

Viscoélasticité

Qu'est-ce qu'un fluide viscoélastique ?

Un fluide viscoélastique est un fluide qui possède un comportement intermédiaire entre un solide et un liquide.

Qu'est-ce que cela signifie plus précisément ?

Que se passe-t-il pour un solide et un liquide d'un point de vue rhéologique ?

- Un solide, soumis à une contrainte, se déforme jusqu'à une certaine limite. Il reprend son état initial à l'arrêt de la contrainte.

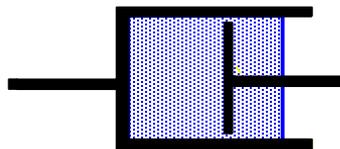
Analogie : un ressort.



- Un liquide, soumis à une contrainte, se déforme continûment tant que la contrainte est appliquée.

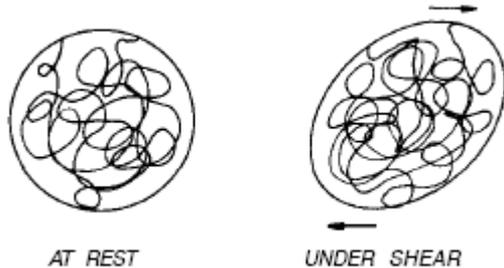
Il conserve sa déformation finale après arrêt de la contrainte.

Analogie : un amortisseur.



Observations de comportement viscoélastique

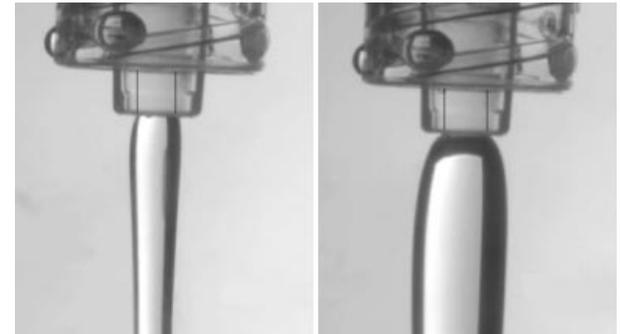
- Apparition de contraintes normales à l'écoulement



Comportement d'un polymère avant et après cisaillement : sous cisaillement, le polymère s'étire dans le sens de l'écoulement et exerce des forces de rappel d'intensité inégale dans le sens de l'écoulement et dans le sens perpendiculaire à l'écoulement.

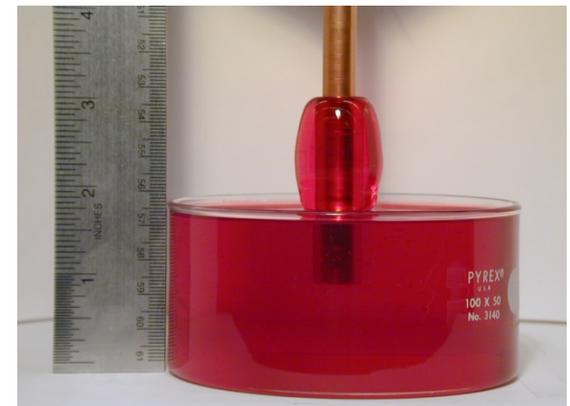
- Gonflement de jets

Le cisaillement augmente dans le tube de sortie d'un capillaire, et les polymères s'étirent davantage. Ils reprennent en partie leur forme sphérique initiale à la sortie du capillaire, engendrant un gonflement du jet de sortie, en l'absence de paroi pour les confiner.



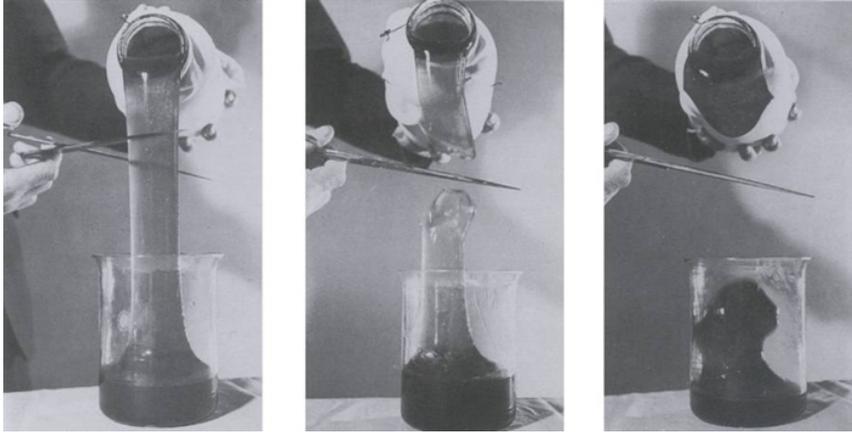
- Effet Weissenberg

Les polymères proches de l'axe en rotation sont davantage étirés dans le sens de l'écoulement (donc suivant les lignes de courant circulaires et concentriques à l'axe de rotation). L'application d'une contrainte normale est nécessaire pour maintenir l'étirement des chaînes : à la surface libre du matériau, cette contrainte est absente et les polymères remontent l'axe de rotation.

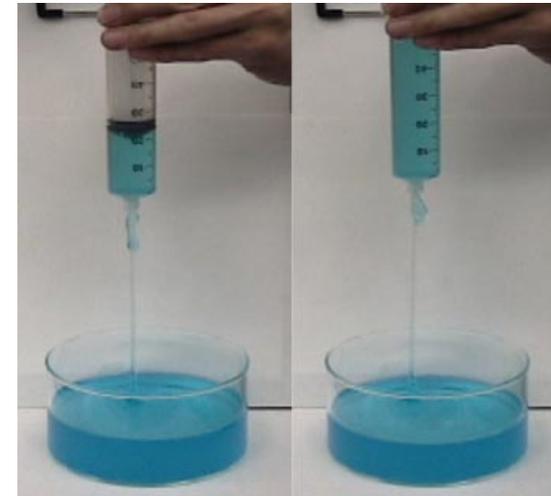


- Sollicitation élongationnelle :

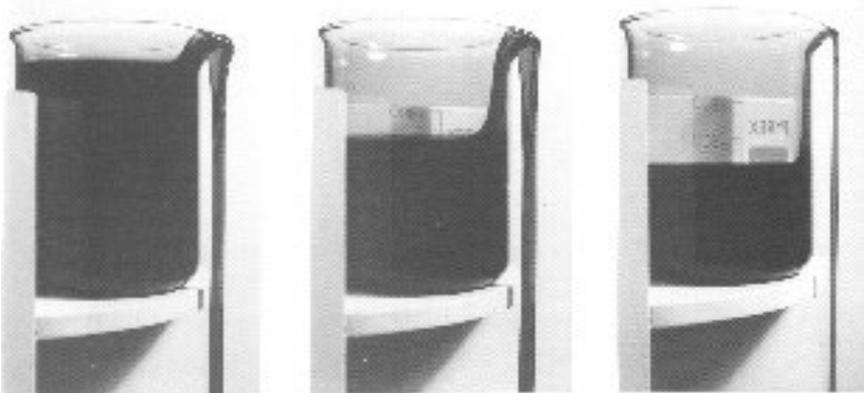
Un matériau polymère peut sembler liquide en cisaillement, mais solide en élongation. En effet, les chaînes de polymères glissent les unes par rapport aux autres en cisaillement, alors qu'une élongation implique également un allongement des chaînes dans le sens de l'élongation, qui peut nécessiter des efforts plus importants que le glissement.



Rétractation élastique



Siphon sans tube

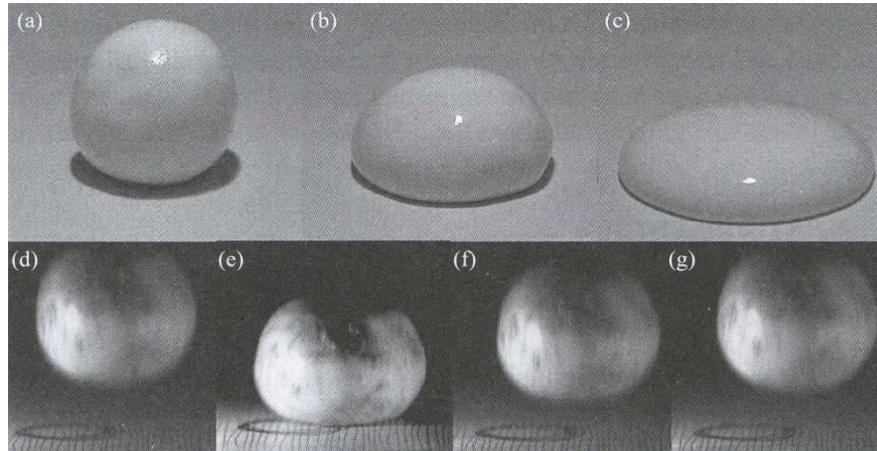


Bécher auto-vidant

- Comportement liquide ou solide dépendant du temps de sollicitation

Exemple typique : le Silly Putty

Il s'agit d'une pâte de silicone particulière qui rebondit élastiquement lorsqu'il est projeté sur le sol, mais qui s'étalent comme un liquide quand on le laisse posé suffisamment longtemps sur un plan.



Le comportement du matériau dépend du temps de sollicitation :

— Lors d'un impact, la structure interne du matériau n'a pas le temps de se réarranger pour s'adapter, et le matériau réagit comme un solide élastique.

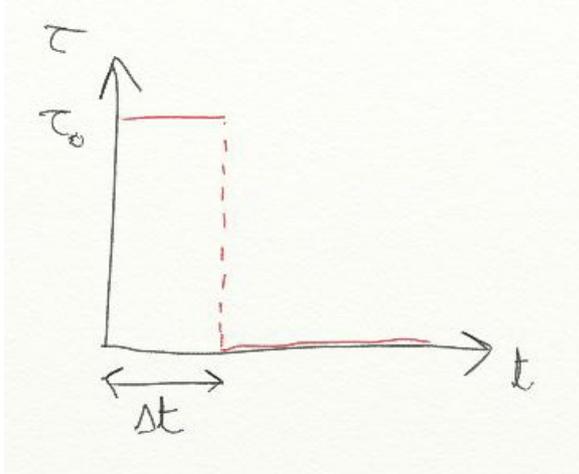
— Dans le cas de l'application d'une contrainte sur un temps long, la structure interne du matériau a le temps de se réarranger et réagit comme un liquide.

Nombre de Deborah : $De = \frac{\text{temps de relaxation}}{\text{temps de sollicitation}}$

$De \ll 1$: comportement liquide

$De \gg 1$: comportement solide

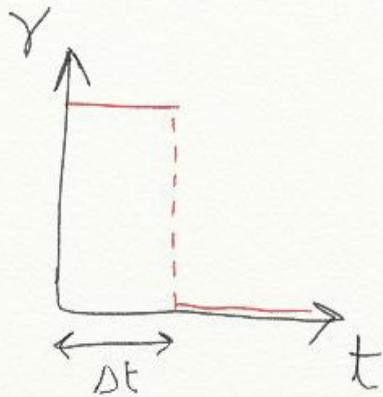
Test de fluage (creep test)



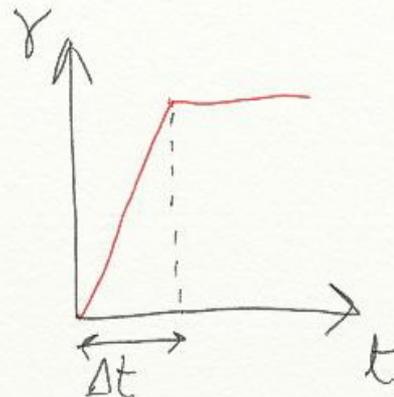
$$J = f(t) = \frac{\gamma(t)}{\tau} = \frac{1}{G}$$

J : complaisance (*compliance*)

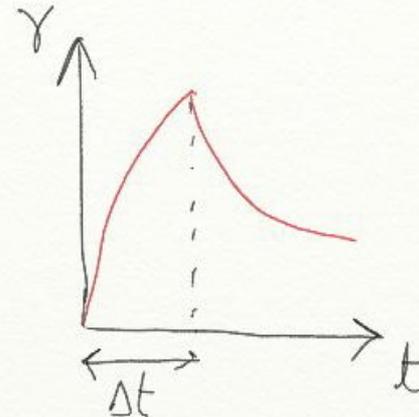
$f(t)$: fonction de fluage



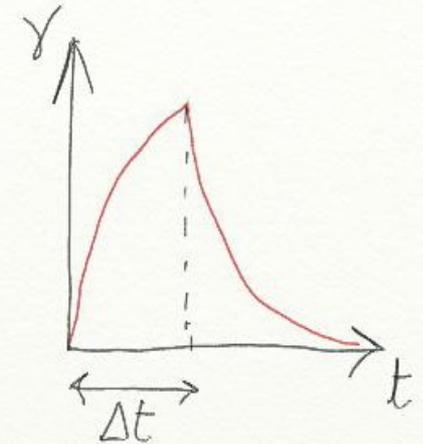
solide élastique



liquide visqueux

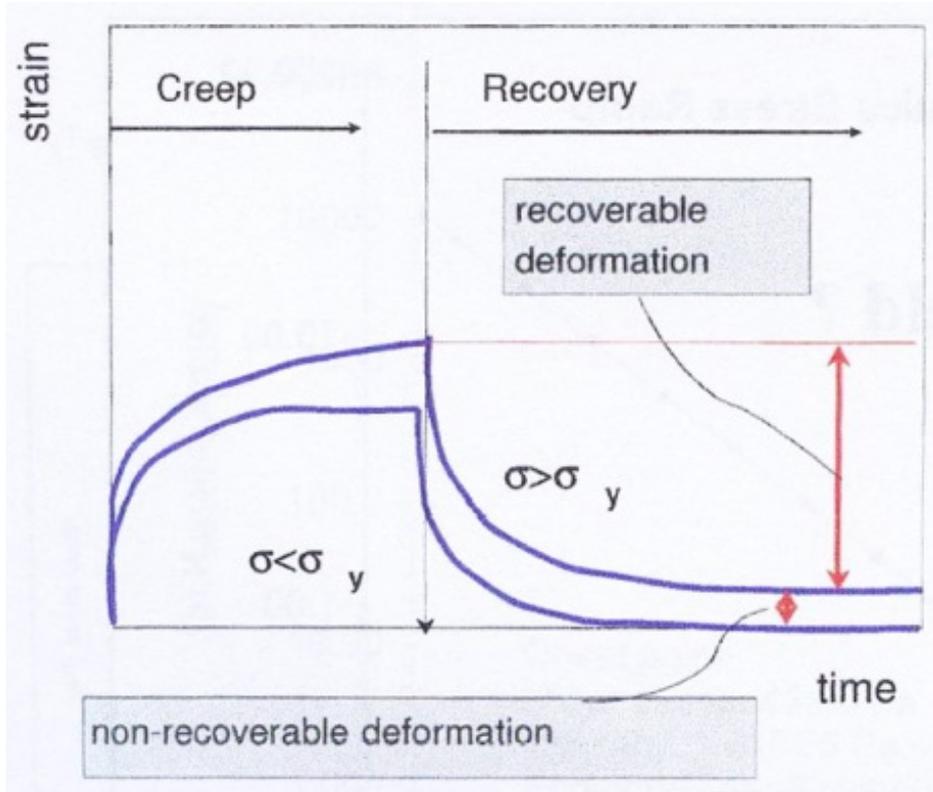


liquide VE



solide VE

Test de fluage (creep test) pour la détermination d'un seuil d'écoulement



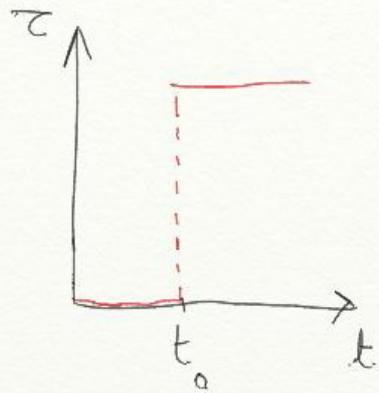
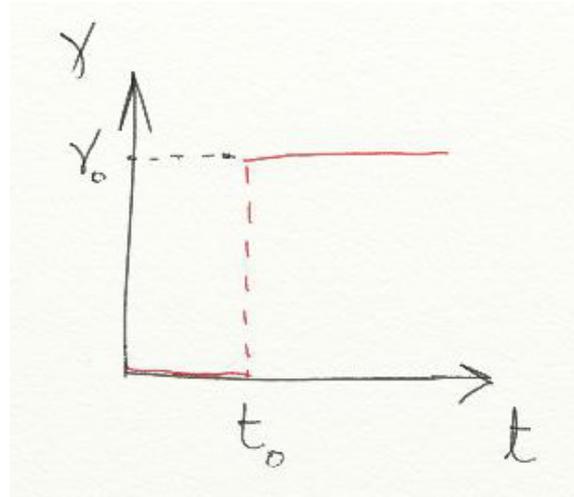
On effectue des essais de fluage successifs (série de paliers de contrainte de plus en plus élevé).

Si le matériau est solide, la recouvrance est totale. Lorsque le matériau est liquide, la recouvrance est partielle.

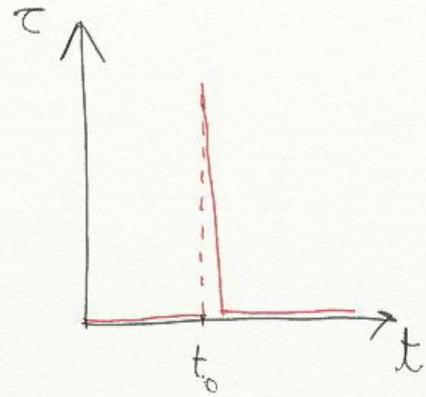
La première contrainte pour laquelle la recouvrance est partielle est la contrainte seuil.

Cette méthode peut être très longue (attente d'un état d'équilibre) !

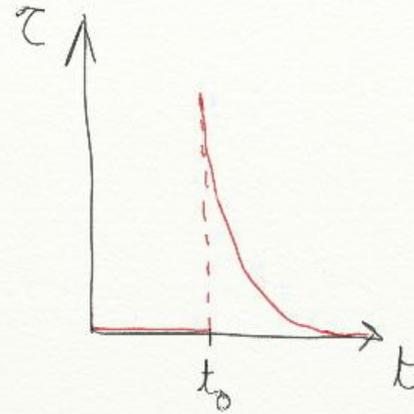
Test de relaxation (stress relaxation test)



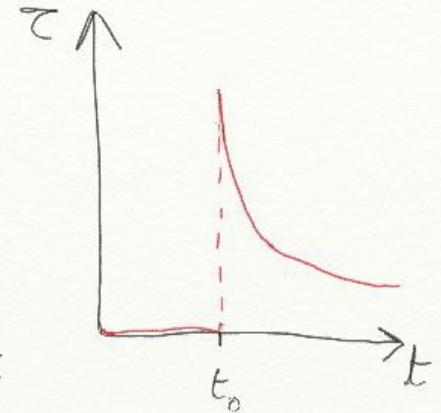
solide élastique



liquide visqueux



liquide VE

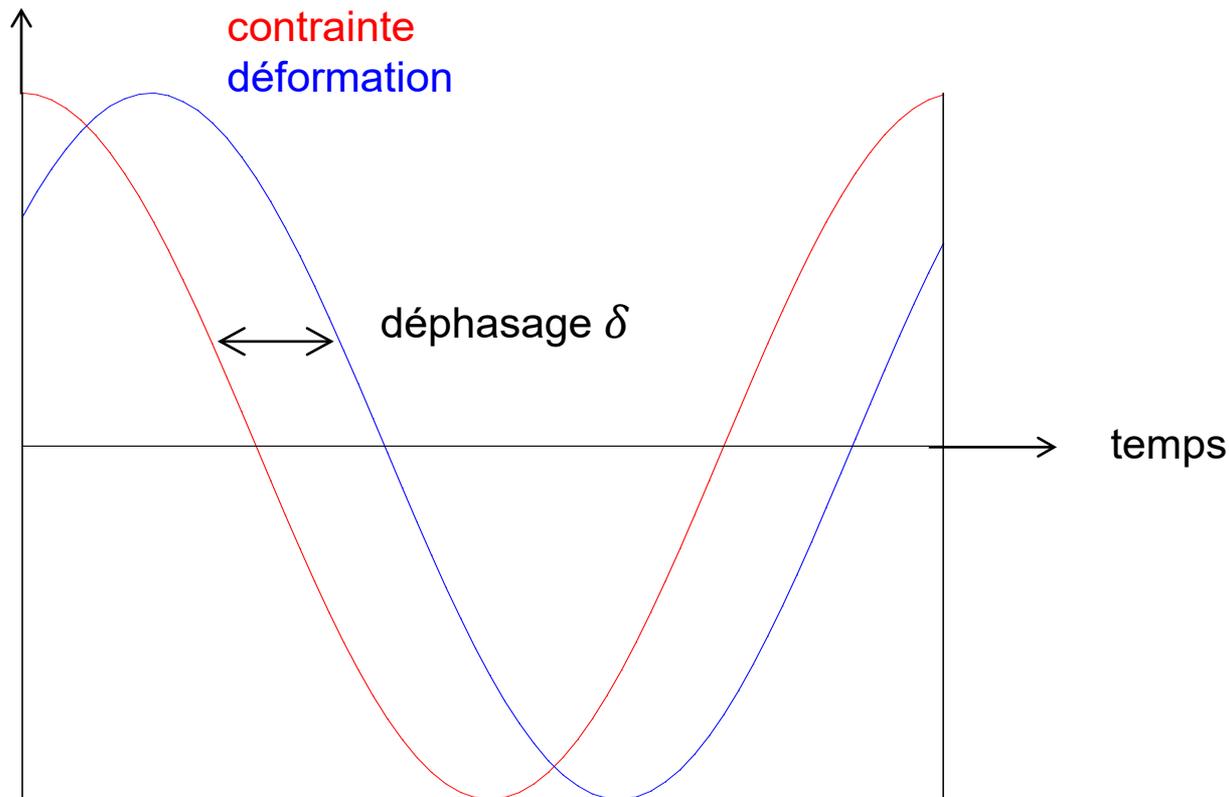


solide VE

Viscoélasticité linéaire d'un matériau :

Analyse de la structure au repos

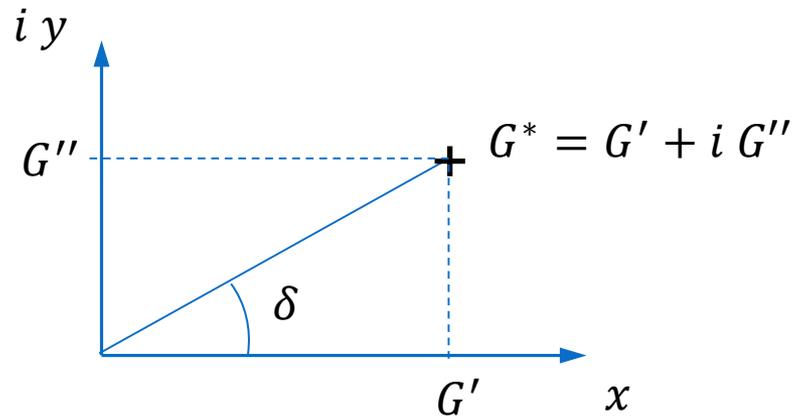
Il s'agit de cisailler le matériau de manière oscillatoire, autour d'un point de référence. L'analyse du décalage du temps de réponse entre la contrainte appliquée et la déformation du matériau permet d'en déduire si le matériau se comporte plutôt comme un solide ou plutôt comme un liquide.



Hooke's law with complex numbers (noted with *) :

$$i^2 = -1$$

$$\tau^* = G^* \gamma^* = [G' + i G''] \gamma^*$$



$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}$$

$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta$: storage or elastic modulus (units: Pa)

$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \delta$: loss or viscous modulus (units: Pa)

Elastic modulus G' : proportional to the energy stored and restored during a period.

Viscous modulus G'' : proportional to the energy lost by viscous friction during a period.

Viscoélasticité linéaire d'un matériau :

Analyse de la structure au repos

- G' : module de conservation ou module élastique (unité : Pa)
Grandeur proportionnelle à l'énergie stockée et restituée sur une période d'oscillation.
- G'' : module de perte ou module visqueux (unité : Pa)
Grandeur proportionnelle à l'énergie dissipée par frottement visqueux sur une période d'oscillation.

On peut aussi dire :

- *Module élastique G' : Grandeur proportionnelle à l'énergie stockée sur un quart de période.*
- *Module visqueux G'' : Grandeur proportionnelle à l'énergie dissipée par frottement visqueux sur un quart de période.*

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}$$

δ is the **phase angle** between shear stress and strain.

δ is a number between 0 and 90°.

If $\delta = 0^\circ$, purely elastic behavior

If $\delta = 90^\circ$, purely viscous behavior

If $0 < \delta < 45^\circ$, mostly elastic behavior

If $45^\circ < \delta < 90^\circ$, mostly viscous behavior

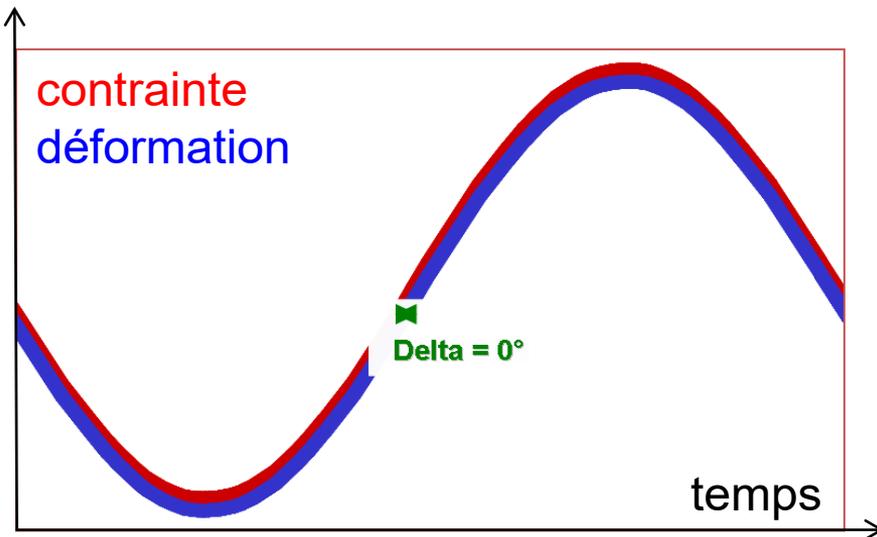
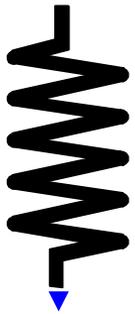
Comportements extrêmes classiques

Source : TA Instruments

Ressort
(Spring)

Réponse purement
élastique

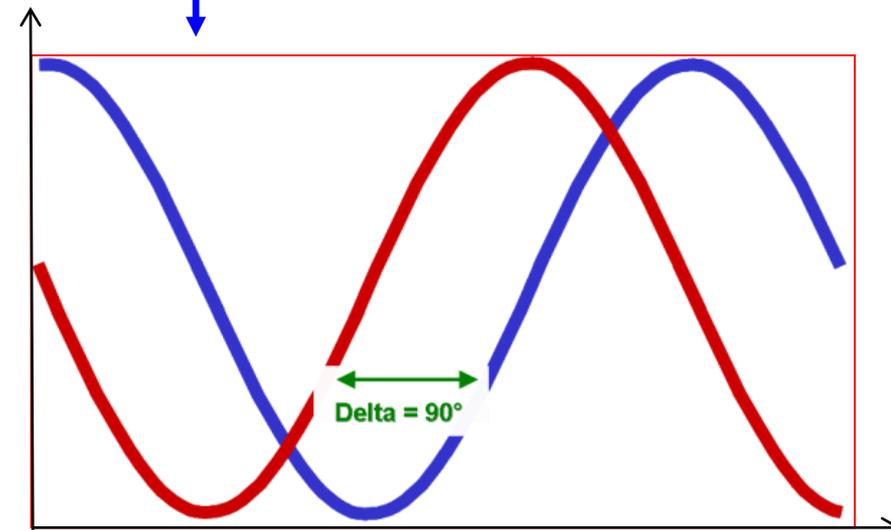
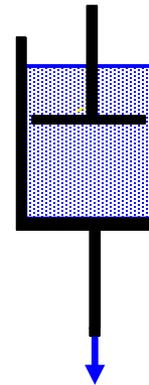
Loi de Hooke pour un
solide
 $\tau = G\gamma$



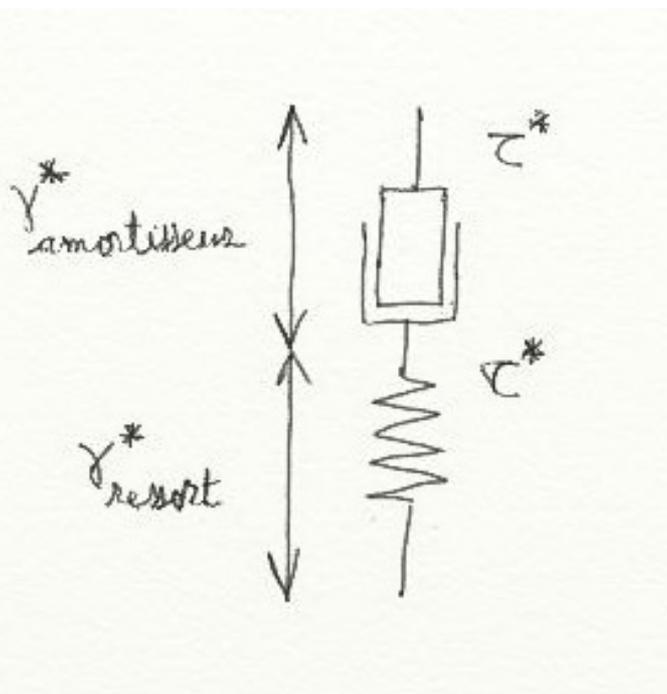
Amortisseur
(Dashpot)

Réponse purement
visqueuse

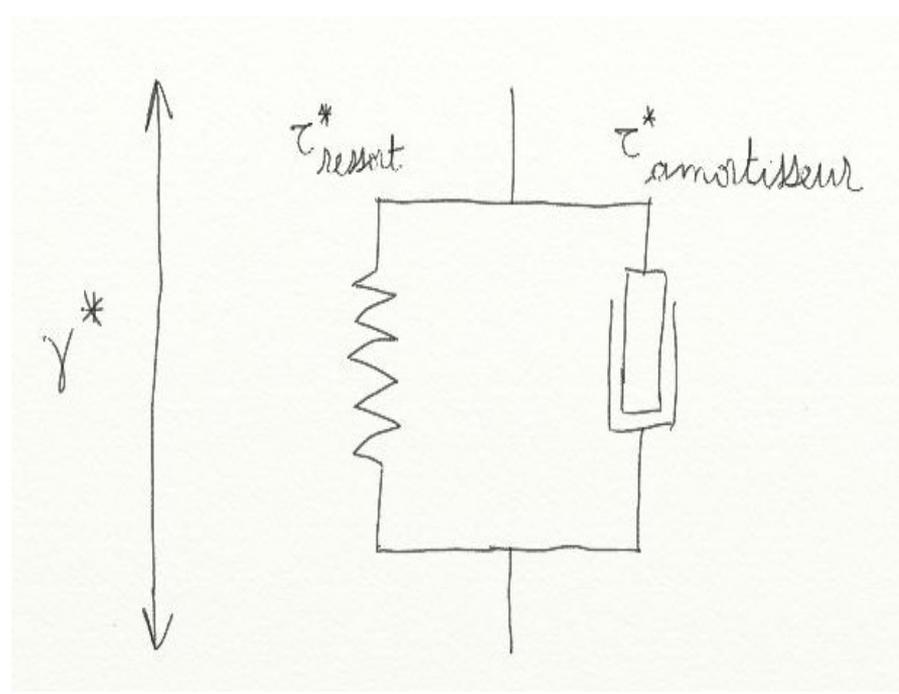
Liquide Newtonien
 $\tau = \eta\dot{\gamma}$

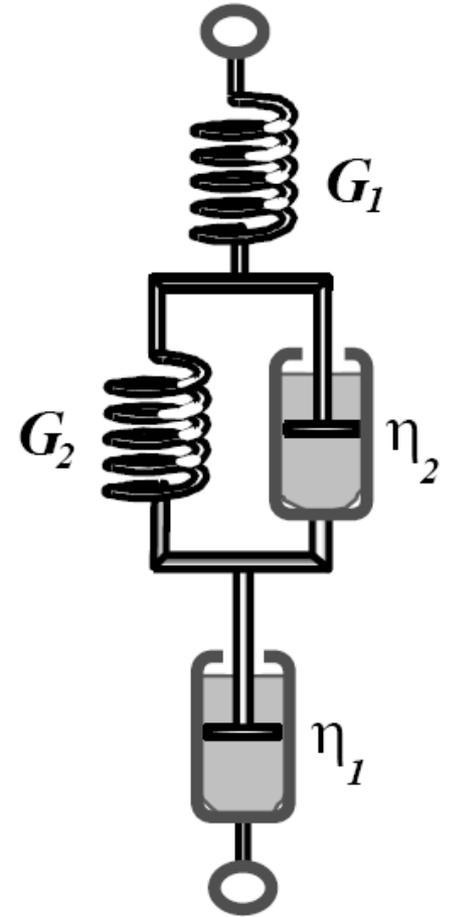
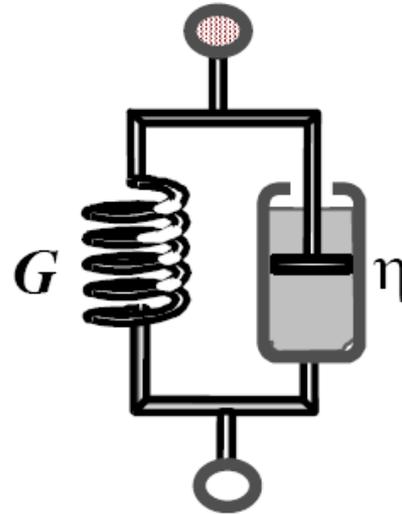
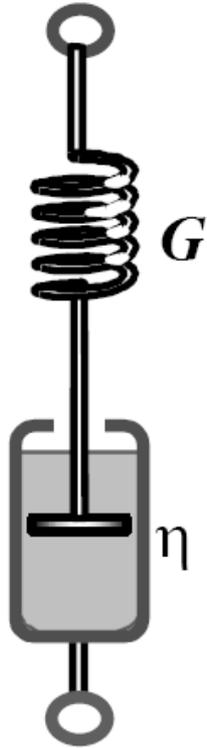


Modèle mécanique d'un liquide de Maxwell



Modèle mécanique d'un solide de Kelvin-Voigt



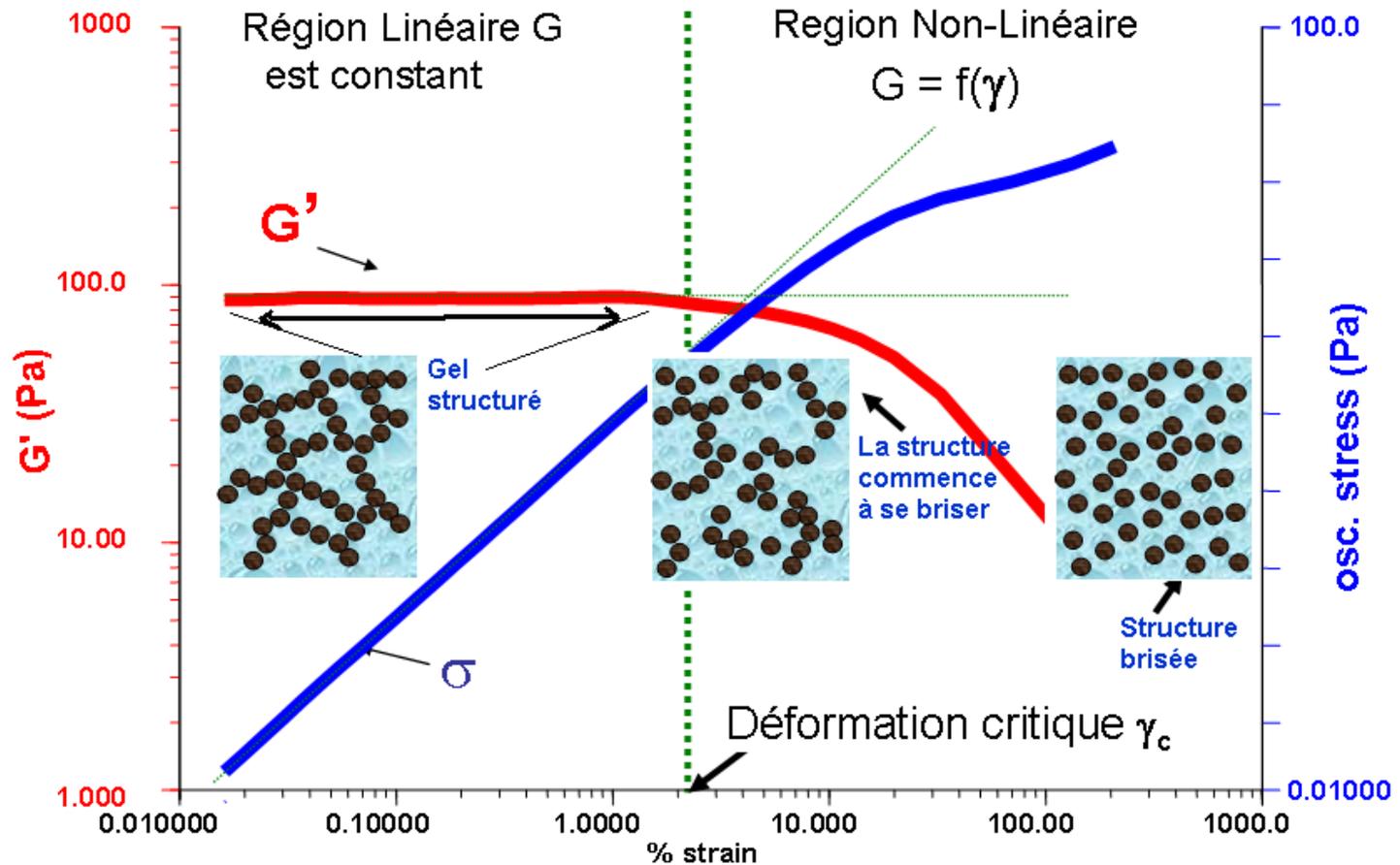
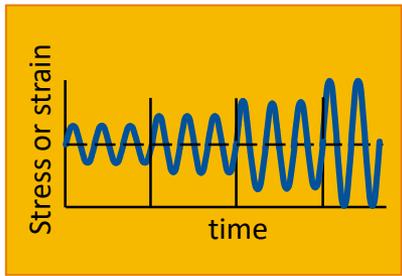


Maxwell + Kelvin-Voigt = Burgers

Détermination du régime linéaire

Balayage en contrainte ou en déformation (stress or strain sweep)

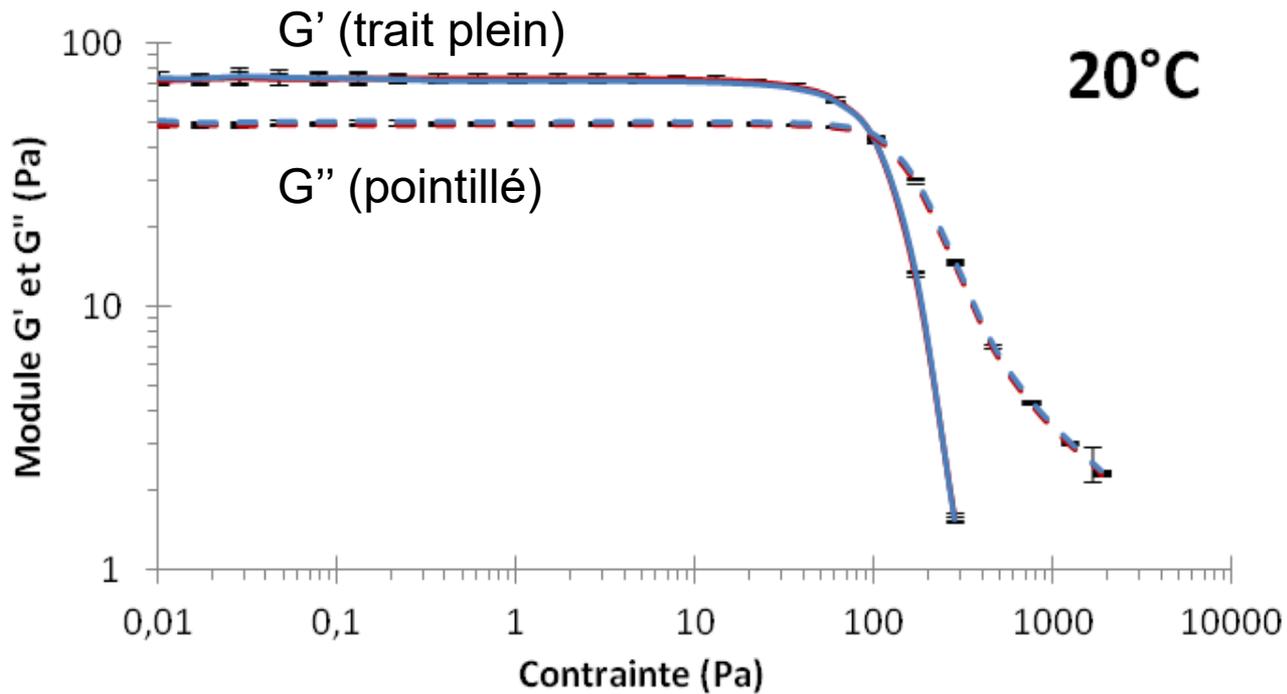
Le domaine linéaire correspond au domaine des déformations pour lequel le matériau ne subit pas de déstructuration irréversible (domaine des petites déformations). Dans ce domaine, les modules élastique et visqueux ne dépendent pas de l'amplitude de la sollicitation.



Détermination du régime linéaire

Balayage en contrainte ou en déformation (stress or strain sweep)

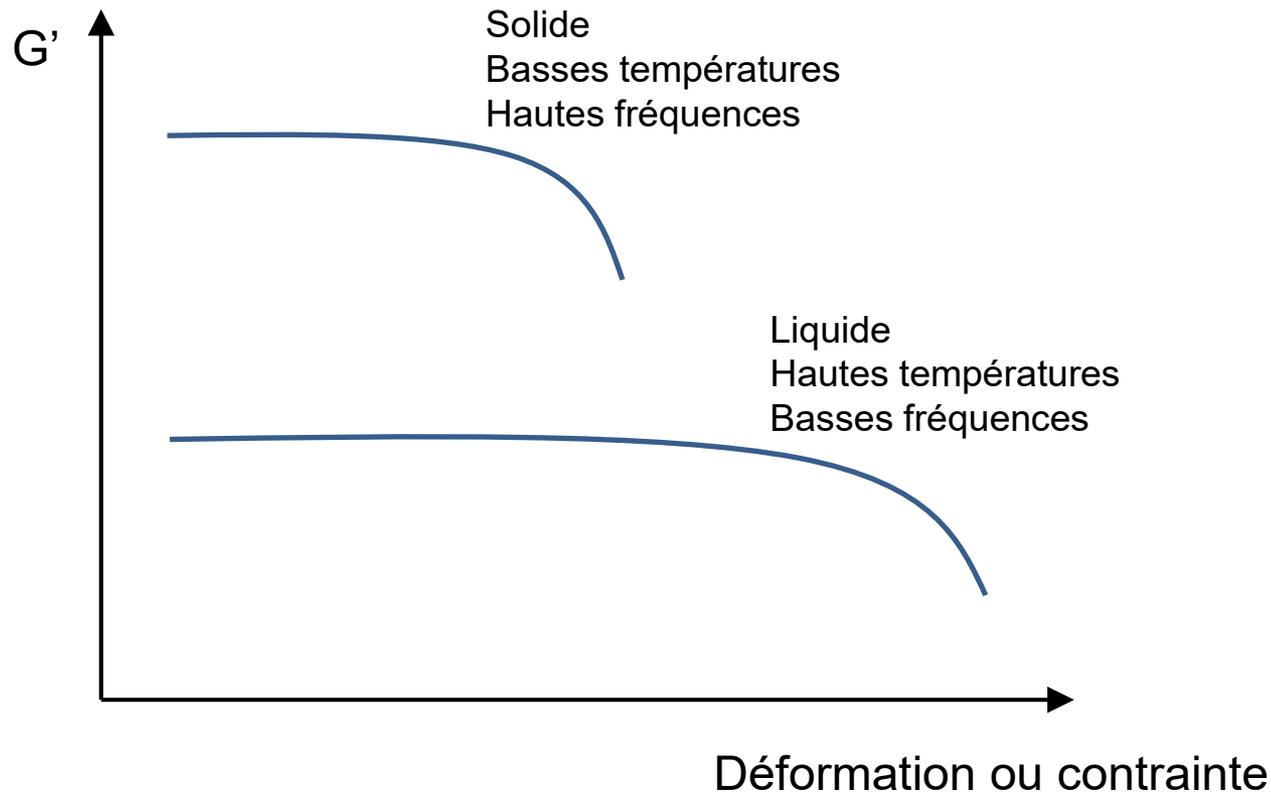
Gel pharmaceutique



Détermination du régime linéaire

Balayage en contrainte ou en déformation (stress or strain sweep)

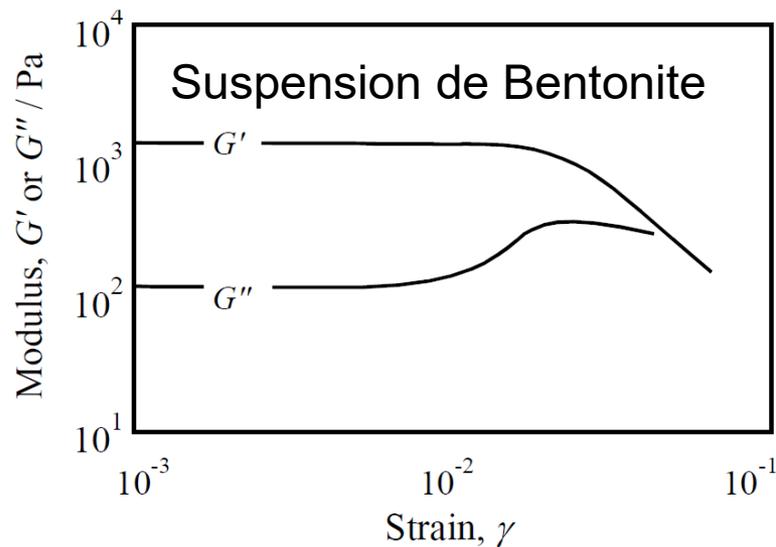
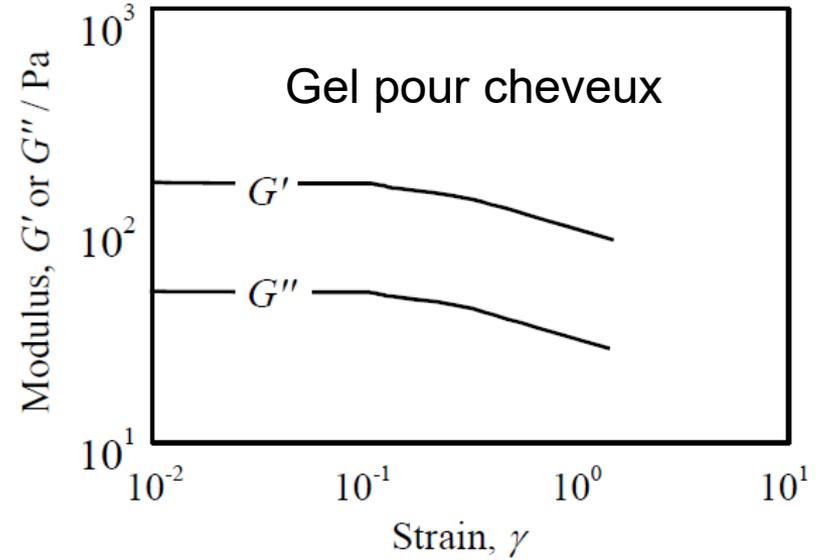
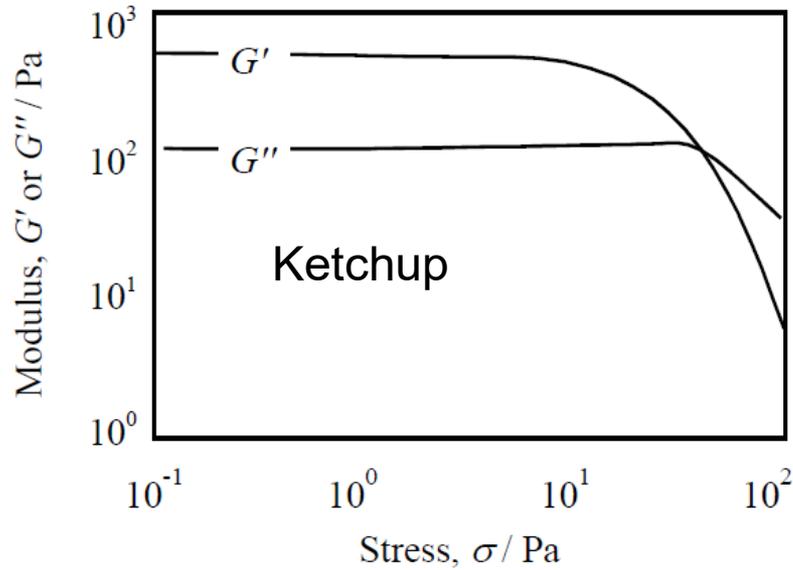
Variation du domaine linéaire suivant la consistance, la température et la fréquence



→ intérêt à chercher le domaine linéaire à haute fréquence

Détermination du régime linéaire

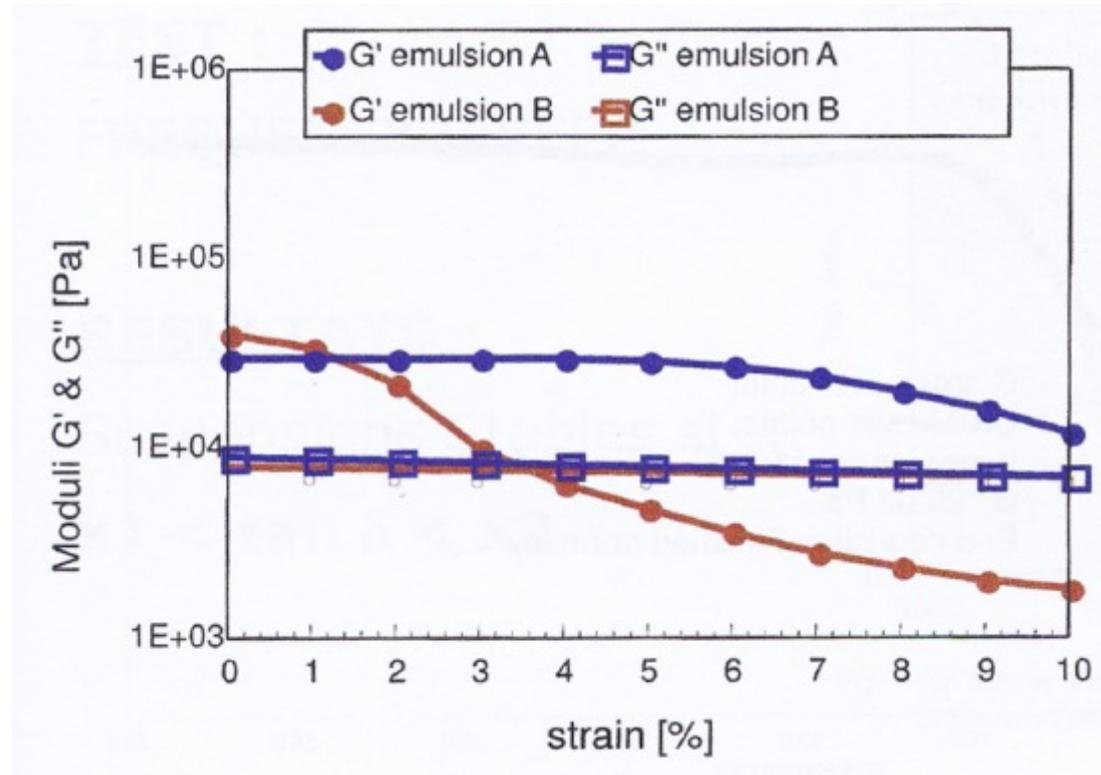
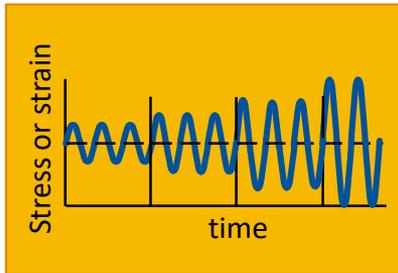
Balayage en contrainte ou en déformation (stress or strain sweep)



Détermination du régime linéaire

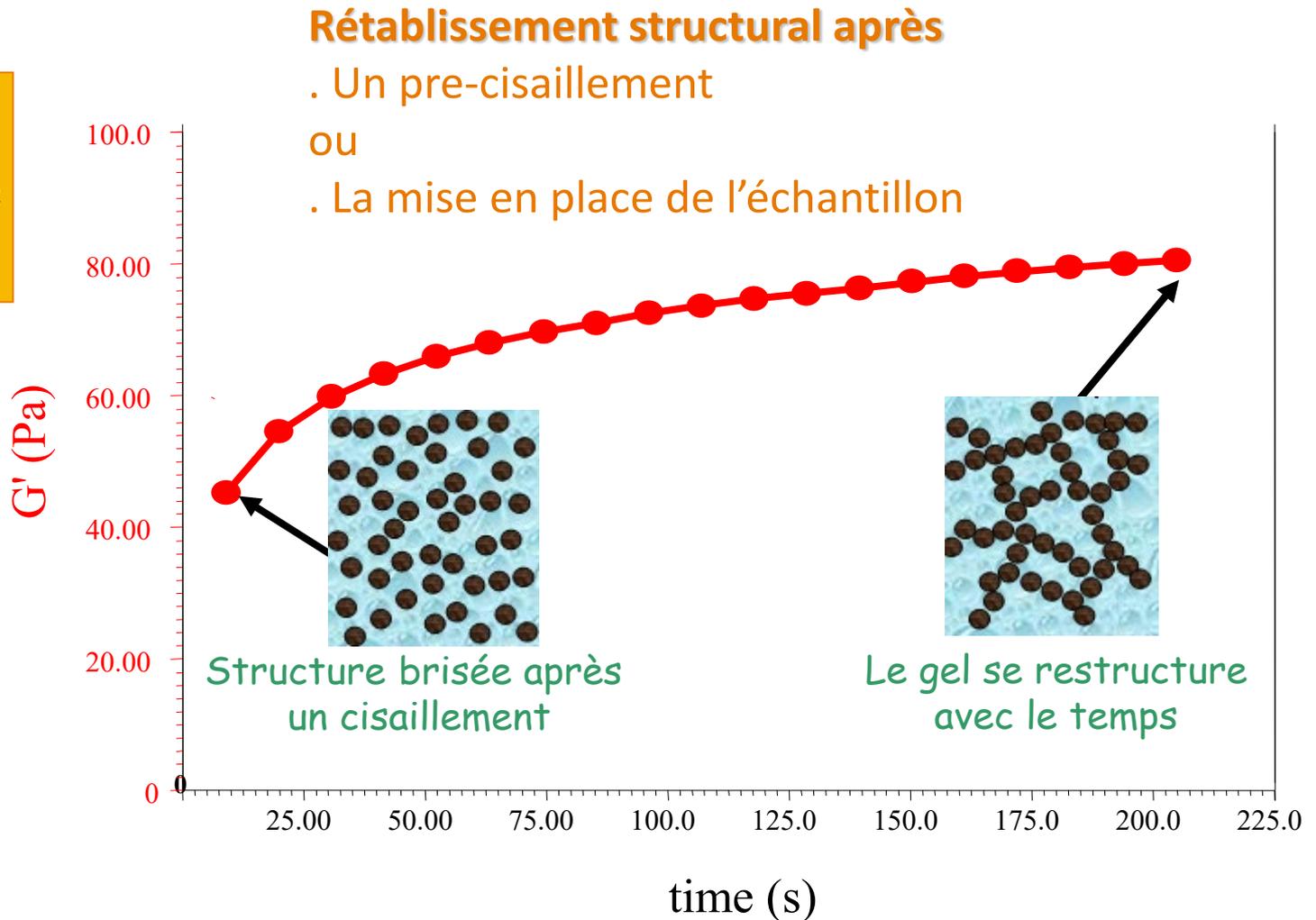
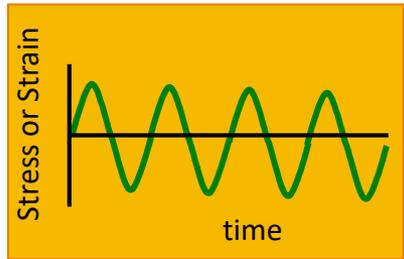
Balayage en contrainte ou en déformation (stress or strain sweep)

Critère de stabilité : Pas de crémage (formation d'1 phase dispersée sur le dessus)



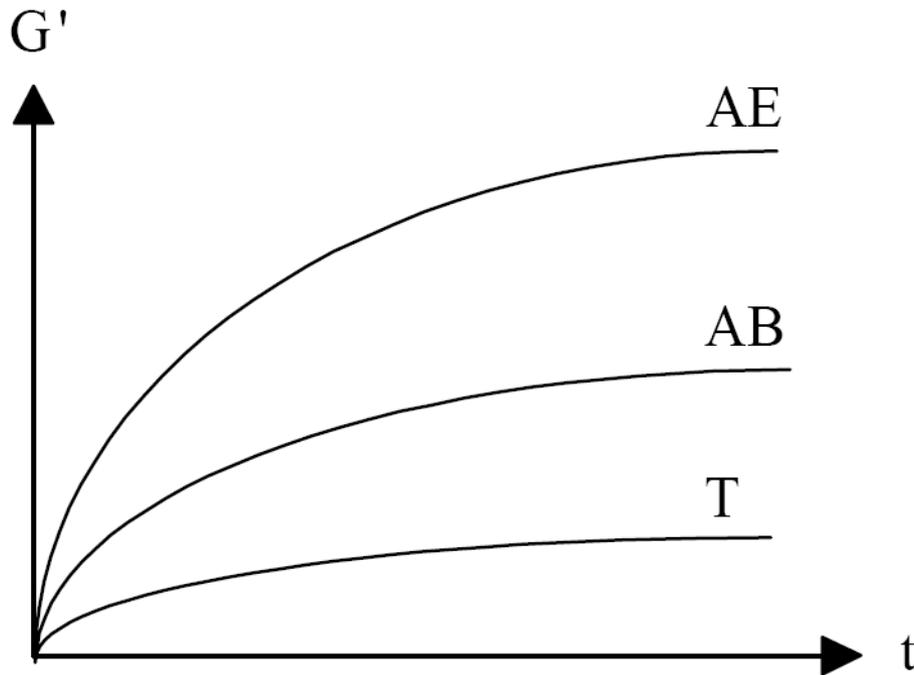
Bien que G' soit plus haut pour l'échantillon B aux faibles déformations, l'échantillon A présente une meilleure stabilité. En effet il est plus résistant aux fortes déformations.

Balayage en temps (time sweep)



Balayage en temps (time sweep)

Reprise de thixotropie d'un rouge à lèvres en fonction du temps pour différents solvants après fort cisaillement



AB : acétate de butyle

AE : acétate d'éthyle

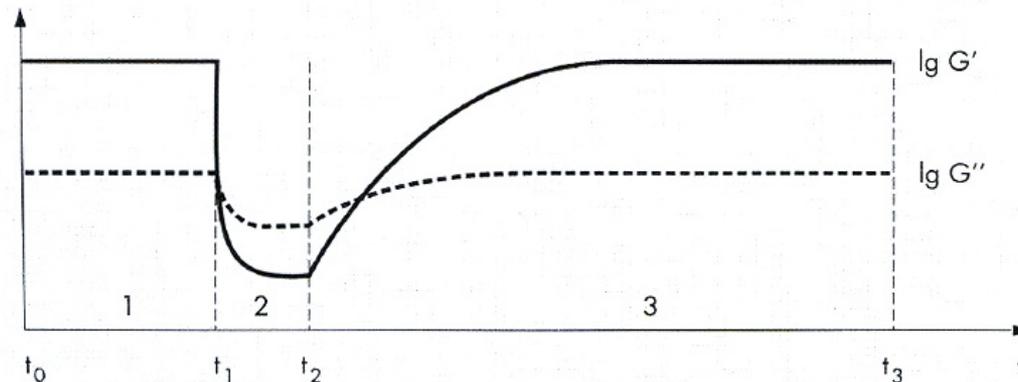
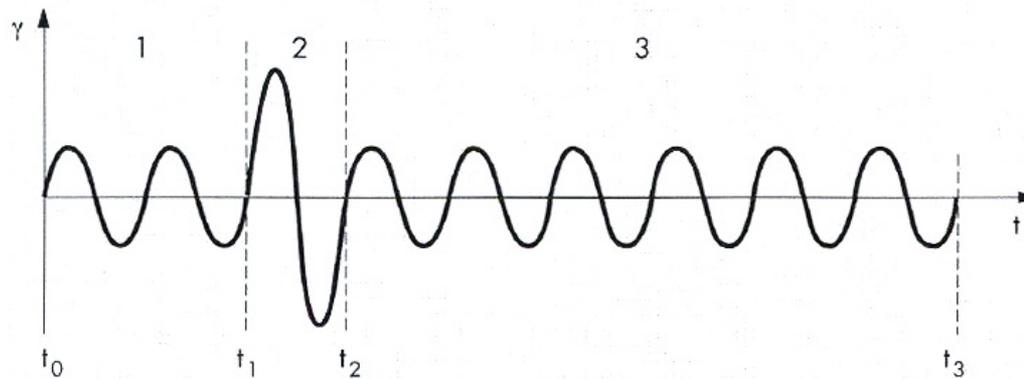
T : mélange AB / toluène (40/60)

Balayage en temps (time sweep)

Autre mesure de la thixotropie :

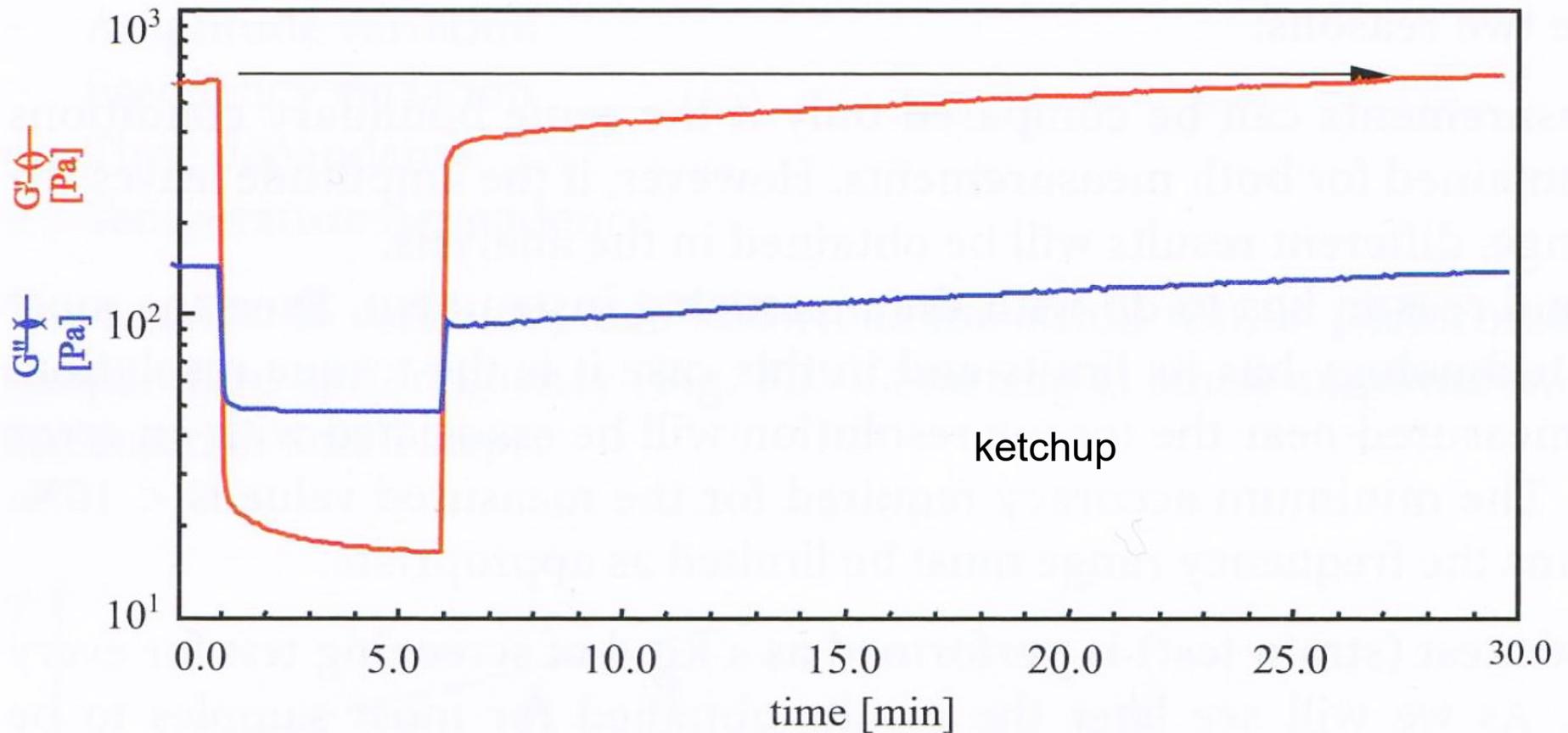
- 1) Oscillation dans le régime linéaire
- 2) Oscillation hors du régime linéaire ou rotation à grande vitesse (déstructuration du matériau)
- 3) Oscillation dans le régime linéaire

On mesure alors la restructuration pendant l'étape 3 (temps nécessaire pour obtenir le même G' qu'avant la déstructuration).



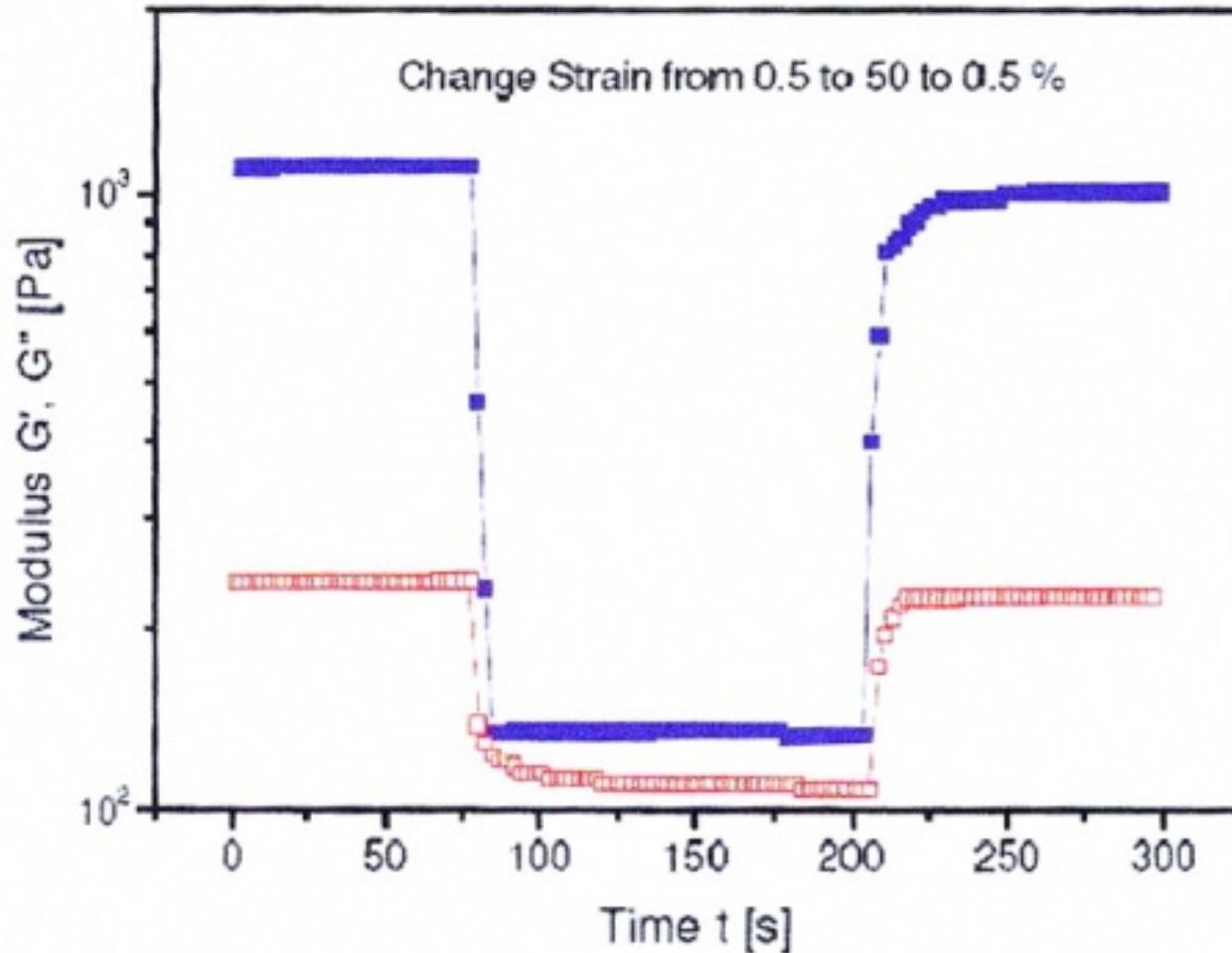
Balayage en temps (time sweep)

Mesure de la reprise de thixotropie (restructuration)

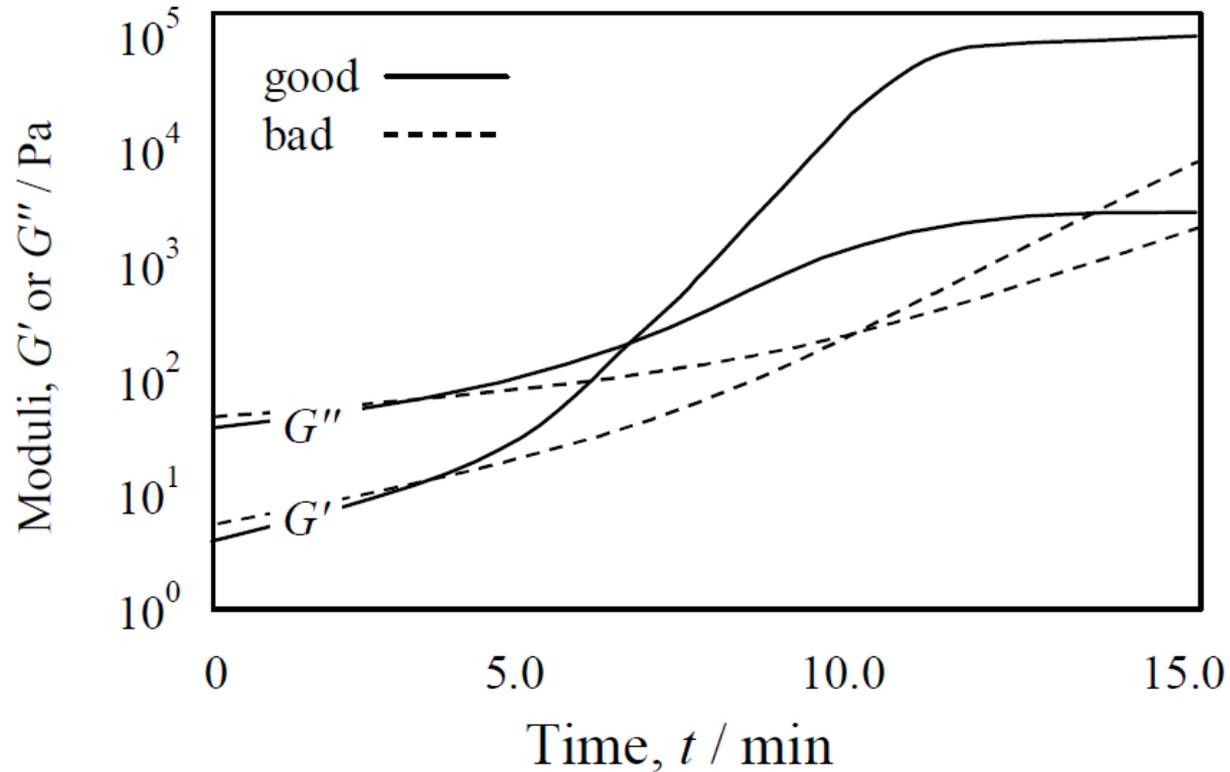


Balayage en temps (time sweep)

Mesure de la reprise de thixotropie (restructuration) d'une lotion



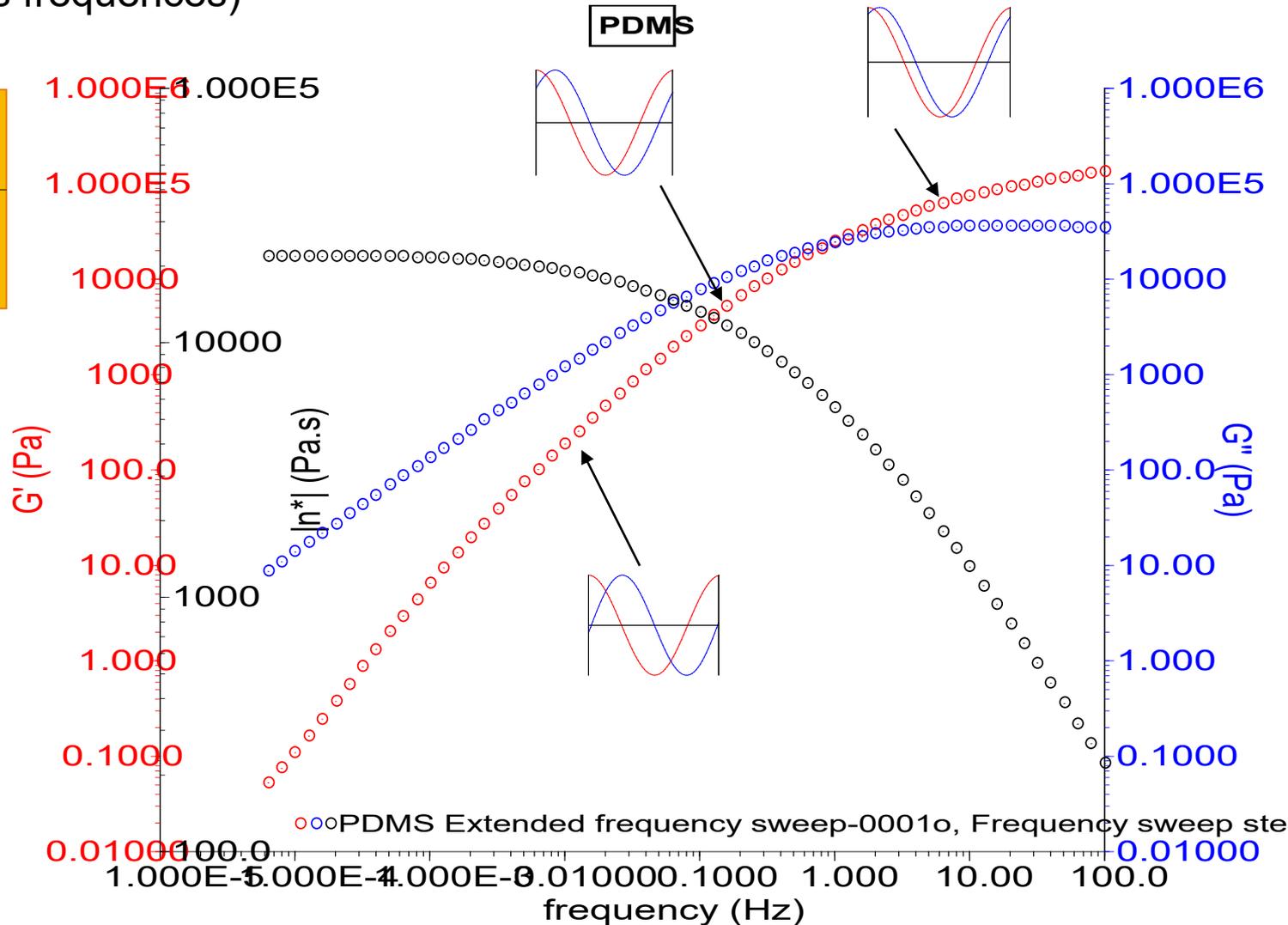
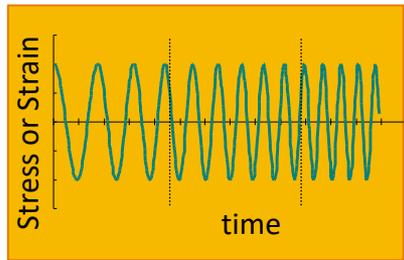
Balayage en temps (time sweep)



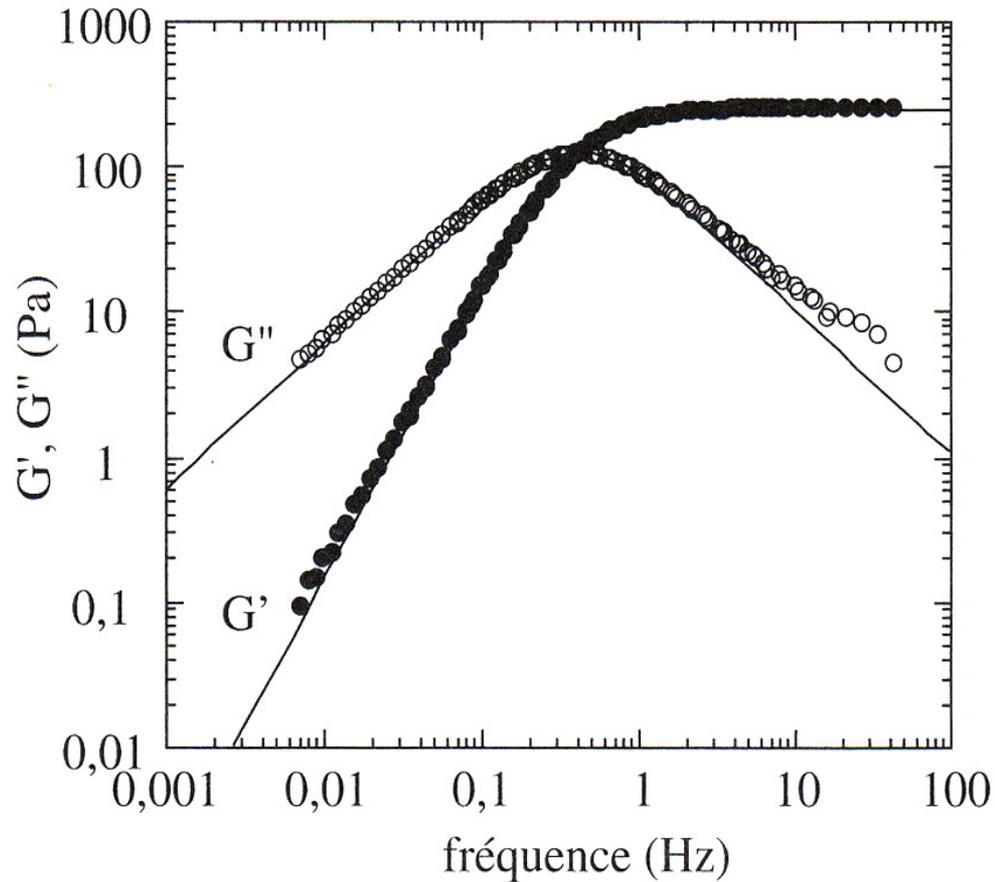
Oscillatory parameters during the curing of two orthodontic silicone gels at 2 Hz.

Balayage en fréquence (frequency sweep)

Comportement du matériau pour des sollicitations brèves (hautes fréquences) ou longues (basses fréquences)



Balayage en fréquence (frequency sweep)

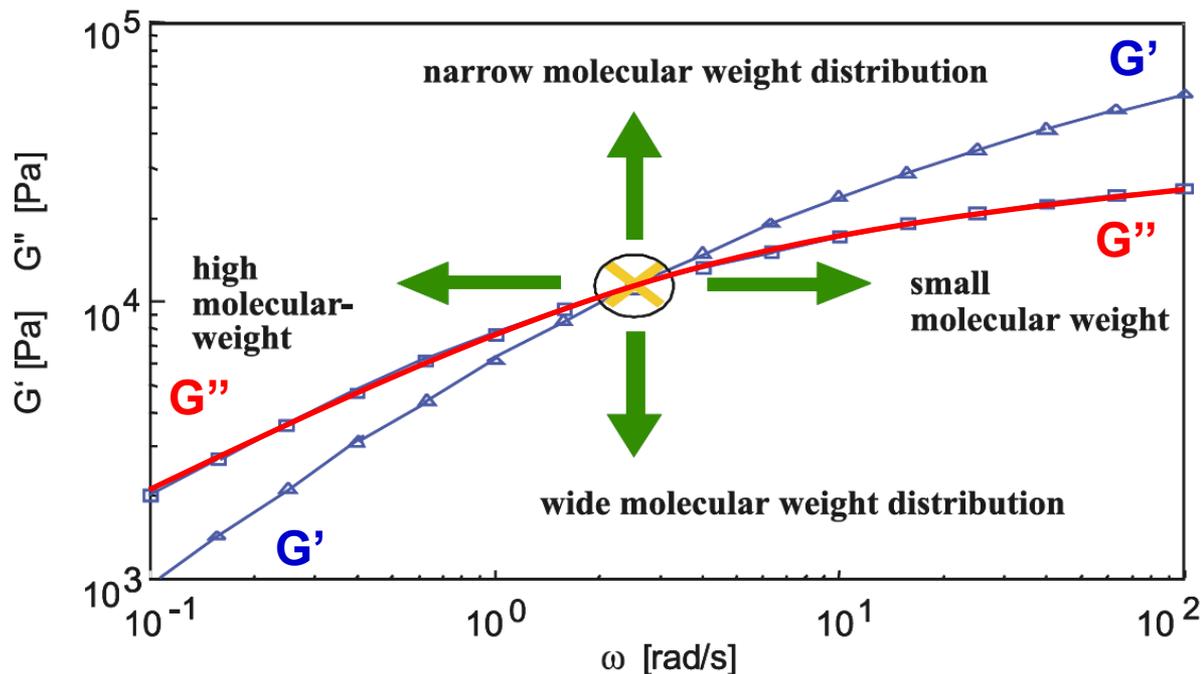


Solution de micelles géantes neutres à 25°C (Guyon, Hulin, Petit, 2012)

La ligne continue correspond à un ajustement par le modèle de Maxwell.

Balayage en fréquence (frequency sweep)

Dynamic mechanical molecular weight dependency for polymers

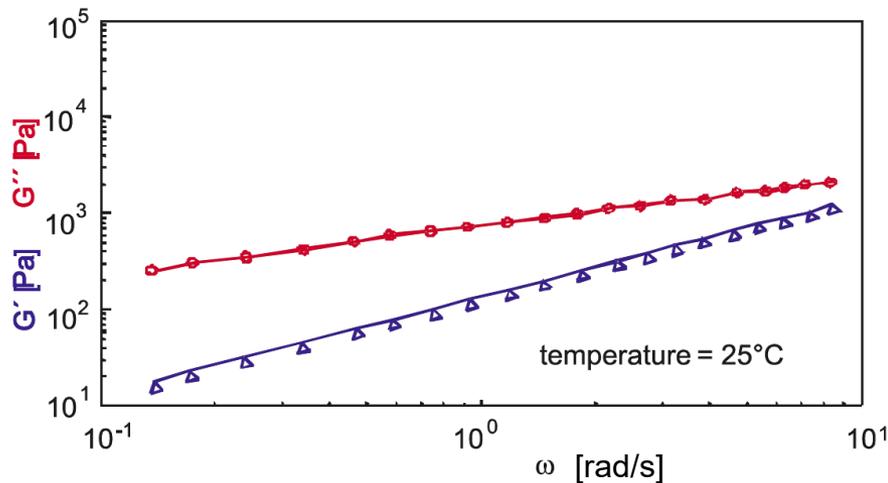


Brummer, 2006

The molecular weight dependency is a function of the frequency of dynamic crossover ($G' = G''$). With increasing molecular weight the frequency of dynamic crossover is shifted to lower frequencies.

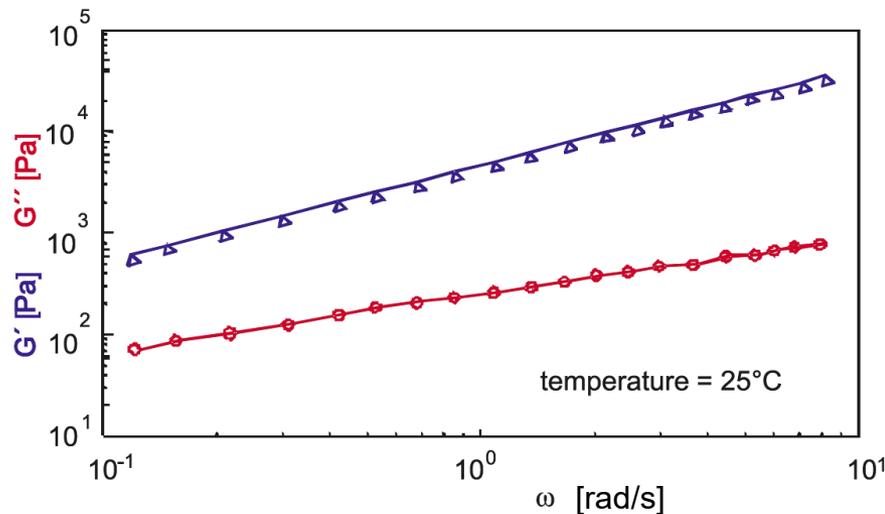
The molecular weight distribution depends on the absolute value of dynamic crossover. The narrower the molecular weight distribution (decreasing dispersity), the higher is the absolute value of crossover.

Balayage en fréquence (frequency sweep)



Uncrosslinked polymer solution

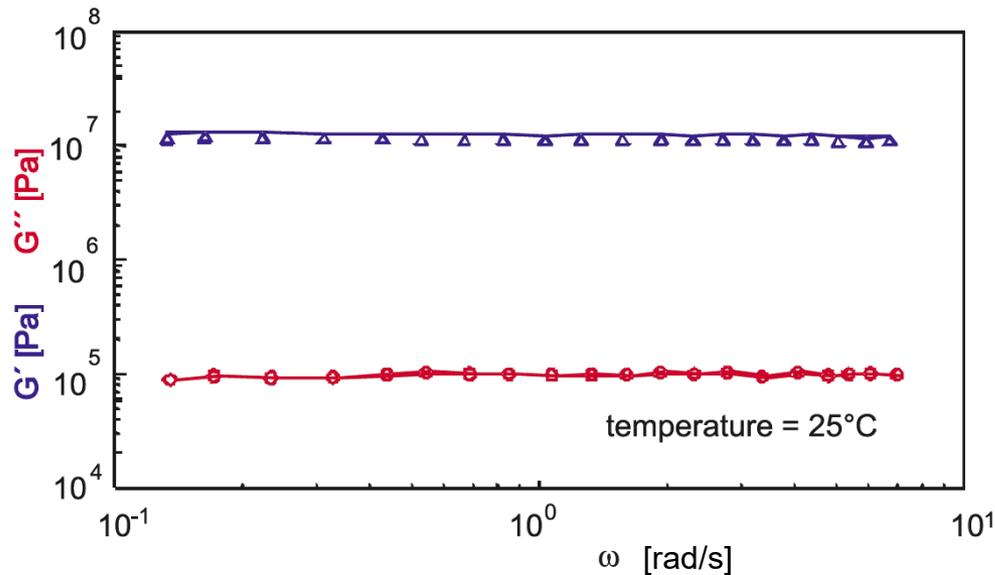
For an uncrosslinked polymer solution, the viscous part is larger than the elastic part over the entire frequency range. Therefore, $G'' \gg G'$ because, as the term polymer solution already implies, it is mainly a liquid (a small portion of a polymer was placed in a solvent).



Partially crosslinked polymer solution

In the case of a partially crosslinked polymer, the storage modulus G' is larger than the loss modulus G'' in the frequency range measured, and the slope of the storage modulus curve G' is greater than that of the loss modulus G'' .

Balayage en fréquence (frequency sweep)



Brummer, 2006

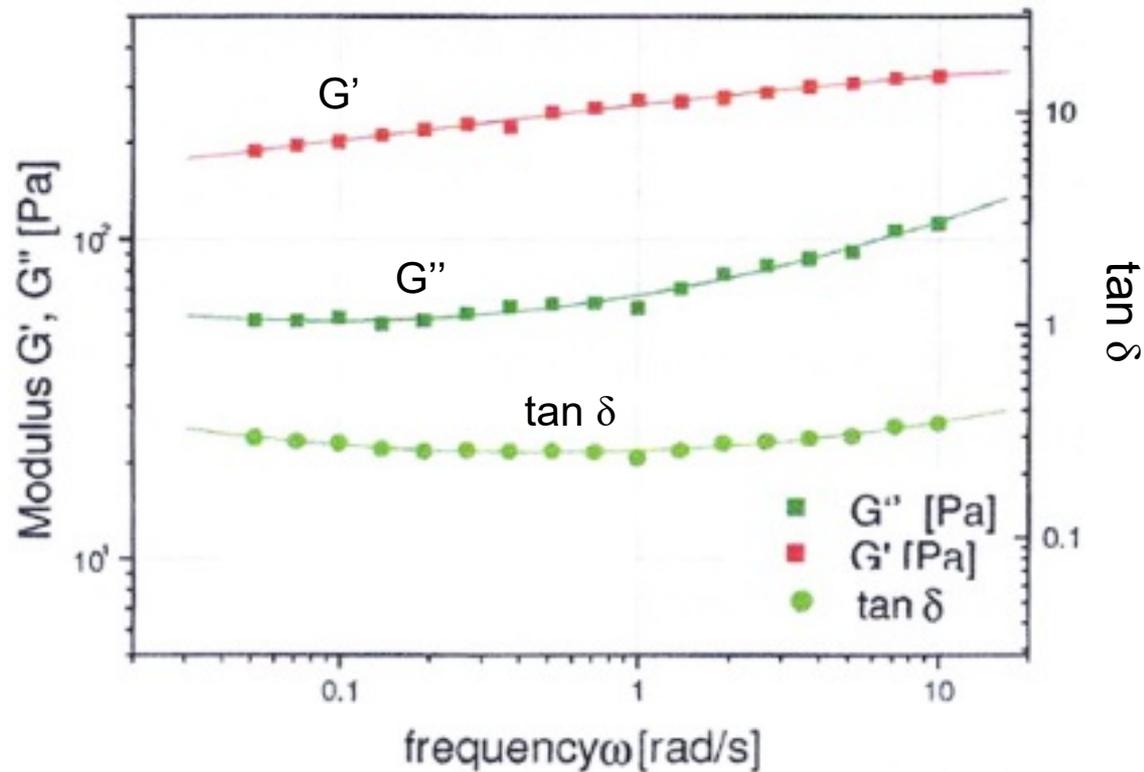
Fully crosslinked polymer solution

In the case of a fully crosslinked polymer, the moduli are very large and the curves for the storage and loss moduli run nearly parallel, with a difference of more than one power of ten between the absolute values. This is a solid.

Balayage en fréquence (frequency sweep)

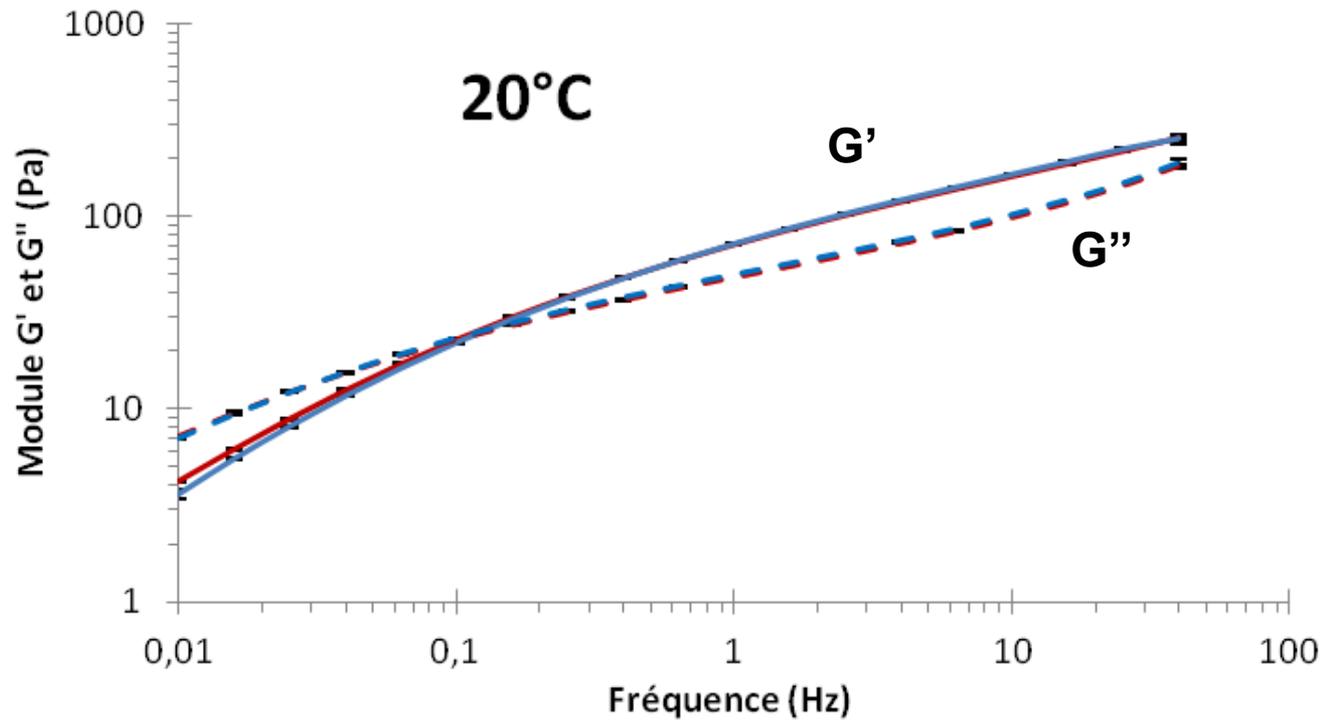
Etude de la stabilité d'une lotion cosmétique

Balayage en fréquence pour connaître la structure de la lotion aux temps de sollicitation longs et courts



- $G' > G''$ (comportement solide) quelle que soit la fréquence
- Lotion stable si G' et G'' varient peu avec la fréquence

Balayage en fréquence (frequency sweep)



Gel pharmaceutique

Balayage en fréquence (frequency sweep)

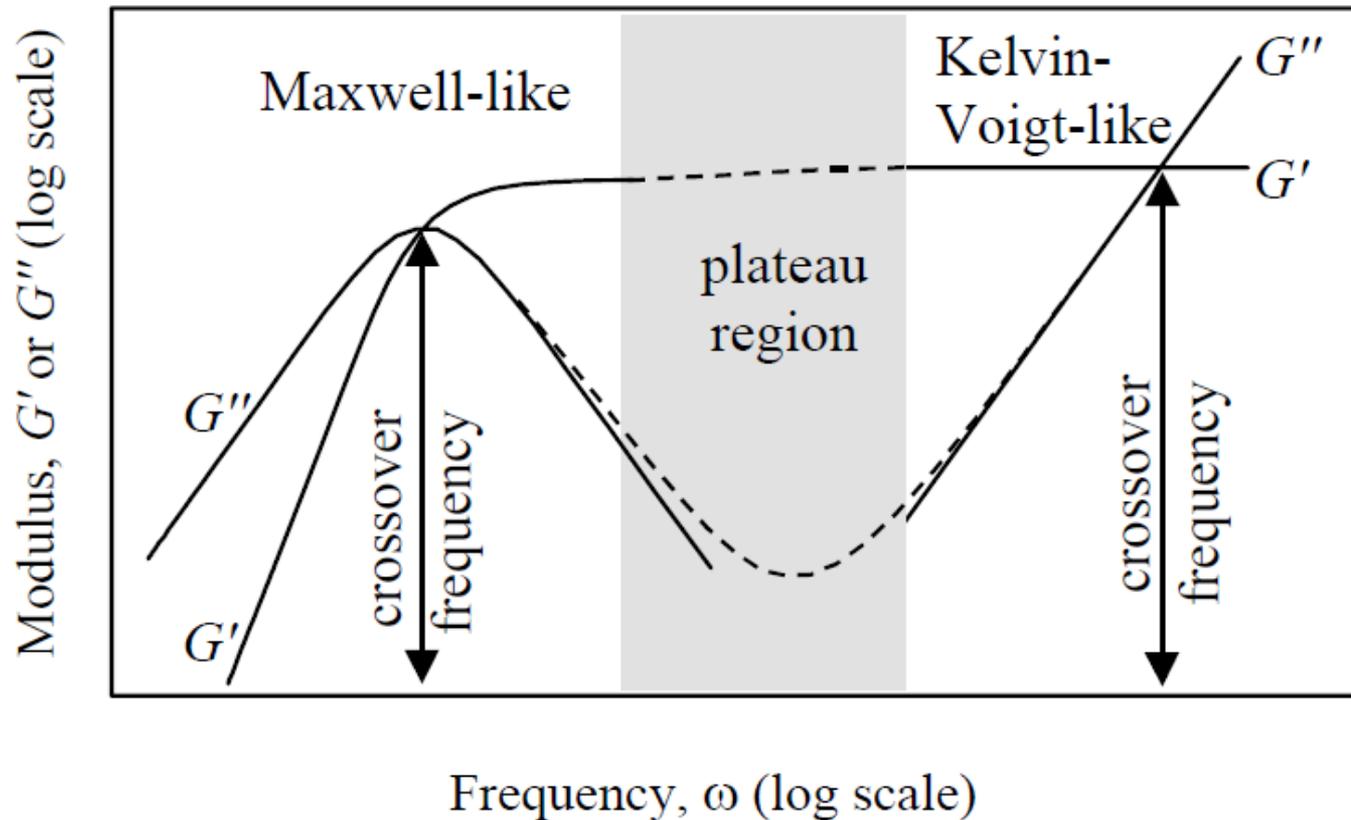
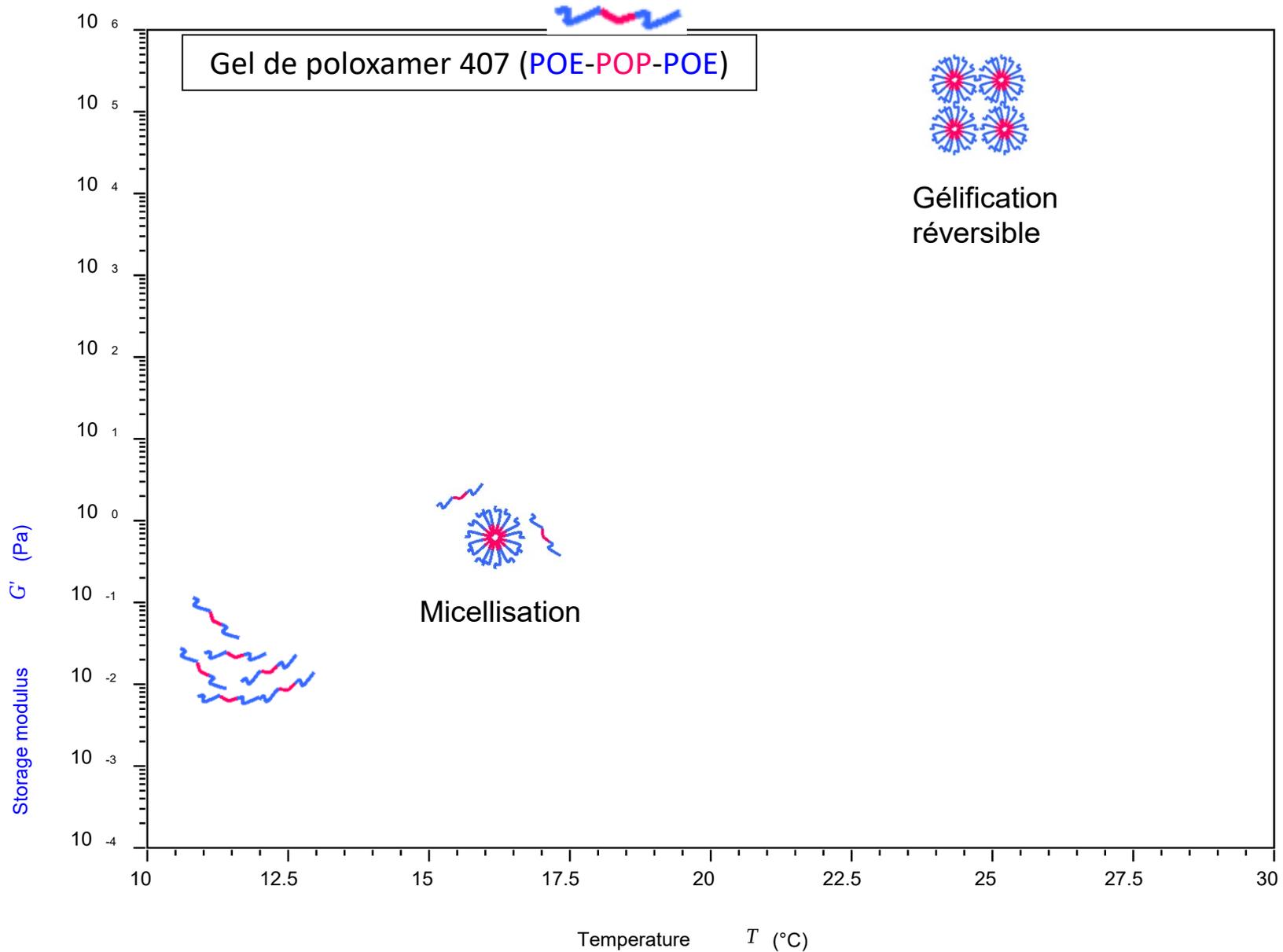
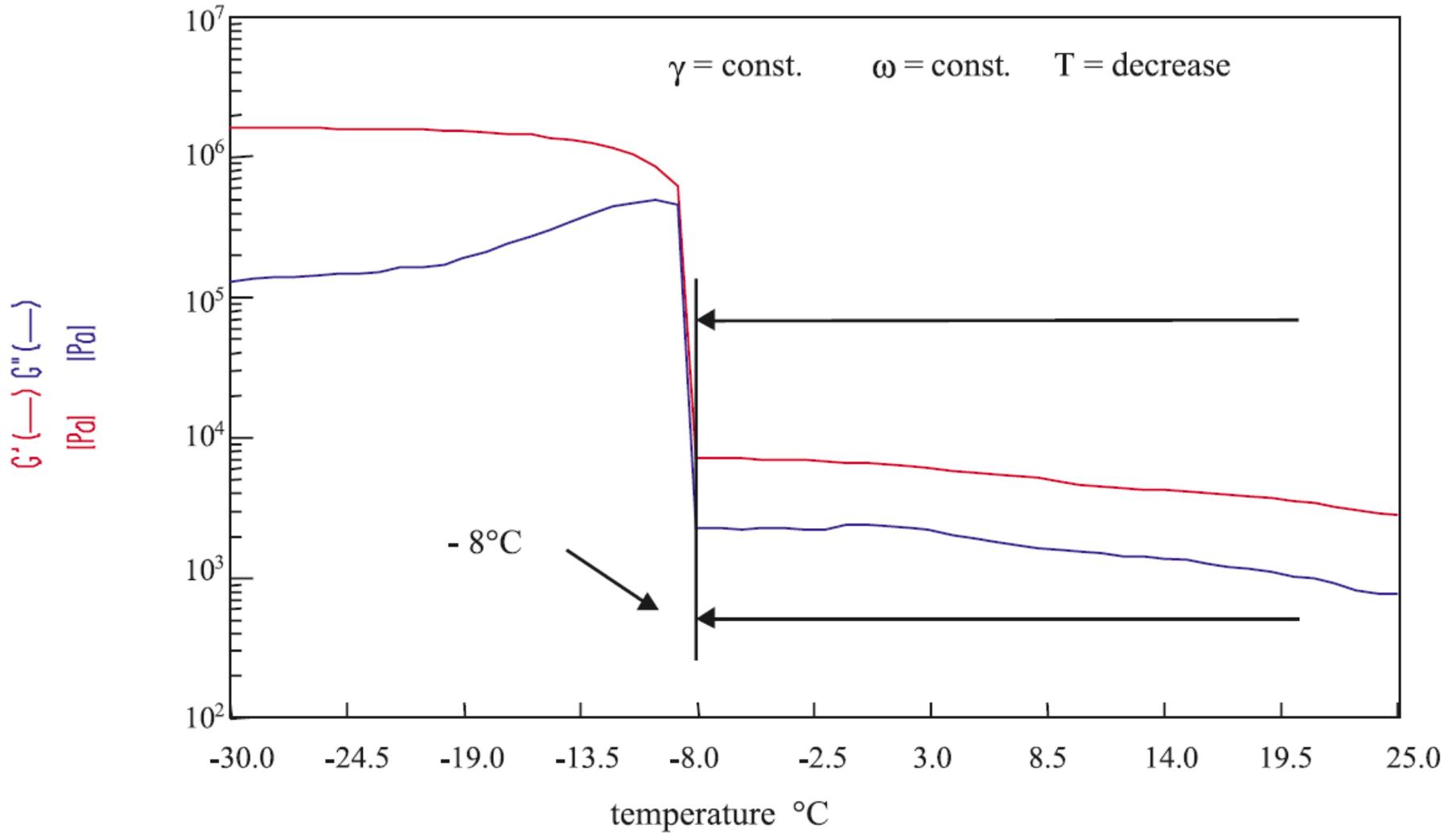


Figure 13: Low and high frequency oscillatory behaviour shown as Maxwellian and Voigt-like behaviour.

Balayage en température (temperature sweep)

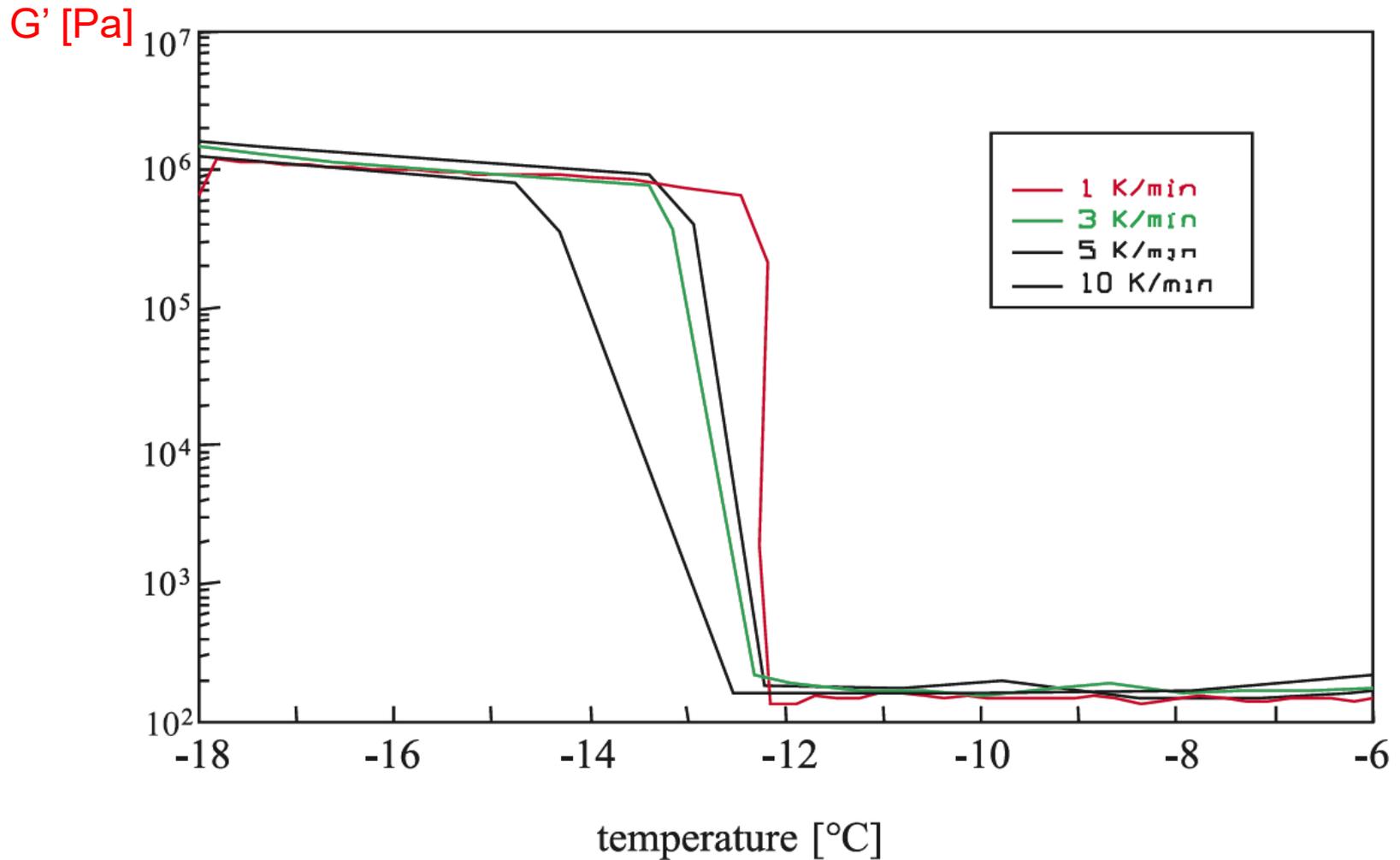


Balayage en température (temperature sweep)



Refroidissement d'une émulsion O/W

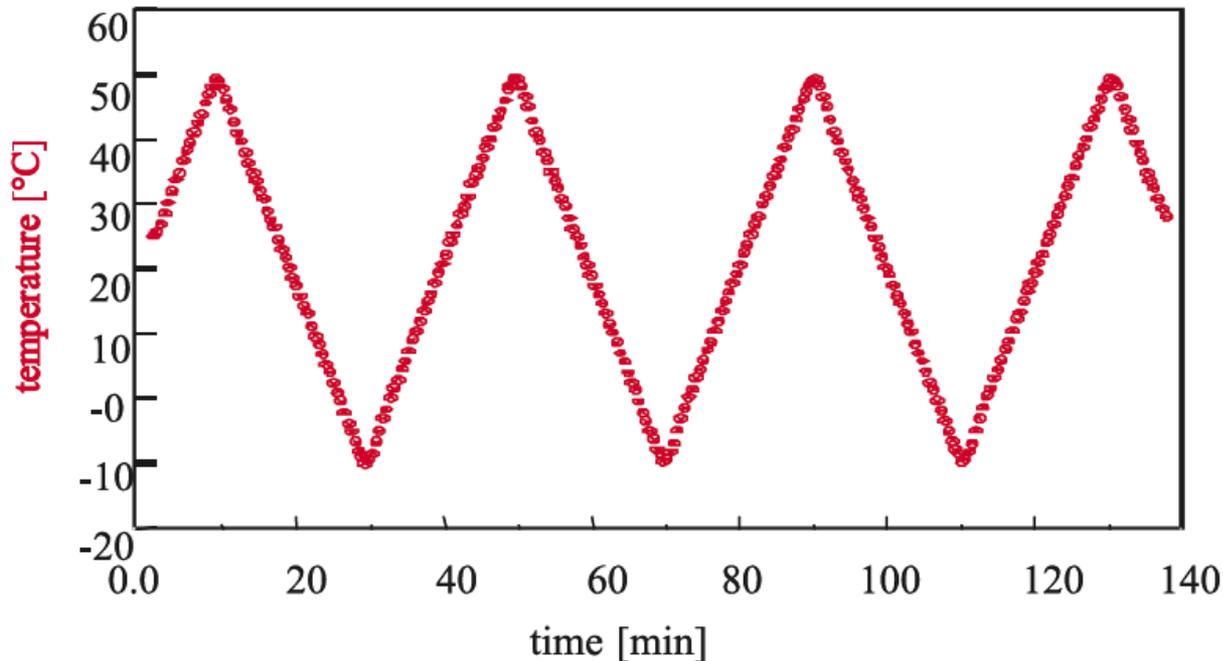
Balayage en température (temperature sweep)



La température de congélation mesurée dépend de la vitesse du balayage en température !

Stabilité d'une émulsion avec variation de la température

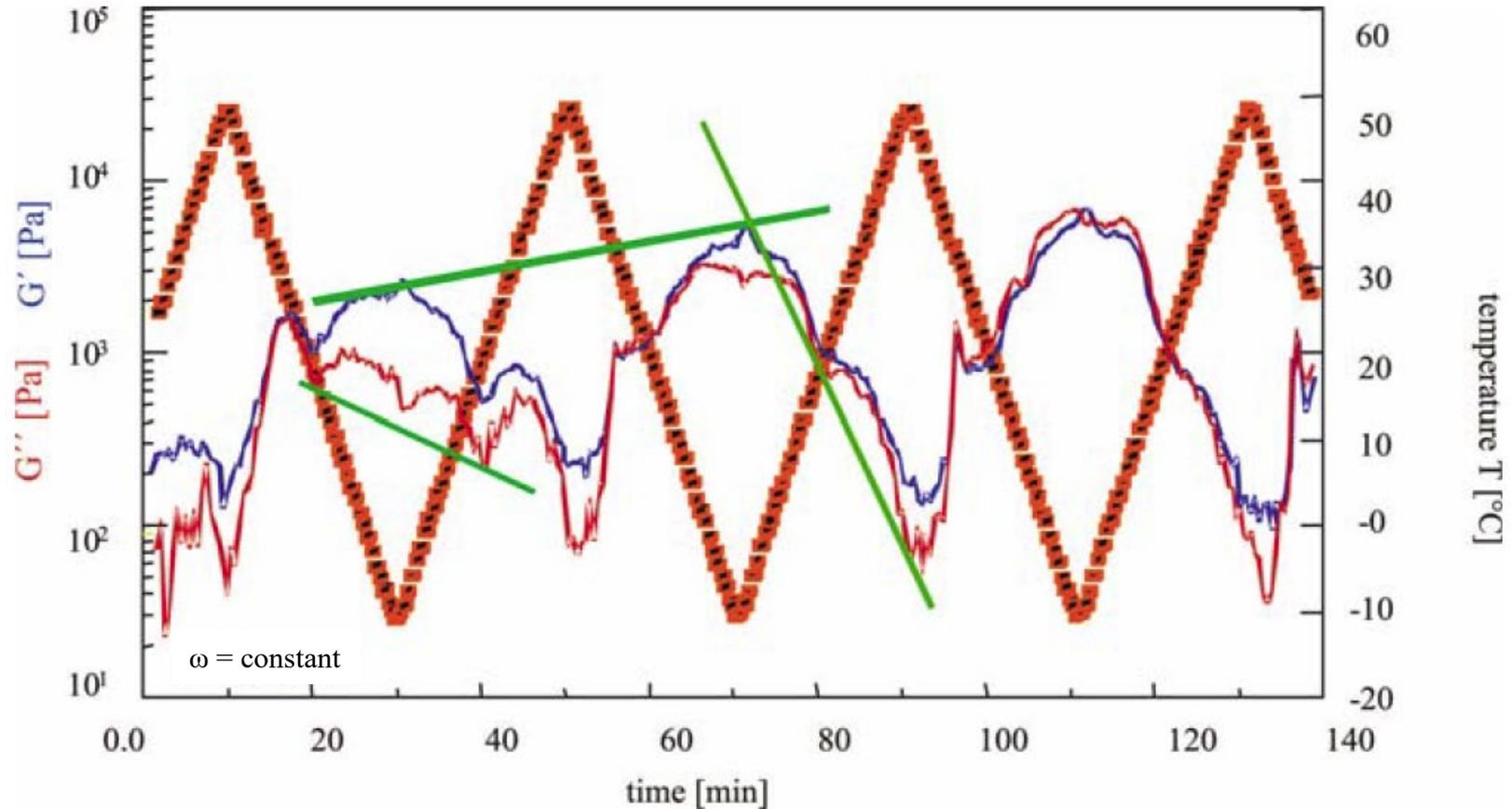
- Variation de la température de manière périodique pour simuler les changements de température pour les différentes saisons/endroits.
- En pratique, variation triangulaire de la température entre -10 °C (ou 0 °C) et 50 °C . Début à 25 °C , période de 30 min ou 60 min sur au moins 3 cycles



- Emulsion stable avec la température s'il y a reproductibilité des mesures d'un cycle à l'autre

Stabilité d'une émulsion avec variation de la température

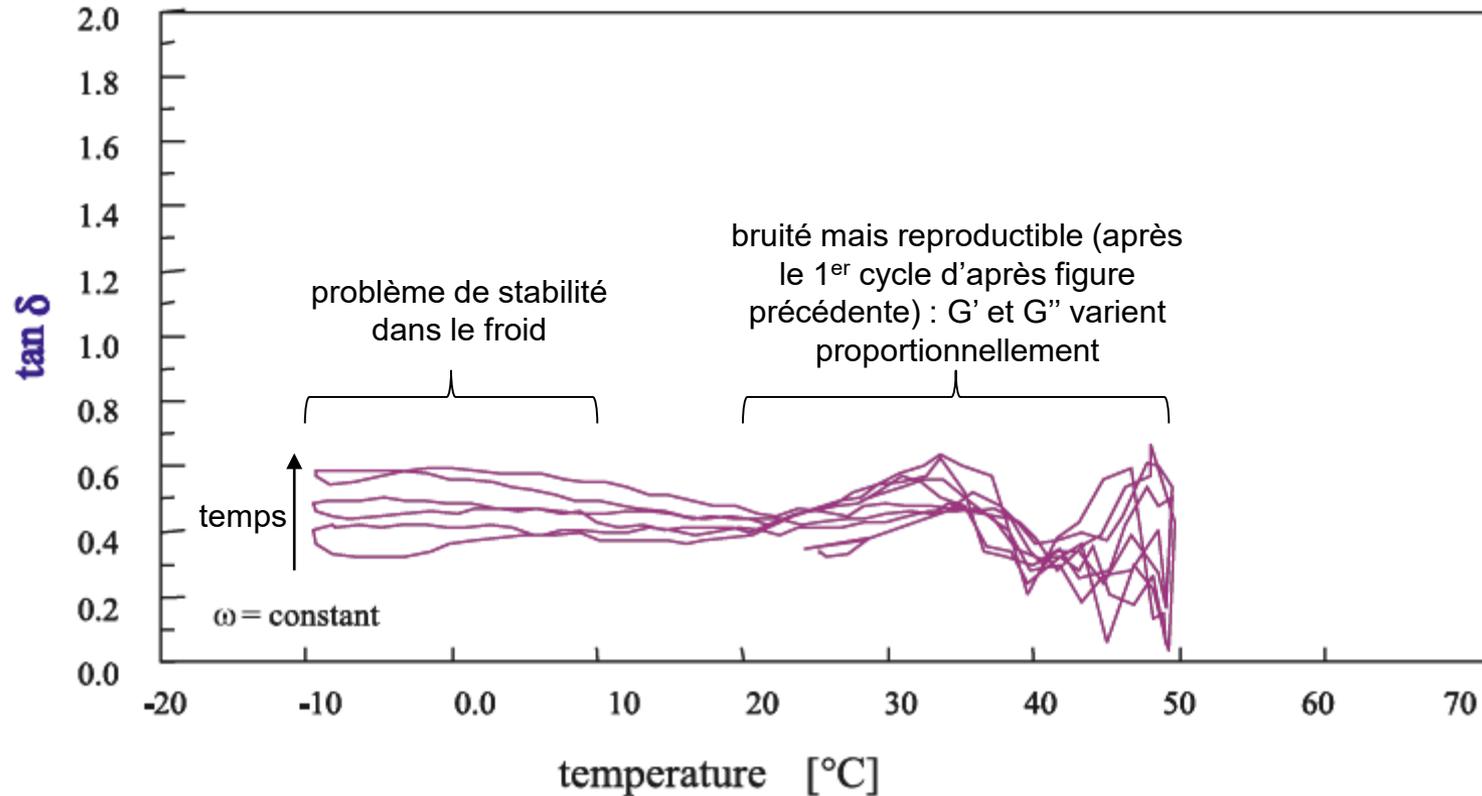
- Résultat pour une émulsion W/O instable



- Entre le 1^{er} et le 2^e cycle : variation des maxima et des pentes de G' et G''
→ cycles non reproductibles

Stabilité d'une émulsion avec variation de la température

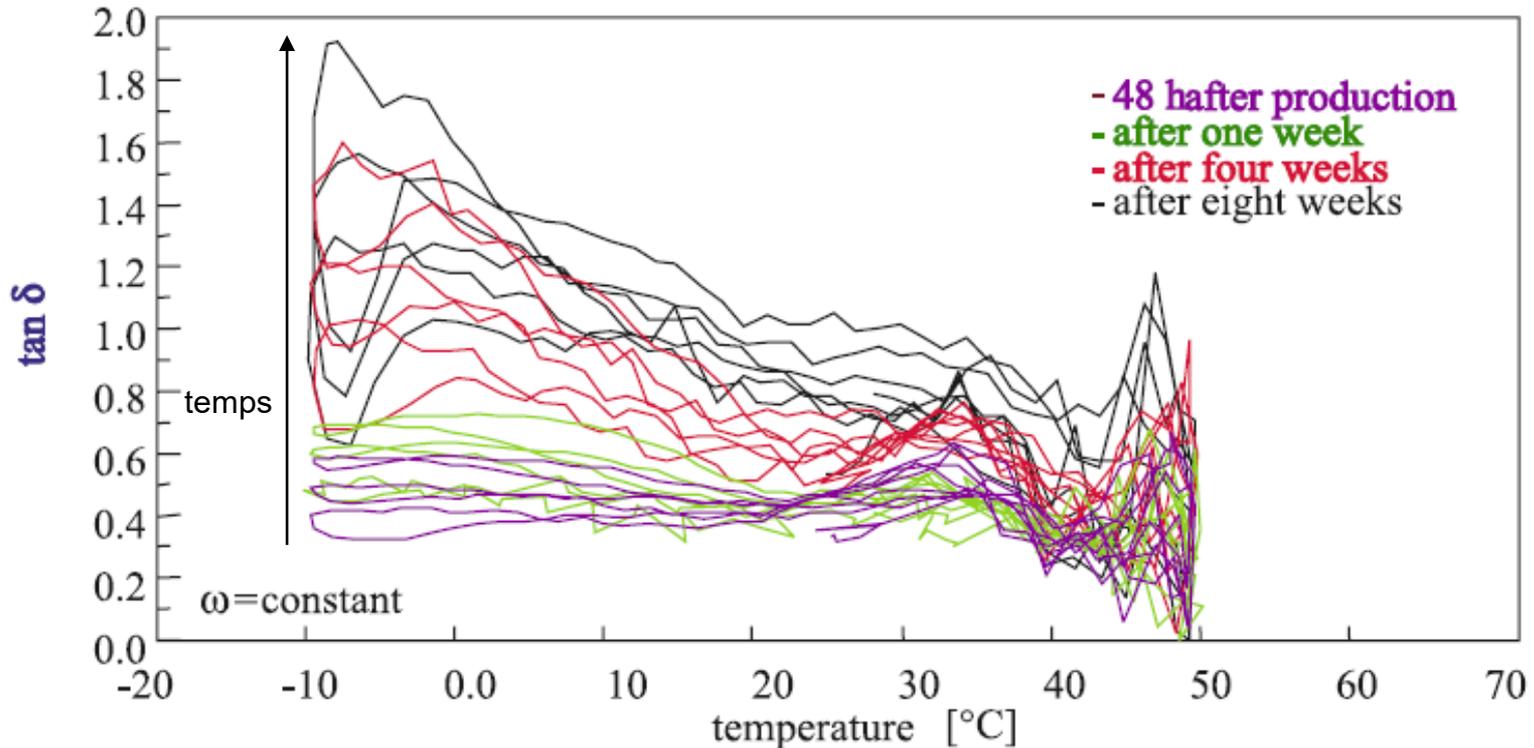
- Résultat pour une émulsion W/O instable



- $\tan \delta < 0,6$ sur toute la gamme de température \rightarrow émulsion à structure interne forte

Stabilité d'une émulsion avec variation de la température

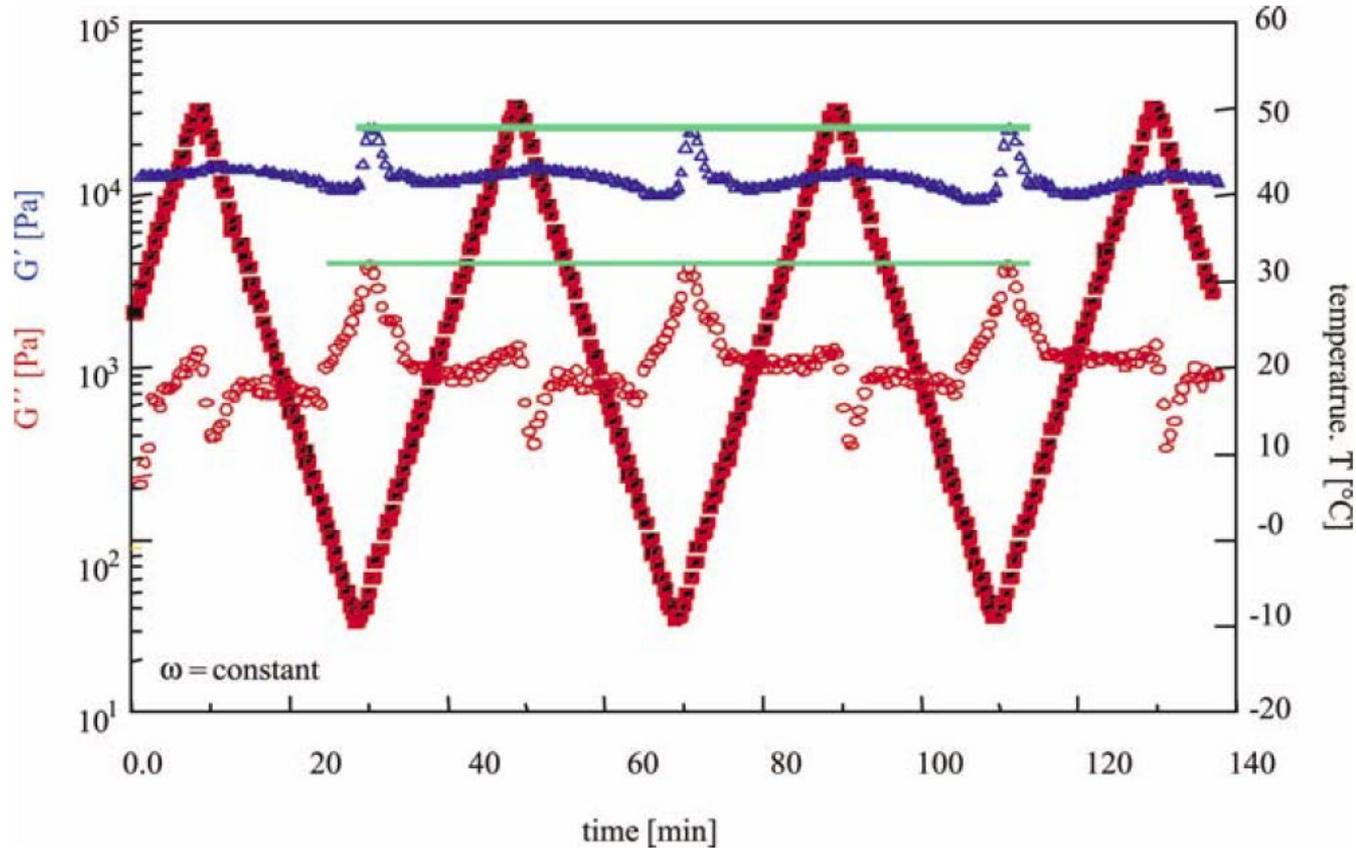
- Résultat pour une émulsion W/O instable
- Même expérience que précédemment, mais répétée après 1, 4 et 8 semaines (stockage à température ambiante entre les expériences)



- Problème accru de stabilité au fil des semaines, en particulier dans le froid

Stabilité d'une émulsion avec variation de la température

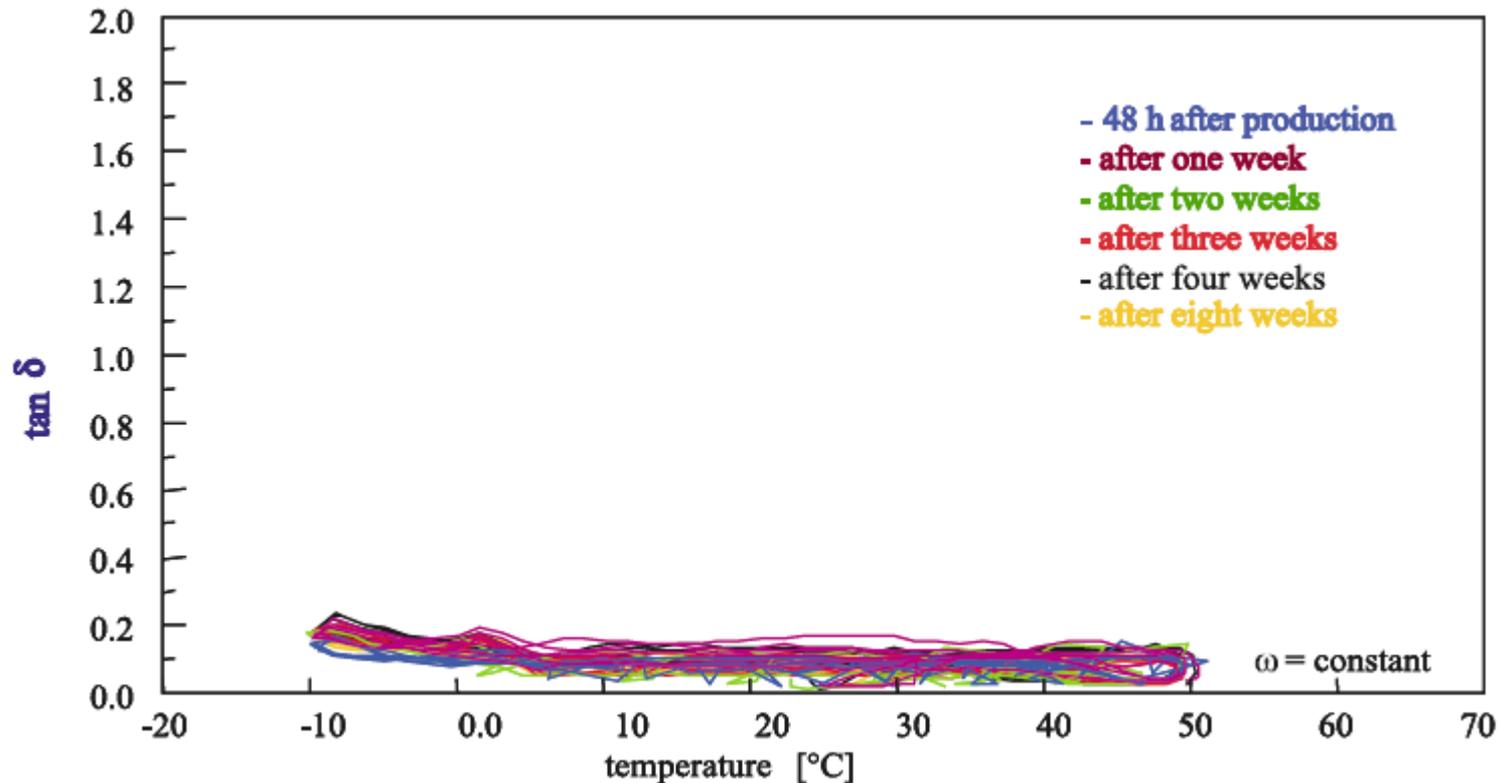
- Résultat pour une émulsion W/O stable



- Cycles reproductibles, donc stabilité de l'émulsion avec la température

Stabilité d'une émulsion avec variation de la température

- Résultat pour une émulsion W/O stable
- Même expérience que précédemment, mais répétée après 1, 2, 3, 4 et 8 semaines (stockage à température ambiante entre les expériences)



- Très bonne reproductibilité, donc émulsion stable en température et dans le temps