse du modèle Pom-Pom à l'élongation uniaxiale et à l'élongation plane. Pour cela, pour différents taux d'élongation, nous avons fait varier deux paramètres : le nombre de branches q et le temps de relaxation de l'étirement. Choisissons

$q=2$ et un temps θ_d de référence (et appelons-le θ_{ref}). Appelons η_{0ref} la viscosité en cisaillement au plateau associée à ce temps de référence. Rappelons que la valeur du temps θ_d de relaxation de l'orientation dépend linéairement de q . Dans les tests suivants, une variation de q engendrera donc une variation de la dynamique d'orientation et un changement de la viscosité au plateau.

En prenant $q=2$ et $\theta_R = \theta_{ref}/10$, la figure 1.13, montre l'évolution de la viscosité uniaxiale en fonction du temps : on remarque dans ce cas que l'étirement des chaînes s'active très rapidement pour les grands taux d'élongation : il y a étirement et saturation brusque de l'étirement à sa valeur maximale q . Cette figure montre aussi que pour les faibles taux d'élongation, nous n'observons que de l'orientation si la chaîne comporte peu de branchements. Il apparaît donc que la viscosité élongationnelle stationnaire est globalement rhéofluidifiante, du fait de la reptation aux faibles taux d'élongation et de la saturation de l'étirement aux forts taux.

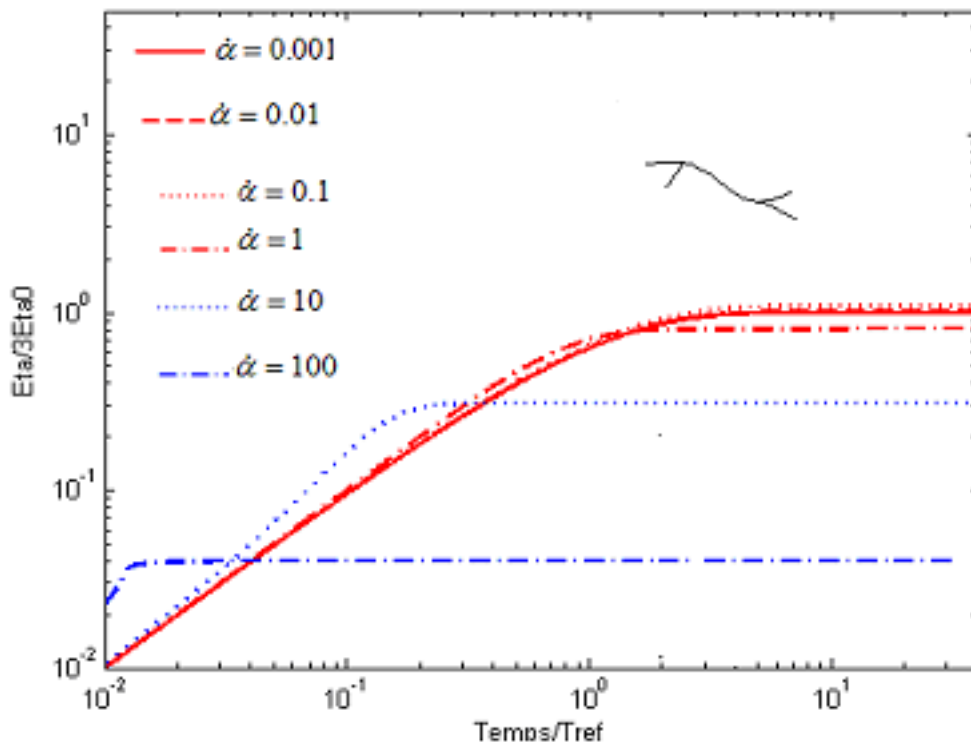


Figure.1.13 : viscosité élongationnelle uniaxiale du modèle PomPom pour $q=2$ et $\theta_R = \theta_{ref}/10$ pour différents taux d'élongation.

En conservant $q=2$ mais en augmentant le temps d'étirement à $\theta_R = \theta_{ref}/2$, on trace sur la figure 1.14 la réponse du modèle. On observe que l'augmentation du temps d'étirement permet aux chaînes d'être étirées même aux faibles taux d'élongation. Il en résulte que la viscosité stationnaire est légèrement rhéodurcissante dès les plus faibles taux d'élongation puis décroît aux forts taux du fait de la saturation en étirement.

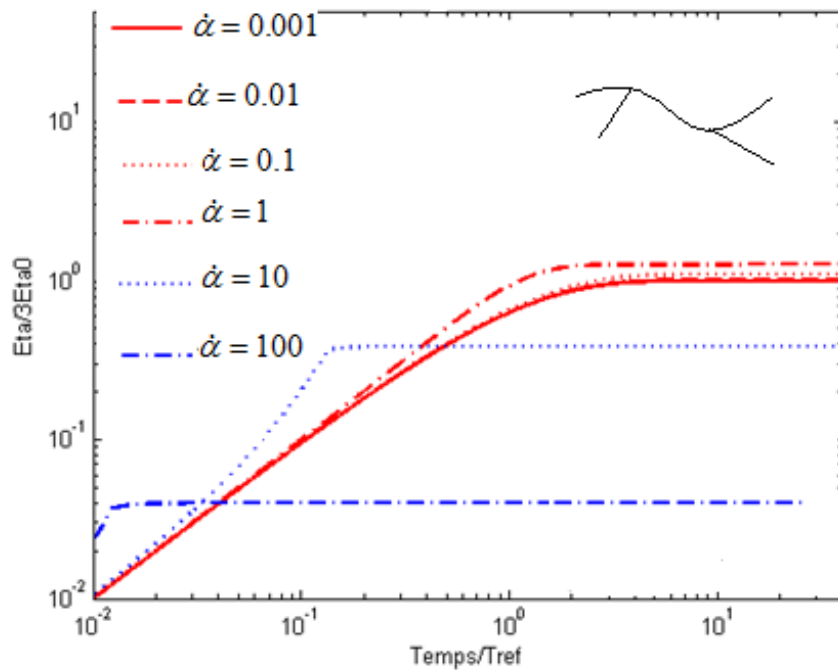


Figure 1.14 : viscosité élongationnelle uniaxiale du modèle PomPom pour $q=2$ et $\theta_R = \theta_{ref}/2$ pour différents taux d'élongations.

Pour mieux comprendre l'influence du nombre de branches q , nous l'avons multiplié par 5 (ce qui implique que $\theta_d = 5 * \theta_{ref}$, car le temps de reptation varie linéairement avec le nombre de branches) en gardant le temps d'étirement à $\theta_R = \theta_{ref}/10$ (figure 1.15). On remarque que la viscosité plateau a été multipliée par 5 du fait de la dépendance linéaire en q du temps θ_d .

Pour les faibles et moyens taux d'élongation, on remarque encore un effet rhéofluidifiant dû à des effets d'orientation avec peu d'étirement. Il apparaît ensuite, pour des plus grands taux d'élongation, un rhéodurcissement prononcé dû aux effets d'étirements, suivi d'une décroissance de la viscosité stationnaire aux très forts taux du fait de la saturation de l'étirement à sa valeur maximale.

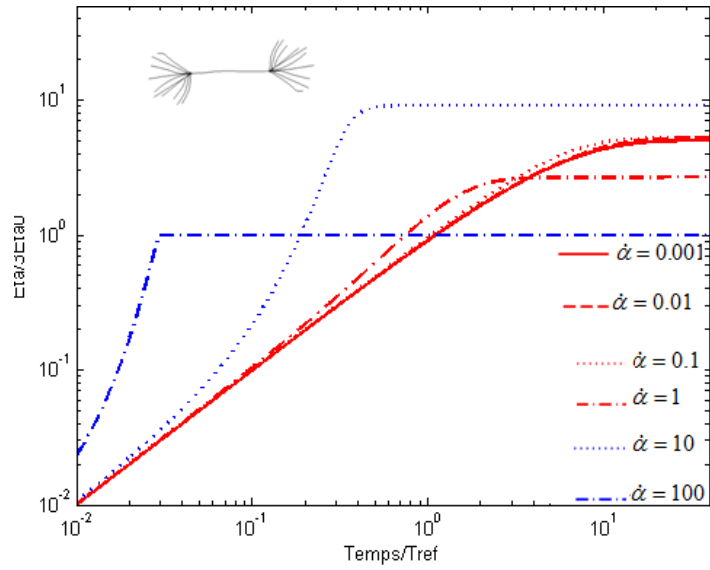


Figure.1.15: viscosité élongationnelle uniaxiale du modèle PomPom pour $q=10$ et $\theta_R = \theta_{ref}/10$ pour différents taux d'élongations.

En augmentant à la fois le nombre de branches et le temps d'étirement ($q=10$, $\theta_R = \theta_{ref}/2$), on constate sur la figure 1.16 que le rhéodurcissement est amplifié aux faibles taux d'élongation car l'étirement ne sature que plus tard.

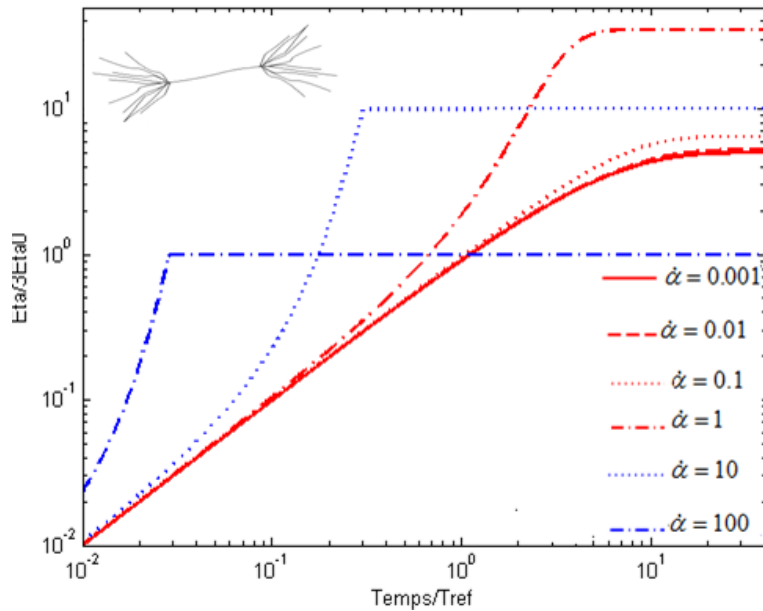


Figure.1.16 : viscosité élongationnelle uniaxiale du modèle PomPom pour $q=10$ et $\theta_R = \theta_{ref}/2$ pour différents taux d'élongations.

La figure 1.17, montre la viscosité stationnaire du modèle Pom Pom en élongation uniaxiale pour différents couples (q, θ_R) et différents taux d'élongation. On note qu'aux forts taux d'élongation, tous les cas présentent une viscosité décroissante avec une pente d'exposant -1 en taux d'élongation, signature de la saturation de contrainte dû à la limite d'étirement des chaînes. On remarque aussi que la viscosité aux faibles taux d'élongation est proportionnelle au nombre de branchements. Cette figure montre clairement que le rhéodurcissement n'apparaît que si le taux d'élongation est suffisamment grand pour étirer les chaînes et si elles comportent un nombre suffisant de branchements.

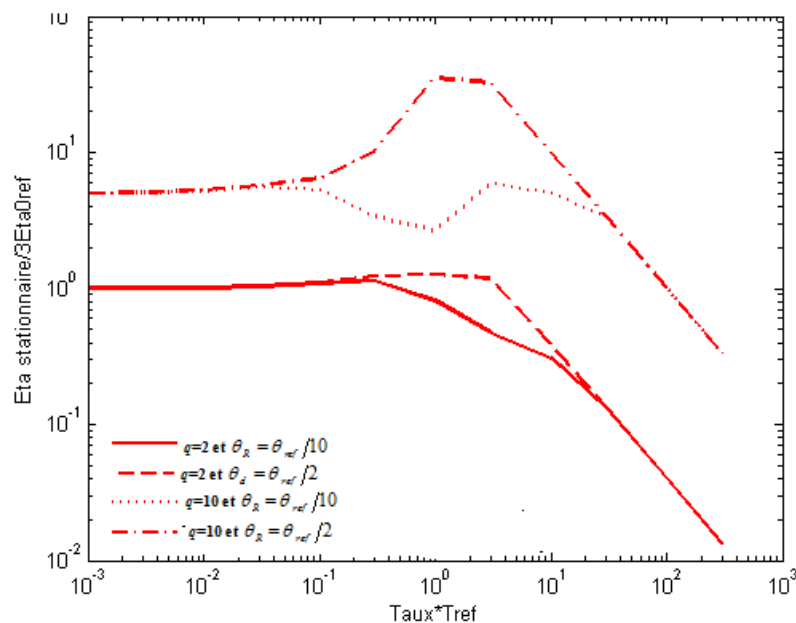


Figure.1.17 : viscosité élongationnelle uniaxiale stationnaire du modèle PomPom pour différents q et θ_R et pour différents taux d'élongation

Remarque

Avec ce modèle Pom-Pom on obtient toujours un plateau en fonction du temps. Expérimentalement on observe souvent la rupture au début de ce plateau.

Le même type de comportement est observé dans le cas de l'élongation plane. En faisant varier les paramètres q et θ_R de la même manière, nous observons qualitativement la même réponse (figure 1.18).

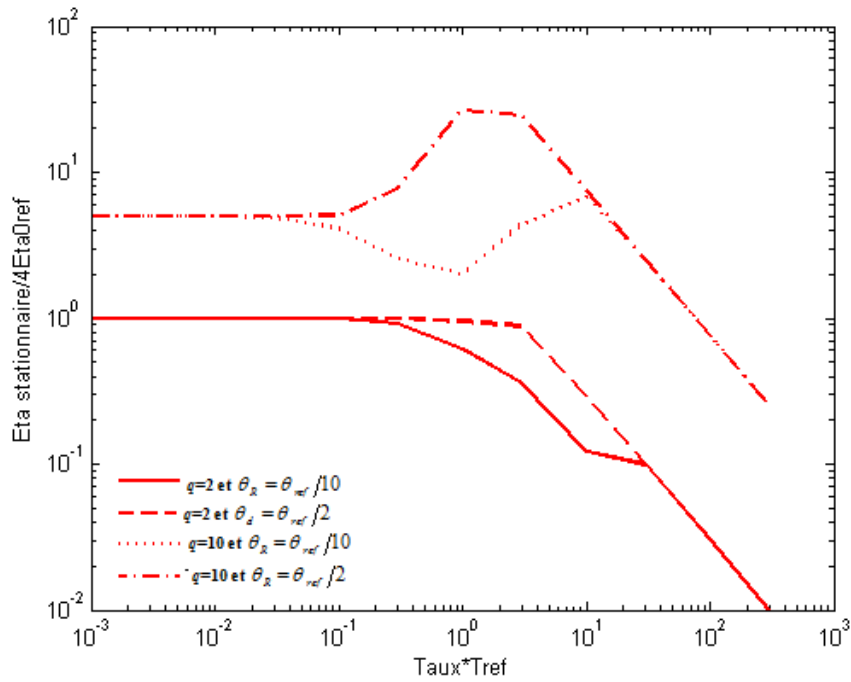


Figure.1.18 : viscosité élongationnelle stationnaire pour différents q et θ_R et différents taux d'élongation en élongation plane

1.6 Conclusion

On choisi d'étudier deux lois de comportement viscoélastique issues de considération physique sur le comportement de la chaîne dans son environnement.

Ces lois sont qualitativement du même type : elles font intervenir un tenseur de conformation et une dynamique d'étirement des chaînes. Le modèle pour les polymères linéaires développé par Marrucci et Ianniruberto fait intervenir plusieurs phénomènes physiques subtils à l'échelle microscopique. Le modèle Pom-Pom adapté par Verbeeten et al fait intervenir de façon plus qualitative le nombre de branches.

Chapitre 2 : La rhéométrie standard du polystyrène (PS) et polyéthylène basse densité (PEBD)

2.1 Présentation des deux matériaux

2.1.1 Le polyéthylène basse densité (PEBD)

Le polyéthylène est l'un des polymères les plus simples et les moins chers. C'est un plastique inerte. Son nom vient du fait qu'il est obtenu par polymérisation des monomères d'éthylène ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) en formule générique $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$ (figure 2.1) :

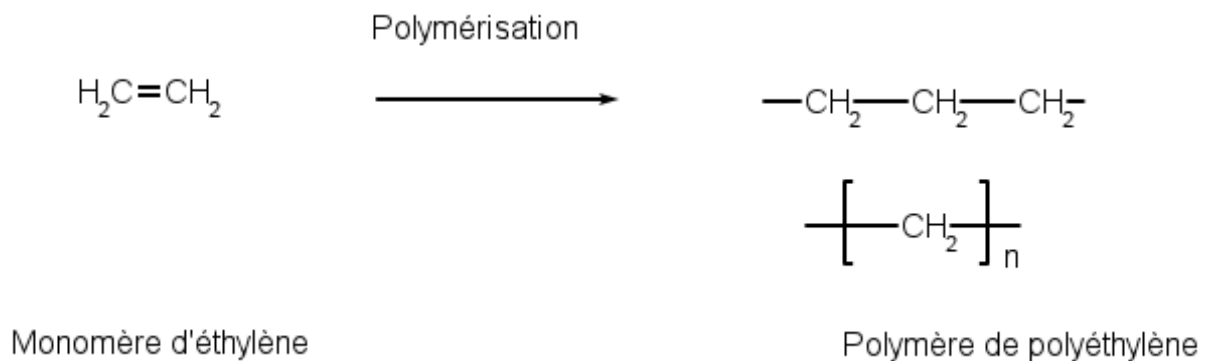


Figure 2.1 : polymérisation des monomères d'éthylène.

Les polyéthylènes sont classés en fonction de leur densité qui dépend du nombre et de la longueur des ramifications présentes dans le matériau. Dans ce travail nous avons choisi le polyéthylène basse densité (PEBD) de référence *LUPOLEN 1840 H* de la société *Basell*. Ce polymère a fait l'objet de nombreuses études rhéologiques [SCHWETZ ET AL 2002]. Il a une structure moléculaire caractérisée par un grand taux de branchement qui est dû à sa polymérisation radicalaire haute pression [SCHWETZ ET AL 2002]. Les caractéristiques moléculaires de ce matériau sont indiquées dans le tableau 2.1 [HERTEL 2007].

Polymère	Densité (g/cm ³)	Température de fusion (°C)	M _w (kg/mol)	M _w /M _n
PEBD	0.918	108	245	7.2

Tableau 2.1 : caractéristiques moléculaires du LUPOLEN 1840H de Basell [HERTEL 2007].

2.1.2 Le polystyrène

Nous avons étudié le comportement d'un polystyrène *PS 648H* de la société *Dow Chemical*. Le *PS 648H* est une molécule asymétrique. C'est un polymère linéaire composé d'une succession de monomères dont l'unité est représentée sur la figure 2.2 :

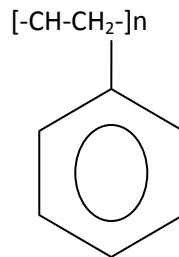


Figure 2.2 : Unité monomère du polystyrène

Les groupes pendants (Phenyl) sont rangés aléatoirement le long de la chaîne moléculaire donnant un comportement complètement amorphe. Les caractéristiques moléculaires du PS sont regroupées dans le tableau 2.2 :

Densité à 23°C	Densité à 200°C	M _n (kg/mol)	M _w (kg/mol)	M _z (kg/mol)	I _p =M _w /M _n	T _g (°C)
1.047	0.973	136	296	460	2.17	100

Tableau 2.2 : Caractéristiques moléculaires du PS 648

Ce PS est un matériau de forte masse moléculaire (figure 2.3). Ce qui laisse supposer qu'il possède une forte viscosité. La GPC (Gel Permeation chromatography) [LEONARDI 1996] est une technique analytique très courante, aussi bien en laboratoire qu'en milieu industriel, permettant de séparer les macromolécules en solution selon leur taille, ou pour être plus précis, selon leur volume hydrodynamique. Elle permet d'avoir accès aux distributions de masses molaires pour les homopolymères, ainsi qu'à la distribution des compositions dans le cas des copolymères.

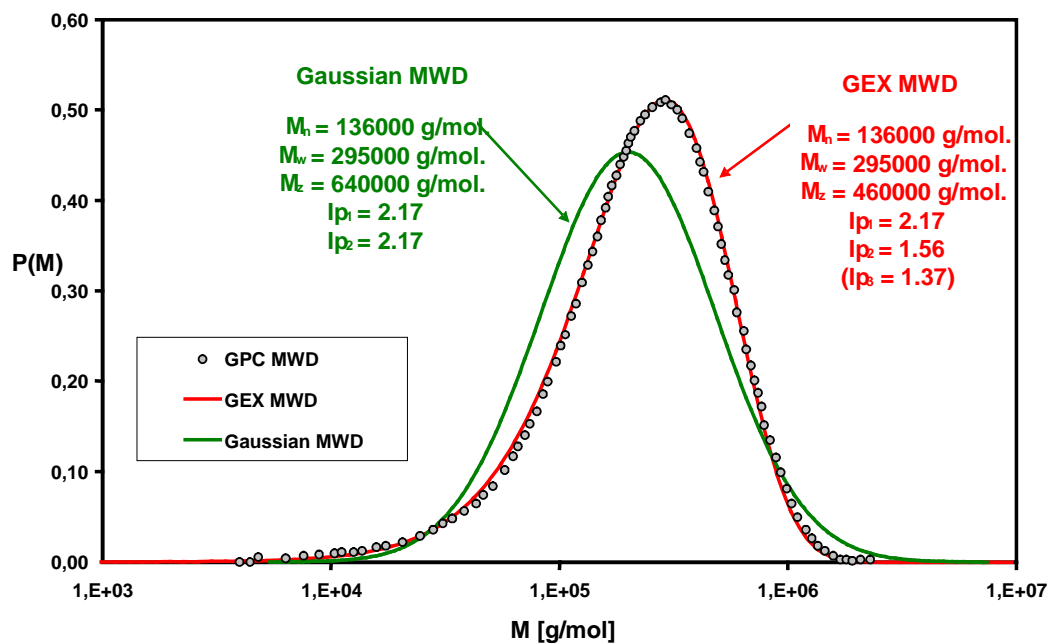


Figure2.3 : distribution de masse moléculaire du PS de Dow Chemical [LAVERNHE-GERBIER 2003]

Ils existent des modèles avec lesquelles la MWD peut être approximée ; ce sont des fonctions adaptées liées à la distribution des masses moléculaires induites par la chimie de la polymérisation. Parmi ces modèles on peut citer :

- la GEX (distribution exponentielle généralisée) qui superpose parfaitement aux mesures de GPC [RUYMBEKE 2002].
- Gaussienne MWD qui est légèrement décalée [LEONARDI 1996].

2.2 Les techniques de mesures

2.2.1 La rhéologie dynamique

Les mesures rhéologiques en cisaillement dynamique sont faites en utilisant deux rhéomètres à déformation imposée, le RMS pour le PEBD et l'ARES 600 pour le PS, en configuration cône plan avec des plateaux de 25 mm de diamètre.

2.2.1.1 Principe de mesure

On impose à l'échantillon une déformation sinusoïdale d'amplitude γ_0 et de pulsation ω :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \exp(i\omega t), \quad (29)$$

γ_0 étant suffisamment petit, les contraintes restent proportionnelles à γ_0 (viscoélasticité linéaire):

$$\sigma(t) = i\omega\gamma_0 \int_{-\infty}^t G(t-t') \exp(i\omega t') dt', \quad (30)$$

Ce qui donne, en faisant un changement de variable, $u = t - t'$:

$$\sigma(t) = i\omega\gamma_0 \exp(i\omega t) \int_0^{+\infty} G(u) \exp(-i\omega u) du, \quad (31)$$

Ce qui s'écrit sous la forme :

$$\sigma(t) = G^*(\omega)\gamma(t) \quad (32)$$

Avec G^* le module complexe en cisaillement qui a comme expression en fonction de module de relaxation $G(u)$:

$$G^* = i\omega \int_0^{+\infty} G(u) \exp(-i\omega u) du, \quad (33)$$

On pose :

$$G^* = G' + iG'', \quad (34)$$

G' est le module élastique (de conservation) et G'' le module visqueux (de perte). On note aussi que :

$$\sigma(t) = G' \gamma_0 \sin(\omega t) + G'' \gamma_0 \cos(\omega t), \quad (35)$$

On déduit que G' est en phase avec la déformation (réponse élastique) et G'' est en quadrature avancée sur la déformation (réponse visqueuse).

2.2.1.2 Principe de superposition temps-température

Ce principe est utilisé pour obtenir le comportement du matériau sur une large gamme de fréquences. Les deux expressions les plus utilisées sont la loi d'ARRHENIUS et la loi WLF, qui s'écrivent respectivement :

$$a_T(T) = \exp \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right], \quad (36)$$

$$\log a_T(T) = \left[\frac{-C_1^0(T - T_0)}{T - T_0 + C_2^0} \right], \quad (37)$$

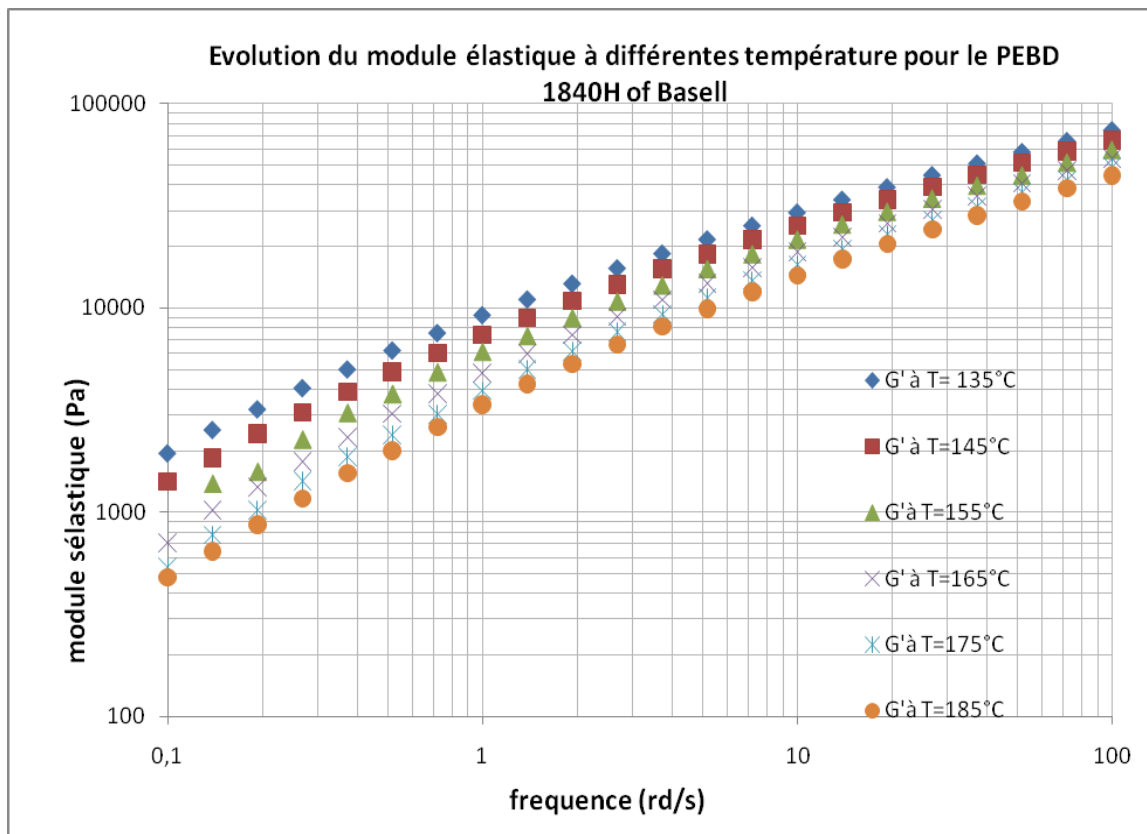
où E_a est l'énergie d'activation, C_1^0 et C_2^0 des constantes empiriques, T la température de mesure et T_0 la température de référence.

La loi d'ARRHENIUS est utilisée pour les polymères semi-cristallins et la loi WLF pour les polymères amorphes entre (T_g et T_g+100).

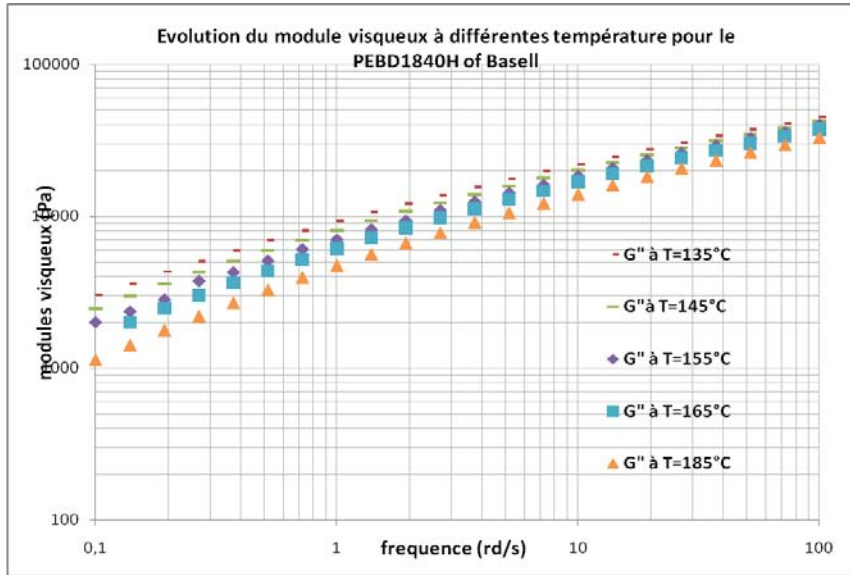
2.2.1.3 Les résultats expérimentaux

a) Résultats pour le PEBD

Les mesures ont été effectuées à différentes températures qui varient de 135°C à 185°C avec des paliers de 10°C pour le PEBD. Les figures 2.4 et 2.5 résument l'évolution des modules élastiques et visqueux en fonction de la fréquence à différentes températures.



Figures 2.4 : Evolution du module élastique à différentes température pour le PEBD.



Figures 2.5 : Evolution du module visqueux à différentes température pour le PEBD.

La courbe maîtresse est construite en utilisant la loi d'Arrhenius en prenant

$T_0 = 185^\circ\text{C}$ pour le PEBD comme température de référence. La figure 2.6 représente le lissage de la loi Arrhenius qui permet de déterminer les paramètres du tableau 2.3.

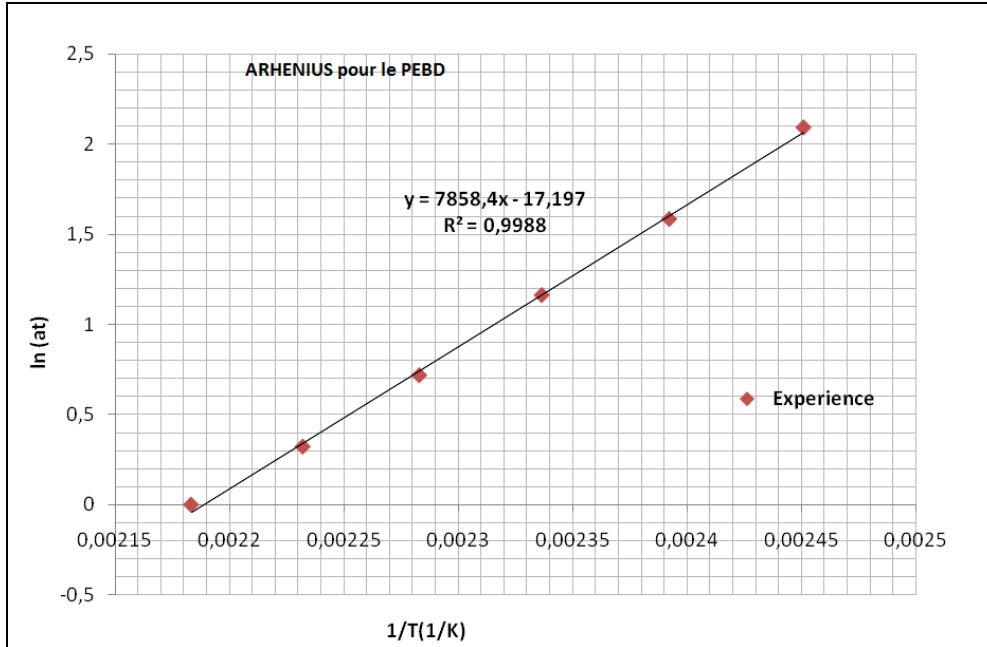
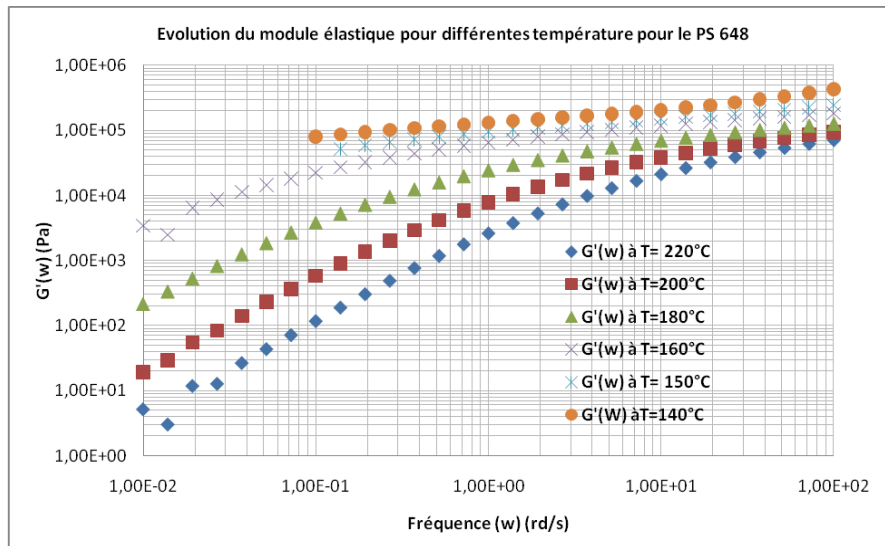


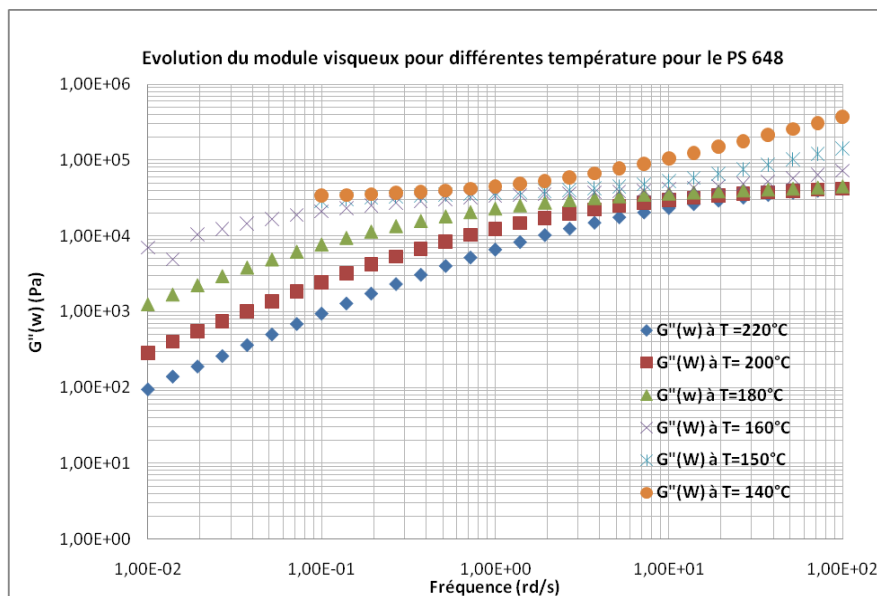
Figure 2.6: Représentation de la loi ARRHENIUS pour le PEBD 1840H à $T_0=185^\circ\text{C}$.

b) Résultats pour le PS

Les mesures ont été effectuées à différentes températures qui varient de 140°C à 220°C avec des paliers de 20°C pour le PS. Les figures 2.7 et 2.8 résument l'évolution des modules élastiques et visqueux en fonction de la fréquence à différentes températures.



Figures 2.7 : Evolution du module élastique à différentes température pour le PS.



Figures 2.8 : Evolution du module visqueux à différentes température pour le PS

La courbe maîtresse est construite en utilisant la loi WLF, en prenant $T_0=180^\circ\text{C}$ comme température de référence. La figure 2.9 représente le lissage de la loi WLF qui permet de déterminer les paramètres du tableau 2.3. On remarque que les points théoriques et expérimentaux sont quasiment confondus.

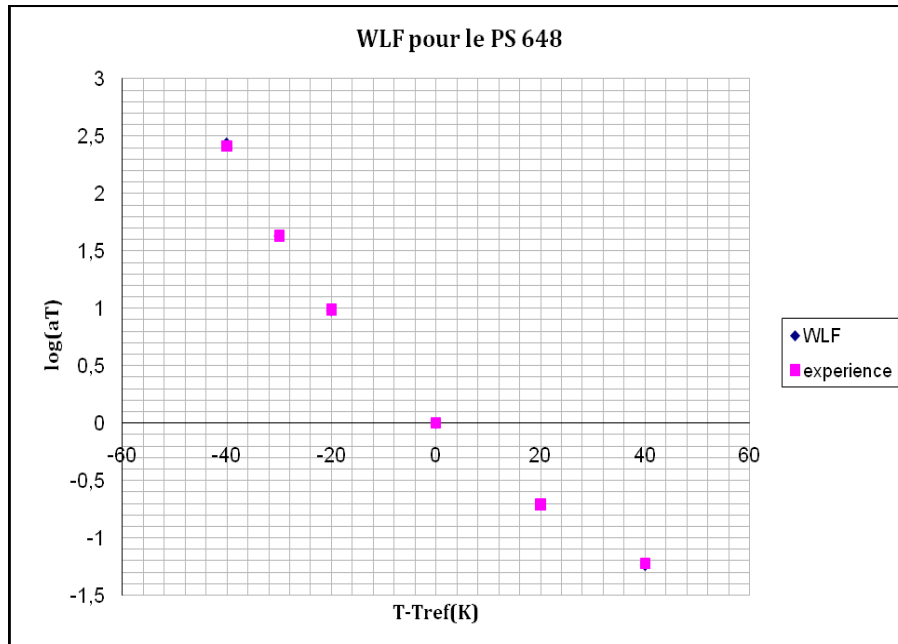


Figure 2.9: Représentation de la loi WLF pour PS à $T_0=180^\circ\text{C}$.

c) Comparaison des deux polymères

Le Tableau 2.3 résume les paramètres constituant la loi Arrhenius et la loi WLF

		PEBD	PS
Arrhenius	$E_a(\text{KJ/mol})$	57	145,5
WLF	C_1		5.02
	$C_2 (\text{K})$		122.4
	$T_0(^\circ\text{C})$	185	180

Tableau 2.3: les différents paramètres constituant la loi Arrhenius pour le PEBD et la loi WLF pour le PS

Nous avons comparé nos travaux avec ceux de Lavernhe-Gerbier [LAVERNHE-GERBIER 2003] pour le Polystyrène (incluant aussi une loi d'Arrhenius, bien qu'elle ne soit pas théoriquement applicable aux polymères amorphes) et avec ceux de Hertel [Hertel 2007] pour le PEBD. Le tableau 2.4 résume nos résultats et leurs résultats :

		PEBD (CEMEF)	PEBD (LSP)= LDPE 2	PS (CEMEF)	PS (Pau)
Arrhenius	E_a (KJ/mol)	57	57	145.5	
WLF	C_1			5.02	6.35
	C_2 (K)			122.4	111
	T_0 (°C)	185	185	180	180

Tableau 2.4: comparaison des résultats obtenus en superposition temps-température avec ceux trouvés dans la littérature.

Pour le polystyrène, on peut dire que les deux résultats sont accord autour de la température de référence, mais un écart est observé aux températures extrêmes (figure 2.10).

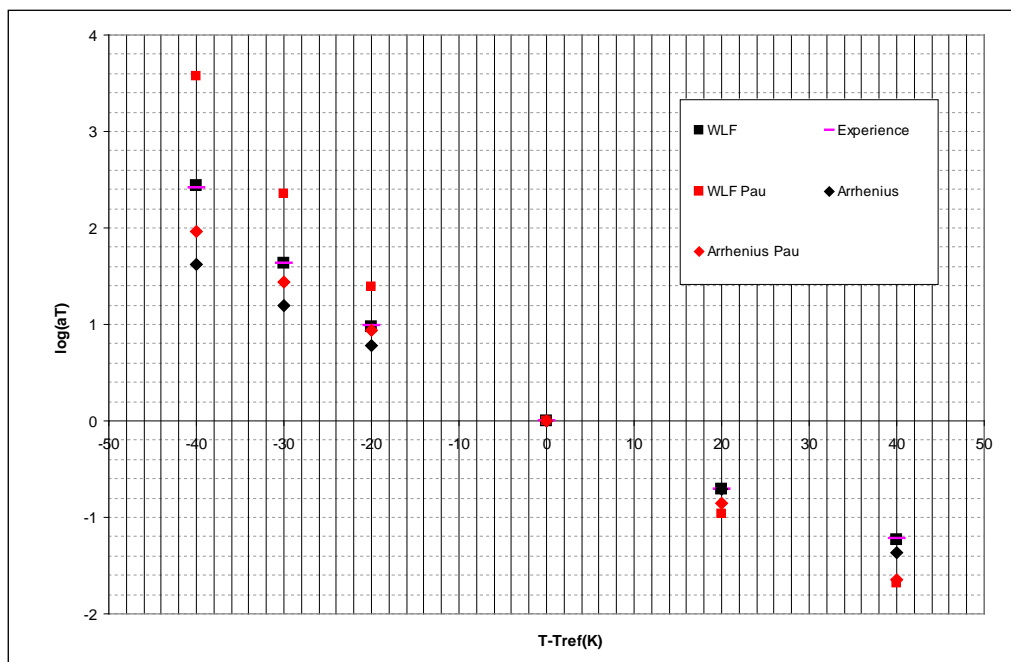


Figure 2.10: Comparaison des facteurs de glissement expérimentaux et des modèles obtenus pour le PS avec ceux trouvés par Lavernhe-Gerbier [LAVERNHE-GERBIER 2003].

Pour le PEBD: on constate que les énergies d'activations déterminées en LSP et au CEMEF sont égales.

Nous avons tracé les maîtresses pour ces deux matériaux. Sur la figure 2.11 nous avons tracé les courbes maîtresses de G' et G'' pour le PEBD :

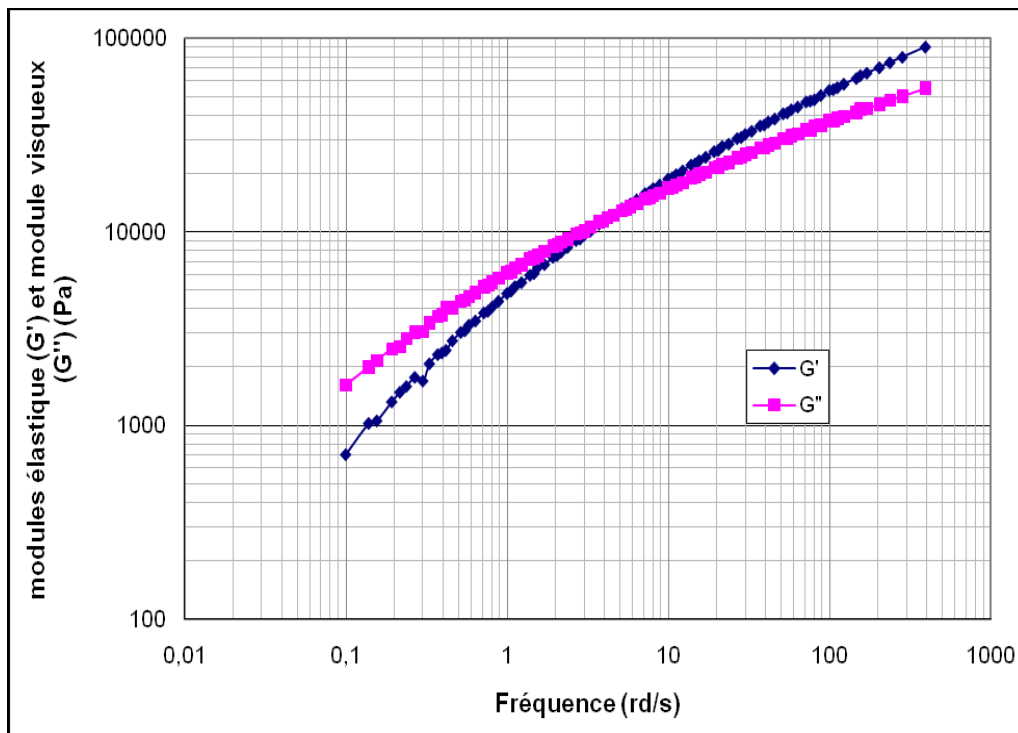


Figure 2.11 : Courbe maîtresse du PEBD à la température de référence $T_0=185^\circ\text{C}$.

On remarque que la zone terminale n'est pas bien définie pour les basses fréquences, ce qui peut être expliqué par le grand taux d'enchevêtrement du matériau. Or ces basses fréquences permettent essentiellement d'identifier les grands temps de relaxations des polymères, responsables de forts effets viscoélastiques dans des écoulements pourtant relativement lents.

Sur la figure 2.12 nous avons tracé les courbes maîtresses de G' et G'' pour le PS :

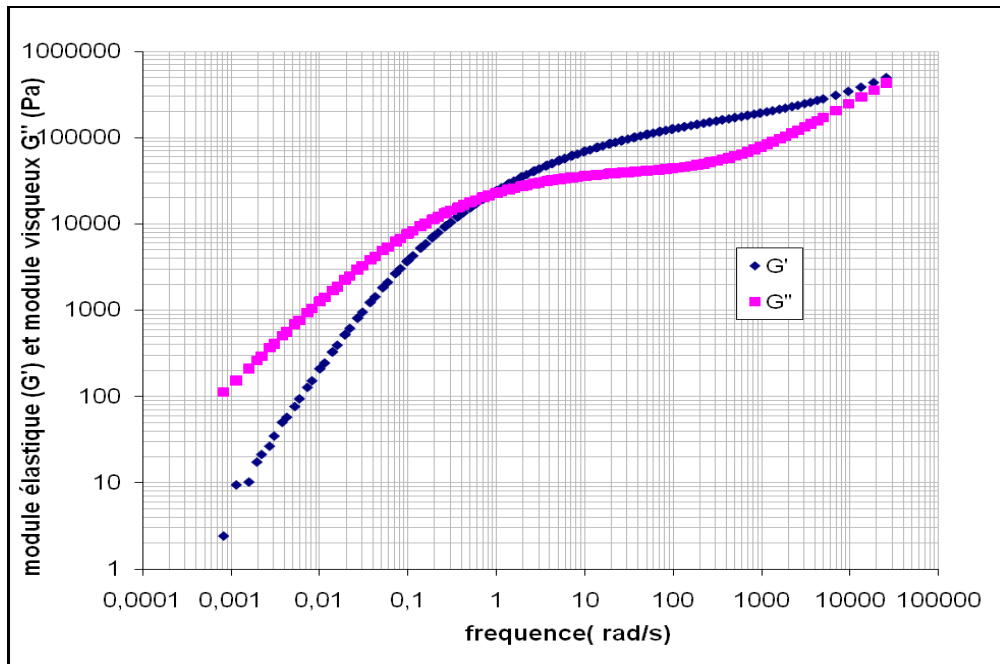


Figure 2.12: Courbe maîtresse du PS à la température de référence $T_0=180^\circ\text{C}$.

Dans ce cas, la zone terminale est bien établie. Les composantes du module complexe, la partie réelle et la partie imaginaire ont des pentes de 2 et 1 respectivement.

Pour le PS sur la figure 2.12, contrairement au PEBD, on remarque que l'écoulement s'étend sur une large gamme de fréquences et deux domaines d'écoulement sont ainsi bien établis (même le début d'une troisième zone) [LEONARDI 1999] :

La zone d'écoulement (zone terminale) correspond aux basses fréquences, pour lesquelles la relaxation des chaînes macromoléculaires se fait par un mouvement de diffusion monodimensionnelle pour les chaînes enchevêtrées (reptation) et un mouvement de diffusion à trois dimensions pour les chaînes courtes non enchevêtrées (relaxation de type Rouse). C'est le domaine le plus riche en information pour décrire les propriétés rhéologiques des polymères.

La zone du plateau caoutchoutique : dans cette zone, le module de conservation $G'(\omega)$ dépend peu de la fréquence. Le matériau se comporte comme un caoutchouc. Les relaxations des chaînes se font entre deux points d'enchevêtrements. L'étendue de ce plateau en fréquence dépend de la masse moléculaire et de l'indice de polymolécularité du matériau (tableau 2.2).

Le début de zone de transition vitreuse: à haute fréquence, on constate que le module recommence à croître avec la fréquence. Dans cette région, les mouvements locaux des chaînes se font entre deux points d'enchevêtrements.

Cette étude nous permet aussi de déterminer les paramètres limites qui gouvernent la zone terminale (tableau 2.5) :

Polymère	Viscosité limite (Pa.s) $\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{G''(\omega)}{\omega}$	Complaisance d'équilibre (Pa ⁻¹) $J_e^0 = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{G(\omega)}{G''(\omega)^2}$	Temps de relaxation moyen $\theta_\omega = \eta_0 J_e^0$ (s)	Module plateau caoutchoutique (Pa) $G_N^0 = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\omega_m} G''(\omega) d \ln \omega$
PEBD	18500	$7.7 * 10^{-4}$	14.2	
PS	$1.30 * 10^5$	$1.72 * 10^{-6}$	0.22	$5.81 * 10^5$

Tableau 2.5 : Les paramètres limites déterminés à partir de la courbe maîtresse pour le PS (à 180°C) et le PEBD (à 185°C). ω_m est la fréquence de sollicitation qui correspond au minimum de G sur le plateau.

L'évolution de $\eta^*(\omega)$, nous permettra de déterminer dans la suite quelques paramètres constitutifs des modèles décrits précédemment.

Nous avons tracé l'évolution de la viscosité en fonction de la fréquence à différentes températures pour le PEBD (figure 2.13) ; nous avons constaté que la mesure de viscosité ne s'étend pas sur une large gamme de fréquence (10^{-2} . 10^2). A chaque température, nous mesurons la viscosité sur quatre décades de fréquences. A noter que les résultats à basses fréquences sont erronés car le temps de séjour du PEBD dans le rhéomètre a été suffisamment élevé pour entraîner un phénomène de réticulation. Ce que l'on évite traditionnellement en effectuant des tests préliminaires.

Pour vérifier nos résultats nous l'avons comparé avec celui du LSP (figure 2.26). On remarque que la gamme de fréquences est décalée au LSP (10^{-1} - 10^3)

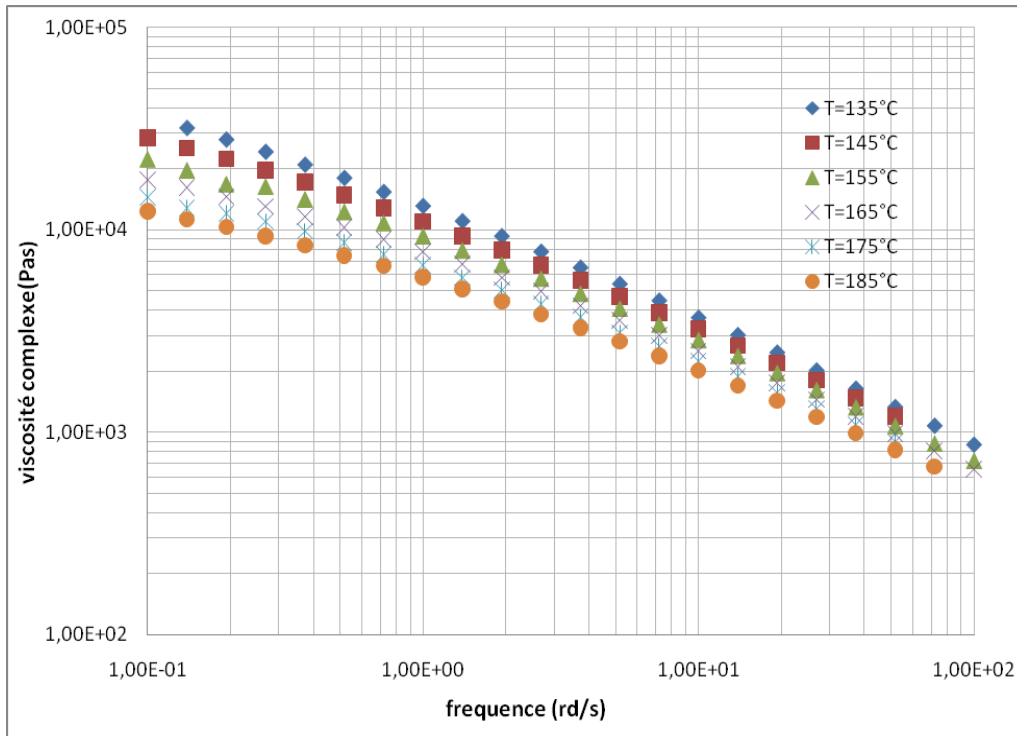


Figure2.13 : Evolution de la viscosité pour le PEBD 1840H à différentes températures.

Enfin, nous présentons, sur la figure2.14, la courbe maîtresse de la viscosité en fonction de la fréquence pour le PEBD.

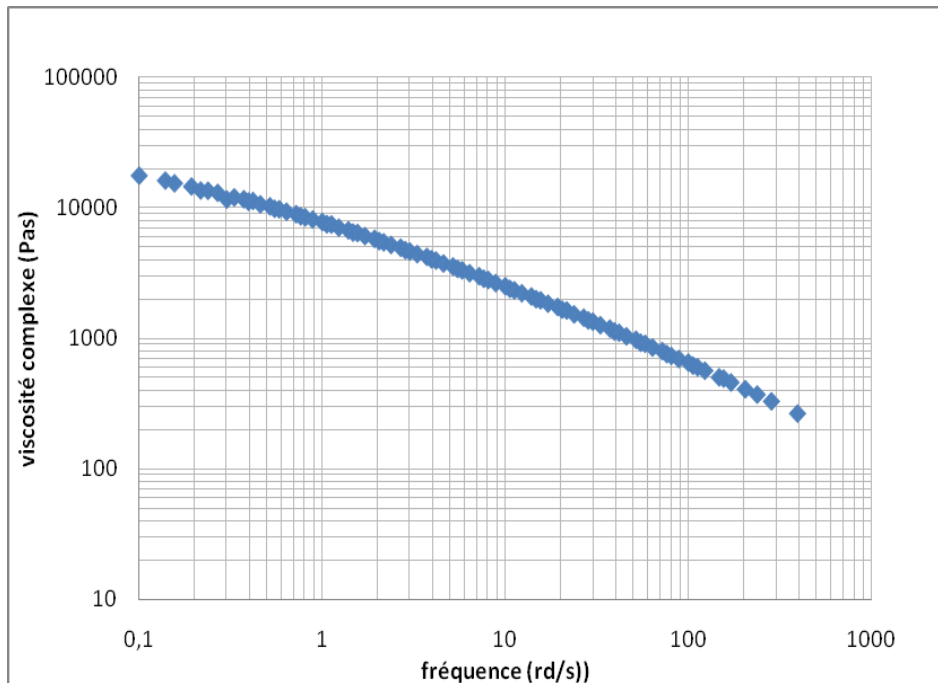


Figure2.14 : Evolution de la viscosité complexe (courbe maitresse) à 185°C pour le PEBD (CEMEF).

Pour le polystyrène, nous avons aussi tracé l'évolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence à $T=180^{\circ}\text{C}$, nous remarquons, un changement de concavité vers les hautes fréquences (Figure2.15) qui peut signifier l'apparition d'un plateau à hautes fréquences.

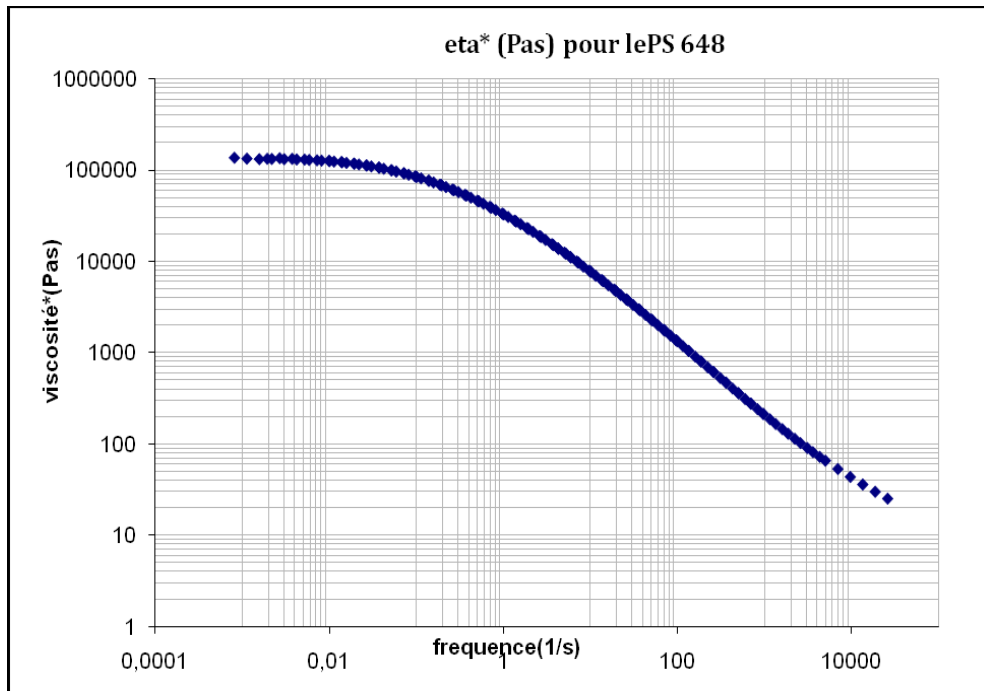


Figure2.15 : Evolution de la viscosité complexe pour le PS à la température de référence 180°C (CEMEF).

Sur la figure 2.15, on distingue clairement trois zones d'écoulement différentes sur une large gamme de fréquence :

- la première zone, est souvent décrite par un comportement newtonien, avec une viscosité constante. Dans cette zone seule la relaxation par reptation pour les chaînes proches de leur état d'équilibre est activée,
- la seconde est la zone de rhéofluidification, la relaxation des chaînes se fait par reptation et par fluctuation, loin de leur état d'équilibre, cette zone s'étend en loi puissance à des plus grandes fréquences,
- enfin l'apparition d'un nouveau plateau. A haut taux de cisaillement, la reptation est « figée » et la relaxation se fait entre deux points d'enchevêtrement (type Rouse).

Les figures 2.14 et 2.15 montrent très bien la différence qui existe entre ces deux matériaux. Pour le PS, qui est un polymère linéaire, on retrouve toutes les théories décrites précédemment contrairement au PEBD. C'est ce que nous allons étudier et modéliser dans les deux derniers chapitres de la thèse.

2.2.2 La rhéologie capillaire

La rhéométrie capillaire nous permet de faire des mesures de viscosité à partir de la relation entre le débit Q et la perte de charge.

L'appareil utilisé pour cette étude est le rhéomètre capillaire Göttfert. C'est un rhéomètre à débit imposé (figure 2.16). Nous avons utilisé des filières en carbure de tungstène de diamètre D de 1mm et de longueurs L différentes, ce qui représente des rapports L/D de 10, 20 et 30.

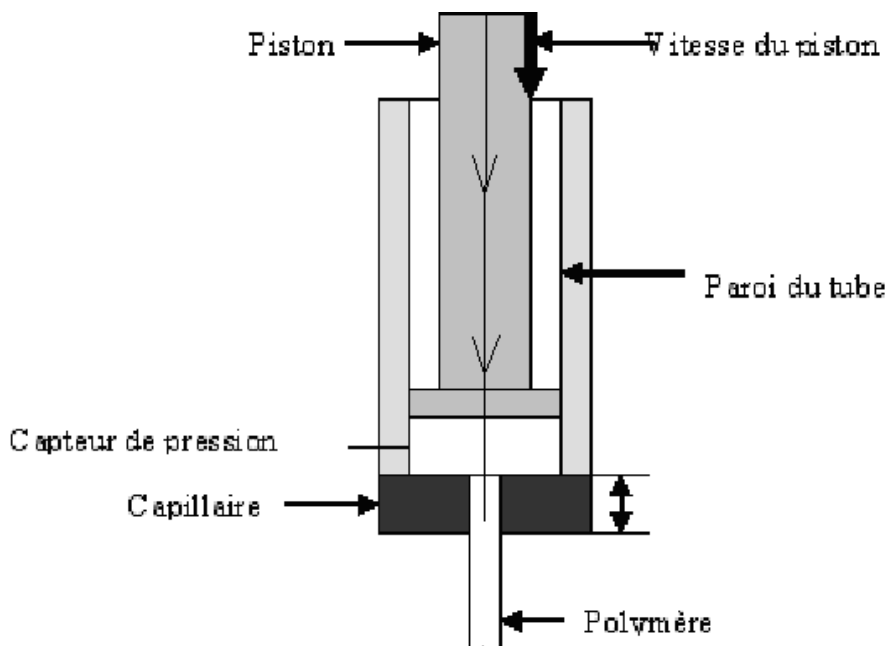


Figure 2.16 : schéma du principe du rhéomètre capillaire.

Le piston descend avec une vitesse constante, ce qui implique pour le polymère fondu un débit volumique constant. Le principe consiste à calculer une viscosité à la paroi du capillaire (correction de Rabinowitsch) pour un débit donné en mesurant la perte de charge dans ce dernier. Puisque les polymères fondus sont viscoélastiques et compressibles, l'écoulement met un certain temps pour se stabiliser comme le montre la figure 2.17 :

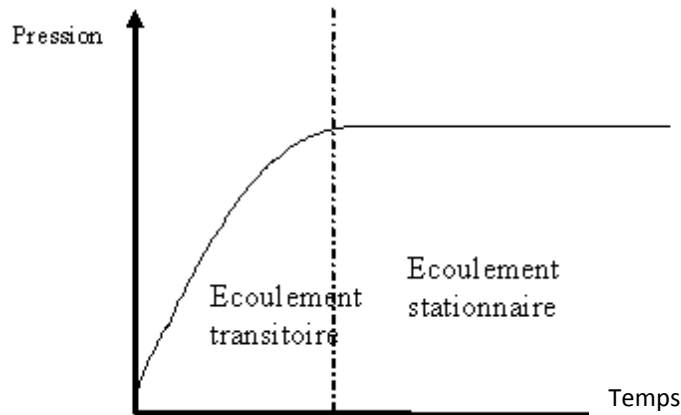


Figure 2.17 : Evolution de la pression en fonction du temps.

Le temps d'établissement de la pression est très variable en fonction du débit et de la température. Quand la pression devient constante, la mesure peut commencer. La relation entre la valeur du débit et la valeur de la pression pendant l'écoulement stationnaire nous permet de mesurer la viscosité.

Le principe de dépouillement des résultats est le suivant :

On se base sur les hypothèses d'un écoulement de Poiseuille dans un tube :

- on suppose que l'écoulement est incompressible, isotherme et établi,
- le produit est homogène dans le réservoir et dans le capillaire,
- on néglige le glissement à la paroi,
- on suppose que la pression n'influe pas sur la viscosité.

Nous avons mesuré l'évolution de la pression en fonction du débit (vitesse) pour différents rapports L/D, et nous avons tracé les courbes d'écoulement figure 2.18 pour le PEBD et figure 2.19 pour le PS :

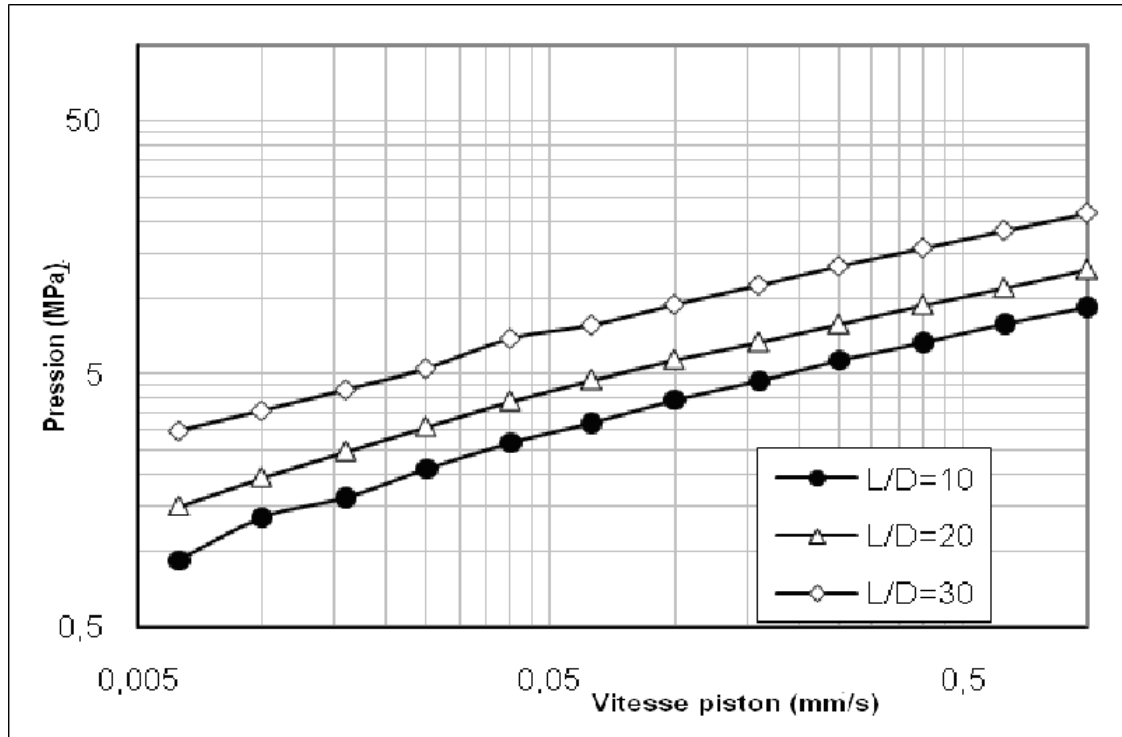


Figure 2.18 : La courbe d'écoulement pour le PEBD dans un capillaire à T=185°C pour L/D=10, 20 et 30.

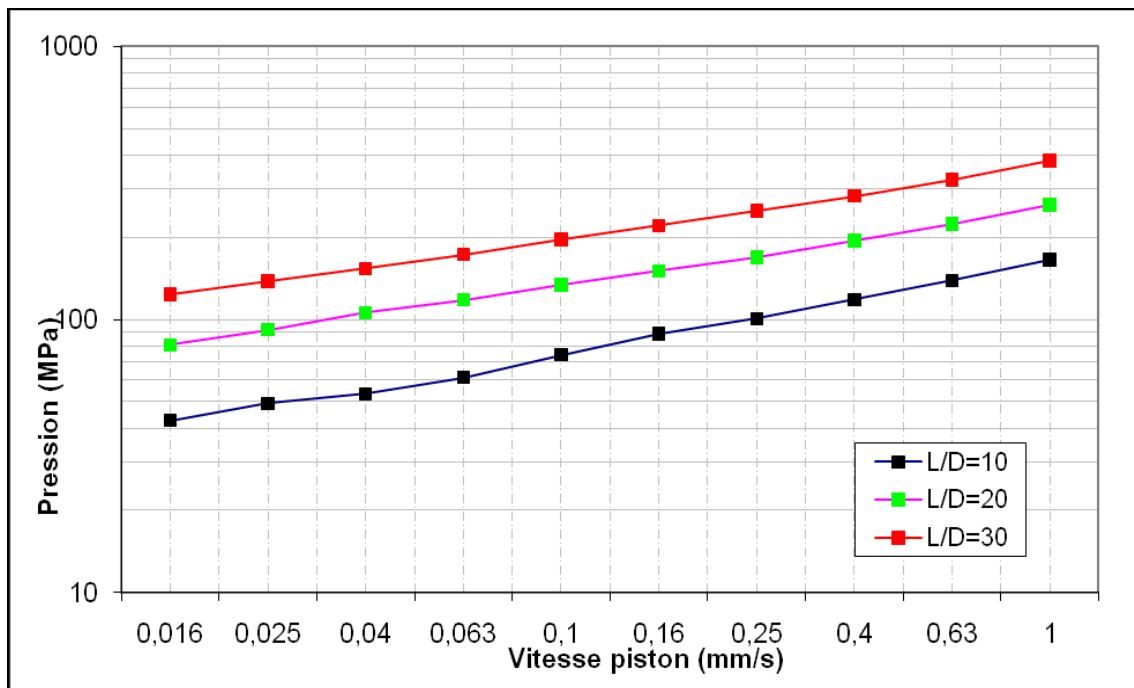


Figure 2.19 : La courbe d'écoulement pour le PS dans un capillaire à T=180°C pour L/D=10, 20 et 30.

La valeur de la pression est mesurée dans le réservoir. Il est donc nécessaire de corriger les valeurs de la pression mesurée en amont du capillaire pour s'affranchir des pertes de charge additionnelles créées par la restriction de section à l'entrée du capillaire. Pour cela, on introduit les corrections de Bagley, qui utilisent des filières de même diamètre mais de longueurs différentes. Pour une vitesse donnée (débit), on trace l'évolution de la pression en fonction du rapport L/D (**Annexe.1**).

L'ordonnée à l'origine donne la correction de la pression ΔP_e à l'entrée de la filière, et l'intersection avec l'axe des abscisses donne la valeur de la longueur fictive e correspondant à la longueur de capillaire supplémentaire qui créerait la même perte de charge ΔP_0 .

Les corrections de Bagley permettent de déterminer la perte de charge réelle dans le capillaire. Ensuite on peut tracer l'évolution de la contrainte à la paroi σ_p en fonction du taux de cisaillement apparent $\dot{\gamma}_a$ ((38) et (39)):

$$\sigma_p = \frac{r\Delta P}{2L}, \quad (38)$$

$$\dot{\gamma}_a = \frac{4Q}{\pi r^3}, \quad (39)$$

Ceci permet, grâce à la correction de Rabinowitsch [**AGASSANT ET AL 1996**] d'accéder au taux de cisaillement réel. On détermine la pente m à la courbe en coordonnées logarithmiques (contraintes/taux de cisaillement apparent) (40):

$$m = \frac{d \log \sigma_p}{d \log \dot{\gamma}_a}, \quad (40)$$

Les figures.2.20 et 2.21 représentent l'évolution de la contrainte en fonction du cisaillement pour le PEBD et le PS respectivement:

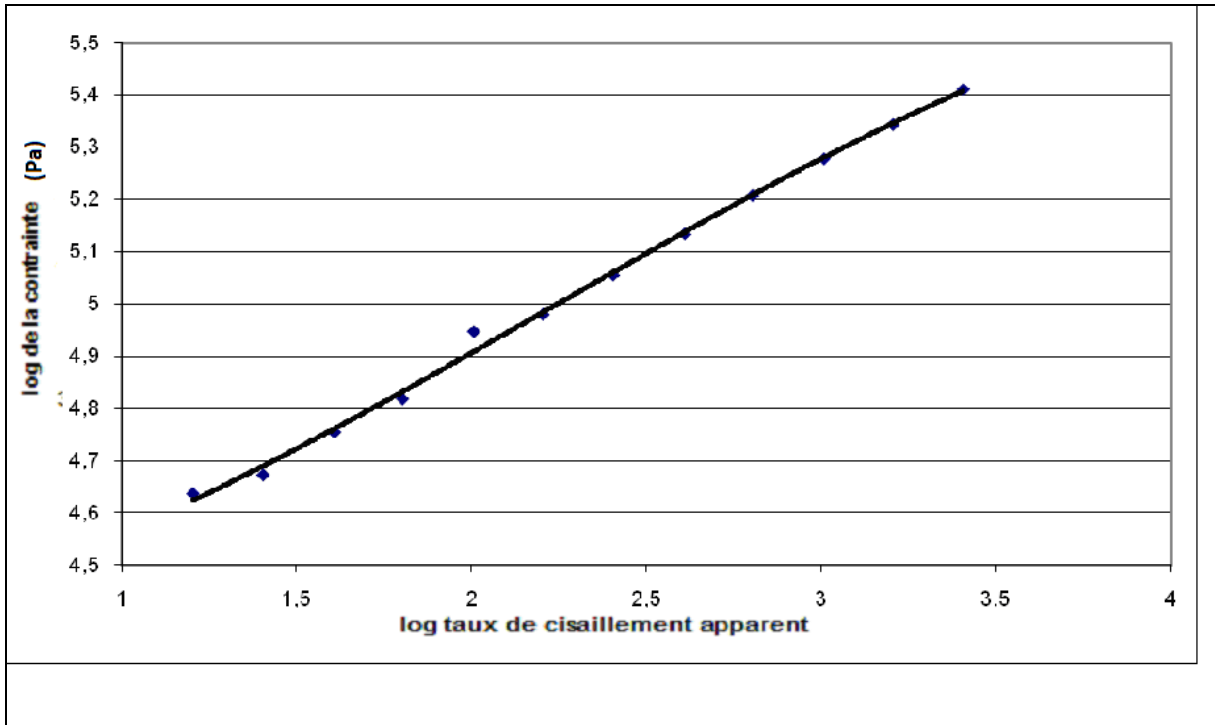


Figure 2.20: Évolution de la contrainte avec le taux de cisaillement apparent pour le PEHD dans un capillaire à T=185°C

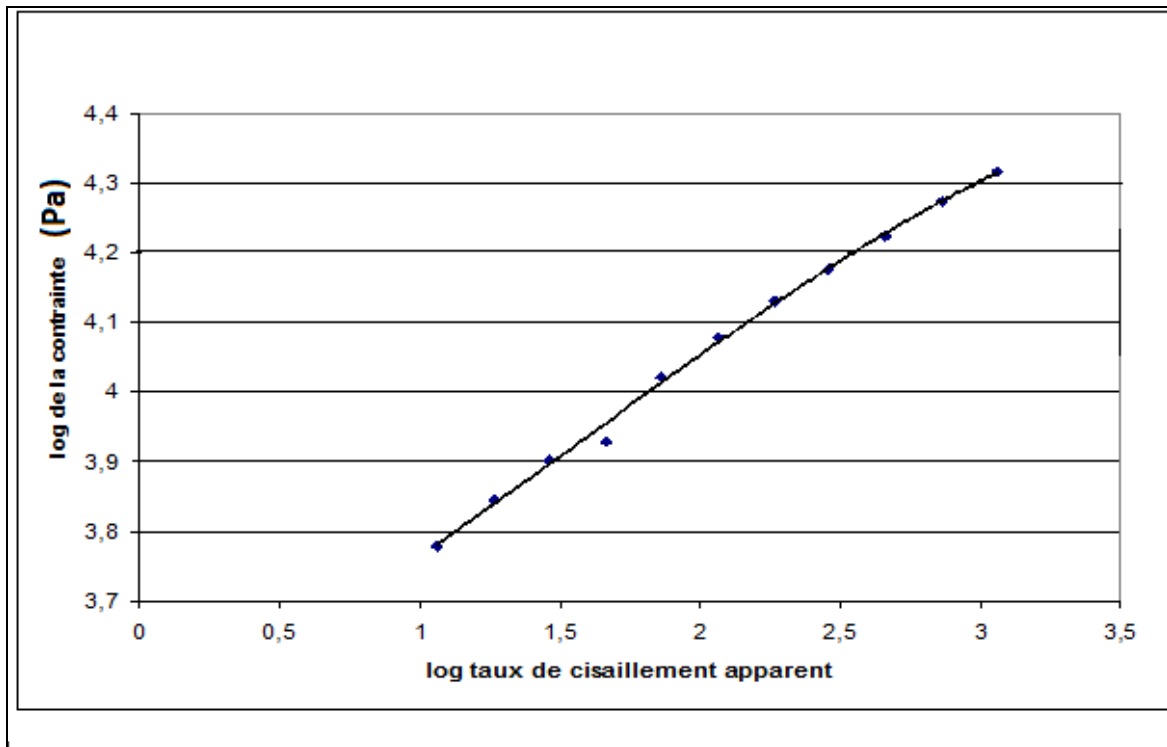


Figure 2.21 : Évolution de la contrainte avec le taux de cisaillement apparent pour le PS dans un capillaire à T=180°C.

Ainsi, on déduit le taux de cisaillement réel à la paroi $\dot{\gamma}_p$ par (41) :

$$\dot{\gamma}_p = \frac{3m+1}{4m} \dot{\gamma}_a, \quad (41)$$

m est la sensibilité à la vitesse de déformation. Sachant que le rapport $\sigma_p / \dot{\gamma}_p$ donne la viscosité pour le taux de cisaillement correspondant, on déduit ainsi l'évolution de la viscosité avec le taux de cisaillement réel (figures 2.22 et 2.23):

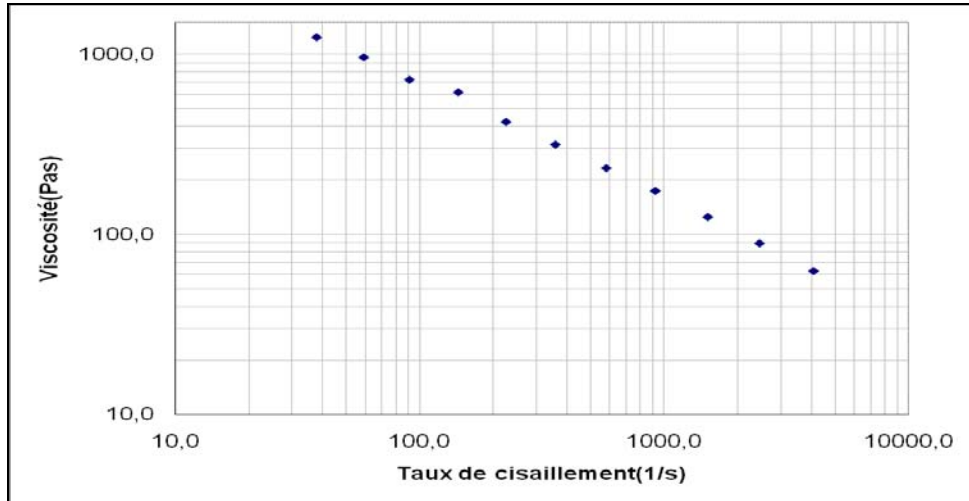


Figure 2.22: Évolution de la viscosité avec le taux de cisaillement réel pour le PEBD dans un capillaire à $T=185^{\circ}\text{C}$

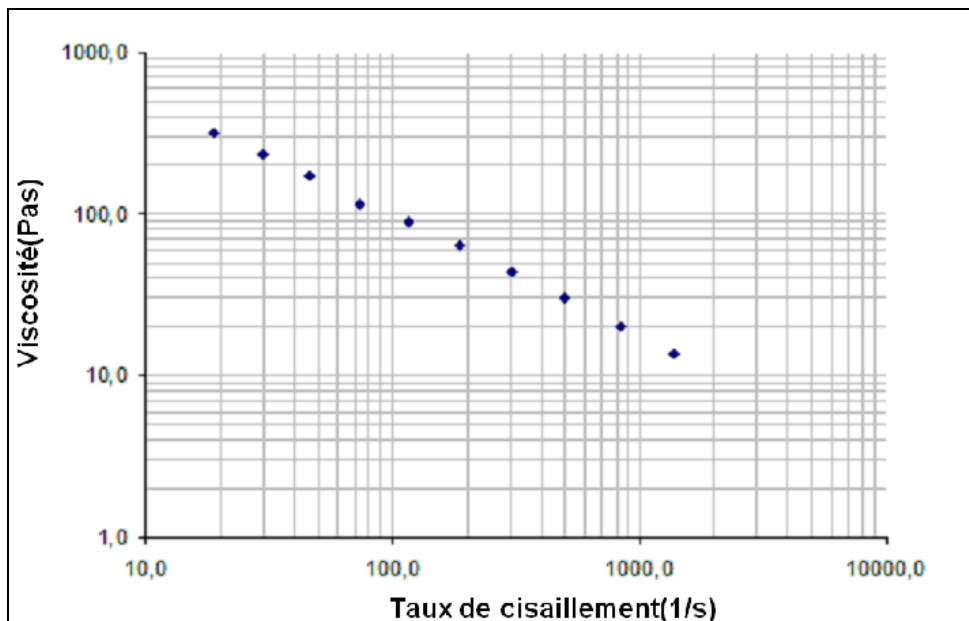


Figure 2.23 : Évolution de la viscosité avec le taux de cisaillement réel pour le PS dans un capillaire à $T=180^{\circ}$

La règle empirique de Cox Merz [COX ET MERZ 1958]

Cette règle établit le lien entre les mesures du régime permanent (rhéométrie capillaire) et celles du régime dynamique (rhéométrie oscillante) en se basant sur la similitude des comportements limites. Cette règle, empirique mais très souvent vérifiée pour les polymères linéaires, permet de faire le lien entre la viscosité complexe d'un polymère et son comportement dans le régime non-linéaire. Des mesures dynamiques fournissent des données dans des domaines des fréquences différentes des mesures obtenues en rhéométrie capillaires et exigent moins de matière. Cox et Merz ont montré que la courbe de la viscosité apparente mesurée après application des corrections de Rabinowitsch en fonction du taux de cisaillement sur le capillaire est très proche de la viscosité complexe en fonction de la fréquence déterminée en cisaillement dynamique.

$$\eta_A \cong \frac{\sigma}{\dot{\gamma}_{\text{apparent}}} = |\eta^*(\omega)| \quad \text{avec} \quad \dot{\gamma}_{\text{réel}} = \omega, \quad (42)$$

On constate, que la règle empirique de Cox-Merz est bien vérifiée pour le PS utilisé tandis que pour le PEBD (figures 2.24 et 2.25), elle est plus discutable.

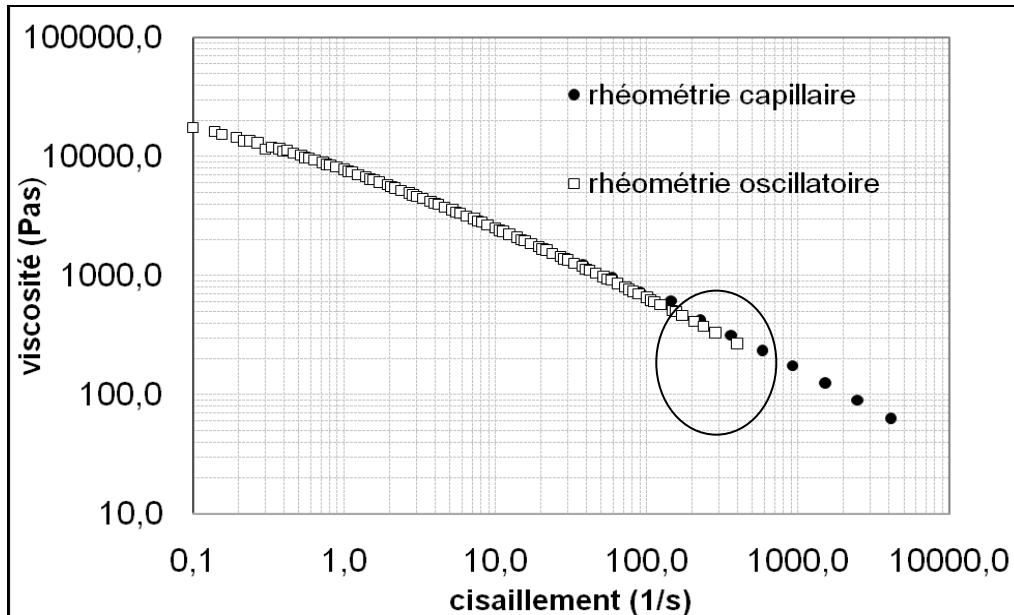


Figure2.24 : Vérification de la règle empirique de Cox Merz pour le PEBD à 185°C

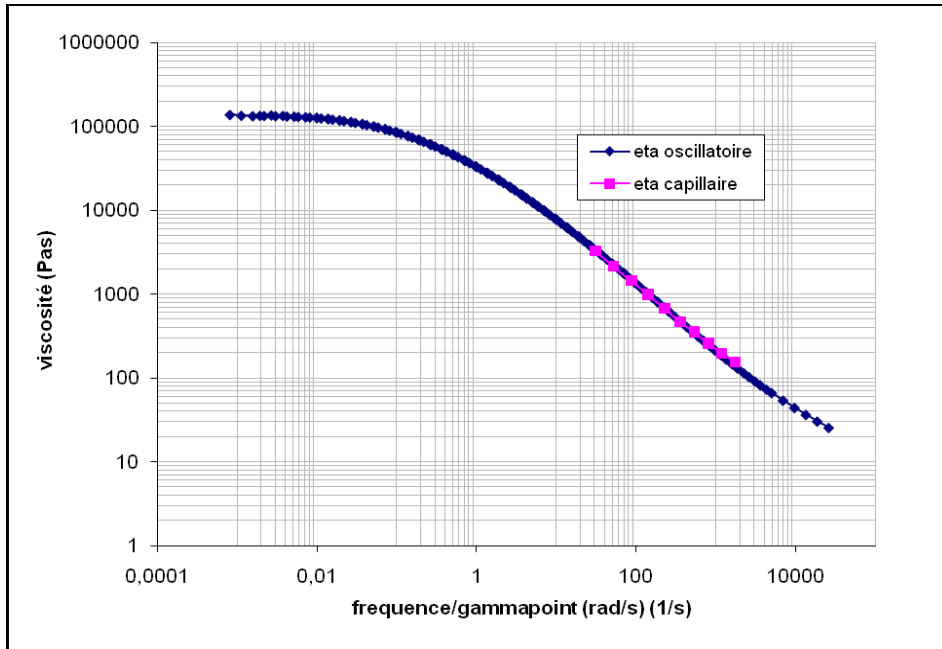


Figure2.25 : vérification de la règle empirique de Cox Merz pour le PS à 180°C

On constate que les mesures de viscosité obtenues au CEMEF sont très similaires à celles obtenues au LSP. La figure 2.26 résume les deux mesures en rhéométrie oscillatoire et capillaire simultanément.

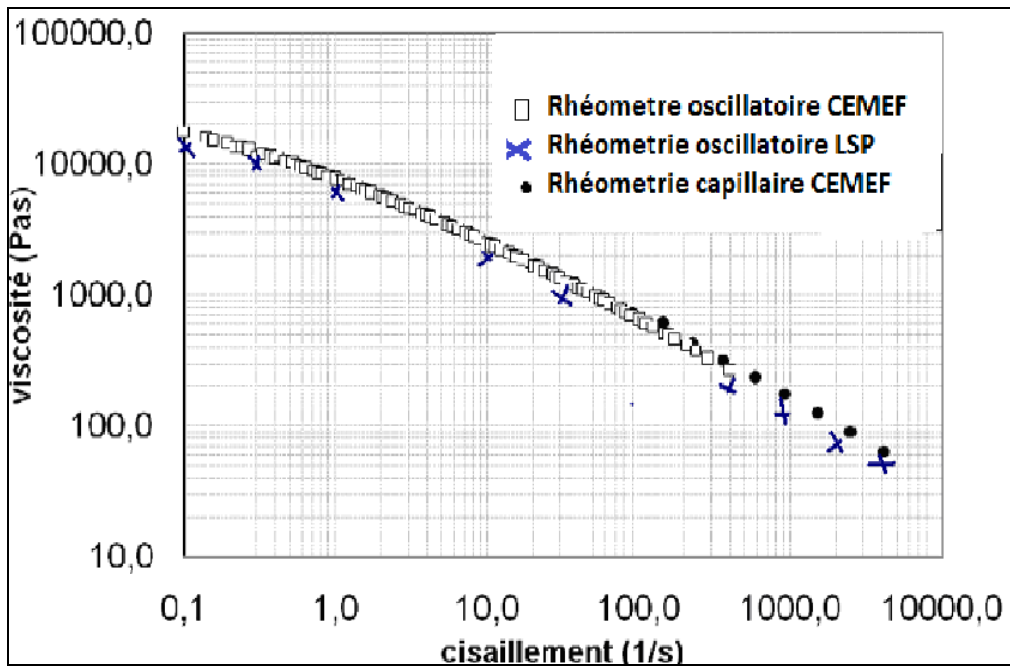


Figure2.26 : Comparaison entre les mesures de viscosités obtenues au CEMEF avec celles obtenus au LSP [Hertel 2007]

En conclusion ces résultats nous permettent de décrire l'écoulement en cisaillement sur un large domaine de taux de cisaillement, en particulier pour le PS.

2.2.3 La rhéologie élongationnelle uniaxiale transitoire

Pour le PEBD, les essais ont été réalisés par Daniela Hertel [HERTEL 2007] à l'aide du rhéomètre MTR (Münstedt Tensile Rheometer MTR [MUNSTEDT 1979]) à T=185°C.

On tire sur une éprouvette de longueur initiale L_0 jusqu'à une longueur finale L_f ; ainsi on définit le rapport d'extension :

$$\lambda(t) = \frac{L_f(t)}{L_0}, \quad (43)$$

La différentielle de la déformation en Hencky est définie par :

$$\dot{\varepsilon} = \frac{1}{L(t)} \frac{dL(t)}{dt}, \quad (44)$$

L'élongation finale définit la déformation de Hencky :

$$\varepsilon = \int_{L_0}^{L_f} \frac{dL(t)}{L(t)} = Ln \frac{L_f(t)}{L_0} = Ln\lambda, \quad (45)$$

Pour le PS les essais ont été réalisés au CEMEF à l'aide d'un rhéomètre élongationnel de type Meissner (RME) fabriqué par la société Rheometrics (figure 2.27).

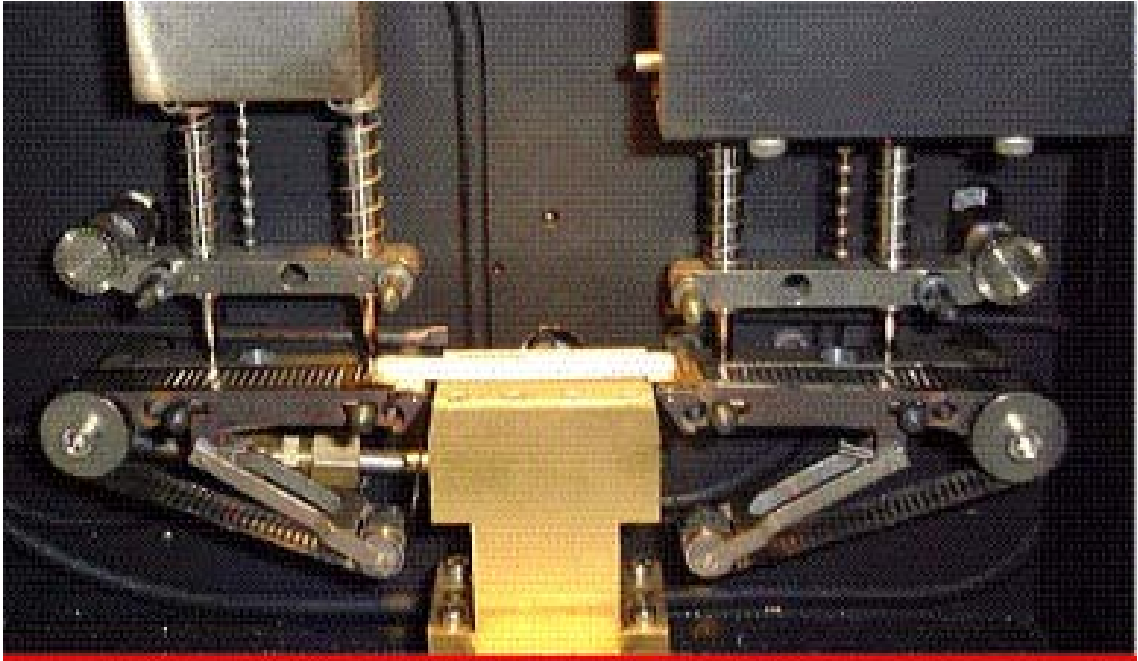


Figure2.27 : le rhéomètre Meissner utilisé

Le principe de fonctionnement est le suivant : on impose une vitesse de rotation des chenilles. On considère les déformations de Hencky notées ε (déformation élongationnelle).

Lors d'une déformation élongationnelle, le RME mesure une force de tension $F(t)$. Ainsi, la contrainte de tension s'exprime connaissant la section rectangulaire $S(t)$ d'un échantillon homogène (46) :

$$\sigma_E(t) = \frac{F(t)}{S(t)}, \quad (46)$$

A $t = 0s$, l'échantillon est un rectangle de section S_0 .

Si S_0^* est la section initiale de l'échantillon avant de l'introduire dans la machine alors, la section de l'échantillon $S(t)$ durant le test s'écrit :

$$S(t) = S_0 \exp(-\dot{\varepsilon}t), \quad (47)$$

Ce qui permet d'écrire :

$$S(t) = \left[\frac{\rho(T_{\text{ambiante}})}{\rho(T)} \right] S_0 \exp(-\dot{\epsilon}t), \quad (48)$$

Avec $\rho(T)$ et $\rho(T_{\text{ambiante}})$ les masses volumiques du matériau considéré à T et à T_{ambiante} .

Si $F(t)$ est la force mesurée au niveau de la pince, alors la contrainte $\sigma_E(t)$ est donnée par (49) :

$$\sigma_E(t) = \frac{F(t)}{S(t)} = \left[\frac{\rho(T)}{\rho(T_{\text{ambiante}})} \right] \frac{F(t)}{S_0} \exp(\dot{\epsilon}t), \quad (49)$$

Ainsi la viscosité transitoire est exprimée par (50) :

$$\eta_E(t) = \left[\frac{\rho(T)}{\rho(T_{\text{ambiante}})} \right] \frac{F(t)}{\dot{\epsilon}S_0} \exp(\dot{\epsilon}t), \quad (50)$$

Relation entre la viscosité en cisaillement et en élongation :

Pour un liquide Newtonien le rapport de Trouton $\eta_E / \eta_c = 3$ ne dépend pas du taux de déformation. Ce n'est pas le cas pour les fluides non newtoniens pour lesquels η_E dépend de taux d'élongation et le rapport de Trouton peut être très différent. Connaissant le spectre de relaxation défini en mode dynamique, on peut déterminer la viscosité linéaire transitoire en fonction du temps en utilisant l'expression (cette formule est illustrée pour le PS figure 2.28) :

$$\eta_E(t) = 3 \sum_{i=1}^N \eta_i \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\lambda_i}\right) \right], \quad (51)$$

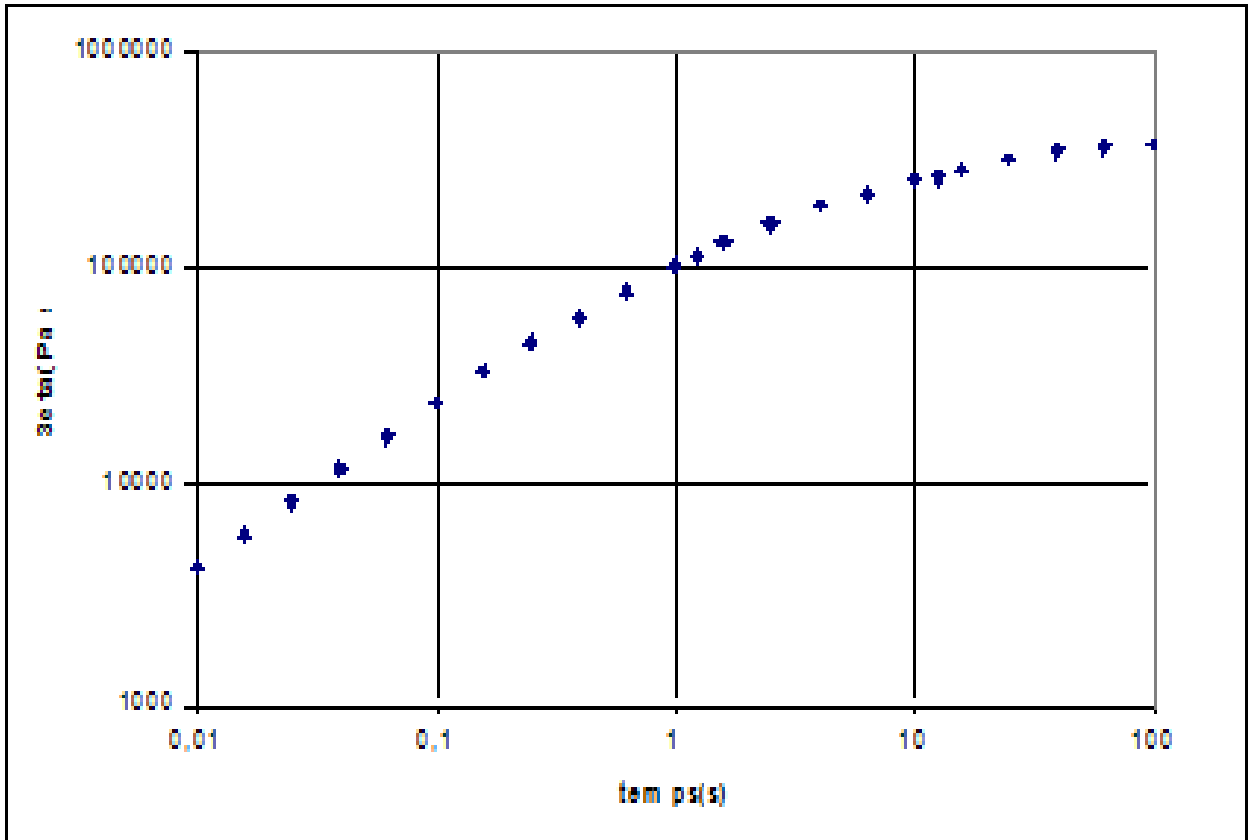


Figure 2.28 : Evolution de la viscosité linéaire élongationnelle en fonction du temps pour le PS à 180°C.

Cette relation est relative au régime Troutonien (viscoélasticité linéaire en élongation). Elle sera utile pour discuter les résultats obtenus en élongation uniaxiale transitoire.

Pour le PS, aux temps courts, la viscosité élongationnelle transitoire évolue avec la viscosité linéaire, le matériau est dans son domaine linéaire. Ensuite, le décalage par rapport au comportement Troutonien permet de dire que le comportement passe du domaine linéaire au domaine non linéaire ; ce passage apparaît d'autant plus tôt que le taux d'élongation imposé est grand. La viscosité élongationnelle atteint un maximum puis elle décroît. Certains auteurs assimilent la valeur maximale de cette viscosité élongationnelle transitoire à la viscosité stationnaire. La décroissance qui suit pourrait cependant être associée à une rupture de l'échantillon, donc on ne considèrera pas dans la suite les points associés.

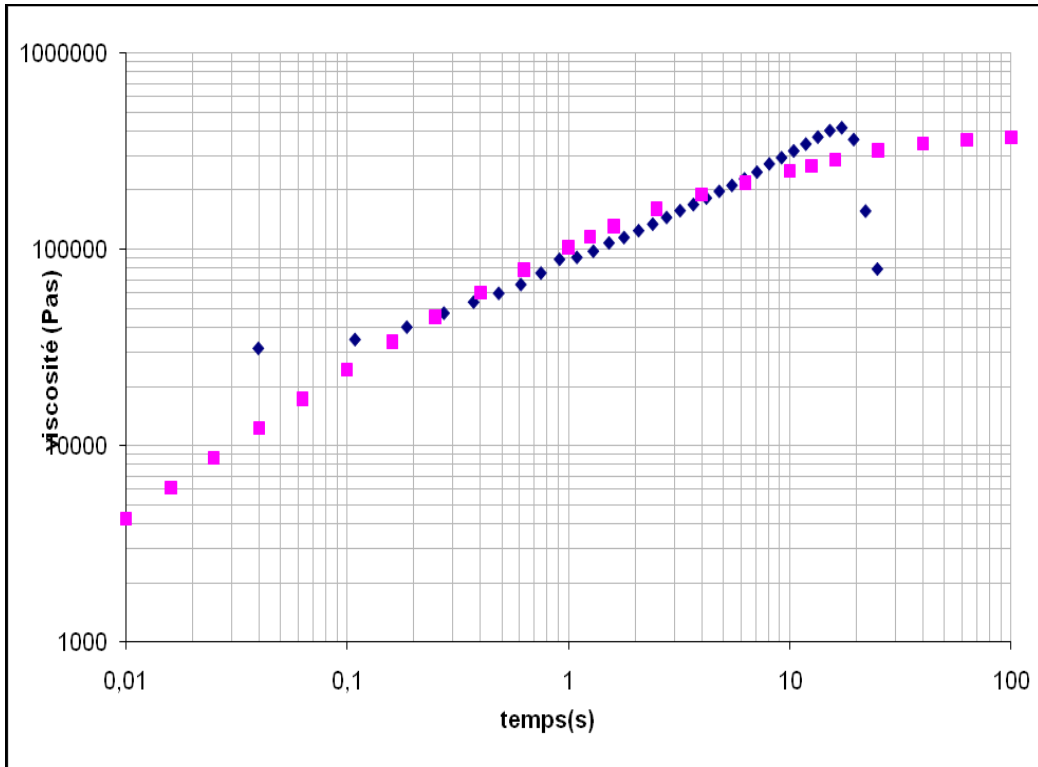


Figure.2.29 : Evolution de la viscosité elongationnelle et la viscosité lineaire en fonction du temps pour le PS à $T=180^{\circ}\text{C}$ et le taux d'élongation vaut : 0.16s^{-1} .

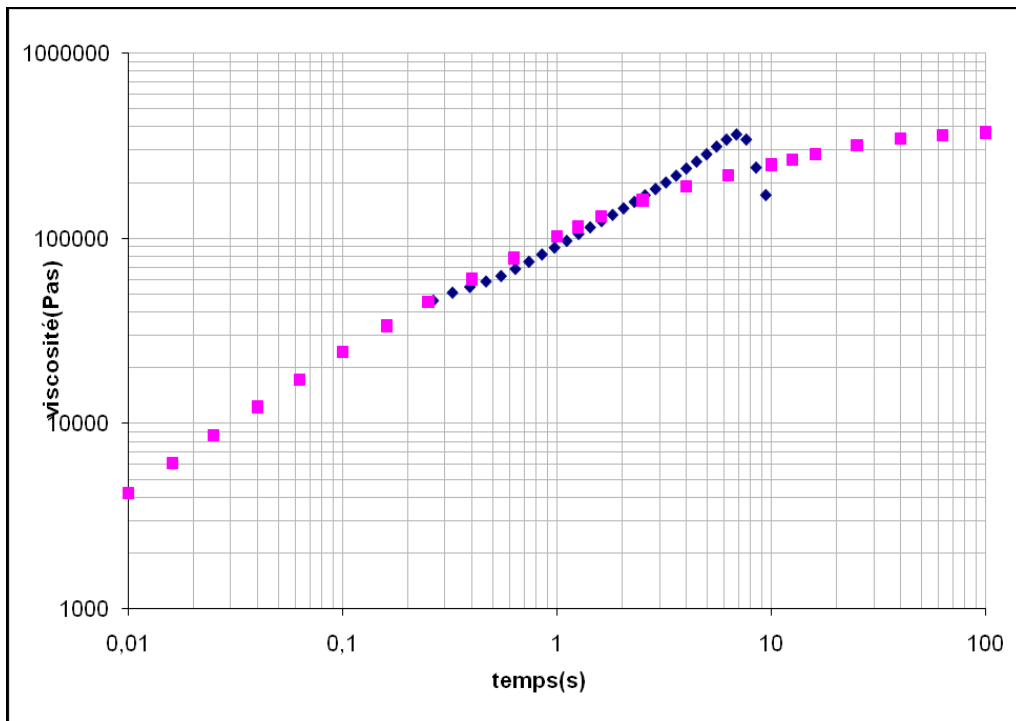


Figure2.30 : Evolution de la viscosité elongationnelle et la viscosité lineaire en fonction du temps pour le PS à $T=180^{\circ}\text{C}$ et le taux d'élongation vaut : 0.4s^{-1} .

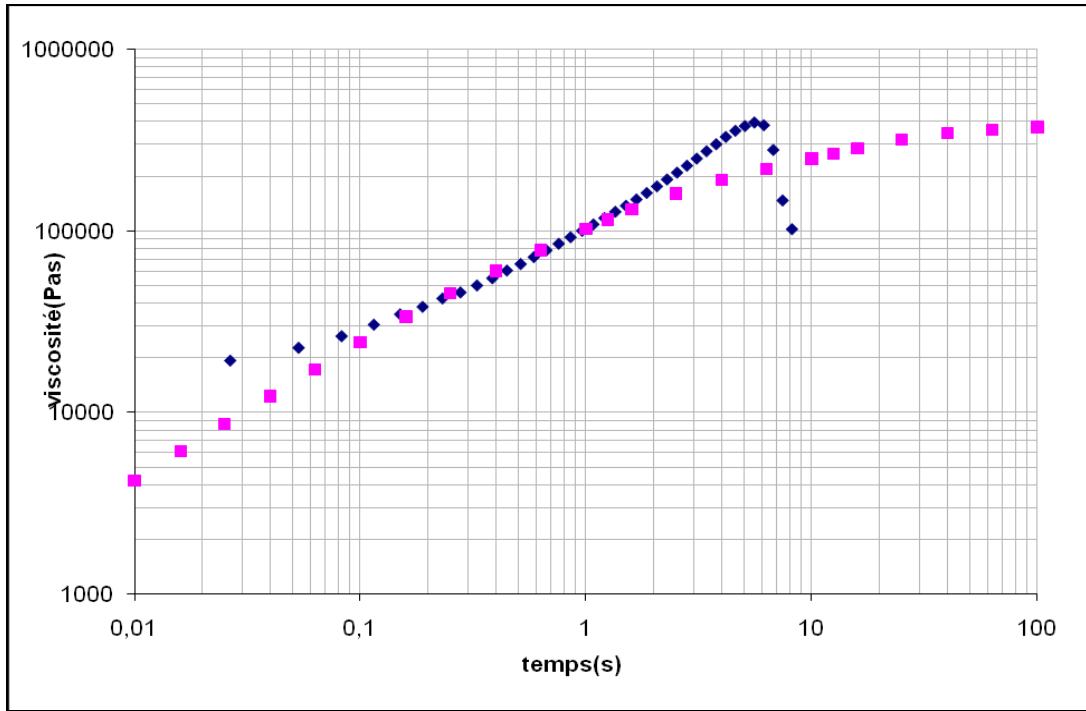


Figure 2.31: Evolution de la viscosité elongationnelle et la viscosité lineaire en fonction du temps pour le PS à $T=180^{\circ}\text{C}$ et le taux d'élongation vaut : 0.63s^{-1} .

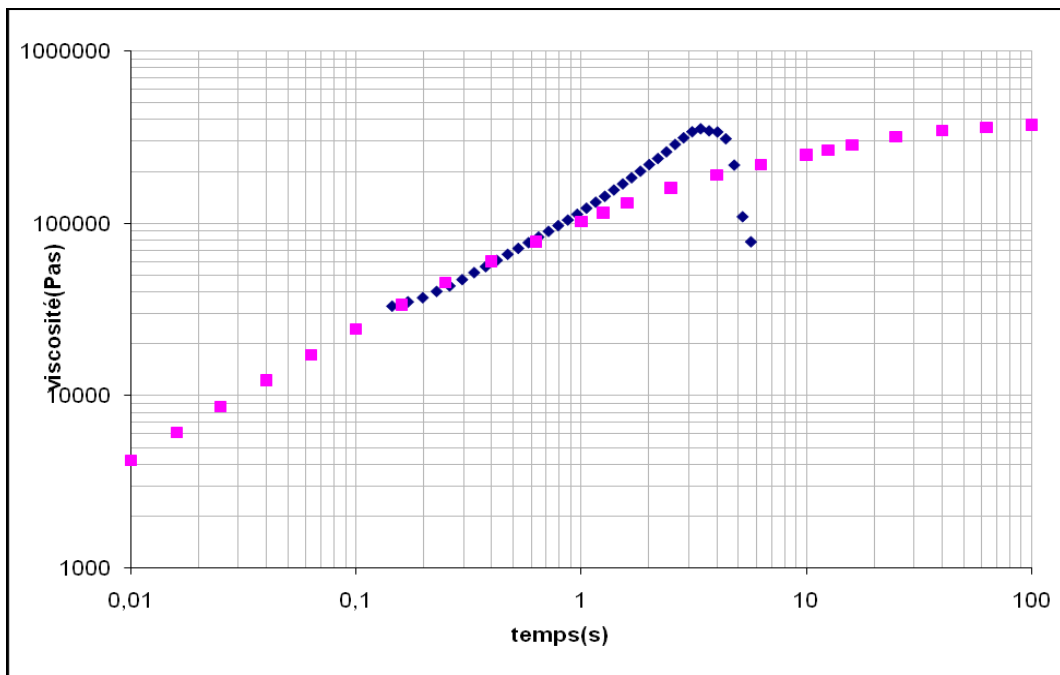


Figure 2.32 : Evolution de la viscosité elongationnelle et la viscosité lineaire en fonction du temps pour le PS à $T=180^{\circ}\text{C}$ et le taux d'élongation vaut : 1s^{-1} .

On rassemble les différentes courbes de comportement élongationnel du PS à la figure 2.33. On observe un rhéodurcissement qui est d'autant plus marqué et d'autant plus précoce que le taux d'élongation est important. Il est en outre plus prononcé pour le PEBD que le PS du fait du grand taux de branchements et de la structure ramifiée du PEBD [GABRIEL 2001, HERTEL 2007, KURZBECK 1999].

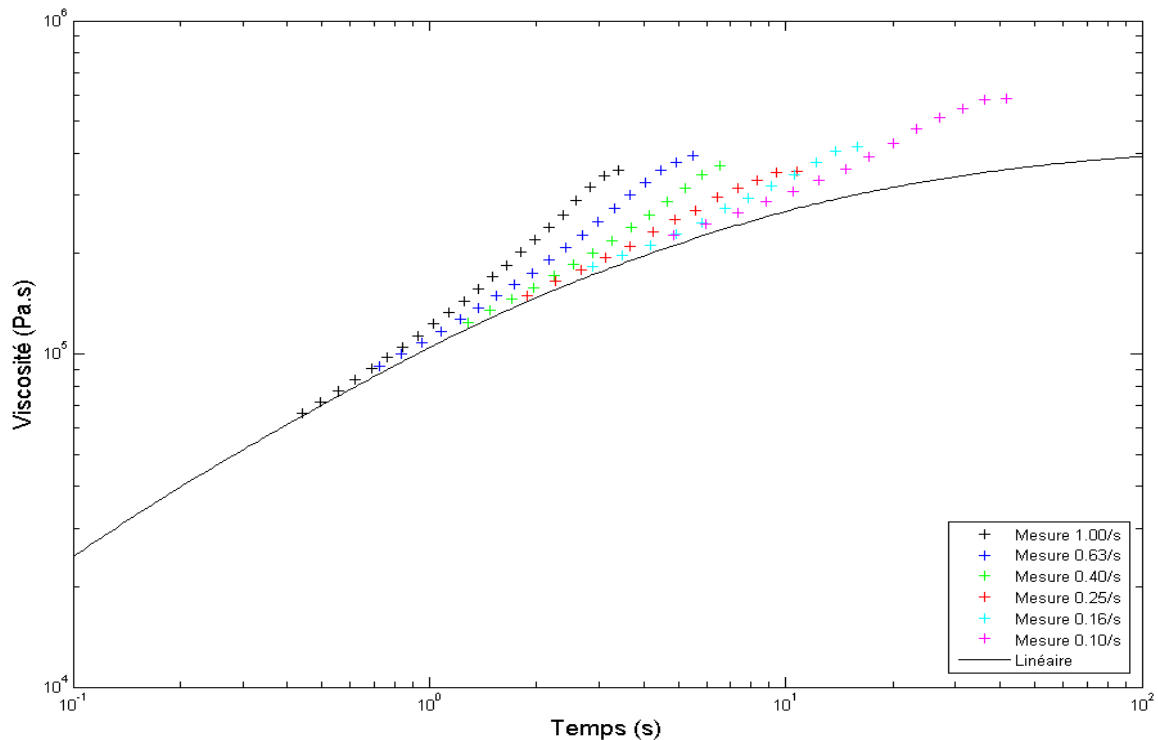


Figure 2.33 : Evolution de la viscosité élongationnelle transitoire mesurée en fonction du temps et prédiction linéaire, pour le PS à 180°C, dépourvue des points non désirés.

A la figure 2.34 on reproduit les résultats de Daniela HERTEL pour le PEBD. Les taux d'élongations utilisés sont sur une gamme beaucoup plus importante [10^{-3} , $1s^{-1}$] au lieu de [10^{-1} , $1s^{-1}$]. Dès $3 \cdot 10^{-3}$ on observe un phénomène de rhéodurcissement. Dans la gamme de taux d'élongation utilisée pour le PS, le rhéodurcissement est beaucoup plus marqué.

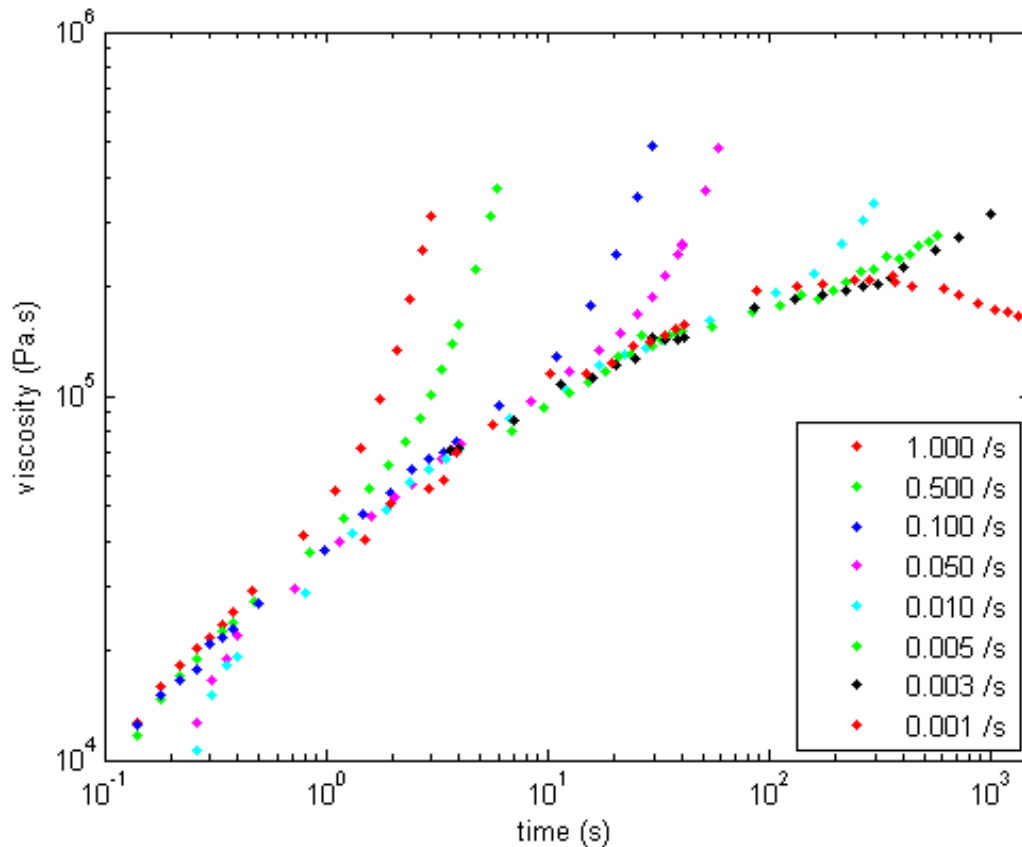


Figure 2.34 : L'évolution de la viscosité élongationnelle transitoire en fonction du temps et la viscosité stationnaire sur le même graphique pour le PEBD à 150°C (LSP).

2.3 Identification des paramètres du modèle de Marrucci et Ianniruberto (2003) pour le PS

2.3.1 Le spectre des temps de relaxation

Le problème de la détermination du spectre de relaxation $\{G_i, \lambda_i\}$ à partir des mesures expérimentales est mal posé, il n'y a pas vraiment une méthode bien adaptée, car il n'y a pas nécessairement une bijection entre la structure moléculaire du matériau (distribution de masse moléculaire ramification...) et le comportement rhéologique.

Il y a principalement deux approches à ce problème : l'approche physique et l'approche empirique.

Le premier, consiste à postuler un modèle pour la structure physique du matériau (par exemple une distribution Gaussienne de masse moléculaire), puis déduire des données expérimentales un spectre dont les modes de relaxation sont cohérents avec cette structure, en se référant à des modèles microscopiques (moléculaires).

Le second consiste à chercher une équation empirique qui s'ajuste aux mesures [LAUN 1978, WINTER ET BAUMGAERTEL 1989 & 1992], sans postuler par avance de structure moléculaire, puis à en déduire des informations sur cette structure en se référant à des modèles microscopiques moléculaires. C'est cette approche que nous avons adoptée.

Pour déterminer le spectre de relaxation, on doit d'abord déconvoluer les modules G' et G'' et plusieurs méthodes sont proposées

- la régression linéaire [LAUN 1978, HONERKAMP ET WEESE 1990].
- la régression non-linéaire [HONERKAMP ET WEESE 1993, BAUMGAERTEL ET WINTER 1992].

D'après Larson, seules les méthodes comprenant une régularisation peuvent amener à un spectre ayant une signification physique, permettant par exemple de déterminer la distribution de masse moléculaire d'un polymère.

Dans notre approche, nous utilisons une technique similaire à Baumgaertel et Winter [WINTER ET BAUMGAERTEL 1989] [AUDREY DURIN 2008].

Cette méthode permet de résoudre différents problèmes apparaissant dans l'identification d'un spectre de relaxation :

- 1- la limitation du nombre de mesures et la limitation de la fenêtre expérimentale (instrumentation) induisent une indétermination du spectre.
- 2- La dispersion des mesures (bruit) induit l'apparition de modules négatifs, ainsi qu'une erreur sur l'ajustement aux mesures. Cela induit également une indétermination sur les modes aux temps courts (basses fréquences).

- 3- La grande distribution d'amplitudes des modules sur plusieurs décades de fréquences fausse l'évaluation de la variance statistique entre les courbes théoriques et les mesures expérimentales dans le cas de la régression linéaire.

$\theta_i (s)$	$G_i (Pa)$
$7.63*10^{-3}$	$8.86*10^{+4}$
$1.08*10^{-1}$	$5.35*10^{+4}$
$6.72*10^{-1}$	$2.09*10^{+4}$
1.35	$1.08*10^{+5}$
4.93	$8.40*10^{+3}$
$1.70*10^{+1}$	$1.71*10^{+3}$
$3.81*10^{+1}$	$5.02*10^{+2}$
$1.79*10^{+2}$	$9.31*10^{+1}$

Tableau 2.6: spectre de relaxation identifié en rhéométrie dynamique pour le PS à 180°C

Nous avons ainsi, calculé la viscosité plateau qui est donnée par $\eta_0 = \sum_i G_i \theta_i = 1.41 * 10^{+5} \text{ Pas}$ (tableau 2.5).

Ces couples (G_i, θ_i) seront utilisés comme paramètres linéaires constitutifs de lois de comportement viscoélastique des polymères fondus.

2.3.2 Identification des autres paramètres du modèle :

On s'intéresse particulièrement au modèle de Marrucci et Ianniruberto [MARRUCCI ET IANNIRUBERTO 2003], décrit aux équations (26) et (27). Ce dernier tient compte des différents phénomènes intervenant dans l'écoulement d'un polymère fondu enchevêtré. Pour chaque mode, il comporte trois paramètres « non-linéaires » : le paramètre β (contrôlant le CCR), le temps de relaxation de l'étirement θ_R , et le paramètre d'extensibilité finie b .

En cisaillement simple, nous montrons que ce modèle prédit bien une rhéofluidification pour les taux de cisaillement élevés en fonction du paramètre β . C'est ce paramètre, qu'on supposera constant pour chaque mode, qui présente l'effet le plus significatif sur l'exposant de pseudo-plasticité de la courbe de viscosité en cisaillement. La figure 2.35 illustre la sensibilité de la réponse du modèle en fonction de β , autour d'une valeur égale à 1, pour des valeurs de θ_R et b arbitraires. A noter que la sensibilité à β de la réponse en élongation est beaucoup plus faible (sur la fenêtre des taux de déformation égale à celle des mesures expérimentales).

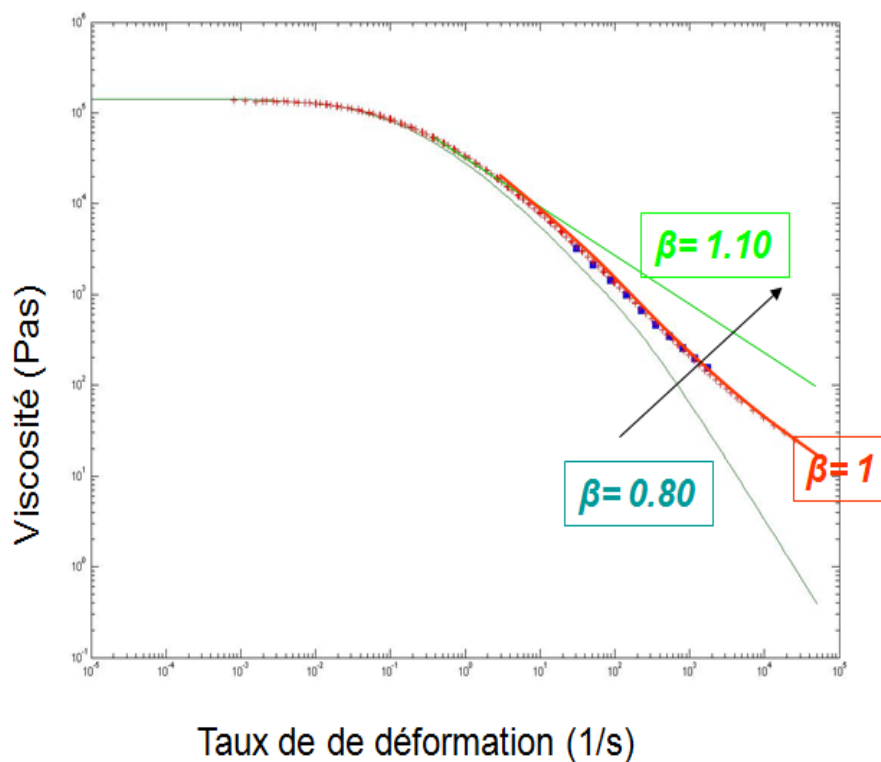


Figure 2.35 : Sensibilité de la réponse au paramètre β du modèle de Marruci et Ianniruberto en cisaillement simple.

Nous pourrions donc ajuster le paramètre de CCR β en minimisant l'écart prédiction/mesure sur la courbe de viscosité. Pour déterminer θ_R et b , nous nous baserons sur des arguments physiques.

Sachant que b est le coefficient d'extensibilité finie, c'est-à-dire le carré du maximum d'allongement atteignable par une sous-chaîne enchevêtrée, il est naturel de poser $b=$

(longueur d'une sous-chaîne enchevêtrée « dépliée »/ longueur d'une sous-chaîne enchevêtrée « au repos »)² = $(nb_k / \sqrt{nb_k})^2 = n$; où b_k est la longueur d'un segment de Kuhn et n le nombre de segments de Kuhn par enchevêtrement. Sachant que n vaut environ 66 pour le PS [DHOLE ET AL. 2009], nous commencerons l'identification à partir de cette même valeur pour chaque mode. Le paramètre b est donc a priori le même pour tous les modes.

Pour déterminer le temps θ_R de rétraction (qui dépend lui du mode considéré), nous pourrions nous appuyer sur les lois d'échelles montrées en chapitre 1. Considérons un mode associé à un temps de reptation $\theta_{N_e \text{ ench}}$ et considérons que ce mode « correspond » aux chaînes présentant N_e enchevêtrements. On peut définir alors (asymptotiquement) le temps $\theta_{1 \text{ ench}}$ d'une chaîne à un seul enchevêtrement : $\theta_{1 \text{ ench}} \approx \theta_{N_e \text{ ench}} / N_e^3$. De la même manière, on pourra calculer le temps de rétraction $\theta_{RN_e \text{ ench}} \approx \theta_{1 \text{ ench}} N_e^2$. En éliminant N_e , on a alors la relation : $\theta_{RN_e \text{ ench}} \approx \theta_{1 \text{ ench}} (\theta_{N_e} / \theta_{1 \text{ ench}})^{2/3}$. Avec cet argument, il suffit de trouver le temps « à un segment enchevêtré » $\theta_{1 \text{ ench}}$ pour déduire le temps de rétraction pour chaque mode. L'ordre de grandeur de ce temps est a priori de 10^{-5} s, puisque c'est pour les fréquences de cet ordre que l'on quitte le plateau caoutchoutique figure 2.12.

La figure 2.36 montre la prédiction du modèle pour $\beta=1$, $b=66$ pour chaque mode, et un temps de rétraction $\theta_{Ri} \approx \theta_{1 \text{ ench}} (\theta_i / \theta_{1 \text{ ench}})^{2/3}$ pour le mode i , la valeur de $\theta_{1 \text{ ench}}$ étant prise égale à 10^{-5} s.

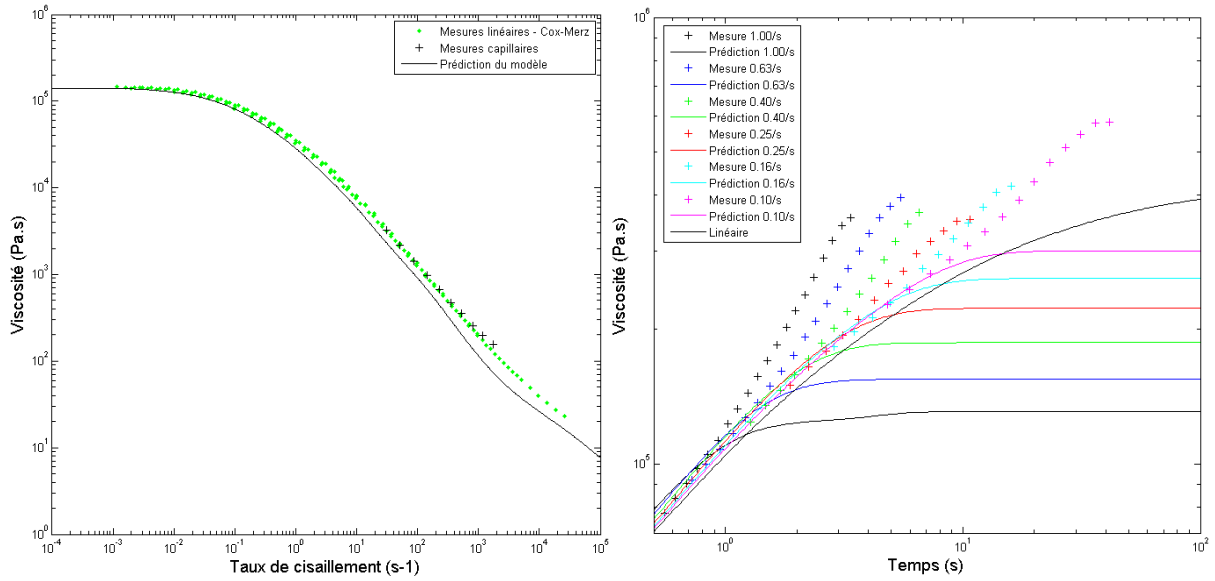


Figure2. 36: première phase de l'identification du modèle de [MARRUCCI ET IANNIRUBERTO 2003] à l'aide des mesures en cisaillement et RME pour le PS à T=180°C : $\beta=1, b=66$ pour chaque mode, et le temps de rétraction

$$\text{vaut } \theta_{Ri} \approx \theta_{1\text{ench}} \left(\theta_i / \theta_{1\text{ench}} \right)^{2/3} \text{ pour le mode } i, \text{ la valeur de } \theta_{1\text{ench}} \text{ étant prise à } 10^{-5}\text{s.}$$

Les temps d'étirement semblent donc trop courts dans ce choix initial, car on observe une rhéofluidification globale en élongation. On propose donc de modifier l'exposant de la formule $\theta_{Ri} \approx \theta_{1\text{ench}} \left(\theta_i / \theta_{1\text{ench}} \right)^{2/3}$. La figure 2.37 montre alors la prédiction du modèle pour des valeurs $\theta_{Ri} \approx \theta_{1\text{ench}} \left(\theta_i / \theta_{1\text{ench}} \right)^{2.22/3}$, les autres paramètres restant inchangés.

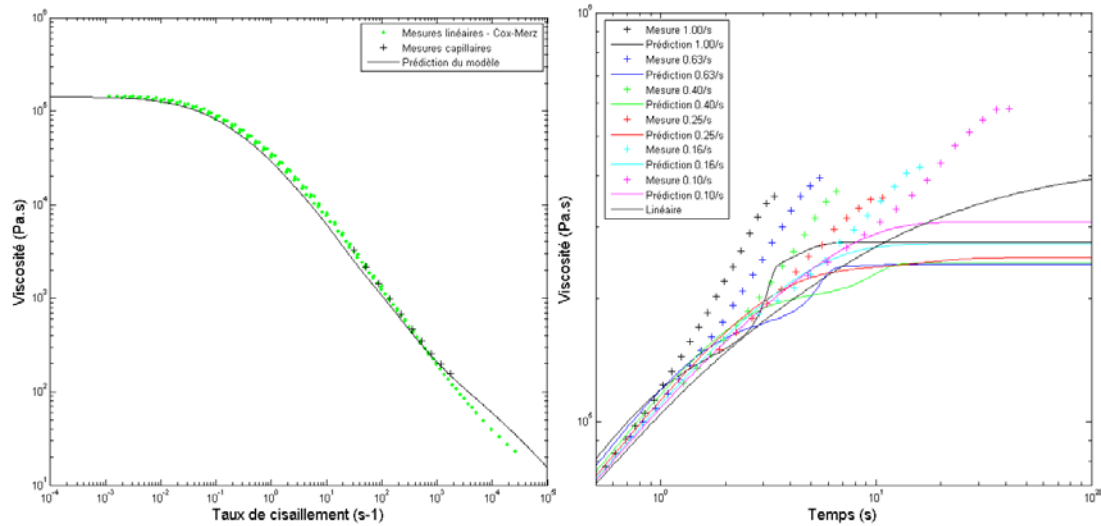


Figure2. 37 : seconde phase de l'identification du modèle de [MARRUCCI ET IANNIRUBERTO 2003] à l'aide des mesures en cisaillement et RME pour le PS à T=180°C : $\beta=1, b=66$ pour chaque mode, et le temps de rétraction

$$\text{vaut } \theta_{Ri} \approx \theta_{1\text{ench}} \left(\theta_i / \theta_{1\text{ench}} \right)^{2.22/3} \text{ pour le mode } i, \text{ la valeur de } \theta_{1\text{ench}} \text{ étant prise à } 10^{-5}\text{s.}$$

Avec ces nouveaux paramètres renforçant l'extension des chaînes, on constate que la courbe en cisaillement est plutôt bien prédite, mais que le durcissement en élongation reste sous-estimé. On doit donc augmenter les valeurs des temps d'étirement, tout en diminuant le facteur β afin d'éviter de surestimer la viscosité en cisaillement. La courbe 2.38 montre les prédictions alors obtenues, pour $\theta_{Ri} \approx \theta_{1ench} (\theta_i / \theta_{1ench})^{2.4/3}$, $\beta=0.92$, θ_{1ench} et b restant inchangés.

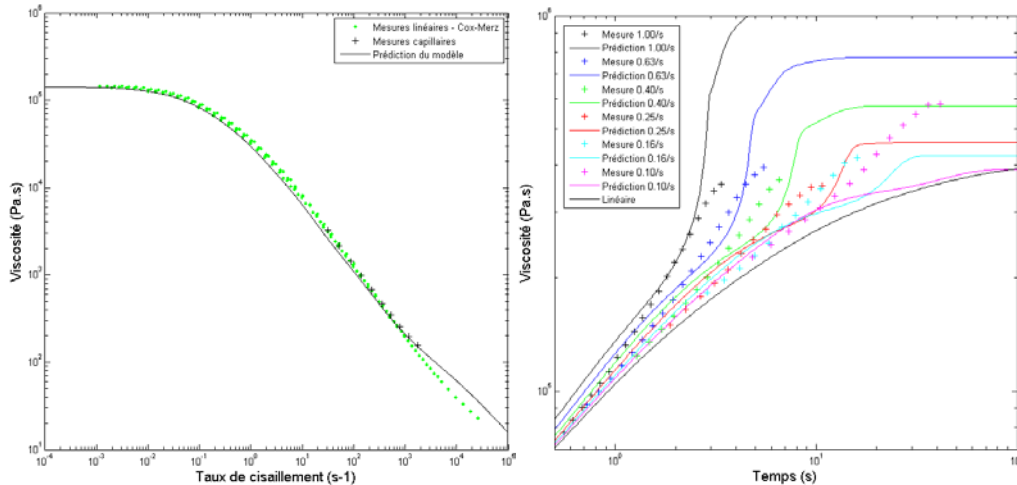


Figure2. 38: troisième phase de l'identification du modèle de [MARRUCCI ET IANNIRUBERTO 2003] à l'aide des mesures en cisaillement et RME pour le PS à T=180°C : $\beta=0.92$, $b=66$ pour chaque mode, et le temps de rétraction

$$\text{vaut } \theta_{Ri} \approx \theta_{1ench} \left(\theta_i / \theta_{1ench} \right)^{2.4/3} \text{ pour le mode } i, \text{ la valeur de } \theta_{1ench} \text{ étant prise à } 10^{-5} \text{s.}$$

On constate alors que la réponse en cisaillement est un peu mieux prédite, ainsi que le début des courbes en élongation (surtout aux forts taux). En revanche, la valeur stationnaire de la viscosité élongationnelle semble fortement surestimée (principalement aux forts taux). Dans ce cas, c'est en diminuant le paramètre d'extensibilité finie b que l'on pourra ajuster les valeurs de viscosité stationnaire. La figure 2.39 montre les prédictions obtenues pour $b=20$, les autres paramètres restant inchangés.

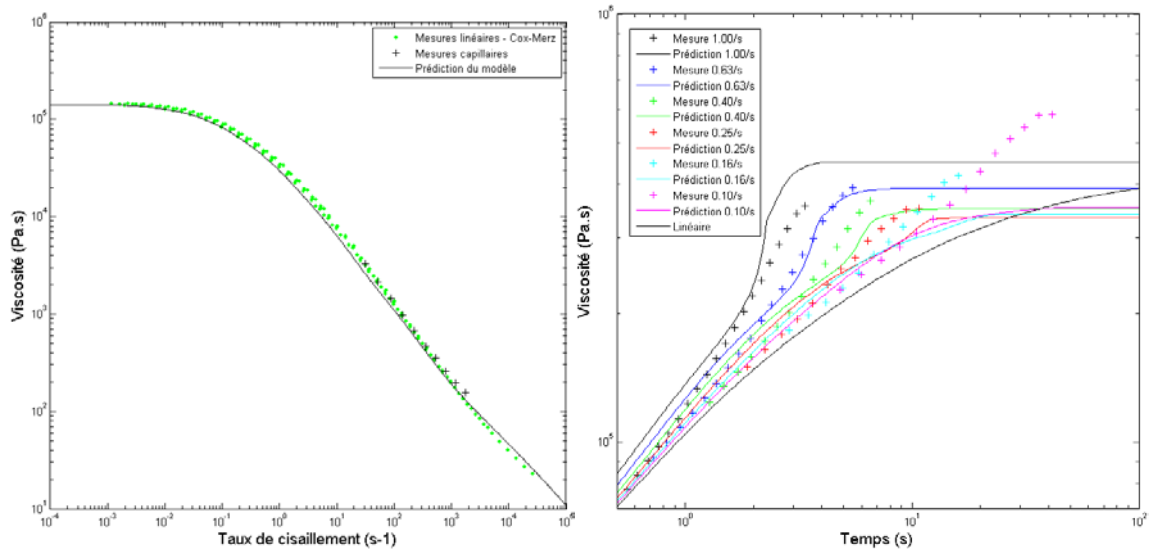


Figure2. 39: quatrième phase de l'identification du modèle de [MARRUCCI ET IANNIRUBERTO 2003] à l'aide des mesures en cisaillement et RME pour le PS à T=180°C : $\beta=0.92$, $b=20$ pour chaque mode, et le temps de rétraction

$$\text{vaut } \theta_{Ri} \approx \theta_{1\text{ench}} \left(\theta_i / \theta_{1\text{ench}} \right)^{2.4/3} \text{ pour le mode } i, \text{ la valeur de } \theta_{1\text{ench}} \text{ étant prise à } 10^{-5}\text{s}.$$

Ce choix de paramètres permet une prédiction globalement bonne des mesures expérimentales. Il faut cependant noter que le modèle ne permet d'approcher toutes les courbes expérimentales obtenues en élongation. En particulier : il n'est pas possible de prédire la réponse mesurée aux très faibles taux (car cela nécessiterait d'augmenter le rhéodurcissement aux temps longs, qui serait alors répercuté sur toutes les réponses au plus grand taux). Néanmoins, sachant que les mesures aux très faibles taux d'élongation sont les moins fiables (le capteur de force n'étant pas sollicité dans les échelles préconisées), nous n'avons pas considéré comme rédhibitoire ce défaut de prédiction. De plus, il faut noter qu'en abaissant la valeur du paramètre d'extensibilité finie le modèle induit une forte variation de la réponse en élongation sous forme de « bosse » (comme déjà expliqué pour la figure 1.12, courbe 5). Cette « bosse » prédit correctement la courbe obtenue à 0.63s^{-1} , mais surestime les réponses aux taux supérieurs et inversement pour les taux inférieurs. Nous considérons que ce phénomène est dû à une faiblesse du modèle étudié. Une amélioration de la réponse reste possible en modifiant un à un les paramètres du modèles, en prenant des valeurs différentes de b et $\theta_{1\text{ench}}$ pour chaque mode. Les figures 2.40 et 2.41 montrent les réponses du modèle pour ce jeu de paramètres final, et les valeurs retenues sont données au tableau 2.6.

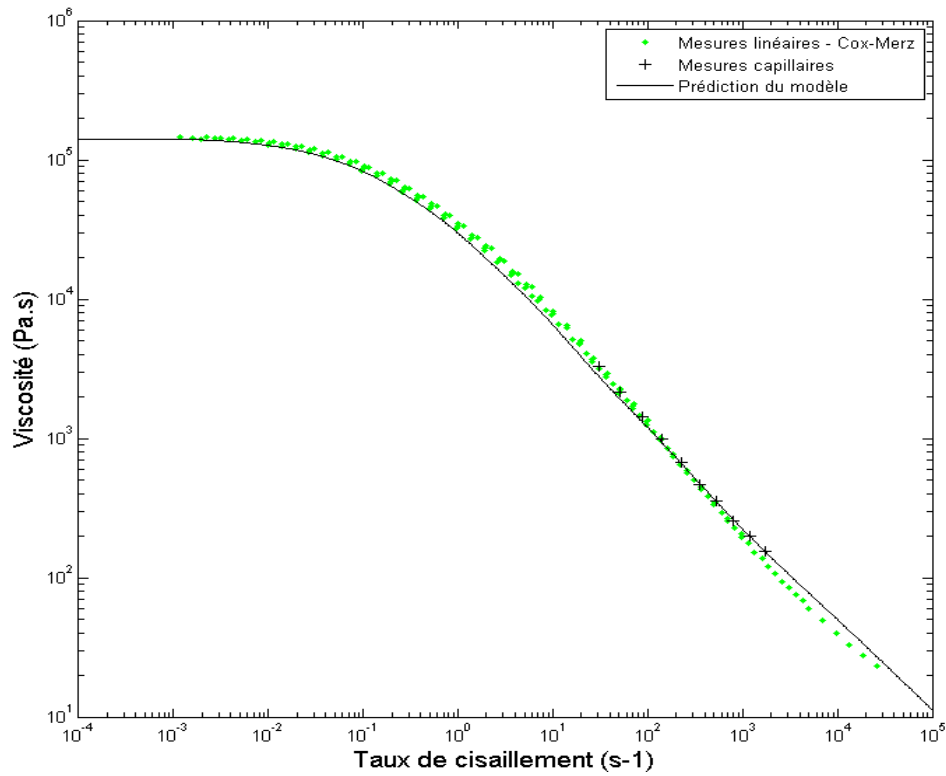


Figure2. 40: dernière phase de l'identification du modèle de [MARRUCCI ET IANNIRUBERTO 2003] à l'aide des mesures en cisaillement et RME pour le PS à T=180°C : prédiction en cisaillement stationnaire.

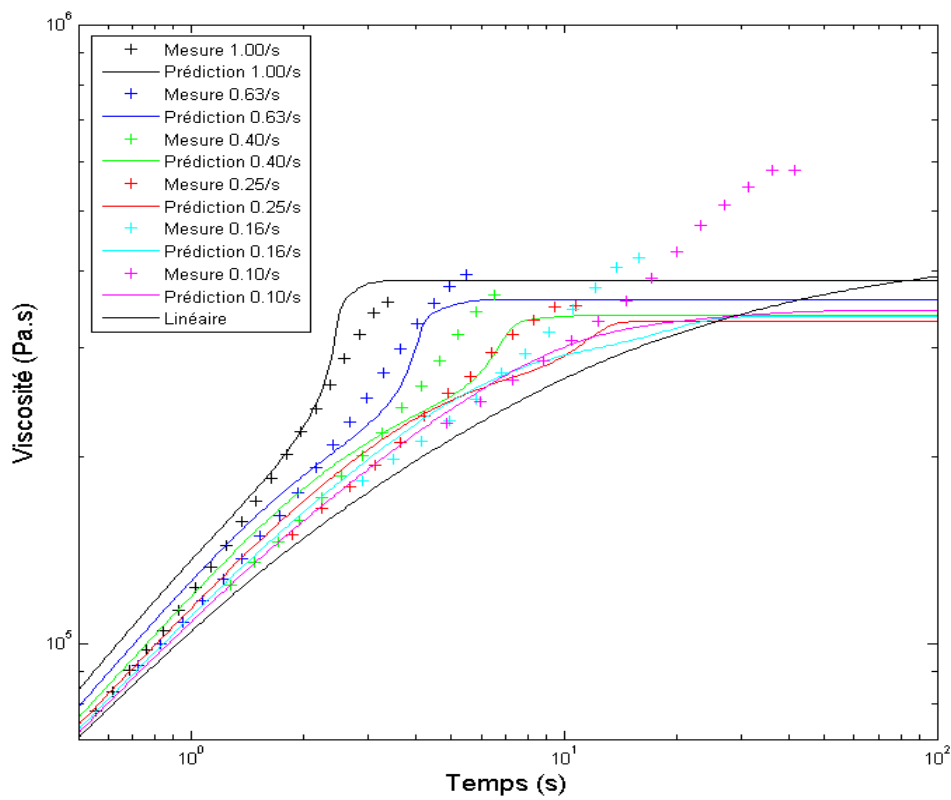


Figure2. 41: dernière phase de l'identification du modèle de [MARRUCCI ET IANNIRUBERTO 2003] à l'aide des mesures en cisaillement et RME pour le PS à T=180°C : prédiction en élongation uniaxiale transitoire.

$\theta_i (s)$	$G_i (Pa)$	β	θ_R	b
$7.63*10^{-3}$	$8.86*10^{+4}$	0.95	$2.00*10^{-3}$	10
$1.08*10^{-1}$	$5.35*10^{+4}$	0.95	$1.69*10^{-2}$	10
$6.72*10^{-1}$	$2.09*10^{+4}$	0.95	$7.28*10^{-2}$	10
1.35	$1.08*10^{+5}$	0.95	$1.27*10^{-1}$	10
4.93	$8.40*10^{+3}$	0.95	$3.58*10^{-1}$	10
$1.70*10^{+1}$	$1.71*10^{+3}$	0.95	$9.65*10^{-1}$	10
$3.81*10^{+1}$	$5.02*10^{+2}$	0.95	1.60	20
$1.79*10^{+2}$	$9.31*10^{+1}$	0.95	5.52	30

Tableau 2.7: paramètres identifiés en rhéométrie classique pour le Modèle de Marrucci et Ianniruberto (2003) pour le PS à 180°C

2.4 Identification des paramètres du modèle Pom-Pom pour le PEBD :

Nous avons identifié les paramètres du modèle Pom-Pom, en suivant une démarche plus empirique que celle décrite dans le cas du polystyrène, car il n'existe pas de démarche « théorique » permettant d'obtenir une identification « initiale ». Les paramètres de Maxwell θ_i et G_i sont directement déterminés à partir des mesures de cisaillement dynamique (tableau 2.8).

$G_i (Pa)$	$\theta_i (s)$
1,70E+05	9,43E-04
5,42E+04	8,72E-04
2,86E+04	5,01E-02
1,44E+04	2,71E-01
6,35E+03	1,42E+00
2,39E+03	6,98E+00
5,57E+02	3,47E+01
7,00E+01	1,86E+02

Tableau 2.8: spectre de relaxation identifié en rhéométrie dynamique pour le PEBD

Il reste donc à identifier les paramètres θ_{Ri} et q_i pour chaque mode i . On utilise pour cela les résultats de rhéométrie en élongation. En effet, il s'avère que la prédiction en viscosité en cisaillement stationnaire du modèle choisi ne présente que très peu de sensibilité au choix des paramètres « non-linéaires » (dans la gamme des taux de cisaillement atteints en rhéométrie capillaire).

Le point de départ de la procédure d'identification consiste à prendre $q=1$ et $\theta_R=\theta$ pour chaque mode. Dans ce cas, le temps d'étirement est surévalué pour tous les modes, mais le fait de laisser une valeur 1 au paramètre q permet de limiter leur étirement, la réponse étant alors semblable à celle d'un polymère linéaire (figure 2.42). L'étape suivante consiste à identifier les modes significatifs dans la fenêtre de mesure. Il s'avère que ce sont les modes associés aux trois plus longs temps θ_i (c'est-à-dire les temps supérieurs à l'inverse du plus grand taux d'élongation expérimental). On note donc que ce n'est qu'à partir d'un temps de relaxation de 6.98s que les modes sont « sensibles ». On choisit alors, pour ces trois modes, une valeur (entière, par souci de simplicité) commune de q de manière à prédire grossièrement le rhéodurcissement et l'amorce de plateau (figure 2.43, on a choisi $q=10$ pour les trois premiers modes). On ajuste alors la vitesse de durcissement en donnant à chaque θ_{Ri} une

valeur égale à une fraction (entière) du θ_i correspondant et en conservant, pour les modes les plus rapides, le même rapport θ_R / θ afin de ne pas obtenir des temps d'étirement plus grands que les temps d'orientation du mode supérieur. Le résultat est montré figure 2.44, où on a choisi, par ordre de modes décroissants en temps : $q=10, 10, 10, 1, 1, 1, 1$ puis $\theta_{R1} = \theta_1$, $\theta_{R2} = \theta_2 / 2$ et $\theta_{Ri} = \theta_i / 3$ pour les modes suivants. Finalement, en itérant autour des valeurs θ_{Ri} et q_i , on obtient les paramètres du modèle lorsque le modèle correspond « visuellement » aux mesures (figure 2.45).

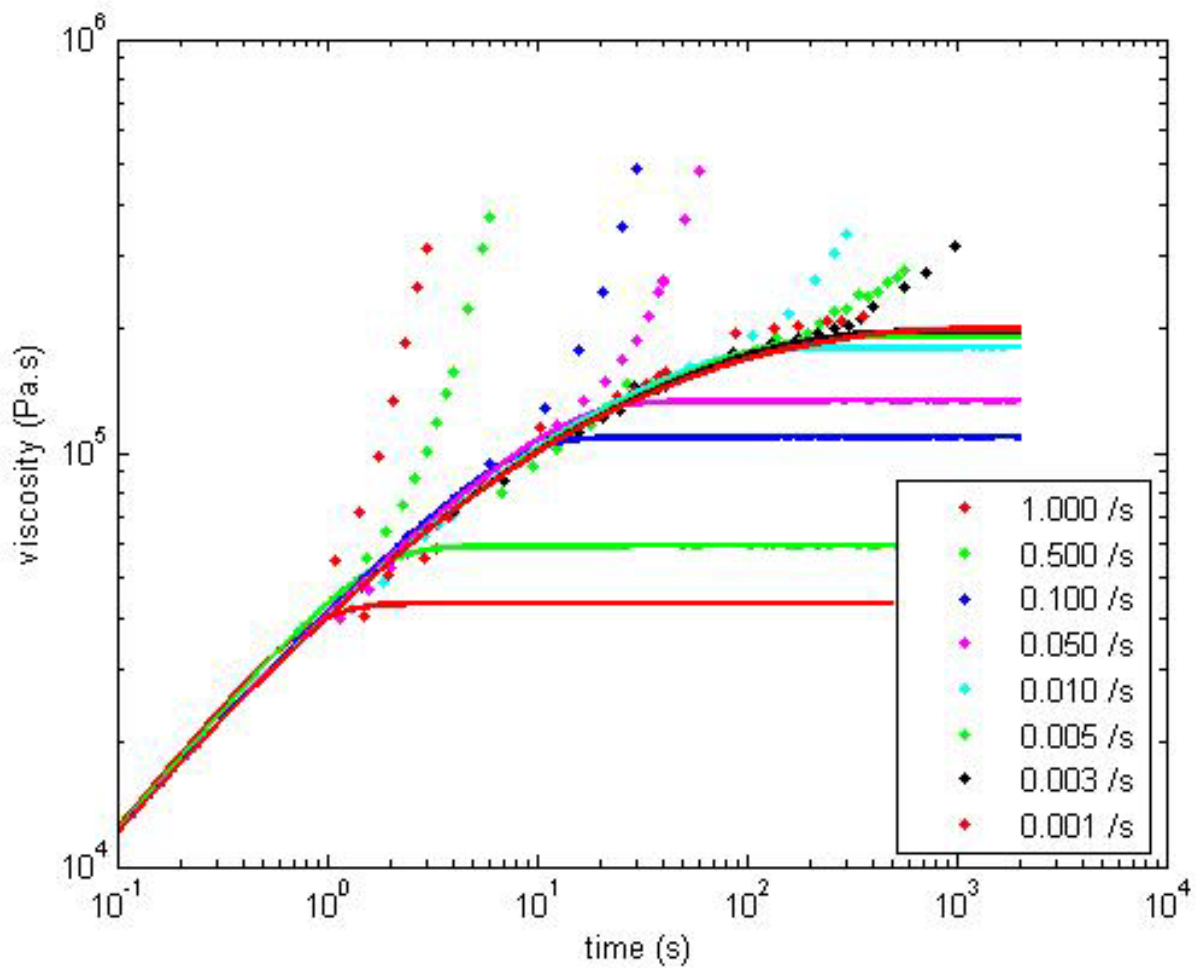


Figure2. 42: première phase de l'identification du modèle Pom-Pom à l'aide des mesures de RME pour le PEBD à $T=150^{\circ}\text{C}$: tous les modes n'ont pas d'étirement activé.

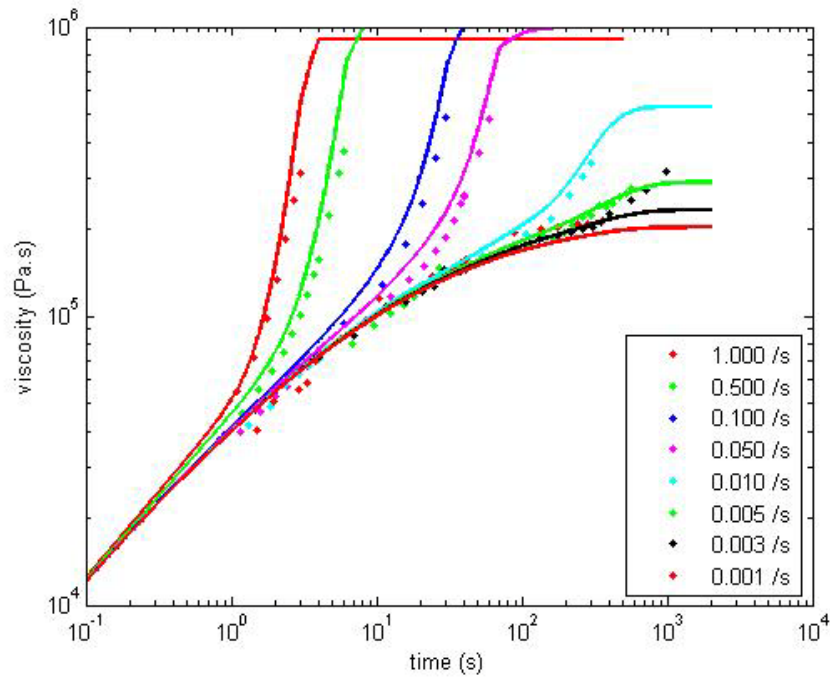


Figure2. 43: seconde phase de l'identification du modèle Pom-Pom à l'aide des mesures de RME pour le PEBD à T=150°C : on fixe grossièrement la variable d'étirement pour les modes sensibles de manière à approcher les points expérimentaux rhéodurcissants.

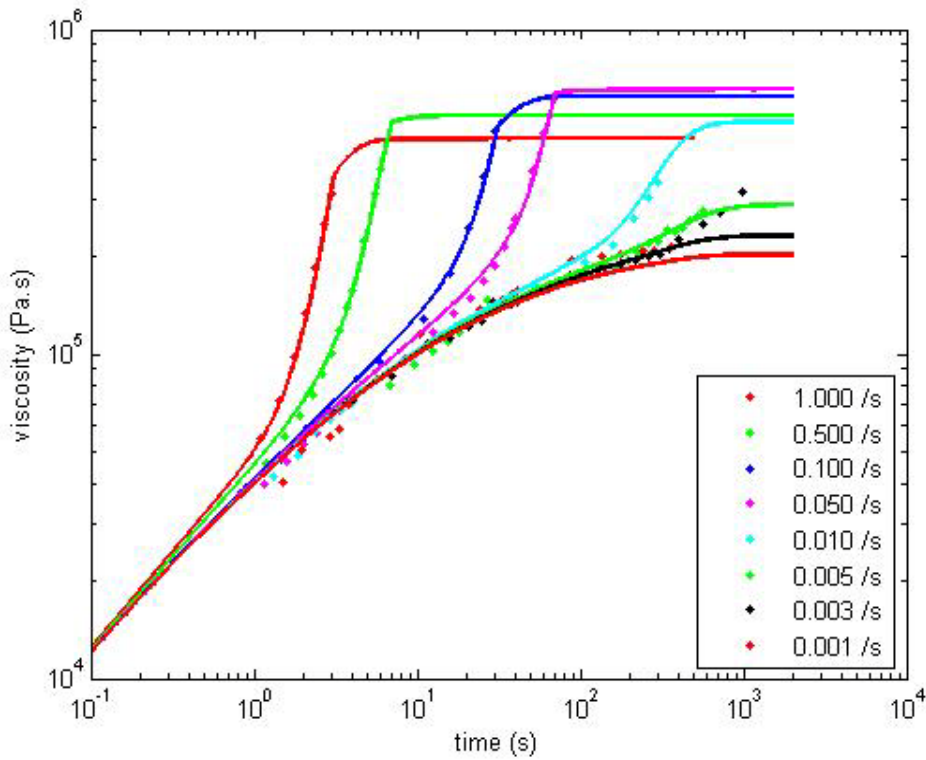


Figure2.44 troisième phase de l'identification du modèle Pom-Pom à l'aide des mesures de RME pour le PEBD à T=150°C : on ajuste les temps d'étirement pour mieux approcher le début de chaque phase de rhéodurcissement.

Les résultats de l'identification sont résumés sur le tableau 2.9.

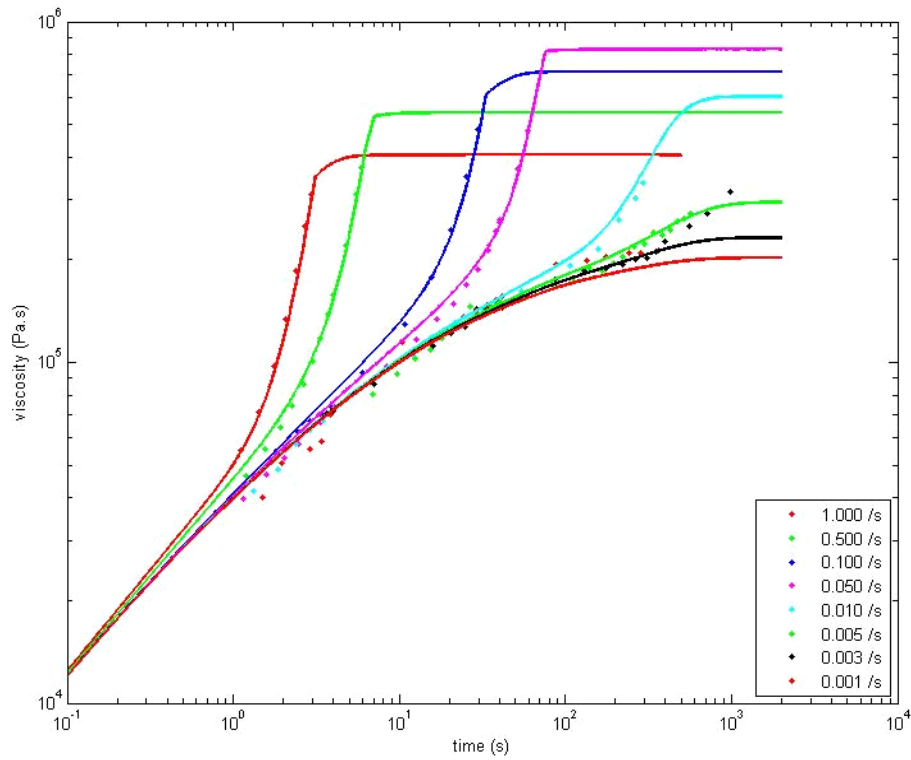


Figure2. 45: résultat de l'identification du modèle Pom-Pom à l'aide des mesures de RME pour le PEBD à T=150°C (un ajustement itératif entre les paramètres q et temps d'étirement a finalement été opéré).

G_i (Pa)	θ_i (s)	θ_{Ri} (s)	q_i
1.70E+05	9.43E-04	$\theta_i / 3$	1
5.42E+04	8.72E-03	$\theta_i / 3$	1
2.86E+04	5.01E-02	$\theta_i / 3$	1
1.44E+04	2.71E-01	$\theta_i / 3$	1
6.35E+03	1.42E+00	$\theta_i / 3$	1
2.39E+03	6.98E+00	$\theta_i / 3$	8
5.57E+02	3.47E+01	$\theta_i / 2$	10
7.00E+01	1.86E+02	$\theta_i / 1$	12

Tableau 2.9: paramètres identifiés pour le modèle Pom-Pom pour le PEBD.

Il faut noter que cette procédure d'identification n'est clairement pas unique (d'autres méthodes d'approche de la solution sont possibles) ni optimale (nous n'avons pas choisi de critère numérique pour stopper l'« algorithme »), et que la sensibilité de certains paramètres à l'approche des mesures expérimentale est très faible, laissant alors leur valeur non déterminée (par exemple pour des temps d'orientation très faibles, ou pour des temps d'étirement associés à un paramètre q valant 1).

La figure 2.46 montre la prédiction en viscosité en cisaillement stationnaire pour les paramètres retenus. La prédiction, très peu sensible à la valeur des paramètres θ_{Ri} et q_i , est très bonne. Cela montre la pertinence d'un tel modèle, qui a été adopté dans de nombreuses études rhéologiques de la littérature [VERBEETEN et al. 2001, CLEMEUR et al. 2004, SIRAKOV ET AL. 2005].

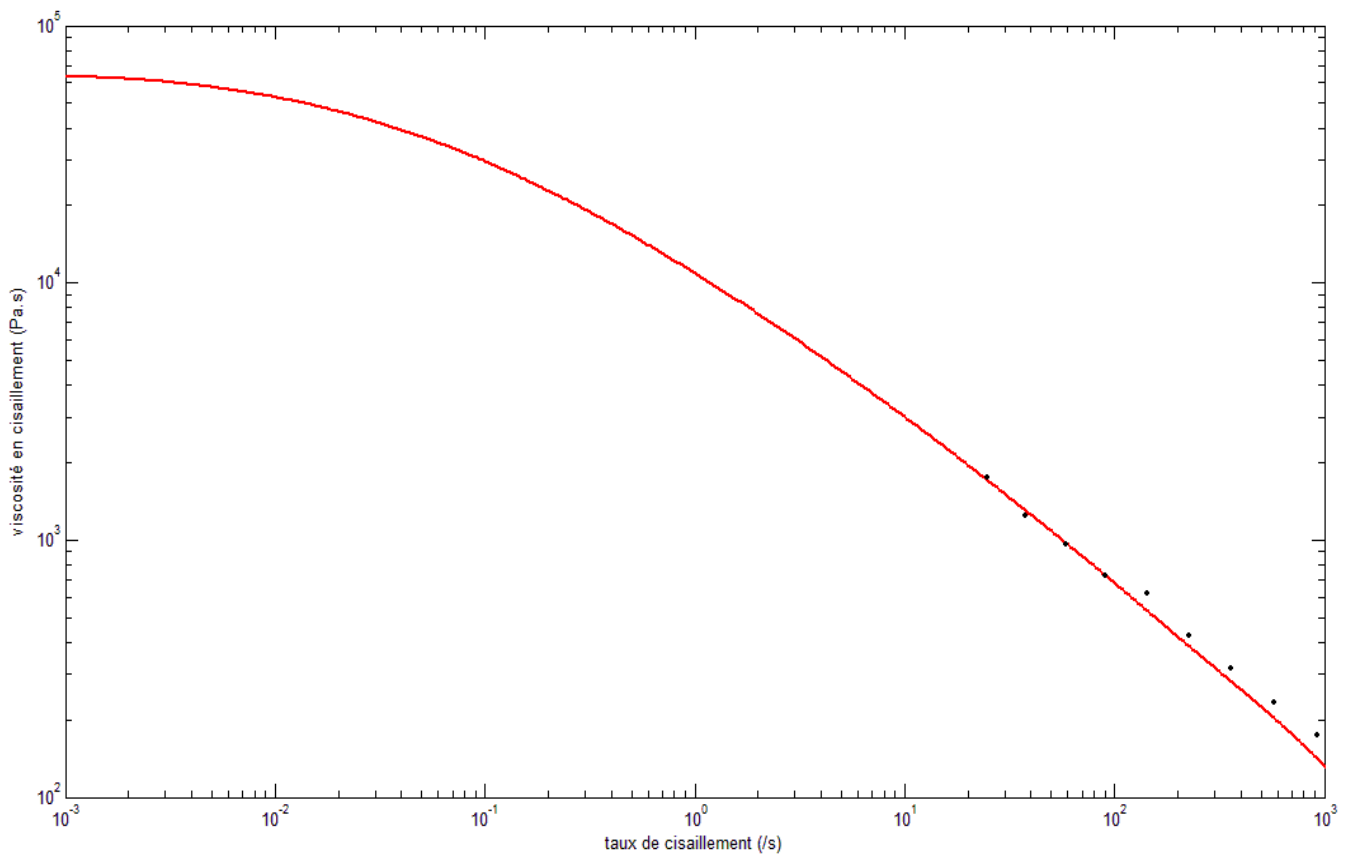


Figure2. 46: Prédiction de la viscosité en cisaillement stationnaire du modèle Pom-Pom pour le PEBD à T=150°C et comparaison aux mesures en rhéométrie capillaire (figure2.22.).

Chapitre. 3 : Mesure de champs en écoulement complexe

Ce chapitre présente le matériel et les méthodes utilisés pour réaliser les mesures de champs de contraintes et de vitesses en écoulements complexes et également quelques exemples de résultats de mesures.

3.1 Le montage expérimental

3.1.1 Description du montage expérimental

Le montage expérimental se résume en une extrudeuse monovis, suivie d'une pompe à engrenage et d'une filière à parois transparentes. Pour caractériser l'écoulement, on utilise un système de biréfringence d'écoulement (FIB) qui permet de mesurer certaines composantes du champ de contraintes. Le champ de vitesse est déterminé en utilisant la Vélocimétrie Laser Doppler (LDV), (figure3.1).

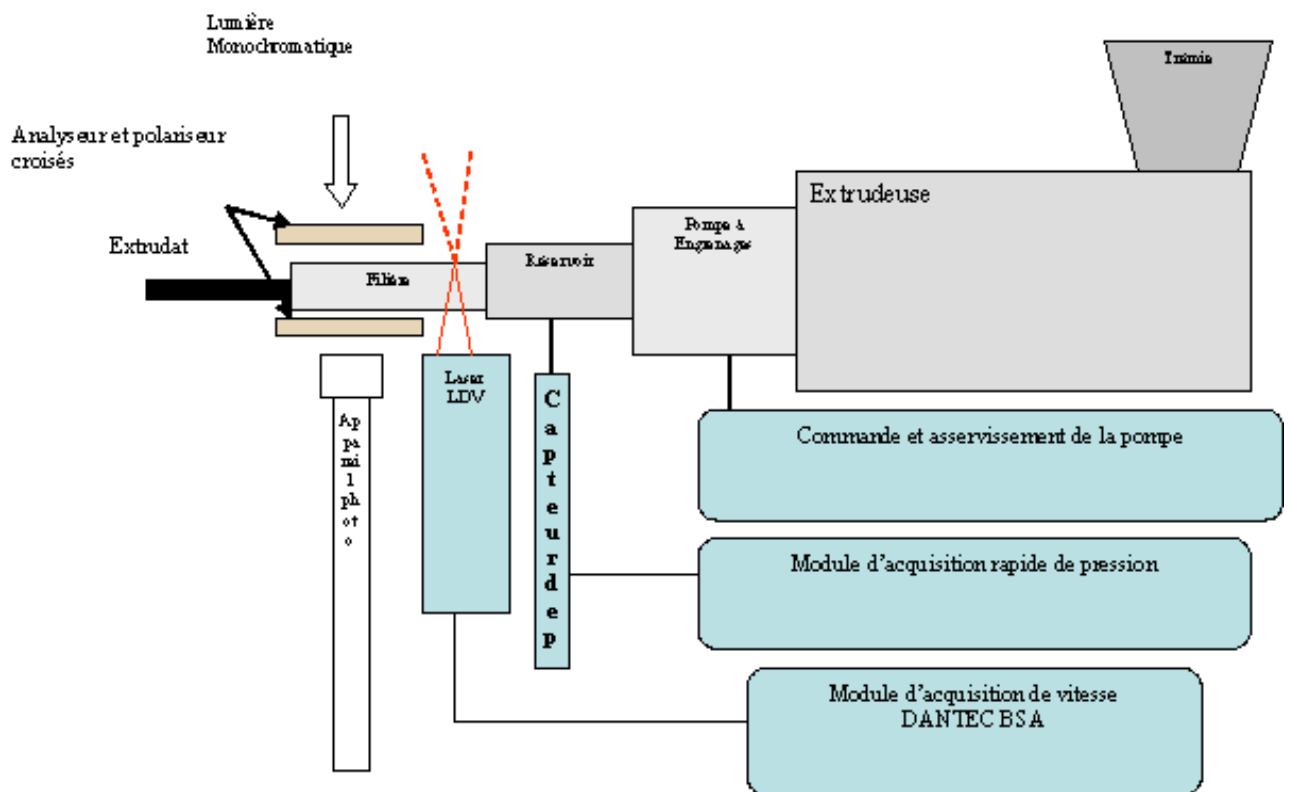


Figure3.1: Schéma du montage expérimental

3.1.2 Système d'extrusion :

L'extrudeuse utilisée est une *Kaufman* de 40mm de diamètre. Elle est constituée d'une trémie, d'un fourreau et de colliers chauffants thermostatés. Une pompe à engrenage couplée à l'extrudeuse est montée au bout de la vis; elle permet d'éviter certains problèmes d'extrusion, comme les oscillations de débit et de pression, et d'assurer un débit imposé et non une pression imposée.

Un capteur de pression est positionné en aval de l'extrudeuse, entre l'extrudeuse et la pompe. La vitesse de rotation de la vis de l'extrudeuse est commandée par l'intermédiaire d'une régulation proportionnelle-intégrale-dérivée (PID) par rapport à la différence entre la valeur imposée de la pression en amont de la pompe et sa mesure instantanée mesurée par le capteur. Nous avons mesuré le débit réel par pesage et chronométrage. Enfin, la température a été mesurée pour chaque essai en sortie de filière à l'aide d'un thermocouple que l'on plonge dans la masse fondue.

3.1.3 Géométrie de l'écoulement

La filière à parois transparentes utilisée a été conçue et réalisée au CEMEF [ROBERT 2001]. Elle est montée en aval de la pompe. Elle est constituée d'une partie parallélépipédique appelée le réservoir suivie d'une contraction variable (dans notre cas deux contractions différentes), puis d'une autre partie parallélépipédique appelée le canal. La figure 3.2, montre la description détaillée de cette filière.

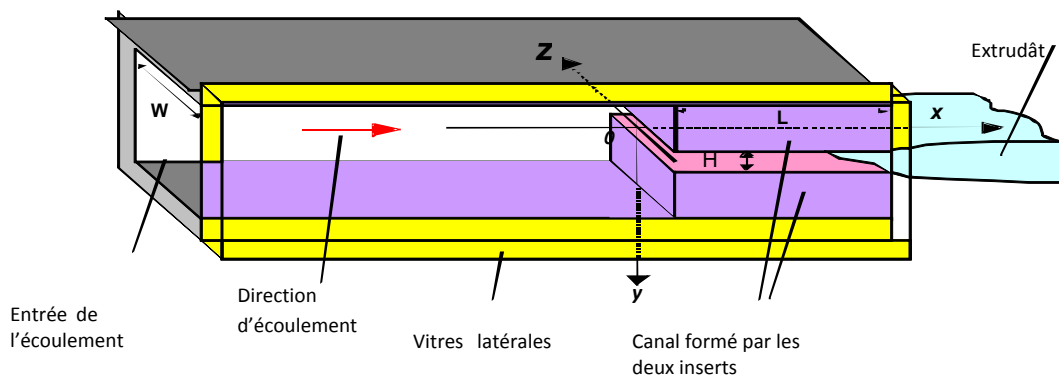


Figure3.2: Géométrie de la filière plate utilisée

Nous avons placé un capteur de pression à 20mm en amont de la contraction. Les verres montés des deux cotés latéraux de la filière sont en Pyrex recuit. Ces verres permettent de visualiser l'écoulement. Les inserts sont démontables et interchangeables. Nous avons minimisé les fuites dans l'écoulement en utilisant des joints toriques haute température.

Dans cette thèse, nous avons utilisé deux géométries d'écoulement différentes. La première, est une filière à convergent brusque de section amont carrée de 14mm de côté, la section aval est un parallélépipède de 35mm de longueur 14mm de largeur et d'entrefer 1mm. Elle est similaire à celle utilisée au LSP (Laboratoire des matériaux polymères, Erlangen-Nürnberg, Allemagne [HERTEL 2007]) pour l'étude du PEBD. La seconde est une filière à *convergent doux* constituée de deux demi-cercles de rayon de courbure R égal à 8.5mm d'entrefer 1mm et de longueur $L=20.75mm$. Les schémas des filières sont présentés sur les figures 3.3 et 3.4 :

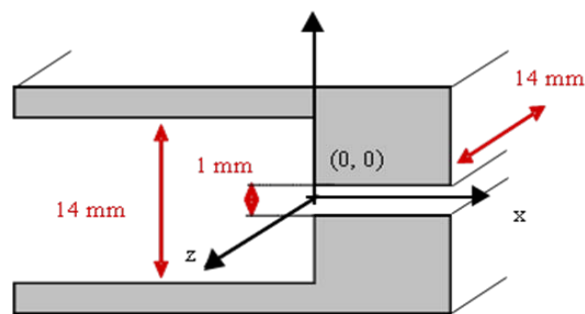


Figure 3.3: Profil du convergent utilisé pour l'étude du PEBD

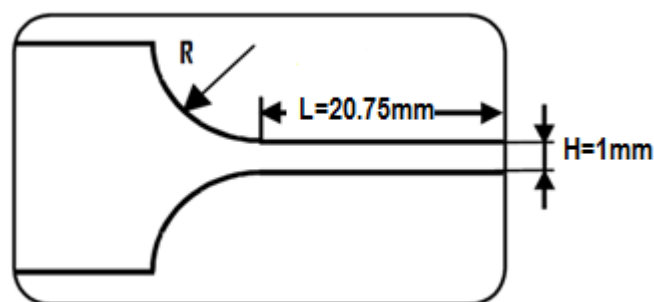


Figure 3.4 : Profil du convergent utilisé pour l'étude du polystyrène [COMBEAUD 2004].

3.2 La biréfringence induite par écoulement (FIB)

3.2.1 Le principe optique

Les macromolécules ont, au repos, une distribution des éléments monomères qui est en moyenne isotrope et le tenseur des indices de réfraction est lui aussi isotrope. Dans un champ de déformation induit par écoulement ces chaînes se déforment et les segments s'orientent. Il en résulte un tenseur des indices de réfraction \underline{n} anisotrope dont les valeurs propres sont n_I , n_{II} et n_{III} dans le repère des directions principales I, II et III. Quand le rayon incident est dans la direction Z (figure 3.5) on observe la biréfringence dans le plan (X, Y) . Les directions propres I et II seront dans ce plan (X, Y) et la biréfringence locale s'écrit :

$$\Delta n = n_I - n_{II}, \quad (52)$$

où n_I et n_{II} sont les valeurs propres dans les directions propres I et II. Dans ce cas, lorsqu'une lumière monochromatique de longueur d'onde λ traverse un milieu biréfringent d'épaisseur W , les deux composantes de la lumière polarisée présentent une différence de phase δ définie par :

$$\delta = \frac{2\pi W}{\lambda} (n_I - n_{II}) \quad (53)$$

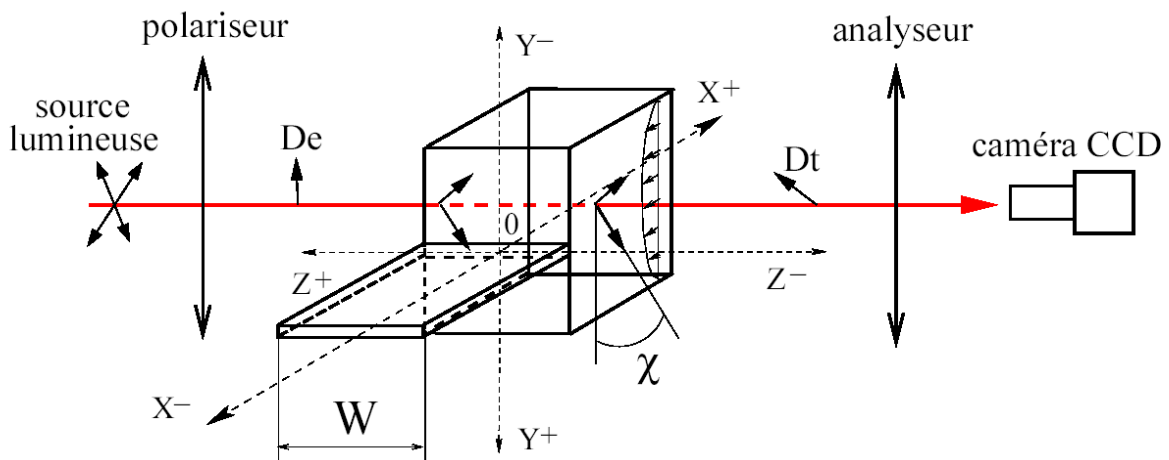


Figure 3.5 : Principe de mesure de biréfringence [ROBERT 2001]

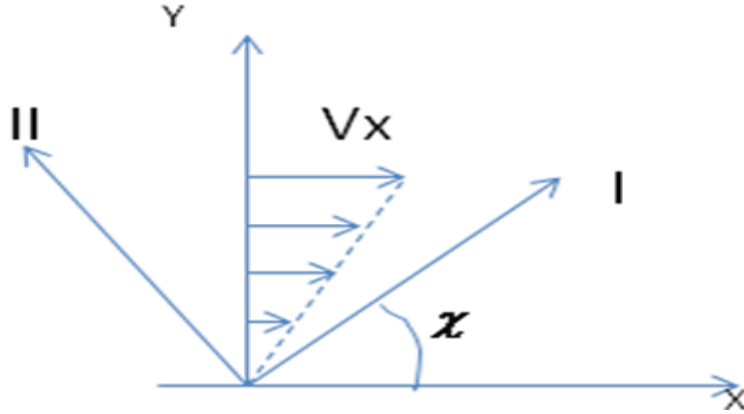


Figure 3.6 : Exemple du cisaillement. x est la direction de l'écoulement, y est la direction perpendiculaire dans le plan du cisaillement, I et II sont les directions principales de contraintes, χ est l'angle d'orientation (l'angle d'extinction).

Si cette lumière monochromatique d'intensité I_0 polarisée linéairement (analyseur) traverse une filière transparente, puis un nouveau polariseur (figure 3.5), on enregistre une intensité I définie par l'équation :

$$I = I_0 \sin^2(2\chi) \sin^2\left(\frac{\delta}{2}\right), \quad (54)$$

où χ est l'angle entre les directions principales du tenseur \underline{n} et le repère du laboratoire.

On observe, deux types de bandes d'extinction. Le premier type est pour $\chi = 0, \frac{\pi}{2}, \pi, \frac{3\pi}{2}, \dots$, ce sont les isoclines. Elles sont utiles pour repérer les directions principales. Elles sont en revanche souvent très larges et, après avoir donné cette information, gênent l'observation des autres franges. Les isochromes, elles, serviront à mesurer les contraintes. Pour éliminer les isoclines, il suffit de placer, sur le trajet de la lumière incidente, une lame quart d'onde qui crée un retard optique égal à un quart de la longueur d'onde, la lumière est alors polarisée circulairement. Cependant, comme la présence de la lame quart d'onde a modifié la biréfringence totale, on compense cet effet en plaçant, avant l'analyseur, une seconde lame quart d'onde orientée perpendiculairement à la première, ce qui annule la perturbation précédente. Ainsi l'expression de l'intensité (54) devient :

$$I = I_0 \sin^2\left(\frac{\delta}{2}\right) \quad (55)$$

Les isochromes sont des raies d'extinction obtenues pour $\delta = 0, 2\pi, 4\pi, \dots$. On s'intéresse particulièrement à ces franges, car elles sont directement liées au champ de contraintes. On établit une relation simple en combinant (52) et (53) :

$$n_I - n_{II} = \frac{k\lambda}{W}, \quad (56)$$

où k est l'ordre de la raie d'extinction. La loi tensio-optique précise que les axes principaux du tenseur de contrainte et du tenseur des indices de réfraction sont confondus et que les termes déviatoriques de chacun des tenseurs sont proportionnels :

$$\underline{n} = C\underline{\sigma}, \quad (57)$$

où C est le coefficient de Brewster qui est constant pour un matériau donné à une température donnée ce qui sera discuté plus loin. En combinant (52) et (57) on obtient :

$$\Delta = n_I - n_{II} = C(\sigma_I - \sigma_{II}) \quad (58)$$

Par conséquent, si on introduit (55) dans (58), on obtient l'expression finale de la loi rhéoptique :

$$\sigma_I - \sigma_{II} = \frac{k\lambda}{CW}, \quad (59)$$

où k est l'ordre de la frange ($k = 0, 1, 2, \dots$). Les composantes du tenseur des contraintes dans le repère du laboratoire par rapport aux directions principales sont données par :

$$\begin{cases} 2\sigma_{xy} = \Delta\sigma \sin 2\chi \\ \sigma_{xx} - \sigma_{yy} = \Delta\sigma \cos 2\chi \\ \sigma_{zz} = \sigma_{III} \\ \Delta\sigma = \sigma_I - \sigma_{II} \end{cases}, \quad (60)$$

où σ_I , σ_{II} et σ_{III} sont les contraintes principales et χ l'angle d'orientation (figure 3.6).

Nous avons un écoulement essentiellement 2D composé d'un réservoir, d'une contraction et d'un canal. En réalité la présence des parois en verre de chaque côté de l'écoulement induit des effets 3D qui sont intégrés dans l'épaisseur de l'écoulement quand on effectue un cliché 2D. Ce type d'écoulement est mixte, exhibant cisaillement et élongation plane. L'élongation est d'autant plus importante qu'on s'approche de la contraction, puis elle diminue en aval de la contraction. L'écoulement peut néanmoins être considéré comme purement élongationnel sur l'axe de symétrie. Sur ce dernier, la différence de contraintes principales est équivalente à la valeur absolue de la différence de contraintes normales

$$\sigma_{xx} - \sigma_{yy} = \frac{k\lambda}{CW} \quad (61)$$

3.2.2 Le coefficient de Brewster C

La valeur du coefficient de Brewster est prise dans la littérature [MULLER ET VERGNES 1996, LUAP ET AL. 2005], ainsi que [KOTAKA 1997] ont constaté que la relation entre la contrainte et la biréfringence n'est pas linéaire. Elle dépend du taux de déformation et de la température. Elle ne dépend pas en revanche de la masse moléculaire et de la distribution de masse moléculaire des chaînes du polymère. Les valeurs de C sont résumées dans le tableau 3.1 [MULLER ET VERGNES 1996]. En *Annexe 2*, nous détaillons la méthode utilisée pour déterminer C .

Polymère	T (°C)	C ($10^{-9} \text{ m}^2/\text{N}$)
PEBD	135	1.8
	150	2
	180	2.4
PS	140	4.1
	190	4.1-4.8
	210	4.9

Tableau 3.1 : valeurs du coefficient rhéo-optique C [MULLER ET VERGNES 1996]

Remarque :

Les chaînes de polymères sont anisotropes. Elles sont orientées dans des directions préférentielles. Un système polymère est un milieu biréfringent. Dans un matériau polymère la biréfringence et la contrainte sont reliées via la loi tensio-optique (Stress Optical Rule' (SOR)).

Dans la SOR l'indice de réfraction et le tenseur de contrainte sont reliés linéairement par un coefficient C "the stress Optical coefficient". Cette loi est très importante pour les mesures de biréfringence. La SOR est vérifiée expérimentalement dans le cas d'un écoulement uniaxial.

Avant de confronter le modèle choisi avec les mesures, nous avons d'abord vérifié si notre mesure de contrainte est valide, en s'inspirant de la littérature. Plusieurs études ont été faites pour valider cette méthode de mesure [KOTAKA 1997, LUAP ET AL. 2005]. Il apparaît alors que la mesure de contrainte reste valide pour le polyéthylène, car la loi tensio-optique reste linéaire pour les ordres de grandeurs de contraintes atteints dans les écoulements que nous étudions. En revanche, il s'avère que le polystyrène présente assez vite une non-linéarité pour la relation indice de réfraction / tenseur des contraintes. Ceci est illustré à la figure 3.7, tirée de [LUAP ET AL. 2005], où l'on constate que la relation « dévie » vers des contraintes plus grandes que celles prédites par la relation linéaire, au-delà d'une certaine valeur de la contrainte. Dans notre travail, cette valeur est en fait largement atteinte dans les expériences menées avec le polystyrène (on estime en effet son ordre de grandeur à plusieurs MPa dans

les expériences présentées au chapitre 4). Selon Luap et al. [LUAP ET AL. 2005], la non-linéarité de la relation est due au fait que le matériau présente une élasticité non-linéaire. Pour comparer les valeurs mesurées aux valeurs prédites par le modèle retenu (Marrucci et Ianniruberto 2003), nous ne prendrons en compte que la partie de la contrainte engendrée par l'anisotropie du tenseur des contraintes. Or dans ce modèle, la non-linéarité de l'élasticité est prise en compte via la fonction $f=(b-1)/(b-trC)$ d'extensibilité finie. En effet, l'extra-contrainte prédite est donnée par la relation $\tau = 3Gf\left(C - \frac{1}{3}I\right)$. Il nous suffira donc de comparer la mesure expérimentale de contrainte (en supposant vraie la relation tensio-optique linéaire) à la prédiction du modèle « corrigé » de son élasticité non-linéaire, en prenant $\tau = 3G\left(C - \frac{1}{3}I\right)$.

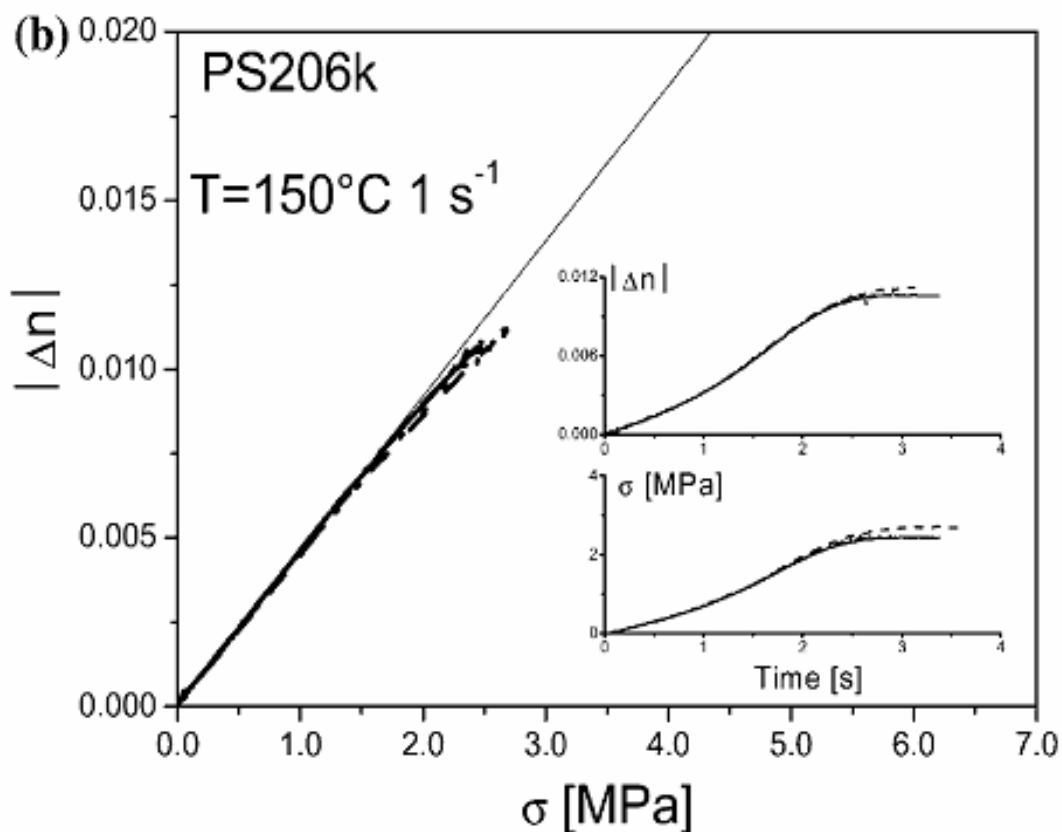
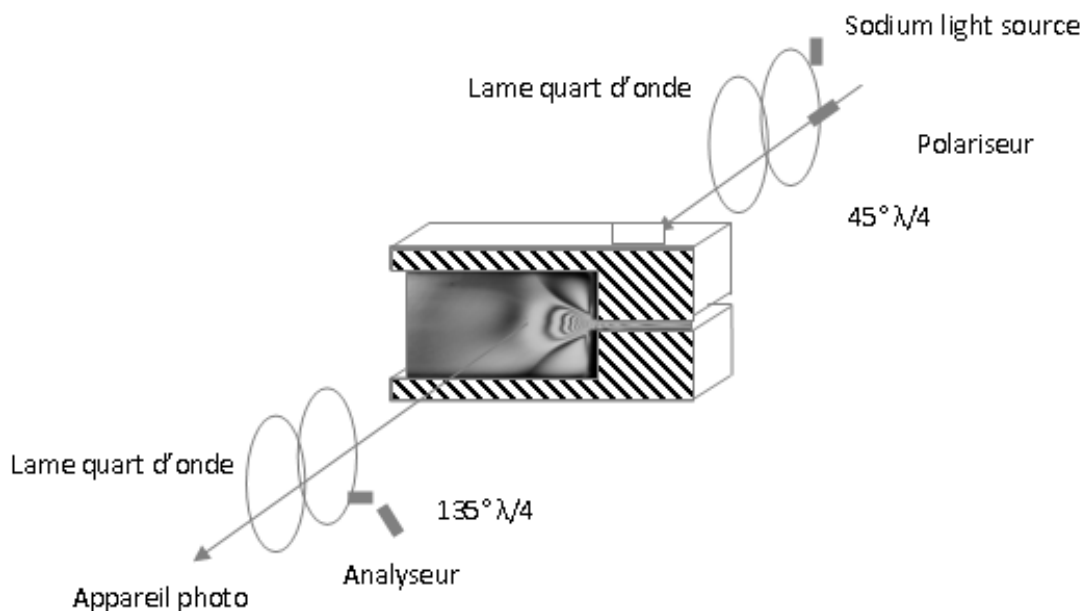


Figure3.7 : Domaine de validité de la loi rhéo-optique pour le PS. [LUAP ET AL 2005]

3.2.3 Le dispositif expérimental de biréfringence

Nous avons extrudé le PS à 180°C avec le profil suivant de température imposée aux différents colliers chauffants : 160°C, 165°C, 170°C, 175°C, 180°C, 180°C, 180°C. Le polyéthylène est extrudé lui à d'autres températures: 135°C, 150°C, 165°C, 180°C, 200°C, 220°C et 240°C. La température d'extrusion est mesurée à la sortie de filière.

On utilise une lumière monochromatique (source de sodium) polarisée de longueur d'onde $\lambda = 589nm$. Le système de biréfringence est constitué d'une combinaison d'un système de lentilles optiques déphasées de 45° l'une par rapport à l'autre : un analyseur à 0° et une lame quart d'onde à 45° d'un côté de la filière transparente, puis une lame quart d'onde à 135° et un polariseur à 90° de l'autre côté (figure 3.8).



Robert et al. 2003

Figure 3.8: Dispositif de mesure de la biréfringence

Pour enregistrer les clichés de biréfringence nous avons utilisé un appareil photo numérique à haute résolution. Cet appareil est muni d'un objectif macroscopique dont les caractéristiques optiques sont résumées dans le tableau 3.2 :

Marque de l'objectif	Distance focale (mm)	ouverture	Distance min d'exposition (cm)	Profondeur de champ
Nikon1	105	2.8	31.4	1mm

Tableau 3.2: Caractéristiques optiques de l'objectif macroscopique utilisé

3.2.4 Exemples de mesures pour le PEBD et le PS

Les figures 3.9 et 3.10 présentent deux exemples d'observation de lignes isochromes pour le PS et le PEBD.



Figure 3.9 : Cliché de biréfringence du PS extrudé à $T=180^{\circ}\text{C}$, $Q=0.25\text{g/s}$

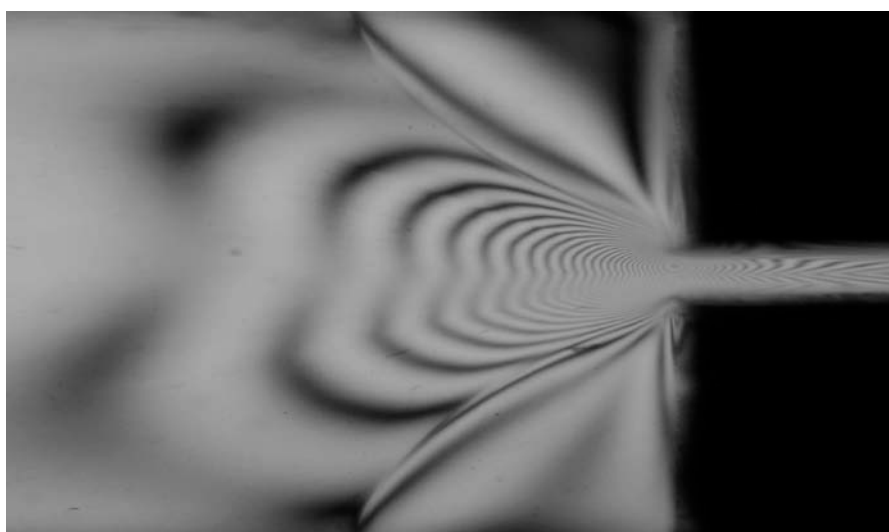


Figure 3.10 : Cliché de biréfringence du PEBD extrudé à $T=180^{\circ}\text{C}$, $Q=0.24\text{g/s}$

Ces images nous permettent d'observer trois zones d'écoulements différentes : le réservoir, la restriction et le canal.

Dans le réservoir, l'état de contrainte est minimal, la raie d'ordre 1 est la première rencontrée lorsqu'on se déplace vers l'aval. On retrouve ensuite les raies d'ordre supérieur de forme quasi-circulaire. Le niveau de biréfringence augmente progressivement et atteint son maximum dans la restriction où le niveau de biréfringence est le plus élevé avant de décroître dans le canal. Dans ce dernier, cette décroissance correspond à une relaxation de la contrainte en écoulement.

Dans le cas du PEBD on observe un nombre de franges plus réduit ce qui permet une identification plus aisée et en particulier la mise en évidence de la relaxation dans le canal axial, contrairement au PS qui est très biréfringent.

Pour analyser les clichés, nous avons développé avec D. Hertel un programme de traitement d'image sous Matlab. Le programme permet tout d'abord de calculer l'échelle du cliché, en comptant le nombre de pixels séparant deux images du même écoulement, distantes d'une valeur fixe (choisie à 1 mm) le long de l'axe de symétrie. Le programme permet ensuite de détecter la position des isochromes sur l'axe de symétrie en repérant ce dernier manuellement, puis en repérant les pics de niveau de gris sur l'image. La conversion, en millimètres, des positions permet d'obtenir la carte de l'évolution de la différence de contraintes principales sur l'axe de symétrie (figures 3.11 et 3.12) en fonction d'un repère axial arbitraire.

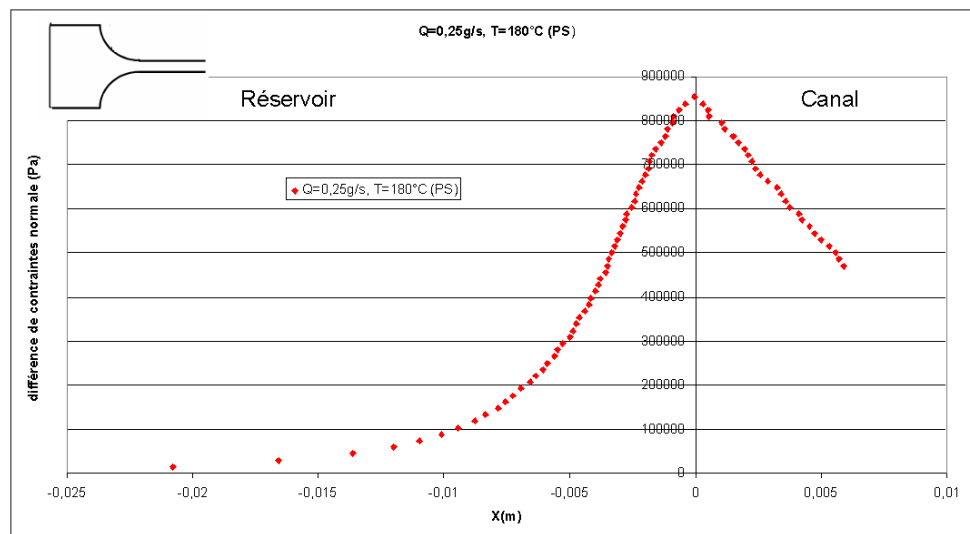


Figure 3.11 : L'évolution de la différence de contraintes principales le long de l'axe de symétrie pour le polystyrène à $T=180^{\circ}\text{C}$ et $Q=0.25\text{g/s}$ (l'origine des abscisses est arbitraire).

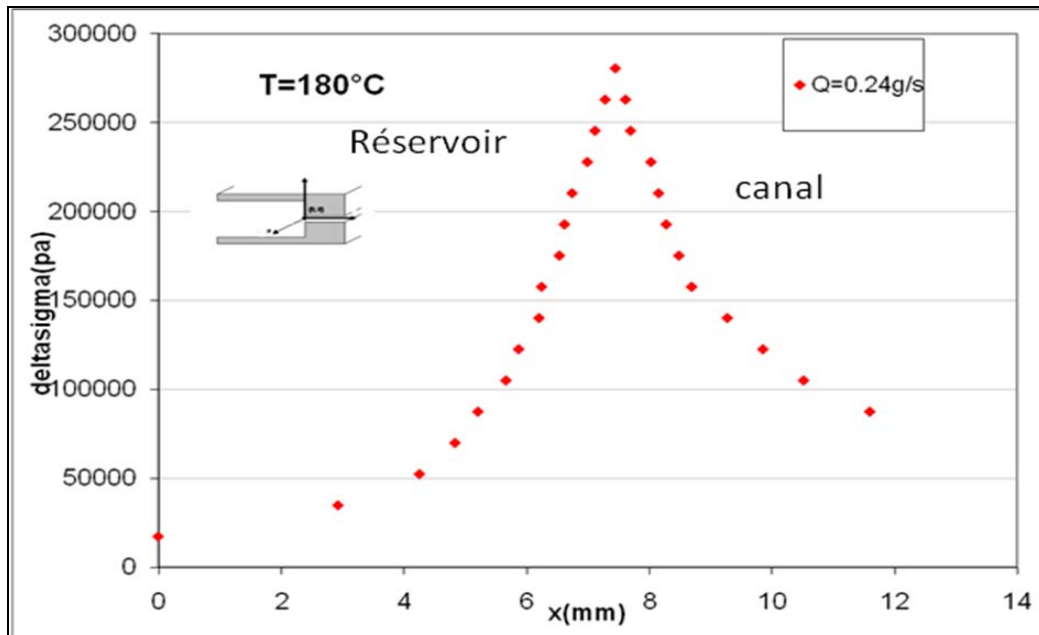


Figure 3.12: L'évolution de la différence de contraintes principales le long de l'axe de symétrie pour le PEBD à $T=180^{\circ}\text{C}$, et $Q=0.24\text{g/s}$ (l'origine des abscisses est arbitraire).

Ces deux graphiques sont les résultats du traitement d'image effectué sur les clichés de biréfringence. Ils illustrent l'augmentation progressive de la contrainte au sein du réservoir, le maximum atteint à la contraction et la relaxation de contrainte le long du canal.

3.2.5 Mesure de la taille de recirculation par FIB

L'existence de recirculations en amont de la restriction (l'écoulement secondaire) a fait l'objet de nombreuses études à la fois d'un point de vue expérimental et d'un point de vue théorique. Toute une série de travaux utilisant la technique de vélocimétrie Laser-Doppler (voir paragraphe suivant) ont été réalisés par l'équipe de Münstedt [SCHWETZ ET AL. 2002, HERTEL 2007] dans le but de découvrir :

- Pourquoi l'écoulement secondaire se produit.
- Pourquoi cet écoulement change avec les conditions expérimentales telles que : la température, le débit, le type du matériau, la géométrie de l'écoulement...

En biréfringence on remarque un fort contraste dans les régions proches des recirculations observées. Ce contraste pourrait provenir du fait que les conformations moléculaires (par conséquent l'intensité de la biréfringence) changent localement en raison d'une histoire thermomécanique différente. En supposant que l'écoulement ne dépend pas de la direction z ,

cette ligne pourrait ainsi être confondue avec la frontière du vortex. Ces hypothèses sont confortées par des études antérieures où la simulation a montré que les clichés de biréfringence ne sont que peu affectés par les gradients transverses à l'écoulement [CLEMEUR ET AL. 2004]. La figure 3.13 présente un exemple de cliché de biréfringence où on voit la ligne frontière d'une recirculation bien marquée. La taille de ces recirculations est mesurée à l'aide de notre programme, en calculant la surface de son contour, sur lequel on repère manuellement un ensemble de points.

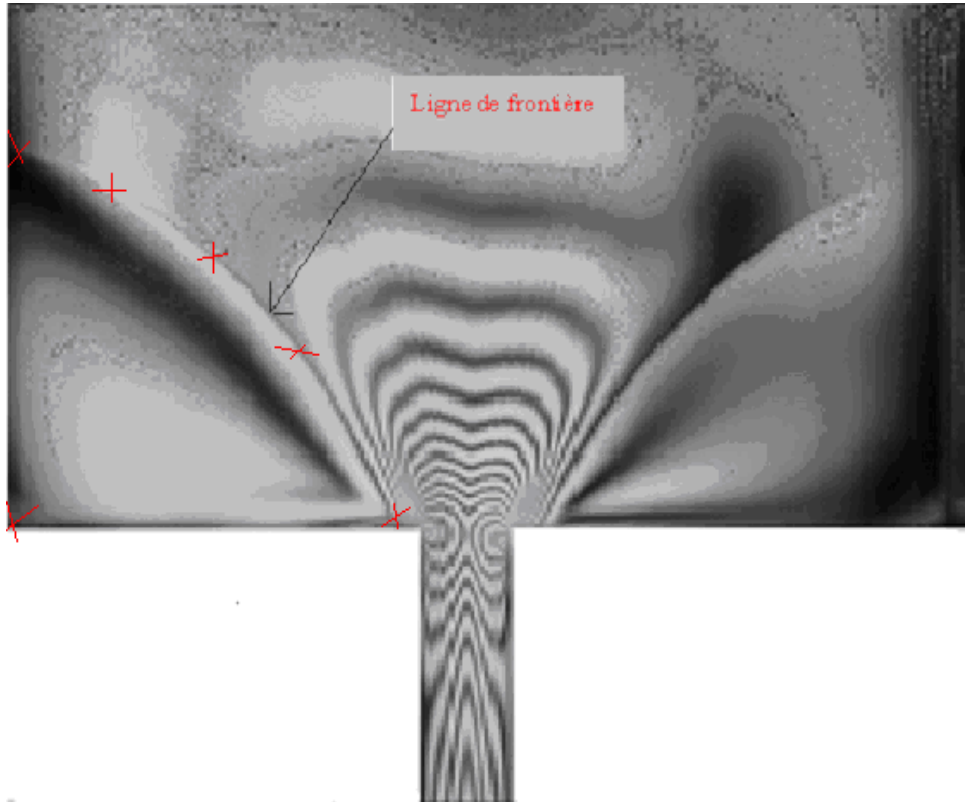


Figure 3.13 : Cliché de biréfringence à 180°C pour le PEBD pour $m=0.30\text{g/s}$.

3.3 La vélocimétrie Laser Doppler (LDV)

L'idée de départ de la vélocimétrie Laser est de considérer qu'une particule en mouvement modifie la fréquence de la lumière qui l'éclaire en raison de l'effet Doppler, si bien que la vitesse de la particule peut être déduite de ce décalage Doppler.

3.3.1 Le principe

Les mesures de vitesses sont obtenues par l'intersection de deux faisceaux laser en un point de l'écoulement. L'utilisation du rayonnement laser est indispensable car la lumière doit être monochromatique et cohérente et l'intersection des deux faisceaux va ainsi créer un schéma d'interférence dans le fluide.

La figure 3.14 récapitule tous les composants nécessaires pour effectuer la mesure d'une composante de la vitesse. La source est un laser Hélium-Néon (He-Ne), d'une puissance de $10mW$ et de longueur d'onde $\lambda_0 = 632.8nm$; ensuite l'optique d'émission est composée d'un diviseur de faisceau qui est une lame optique de division (LOD). L'un des deux faisceaux subit un décalage en fréquence de $40MHz$ en passant dans une cellule de Bragg (grille optique générée par des vibrations d'un cristal piézoélectrique), ce qui permet d'obtenir des franges d'interférence de vitesses de défilement constantes et ainsi de connaître le signe de la vitesse v_y (figure 3.15). Ces deux faisceaux convergent vers le point de mesure P grâce à une lentille de distance focale $f = 159.2mm$ et de distance d'ouverture $D = 37.9987mm$. L'angle $2\phi_0 = 2 \arctan(D/2f)$ est égal à 13.61° . Les particules utilisées pour marquer l'écoulement doivent être suffisamment petites (de l'ordre du micron) pour suivre correctement l'écoulement. L'optique de réception forme une image du volume de mesure (VM) devant le photomultiplicateur (PM). Le tube PM, précédé d'un filtre interférentiel, délivre un signal électrique modulé dont la fréquence est analysée par le système électronique de traitement du signal, lequel délivre des données numériques qui sont ensuite traitées par le ordinateur afin d'effectuer des évaluations statistiques sur les valeurs instantanées arrivant aléatoirement (courtes bouffées appelées *bouffées Doppler* qui sont souvent bruitées par des réflexions parasites) et donnent naissance à des signaux brefs séparés par des temps variables.

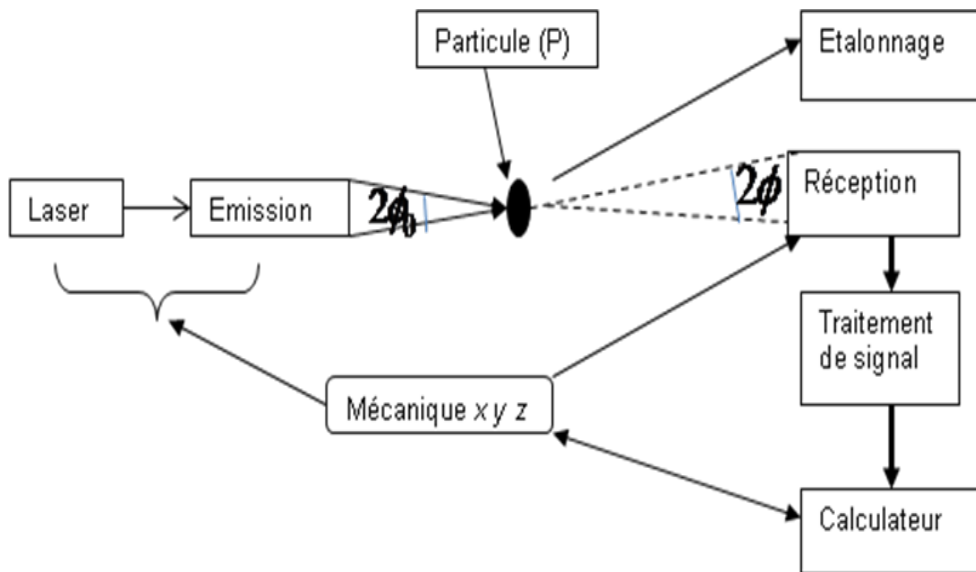


Figure 3.14 : Schéma général d'un vélocimètre laser monodimensionnel [RUCK 1987].

Si les faisceaux divisés issus du même laser font entre eux un angle 2ϕ , alors ils sont décrits par les équations d'ondes suivantes :

$$\begin{aligned} E_1 &= A_1 e^{i\{\omega t - [k(\cos \phi z + z \sin \phi y) + \alpha_1]\}} \\ E_2 &= A_2 e^{i\{\omega t - [k(\cos \phi z - z \sin \phi y) + \alpha_2]\}} \end{aligned} \quad (62)$$

où les A_i sont les amplitudes et les α_i sont les facteurs de phase.

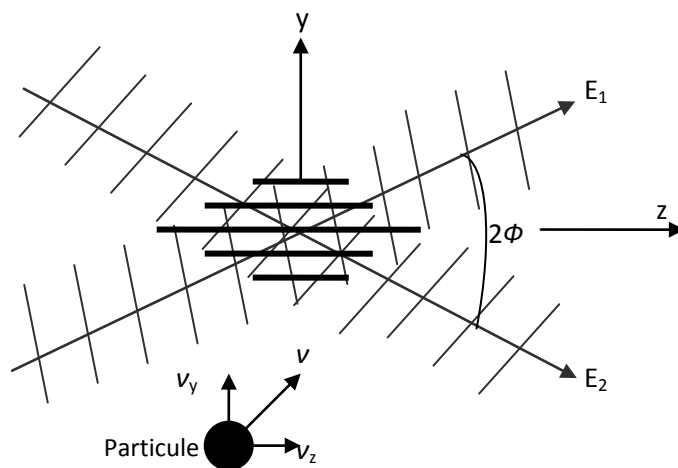


Figure 3.15: Schéma des franges obtenues par l'interférence de deux faisceaux laser [RUCK 1987]

Puisque les deux faisceaux incidents ont la même phase $\alpha_1 = \alpha_2$, alors l'intensité mesurée au point d'intersection est la combinaison des deux faisceaux incidents, déterminée par :

$$I = (E_1 + E_2)(E_1 + E_2)^* = A_1^2 + A_2^2 + 2A_1A_2 \cos\left[\left(\frac{4\pi m}{\lambda}\right)(\sin \phi)y\right], \quad (63)$$

Cette expression ne tient pas compte de la répartition de l'intensité radiale (normalement gaussienne) des faisceaux laser. Le résultat est l'interférence des franges (*volume de mesure*), ce qui est représenté par les lignes foncées rectilignes dans la figure 3.15 pour lesquelles l'intensité oscille de lumineux au noir avec une distance dite *interfrange* définie par :

$$d = \lambda/2 \sin \phi, \quad (64)$$

Si une particule traverse le volume de mesure, l'intensité de la lumière diffusée par les particules est modulée à une fréquence temporelle d'où la mesure de la composante de vitesse v_y :

$$\Delta f = \frac{v_y}{d} = \frac{2v_y \sin \phi}{\lambda}, \quad (65)$$

Remarquons que si λ_0 est la longueur d'onde du faisceau laser incident alors $\lambda = \lambda_0/n$ et $\sin \phi = \sin \phi_0/n$, n étant l'indice de réfraction du milieu étudié. L'équation (65) est donc indépendante du milieu d'indice n étudié. Donc, pour faire des mesures, aucun étalonnage n'est requis ; il suffit de connaître l'angle entre les faisceaux $2\phi_0$ et ajuster l'orientation à donner au système pour atteindre la composante donnée du champ de vitesse [ROBERT 2001].

3.3.2 Les dimensions du volume de mesure

Les dimensions du volume de mesure (VM) dans l'air d'indice n_0 sont

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{Longeur} & L_{VM} = \frac{d}{\sin \phi_0} = 636.7 \mu m \\ \text{Larg eur} & b_{VM} = d = 75.4 \mu m \\ \text{Hauteur} & H_{VM} = \frac{d}{\cos \phi_0} = 75.9 \mu m \\ \text{Interfrange} & d_f = \frac{\lambda_0}{2 \sin \phi_0} = 2.6 \mu m \\ \text{Nombre de franges} & N = \frac{H_{VM}}{d_f} = 28 \end{array} \right.$$

Dans le polymère en écoulement d'indice n , on a $\lambda = \lambda_0/n$ et $\sin \phi_0 = n \sin \phi$. Donc, la diminution de la longueur d'onde et de l'angle ϕ implique une diminution du volume de mesure (VM). Nous avons refait le même calcul pour déterminer la taille du volume de mesure pour le PEBD et le PS :

Pour le PEBD :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{Longeur} & L_{VMPE} = 636.7 \mu m (\text{inchangé}) \\ \text{Larg eur} & b_{VMPE} = 54 \mu m \\ \text{Hauteur} & H_{VMPE} = 54 \mu m \\ \text{Interfrange} & d_{fPE} = 2.6 \mu m \\ \text{Nombre de franges} & N_{PE} = 20 \end{array} \right. \quad \text{Avec} \quad \begin{array}{l} \lambda_{PE} = 452 \text{ nm} \\ n_{PE} = 1.4 \\ 2\phi_{\text{fluidePE}} = 9.7^\circ \\ d_{PE} = 54 \mu m \end{array}$$

Pour le PS :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{Longeur} & L_{VMPS} = 636.7 \mu m (\text{inchangé}) \\ \text{Larg eur} & b_{VMPS} = 58.4 \mu m \\ \text{Hauteur} & H_{VMPS} = 58.7 \mu m \\ \text{Interfrange} & d_{fPS} = 2.6 \mu m \\ \text{Nombre de franges} & N_{PS} = 21 \end{array} \right. \quad \text{Avec} \quad \begin{array}{l} \lambda_{PS} = 490 \text{ nm} \\ n_{PS} = 1.29 \\ 2\phi_{\text{fluidePS}} = 10.5^\circ \\ d_{PS} = 58 \mu m \end{array}$$

En conclusion, les données de mesures sont à peu près équivalentes. Cela signifie que l'on mesure des vitesses moyennes dans des volumes qui sont souvent non négligeables par rapport au volume de l'écoulement. Par ailleurs il est difficile de mesurer la vitesse au voisinage immédiat des parois de l'écoulement.

3.3.3 Exemples de résultats

Nous avons utilisé le système *Dantec Measurement Technology* à une composante de mesure. La tête optique est reliée au laser par une fibre optique. Cette tête optique est située à proximité de la filière, dans la direction transverse \vec{Z} . Elle peut se déplacer à l'aide d'un banc optique de réglage asservi en translation dans les directions \vec{X} et \vec{Y} .

Le réglage de la position du (VM) dans la direction \vec{Z} se fait manuellement par l'intermédiaire d'une vis micrométrique.

Au CEMEF, nous avons mesuré la vitesse dans la direction principale de l'écoulement \vec{X} et dans le plan de symétrie de la filière.

Au LSP un système de mesure 2D était utilisé. Ce système permet de faire des mesures de vitesse instantanée dans tous les points de l'écoulement et dans les directions \vec{X} et \vec{Y} simultanément, ce qui a permis en particulier de mesurer les tailles de recirculations à l'entrée de la contraction (figure 3.16). La ligne frontière est identifiée automatiquement à l'aide d'un programme Matlab. Sa position $y_G(x)$ est calculée en supposant que le débit linéique q_x de fluide du bord de l'écoulement (ordonnée $y=7$) à la ligne $y_G(x)$ est nul, pour toute valeur de x (autrement dit, on suppose que la recirculation est un domaine fermé). La position $y_G(x)$ est ainsi calculée en utilisant le fait que :

$$q_x(y_G(x)) = \int_7^{y_G(x)} v_x(x, y) dy = 0,$$

qui est vrai pour tout x . La ligne frontière est alors obtenue en résolvant :

$$y_G(x) = q^{-1}_x(0).$$

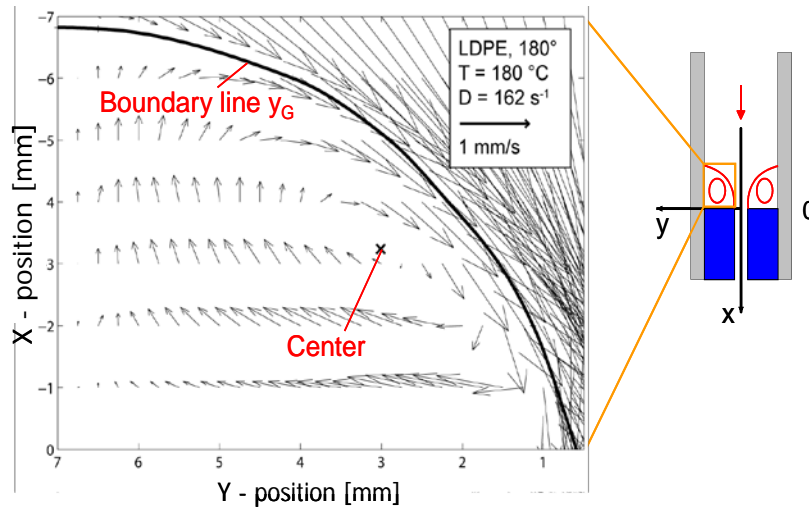


Figure 3.16 : Quantification du champ d'écoulement secondaire (vortex entrant) pour le PEBD [HERTEL 2007].

Ces mesures de vitesses nous permettent enfin de calculer le taux de déformation que subit le fluide à l'approche de la contraction (figures 3.18 puis 3.19).

3.3.3.1 Application au PEBD

Sur les figures 3.17 et 3.18 nous avons présenté un exemple de mesure de la vitesse et du taux d'élongation le long de l'axe de symétrie à une température et un débit donnés pour le PEBD

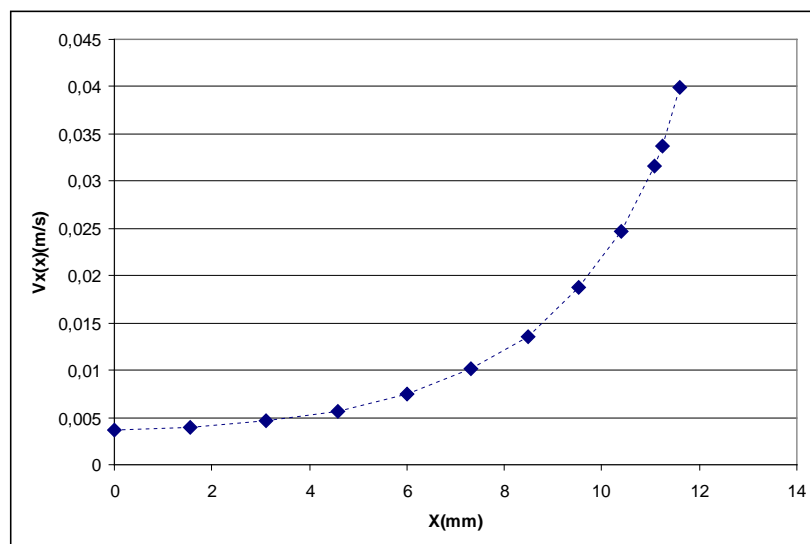


Figure 3.17: Evolution de la vitesse tout au long de l'axe de symétrie pour le PEBD à T=180°C, et Q=0.30g/s dans une contraction plane

Une fois que nous avons déterminé la vitesse, il faut calculer le taux d'élongation plane le long de l'axe de symétrie. En utilisant une dérivation directe $\left(\dot{\alpha}_{\text{élong}} = \frac{\Delta v_x}{\Delta x}\right)$ nous avons obtenu des résultats bruités. Nous avons donc effectué un lissage avec un polynôme ($y = 2\text{E-}07x^6 - 6\text{E-}06x^5 + 7\text{E-}05x^4 - 0,0003x^3 + 0,0008x^2 - 0,0005x + 0,0035$), que nous avons dérivé en fonction de x . Nous avons tracé ensuite l'évolution du taux de d'élongation calculé à partir de cette dérivée. Un exemple de ces mesures est présenté, figure3.18.

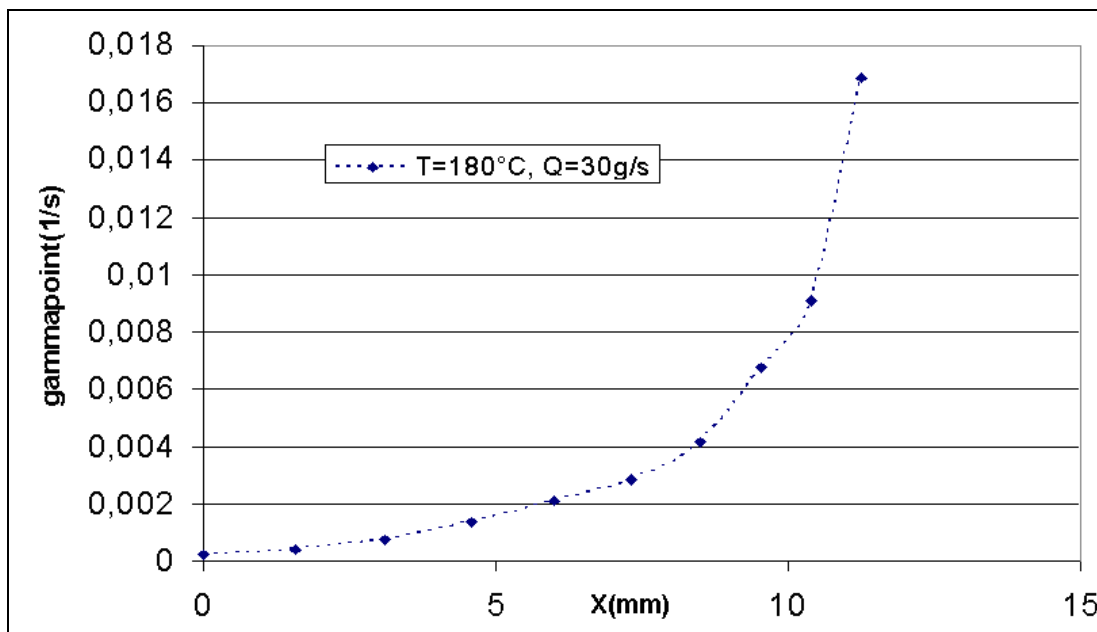


Figure 3.18: Profil de taux d'élongation plane le long de l'axe de symétrie pour le PEBD à 180°C, Q=0.30g/s

La mesure locale de la vitesse par LDV au LSP a permis également de déterminer quantitativement la taille des recirculations. Une recirculation est une région d'écoulement secondaire séparée de l'écoulement principal par une ligne frontière (figure3.13). Les vitesses y sont extrêmement basses comparées à l'écoulement principal. Le centre des recirculations est défini comme le point où le couple v_x et v_y s'annule. La taille des recirculations A est définie par la surface délimitée par les lignes de frontières. Dans le chapitre.5 nous allons montrer les résultats de mesures effectuées.

3.3.3.2 Application au polystyrène PS :

On s'intéresse particulièrement au profil de vitesse le long de l'axe de symétrie de l'écoulement, soit sa composante V_x . Nous avons tracé à la figure 3.19 un profil de ce type pour le polystyrène utilisé à 180°C avec un débit $Q = 0.25\text{ g/s}$.

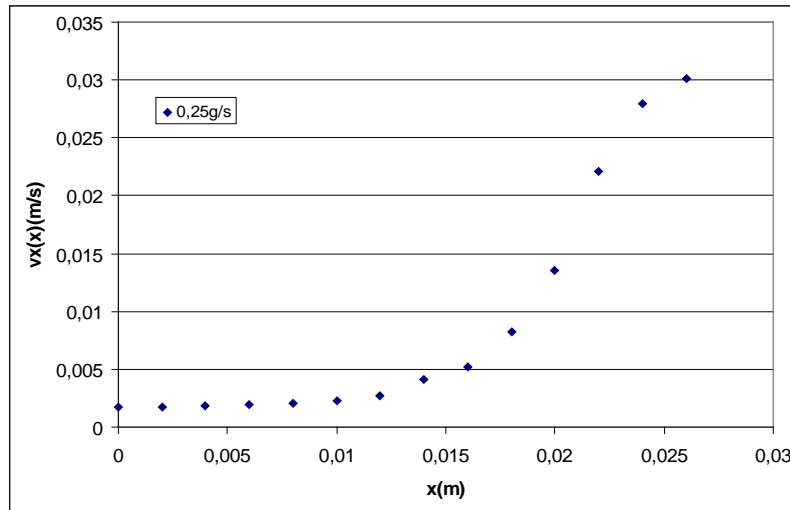


Figure 3.19: Profil de vitesse V_x pour le polystyrène à 180°C , $Q=0.25\text{g/s}$ dans la géométrie convergent doux.

Cette mesure de vitesse nous permet d'accéder au taux d'élongation (élongation plane), en utilisant la même démarche que précédemment. Nous avons obtenu une équation de l'ordre 6 ($y = -4E + 09x^{+6} + 3E + 08x^{+5} - 7E + 06x^{+4} + 69962x^{+3} - 326,25x^{+2} + 0.5541x + 0.0017$) que nous avons dérivée en fonction de x . le résultat de ce calcul est présenté sur la (Figure 3.20).

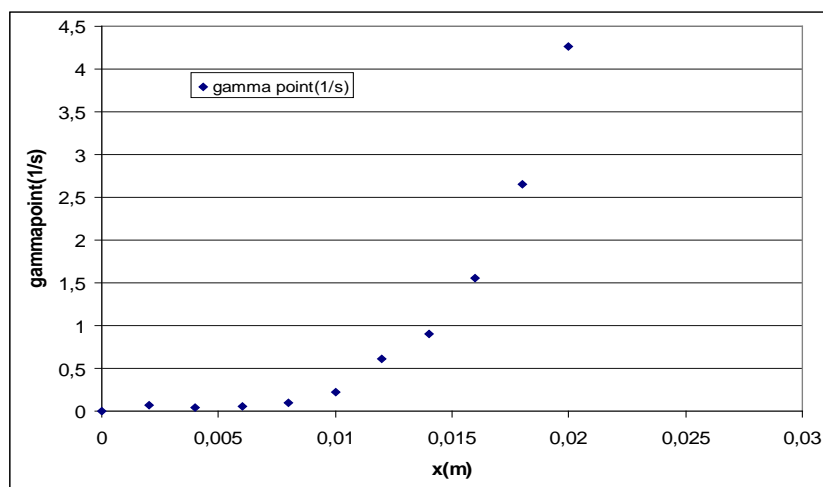


Figure 3.20 : Profil de taux d'élongation plane le long de l'axe de symétrie pour le polystyrène à 180°C , $Q=0.25\text{g/s}$ dans la géométrie convergent doux.

3.4 Conclusion

Cette étude nous donne accès aux mesures de champ de contraintes et de champ de vitesses dans toutes les directions de l'écoulement.

On remarque que l'augmentation de la contrainte le long du réservoir se traduit par une augmentation de la vitesse qui atteint son maximum à la contraction.

Ces mesures nous ont permis de quantifier le taux de déformation ainsi que l'accélération que subit le matériau à l'approche de la contraction.

Nous avons aussi quantifié la taille des recirculations pour le PEBD, par ces deux méthodes.

On s'est placé dans les mêmes conditions de travail (débit et températures) pour les deux techniques (LDV et FIB). Ce qui nous permettra dans la suite de coupler les mesures effectuées en LDV et en FIB.

Nous avons accès, par deux techniques complémentaires, au champ de vitesse (et vitesse de déformation) et au champ de contraintes dans des écoulements convergents.

Nous disposons donc d'un outil privilégié pour tester les lois de comportement étudiées au chapitre précédent.

Chapitre 4 : Application au polystyrène

4.1 Rappel des résultats obtenus par rhéométrie classique

À l'aide de la rhéométrie classique nous avons déterminé les paramètres linéaires et non linéaires constitutifs du modèle de Marrucci et Ianniruberto (2003). Nous avons évalué ce modèle en introduisant ce jeu de paramètres identifiés (que nous rappelons dans le tableau 4.1) sur le champ de vitesses mesuré sur l'axe du convergent en LDV, en calculant le champ de contraintes et en le confrontant aux mesures de la différence de contraintes principales sur l'axe de symétrie mesurée en FIB.

$\theta_i (s)$	$G_i (Pa)$	β	θ_R	b
$7.63 \cdot 10^{-3}$	$8.86 \cdot 10^{+4}$	0.95	$2.00 \cdot 10^{-3}$	10
$1.08 \cdot 10^{-1}$	$5.35 \cdot 10^{+4}$	0.95	$1.69 \cdot 10^{-2}$	10
$6.72 \cdot 10^{-1}$	$2.09 \cdot 10^{+4}$	0.95	$7.28 \cdot 10^{-2}$	10
1.35	$1.08 \cdot 10^{+5}$	0.95	$1.27 \cdot 10^{-1}$	10
4.93	$8.40 \cdot 10^{+3}$	0.95	$3.58 \cdot 10^{-1}$	10
$1.70 \cdot 10^{+1}$	$1.71 \cdot 10^{+3}$	0.95	$9.65 \cdot 10^{-1}$	10
$3.81 \cdot 10^{+1}$	$5.02 \cdot 10^{+2}$	0.95	1.60	20
$1.79 \cdot 10^{+2}$	$9.31 \cdot 10^{+1}$	0.95	5.52	30

Tableau 4.1: paramètres identifiés en rhéométrie classique pour le Modèle de Marrucci et Ianniruberto (2003) pour le PS à 180°C

Nous avons mené aussi des mesures complémentaires de champ de contrainte et de champ de vitesses en utilisant la FIB et la LDV (chapitre.3).

4.2 Le principe de la confrontation entre le modèle et les mesures

Nous disposons de la distribution des temps de relaxation obtenue en rhéologie dynamique, des mesures de viscosité en cisaillement et de viscosité élongationnelle transitoire.

Nous avons calculé une viscosité théorique en cisaillement et en élongation uniaxiale transitoire, en faisant varier les paramètres non-linéaires β , θ_R et b , afin de chercher les valeurs qui prédisent le mieux les mesures expérimentales.

En cisaillement simple, le modèle de Marrucci et Ianniruberto prédit bien une rhéofluidification pour les taux de cisaillement élevés en fonction du paramètre β .

En ajustant les prédictions aux courbes expérimentales en cisaillement, nous avons approché les paramètres β et θ_R , puis nous avons évalué b , paramètre d'extensibilité finie, en ajustant la courbe de viscosité théorique à la courbe de viscosité en élongation uniaxiale transitoire. Nous avons finalement obtenu au final un jeu de paramètres coïncidant raisonnablement avec l'expérience (tableau 4.1).

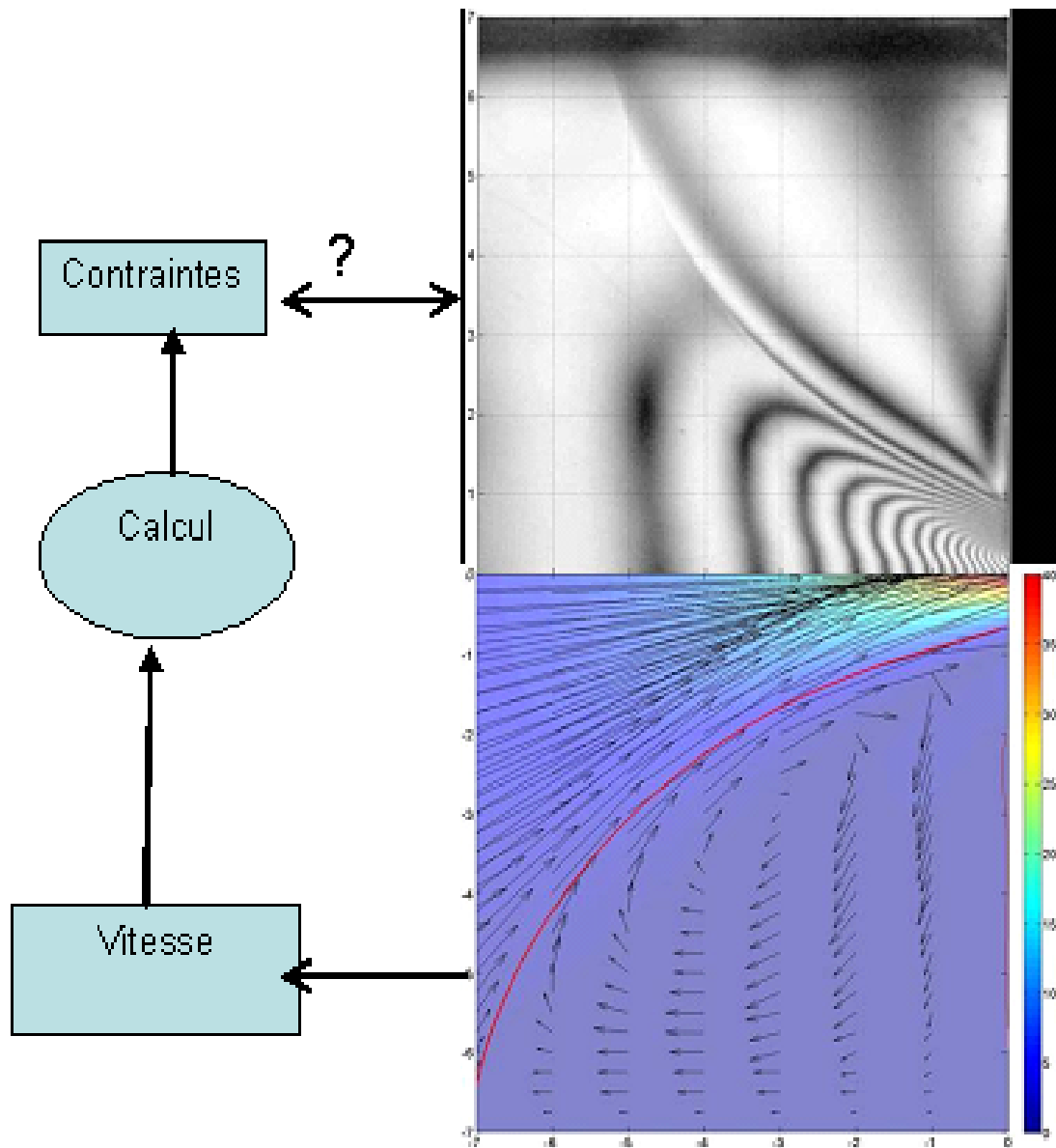


Figure 4.1 : Illustration de la procédure suivie pour évaluer le modèle de Marrucci et Ianniruberto [Marrucci 2003]

Nous allons d'abord présenter les mesures de vitesses et de contraintes obtenues en utilisant les techniques décrites dans le chapitre 3 (LDV et FIB), puis nous confronterons les contraintes calculées à partir du champ de vitesse expérimental aux contraintes mesurées par biréfringence.

4.2.1 Les mesures de vitesse

La LDV nous a permis d'acquérir sur l'axe de symétrie de l'écoulement la composante axiale de la vitesse. On constate que le polymère s'écoule avec une vitesse à peu près constante dans

le réservoir et accélère rapidement à l'approche de la contraction, comme montré sur la figure (4.2).

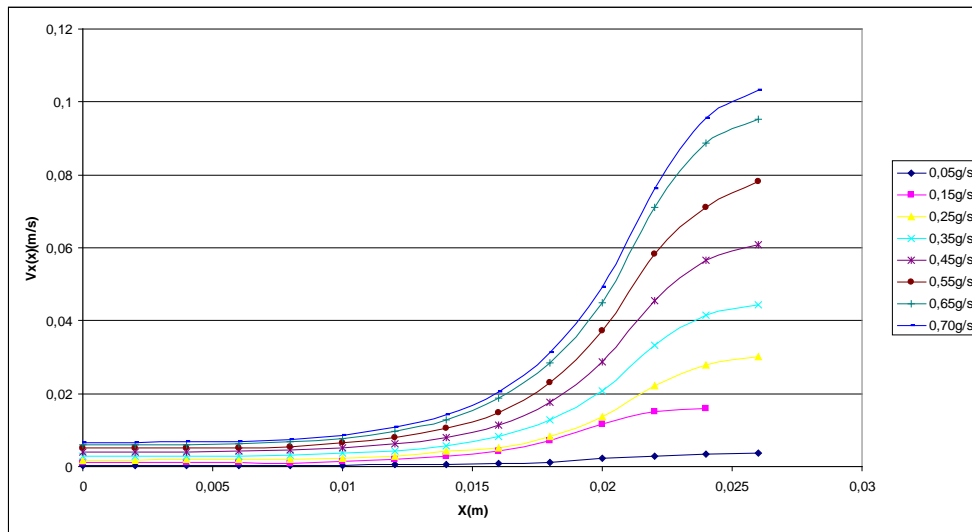


Figure4.2: Evolution de la vitesse sur l'axe de symétrie pour le PS 648 dans la géométrie de la figure 3.4 b à 180°C pour différents débits.

Dans le chapitre.3, nous avons décrit brièvement la méthode utilisée pour calculer le taux d'élongation plane. Dans ce cas les taux d'élongation plane atteints sur l'axe sont de l'ordre de $10s^{-1}$. Cette valeur nous permet de conclure que nous sommes dans le cas d'écoulements forts.

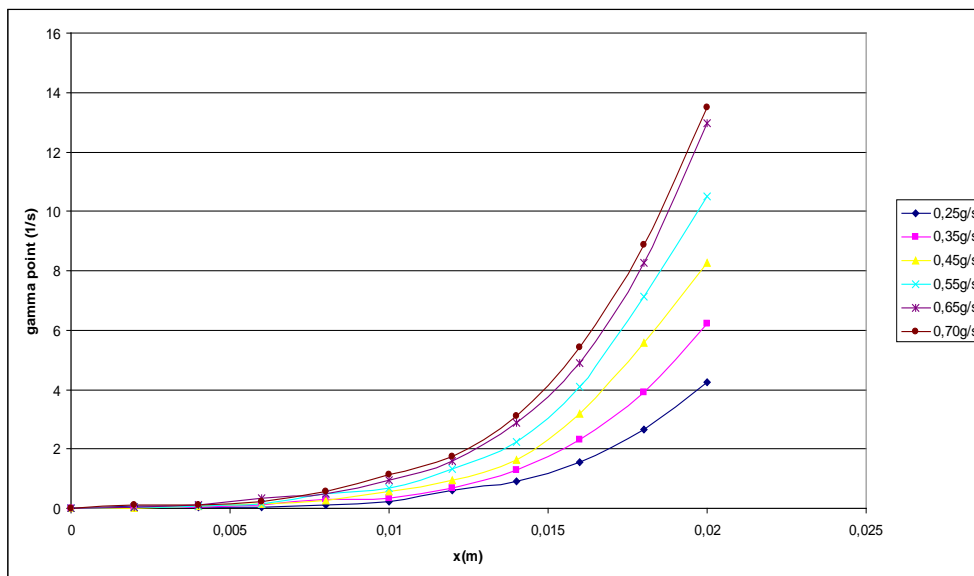


Figure.4.3: Evolution du taux d'élongation plane sur l'axe de symétrie pour le PS 648 dans la géométrie CD à 180°C pour différents débits.

Ces mesures sont alors les données d'entrée pour résoudre le modèle de Marrucci et Ianniruberto.

4.2.2 Les mesures de FIB

Dans le chapitre.3, nous avons présenté la carte de contrainte tout le long de l'axe de symétrie l'écoulement. Nous disposons ainsi, en chaque point de l'axe, des valeurs de la première différence de contraintes principales.

La figures 4.4, présente les clichés de biréfringence obtenus pour le PS considéré pour trois débit $Q=0.25\text{g/s}$, $Q=0.35\text{g/s}$ et $Q=0.45\text{g/s}$.

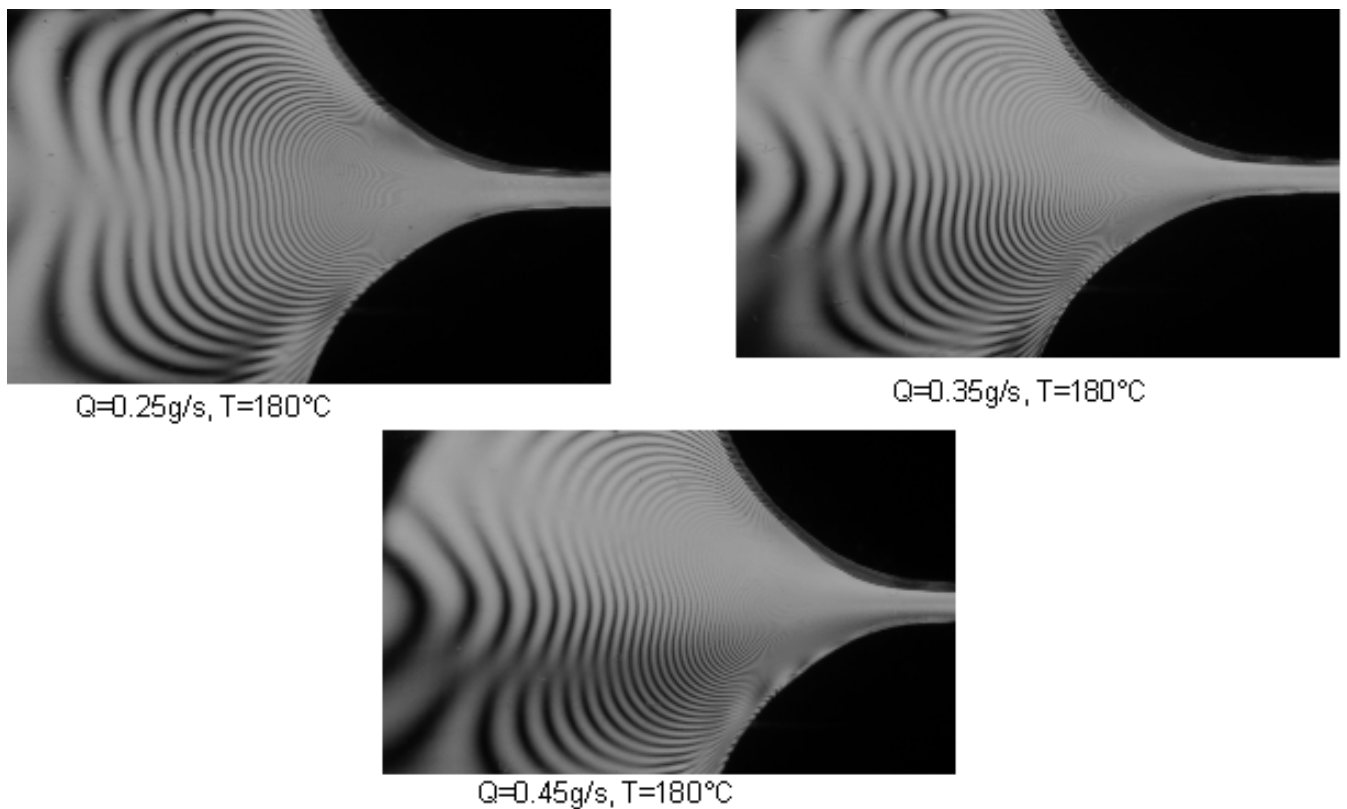


Figure4.4 : Clichés de biréfringence pour le polystyrène à $T=180^\circ\text{C}$ et $Q=0.25\text{g/s}$, 0.35g/s et 0.45g/s dans la géométrie CD.

On constate que nous avons des clichés nets. Le problème qui se pose avec ce type de matériaux (PS) est le niveau élevé de biréfringence qui rend délicat le dépouillement des clichés. Dans ce cas on s'est limité à tracer la carte de la contrainte dans le réservoir ; dans le canal, les franges sont indiscernables car en trop grand nombre et trop rapprochées.

Pour cela, nous avons utilisé le programme de traitement d'image que nous avons décrit dans le chapitre.3. Nous avons tracé (figure 4.5) la carte de la contrainte σ_{xx} pour les différents débits le long de l'axe de symétrie de l'écoulement, en supposant une relation tensio-optique linéaire (voir la remarque du paragraphe 3.2.2). Nous limitons la comparaison à la partie croissante des contraintes, car d'une part les mesures dans le canal (où la contrainte relaxe) sont peu précises du fait du nombre de franges, d'autre part car nous préférons identifier le modèle choisi dans des sollicitations monotones (l'écoulement restant alors d'un degré de complexité raisonnable en regard du degré de pertinence des modèles viscoélastiques à ce jour).

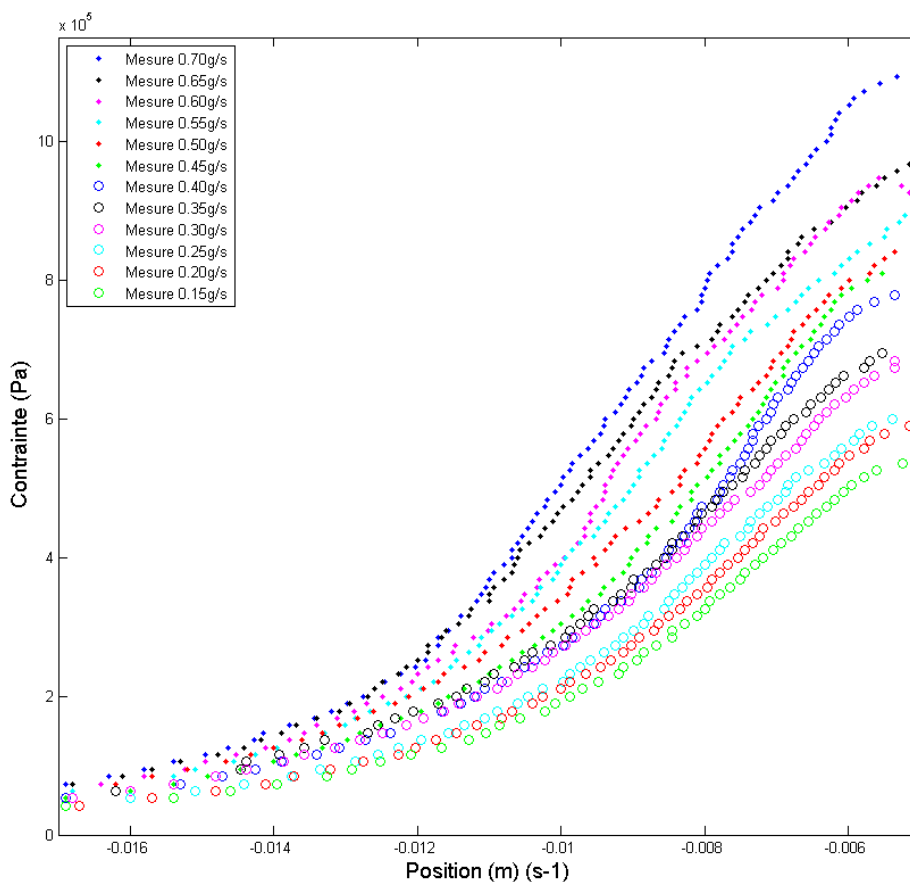


Figure4.5: Evolution de la première différence de contraintes principales sur l'axe de symétrie pour le PS 648 dans la géométrie CD à 180°C pour différents débits (le système de coordonnées spatiales est le même que dans le cas des mesures LDV).

4.3 Conclusion

La mesure de vitesse nous a permis de déterminer le taux d'élongation plane, que nous avons ensuite introduit dans le modèle avec le jeu de paramètres déterminés par rhéométrie classique. Nous avons tracé l'évolution de la contrainte corrigée de son élasticité non linéaire (voir paragraphe 3.2.2), en fonction de x numériquement sur la même carte obtenue par FIB.

On remarque que les courbes obtenues par le calcul (le modèle) et par les mesures (expériences) sont très comparables (superposables), ainsi que présenté sur les figures 4.6 (qui présente l'ensemble des mesures), 4.7 (qui présente un zoom sur les six plus grands débits) et 4.8 (qui présente un zoom sur les six plus faibles débits).

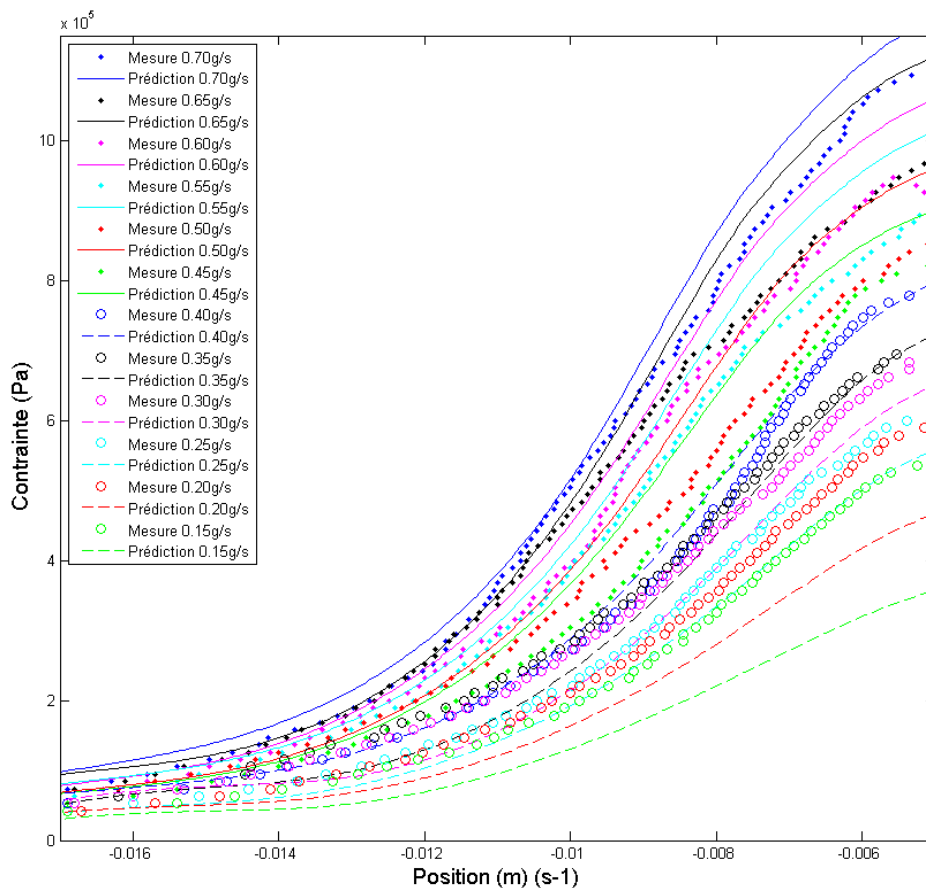


Figure4.6: comparaison des mesures de contraintes par biréfringence et des calculs résultants du modèle de Marrucci et Ianniruberto en élongation plane à T=180°C pour le PS.

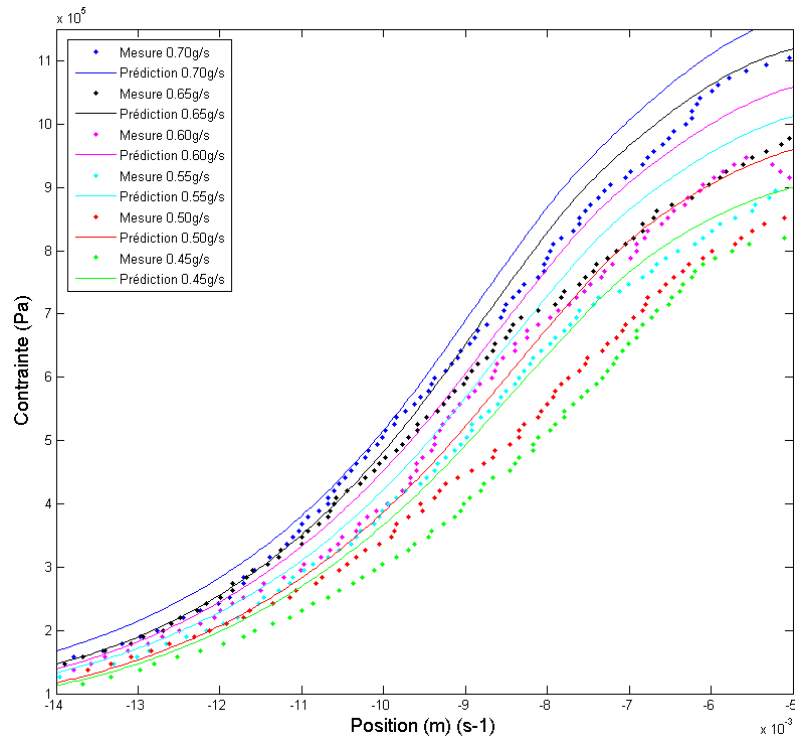


Figure4.7: Confrontation Expérience-Calcul avec le modèle de Marrucci et Ianniruberto en élongation plane pour les six plus grands débits à T=180°C pour le PS.

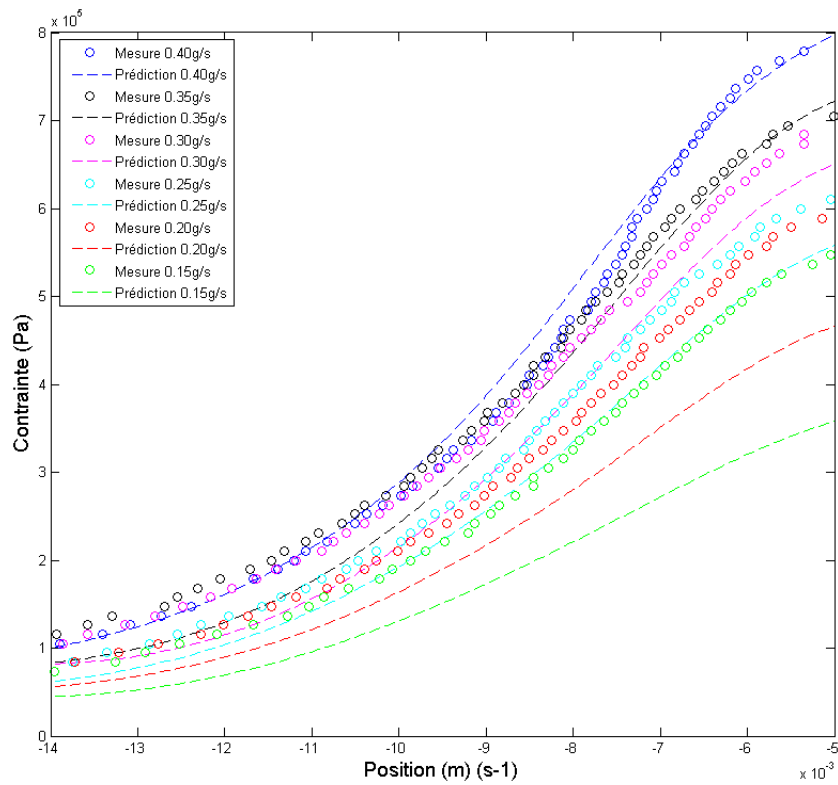


Figure.4.8: Confrontation Expérience-Calcul avec le modèle Marrucci et Ianniruberto en élongation plane pour les six plus faibles débits à T=180°C pour le PS.

On remarque que pour les faibles débits la prédiction sous estime la mesure. Ceci pourrait être dû au fait que l'écoulement perd fortement son invariance dans la direction transverse (présence d'un écoulement « très 3D ») et donc que la mesure de biréfringence est entachée d'erreurs. Aux forts débits, la réponse du modèle est au contraire supérieure à la mesure expérimentale. Il semble que le durcissement aux grands taux soit trop fort. Il serait donc judicieux de limiter l'étirement associé aux modes rapides. Cela peut se faire de deux manières : soit diminuer leur temps d'étirement, soit diminuer leur paramètre d'extensibilité finie. La première solution induit une diminution de la viscosité en cisaillement trop grande et donc une perte de la qualité de prédiction du modèle. La seconde permet de limiter les valeurs trop élevées constatées figure 4.8 tout en conservant les prédictions antérieures. Le choix de limiter les trois modes les plus rapides à des paramètres b tous égaux à 5 donne le résultat présenté figure 4.9, tout en conservant une bonne prédiction pour les autres mesures (figure 4.10).

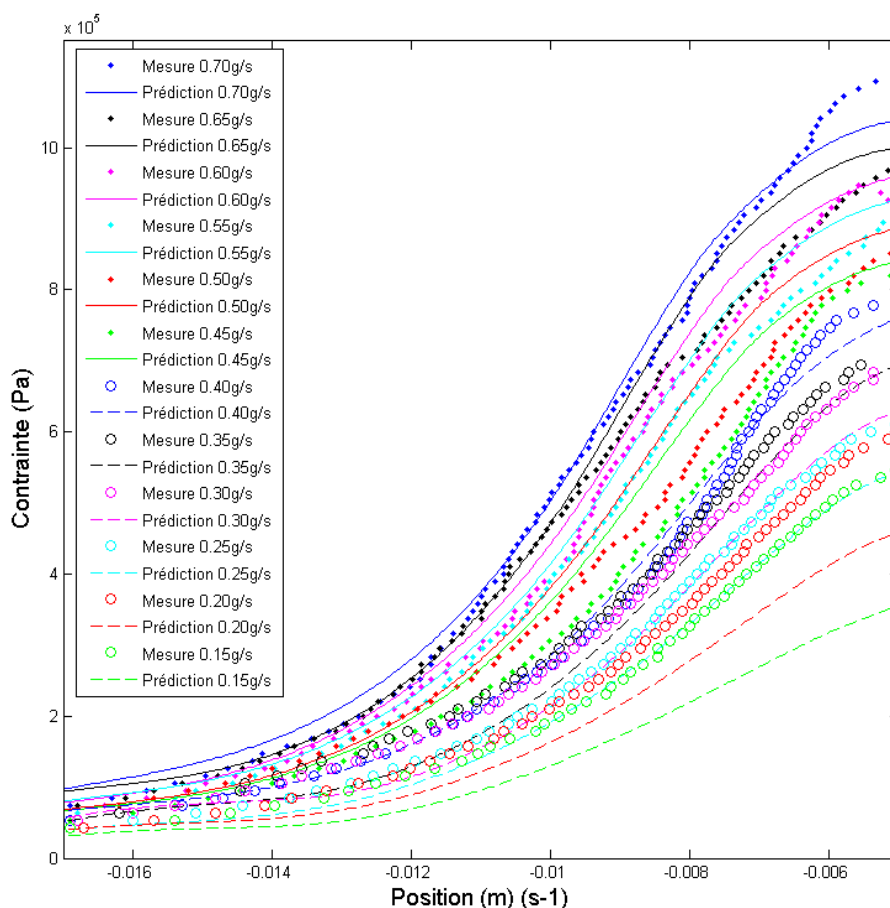


Figure.4.9: Confrontation Expérience-Calcul avec le modèle de Marrucci et Ianniruberto en élongation plane à T=180°C pour le PS, en limitant à 5 l'extensibilité des trois modes les plus rapides.

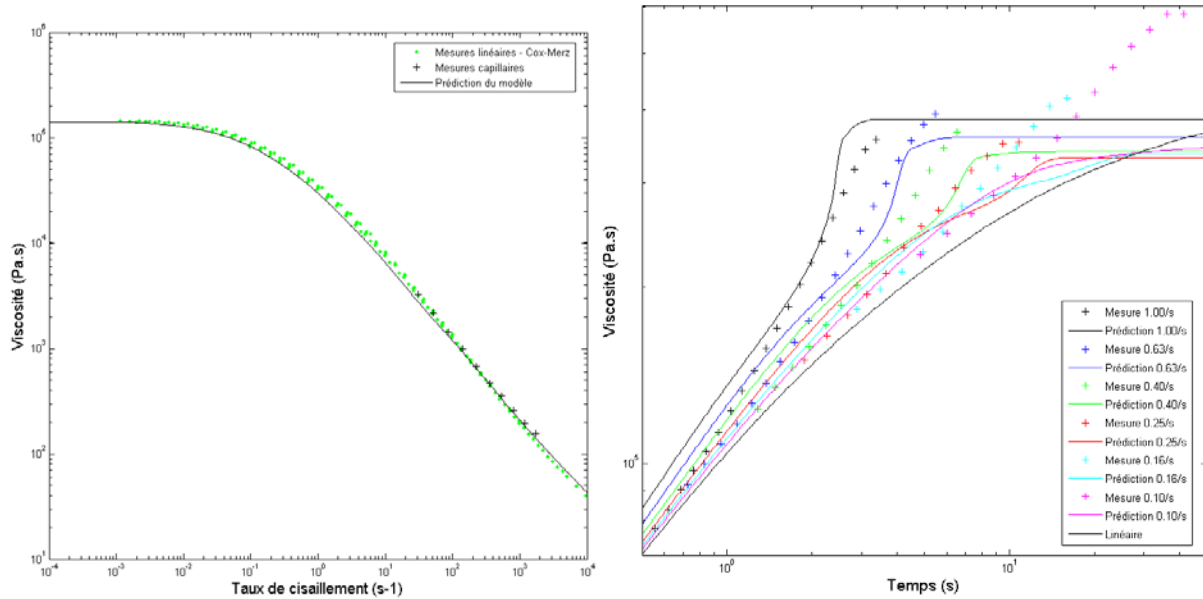


Figure.4.10: Confrontation du modèle de Marrucci et Ianniruberto en cisaillement et élongation uniaxiale pour les six plus faibles débits à T=180°C pour le PS, en limitant à 5 l'extensibilité des trois modes les plus rapides.

A ce stade de l'étude, on peut dire que le modèle de Marrucci et Ianniruberto [Marrucci et Ianniruberto 2003], prévoit bien le comportement du polystyrène polydisperse en cisaillement, en élongation uniaxiale transitoire et plane.

Ce jeu de paramètres, appliqué à la mesure d'un champ de première différence de contraintes principales en élongation plane, donne aussi de bons résultats.

Chapitre 5 : Application au polyéthylène basse densité

5.1 Mesure de taille de recirculation

Dans ce chapitre nous avons étudié l'écoulement d'un polyéthylène basse densité (PEBD) dans une contraction plane par les deux techniques décrites dans le chapitre 3 : la LDV et la FIB. Cet écoulement est caractérisé par des recirculations qui se situent à l'entrée du canal (ce sont des recirculations de taille importante au niveau des coins de la contraction, contrairement à ce qu'on observe dans le cas des polymères linéaires). Elles sont dues aux grands taux de branchement moléculaires du PEBD. Du point de vue rhéologique, ces recirculations sont liées à la combinaison d'un comportement rhéo-durcissant en élongation, et rheofluidifiant en cisaillement, caractéristique des polymères branchés [SCHWETZ ET AL 2002].

Schwetz et al. [SCHWETZ ET AL 2002] se sont intéressés à l'influence de la température et du débit sur l'écoulement secondaire (vortex) aux coins d'une contraction, pour trois différents polyéthylènes basse densité branchés. Pour les trois produits, il apparaît de larges écoulements secondaires. Le temps de séjour à l'intérieur des vortex peut être suffisamment grand pour dégrader le matériau. La méthode utilisée pour mesurer les vitesses dans l'écoulement est la LDV, qui permet de faire de mesures dans l'espace avec une grande résolution.

Schwetz et al. ont observé :

- que la taille des recirculations change sensiblement avec la température.

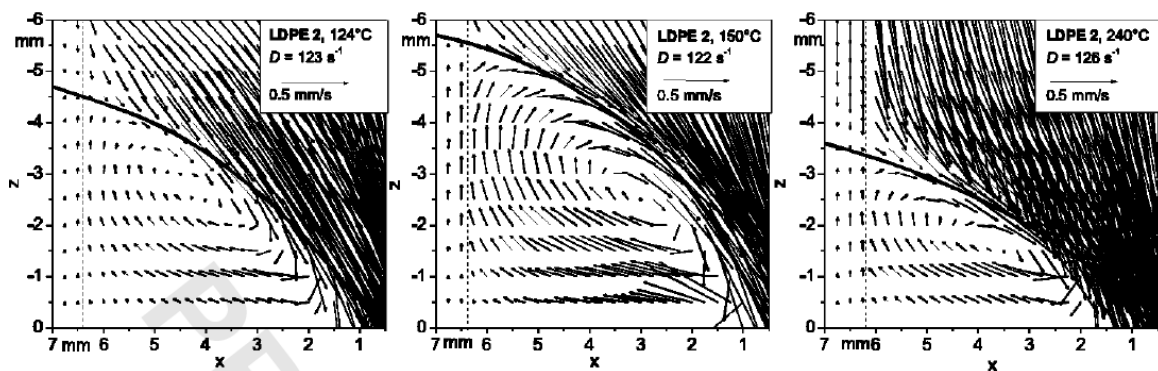


Figure 5.1 : Influence de la température sur la taille des recirculations [Schwetz et al 2002].

Ils constatent, pour les deux polymères qui ont des grandes masses moléculaires moyennes, que la taille des recirculations augmente avec la température puis diminue (figure5.1). Par contre, pour le troisième polymère, de faible masse moléculaire moyenne, la taille des recirculations diminue quand la température augmente (figure5.2).

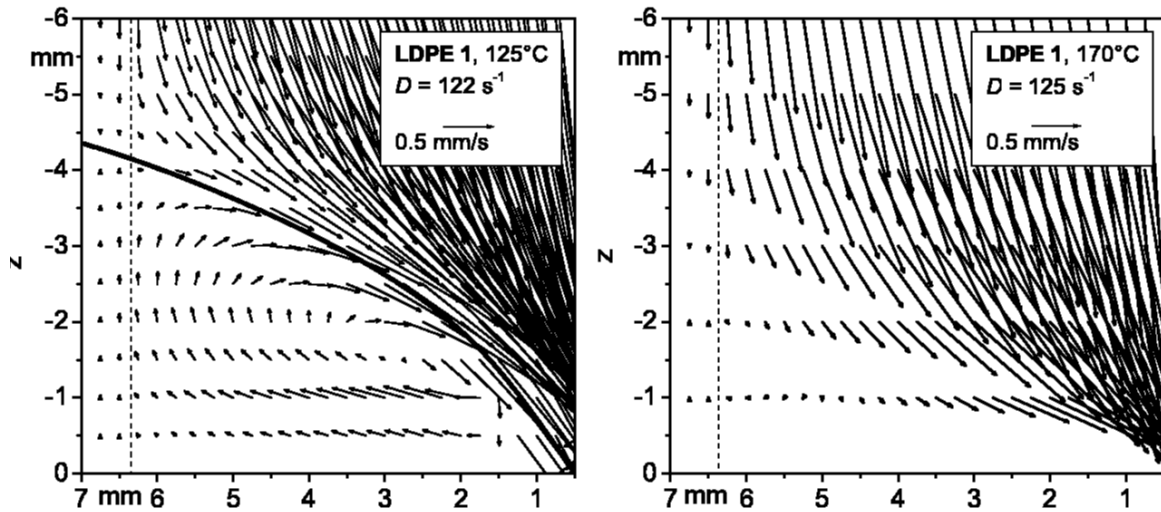


Figure5.2 : influence de la température sur la taille des recirculations pour le polymère ayant la masse moléculaire moyenne très petite [Schwetz et al 2002].

- que le taux de cisaillement apparent produit un effet similaire (figure 5.3)

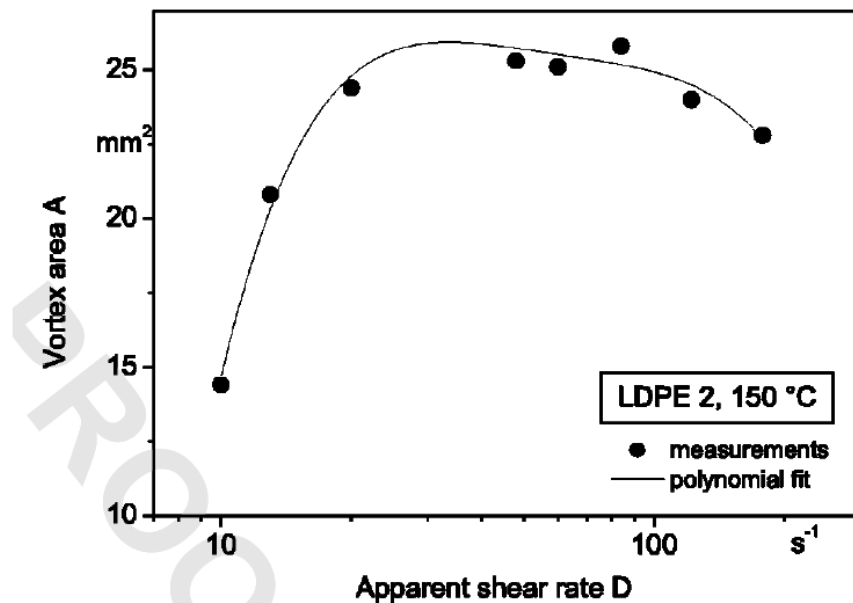


Figure5.3 : Influence du taux de cisaillement apparent sur la taille des recirculations [Schwetz et al 2002].

C'est un phénomène qui a déjà été observé par White et Baird (1988).

Ils interprètent ces résultats en considérant les différences de propriétés rhéologiques entre cisaillement et élongation. La littérature montre que la forte élasticité des polymères fondus est liée à l'apparition d'écoulements secondaires [NGUYEN ET BOGER 1979, XUE ET AL 1998, LUO ET MITSOULIS 1990]. Plus précisément, l'écoulement secondaire est lié à une forte viscosité élongationnelle [COGSWELL 1972, MITSOULIS 2001] qui elle-même dépend fortement de la température et du taux de déformation. La simulation numérique [DEBBAUT ET AL 1988, MCLEISH 1999, MITSOULIS 2001] et les résultats expérimentaux [WHITE ET KONDO 1977, MÜNSTED ET AL 2001] montrent que l'écoulement secondaire apparaît pour les matériaux qui présentent un fort rhéodurcissement en élongation comparé à leur viscosité en cisaillement.

Schwetz a conclu, que la taille des recirculations et la viscosité élongationnelle varient de façon concomitante en fonction du taux d'élongation et de la température.

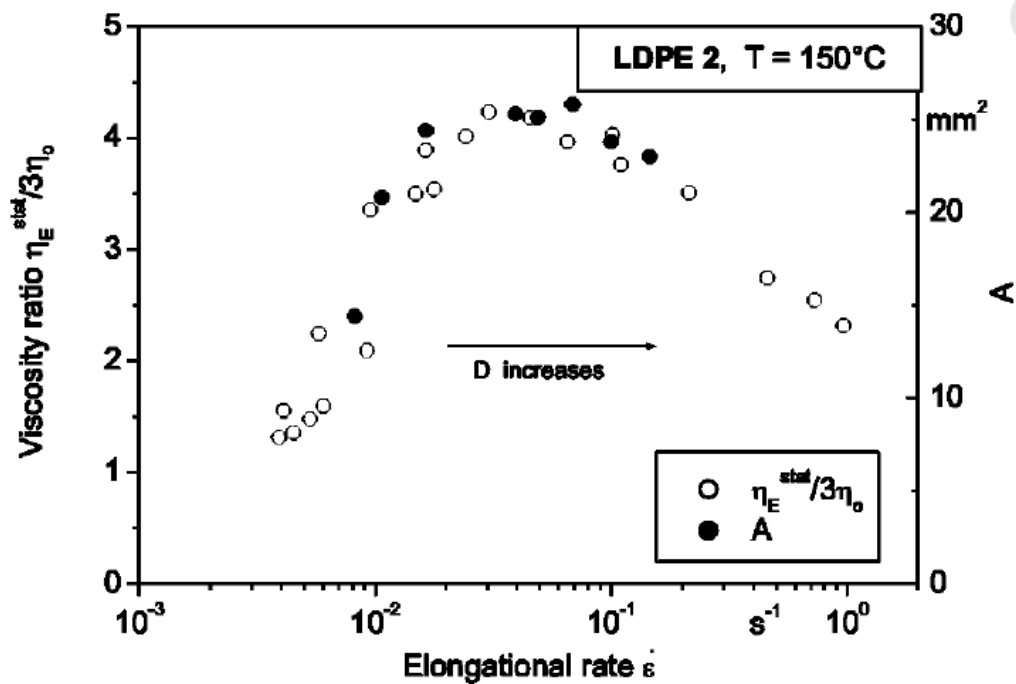


Figure 5.4 : La dépendance de la viscosité élongationnelle et de la taille des recirculations avec le taux de d'élongation [Schwetz et al 2002].

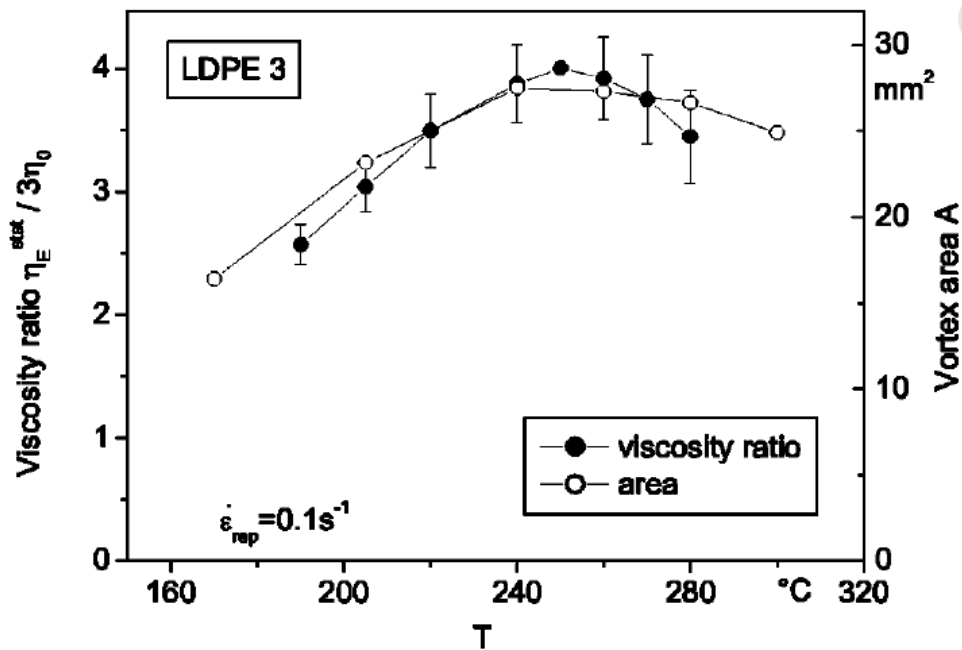


Figure 5.5: La dépendance de la viscosité élongationnelle et de la taille des recirculations avec la température [SCHWETZ ET AL 2002].

On voit sur la figure 5.4 pour une température fixée à 150°C, que la viscosité élongationnelle et la taille des recirculations augmentent de la même façon avec le taux d'élongation jusqu'à une certaine valeur, puis diminuent. On observe le même phénomène pour un taux d'élongation constant et une température variable figure 5.5.

On constate que :

- Quand le débit augmente $\dot{\gamma}$ augmente donc la viscosité en cisaillement diminue.
- Quand le débit augmente $\dot{\alpha}$ augmente également donc la viscosité en élongation augmente.

Selon le débit le bilan énergétique sera plus favorable avec des petites et des grandes recirculations, cependant il reste très complexe de quantifier ce bilan énergétique.

5.1.1. Comparaison des deux méthodes

5.1.1.1 Mesure de la taille des recirculations par FIB

En utilisant la FIB et en utilisant le programme de traitement d'image que nous avons développé, nous avons déterminé la dépendance de la taille des recirculations avec la température (figure 5.6) et le débit (figure 5.7), sous l'hypothèse que les zones de fort contraste observées figure 3.11 définissent les frontières des recirculations, caractéristiques des écoulements de PEBD dans des contractions.

a) Influence de la température

Nous avons fait des essais pour des débits constants et en faisant varier la température de 135°C à 240°C. La Figure 5.6, présente un exemple de comparaison.

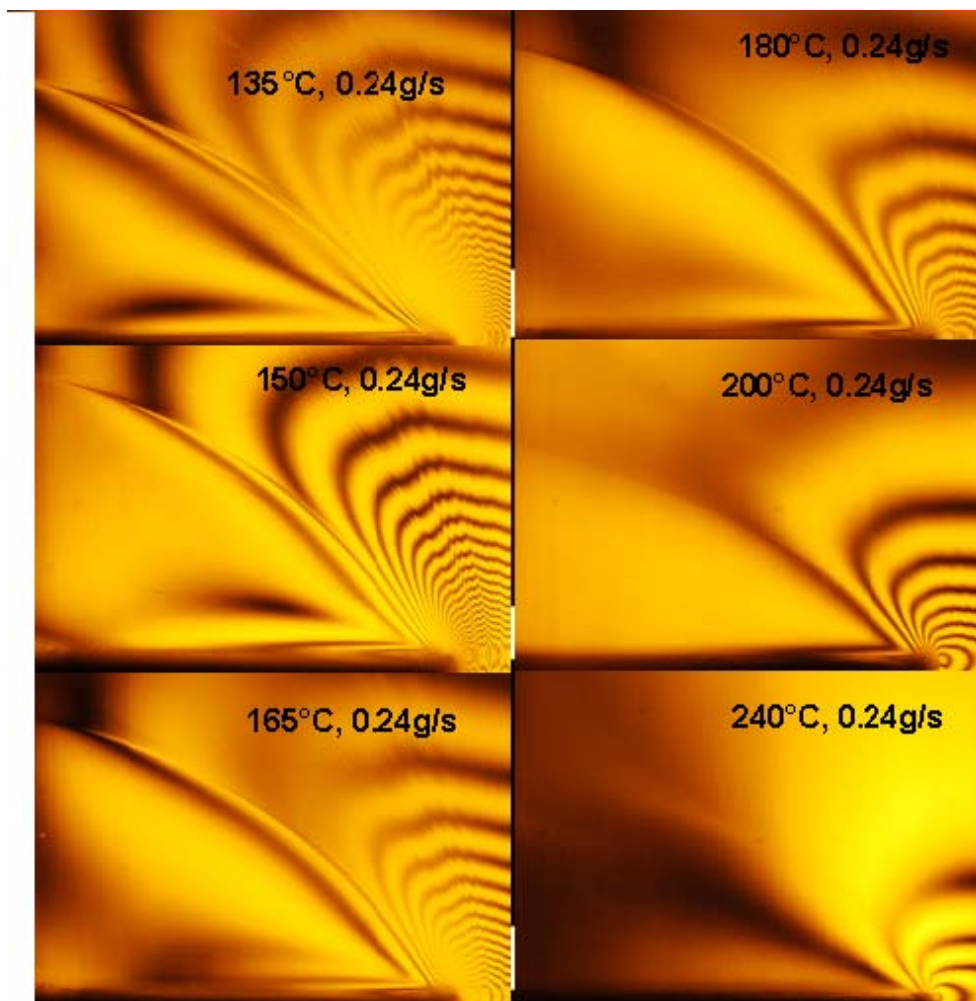


Figure 5.5 : Dépendance de la taille des recirculations avec la température pour le PEBD (mesures faites à températures variables et débit constant).

Sans prendre des outils de mesure, on remarque bien que la taille de recirculation augmente avec la température jusqu'à $T=180^{\circ}\text{C}$ et diminue par la suite.

b) Influence du débit

Nous avons déterminé l'influence du débit sur ces tailles de recirculations en faisant varier le débit et en maintenant la température constante (figure 5.6).

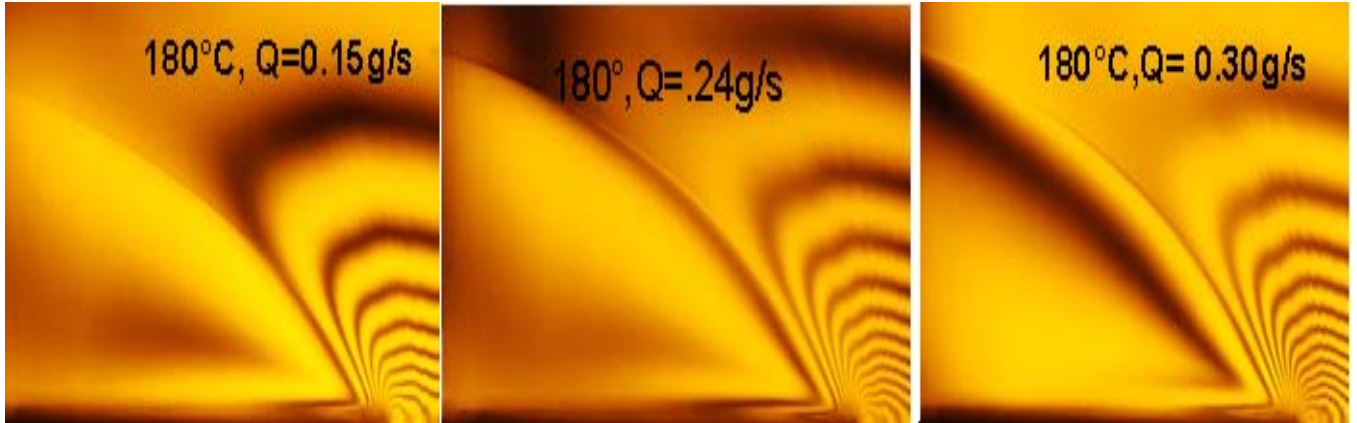


Figure5.6: Exemple d'influence du débit sur la taille des recirculations à T=180°C

Nous pouvons quantifier ces recirculations, comme nous l'avons décrit dans le chapitre.3. Sur la figure5.7, nous représentons, pour différentes températures, l'évolution de la taille des recirculations avec le débit.

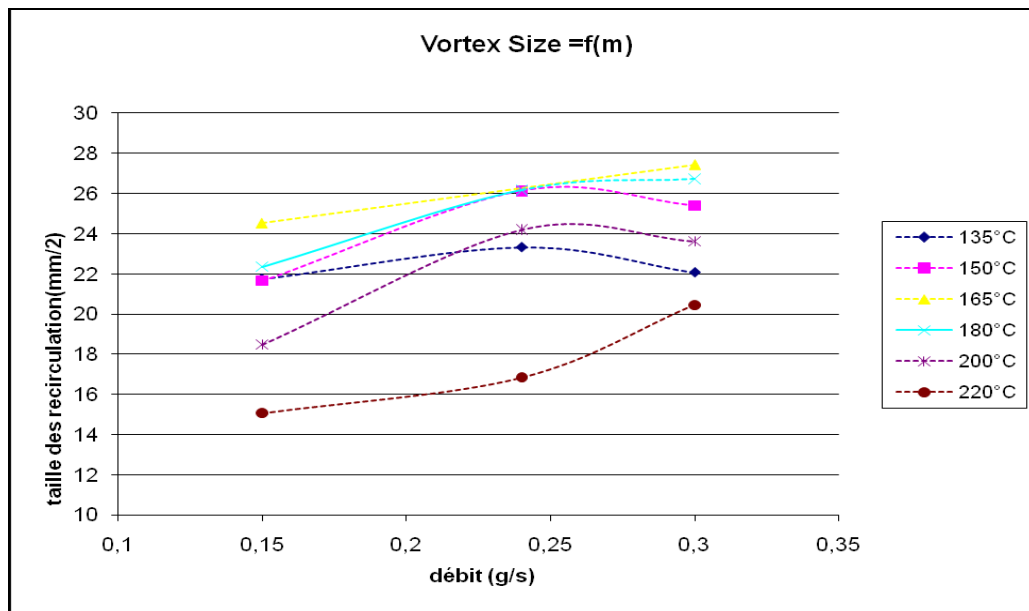


Figure5.7 : évolution de la taille des recirculations avec les débits pour différentes températures.

On remarque que quelque soit température imposée, la taille de recirculation augmente avec le débit puis décroît (sauf à la plus haute température).

5.1.1.2 Mesure de LDV

Il est intéressant de voir la dépendance de la taille des recirculations mesurées par LDV avec la température. Aux figures 5.8 et 5.9 nous avons représenté, pour différents débits, l'évolution de la taille des recirculations avec la température.

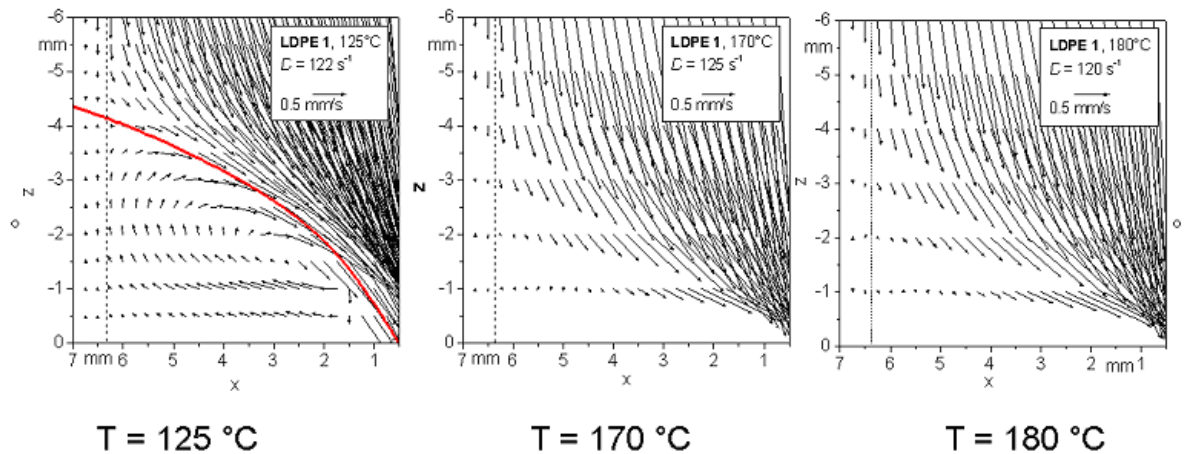


Figure 5.8 : La dépendance de la taille des recirculations avec la température pour le PEBD mesures faites par LDV (mesures D. Hertel, LSP).

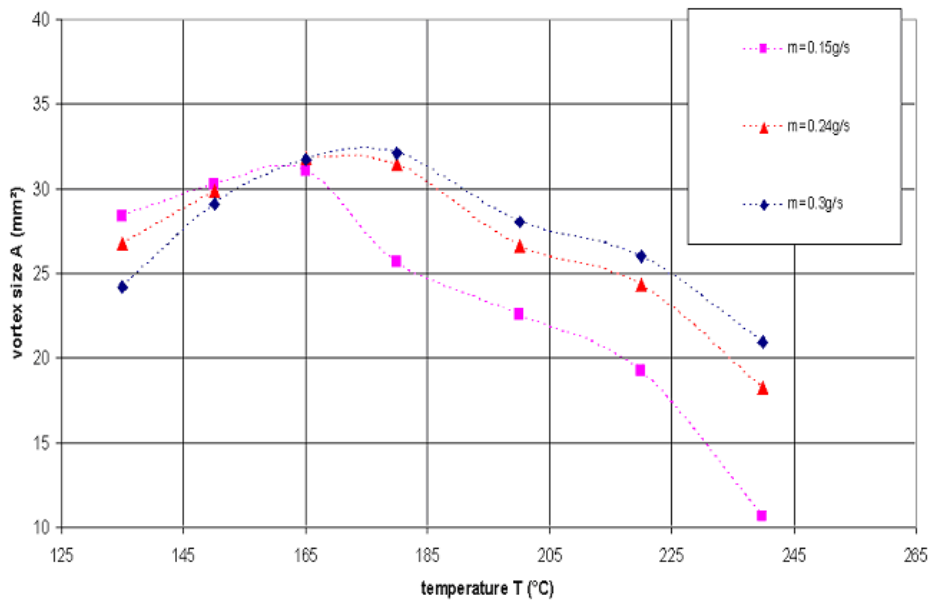


Figure 5.9: La dépendance de la taille des recirculations avec la température pour le PEBD mesures faites par LDV.

5.1.2 Synthèse des résultats de mesures de tailles de recirculations

La figure 5.10 montre un exemple typique de comparaison entre les tailles des recirculations ces dernières par les deux méthodes utilisées :

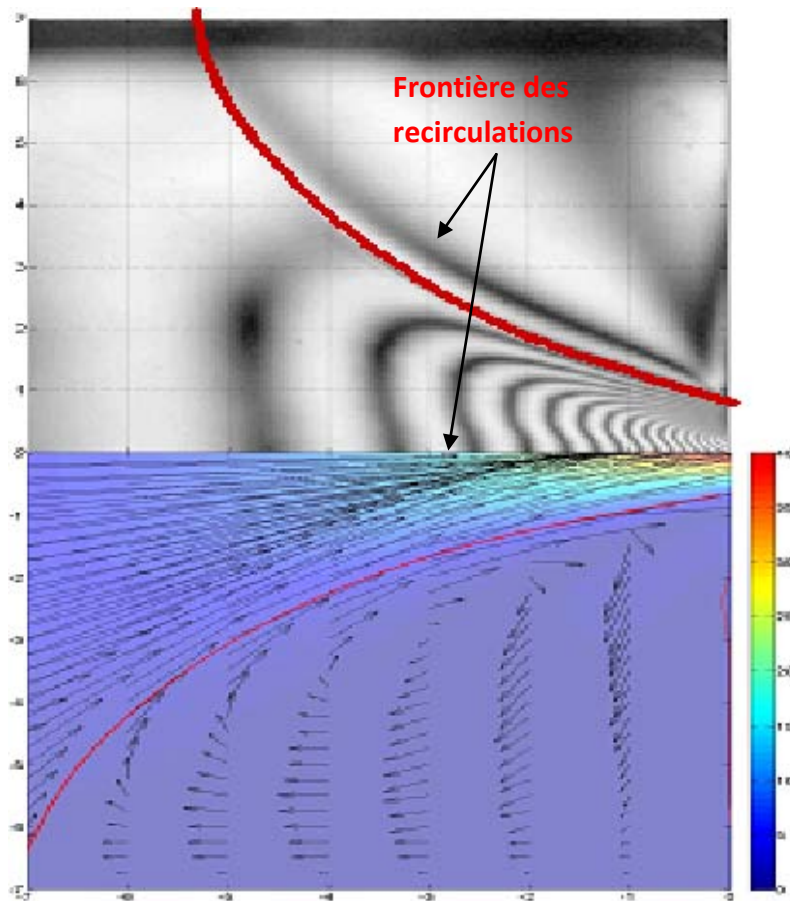


Figure 5.10: Exemple de comparaison entre la taille observée par LDV et celle observée par FIB pour le PEBD

La superposition des deux techniques LDV et FIB montre que les bords observés par FIB sont systématiquement plus près que ceux observés par LDV. Il résulte aussi que la surface observée par LDV est un peu plus grande que celle mesurée par FIB.

La sensibilité de la taille des recirculations au débit et à la température est la même pour les deux techniques. La mesure en FIB est légèrement plus petite que celle observée par LDV mais varie de la même manière avec la température.

Nous résumons l'évolution de ces tailles de recirculations obtenues par LDV et FIB en fonction du débit et de la température sur le même graphique (Figure 5.11).

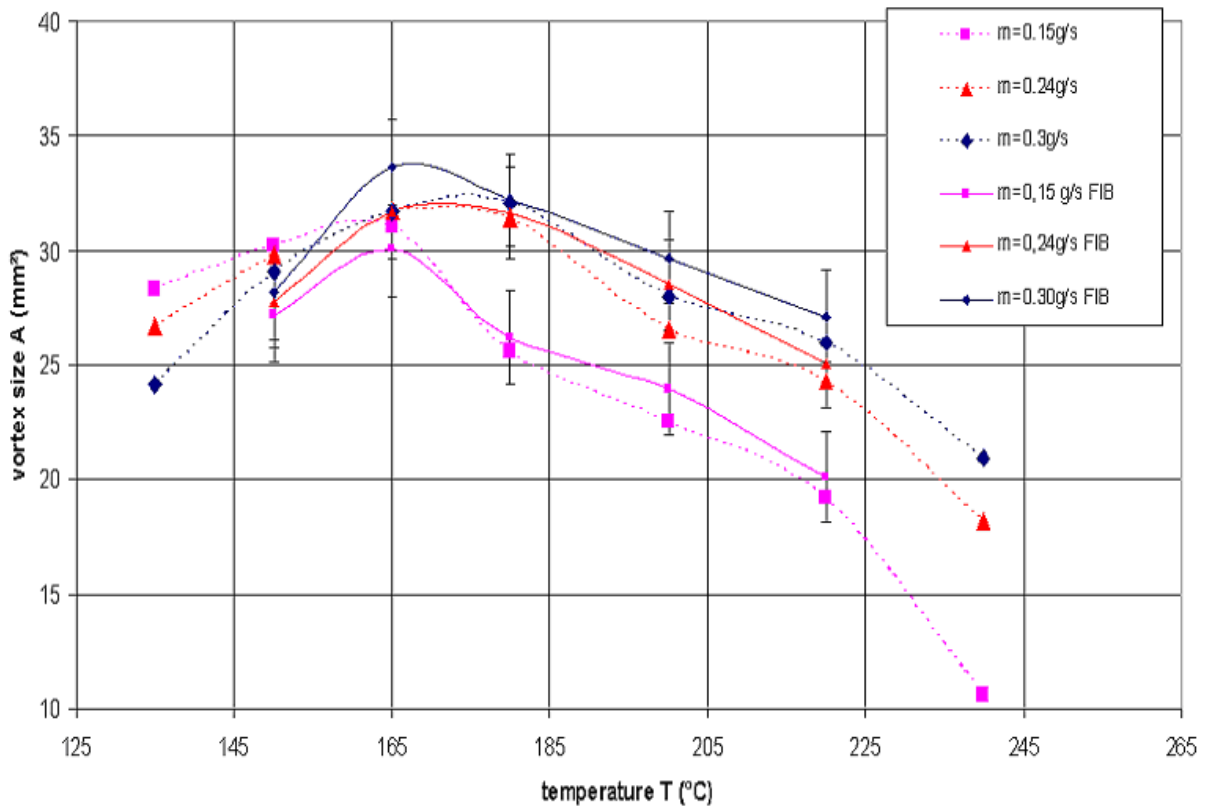


Figure 5.11: Evolution de la taille des vortex en fonction de la température (LDV et FIB)

Néanmoins, on remarque qu'aux faibles températures la taille des recirculations est plus grande pour les faibles débits; et inversement pour les hautes températures, la taille des recirculations est plus grande pour les forts débits.

Nous remarquons par ailleurs (figure 5.12) que la taille des recirculations passe par un maximum à une température donnée qui est de l'ordre de 190°C. L'augmentation de la taille des vortex avec la température suivie d'une décroissance est très intéressante.

La réponse finale est sans doute dans un calcul complet en évaluant l'énergie dissipée. Ce serait un point à analyser pour la suite de l'étude.

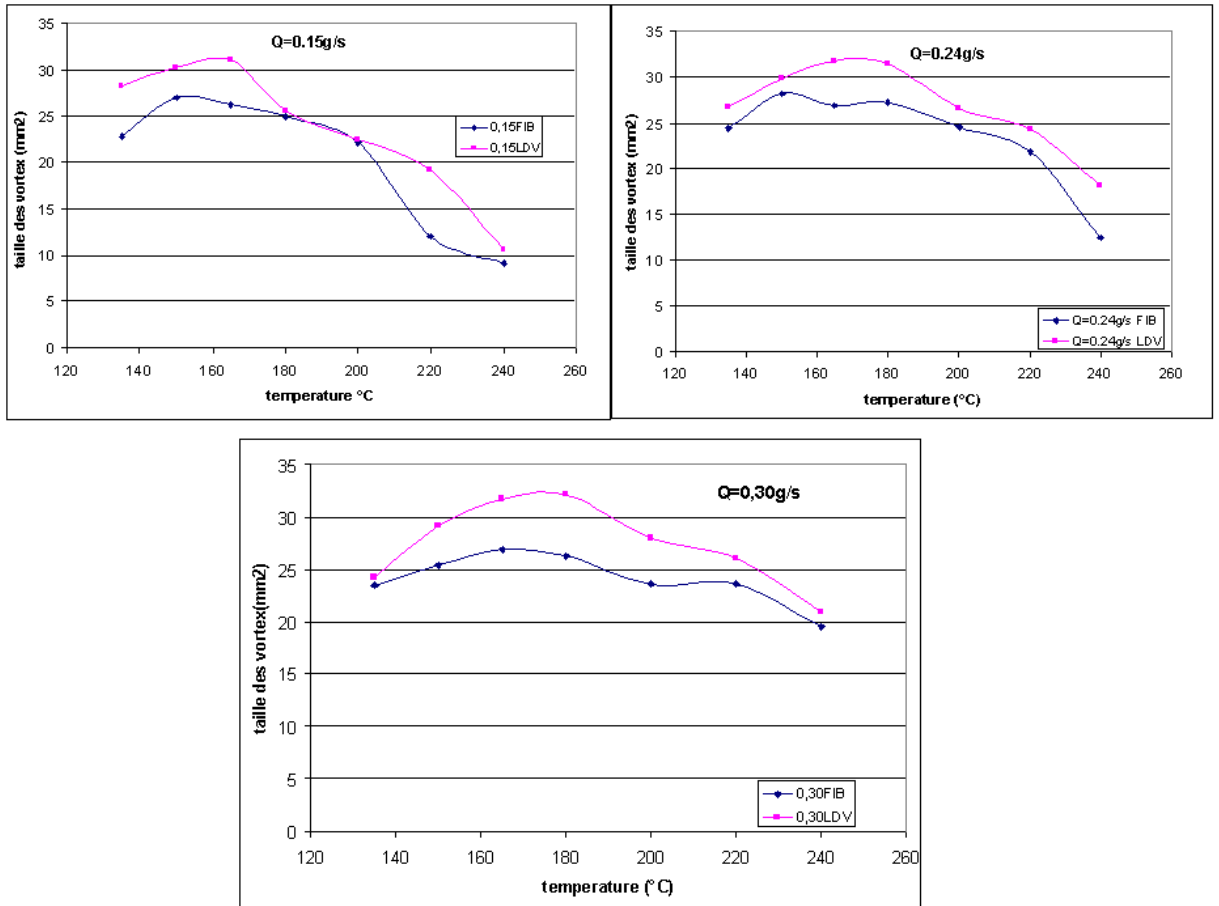


Figure 5.12 : Evolution de la taille des recirculations en fonction des débits et des températures.

5.1.3 Discussion et conclusion

La différence observée pour la position des frontières des recirculations pour les deux techniques la LDV et la FIB pourrait être expliquée par le fait que la biréfringence est intégrée dans « l'épaisseur de l'écoulement ». La LDV est mesurée dans un plan (plan de symétrie dans notre cas) et que les effets 3D affectent les deux mesures. En effet, il a été montré expérimentalement [HERTEL ET AL. 2005] et numériquement [SIRAKOV ET AL. 2005] que la cinématique de l'écoulement varie fortement dans la direction Z pour le PEBD dans des contractions planes. Dans notre cas ces effets peuvent influencer les deux mesures, dont les hypothèses de base de flux nul dans la direction z pour la LDV et de retard de phase intégré le long de z pour la FIB seraient remises en cause.

Afin de prendre en compte ces effets, des mesures 3D de LDV et des simulations numériques pourraient être menées.

5.2 Les mesures sur l'axe

5.2.1 Mesures de vitesses

a) Influence du débit

Nous avons fait des mesures de vitesses le long de l'axe de symétrie. Nous dérivons le champ de vitesse pour obtenir le taux d'élongation. Les deux figures 5.13 et 5.14 montrent un exemple de mesure de vitesses et de taux d'élongations à température constante $T=150^{\circ}\text{C}$ et débits variables $Q=0.30\text{g/s}$, 0.24g/s et 0.15g/s .

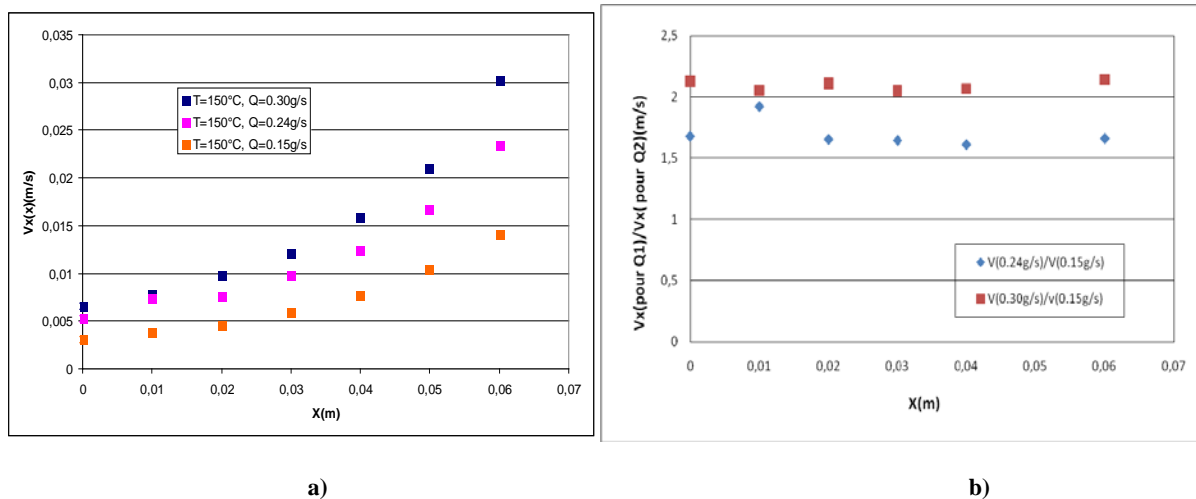


Figure 5.13 : a) évolution de la vitesse le long de l'axe de symétrie pour le PEBD en contraction plane à $T=150^{\circ}\text{C}$ et $Q=0.30\text{g/s}$, 0.24g/s et 0.30g/s , b) vérification de la proportionnalité de la vitesse par rapport au débit

On observe que la vitesse évolue de façon quasi proportionnelle avec le débit (figure 5.13 b, où la stricte proportionnalité impliquerait que les points $v(0.30\text{g/s})/v(0.15\text{g/s})$ et $v(0.24\text{g/s})/v(0.15\text{g/s})$ soient, respectivement, à une abscisse 2 et 1.6), les quelques différences peuvent être attribuées à l'évolution concomitante de la taille des recirculations.

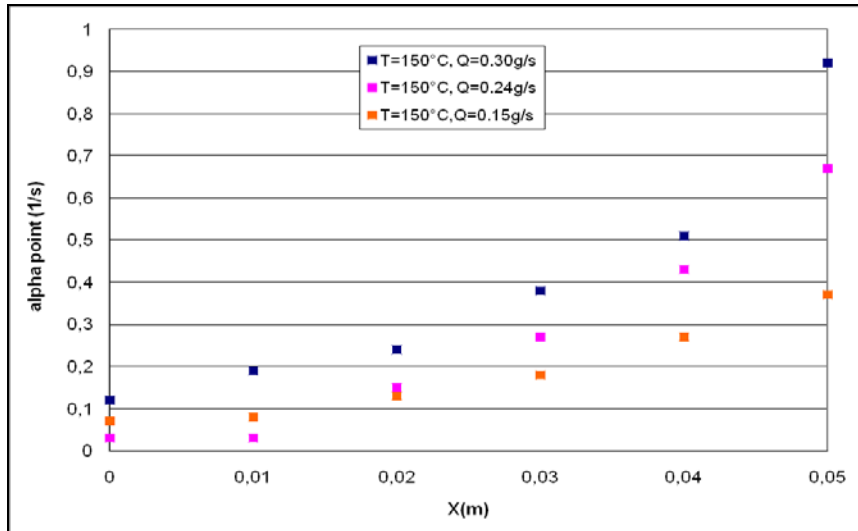


Figure 5.14: L'évolution de taux de déformation élongationnelle le long de l'axe de symétrie pour le PEBD en contraction plane à $T=150^{\circ}\text{C}$ et $Q=0.30\text{g/s}$, 0.24 et 0.15g/s .

On remarque, que la vitesse de déformation pour une température constante et un débit donné augmente le long de l'axe de symétrie, pour atteindre son maximum à la contraction.

b) Influence de la température

Sur les Figures 5.15 et 5.16. Nous avons gardé le débit constant 0.30g/s , et nous avons varié la température $T=135^{\circ}\text{C}$, 150°C et 200°C .

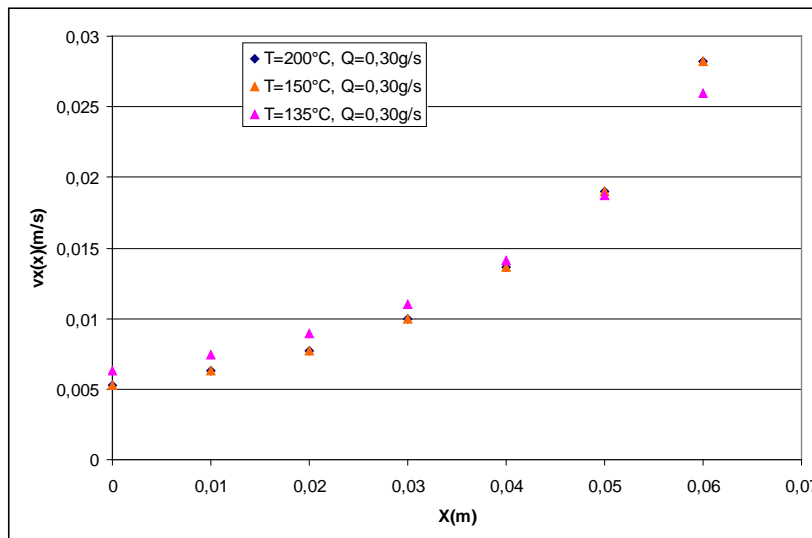


Figure 5.15 L'évolution de la vitesse de l'écoulement le long de l'axe de symétrie pour le PEBD en contraction plane à $Q=0.30\text{g/s}$ et $T= 200^{\circ}\text{C}$, 150°C et 135°C .

Là aussi, on observe une vitesse qui évolue avec la température ce qui ne peut être relié également qu'à l'évolution de la taille de la recirculation avec la température.

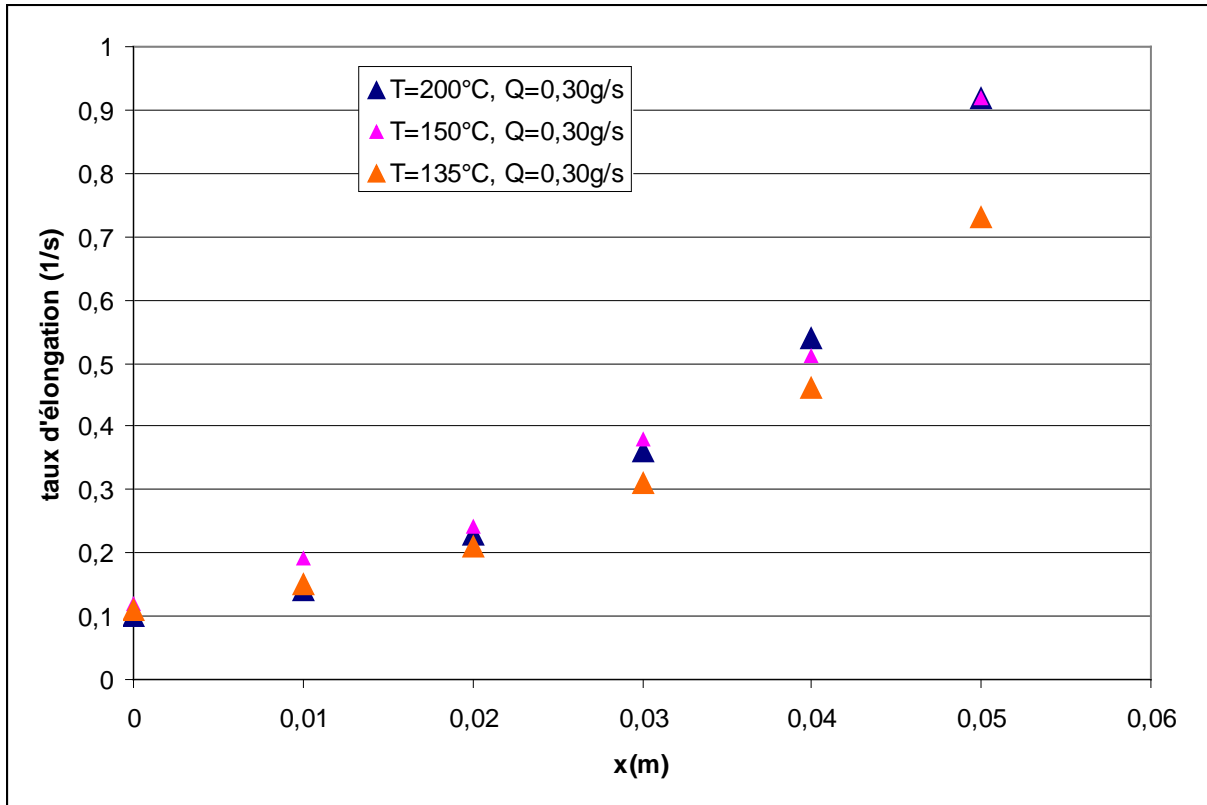


Figure 5.16: L'évolution de taux de déformation élongationnelle le long de l'axe de symétrie pour le PEBD en contraction plane à $Q=0,30\text{g/s}$ et $T= 200^\circ\text{C}$, 150°C et 135°C .

On remarque que la température influe peu sur la vitesse de déformation, quelle que soit la température, et que pour un débit constant nous avons la même évolution.

La légère influence de la température peut être imputée au fait que la taille des recirculations évolue avec la température.

5.2.2 Mesures de contraintes

Pour déterminer la différence de contraintes normales tout au long de l'axe d'écoulement, nous avons enregistré les clichés de biréfringence à différentes températures et ce pour différents débits, comme nous l'avons décrit dans le chapitre 3. Les figures 5.17, 5.18 et 5.19

montrent des exemples de clichés pour une température fixée à 150°C et trois débits différents $Q=0.15\text{g/s}$, 0.24g/s et 0.30g/s .

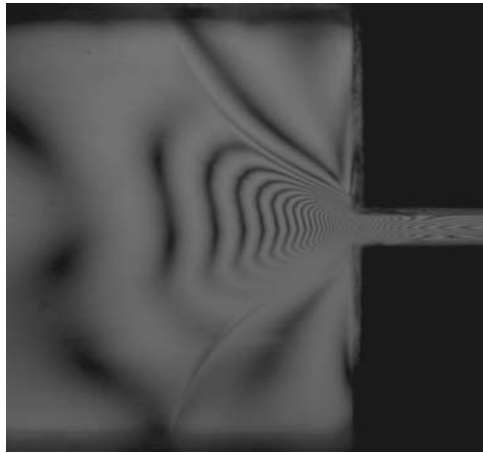


Figure 5.17: Cliché de biréfringence pour le PEBD en contraction plane à $T=150^\circ\text{C}$ et $Q=0.15\text{g/s}$

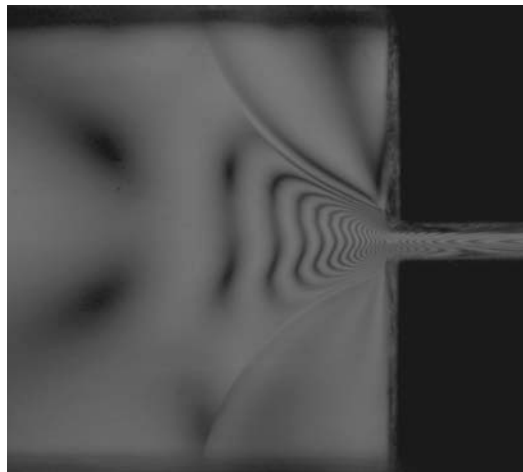


Figure 5.18: Cliché de biréfringence pour le PEBD en contraction plane à $T=150^\circ\text{C}$ et $Q=0.24\text{g/s}$

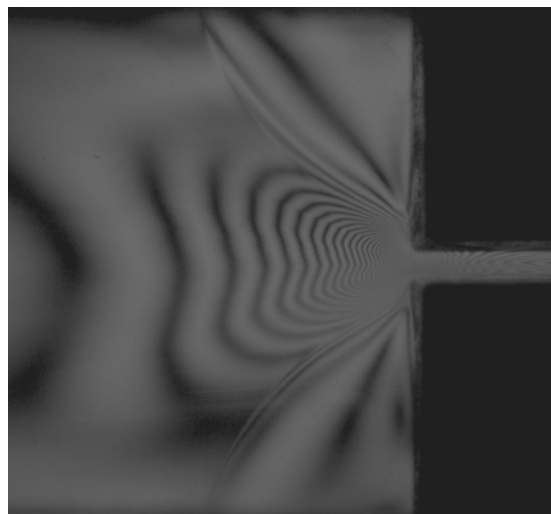


Figure 5.19: Cliché de biréfringence pour le PEBD en contraction plane à $T=150^\circ\text{C}$ et $Q=0.30\text{g/s}$

A partir de ces clichés, nous avons quantifié, le long de l'axe de symétrie, la première différence de contraintes normales relative aux trois débits d'écoulements Q .

Elle augmente depuis la région amont du réservoir pour atteindre un maximum à l'approche de la contraction. Dans le canal aval, pour les trois débits $Q=0.15\text{g/s}$, 0.24g/s et 0.30g/s à $T=150^\circ\text{C}$, on observe sa décroissance progressive qui revient pratiquement à zéro avant la sortie du canal figure 5.20 qui correspond à la relaxation de contrainte.

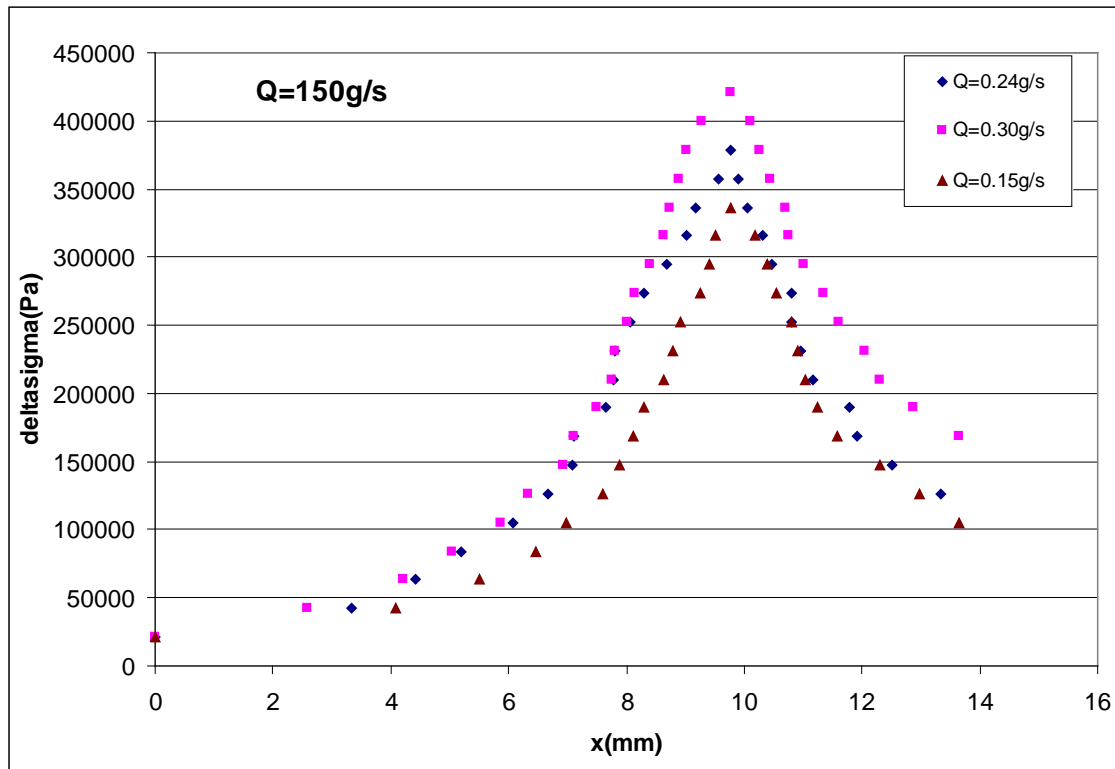


Figure 5. 20: L'évolution de la différence de contraintes normale le long de l'axe de symétrie pour le PEBD en contraction plane à $T=150^\circ\text{C}$ et $Q=0.15\text{g/s}$, 0.24 et 0.30g/s

On observe aussi que le maximum se situe à l'entrée de la contraction pour ces différents débits.

5.3 Confrontation avec les paramètres identifiés au chapitre 2

5.3.1 Rappel des résultats obtenus au Chapitre 2

Nous testons le modèle Pom-Pom, en suivant la même démarche que celle décrite dans le chapitre 4 dans le cas du polystyrène. Nous avons identifié les paramètres linéaires et non linéaires constitutifs du modèle décrit dans le chapitre 1 à partir des mesures de rhéométrie

classique : rhéométrie en cisaillement dynamique et continu, et élongation uniaxiale (RME LSP) (chapitre.2). Nous rappelons les résultats de l'identification dans le tableau 5.1.

G_i (Pa)	θ_i (s)	θ_{Ri} (s)	q_i
1.70E+05	9.43E-04	$\theta_i/3$	1
5.42E+04	8.72E-03	$\theta_i/3$	1
2.86E+04	5.01E-02	$\theta_i/3$	1
1.44E+04	2.71E-01	$\theta_i/3$	1
6.35E+03	1.42E+00	$\theta_i/3$	1
2.39E+03	6.98E+00	$\theta_i/3$	8
5.57E+02	3.47E+01	$\theta_i/2$	10
7.00E+01	1.86E+02	$\theta_i/1$	12

Tableau 5. 1 : paramètres identifiés pour le modèle Pom-Pom pour le PEBD.

5.3.2 Ajustement des paramètres du modèle Pom-Pom à l'aide de mesures de champ

Nous avons tracé l'évolution de la contrainte calculée tout au long de l'axe de symétrie et nous l'avons superposée à celle mesurée expérimentalement (Figure 5.20). Les résultats obtenus sont présentés Figures 5.21, 5.22 et 5.23. Sur ces figures, on remarque, que le modèle Pom-Pom ne prévoit pas bien le niveau de la contrainte sur l'axe de l'écoulement, en utilisant ces paramètres identifiés au chapitre.2.

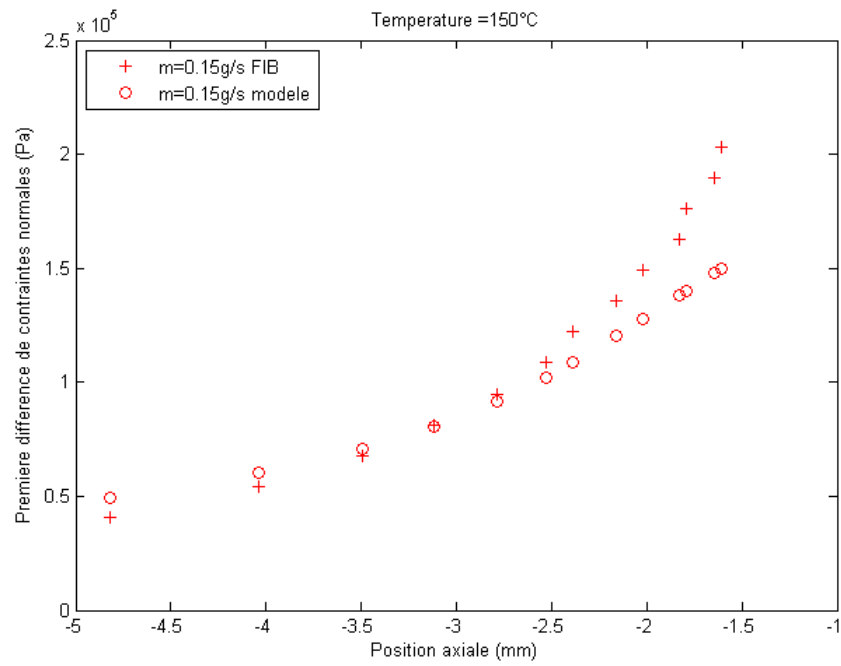


Figure 5.21 : confrontation (résolution numérique) du modèle Pom-Pom aux mesures de contrainte pour le PEBD à T=150°C et Q=0.15g/s

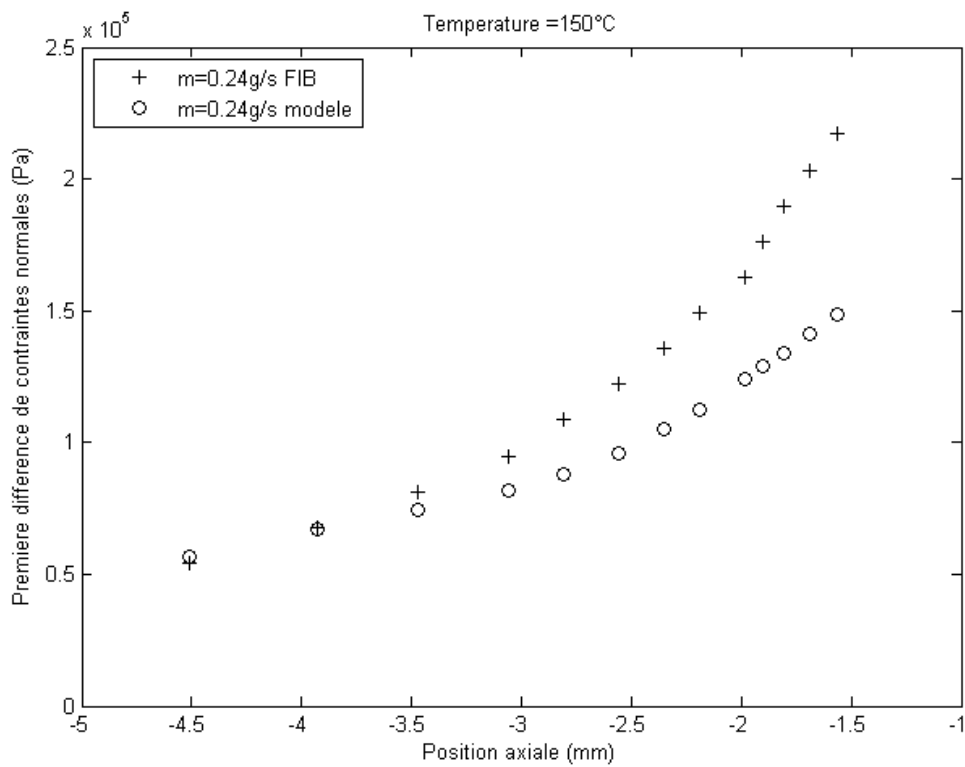


Figure 5.22 : confrontation (résolution numérique) du modèle Pom-Pom aux mesures de contrainte pour le PEBD à T=150°C et Q=0.24g/s

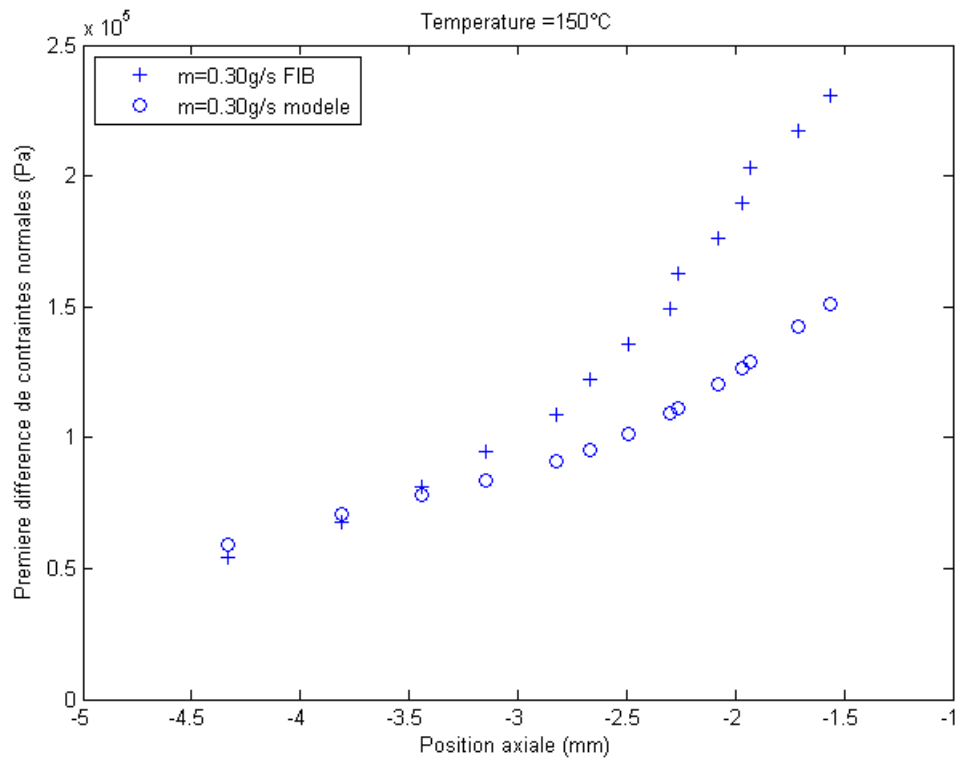


Figure 5.23 : confrontation (résolution numérique) du modèle Pom-Pom aux mesures de contrainte pour le PEBD à $T=150^{\circ}\text{C}$ et $Q=0.30\text{g/s}$

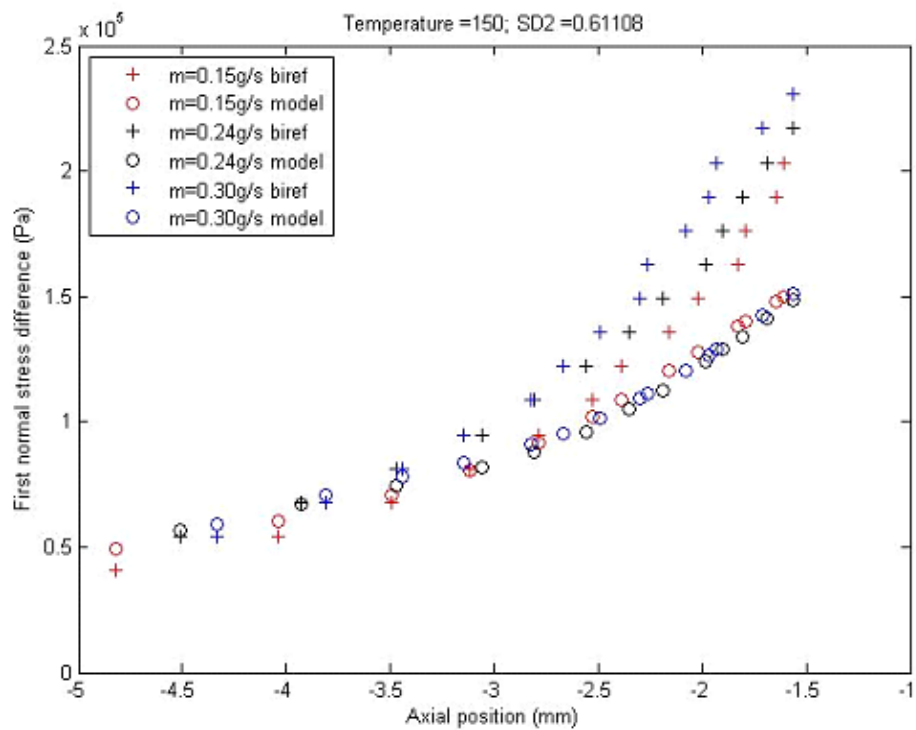


Figure 5.24: superposition de la contrainte mesurée expérimentalement et celle calculée par le modèle pom-Pom en lui intégrant les paramètres calculé en RME à $T=150^{\circ}\text{C}$ dans une contraction plane

En utilisant les paramètres déterminés à partir de la rhéométrie élongationnelle, nous observons que la prédiction du modèle sous-estime systématiquement les contraintes mesurées par FIB et que la contrainte calculée est très peu sensible au débit, contrairement à ce que l'on observe expérimentalement. En faisant varier le paramètre (θ_R, q_i) qui contrôle le comportement en élongation, il est possible d'obtenir des prédictions en adéquation avec les mesures, comme présenté sur la figure 5.25. Les nouveaux paramètres identifiés sont résumés dans le tableau 5.2.

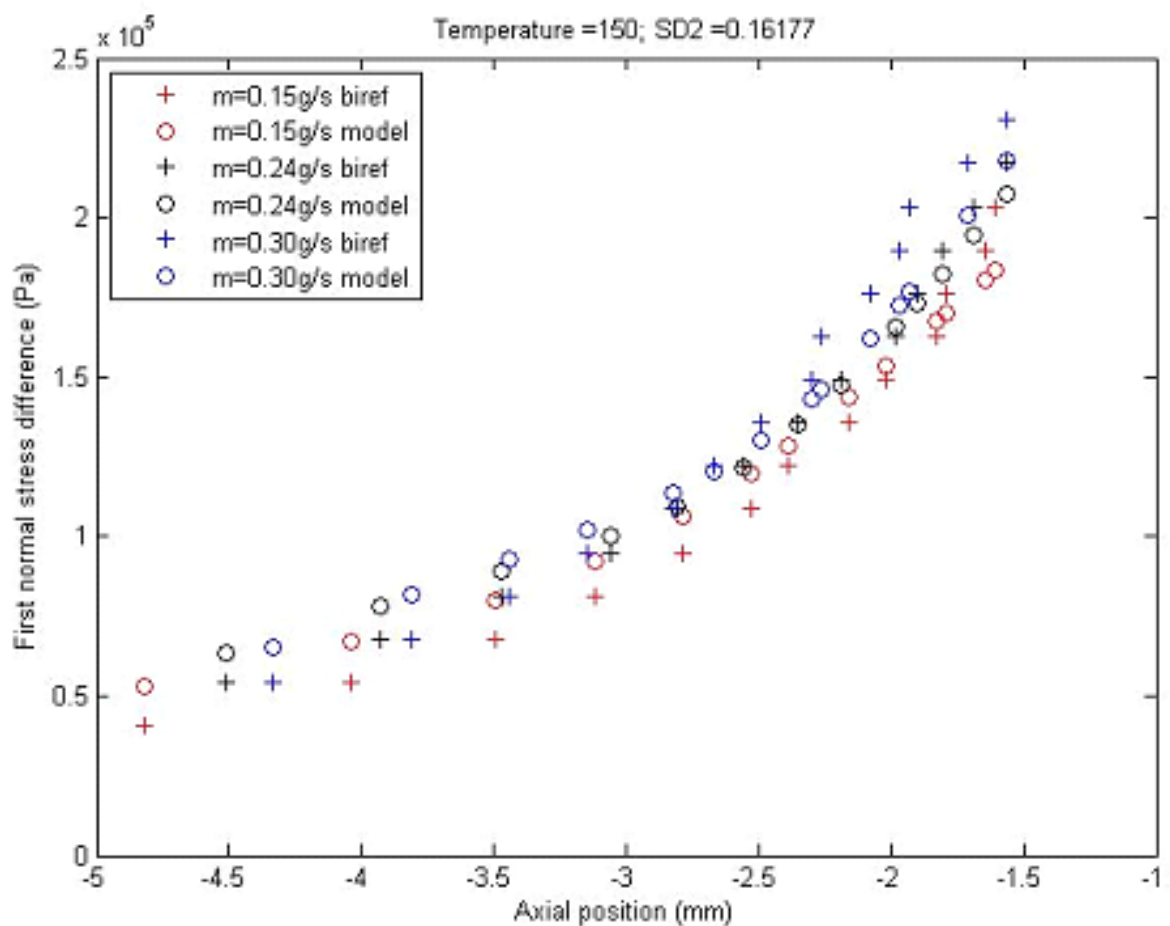


Figure 5.25 : superposition de la contrainte mesurée expérimentalement et celle calculée par le modèle Pom-Pom en lui intégrant les nouveaux paramètres calculés en élongation plane à T=150°C dans une contraction plane.

G_i (Pa)	θ_i (s)	θ_{Ri} (s) (nouveau)	q_i (nouveau)	θ_{Ri} (s) (ancien)	q_i (ancien)
1.70E+05	9.43E-04	$\theta_i / 4$	4	$\theta_i / 3$	1
5.42E+04	8.72E-03	$\theta_i / 4$	4	$\theta_i / 3$	1
2.86E+04	5.01E-02	$\theta_i / 4$	4	$\theta_i / 3$	1
1.44E+04	2.71E-01	$\theta_i / 4$	10	$\theta_i / 3$	1
6.35E+03	1.42E+00	$\theta_i / 4$	10	$\theta_i / 3$	1
2.39E+03	6.98E+00	$\theta_i / 4$	10	$\theta_i / 3$	8
5.57E+02	3.47E+01	$\theta_i / 2$	10	$\theta_i / 2$	10
7.00E+01	1.86E+02	$\theta_i / 1$	12	$\theta_i / 1$	12

Tableau 5.2 : les nouveaux paramètres identifiés pour le modèle Pom-Pom à T=150°C pour le PEBD.

Ensuite nous avons introduit ces valeurs pour vérifier la prédiction du comportement en élongation uniaxiale et en cisaillement. On remarque que ce changement n'influe que très peu sur le comportement du matériau dans ces sollicitations, et nous avons une très bonne superposition avec ces nouveaux paramètres (figure 5.26). On note sur le tableau 5.2 et la figure 5.26 que la différence principale (subtile) avec la première identification (figure 2.45) réside dans le fait que les modes rapides ont été activés (en augmentant la valeur du paramètre q , précédemment égal à 1), permettant ainsi de prédire l'extension plane, qui est mesurée dans des régimes d'élongation plus rapides que les mesures en élongation uniaxiale. De récentes mesures effectuées par C. Peiti sur ce même LDPE à 140°C en utilisant le dispositif EVF du rhéomètre ARES, à l'aide duquel de forts taux d'élongation peuvent être atteints, permettent de confirmer la validité de l'identification proposée. La figure 5.27 montre une superposition des résultats obtenus avec ceux de cette étude (un glissement temps-température a été effectué pour regrouper tous les points à 140°C). On remarque sur cette figure que les modes rapides représentent correctement les dynamiques rapides d'élongation. Un ajustement supplémentaire des paramètres des modes très rapides pourrait même améliorer la prédiction.

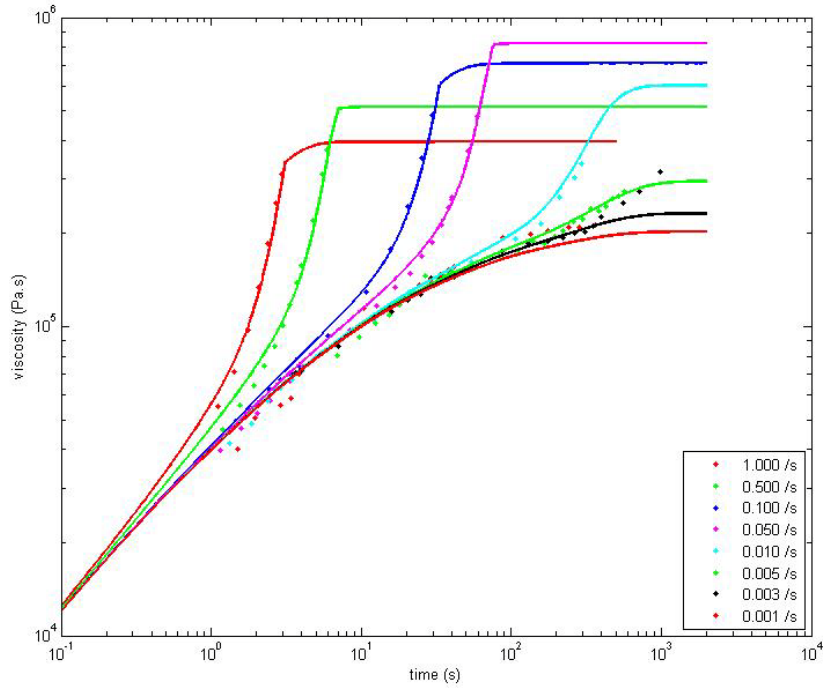


Figure 5.26 : prédiction du modèle de Pom-Pom en élongation transitoire uniaxiale en utilisant les nouveaux paramètres, définis au tableau 5.2.

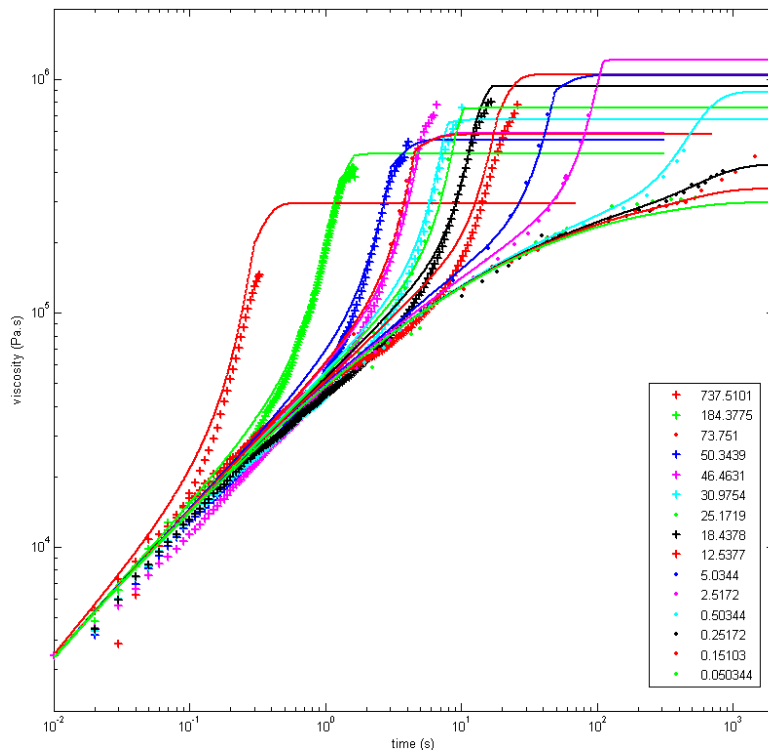


Figure 5.27 : prédiction à 140°C du modèle de Pom-Pom en élongation transitoire uniaxiale en utilisant les nouveaux paramètres, définis au tableau 5.2, superposition des mesures précédentes (le taux d'élongation équivalent est indiqué, symbole) avec les mesures effectuées en ARES-EVF [C.Peiti] (symbole +)

5.4 Conclusion

Dans cette étude, nous nous sommes concentrés sur l'influence du débit et de la température sur la taille des recirculations d'un écoulement secondaire d'un polyéthylène de basse densité (PEBD). Nous avons couplé les deux techniques de mesure par LDV et FIB et montré que ces deux techniques mènent approximativement aux mêmes résultats.

Nous avons présenté des mesures de vitesse et de biréfringence d'écoulement qui nous ont donné accès à la vitesse de déformation et à la contrainte sur l'axe de l'écoulement.

Le calcul des contraintes effectué à partir du champ de vitesses de déformation expérimental et des paramètres rhéologiques identifiés au chapitre.2 est différent des contraintes mesurées.

Nous avons en conséquence modifié les paramètres non linéaires de la loi Pom-Pom et nous obtenons un résultat de bien meilleure qualité. Nous vérifions que ces modifications ne n'altèrent pas la concordance des mesures et des calculs en élongation uniaxiale et le cisaillement.

Conclusion générale

Nous avons choisi deux lois de comportements viscoélastiques fondées sur une approche physique moléculaire.

- Loi de Marucci et Ianniruberto pour les polymères linéaires (le polystyrène).
- Le modèle Pom-Pom pour les polymères branchés (le polyéthylène basse densité)

Les essais rhéométriques traditionnels nous ont permis de déterminer (identifier) les paramètres linéaires et non linéaires constitutifs de ces lois de comportement.

Ensuite, nous avons appliqué ces lois avec leurs paramètres ainsi identifiés à des mesures de champs sur l'axe de différentes géométries convergentes.

- Dans le cas du PS les résultats sont tout à fait satisfaisants.
- Dans le cas du PEBD les premiers résultats sont décevants mais un ajustement de certains paramètres non linéaires permet un accord satisfaisant entre le modèle et les mesures.

Cette première étape nous permet d'envisager des développements intéressants :

- Des mesures et des calculs hors axe de symétrie, donc dans des conditions où l'on a à la fois du cisaillement et de l'élongation.
- Des mesures et des calculs dans des conditions expérimentales plus sévères.
- La possibilité de préciser par le calcul la taille des recirculations et leur évolution en fonction du débit et la température.

Annexe 1 Correction de Bagley en rhéométrie capillaire

La valeur de la pression dans ce rhéomètre est mesurée dans le réservoir. Il est donc nécessaire de corriger les valeurs de la pression mesurée pour s'affranchir des pertes de charge additionnelles créées par la restriction de section à l'entrée du capillaire. Pour cela, nous introduisons les corrections de Bagley, qui utilise des filières de même diamètre mais de longueurs différentes. Pour une vitesse donnée (débit), on trace l'évolution de la pression en fonction du rapport L/D. Comme présenté dans la Figure.I.1 pour le PEBD et Figure.I.2 pour le PS:

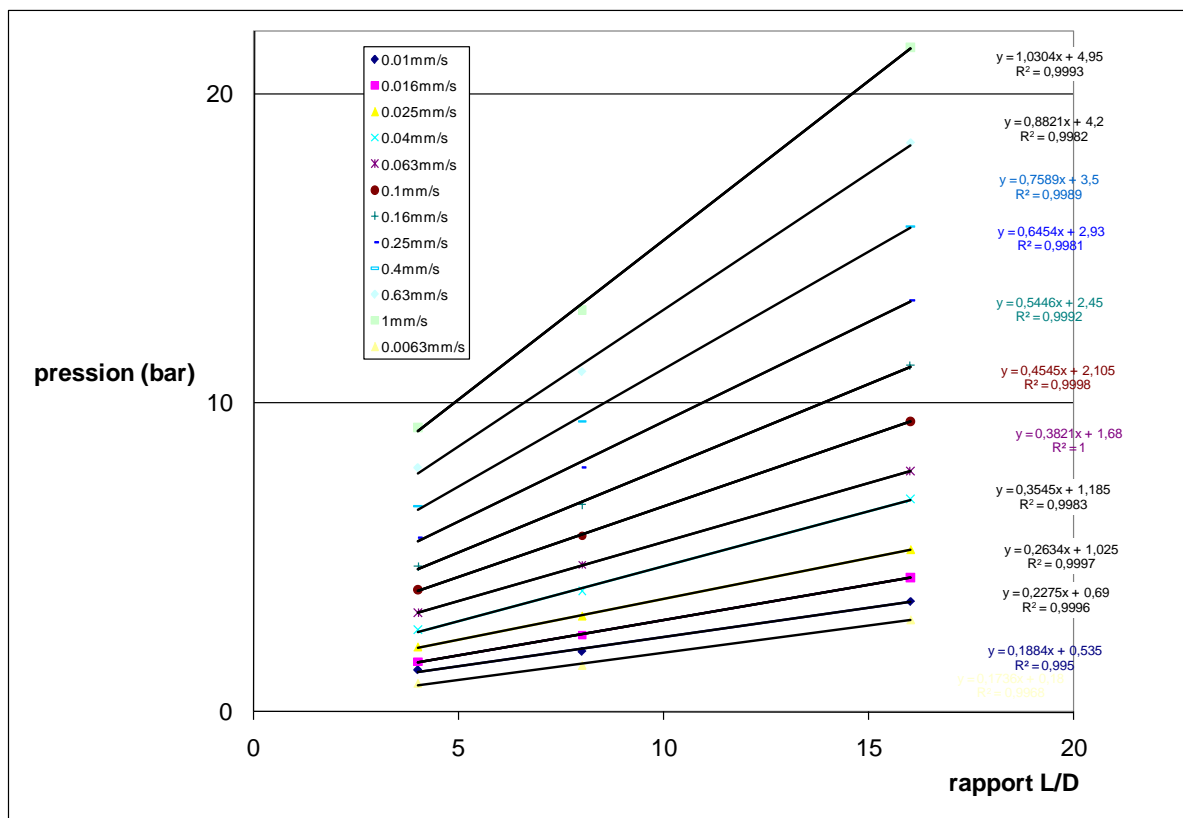


Figure I.1 : Correction de Bagley pour le PEBD dans un capillaire à T=185°C pour les L/D=10, 20 et 30.

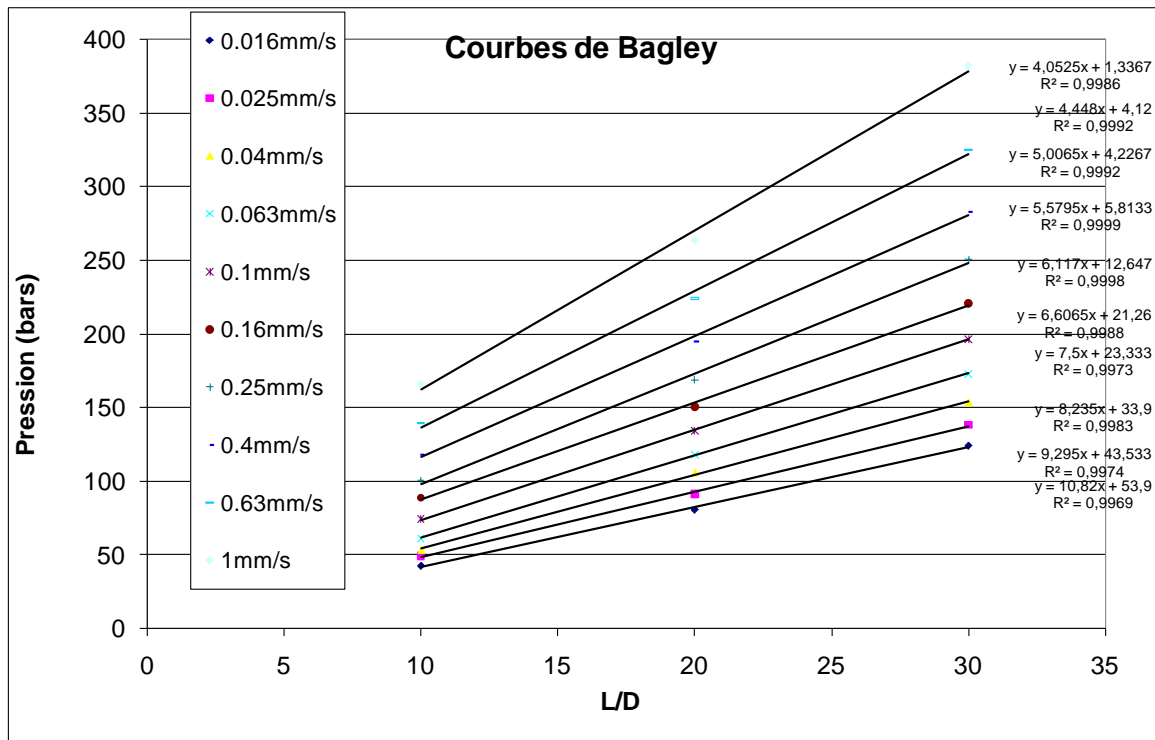


Figure I.2 : Correction de Bagley pour le PS dans un capillaire à T=180°C pour les L/D=10, 20 et 30.

L'ordonnée à l'origine donne la correction de la pression ΔP_e à l'entrée de la filière, et l'intersection avec l'axe des abscisses donne la valeur de la longueur fictive e correspondant à la longueur de capillaire supplémentaire qui créerait la même perte de charge ΔP_0 .

Annexe 2: Chercher la zone de validité de SOR.

Comment déterminer le coefficient rhéo-optique C de Brewster ?

Le tenseur de contrainte de la chaîne Gaussienne dans l'écoulement dépend de la similarité entre le tenseur de contrainte avec l'indice de réfraction, ce qui conduit à l'équation semi empirique :

$$- \quad n^d = C \sigma^d \quad (3.1)$$

La composante cartésienne de la contrainte est :

$$\begin{aligned} - \quad \sigma_{xy} &= \frac{\Delta n}{C} \sin 2\chi \\ N_1 &= \frac{\Delta n}{2C} \cos 2\chi \end{aligned} \quad (3.2)$$

Dans le cas d'un écoulement 2D, on peut appliquer la règle optique pour relier la différence de contraintes normales avec la contrainte de cisaillement à la biréfringence par :

$$\Delta n = C \sqrt{4\sigma_{xy}^2 + N_1^2} \quad (3.3)$$

D'après (3.2) :

$$tg 2\chi = \frac{2\sigma_{xy}}{N_1} \quad (3.4)$$

(3.4) donne :

$$- \quad N_1 = \frac{2\sigma_{xy}}{tg 2\chi} \dots\dots\dots (3.5)$$

En remplaçant (3.3) dans (3.5) on obtient :

$$\Delta n = C \sqrt{4\sigma_{xy}^2 + \left(\frac{2\sigma_{xy}}{\operatorname{tg} 2\chi}\right)^2}$$

$$C = \frac{\Delta n}{2\sigma_{xy} \sqrt{1 + \left(\frac{1}{\operatorname{tg} 2\chi}\right)^2}} \quad (3.6)$$

Puisqu'on suppose qu'on a un écoulement de Poiseuille plan (2D), on connaît donc l'expression de la contrainte de cisaillement dans tout l'écoulement. Elle est exprimée par :

$$- \quad \sigma_{xy}(y) = \frac{\Delta P}{L} \left(y - \frac{h}{2} \right) \quad (3.7)$$

- Ce qui donne finalement l'expression de C :

-

$$- \quad C = \frac{\operatorname{tg} 2\chi \cdot \Delta n \cdot L}{\Delta P \left(y - \frac{h}{2} \right)} \sqrt{\operatorname{tg}^2 2\chi + 1} \quad (3.8)$$

Conséquence : l'échec de SOR devrait avoir lieu peu de temps après que l'effet de l'extensibilité finie n'influence plus (λ_i fixe) sur les équations (3.6 et 3.7).

L'expression de n et de τ dépend de la distribution de Langevin des segments de Kuhn. L'application de la distribution de Langevin pour des polymères réels a été critiquée, le désaccord est sur la répartition des chaînes de 30-40 segments de Kuhn. Par conséquent, Jernigan et Flory suggèrent que l'approche de Langevin devrait être comme semi approche phénoménologique pour décrire l'influence de l'extensibilité finie de la chaîne du polymère. Par conséquent, les nouvelles expressions de τ et n sont applicables aux systèmes de polymères où $N > 30-40$. Il est important de noter, que cette solution est valide pour les

polymères en solution concentrée, le PS fondu. Toutefois, ce n'est pas le cas pour le polyéthylène linéaire fondu où $N \sim 10$.

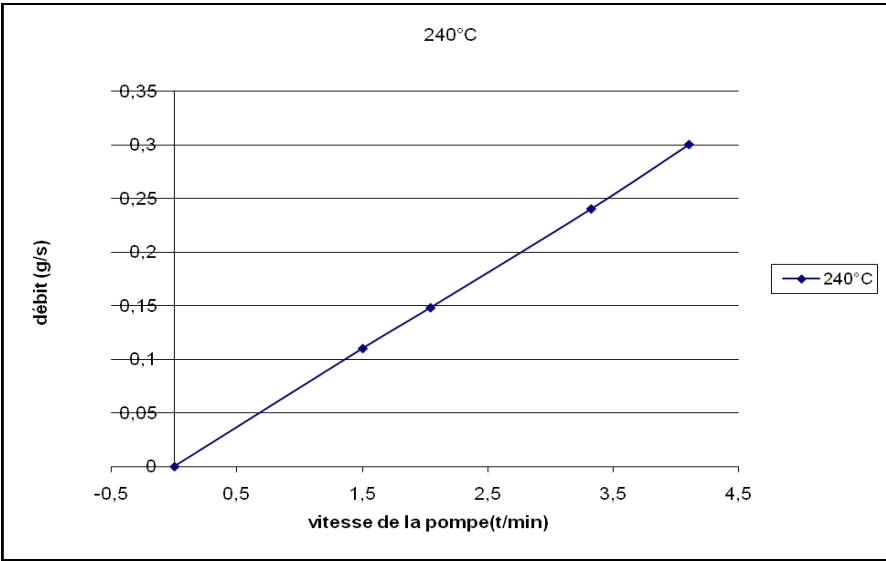
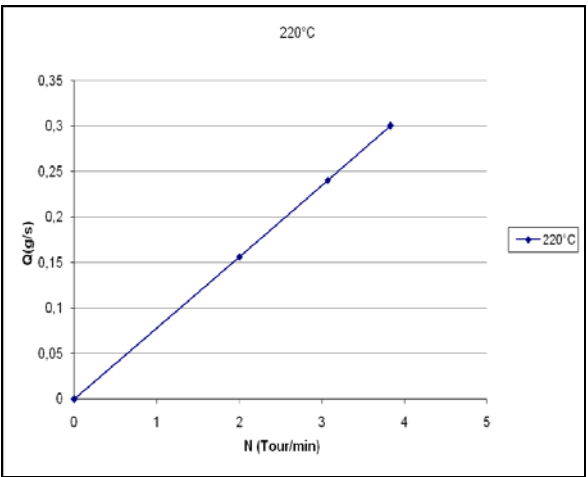
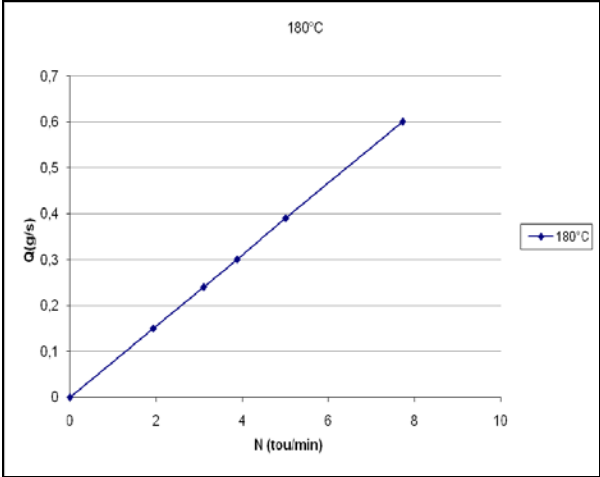
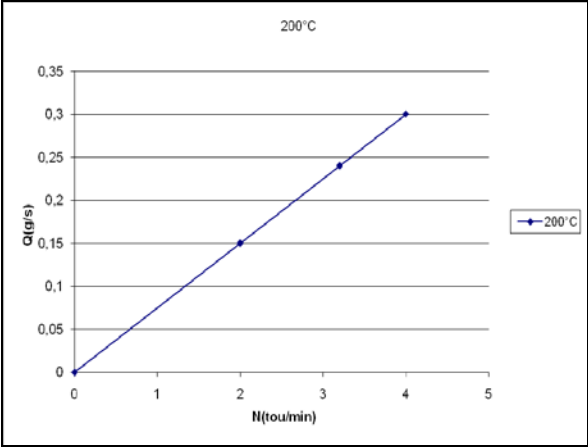
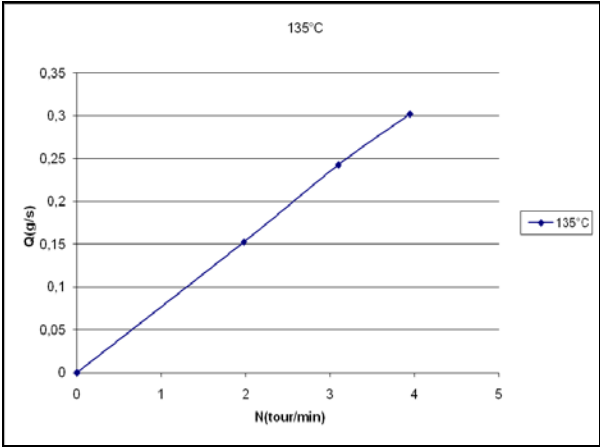
Conclusion :

Plusieurs expériences sont nécessaires pour caractériser l'échec de SOR pour un système mono ou polydisperse de polymère. Pour porter à l'échec le SOR pour un étirement de chaîne critique il faut :

- Premièrement, définir quantitativement les critères de l'échec de SOR dans des expériences et des modèles de comparaisons.
- Deuxièmement, voir l'influence de la masse moléculaire sur le système mono ou polydisperse, ou sur le module G_N .

Toutefois, ces questions ne peuvent être résolues en se basant sur le nombre limité d'expérience existante dans la littérature.

Annexe.3 : les courbes (Débit/Pression) pour l'extrusion du PEBD



Références bibliographiques :

- [Agassant et al. 2002] J. F. Agassant, F. Baaijens, H. Bastian, A. Bernnat, A.C.B. Bogaerds, T. Coupez, B. Debbaut, A.L. Gavrus, A. Goublomme, M. van Gurp, R.J. Koopmans, H.M. Laun, K. Lee, O.H. Nouatin, M.R. Mackley, G.W.M. Peters, G. Rekers, W.M.H. Verbeeten, B. Vergnes, M.H. Wagner, E. Wassner, W.F. Zoetelief, **The matching of experimental polymer processing flows to viscoelastic numerical simulation**, *Int. Polym. Proc.* 17 (2002)
- [Agassant et al. 1996] J.-F. Agassant, P. Avenas, J.P.Sergent, B. Vergnes, M. Vincent, ‘**La mise en forme des Matières plastiques**’, *TEC & DOC* (1996)
- [Ammar 2001] A. Ammar, A. Poitou F. Chinesta, **Simulation des écoulements de polymères branchés avec le modèle Pom-Pom**. *Revue de rhéologie* 1 (2002)
- [Bach et al. 2003] A. Bach, K. Almdal, H. K. Rasmussen, O. Hassager, **Elongational viscosity of narrow Molar mass distribution Polystyrene**, *Macromolecules* 36 (2003)
- [Bird et al. 1987] R.B. Bird, C.F. Curtiss, R.C. Armstrong, O. Hassager, **Dynamics of Polymeric Liquids**, 2nd Edition, Vol. 2, *Kinetic Theory*. Wiley, New York, (1987)
- [Bishko et al. 1997] G. Bishko, O. G. Harlen, R. G. Larson et T. C. B. McLeish, **Molecular constitutive equations for branched polymers in complex flows**, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997)
- [Carrot et Guillet 2000] C. Carrot et J. Guillet : **Viscoélasticité non linéaire des polymères fondus**, *Techniques de l'Ingénieur*, traité Plastiques et Composites (2000)
- [Clemeur et al. 2004] N. Clemeur, R.P.G. Rutgers et B. Debbaut, **Numerical evaluation of three dimensional effects in planar flow birefringence**, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 123 (2004)
- [Combeaud 2004] C. Combeaud, **Etude des instabilités volumiques en extrusion de polystyrène et polypropylène**. *Thèse de Doctorat CEMEF – ENSMP*. (2004)
- [Cox et Merz 1958] Cox W.P. et Merz E.H., **Correlation of dynamic and steady flow viscosities**, *J. Polym. Sci.*,28, 619-622 (1958).
- [de Gennes 1971] P.G. De Gennes, **Reptation in the presence of fixed obstacles**, *J. of Chemical Physics* 55 (1971)
- [Des Cloizeaux 1988] J. Des Cloizeaux, **Double reptation vs simple reptation in polymer melts**. *J. Europhys.Lett.*, 5 (1988)

- [Dhole et al. 2009] S. Dhole, A. Leygue, C. Bailly, R. Keunings, **A single segment differential tube model with interchain tube pressure effect**, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 161 (2009).
- [Doi et Edwards 1986] M. Doi, S.F. Edwards, **The theory of polymer dynamics**, *Oxford sciences publications* (1986).
- [Flory 1953] P. J. Flory, **Principles of polymer chemistry**, *Cornell university press* (1953).
- [Gabriel 2001] C, Gabriel, **Einfluss der molekularen structur auf das viskoelastische verhalten von polyethylen schmelzen**, Thèse de doctorat, Universität Erlangen (2001)
- [Hertel 2007] D. Hertel, **Flow of polyethylene melts within and into rectangular investigated by laser Doppler velocimetry**. thèse de doctorat , Universität Erlangen (2007)
- [Hertel et al. 2008] D. Hertel, R. Valette, H. Muenstedt, **Three-dimensional entrance flow of a low-density polyethylene (LDPE) and a linear low-density polyethylene (LLDPE) into a slit die**, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 153 (2008).
- [Ianniruberto et Marrucci 1996] G. Ianniruberto, G. Marrucci, **On compatibility of the Cox-Merz rule with the model of Doi and Edwards**, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 65 (1996)
- [Ianniruberto et Marrucci 1996] G. Marrucci, **Dynamics of entanglements: A nonlinear model consistent with the Cox-Merz rule**, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 62 (1996)
- [Ianniruberto et Marrucci 2001] G. Ianniruberto and G. Marrucci, **A simple constitutive equation for entangled polymers with chain stretch**, *J. Rheol.*, 45 (2001)
- [Ianniruberto et Marrucci 2003] G. Marrucci, and G. Ianniruberto, **Flow-induced orientation and stretching of entangled polymers**, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 361 (2003)
- [Ianniruberto et Marrucci 2004] G Marrucci, G. Ianniruberto: **Interchain Pressure Effect in Extensional Flows of Entangled Polymer Melts**: *Macromolecules* 37 (2004)
- [Kotaka 1997] T.Kotaka, A. Kojima, and M. Okamoto. **Elongational flow opto-rheometry for polymer melts**. *Rheologica acta* 36 (1997)
- [Kurzbeck 1999] S, Kurzbeck: **Dehnrheologischen von polyethylen schmelzen and korrelation Mit ihrem verarbeitungshalten beim folienblasen and thermformen**, *thèse de doctorat, Universität Erlangen* (1999)
- [Larson 1988] R.G. Larson, **Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions**, *Butterworths* (1988).

- [Leonardi 1999] F. Léonardi, **Détermination de la distribution des masses molaires d'homopolymères linéaires par spectrométrie mécanique**, *Thèse de doctorat Université de Pau et des pays de l'Adour* (1999).
- [Likhtman et Graham 2003] A.E. Likhtman and R.S. Graham, **Simple constitutive equation for linear polymer melts derived from molecular theory: Rolie–Poly equation**, *J. Non Newtonian Fluid Mech.* 114 (2003)
- [Luap et al. 2005] C. Luap, C.Müller, T.Schweizer et D. Venerus: **Simultaneous stress and birefringence measurements during uniaxial elongation of polystyrene melts with narrow molecular weight distribution**, *Rheo. Acta* 45 (2005)
- [Luo et Mitsoulis. 1990] X. L Luo et E. A Mitsoulis, **A numerical study of the effect of elongational viscosity on vortex growth in contraction flows of polyethylene melts**, *J. Rheol.*, 34, 309-342 (1990)
- [Marrucci et Grizzuti 1998] G. Marrucci and N. Grizzuti, **Fast flows of concentrated polymers: Predictions of the tube model on chain stretching**, *Gazz. Chim. It.* 118 (1988)
- [McLeish et Larson 1998] T.C.B. McLeish and R.G. Larson, **Molecular constitutive equations for a class of branched polymers. The pom-pom polymer**, *J. Rheol.*, 42 (1998)
- [McLeish 2002] T. C. B. McLeish, **Tube theory of entangled polymer dynamics**, *Advances in Physics*, 51-6 (2002)
- [Milner et McLeish 1998] S. Milner et T.C.B. McLeish, **Reptation and contour-length fluctuations in melts of linear polymers**, *Phys. Rev. Letters*, 81-3 (1998)
- [Mitsoulis 2001] E. Mitsoulis, **Numerical simulation of entry flow of the IUPAC-LDPE melt**. *J, non Newtonian Fluid Mech* 97, 13-30 (2001)
- [Muller et Vergnes 1996] R, Muller et B. Vergnes. **Validity of the stress optical law and application of Birefringence to polymer complex flows**, in *Rheology for Polymer Melt Processing*, J.M. Piau and J.-F. Agassant, eds Elsevier (1996)
- [Münsted 1979] H. Münsted, **A new universal extensional rheometer for polymer melts. Measurements on a polystyrene sample**. *Journal of Rheology* 23 (1979)
- [Münsted 2001] H. Münsted, M. Schwetz, M. Heindl et M Shmidt. **Influence of molecular structure on secondary flow of polyolefin melts as investigated by LDV**. *Rheol. Acta* 40, 384- 394 (2001).
- [Nguyen et Boger 1978] H. Nguyen et DV. Boger, **The kinematic and stability of die entry flows**, *J. Non Newtonian Fluid Mech*, 5, 353-368 (1978)
- [Rouse 1955] P.E. Rouse. **A Theory of the linear viscoelastic properties of dilutes solutions of coiling polymers**, *J. Chem. Physics* 21 (1955)

- [Robert 2001] L. Robert. **Instabilité oscillante des polyéthylènes linéaires : observations et interprétations.** *Thèse de Doctorat ENSMP* (2001)
- [Ruck 1987] B. Ruck, **Laser-Doppler-Anemometrie,** *AT-Fachverlag GmbH, Stuttgart* (1987).
- [Schwetz et al. 2002] M. Schwetz, H. Münsted, M. Heindl, A. Merten, **Investigation on the temperature dependence of the die entrance flow of various long-chain branched polyethylenes using laser-Doppler velocimetry,** *J. Rheology.* 46-4 (2002)
- [Sirakov et al. 2005] I. Sirakov, A. Ainsler, M. Haouche, J. Guillet : **Three-dimensional numerical simulation of viscoelastic contraction flows using the Pom-Pom differential constitutive model,** *J. Non Newtonian Fluid Mech.* 126 (2-3) (2005)
- [Tsenoglou 1987] Tsenoglou : **Viscoelasticity of binary polymer blends.** *ACS Polym. Prepr.,*28:185–186, (1987)
- [Van Ruymbeke 2002] E. Van Ruymbeke, R. Keunings, C. Bailly: **Determination of the molecular weight distribution of entangled linear polymers from linear viscoelasticity data,** *J. Non Newtonian Fluid Mech.* 105 (2002)
- [Verbeeten et al. 2001] W.M.H. Verbeeten, G.W.M. Peters, F.P.T. Baaijens, **Differential constitutive equations for polymer melts: the extended Pom–Pom model,** *J. Rheol.* 45-4 (2001).
- [White et Kondo 1977] J. L, White et A. Kondo, **Flow patterns in polyethylene and polystyrene melts during extrusion through a die entry region: Measurement and interpretation,** *Newtonian Fluid Mech.* 3, 41- 64 (1977)
- [White et Baird 1988] S. A, White et D. G Baird, **Flow visualization and birefringence studies on planar entry flow behaviour of polymer melts,** *J. Non Newtonian Fluid Mech.* 29, 245- 267(1988)
- [Xue et Al 1998] C, S Xue, N. Phan-Thien et R, I. Tanner, **Three dimensional numerical simulations of viscoelastic flows through planer contractions,** *J. Non Newtonian Fluid Mech.* 74, 195-245 (1998).

DETERMINATION DES PARAMETRES NON LINEAIRES CONSTITUTIFS DE LOIS DE COMPORTEMENT VISCOELASTIQUE PAR MESURES DE CHAMP DANS DES ECOULEMENTS COMPLEXES

RESUME :

Les modèles de comportement issus des théories « moléculaires » permettent de faire le lien entre structure moléculaire et comportement dans des écoulements rhéométriques. Cependant, ces modèles peuvent être mis en défaut dès que l'écoulement est complexe ou fortement non-linéaire. Dans cette thèse, nous avons présenté des résultats expérimentaux permettant d'identifier les paramètres non linéaires constitutifs de ces lois de comportement viscoélastiques pour les polymères fondus, en utilisant des mesures de champ telles que la Vélocimétrie Laser Doppler (LDV) et la Biréfringence Induite par Ecoulement (FIB) pour un polystyrène (PS) et un polyéthylène basse densité (PEBD). Pour ces deux matériaux, nous avons réalisé des mesures de champ de contraintes et des mesures de champ de vitesses dans un écoulement convergent (pour le PS) et une contraction (pour le PEBD). Nous avons développé une méthode d'évaluation et d'identification d'une loi de comportement viscoélastique (modèle de Marrucci et Ianniruberto pour le PS, modèle de type « Pom-Pom » pour le PEBD) à partir de ces mesures de champs. Pour le PEBD nous avons en outre analysé l'influence de la température et du débit sur la taille des recirculations d'un écoulement secondaire. La taille de ces dernières dépend de l'importance relative des propriétés rhéologiques en cisaillement et en élongation de ce matériau.

Mots clés : viscoélasticité, lois de comportement, polymères fondus, polystyrène, polyéthylène basse densité, rhéométrie, mesures de champs, biréfringence induite par écoulement, vélocimétrie laser doppler.

DETERMINATION OF NON LINEAR PARAMETERS OF VISCOELASTIC CONSTITUTIVE EQUATIONS USING FIELDWISE MEASUREMENTS IN COMPLEX FLOWS

ABSTRACT :

Today "molecular-based" constitutive equations for polymer melts are able to link molecular structure to macroscopic response in rheometric flows. However, these models may fail in the case of strong, complex flows. In this thesis, we presented experimental results that allowed us to identify the nonlinear parameters of some viscoelastic constitutive equations for polymer melts using field measurements such as laser Doppler velocimetry (LDV) and Flow Induced Birefringence (FIB). This method was used for a polystyrene (PS) and a low density polyethylene (LDPE). For both materials, stress and velocity field measurements were performed in a convergent flow geometry (for PS) and a flow contraction (for LDPE). A method for assessing and identifying a viscoelastic constitutive law (Marrucci and Ianniruberto for PS, and a "Pom-Pom"-like model for LDPE) were then developed. Moreover, for LDPE, the influence of temperature and flow rate on the size of a secondary flow recirculation (vortex) was investigated. The size of these latter depends on the relative importance of rheological properties in shear and elongation of the material.

Keywords : viscoelasticity, constitutive equations, polymer melts, polystyrene, low density polyethylene, rheométrie, fieldwise measurements, flow induced birefringence, laser Doppler velocimetry.