

Annexe A

FLUIDES NON NEWTONIENS

A.1 Fluides non newtoniens et rhéologie

Si le modèle de fluide newtonien décrit bien la très grande majorité des fluides composés de molécules simples, il existe un bon nombre de fluides, dont certains sont d'usage très courant, qui ont un comportement sous écoulement plus complexe. La définition d'un fluide newtonien est assez restrictive : les contraintes de cisaillement sont proportionnelles au gradient de vitesse, ce qui implique que :

- Dans un écoulement de cisaillement simple, les seules contraintes créées par l'écoulement sont des contraintes de cisaillement.
- La viscosité est indépendante de la vitesse de cisaillement.
- La viscosité est indépendante du temps et les contraintes s'annulent immédiatement lorsque l'écoulement est arrêté.

Toute déviation de ces règles est le signe d'un comportement non-newtonien. La description de ces comportements et leur interprétation en relation avec la structure microscopique du fluide constitue la discipline appelée rhéologie. Cette discipline est assez récente ; elle a connu un développement considérable avec l'apparition des polymères synthétiques.

A.2 Comportement non linéaire

Commençons par examiner le caractère non-newtonien le plus répandu, la variation de viscosité avec la vitesse de cisaillement. Très souvent, pour les solutions de polymère, la viscosité diminue au fur et à mesure que l'on augmente le taux de cisaillement (gradient de vitesse) auquel est soumis le fluide. C'est le comportement rhéofluidifiant (*shear thinning* en anglais). Ce comportement est également observé dans les suspensions de particules solides, dans les suspensions de vésicules déformables comme le sang. Les deux figures ci-dessous montrent les rhéogrammes (relation contrainte-taux de cisaillement) et l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour trois fluides rhéofluidifiants.

A.2.1 Relations empiriques pour la viscosité

Lorsque la viscosité n'est plus indépendante du taux de cisaillement, il est nécessaire d'utiliser plusieurs paramètres pour décrire le comportement mécanique du fluide. Un certain nombre de modèles empiriques permettent cette description : i) modèle en loi de puissance d'Ostwald Dans une certaine gamme de taux de cisaillement, on peut représenter la viscosité comme une loi de puissance de $\dot{\gamma}$, en particulier pour les polymères fondus :

$$\eta = m\dot{\gamma}^{n-1} \quad (\text{A.1})$$

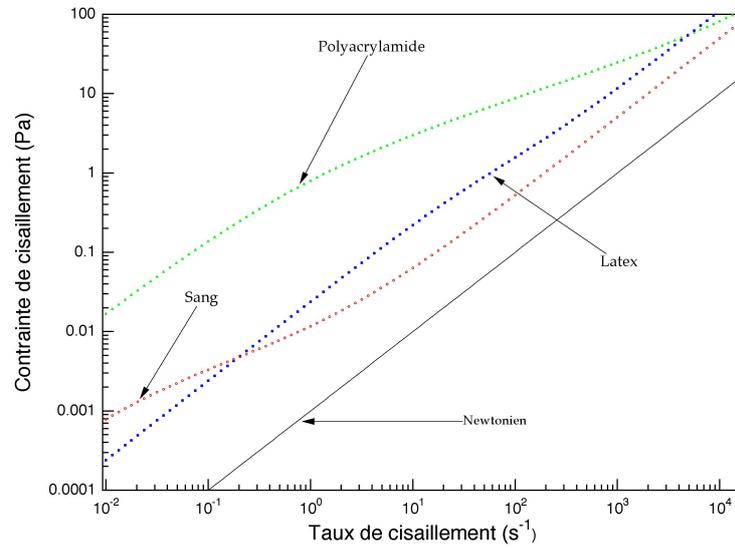


FIG. A.1 – Exemples de liquides rhéofluidifiants. Rhéogrammes obtenus pour une i) solution aqueuse de polyacrylamide, ii) du sang, iii) une suspension de particules de polymère (latex) dans l'eau.

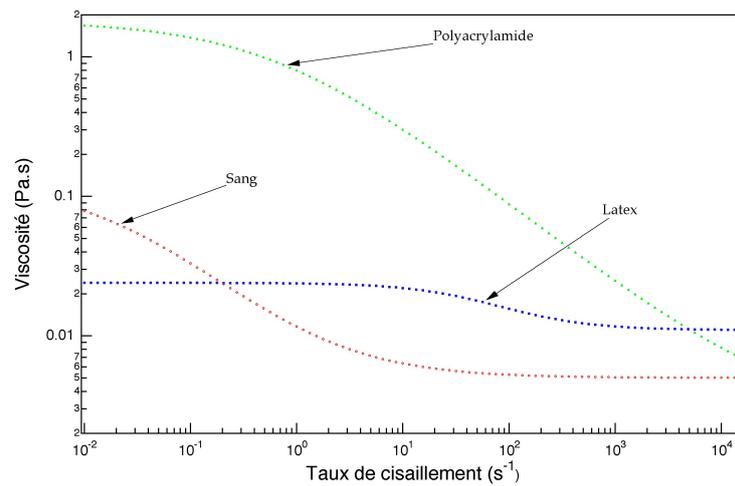


FIG. A.2 – Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour une solution aqueuse de polyacrylamide, du sang, une suspension de particules de polymère (latex) dans l'eau.

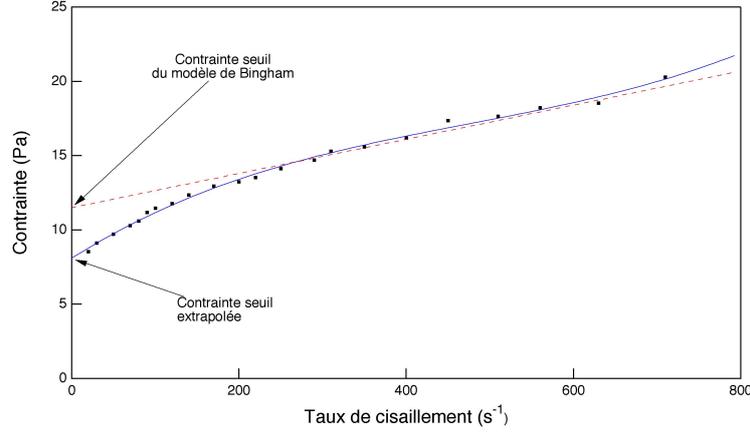


FIG. A.3 – Exemple de fluide à seuil d’écoulement. Rhéogramme d’une suspension concentrée de bauxite avec les contraintes seuils d’écoulement déterminées i) par un modèle de Bingham, ii) par extrapolation d’un ajustement polynomial.

Le fluide newtonien correspond à $n = 1$ et un fluide rhéofluidifiant est représenté par $n < 1$. Bien que ce modèle permette de résoudre bon nombre de problèmes d’écoulement de fluides non-newtoniens, il faut garder à l’esprit qu’il décrit très mal le comportement à faible taux de cisaillement et que les paramètres m et n n’ont pas d’interprétation claire en termes de paramètres microscopiques tels que la masse moléculaire. ii) modèle de Carreau Une extension du modèle en loi de puissance est la relation de Carreau qui fait intervenir cinq paramètres :

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = [1 + (\lambda\dot{\gamma})^a]^{(n-1)/a} \quad (\text{A.2})$$

où η_0 est la viscosité à cisaillement nul, η_∞ la viscosité à cisaillement infini, λ une constante de temps, n un exposant de loi de puissance et a est un paramètre qui décrit la transition entre le comportement à faible cisaillement et la région en loi de puissance. Encore une fois, les différents coefficients sont déterminés de manière empirique et n’ont pas de signification physique simple.

A.2.2 Fluide de Bingham

Un cas particulier du comportement rhéofluidifiant est l’existence d’une contrainte seuil d’écoulement : si la contrainte appliquée au fluide est inférieure à cette contrainte seuil, aucune déformation ne se produit, le fluide ne coule pas. Un exemple courant de fluide à seuil est la pâte dentifrice : elle ne peut sortir du tube sous l’effet de son propre poids, il faut lui appliquer une contrainte nettement supérieure pour qu’elle s’écoule. La représentation la plus simple d’un fluide à seuil est le modèle de Bingham qui donne la relation suivante entre la contrainte σ et le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$:

$$\sigma = \sigma_s + \eta_p \dot{\gamma} \quad (\text{A.3})$$

où σ_s est la contrainte seuil et η_p est appelé la viscosité plastique. En pratique le modèle de Bingham ne s’applique que dans une gamme limitée de taux de cisaillements et la contrainte seuil, obtenue par extrapolation du rhéogramme à $\dot{\gamma} = 0$, est souvent difficile à déterminer correctement.

A.2.3 Comportement rhéoépaississant

On rencontre également le comportement rhéoépaississant (en anglais *shear thickening*) : la viscosité augmente lorsqu’on augmente le taux de cisaillement. Dans la plupart des cas connus, le comportement rhéoépaississant n’est observé que sur une gamme limitée de taux de cisaillement, le liquide possédant également un comportement rhéofluidifiant à des taux de cisaillement plus

faibles. Par exemple, les suspensions très concentrées (au-dessus de 30% en fraction volumique) de particules solides présentent une brusque augmentation de viscosité qui est liée à un changement important de la structure de la suspension.

Un exemple remarquable de comportement rhéoépaississant est observé avec les polymères amphiphiles associatifs. La viscosité des ces solutions est pratiquement constante jusqu'à un taux de cisaillement critique où la viscosité augmente rapidement de plus d'un ordre de grandeur (fig. A.4). Ce brutal "épaississement" de la solution est dû à un changement de type d'association entre les macromolécules : à faible taux de cisaillement, il y a essentiellement des interactions intramoléculaires et, dans une gamme de concentration adéquate, un taux de cisaillement élevé conduit à des interactions intermoléculaires et à la "gélification" de la solution.

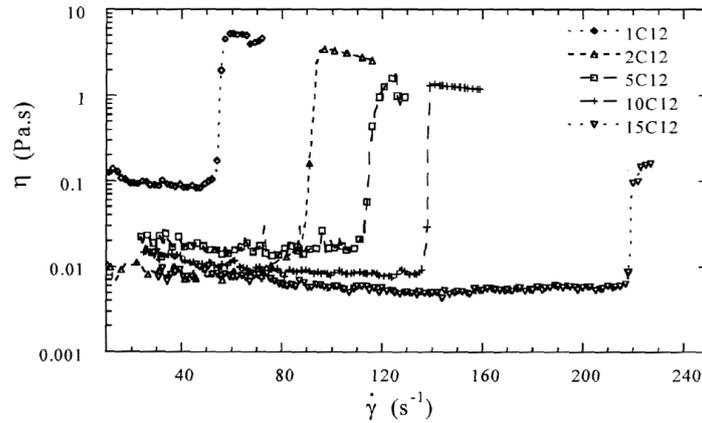


FIG. A.4 – Polymères associatifs amphiphiles en "peigne" présentant un comportement rhéoépaississant. Les molécules sont constitués d'un squelette hydrosoluble diméthylacrylamide et acide acrylique sur lequel sont greffés des chaînons alkyles hydrophobes. Les différentes courbes correspondent à différents taux de greffage en groupements hydrophobes. Figure tirée de A. Cadix, thèse Université Paris 6, 2002

A.3 Viscoélasticité linéaire

Un autre comportement non-newtonien très important est le caractère viscoélastique, très fréquent dans les solutions de polymères et dans les polymères fondus. La réponse du fluide à une déformation présente à la fois un aspect visqueux (contrainte proportionnelle à la vitesse de déformation) et un aspect élastique (contrainte proportionnelle à la déformation). Un exemple particulièrement spectaculaire de fluide viscoélastique est la pâte de silicone connue sous le nom commercial de "silly-putty" : une boule de silly-putty rebondit sur le sol comme une balle de caoutchouc ; pourtant, si on pose cette boule sur une surface horizontale et si on attend quelques minutes, on voit le silly-putty s'étaler comme un fluide visqueux. Le même matériau réagit de manière très différente lorsqu'il est soumis à une sollicitation très rapide (en le faisant rebondir sur le sol) ou lorsque la contrainte est appliquée pendant un temps très long. Dans le premier cas, le temps de sollicitation est inférieur à un temps caractéristique du matériau, les composants élémentaires n'ont pas le temps de se déformer de manière importante et on observe une réponse élastique. En revanche, lorsque le temps de sollicitation est plus grand que le temps caractéristique, on observe une réponse de type visqueux. Le modèle le plus simple de fluide viscoélastique consiste à additionner les contraintes d'origine élastique et les contraintes d'origine visqueuse :

$$\sigma = \sigma_{elast.} + \sigma_{visq.} = E\gamma + \eta\dot{\gamma} \quad (A.4)$$

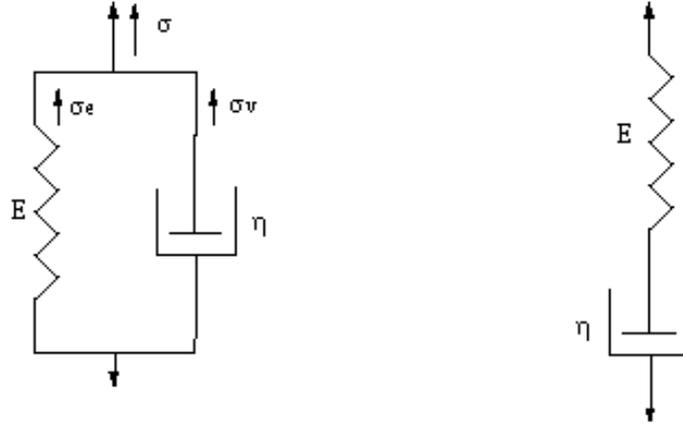


FIG. A.5 – Modèle de Kelvin (à gauche) et modèle de Maxwell pour un fluide viscoélastique.

où E est un module d'élasticité et γ est la déformation. Une représentation graphique de ce modèle, dit solide de Kelvin-Voigt, est l'association en parallèle d'un ressort et d'un piston. On peut également associer en série un ressort et un piston (modèle du liquide de Maxwell) ; dans ce cas, les déformations élastique et visqueuse s'additionnent et les contraintes sont identiques, soit :

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma_{visc}}{dt} + \frac{d\gamma_{elast}}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (\text{A.5})$$

Les modèles de Kelvin et Maxwell ont évidemment des analogues en électricité : une résistance et un condensateur soit en parallèle, soit en série. Les deux modèles font apparaître un temps de relaxation caractéristique : $\tau = \eta/E$ qui est l'analogie du temps caractéristique RC en électricité. Expérimentalement, le comportement viscoélastique peut être mis en évidence en examinant l'évolution temporelle de la réponse du fluide. Il y a essentiellement trois types d'expériences : le fluage (creep), la relaxation de contrainte et la sollicitation oscillante.

A.3.1 Expérience de fluage

Dans une expérience de fluage, le matériau est soumis, à partir d'un instant donné, à une contrainte constante σ_0 . La déformation $\gamma(t)$ est reliée à la contrainte par la fonction fluage $f(t)$:

$$\gamma(t) = f(t) \sigma_0 \quad (\text{A.6})$$

La fonction fluage a la dimension de l'inverse d'une contrainte. Pour le solide de Kelvin-Voigt, la fonction fluage a pour expression :

$$f = \frac{1}{E} [1 - \exp(-tE/\eta)] = J [1 - \exp(-t/\tau)] \quad (\text{A.7})$$

où $J = 1/E$ est la complaisance élastique et τ est le temps de relaxation défini ci-dessus. Le solide de Kelvin-Voigt a un comportement élastique à temps long ($t \gg \tau$), après un régime transitoire dont la durée est définie par τ . Il s'agit d'une élasticité retardée par la présence de l'élément visqueux.

Pour le liquide de Maxwell, la fonction fluage est :

$$f = \frac{1}{E} + \frac{t}{\eta} = J + \frac{t}{\eta} \quad (\text{A.8})$$

A temps long, le comportement est celui d'un fluide newtonien avec une viscosité η : la déformation augmente linéairement avec le temps. La différence avec un fluide newtonien est la présence d'une élasticité instantanée donnée par la complaisance élastique J .

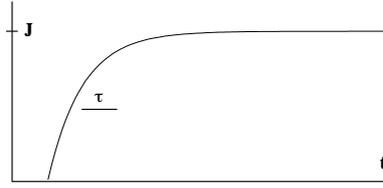


FIG. A.6 – Fonction fluage d'un solide de Kelvin-Voigt.

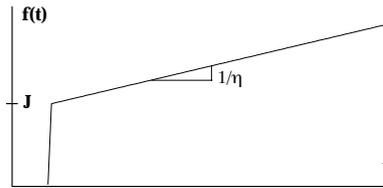


FIG. A.7 – fonction fluage d'un liquide de Maxwell

A.3.2 Relaxation de contrainte

Le comportement viscoélastique peut être également analysé dans l'expérience de relaxation de contrainte : le matériau est soumis, à partir d'un instant donné, à une déformation γ_0 constante. La contrainte est proportionnelle à la fonction de relaxation g :

$$\sigma(t) = g(t)\gamma_0 \quad (\text{A.9})$$

La fonction de relaxation g a la dimension d'un module élastique.

A.3.3 Sollicitation périodique

La détermination des temps de relaxation peut être effectuée en soumettant le matériau à une sollicitation périodique, par exemple dans un rhéomètre à mobile tournant fonctionnant en mode sinusoïdal. Si la déformation imposée est sinusoïdale et de faible amplitude : $\gamma = \gamma_0 \exp(i\omega t)$, la réponse en contrainte est également sinusoïdale, avec un déphasage δ par rapport à la déformation : $\sigma = \sigma_0 \exp(i\omega t + \delta)$. La contrainte et la déformation sont reliées par un module de cisaillement complexe G^* tel que :

$$\sigma(t) = G^*(\omega)\gamma(t) \text{ et } G^* = G' + iG'' \quad (\text{A.10})$$

où les parties réelle et imaginaire de G^* sont le *module de conservation* (storage modulus) et le *module de perte* (loss modulus). On définit également une viscosité complexe η^* telle que :

$$\sigma(t) = \eta^*(\omega)\dot{\gamma} \quad (\text{A.11})$$

les parties réelle et imaginaire de η^* étant reliées aux modules de cisaillement par :

$$\eta^* = \frac{G''}{\omega} - i\frac{G'}{\omega}$$

Le module de conservation G' caractérise la réponse en phase avec la déformation. Il est associé à la réponse élastique. En revanche, le module de perte G'' est associé à la réponse de type visqueux, en quadrature de phase par rapport à la déformation. La puissance mise en jeu dans la déformation

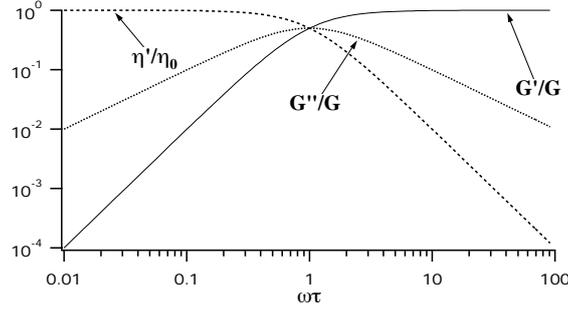


FIG. A.8 – modules de cisaillement et viscosité pour le liquide de Maxwell en fonction de la fréquence réduite.

est, par unité de volume : $P = \sigma \dot{\gamma}$. En faisant la moyenne de cette quantité sur un quart de période, de $t = 0$ à $t = \pi/2\omega$, il vient :

$$\bar{P} = \pm \frac{\omega \gamma_0^2}{\pi} G'(\omega) + \frac{\omega \gamma_0^2}{2} G''(\omega) \quad (\text{A.12})$$

Le premier terme change de signe tous les quarts de cycle : c'est l'énergie de déformation élastique stockée puis restituée. Ce terme est proportionnel à la partie réelle du module de cisaillement. Le second terme est toujours positif, c'est l'énergie dissipée par le frottement visqueux. Il est proportionnel à la partie imaginaire du module. Le module de cisaillement complexe est facilement calculé pour le modèle du liquide de Maxwell. Sa dépendance en fréquence est analogue à celle de l'impédance d'un circuit RC :

$$G' = E \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad G'' = E \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad \eta' = \frac{\eta}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (\text{A.13})$$

La réponse est de type élastique aux grandes fréquences (temps courts) et de type visqueuse aux basses fréquences (temps longs).

Le modèle de Maxwell qui ne prend en compte qu'un seul temps de relaxation est incapable de représenter correctement les propriétés de véritables liquides viscoélastiques. La figure ci-dessous montre le module de conservation et le module de perte mesurés sur du polyéthylène fondu. Les deux modules sont du même ordre de grandeur et augmentent continûment avec la fréquence. Ce diagramme peut s'interpréter par une distribution assez large des temps de relaxation. Ces temps de relaxation correspondent au différents modes de déformation de la chaîne polymère.

Un autre exemple est donné ci-dessous avec les modules de cisaillement de polystyrènes linéaires de différentes masses moléculaires. Pour les plus grandes masses moléculaires, il apparaît une bande de fréquences dans laquelle G' et G'' sont constants. L'existence de ce " plateau caoutchouteux " est lié aux enchevêtrements qui se produisent entre des macromolécules de grande masse. L'écoulement du matériau nécessite la " reptation " d'un polymère dans les enchevêtrements imposés par les polymères environnants.

A.4 Anisotropie des contraintes normales

Dans un fluide newtonien soumis à un écoulement de cisaillement simple ($u_x = \dot{\gamma}y$), seule la contrainte tangentielle σ_{xy} est modifiée par l'écoulement, les contraintes normales restent isotropes et égales à $-p$. Dans certains liquides, essentiellement des solutions de polymères de très grande masse moléculaire, l'écoulement de cisaillement induit également une différence entre contraintes normales :

$$\sigma_{xx} - \sigma_{yy} = N_1(\dot{\gamma}) \quad \text{et} \quad \sigma_{yy} - \sigma_{zz} = N_2(\dot{\gamma}) \quad (\text{A.14})$$

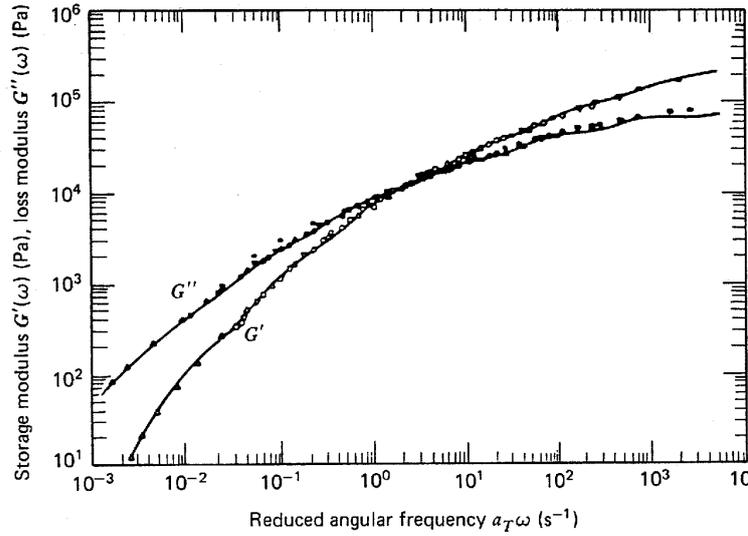


FIG. A.9 – Modules de cisaillement pour du polyéthylène fondu. Les courbes en trait plein sont obtenues d’après un modèle de Maxwell généralisé, à plusieurs temps de relaxation. D’après H.M. Laun, Rheol. Acta, **17**, 1 (1978)

L’anisotropie des contraintes normales est un effet non-linéaire : à faible taux de cisaillement, N_1 et N_2 sont des fonctions quadratiques de $\dot{\gamma}$. Pour refléter ce caractère non linéaire, on définit deux coefficients d’anisotropie Ψ_1 et Ψ_2 tels que : $N_1 = -\Psi_1\dot{\gamma}^2$ et $N_2 = -\Psi_2\dot{\gamma}^2$. En général N_1 est négatif et beaucoup plus grand en valeur absolue que N_2 qui est généralement positif.

L’apparition d’anisotropie des contraintes normales est lié au fait que l’écoulement modifie la microstructure du fluide et la rend anisotrope. Prenons l’exemple d’une solution de polymères : la macromolécule en solution a l’aspect d’une ”pelote” de fil contenue dans une enveloppe sphérique. Lorsqu’elle est soumise à un cisaillement suffisamment fort, cette pelote se déforme en un ellipsoïde dont le grand axe a tendance à tourner vers la direction d’écoulement (cf. II,7 déformation dans les écoulements). L’élasticité du polymère, d’origine essentiellement entropique, a tendance à ramener cet ellipsoïde vers une forme sphérique. La force de rappel est maximale dans la direction de l’écoulement ; elle est responsable de l’apparition d’une compression le long de l’écoulement. Ceci implique donc que $\sigma_{xx} < \sigma_{yy}$, soit $N_1 < 0$. En revanche, il n’y a pas d’interprétation simple du signe de N_2 . La figure A.12 montre la dépendance en taux de cisaillement de la première différence des contraintes normales pour deux solutions de polymère (polyacrylamide et polyisobutylène) et une solution de surfactant. L’anisotropie des contraintes normales a deux manifestations spectaculaires : l’ascension du fluide le long d’un barreau tournant (effet Weissenberg) et l’expansion du jet sortant d’un orifice (fig. A.13). Dans l’écoulement engendré par le cylindre tournant, la vitesse est essentiellement azimuthale, avec un gradient radial. L’anisotropie des contraintes normales conduit ici à : $\sigma_{\theta\theta} < \sigma_{rr}$. Il y a une ”tension” le long des lignes de courant circulaires qui tend à pousser le fluide vers le centre de rotation et donc à le faire monter le long du cylindre tournant. Dans le cas du jet, l’expansion à la sortie de l’orifice est due à la relaxation des contraintes normales σ_{xx} (x étant la direction de l’axe du tube) accumulées pendant l’écoulement à l’intérieur du tube. Cet effet d’expansion intervient fréquemment dans les procédés d’extrusion des polymères fondus.

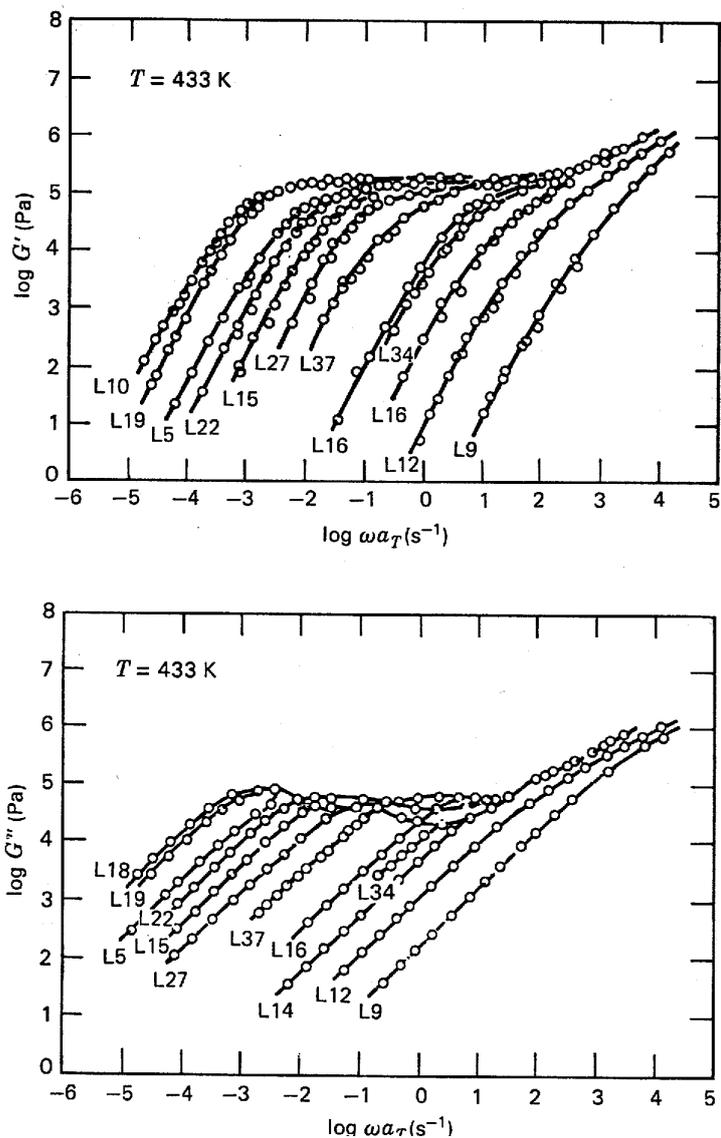


FIG. A.10 – Modules de cisailage pour une série de polystyrènes linéaires de masses moléculaires allant de 8900 (L9) à 580000 (L18). D'après S. Onogi, T. Masuda, K. Kitagawa, *Macromolecules* **3**, 109 (1970)

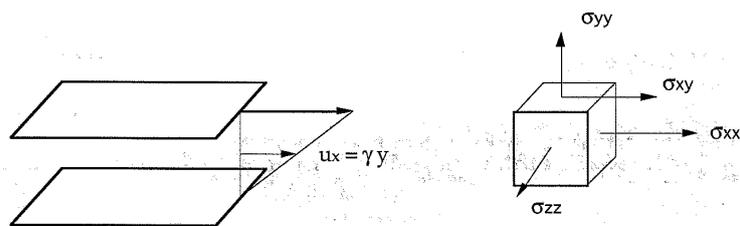


FIG. A.11 – Contraintes engendrées par un écoulement de cisailage.

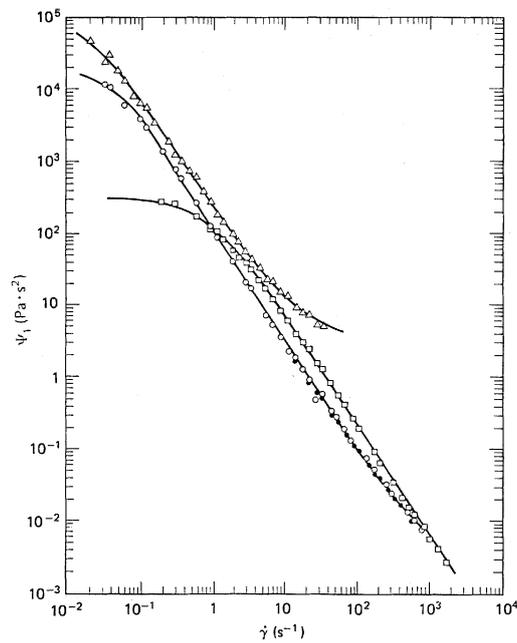


FIG. A.12 – Coefficient Ψ_1 de la première différence des contraintes normales en fonction du taux de cisaillement pour différentes solutions : cercles : polyacrylamide, triangles : polyisobutylène, carrés : laurate d'aluminium. D'après J.D. Huppler et al., *Trans. Soc. Rheol.*, **11** 159 (1967)

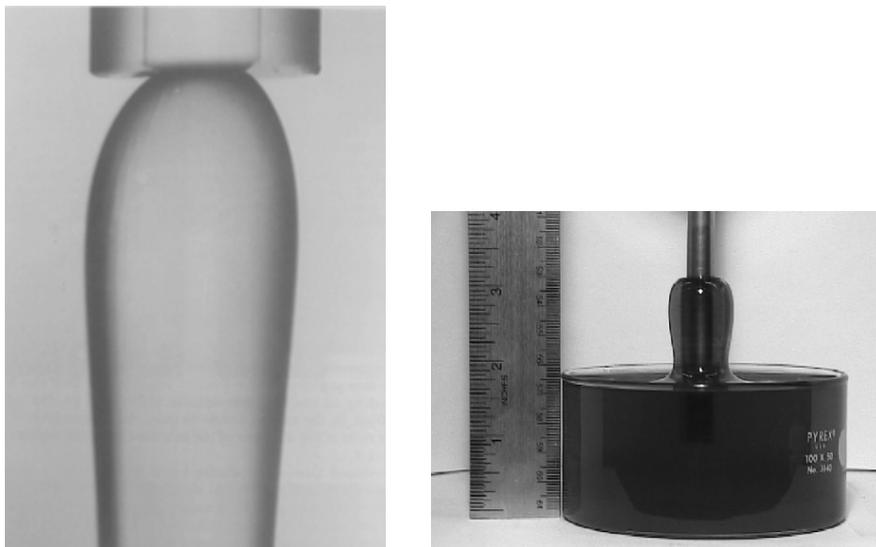


FIG. A.13 – Effets de l'anisotropie des contraintes normales. Ascension d'une solution de polyisobutylène le long d'un barreau tournant (à droite, photographie : J. Bico). Expansion d'un jet de solution de polyacrylamide à la sortie d'un orifice (à gauche, photographie : R.E. Evans).