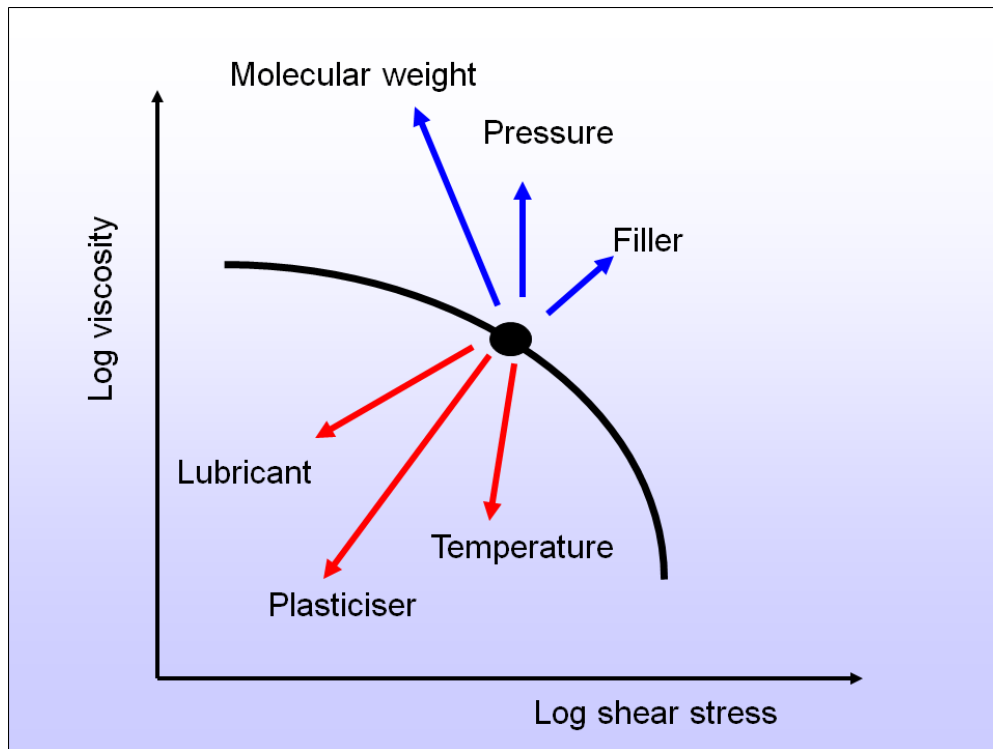


---

---

## Mesures des caractéristiques rhéologiques des polymères thermoplastiques



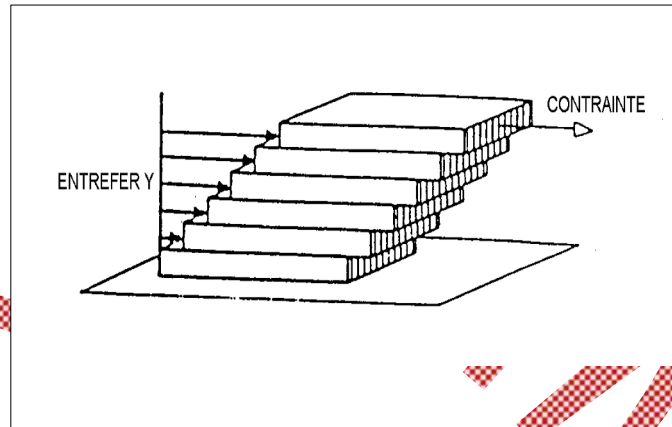
# Sommaire

1	DEFINITION _____	3
2	COMPORTEMENTS RHEOLOGIQUES DES FLUIDES _____	5
2.1	FLUIDES NEWTONIENS ET NON NEWTONIENS _____	5
2.2	MODELISATION D'UN ECOULEMENT THERMOPLASTIQUE _____	7
3	THERMODEPENDANCE DE LA VISCOSITE _____	10
4	LA VISCOELASTICITE ET SES CONSEQUENCES _____	12
4.1	DIFFERENCES DE CONTRAINTES NORMALES _____	12
4.2	LES MODELES VISCOELASTIQUES _____	14
4.3	MESURE DE LA VISCOELASTICITE _____	16
5	LES MESURES DE VISCOSITE _____	22
5.1	ECOULEMENT COUETTE _____	22
5.2	ECOULEMENT DE TYPE POISEUILLE _____	26
	CONCLUSION _____	35
	GLOSSAIRE _____	36
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES _____	41

## 1 DEFINITION

La viscosité de cisaillement, plus couramment appelée "viscosité", caractérise la résistance au glissement opposée par deux couches de substance, proches l'une de l'autre, lorsqu'elles sont soumises à une contrainte appliquée dans leur plan (figure 1).

figure 1: Principe du cisaillement laminaire



D'un point de vue dynamique, les écoulements sont classés d'après la valeur du nombre de Reynolds définie par :

$$Re = \frac{\rho V_{moy} D}{\eta} \quad [1]$$

$\rho$  : masse volumique du fluide

$V_{moy}$  : vitesse moyenne du fluide dans l'écoulement

$D$  : diamètre de la conduite

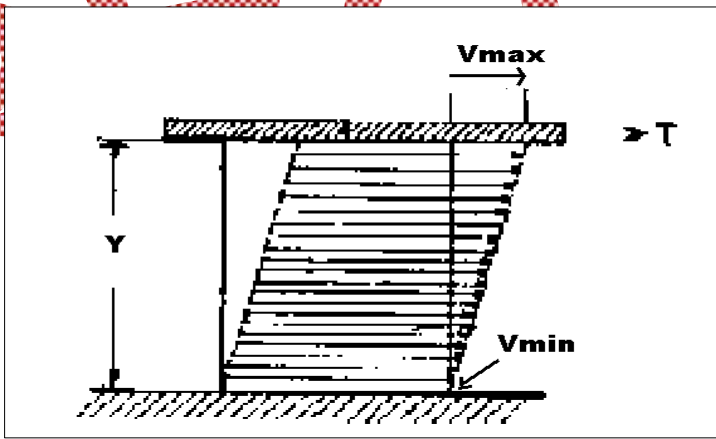
$\eta$  : viscosité

$\text{kg.m}^{-3}$   
 $\text{m.s}^{-1}$   
 $\text{m}$   
 $\text{Pa.s}$

Durant le mouvement laminaire de cisaillement, c'est-à-dire sans turbulence (nombre de Reynolds inférieur à  $2100^{-1}$ ), le matériau présente une structure en lamelles, par couches adjacentes, d'épaisseurs infiniment minces. La déformation du matériau s'effectue par un glissement relatif des différentes couches les unes sur les autres, sans qu'il y ait de transfert de matière d'une couche à l'autre. Il s'agit d'un mouvement strictement ordonné qui se produit sans brassage de matériau et sans variation de son volume. C'est un écoulement stationnaire dont la vitesse est stable pour tous les points du système considéré.

En hydrodynamique, l'écoulement dans un tube devient turbulent lorsque  $Re$  dépasse 2100 à 10000 (terme d'inertie  $\rho V_{moy} D$  supérieur au terme de viscosité  $\eta$ ).  $Re$  est généralement inférieur à  $0.1^2$  lors de la transformation industrielle des polymères fondus et les termes d'inertie sont négligeables par rapport aux valeurs exceptionnellement hautes de viscosité ( $10^2$  à  $10^5$  Pa.s). Les conditions d'écoulement qui permettent des mesures précises de viscosité sont remplies quels que soient les cas envisagés. Le nombre de Reynolds n'est donc pas un indicateur suffisant pour caractériser l'écoulement des polymères fondus. Ainsi, il ne permet pas de rendre compte des phénomènes de rupture se produisant en sortie de filière. La contrainte tangentielle résulte de l'application de la contrainte  $\tau$  (figure 2) qui provoque le déplacement laminaire des couches fluides. Elle est définie comme le rapport de la force  $F$  sur la surface  $S$ .

figure 2: Mouvement laminaire de cisaillement<sup>3</sup>



$$\tau = \frac{F}{S} \tag{2}$$

- F : force
  - S : surface
  - $\tau$  : contrainte de cisaillement
- N  
m<sup>2</sup>  
N.m<sup>-2</sup> ou Pa

La vitesse maximale de l'écoulement est située à la limite supérieure et décroît à travers l'entrefer  $y$  jusqu'à la vitesse minimale  $V_{min} = 0$  (m.s<sup>-1</sup>), limite inférieure correspondant au contact avec la plaque fixe (figure 2).

Le gradient de vitesse  $\gamma$  est défini par :

$$\gamma = dv/dy \tag{3}$$

$dv$  : variation de vitesse  
 $dy$  : variation de l'entrefer  
 $\bullet$   
 $\gamma$  : gradient de vitesse

$m \cdot s^{-1}$   
 $m$   
 $s^{-1}$

Le fluide se comporte ainsi comme une série de couches parallèles dont les vitesses sont proportionnelles à leurs distances du plan fixe.

Deux grandeurs rhéologiques sont couramment employées : la viscosité dynamique  $\eta$  et la viscosité cinématique  $\nu$ . Le coefficient de viscosité dynamique est relié à la loi de NEWTON qui exprime la proportionnalité existant entre la contrainte et le gradient de vitesse par la relation :

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad [4]$$

La viscosité cinématique  $\nu$  est une grandeur qui doit son origine à des dispositifs de mesure utilisant un temps d'écoulement sous l'effet de la pesanteur. Elle est égale au rapport de la viscosité dynamique par la masse volumique du fluide considéré :

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad [5]$$

$\nu$  : viscosité cinématique  $m^2 \cdot s^{-1}$

## 2 COMPORTEMENTS RHEOLOGIQUES DES FLUIDES

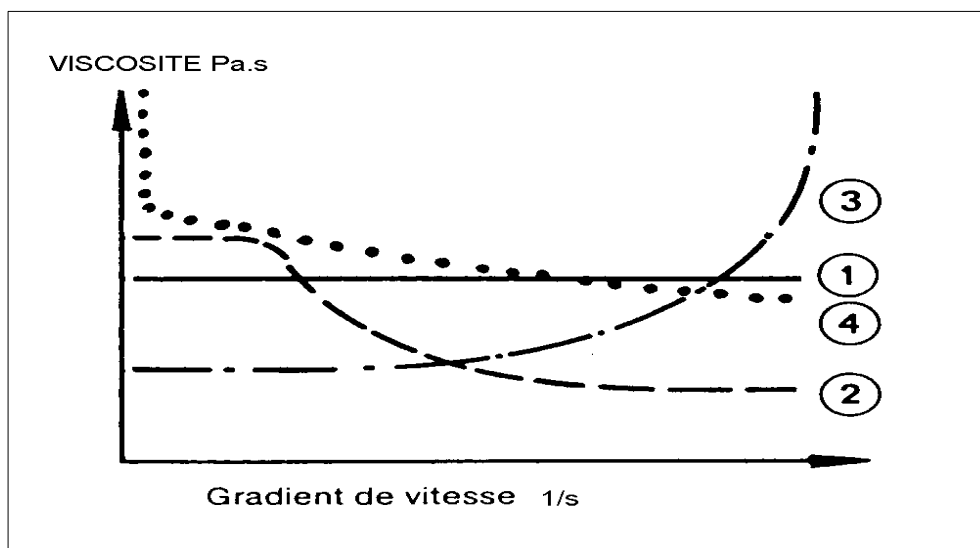
La rhéologie se limite aux déformations mécaniques, isothermes, macroscopiques et stationnaires. Si, sous l'action d'une force appliquée constante, la déformation augmente sans cesse, il y a écoulement. Il est du type plastique lorsque les forces appliquées sont supérieures à un seuil critique  $\tau_c$  pour que l'écoulement se produise. Si le seuil est nul, c'est un écoulement visqueux qui correspond évidemment à une déformation permanente irréversible.

### 2.1 FLUIDES NEWTONIENS ET NON NEWTONIENS

Pour un fluide Newtonien, la courbe de viscosité est une droite comme l'illustre la courbe n°1 de la figure 3. Ceci sous-tend que la viscosité n'est pas affectée par la

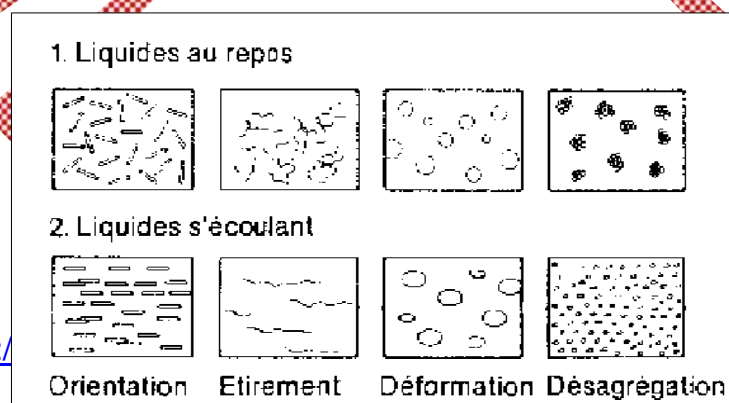
variation du gradient de vitesse. Tous les liquides dont le comportement répond à cette caractéristique sont dénommés "Newtoniens". De nombreux autres liquides ne présentent pas ce comportement simple lors de l'écoulement, leurs viscosités, dites "apparentes", dépendent du gradient de vitesse. Ils sont dits "non Newtoniens" et peuvent être divisés en trois catégories : les fluides rhéofluidifiants, rhéoépaississants et plastiques.

**figure 3: Courbes de viscosité caractéristiques des fluides Newtoniens (courbe 1), des fluides rhéofluidifiants (courbe 2), des fluides rhéoépaississants (courbe 3) et des fluides plastiques (courbe 4)**<sup>4</sup>



**Le fluide rhéofluidifiant** est caractérisé par une diminution de la viscosité lorsque le gradient de vitesse augmente (figure 3, courbe n°2). Les émulsions, les suspensions, les dispersions et les polymères fondus appartiennent à ce groupe. Ces matériaux présentent au repos une structure organisée qui provoque une résistance à l'écoulement. La figure 4 montre que l'accélération de l'écoulement force les constituants à s'orienter de façon parallèle entre eux. L'ensemble oppose ainsi une résistance moindre à l'écoulement d'où une viscosité moins importante.

**figure 4: Observations des écoulements**<sup>5</sup>



La viscosité **d'un matériau rhéoépaississant** s'élève lorsque le gradient de vitesse augmente (figure 3, courbe n°3). C'est le cas des suspensions aqueuses de concentration élevée (fraction volumique supérieure à 0.5). Au repos, chaque particule est entourée d'une mince couche de liquide. Lors du cisaillement, des zones "sèches" dues à l'insuffisance de phase continue apparaissent à la surface des particules et créent des forces de frottements dont l'intensité augmente avec le cisaillement. Il en résulte une augmentation de la viscosité.

Enfin, **les matériaux plastiques** présentent le comportement soit d'un solide, soit d'un liquide selon la contrainte de cisaillement qui est imposée. Ce sont des dispersions qui, au repos, forment un réseau de forces par des liaisons intermoléculaires et interparticulaires (polaires ou Van Der Waals). Ces forces limitent le changement de position des éléments du volume et donnent à la substance un comportement de solide ayant une viscosité infiniment élevée (figure 3, courbe n°4). Lorsque les forces extérieures appliquées surpassent les forces du réseau, le dépassement du seuil de contrainte  $\tau_c$ , ou seuil d'écoulement, force les éléments du volume à changer irréversiblement de position. Il en résulte un effondrement du réseau qui correspond à la transition solide-liquide.

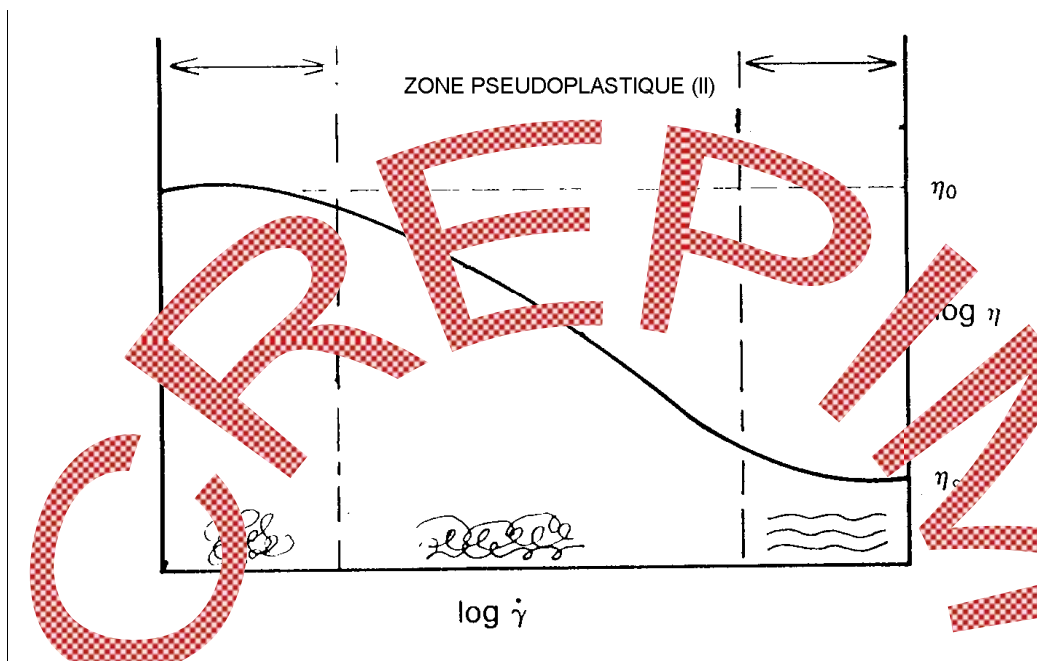
**Les trois comportements rhéofluidifiant, rhéoépaississant et thermoplastique sont dépendants du temps d'application de la contrainte.**

## 2.2 MODELISATION D'UN ECOULEMENT THERMOPLASTIQUE

Les polymères thermoplastiques possèdent deux régions où la viscosité est indépendante du gradient de vitesse (figure 5).

Ces deux zones, dites première (zone I) et deuxième (zone III) région Newtonienne correspondent respectivement à des gradients de vitesse très faibles (inférieurs à  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) et très élevés (supérieurs à  $10^8 \text{ s}^{-1}$ ). Elles sont caractérisées par les coefficients de viscosité "Newtonienne"  $\eta_0$  (viscosité à cisaillement nul) et  $\eta_\infty$  (viscosité à cisaillement infini).

figure 5: Courbe d'écoulement  $\log(\eta) = f(\log(\dot{\gamma}))$ , d'un thermoplastique fondu



La région intermédiaire correspond à une **région rhéofluidifiante** (ou pseudoplastique) (zone II) pour laquelle la viscosité diminue avec l'augmentation du gradient de vitesse. En effet, pour les bas gradients de vitesse, la contrainte de cisaillement générée est trop faible pour modifier la structure du polymère, la viscosité  $\eta_0$  est donc constante. Par contre, la contrainte nécessaire pour atteindre les gradients de vitesse moyens désenchevêtre les structures macromoléculaires qui s'orientent dans le sens de l'écoulement et provoquent le phénomène de rhéofluidification. Enfin, pour les hauts gradients de vitesse, l'ensemble des structures moléculaires est orienté dans le sens de l'écoulement et n'est plus affecté



par une augmentation de la vitesse de cisaillement. La viscosité  $\eta_\infty$  demeure donc constante .

Lorsque le domaine de cisaillement exploré n'est pas très large, le comportement pseudoplastique des thermoplastiques fondus est représenté par une loi de puissance :

$$\tau = K \left( \dot{\gamma} \right)^n \quad [6]$$

K : consistance

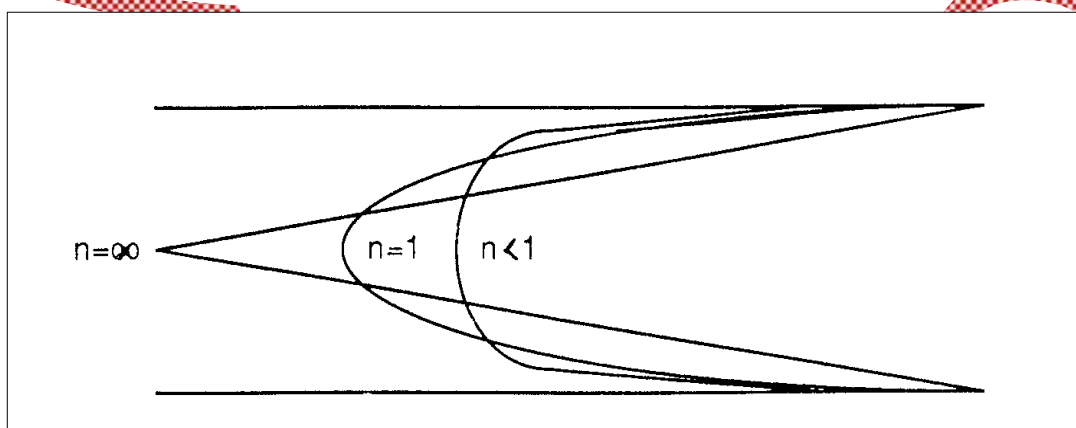
Pa.s<sup>n</sup>,

n : indice de pseudoplasticité

sans dimension

Cette loi est suivie lorsque l'indice de pseudoplasticité n est constant sur une plage de gradient de vitesse. Elle est suivie pour les deux plateaux Newtoniens et pour la zone pseudoplastique ( $n < 1$ ). Cet indice varie par lors de la transition entre ces zones. L'indice de pseudoplasticité mesure l'écart du matériau par rapport à un comportement Newtonien et permet de caractériser trois types de fluides :  $n = 1$  pour un fluide Newtonien,  $n < 1$  pour un fluide rhéofluidifiant et  $n > 1$  pour un fluide rhéoépaississant. La figure 6 illustre **l'influence de n sur le profil de distribution des vitesses pour un écoulement capillaire**. Le profil des vitesses est parabolique pour un écoulement Newtonien ( $V_{\max}=2 \times V_{\text{moy}}$ )<sup>6</sup> et devient progressivement équivalent à celui d'un réacteur piston lorsque n diminue. Ce cisaillement plus important à la paroi pour les matériaux rhéofluidifiants favorise les échanges de chaleur par convection<sup>7</sup>.

**figure 6: Profil de distribution des vitesses pour un fluide obéissant à une loi de puissance pour  $n = 1$ ,  $n < 1$  et  $n = \infty$ <sup>8</sup>**



Pour sa part, la consistance K varie avec la température suivant une loi du type Arrhenius<sup>9, 10</sup> :

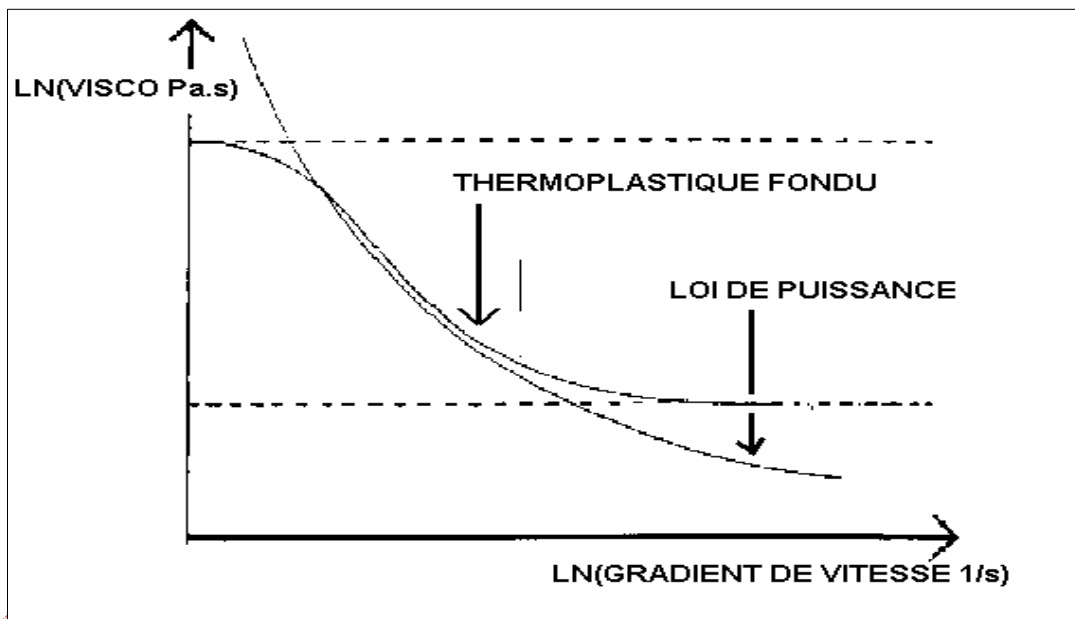
$$K = K_0 e^{-\frac{E_k}{RT}} \quad [7]$$

$E_k$ :	énergie d'activation	J.mol <sup>-1</sup>
R :	constante des gaz parfaits	8.31 J.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
T :	température absolue	K
$K_0$ :	constante	Pa.s <sup>n</sup>

Cette loi traduit la thermodépendance de la consistance K. La loi de puissance ne peut cependant pas être généralisée sur l'ensemble de la courbe de viscosité. Son exploitation n'est pas possible lorsque le gradient de vitesse est faible ou très élevé. La loi de puissance ne rend pas compte de l'existence des deux régions Newtoniennes mais seulement de la zone pseudoplastique.

Cependant, elle est très utilisée car les processus de transformation des polymères fondus se déroulent dans cette zone.

figure 7:  $\ln(\eta) = f(\ln(\dot{\gamma}))$ <sup>11</sup>



### 3 THERMODEPENDANCE DE LA VISCOSITE

L'énergie d'activation caractérise la thermoplasticité du matériau. Plus sa valeur est élevée, plus la chute de viscosité sur la plage des températures considérées est importante. Un polymère présente deux comportements

rhéologiques différents suivant le gradient de vitesse atteint : Newtonien ou rhéofluidifiant. Lorsque le matériau est **Newtonien**, la viscosité et la température peuvent être reliées par une équation du type Arrhenius <sup>12</sup> :

$$\eta = \eta_N e^{E/RT} \text{ et } \frac{\Delta\eta}{\eta} = \frac{-E}{RT} \times \frac{\Delta T}{T} \quad [8]$$

E :	énergie d'activation -viscosité Newtonienne-	J.mol <sup>-1</sup>
$\eta_N$ :	constante	Pa.s
$\Delta\eta$ :	variation de viscosité	Pa.s

Cette loi est relativement suivie sur des plages de température peu étendues. Par contre, lorsque le matériau est **rhéofluidifiant**, la viscosité dépend à la fois de la température et des conditions de mise en mouvement du fluide. De plus, le tracé de  $\ln(\eta)$  en fonction de  $1/T$  n'est linéaire que sur des plages de 20 à 30 K environ. La mesure des énergies d'activation  $E_\gamma^\bullet$  (J.mol<sup>-1</sup>) et  $E_\tau$  (J.mol<sup>-1</sup>) s'effectue respectivement à gradient de vitesse constant ou à contrainte de cisaillement constante. Lors d'un processus de transport, il est possible de traduire la variation de viscosité avec la température par une équation du type [8] en mettant en jeu  $E_\gamma^\bullet$  ou  $E_\tau$  :

$$\eta = \eta_\gamma^\bullet e^{E_\gamma^\bullet/RT} \quad [9] \quad \text{et} \quad \eta = \eta_\tau e^{E_\tau/RT} \quad [9']$$

$\eta_\gamma^\bullet$ :	constante	Pa.s
$\eta_\tau$ :	constante	Pa.s

Généralement,  $E_\gamma^\bullet$  diminue et  $E_\tau$  augmente lorsque le gradient de vitesse croît <sup>13</sup>. La valeur d'énergie d'activation à considérer dépend donc du principe de fonctionnement de l'appareil. Si celui-ci impose une vitesse constante, la variation de viscosité due au changement de température est telle que :

$$\ln\left(\frac{\eta_2}{\eta_1}\right) = \frac{E_\gamma^\bullet}{R} \times \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad [10]$$

$\eta_1$  : viscosité à la température  $T_1$  et  $\eta_2$  : viscosité à la température  $T_2$

Dans ce cas, la variation de la viscosité avec la température est davantage marquée pour les gradients de vitesse faibles. En effet,  $E_{\dot{\gamma}}$  diminue ensuite avec l'augmentation du gradient de vitesse. Une variation relative de 1 % de la température fait baisser la viscosité de 2.5 à 7.6% lorsque l'énergie d'activation varie de 10 à 30 kJ.mol<sup>-1</sup>. Ceci implique un appareillage parfaitement thermostaté pour la mise en forme des matières plastiques.

## 4 LA VISCOELASTICITE ET SES CONSEQUENCES

### 4.1 DIFFERENCES DE CONTRAINTES NORMALES

La forme générale du tenseur des contraintes  $\sigma$  associé à un cisaillement simple de direction 1 dans un plan (1, 2) s'exprime selon la forme suivante pour un repère orthonormé où 1, 2, et 3 sont les directions des axes respectifs<sup>14</sup> :

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad \text{avec } v_L = (v_L(2), 0, 0) \quad [11]$$

$v_L$  : vitesse linéaire m.s<sup>-1</sup>

L'application d'une contrainte de cisaillement génère donc des tenseurs de contraintes normales à l'écoulement du fluide. Dans le cas de l'écoulement stationnaire d'un fluide quelconque dans la direction 1, deux cas peuvent être illustrés.

**Pour un liquide visqueux Newtonien**, les contraintes prennent les valeurs suivantes :  $\sigma_{12} = \sigma_{21} = \dot{\gamma} \times \eta$ ,  $\sigma_{13} = \sigma_{31} = 0$ ,  $\sigma_{23} = \sigma_{32} = 0$  et les différences des contraintes normales  $\sigma_{11} - \sigma_{22}$  et  $\sigma_{22} - \sigma_{33}$  sont nulles. Le milieu est isotrope avec  $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} = -P_H$  ( $P_H$  : Pression hydrostatique du système) et le tenseur  $\sigma_{12}$  qui correspond à la contrainte de cisaillement n'induit pas de différences de contraintes normalisées.

Dans le cas d'un fluide viscoélastique, le tenseur des contraintes est identique à celui du liquide visqueux Newtonien. Mais l'application du tenseur  $\sigma_{12}$  génère des différences de contraintes normales  $\sigma_{11} - \sigma_{22}$  et  $\sigma_{22} - \sigma_{33}$  non nulles. Du point de vue hydrodynamique, la microstructure du liquide devient anisotrope<sup>15</sup>. Au repos, les chaînes macromoléculaires occupent un volume approximativement sphérique. Le cisaillement imposé déforme ces sphères qui deviennent progressivement ellipsoïdales et les forces qui assuraient la cohésion de la configuration initiale deviennent maximales dans le sens de l'écoulement mais subsistent dans les deux directions normales. Cependant, la valeur maximale de la contrainte correspond toujours au tenseur  $\sigma_{12}$  orienté dans le sens de l'écoulement.

Les observations précédentes permettent de définir trois grandeurs rhéologiques :

- la première différence de contraintes normales :

$$N_1 = \sigma_{11} - \sigma_{22} \quad [12]$$

- la deuxième différence de contraintes normales :

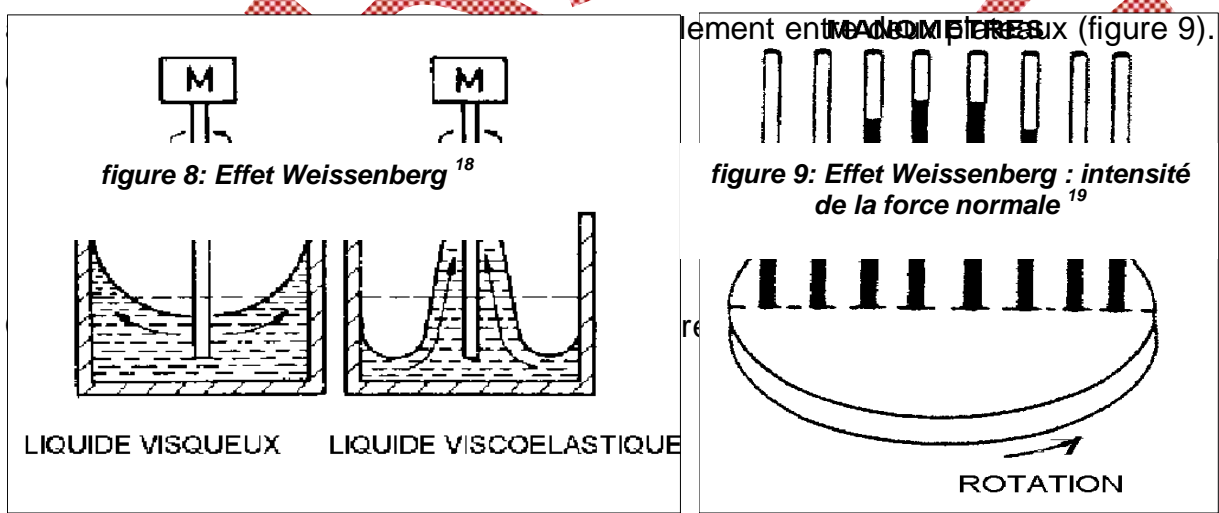
$$N_2 = \sigma_{22} - \sigma_{33} \quad [13]$$

- la contrainte de cisaillement :

$$\tau = \sigma_{12} \quad [14]$$

En première approximation, ces trois fonctions ne dépendent que du taux de cisaillement. Expérimentalement, avec un polymère cisailé dans un plan (1, 2) et dans la direction 1, on mesure effectivement une valeur de  $N_1$  toujours positive.  $N_2$  est par contre beaucoup plus délicate à mesurer et peu de valeurs fiables existent dans la littérature<sup>16</sup>.

Les polymères s'écoulent différemment des fluides Newtoniens dans les appareillages comportant une partie en rotation et une partie fixe. Cet effet se manifeste, soit par une modification de la surface libre dans le cas d'écoulement entre cylindres coaxiaux (figure 8), soit par l'apparition d'une force de décartement due



Comme le montre la figure 8, l'effet Weissenberg est une conséquence directe de l'existence de  $N_1$ , le matériau "étrangle" l'axe de rotation pour s'élever le long de celui-ci. Une autre conséquence très dommageable économiquement est la rupture de polymère en sortie de filière qui limite le débit des extrudeuses<sup>20</sup>. Ce phénomène est directement corrélé à l'évolution du rapport  $N_1/\tau_{crit}$  en sortie de filière<sup>21</sup>,  $\tau_{crit}$  (Pa) étant la contrainte critique de cisaillement à partir de laquelle apparaissent les défauts d'extrusion.

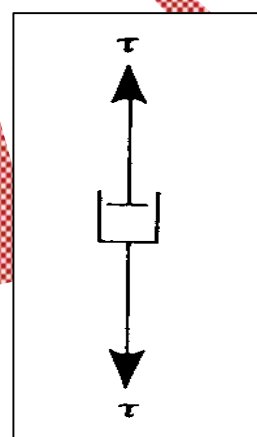
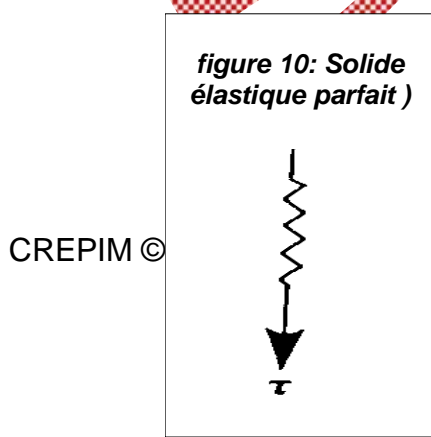
## 4.2 LES MODELES VISCOELASTIQUES

La viscoélasticité est la combinaison résultant de deux modèles viscoélastiques élémentaires : le solide élastique parfait et le liquide visqueux Newtonien. Nous considérerons dans les applications qui suivent que les matériaux présentent un comportement linéaire. Dans ce cas, si un matériau est soumis à une contrainte  $\tau = \sum_{i=1}^{i=n} \tau_i$ , il subit une déformation  $\gamma = \sum_{i=1}^{i=n} \gamma_i$  égale à la somme des déformations  $\gamma_i$  qu'il subirait s'il était soumis isolément à la contrainte  $\tau_i$ . Il existe ainsi une proportionnalité entre la contrainte appliquée et le déplacement résultant. Tous les matériaux présentent un comportement linéaire à condition que les contraintes et les déformations auxquelles ils sont soumis demeurent suffisamment faibles. La linéarité n'est plus respectée pour les valeurs plus importantes de déformation ou après ajout de charges dans le polymère.

Le premier modèle est le **solide élastique parfait**. Il est symbolisé par un ressort de module de rigidité  $G_0$  et son équation rhéologique est décrite par la loi de HOOKE :

$$\tau = G_0 \gamma \quad [15]$$

- $\gamma$  : Déplacement sans dimension
- $G_0$  : Module de rigidité Pa

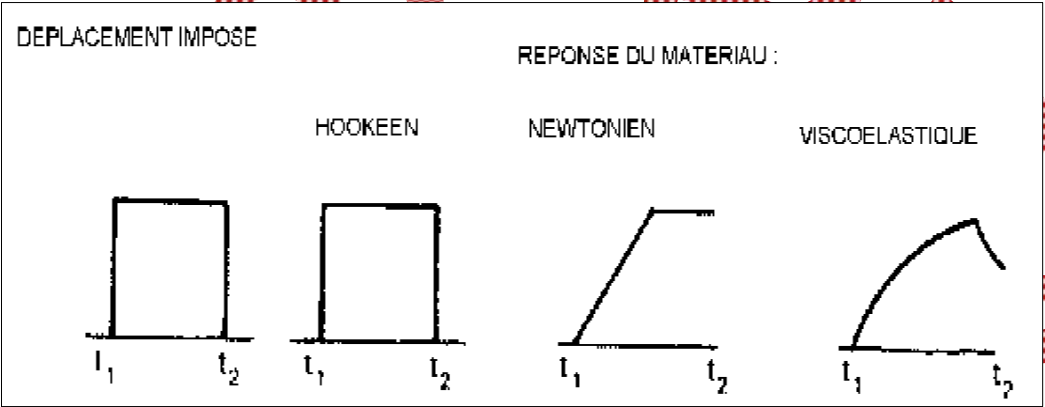


Un solide Hookéen soumis à une contrainte constante admet une déformation constante  $\gamma$ , puis récupère instantanément et complètement cette déformation lorsque la contrainte est éliminée. A l'instar d'un ressort, il emmagasine l'énergie sous forme élastique qu'il restitue ensuite intégralement (figure 12).

Le second modèle est le **liquide visqueux Newtonien**. Il est symbolisé par un amortisseur de coefficient de viscosité  $\eta_{NTN}$  dont l'équation rhéologique est décrite par la loi de Newton (formule [4]). Un fluide Newtonien se déforme continuellement pendant que la contrainte est appliquée, mais ne récupère pas la déformation lorsque la contrainte est éliminée (figure 12). C'est un fluide visqueux qui dissipe toute l'énergie mécanique de cisaillement sous forme de chaleur.

Le matériau viscoélastique répond à une force appliquée par une combinaison des comportements élastiques et visqueux. Il est caractérisé par une dépendance au temps et une recouvrance incomplète (figure 12).

**figure 12 Comportement de déformation et de recouvrance de matériaux idéaux ou non-idéaux soumis à une contrainte constante**



**Les matériaux viscoélastiques** présentent un retard à la déformation et à la recouvrance. Ce comportement est souvent modélisé par des associations en série et en parallèle de ressorts et d'amortisseurs. La conséquence majeure de la viscoélasticité des polymères est le gonflement de l'extrudât en sortie de filière appelé "effet Barrus". Ce gonflement est dû à la réorientation des macromolécules préalablement orientées à l'intérieur de la filière par le champ de cisaillement. Il correspond à la recouvrance des déformations élongationnelles subies à l'entrée et dans la filière sous l'effet de la contrainte de cisaillement. Ce phénomène qui correspond à un retour à l'équilibre n'est pas instantané et est caractéristique des polymères dont la viscoélasticité est toujours partiellement retardée.

### 4.3 MESURE DE LA VISCOELASTICITE

Les trois paramètres expérimentaux considérés pour cette mesure sont la vitesse angulaire  $\omega$  (Rad.s<sup>-1</sup>), la température T (K), l'amplitude du signal d'excitation (déformation  $\gamma$  ou contrainte  $\tau$ ). Ce dernier doit rester suffisamment faible afin de travailler dans le domaine linéaire de viscoélasticité.

Lors d'une mesure en oscillation, le déplacement  $\gamma$  imposé génère une contrainte résultante  $\tau$  dont l'amplitude varie sinusoidalement avec un déphasage  $\delta$  par rapport au déplacement avec :

$$\gamma = \gamma_0 \cos(\omega t) \quad [16]$$

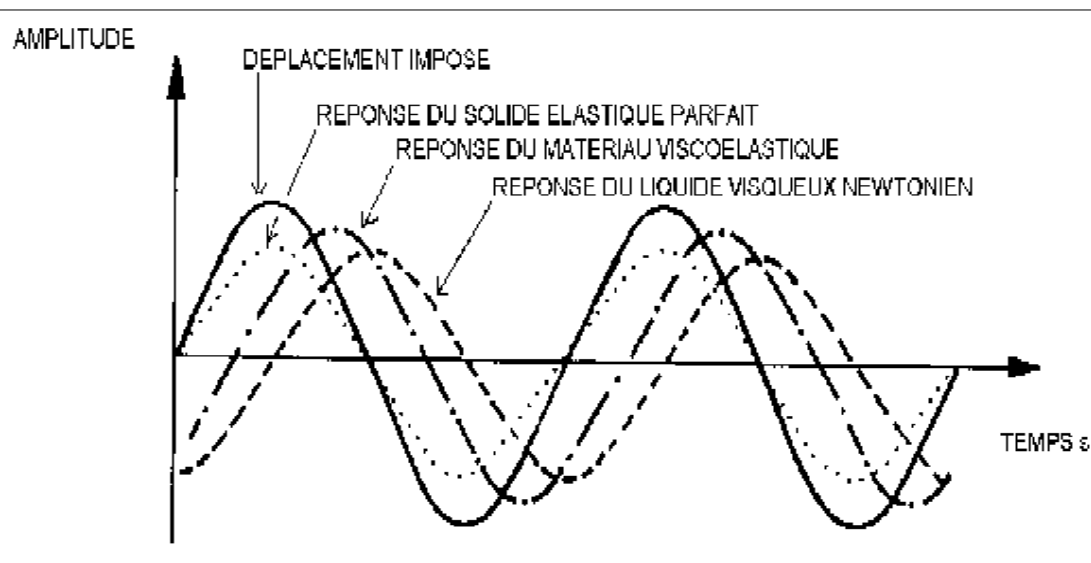
$$\tau = \tau_0 \cos(\omega t + \delta) \quad [17]$$

$\delta$  : déphasage existant entre le déplacement imposé et la contrainte °  
 $\tau_0$  : amplitude maximale de la contrainte Pa  
 $\gamma_0$  : amplitude maximale du déplacement sans dimension

La figure 13 montre que le déphasage varie en fonction de la nature rhéologique du matériau testé.

**figure 13: Diagramme de la réponse en contrainte de différents matériaux**





L'équation relative à la contrainte (formule [17]) s'exprime par rapport au déplacement imposé (formule [16]) sous la forme <sup>22</sup> :

$$\tau_t = \left[ \frac{\tau_0 \cos \delta}{\gamma_0} \right] \gamma_0 \cos(\omega t) + \left[ \frac{\tau_0 \sin \delta}{\gamma_0} \right] \gamma_0 \cos\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \quad [18]$$

En rhéologie, un module est défini comme le rapport d'une contrainte par un déplacement (unité : Pa). Dans la formulation [18], les expressions encadrées ont les dimensions d'un module et trois paramètres sont définis à partir de cette équation :

$$G'_\omega = \frac{\tau_0 \cos \delta}{\gamma_0} \quad [19]$$

$$G''_\omega = \frac{\tau_0 \sin \delta}{\gamma_0} \quad [20]$$

$$\frac{G''_\omega}{G'_\omega} = \tan \delta \quad [21]$$

**G'** est appelé **Module de conservation** et correspond à l'énergie élastique emmagasinée pendant l'expérience (unité : Pa), **G''** est appelé **Module de perte** et caractérise l'énergie dissipée sous forme de frottements visqueux pendant l'expérience (unité : Pa), **tan(δ)** est appelée **tangente de perte** (sans dimension).

De même, en dérivant l'équation [16] afin d'obtenir une expression du gradient de vitesse :

$$\dot{\gamma} = -\omega \gamma_0 \sin(\omega t) \quad [22]$$

Deux expressions ayant les dimensions d'une viscosité sont introduit à partir de l'équation [17] :

$$\tau_t = - \left[ \frac{\tau_0 \times \sin \delta}{\gamma_0 \omega} \right] (\omega \gamma_0 \sin(\omega t)) + \left[ \frac{\tau_0 \times \cos \delta}{\gamma_0 \omega} \right] (\omega \gamma_0 \sin(\omega t + \delta)) \quad [23]$$

Les expressions encadrées ont les dimensions d'une viscosité, et sont définies par

$$\eta' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \times \frac{\sin \delta}{\omega} = \frac{G''}{\omega} \quad [24]$$

$$\eta'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \times \frac{\cos \delta}{\omega} = \frac{G'}{\omega} \quad [25]$$

Les mesures relatives à la viscosité et la rigidité sont souvent notées dans la littérature sous une forme complexe. En effet, la contrainte et le déplacement complexe se mettent généralement sous la forme <sup>23</sup> :

$$\gamma^* = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad [26] \quad \text{et} \quad \tau^* = \tau_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad [26']$$

La rigidité complexe de la loi de Hooke (formule [15]) correspond alors à l'expression suivante :

$$G^* = \frac{\tau_0}{\gamma_0} e^{i\delta} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta + i \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \delta = G' + i G'' \quad [27]$$

avec le module complexe de rigidité égal à :

$$|G^*| = [G'^2 + G''^2]^{1/2} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \quad [28]$$

Ce module complexe correspond au rapport de la contrainte maximale  $\tau_0$  (Pa) par le déplacement maximum  $\gamma_0$  (sans dimension).

La viscosité complexe est souvent notée dans la littérature sous la forme suivante d'après la loi de Newton (formule [4]) <sup>24</sup> :

$$\eta^* = \frac{\tau^*}{\dot{\gamma}} = \frac{G^*}{i\omega} = \frac{\tau_0}{i\omega \gamma_0} = \frac{G''}{\omega} - \frac{iG'}{\omega} = \eta' - i\eta'' \quad [29]$$

avec le module complexe de la viscosité égal à <sup>25</sup> :

$$|\eta^*| = [\eta'^2 + \eta''^2]^{1/2} \quad [30]$$

La tangente de perte s'exprime donc, soit par le rapport des modules de rigidité, soit par le rapport des viscosités sous la forme <sup>25</sup> :

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} = \frac{\eta'}{\eta''} \quad [31]$$

L'intérêt de ce modèle est de relier des mesures de module à des valeurs de viscosité sachant que les valeurs expérimentales sont les modules G' et G'' ainsi que le déphasage δ. La rigidité et la viscosité sont souvent notées dans la littérature sous la forme d'un nombre complexe avec une partie réelle et une partie imaginaire.

Les deux modèles viscoélastiques élémentaires que sont le solide élastique parfait et le liquide visqueux Newtonien répondent chacun d'une façon caractéristique aux sollicitations sinusoïdales. Dans le cas du **solide élastique parfait**, les propriétés "solides" sont caractérisées par un déphasage δ nul. Pour ce cas particulier (figure14) :

$$\begin{aligned} \delta &= 0 \\ G' &= G_0 = 1/J_0 \\ G'' &= 0 \end{aligned}$$

J<sub>0</sub> : complaisance

Pa<sup>-1</sup>

figure 14: Réponse du solide élastique parfait

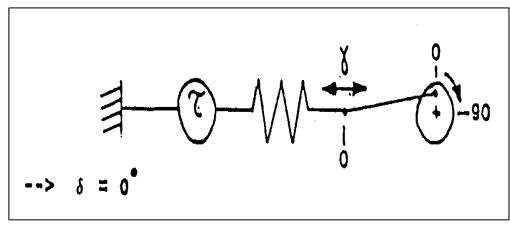
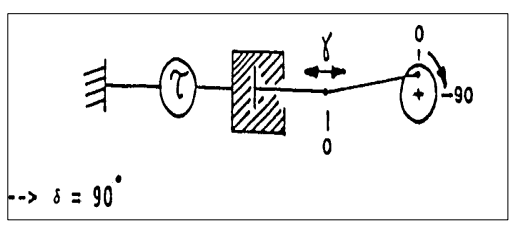
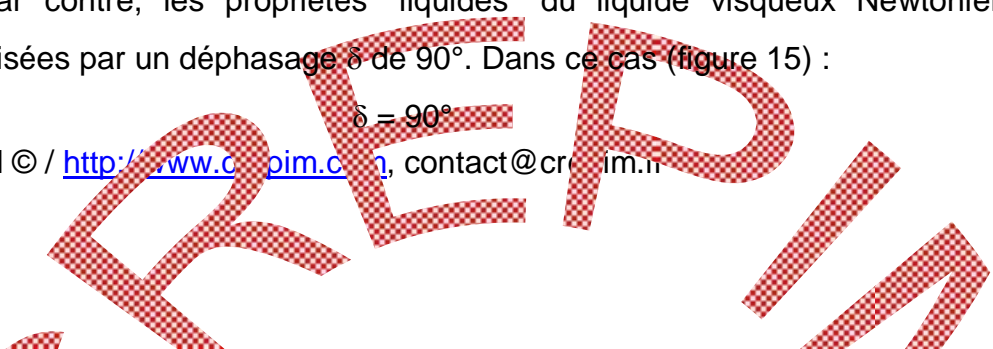


figure 15: Réponse du liquide visqueux Newtonien



Par contre, les propriétés "liquides" du liquide visqueux Newtonien sont caractérisées par un déphasage δ de 90°. Dans ce cas (figure 15) :

$$\delta = 90^\circ$$



$$G' = 0$$

$$G'' = \eta_{NTN} \omega \text{ avec } \eta_{NTN} = \eta'$$

Enfin, le déphasage varie de 0 à 90° pour le matériau viscoélastique. Le matériau est plus élastique que visqueux lorsque la tangente de perte est inférieure à 0.5, l'inverse est vérifié lorsque le déphasage est supérieur à 45° ( $\tan\delta > 0.5$ ).

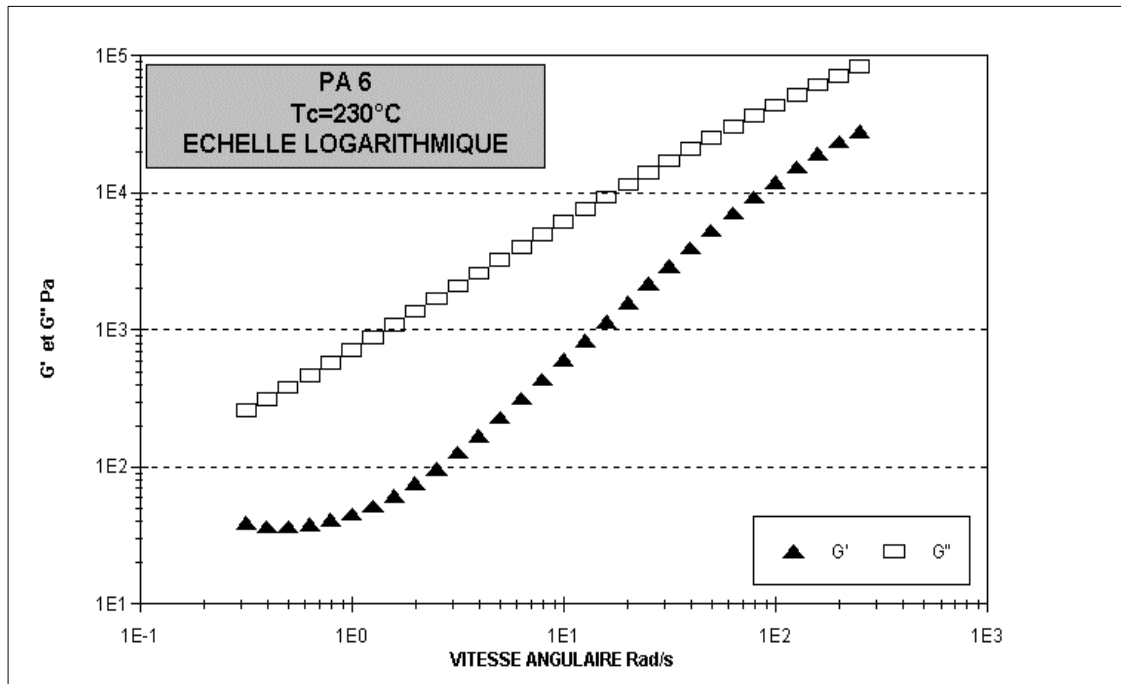
Une correspondance existe entre la viscosité complexe et la viscosité dynamique de cisaillement<sup>26</sup>. La relation de Cox Merz identifie la viscosité complexe  $\eta^*$  à la viscosité de cisaillement, la vitesse angulaire  $\omega$  correspondant au gradient de

vitesse  $\dot{\gamma}$  :

$$\eta^* = \left[ \left( \frac{G''}{\omega} \right)^2 + \left( \frac{G'}{\omega} \right)^2 \right]^{1/2} \quad [32]$$

Pour utiliser cette relation empirique, il convient de s'assurer que le matériau ne subit pas de modification chimique durant le cisaillement sinusoïdal. La stabilité chimique du matériau est habituellement testée par un balayage en fréquence. La relation de Cox Merz est applicable si la valeur de la tangente de perte est stable durant le balayage. Comme le montre la figure 16, elle ne peut être utilisée pour le polyamide 6 car la tangente de perte  $G''/G'$  varie durant le balayage temps.

**figure 16: Polyamide 6 non étuvé, évolution de l'échantillon en fonction de la vitesse angulaire,  $T=230^\circ\text{C}$ <sup>27</sup>**



En effet, la stabilité chimique du matériau est une condition sine qua non de mesures fiables pour les viscosités complexes et les viscosités de cisaillement.

## 5 LES MESURES DE VISCOSITE

Les polymères ont dans leur ensemble un comportement résultant de la superposition de trois comportements élémentaires : élasticité, viscosité, plasticité. L'inventaire des outils présentés ci-dessous correspond à ceux utilisés au cours des expérimentations et décrit deux grands types d'écoulements : **l'écoulement Couette et l'écoulement Poiseuille.**

### 5.1 ECOULEMENT COUETTE

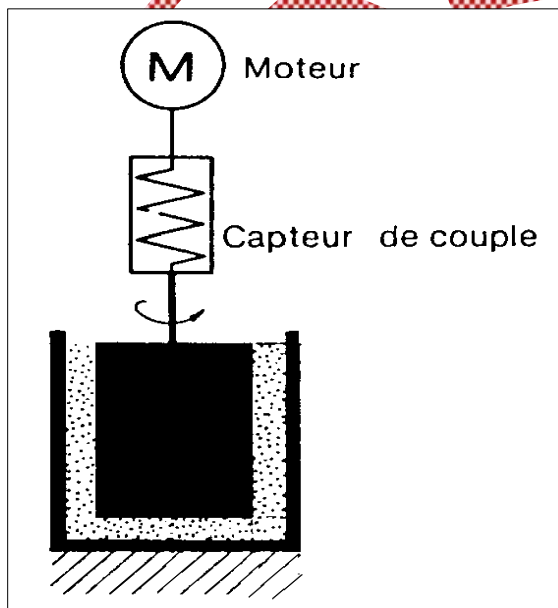


figure 17: Le système Couette appliqué au rhéomètre rotatif à cylindres coaxiaux<sup>28</sup>

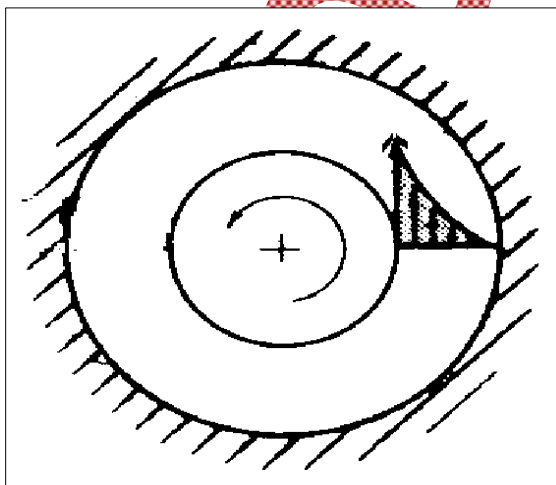
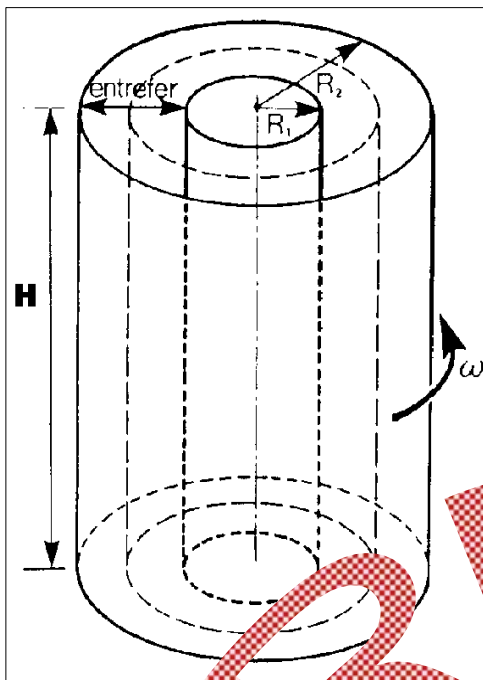


figure 18: L'écoulement Couette<sup>29</sup>

Les deux types de rhéomètres présentés dans le présent rapport (annexe II) correspondent à deux applications de l'écoulement Couette : **le rhéomètre rotatif plan plan et le rhéomètre rotatif à cylindres coaxiaux droits de bases circulaires** illustré par la figure 17. Le cylindre intérieur, souvent appelé rotor, tourne à une vitesse définie, la chemise cylindrique extérieure étant immobile. Le rotor force le liquide à s'écouler dans l'entrefer (figure 18). La résistance du liquide cisailé entre la couche stationnaire et la couche tournante engendre sur le cylindre intérieur un couple relatif à la viscosité qui s'oppose au couple produit par le moteur. Un capteur de couple (par exemple un ressort qui se bande en fonction du couple) est placé entre le moteur d'entraînement et l'axe du cylindre intérieur. La torsion du ressort du capteur est la mesure directe de viscosité. Le principe est identique pour la géométrie plan plan qui s'obtient en remplaçant le cylindre intérieur mobile par un plan rotatif

et la chemise cylindrique extérieure par un plan fixe.

figure 20: le rhéomètre rotatif à cylindres coaxiaux<sup>30</sup>



Dans le cas des rhéomètres rotatifs à cylindres coaxiaux (figure 20), la substance étudiée est emprisonnée entre deux cylindres de révolution coaxiaux, de rayon  $R_1$  (m) et  $R_2$  (m) et de hauteur  $H$  (m). La contrainte  $\tau$  est liée au couple appliqué  $C$  par la relation<sup>31</sup> :

$$\tau \times Surface \times Rayon = C \quad [33]$$

$$\tau = \frac{C}{2\pi R_1^2 H} \quad [34]$$

L'équation relative à la contrainte est valable pour tous les fluides. Par contre, une distinction est faite pour le calcul du gradient de vitesse suivant la nature rhéologique du fluide considéré.

Dans le cas d'un fluide Newtonien, il est relié à la vitesse angulaire  $\omega$  par la relation :

$$\dot{\gamma} = \frac{2\omega}{\left[1 - \left(\frac{R_1}{R_2}\right)^2\right]} \quad [35]$$

Par contre, pour un fluide non Newtonien, l'expression du gradient de vitesse prend en compte l'indice de pseudoplasticité  $n$  du matériau afin de corriger le profil de distribution des vitesses :

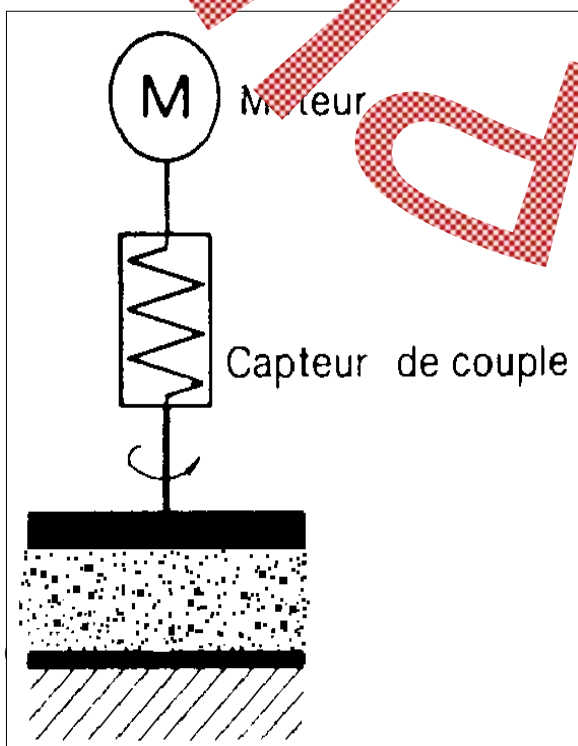
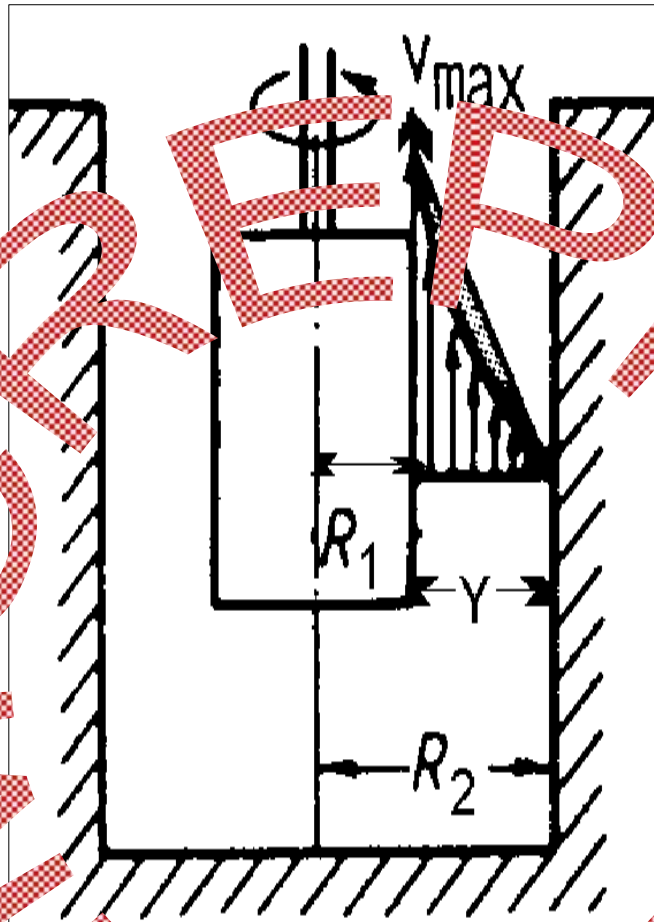
$$\dot{\gamma} = \frac{2\omega}{n \left[1 - \left(\frac{R_1}{R_2}\right)^{2/n}\right]} \quad [36]$$

En effet, le gradient de vitesse à travers l'entrefer  $y = R_2 - R_1$  ne présente pas un profil linéaire de distribution des vitesses comme le montre la figure 22. En divisant simplement la vitesse maximale du fluide  $V_{max}$  ( $m.s^{-1}$ ) par  $y$  pour calculer le gradient de vitesse non seulement près de la surface du rotor mais pour tout point entre  $R_1$  et  $R_2$ , une erreur est nécessairement introduite. Enfin, les vitesses de rotation élevées, outre des effets thermiques rapidement importants, provoquent

CREPIM © / <http://www.crepim.com>, contact@crepim.fr

l'apparition d'un régime d'instabilité avec la formation de "Tourbillons de Taylor" dans l'entrefer rotor stator pour les produits Newtoniens. Ce genre de turbulence n'est pas pris en compte dans le cadre de l'étude.

figure 21: profil de distribution des vitesses pour un matériau Newtonien et non Newtonien



Les géométries **plan plan** et **cône plan** sont deux systèmes très utilisés pour les mesures de viscosité des polymères. Le principe de fonctionnement des deux géométries est identique.

Le plan supérieur de rayon  $R_p$  (m) est animé d'une vitesse angulaire  $\omega$  (Rad.s<sup>-1</sup>) par rapport à l'entrefer  $h$  (m), le gradient de vitesse s'exprime par la relation :

$$\dot{\gamma} = \frac{R_p \omega}{h} \quad [37]$$



Le gradient de vitesse n'est pas constant et dépend du rayon du plan mobile. Maximum au bord, il est nul au centre du plan ce qui limite l'utilisation pour des mesures de découlements classiques.

figure 22: Le système plan plan <sup>32</sup>

La contrainte dépend également du rayon et s'exprime, pour un couple de rotation C appliqué, par la relation :

$$\tau = \frac{2C}{\pi R_p^3} \quad [38]$$

Enfin, les modules de conservation et de perte sont obtenus expérimentalement à partir des relations :

$$G' = \frac{2C_0 h}{\pi R_p^4 \varphi_0} \cos \delta \quad [39]$$

$$G'' = \frac{2C_0 h}{\pi R_p^4 \varphi_0} \sin \delta \quad [40]$$

$C_0$  : couple maximum

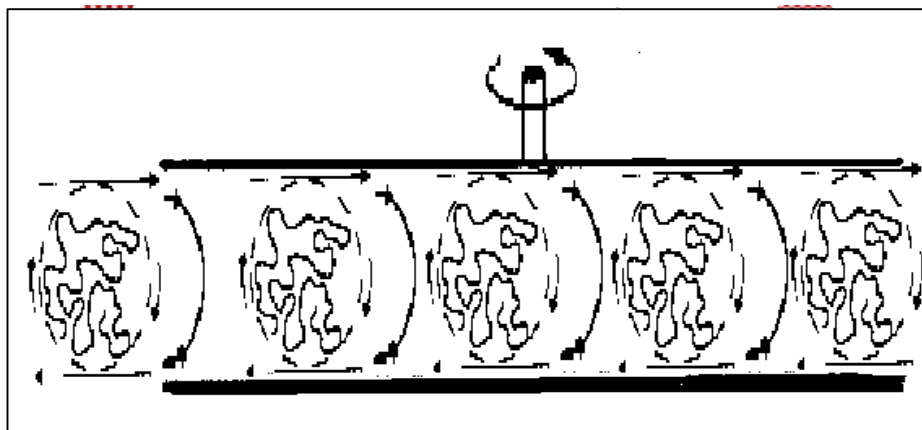
$\varphi_0$  : déplacement angulaire maximum

N.m.Rad<sup>-1</sup>

sans dimension

Étant donné la nature viscoélastique des polymères, les mesures de découlement conventionnelles à l'aide de rhéomètres rotatifs ne permettent pas d'atteindre des gradients élevés car le échantillon exerce une contrainte normale sous cisaillement permanent (figure 9). Cet effet engendre des fractures au sein de le échantillon et le fluide a alors tendance à rouler dans le échantillon ce qui se traduit par une chute brutale de viscosité (figure 20). L'artifice consiste à simuler les mesures aux vitesses de cisaillement élevées par des mesures en oscillation avec la règle de Cox Merz.

figure 20: Profil de découlement dans le échantillon pour le système plan plan



Le protocole avec ce type de géométrie consiste en des mesures de cisaillement classique pour les très faibles gradients de vitesse et des mesures en oscillation. Cox Merz- afin de simuler les gradients de vitesse élevés.

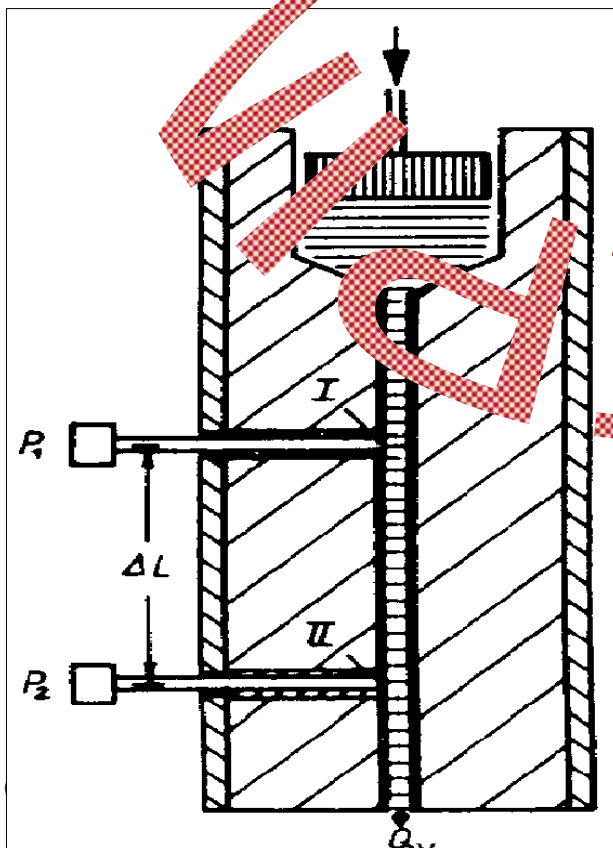
Les phénomènes de rupture se produisant en écoulement classique limitent les mesures au premier domaine Newtonien de viscosité  $\eta_0$ . En conséquence, bien que le gradient de vitesse ne soit pas constant au niveau de l'entrefer, les mesures en écoulement classique sont d'une précision acceptable car  $\eta_0$ , de par sa nature Newtonienne est indépendante du gradient de vitesse<sup>27</sup>.

Les lois définies pour la géométrie plan plan s'appliquent indifféremment aux liquides Newtoniens et non Newtoniens.

Il est possible, sur les appareils haut de gamme, de mesurer la première différence de contraintes normales  $N_1$ <sup>33</sup>.

## 5.2 ECOULEMENT DE TYPE POISEUILLE

La loi de Poiseuille s'applique aux matériaux Newtoniens s'écoulant en régime laminaire sous l'effet d'une différence de pression entre les deux extrémités d'un tube. C'est le cas, par exemple, pour le rhéomètre capillaire à pression variable (figure 23).



Un piston, une extrudeuse ou toute autre source de pression pousse l'échantillon dans un capillaire de rayon  $R_c$  (m) à débit constant. La résistance à l'écoulement de l'échantillon provoque une perte de charge  $\Delta P$  (Pa) entre les deux points I et II du capillaire (figure 23). Les points sont séparés par une longueur  $\Delta L$  (m) et relativement éloignés de l'entrée et de la sortie du capillaire. Le mouvement d'avancement du piston dans le temps définit le débit volumique  $Q_v$  ( $m^3 \cdot s^{-1}$ )<sup>34</sup>.

La viscosité de l'échantillon testé est liée à la chute de pression  $\Delta P$  et au débit  $Q_v$  dans le capillaire.

figure 23: Coupe schématique d'un rhéomètre à pression variable <sup>35</sup>

Dans ces conditions, la loi de Poiseuille s'exprime :

$$Q_v = \frac{\pi R_c^4}{8\eta\Delta L} \Delta P \quad [41]$$

La viscosité est calculée à partir des paramètres opératoires : la perte de charge et le débit volumique. Cependant, quatre hypothèses doivent être vérifiées : la vitesse du fluide à la paroi est nulle, le comportement rhéologique du fluide est indépendant du temps, l'écoulement est isotherme et le fluide est incompressible. Les modèles présentés ci-dessous correspondent aux deux géométries de filières utilisées durant les expérimentations : la filière capillaire et la filière plate.

La filière capillaire ne présente qu'un capteur de pression placé le plus proche possible de l'entrée de la filière, la pression de sortie  $P_s$  (Pa) étant considérée comme nulle (figure 24). Ce principe est utilisé par nombre d'appareils, notamment les rhéomètres de la gamme Göttfert. La détermination de la contrainte à la paroi pour un capillaire de rayon  $R_c$  et de longueur  $L$  (m) correspond à l'expression <sup>36</sup> :

$$\tau = \frac{R_c \Delta P}{2L} \quad [42]$$

Le gradient de vitesse admet deux expressions. Il s'exprime, pour un fluide Newtonien, par la relation suivante <sup>37</sup> :

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q_v}{\pi R_c^3} \quad [43]$$

Pour un fluide non Newtonien, la correction de Rabinowitsch est nécessaire. En effet, le calcul du gradient de vitesse nécessite une correction dans le cas d'un polymère compte tenu de l'influence de l'indice de pseudoplasticité sur le profil des vitesses dans un

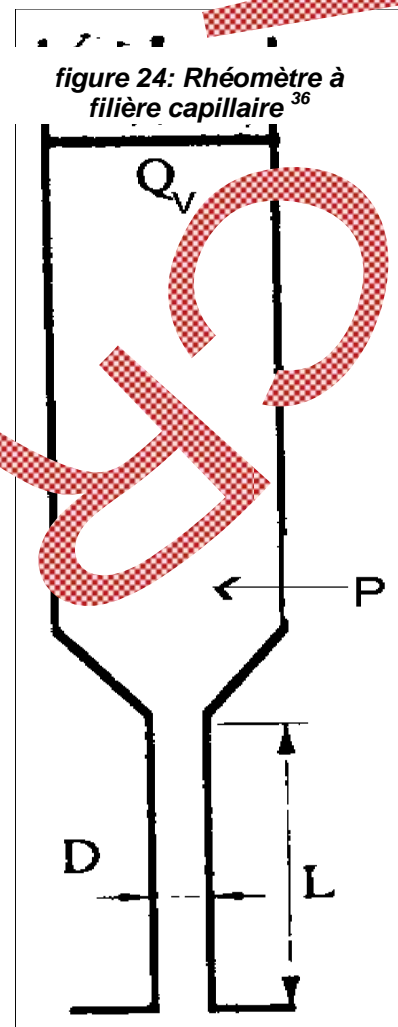


figure 24: Rhéomètre à filière capillaire <sup>36</sup>

écoulement tubulaire (figure 6). Dans ce cas, l'expression devient <sup>37</sup> :

$$\gamma = \frac{3n+1}{4n} \left( \frac{4Q_v}{\pi R_c^3} \right) \quad [44]$$

Le terme  $\left( \frac{3n+1}{4n} \right)$  apparaît comme un facteur correctif par rapport à un fluide Newtonien s'écoulant avec le même débit volumique et sous la même perte de charge. Il est possible, à partir de l'expression [44], de relier le débit volumique aux paramètres de la loi de puissance <sup>38</sup> par la relation :

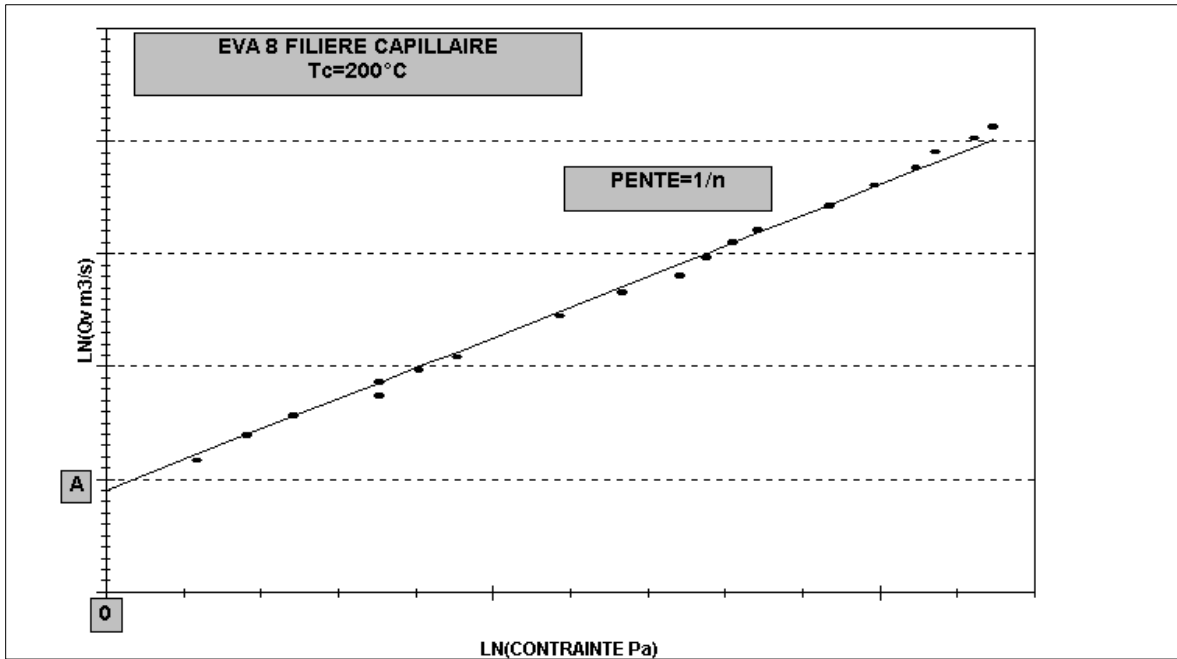
$$Q_v = \left( \frac{R_c \Delta P}{2LK} \right)^{\frac{1}{n}} \frac{\pi R_c^3 n}{3n+1} \quad [45]$$

Comme le montre la figure 25, les valeurs de K et n se déduisent de la courbe qui présente le débit volumique  $Q_v$  en fonction de la contrainte de cisaillement  $\tau$  pour un copolymère éthylène . acétate de vinyle (8 % pondéral) : l'EVA 8. La valeur de l'ordonnée à l'origine a est égale à :

$$\ln \left( \frac{\pi R_c^3 n}{(3n+1)k^{1/n}} \right) \quad [46]$$

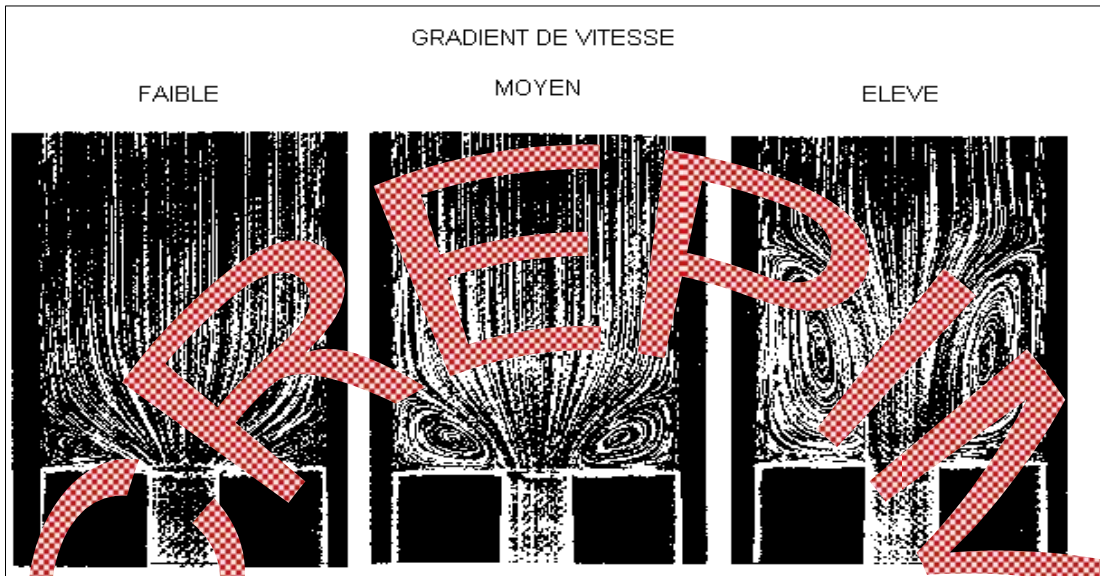
Rudin et Chang <sup>39</sup> ont observé une dérive des derniers points en étudiant le polyéthylène (PE) consistant en une augmentation soudaine du débit volumique à partir d'une certaine valeur de contrainte qui est causée par une perte d'adhésion du polymère sur la paroi. Le cisaillement à la paroi qui est responsable de ce phénomène est en effet plus important lors d'un écoulement tubulaire pour un produit rhéofluidifiant ( $n < 1$ ) que pour un fluide Newtonien ( $n = 1$ ) comme le montre la figure 6. Le thermocouple matière est situé dans la filière et il sera admis que la température matière du capillaire est égale à la température de la filière. De même, on négligera la perte de charge consécutive à la distance séparant le capteur de pression de l'entrée de la filière qui est de 1.5 % maximum <sup>40</sup>.

figure 25: Variation du débit volumique  $Q_v$  en fonction de la contrainte de cisaillement  $\tau$ , EVA8,  $T_c=200^\circ\text{C}$



Un autre type de correction couramment effectuée est la correction des effets d'entrée ou **correction de Bagley**. En effet, l'écoulement dans le capillaire comporte une zone d'entrée qui provoque des modifications des veines du fluide comme le montre la figure 26. Des zones de recirculation, dont l'amplitude augmente proportionnellement au gradient de vitesse, apparaissent et créent des pertes de charge supplémentaires qui provoquent une chute de pression. Ces pertes de charge se rapportent à une longueur équivalente capillaire.

figure 26: Lignes de courant à l'entrée d'un capillaire pour un fluide viscoélastique <sup>41</sup>

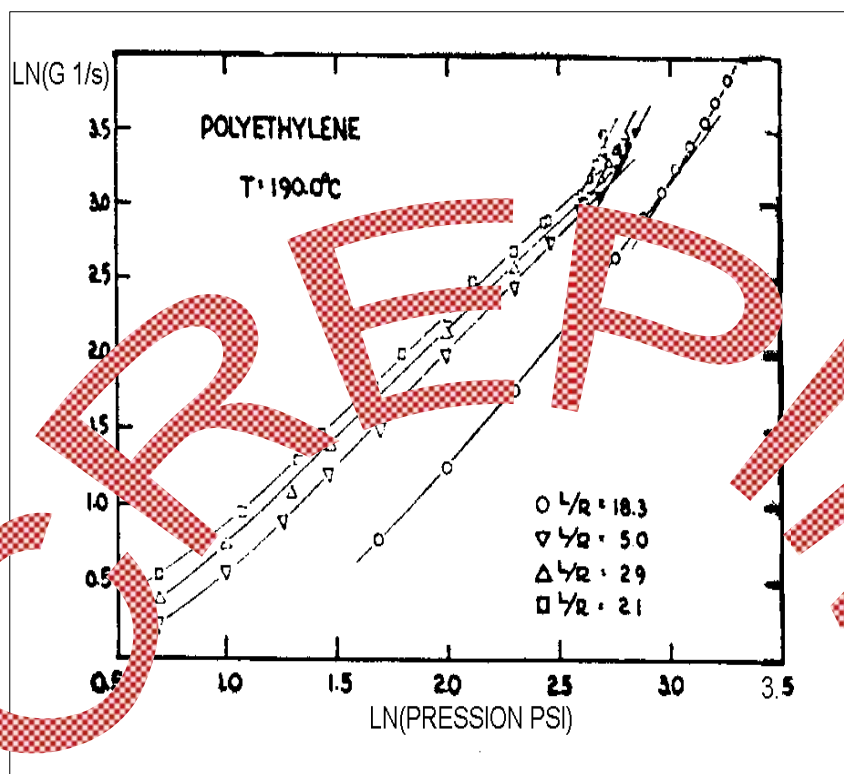


Cette longueur équivalente, qui dépend de la nature du fluide, correspond à une valeur comprise entre quelques  $R_c$  et quelques dizaines de  $R_c$ . Une correction empirique de ces effets a été proposée par Bagley<sup>42</sup>. La contrainte (formule [42]) intègre la longueur équivalente  $e$  (m) dans l'expression :

$$\tau = \frac{R_c \Delta P}{2(L + e R_c)} = \frac{\Delta P}{2 \left( \frac{L}{R_c} + e \right)} \quad [47]$$

La longueur équivalente  $e$  dépend de la viscoélasticité du fluide et du gradient de vitesse. Les corrections s'effectuent généralement avec trois capillaires de rayons identiques mais de longueurs différentes. Afin de déterminer  $e$ , le gradient de vitesse  $\dot{\gamma}_R$  (formule [43]) est mesuré pour différentes valeurs de  $L/R_c$  et de perte de charge  $\Delta P$  (figure 27).

figure 27 variation du gradient de vitesse en fonction de la pression<sup>42</sup>



Dans un deuxième temps, la perte de charge  $\Delta P$  est reportée en fonction de  $L/R_c$  pour une même valeur de  $\dot{\gamma}_R$  (figure 28) : l'abscisse du point d'ordonnée 0 est  $e$  qui est déterminée pour chaque valeur de gradient de vitesse.

figure 28: variation de la perte de charge  $\Delta P$  en fonction du rapport  $L/R_c$  du capillaire <sup>43</sup>

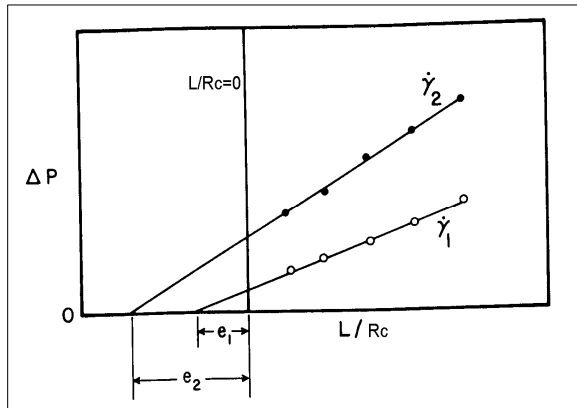
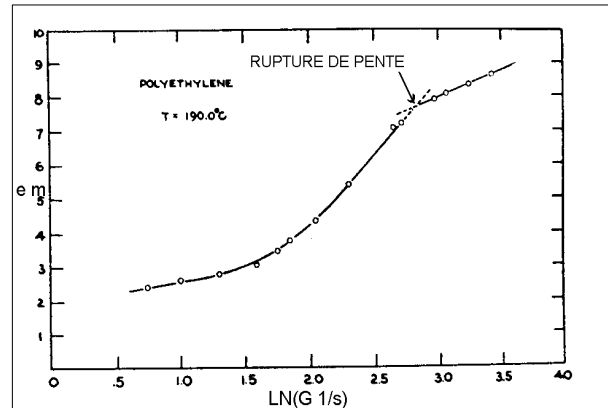


figure 29: Variation de la longueur équivalente  $e$  en fonction du gradient de vitesse <sup>42</sup>



Bagley a remarqué pour le PE que la valeur de  $e$  augmente de façon linéaire avec le gradient de vitesse, une rupture de pente apparaît ensuite pour des gradients plus élevés (figure 29).

La rupture de pente correspond à la valeur critique de  $e$  à partir de laquelle apparaissent les phénomènes de fractures en fusion et de défauts d'extrusion. Cette méthode, très utilisée, néglige les effets de sortie. Pour les fluides non Newtoniens, une entrée en "trompette" du capillaire permet de réduire les effets d'entrée <sup>38</sup>. En effet, les zones de recirculation sont dangereuses pour la stabilité hydrodynamique de l'écoulement et la stabilité chimique du produit qui y stagne <sup>44</sup>. Un rapport  $L/R_c$  important de filière minimise également les effets d'entrée <sup>45</sup>.

**La filière plate** est utilisée pour mesurer la viscosité est l'écoulement entre plaques parallèles ou plus précisément dans un chenal rectangulaire dont la largeur  $W$  (m) est grande devant l'épaisseur  $h$  (m). L'intérêt du système est de pouvoir mesurer directement le gradient de pression à la paroi, à l'aide de plusieurs capteurs

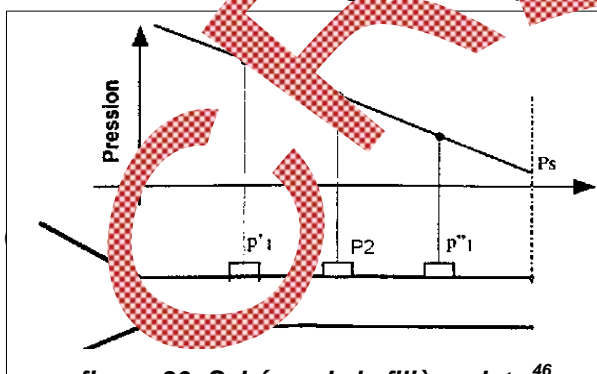


figure 30: Schéma de la filière plate <sup>46</sup>

affleurants et donc d'éviter les fastidieuses et délicates corrections de Bagley. Pour que les mesures soient

ct@crepim.fr

fiables, toutes les hypothèses faites en rhéométrie capillaire doivent être vérifiées.

Deux conditions complémentaires sont également à remplir. En premier, l'écoulement ne doit pas être perturbé par la présence de parois latérales ce qui impose un rapport  $h/W$  d'autant plus faible que le polymère testé est rhéofluidifiant<sup>47</sup>. Deuxièmement, le profil des pressions mesurées doit être linéaire. Pour vérifier cette condition, il est nécessaire d'utiliser trois capteurs de pression  $P'_1$ ,  $P''_1$  et  $P_2$ . Cette linéarité est meilleure pour une filière longue et des pressions mesurées loin des extrémités.

La contrainte s'exprime simplement par la relation :

$$\tau = \frac{h\Delta P}{2L} \quad [48]$$

Il est préférable d'utiliser la formule de Laun<sup>48</sup> qui prend en compte de façon approximative les effets des parois latérales :

$$\tau = \frac{h}{2\left(1 + \frac{h}{W}\right)} \frac{\Delta P}{L} \quad [49]$$

Pour un **fluide Newtonien**, le débit volumique  $Q_v$  donne accès à un gradient de vitesse apparent  $\dot{\gamma}_{app}$  ( $s^{-1}$ )<sup>48</sup> :

$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{6Q_v}{Wh^2} \quad [50]$$

Dans le cas d'un **fluide non Newtonien** obéissant à une loi de puissance (59, 60), une correction est introduite :

$$\dot{\gamma} = \frac{2n+1}{3n} \left( \frac{6Q_v}{Wh^2} \right) \quad [51]$$

Le terme  $\left(\frac{2n+1}{3n}\right)$  est un facteur correctif par rapport à un fluide Newtonien s'écoulant dans les mêmes conditions. Ce type de filière permet également de mesurer la première différence de contraintes normales  $N_1$ <sup>49</sup>.

CREPIM ☺ / <http://www.crepim.com>, [contact@crepim.fr](mailto:contact@crepim.fr)



Plusieurs corrections complémentaires applicables aux écoulements spécifiques filières plates et capillaires sont proposées dans la littérature dont la correction de température et la correction de l'énergie cinétique.

**La correction de température** est rendue nécessaire par l'échauffement provoqué lors de l'écoulement visqueux du fluide. L'augmentation de température  $\Delta T$  (K) entre l'entrée et la sortie du capillaire peut être appréciée par la formule empirique <sup>38</sup> :

$$\Delta T = 4.89 \times 10^{-6} \times \frac{L}{C_c} \quad [52]$$

$C_c$  : capacité thermique massique

$J.kg^{-1}.K^{-1}$

En outre, le profil de température du matériau n'est pas homogène lors de son écoulement capillaire comme l'indique la figure 31 qui présente les profils de température pour les bas gradients de vitesse (1) et pour les gradients de vitesse élevés (2) à l'entrée (A), à quelques mm de l'entrée (B) et à une distance importante de l'entrée du capillaire (C).

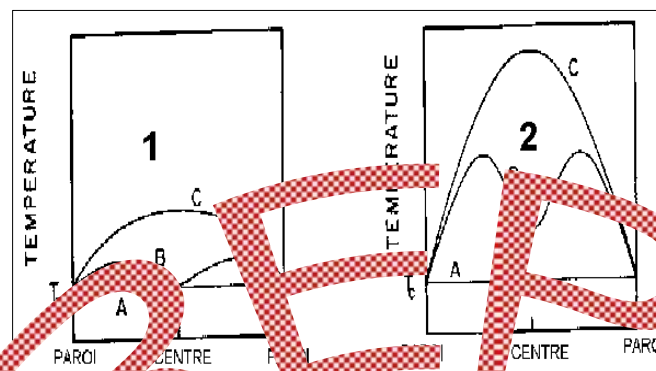


figure 31: Distributions des températures pour un écoulement capillaire isotherme <sup>50</sup>

L'augmentation de température, ne pouvant être évaluée in situ durant les essais, sera systématiquement négligée.

Des **corrections d'ordre cinétique** sont également proposées dans la littérature. En effet, l'énergie fournie par la différence de pression n'est pas entièrement dissipée en frottements visqueux. A la sortie du capillaire, le fluide possède une certaine énergie cinétique qui entraîne une correction de viscosité, sinon cette dernière est évaluée par excès. La correction s'effectue au niveau de la variation de pression suivant l'expression <sup>51</sup> :

$$\Delta P_{corr} = \Delta P - \frac{\rho Q_v^2}{\alpha \pi^2 R_c^4} \quad [53]$$

$\Delta P_{corr}$  : perte de charge corrigée Pa  
 $\nabla$  : facteur de correction d'énergie sans dimension

Dans le cas d'un matériau Non Newtonien obéissant à une loi de puissance, le facteur de correction se met sous la forme <sup>52</sup> :

$$\alpha = (4n+2)(5n+3)/3(3n+1)^2 \quad [54]$$

Les valeurs données dans la littérature pour les corrections d'énergie cinétique sont d'environ 0.1 % <sup>53</sup>, en conséquence, elles seront négligées. Enfin, les deux corrections (cinétique et température) correspondent à une erreur maximale de 2 %

<sup>54</sup>.

## CONCLUSION

Les rhéomètres rotatifs plan-plan et capillaire à pression variable correspondent respectivement aux écoulements de type Couette et Poiseuille.

Comme nous l'avons vu dans ce chapitre, chaque appareil permet de caractériser 2 zones distinctes d'écoulement d'un polymère. Ainsi, **le rhéomètre rotatif plan plan** est particulièrement adapté pour les mesures aux faibles gradients de vitesse qui s'étendent de la zone Newtonienne à la zone pseudoplastique. Cependant le gradient de vitesse maximum atteint par l'appareil se limite à environ  $100 \text{ s}^{-1}$ . De plus ces mesures de viscosité dans la zone pseudoplastique doivent se faire en oscillation afin d'éviter les fractures d'écoulement au sein de l'échantillon et impliquent l'utilisation de la règle de Cox Merz. **Le rhéomètre capillaire** permet de mesurer la viscosité sur de larges gammes de gradients de vitesses (de  $1$  à  $1000 \text{ s}^{-1}$ ) caractéristiques de la zone d'écoulement pseudoplastique des polymères.

Le principe du rhéomètre rotatif tend à se développer et à prendre le pas sur la rhéologie capillaire car les mesures de viscoélasticité sont un paramètre de plus en plus important pour la mise en œuvre industrielle des matériaux. C'est une science relativement jeune qui présente un potentiel de développement important à la différence de la rhéométrie capillaire qui a atteint son apogée durant les années 70.

Nous verrons dans la suite de l'étude que la combinaison des ces 2 moyens de mesure permet de caractériser très précisément les zones d'écoulement Newtonienne et pseudoplastique des polymères.

## GLOSSAIRE

C :	couple appliqué	N.m.Rad <sup>-1</sup>
C <sub>0</sub> :	couple maximum appliqué	N.m.Rad <sup>-1</sup>
C <sub>c</sub> :	capacité thermique massique	kJ.kg <sup>-1</sup>
$C_{\dot{\gamma}}$ :	constante	N.m.Rad <sup>-1</sup>
C <sub>n</sub> :	constante expérimentale du malaxeur	s <sup>-n</sup> .tours <sup>-n</sup> .mn <sup>n</sup>
D :	diamètre d'une conduite tubulaire	m
DTS :	distribution des temps de séjour	sans dimension
dv :	variation de vitesse	m.s <sup>-1</sup>
dy :	variation de l'entrefer	m
E :	énergie d'activation -viscosité Newtonienne-	J.mol <sup>-1</sup>

e :	longueur équivalente de capillaire	m
EA7030 :	formulation complexe : EVA8-HOSTAFLAM AP 750 70 / 30 ( % P/P)	
EAP5140 :	formulation complexe : EVA8-HOSTAFLAM AP 422-PA6 60 / 33.3 / 6.7 (% P/P)	
EVA8 :	copolymère polyéthylène-acétate de vinyle à 8 % P/P	
$E_k$ :	énergie d'activation relative à la consistance K	J.mol <sup>-1</sup>
$E_{\dot{\gamma}}$ :	énergie d'activation -viscosité à gradient de vitesse constant-	J.mol <sup>-1</sup>
$E_{\tau}$ :	énergie d'activation -viscosité à contrainte de cisaillement constante-	J.mol <sup>-1</sup>
F :	force	Pa
F(t) :	DTS cumulée	sans dimension
G :	module de rigidité	Pa
G'' :	module de perte, partie imaginaire de la rigidité complexe G*	Pa
$G''_{\omega}$ :	module de perte pour une vitesse angulaire $\omega$ , partie imaginaire de la rigidité complexe G*	Pa
G* :	module complexe	Pa
G <sub>q</sub> :	module de conservation, partie réelle de la rigidité complexe G*	Pa
$G'_{\omega}$ :	module de conservation pour une vitesse angulaire $\omega$ , partie réelle de la rigidité complexe G*	Pa
G <sub>0</sub> :	module de rigidité pour un solide élastique parfait	Pa
h :	entrefer, système plan plan ou filière plate	m
H :	longueur du cylindre intérieur droit de base circulaire	m
J <sub>0</sub> :	complaisance d'un solide élastique parfait	Pa <sup>-1</sup>
K :	consistance	Pa.s <sup>n</sup>
K <sub>0</sub> :	constante	Pa.s <sup>n</sup>
K <sub>1</sub> , K <sub>2</sub> , K <sub>3</sub> :	constantes d'appareil	sans dimension
L :	longueur des filières capillaires ou plates	m
n :	indice de pseudoplasticité	sans dimension
N <sub>1</sub> :	première différence de contraintes normales	Pa
N <sub>2</sub> :	deuxième différence de contraintes normales	Pa
PA6 :	polyamide 6	
PEHD :	polyéthylène haute densité	
PVC :	Polychlorure de vinyle	
CREPIM © /	<a href="http://www.crepim.com">http://www.crepim.com</a> contact@crepim.fr	

$P_H$ :	pression hydrostatique du système	Pa
$P_s$ :	pression de sortie	Pa
$Q_D$ :	débit de drainage	$m^3s^{-1}$
$Q_P$ :	débit de contre pression	$m^3s^{-1}$
$Q_T$ :	débit volumique total	$m^3s^{-1}$
$Q_v$ :	débit volumique	$m^3s^{-1}$
$R$ :	constante des gaz parfaits	8.31 J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
$R_1$ :	rayon du cylindre intérieur droit de base circulaire	m
$R_2$ :	rayon de la chemise cylindrique extérieure droite de base circulaire	m
$R_c$ :	rayon du capillaire	m
$R_p$ :	rayon du plan	m
$S$ :	surface	m <sup>2</sup>
$T$ :	température absolue	K
$\tan\delta$ :	tangente de perte	sans dimension
$V$ :	vitesse de rotation	tours.mn <sup>-1</sup>
$V_{max}$ :	vitesse maximale du fluide dans l'écoulement	m.s <sup>-1</sup>
$V_{min}$ :	vitesse minimale	m.s <sup>-1</sup>
$V_{moy}$ :	vitesse moyenne du fluide dans l'écoulement	m.s <sup>-1</sup>
$W$ :	largeur	m
$X$ :	rayon équivalent, constante expérimentale du malaxeur	m
$y$ :	entrefer	m
$Y$ :	constante expérimentale du malaxeur	sans dimension
$\rho$ :	masse volumique	kg.m <sup>-3</sup>
$\dot{\gamma}$ :	gradient de vitesse	s <sup>-1</sup>
$\eta_0$ :	viscosité à cisaillement nul . premier plateau Newtonien-	Pa.s
$\eta_\infty$ :	viscosité à cisaillement infini . deuxième plateau Newtonien-	Pa.s
$\eta_N$ :	constante	Pa.s
$\tau_{crit}$ :	contrainte critique de cisaillement à partir de laquelle apparaissent les défauts d'extrusion	Pa
$\eta_\dot{\gamma}$ :	constante	Pa.s

$\eta_r$ : constante	Pa.s
$\eta_1$ : viscosité à la température $T_1$	Pa.s
$\eta_2$ : viscosité à la température $T_2$	Pa.s
$\sigma$ : tenseur de contrainte	Pa
$\sigma_{xy}$ : tenseur de la contrainte s'exerçant dans la direction x sur un plan perpendiculaire à l'axe y	Pa
$\tau_0$ : amplitude maximale de la contrainte	Pa
$\gamma_0$ : amplitude maximum du déplacement	sans dimension
$\dot{\gamma}$ : gradient de vitesse complexe	$s^{-1}$
$\eta$ : viscosité	Pa.s
$\tau$ : contrainte de cisaillement	Pa
$\nu$ : viscosité cinématique	$m^2 \cdot s^{-1}$
$\Psi$ : angle du cône	Rad
$\alpha$ : facteur de correction d'énergie cinétique	sans dimension
$\gamma$ : déplacement	sans dimension
$\delta$ : angle de perte	°
$\omega$ : vitesse angulaire	$Rad \cdot s^{-1}$
$\eta''$ : viscosité, partie réelle de la viscosité complexe $\eta^*$	Pa.s
$\Delta\eta$ : variation de viscosité	Pa.s
$\eta^*$ : viscosité complexe	Pa.s
$\tau^*$ : contrainte de cisaillement complexe	Pa
$\eta\eta'$ : viscosité dynamique, partie réelle de la viscosité complexe $\eta^*$	Pa.s
$\varphi_0$ : déplacement angulaire maximum	sans dimension
$\tau_c$ : seuil de contrainte ou seuil d'écoulement	Pa
$\Delta L$ : variation de la longueur du capillaire	L
$\Delta P$ : différence de pression aux extrémités du tube	Pa
$\Delta P_{corr}$ : variation corrigée de pression	Pa
$\Delta T$ : variation de température	K





## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. COUARRAZE G., GROSSIORD J. L., *INITIATION A LA RHEOLOGIE, 2<sup>ème</sup> EDITION*, LAVOISIER TEC & DOC, PARIS, 1991, 14
2. GUEUGNAUT D., *PROPRIETES THERMOMECHANIQUES ET RHEOLOGIQUES DES POLYMERES DANS LES PROCESSUS DE MISE EN ) UVRE*, CENTRE D'ETUDES ET DE RECHERCHES SUR LES SCIENCES ET TECHNIQUES APPLIQUEES DE GAZ DE FRANCE, EUDIL (Lille), COURS DE DEUXIEME ANNEE, 1996, 47
3. SCHRAMM G., *INTRODUCTION A LA VISCOSITE PRATIQUE*, GEBRUDER HAAKE GmbH, KARLSRUHE, Allemagne, 1981, 2
4. SCHRAMM G., *INTRODUCTION A LA VISCOSITE PRATIQUE*, GEBRUDER HAAKE GmbH, KARLSRUHE, Allemagne, 1981, 4
5. SCHRAMM G., *INTRODUCTION A LA VISCOSITE PRATIQUE*, GEBRUDER HAAKE GmbH, KARLSRUHE, Allemagne, 1981, 5
6. DEALY J. M., *RHEOMETERS FOR MOLTEN PLASTICS*, VAN NOSTRAND REINHOLD, NEW YORK, 1982, 76
7. BARNES M. A., HUTTON J. F., WALTERS K., *AN INTRODUCTION TO RHEOLOGY / RHEOLOGY SERIES, 3*, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, 1989, 34-35
8. COLLYER A. A., CLEGG D. W., *RHEOLOGICAL MEASUREMENT*, ELSEVIER APPLIED SCIENCE PUBLISHER LTD, LONDON AND NEW YORK, 1988, 9
9. VARENELLI A. D., *METHODS OF PREDICTING THE PROCESSING CHARACTERISTICS OF RUBBER AND PLASTICS*, WIRE AND WIRE PRODUCTS, 10 (1964), 1598-1661
10. CHUNG J. T., *TORQUE RHEOMETER TECHNOLOGY AND INSTRUMENTATION*, ENCYCLOPEDIA OF FLUID MECHANICS (CHAPITRE 34), GULF PUBLISHING COMPANY, HOUSTON, TEXAS, USA, TOME 7, 1988, 1092
11. COUARRAZE G., GROSSIORD J. L., *INITIATION A LA RHEOLOGIE, 2<sup>ème</sup> EDITION*, LAVOISIER TEC & DOC, PARIS, 1991, 69
12. WOLF C., DUPUIS D., *VISCOSITE (R 2350)*, TECHNIQUES DE L'INGENIEUR, TOME R5, Mesures et contrôle, Pierre Aubert, Paris, 1996, 13
13. GUEUGNAUT D., *PROPRIETES THERMOMECHANIQUES ET RHEOLOGIQUES DES POLYMERES DANS LES PROCESSUS DE MISE EN ) UVRE*, CENTRE D'ETUDES ET DE RECHERCHES SUR LES SCIENCES ET TECHNIQUES APPLIQUEES DE GAZ DE FRANCE, EUDIL (Lille), COURS DE DEUXIEME ANNEE, 1996, 61
14. AGASSANT J. F., AVENAS P., SERGENT J. P., VINCENT M., *LA MISE EN FORME DES MATIERES PLASTIQUES, 3<sup>ème</sup> EDITION*, TECHNIQUE & DOCUMENTATION, PARIS, 1996, 54
15. BARNES M. A., HUTTON J. F., WALTERS K., *AN INTRODUCTION TO RHEOLOGY / RHEOLOGY SERIES, 3*, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, 1989, 56
16. AGASSANT J. F., AVENAS P., SERGENT J. P., VINCENT M., *LA MISE EN FORME DES MATIERES PLASTIQUES, 3<sup>ème</sup> EDITION*, TECHNIQUE & DOCUMENTATION, PARIS, 1996, 55
17. AGASSANT J. F., AVENAS P., SERGENT J. P., VINCENT M., *LA MISE EN FORME DES MATIERES PLASTIQUES, 3<sup>ème</sup> EDITION*, TECHNIQUE & DOCUMENTATION, PARIS, 1996, 47

18. SCHRAMM G., *INTRODUCTION A LA VISCOSITE PRATIQUE*, GEBRUDER HAAKE Gmbh, KARLSRUHE, Allemagne, 1981, 10
19. AGASSANT J. F., AVENAS P., SERGENT J. P., VINCENT M., *LA MISE EN FORME DES MATIERES PLASTIQUES*, 3<sup>ème</sup> EDITION, TECHNIQUE & DOCUMENTATION, PARIS, 1996, 54
20. TORDELLA J. P., *FRACTURE IN THE EXTRUSION OF AMORPHOUS POLYMERS THROUGH CAPILLARIES*, J. APPL. PHYS., 27(5), 1956, 454-458
21. GLEISSLE W., *STRESSES IN POLYMER MELTS AT THE BEGINNING OF FLOW INSTABILITIES (MELT FRACTURE) IN CYLINDRICAL CAPILLARIES*, RHEOLOGICA ACTA, 21 (1982), 484-487
22. GUEUGNAUT D., *PROPRIETES THERMOMECHANIQUES ET RHEOLOGIQUES DES POLYMERES DANS LES PROCESSUS DE MISE EN ) UVRE*, CENTRE D'ETUDES ET DE RECHERCHES SUR LES SCIENCES ET TECHNIQUES APPLIQUEES DE GAZ DE FRANCE, EUDIL (Lille), COURS DE DEUXIEME ANNEE, 1996, 114
23. GUEUGNAUT D., *PROPRIETES THERMOMECHANIQUES ET RHEOLOGIQUES DES POLYMERES DANS LES PROCESSUS DE MISE EN ) UVRE*, CENTRE D'ETUDES ET DE RECHERCHES SUR LES SCIENCES ET TECHNIQUES APPLIQUEES DE GAZ DE FRANCE, EUDIL (Lille), COURS DE DEUXIEME ANNEE, 1996, 116
24. GUEUGNAUT D., *PROPRIETES THERMOMECHANIQUES ET RHEOLOGIQUES DES POLYMERES DANS LES PROCESSUS DE MISE EN ) UVRE*, CENTRE D'ETUDES ET DE RECHERCHES SUR LES SCIENCES ET TECHNIQUES APPLIQUEES DE GAZ DE FRANCE, EUDIL (Lille), COURS DE DEUXIEME ANNEE, 1996, 117
25. DEALY J. M., *RHEOMETERS FOR MOLTEN PLASTICS*, VAN NOSTRAND REINHOLD, NEW YORK, 1982, 51
26. COX W. P., MERZ E. H., *CORRELATION OF DYNAMIC AND STEADY FLOW VISCOSITIES*, J. POLYM. SCI., 24(118), 1958, 619-622
27. Mr CATTIAUX, TA INSTRUMENTS, RAPPORT TECHNIQUE, 13/01/1997
28. SCHRAMM G., *INTRODUCTION A LA VISCOSITE PRATIQUE*, GEBRUDER HAAKE Gmbh, KARLSRUHE, Allemagne, 1981, 11
29. SCHRAMM G., *INTRODUCTION A LA VISCOSITE PRATIQUE*, GEBRUDER HAAKE Gmbh, KARLSRUHE, Allemagne, 1981, 12
30. COUARRAZE G., GROSSIORD J. L., *INITIATION A LA RHEOLOGIE*, 2<sup>ème</sup> EDITION, LAVOISIER TEC & DOC, PARIS, 1991, 99
31. COUARRAZE G., GROSSIORD J. L., *INITIATION A LA RHEOLOGIE*, 2<sup>ème</sup> EDITION, LAVOISIER TEC & DOC, PARIS, 1991, 101
32. COLLYER A. A., CLEGG D. W., *RHEOLOGICAL MEASUREMENT*, ELSEVIER APPLIED SCIENCE PUBLISHER LTD, LONDON AND NEW YORK, 1988, 307
33. AGASSANT J. F., AVENAS P., SERGENT J. P., VINCENT M., *LA MISE EN FORME DES MATIERES PLASTIQUES*, 3<sup>ème</sup> EDITION, TECHNIQUE & DOCUMENTATION, PARIS, 1996, 90
34. BACHMANN P., TISSOT P., *PRECIS DE GENIE CHIMIQUE*, LIBRAIRIE DE L'UNIVERSITE, GEORG ET CIE S.A., GENEVE, 1981, 39
35. SCHRAMM G., *INTRODUCTION A LA VISCOSITE PRATIQUE*, GEBRUDER HAAKE Gmbh, KARLSRUHE, Allemagne, 1981, 17

36. AGASSANT J. F., AVENAS P., SERGENT J. P., VINCENT M., *LA MISE EN FORME DES MATIERES PLASTIQUES*, 3<sup>ème</sup> EDITION, TECHNIQUE & DOCUMENTATION, PARIS, 1996, 71
37. WOLF C., DUPUIS D., *VISCOSITE (R 2350)*, TECHNIQUES DE L'INGENIEUR, TOME R5, Mesures et contrôle, Pierre Aubert, Paris, 1996, 13
38. WOLF C., DUPUIS D., *VISCOSITE (R 2350)*, TECHNIQUES DE L'INGENIEUR, TOME R5, Mesures et contrôle, Pierre Aubert, Paris, 1996, 14
39. DEALY J. M., *RHEOMETERS FOR MOLTEN PLASTICS*, VAN NOSTRAND REINHOLD, NEW YORK, 1982, 91
40. GUEUGNAUT D., *PROPRIETES THERMOMECAINIQUES ET RHEOLOGIQUES DES POLYMERES DANS LES PROCESSUS DE MISE EN ) UVRE*, CENTRE D'ETUDES ET DE RECHERCHES SUR LES SCIENCES ET TECHNIQUES APPLIQUEES DE GAZ DE FRANCE, EUDIL (Lille), COURS DE DEUXIEME ANNEE, 1996, 102
41. COLLYER A. A., CLEGG D. W., *RHEOLOGICAL MEASUREMENT*, ELSEVIER APPLIED SCIENCE PUBLISHER LTD, LONDON AND NEW YORK, 1988, 468
42. BAGLEY E. B., *END CORRECTIONS IN THE CAPILLARY FLOW OF POLYETHYLENE*, J. APPL. PHYS., 285(5), 1957, 624-627
43. DEALY J. M., *RHEOMETERS FOR MOLTEN PLASTICS*, VAN NOSTRAND REINHOLD, NEW YORK, 1982, 85
44. GUEUGNAUT D., *PROPRIETES THERMOMECAINIQUES ET RHEOLOGIQUES DES POLYMERES DANS LES PROCESSUS DE MISE EN ) UVRE*, CENTRE D'ETUDES ET DE RECHERCHES SUR LES SCIENCES ET TECHNIQUES APPLIQUEES DE GAZ DE FRANCE, EUDIL (Lille), COURS DE DEUXIEME ANNEE, 1996, 44
45. SCHRAMM G., *INTRODUCTION A LA VISCOSITE PRATIQUE*, GEBRUDER HAAKE GmbH, KARLSRUHE, Allemagne, 1981, 21
46. AGASSANT J. F., AVENAS P., SERGENT J. P., VINCENT M., *LA MISE EN FORME DES MATIERES PLASTIQUES*, 3<sup>ème</sup> EDITION, TECHNIQUE & DOCUMENTATION, PARIS, 1996, 78
47. AGASSANT J. F., AVENAS P., SERGENT J. P., VINCENT M., *LA MISE EN FORME DES MATIERES PLASTIQUES*, 3<sup>ème</sup> EDITION, TECHNIQUE & DOCUMENTATION, PARIS, 1996, 77
48. LAUN H. M., *POLYMER MELT RHEOLOGY WITH A SLIT DIE*, RHEOLOGICA ACTA, 22, 1983, 171-185
49. DEALY J. M., *RHEOMETERS FOR MOLTEN PLASTICS*, VAN NOSTRAND REINHOLD, NEW YORK, 1982, 108
50. DEALY J. M., *RHEOMETERS FOR MOLTEN PLASTICS*, VAN NOSTRAND REINHOLD, NEW YORK, 1982, 86
51. VAN WAZER J. R., LYONS J. W., KIM K. Y., COLWELL R. E., *VISCOSITY AND FLOW MEASUREMENT / A LABORATORY HANDBOOK OF RHEOLOGY*, INTERSCIENCE PUBLISHERS,, JOHN WILEY AND SONS, NEW YORK, 1963, 201
52. VAN WAZER J. R., LYONS J. W., KIM K. Y., COLWELL R. E., *VISCOSITY AND FLOW MEASUREMENT / A LABORATORY HANDBOOK OF RHEOLOGY*, INTERSCIENCE PUBLISHERS,, JOHN WILEY AND SONS, NEW YORK, 1963, 202
53. GUEUGNAUT D., *PROPRIETES THERMOMECAINIQUES ET RHEOLOGIQUES DES POLYMERES DANS LES PROCESSUS DE MISE EN ) UVRE*, CENTRE D'ETUDES ET DE

54. GUEUGNAUT D., *PROPRIETES THERMOMECHANIQUES ET RHEOLOGIQUES DES POLYMERES DANS LES PROCESSUS DE MISE EN ) UVRE*, CENTRE D'ETUDES ET DE RECHERCHES SUR LES SCIENCES ET TECHNIQUES APPLIQUEES DE GAZ DE FRANCE, EUDIL (Lille), COURS DE DEUXIEME ANNEE, 1996, 102

55. I. RAY AND D. KHASTGIR, *EVA-EPDM AS CABLE INSULANT*, J. APPL. POLYM. SCI., 1994, 53(3), 297-307

56. I.TAY AND D. KHASTGIR, *LOW-DENSITY POLYETHYLENE (LDPE) AND ETHYLENE-VINYL ACETATE (EVA) COPOLYMER BLENDS AS CABLE INSULANTS*, PLASTICS, RUBBER AND COMPOSITES PROCESSING AND APPLICATIONS, 22(1994), 37-45

57. ANTHONY R. FEDOR, *DEVELOPPEMENT AND APLICATION OF LOW-SMOKE, FLAME-RETARDANT FLEXIBLE RF CABLE*, INTERNATIONAL WIRE AND CABLE SYMPOSIUM PROCESSINGS, 1989, 183-187

58. ASTM, *STANDARD TEST METHOD FOR MEASURING THE MINIMUM OXYGEN CONCENTRATION TO SUPPORT CANDLE-LIKE COMBUSTION OF PLASTICS*, STANDARD D2863/77. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, PHILADELPHIA, PA, 1977

59. ANSI/ASTM, *TESTS FOR FLAMMABILITY PLASTIC MATERIALS FOR PART IN DEVICES AND APPLIANCES*. STANDARD D635-77. UNDERWRITERS LABORATORIES, NORTHBROOK

60. JAE-DO NAM AND JAMES C. SEFERIS, *A COMPOSITE METHODOLOGY FOR MULTISTAGE DEGRADATION OF POLYMER*, J. OF POLYMER SCIENCE, PART B, POLYMER PHYSICS, VOL 29, 301-608, 1991

61. C. DAVIS, *COMPREHENSIVE CHEMICAL KINETICS*, CH BARNFORD AND C.F.H. TIPPER, EDS, ELSEVIER, AMSTERDAM, 1975

62. S. L. MADORSKY, *THERMAL DEGRADATION OF ORGANIC POLYMERS*, WILEY INTERSCIENCE, NEW YORK, 1964

63. F.H. WINSLOW AND W.L. HAWKINS, *CRYSTALLINE OLEFIN POLYMERS*, PART I, R.A.V. RAFF AND K.W. DOAK, EDS, INTERSCIENCE, NEW YORK, 1965

64. H.H.G. JENNILEK, J. POLYM. SCI., 4, 13, 1949

65. CHUNG J. T., *TORQUE RHEOMETER TECHNOLOGY AND INSTRUMENTATION*, ENCYCLOPEDIA OF FLUID MECHANICS (CHAPITRE 34), GULF PUBLISHING COMPANY, HOUSTON, TEXAS, USA, TOME 7, 1988, 1089

66. CHUNG J. T., *TORQUE RHEOMETER TECHNOLOGY AND INSTRUMENTATION*, ENCYCLOPEDIA OF FLUID MECHANICS (CHAPITRE 34), GULF PUBLISHING COMPANY, HOUSTON, TEXAS, USA, TOME 7, 1988, 1090

67. PRAVIN. L. S., *PREDICTING PVC EXTRUDABILITY FROM MELT TEMPERATURES*, S.P.E JOURNAL, 29, 1973, 65-70

68. ROTHENPIELER A., *MESURE DES PROPRIETES DE TRANSFORMATION DES HAUTS POLYMERES AVEC LE PLASTI-CORDER BRABENDER*, Communication présentée à la réunion commune AFICEP . Section Francaise SPE et Groupe Français des Polymères à Paris le 23 mars 1973

69. Mc CABE C. C., *RHEOLOGICAL MEASUREMENTS WITH THE BRABENDER PLASTOGRAPH*, CHEM. IN Canada, 10 (1960), 44-48

70. CHUNG J. T., *TORQUE RHEOMETER TECHNOLOGY AND INSTRUMENTATION*, ENCYCLOPEDIA OF FLUID MECHANICS (CHAPITRE 34), GULF PUBLISHING COMPANY, HOUSTON, TEXAS, USA, TOME 7, 1988, 1090
71. ZAIKOV G. E., GOL'DBERG V., *DEGRADATION OF POLYMERS DURING PROCESSING (CHAPITRE 13)*, ENCYCLOPEDIA OF FLUID MECHANICS, GULF PUBLISHING COMPANY, HOUSTON, TEXAS, TOME 9, 1990, 408
72. GOODRICH J. E., PORTER R. S., *A RHEOLOGICAL INTERPRETATION OF TORQUE-RHEOMETER DATA*, POLYM. ENGINEER. & SCI., JANVIER 1967, 45-51
73. BLYLER L. L., DAANE J. H., *AN ANALYSIS OF BRABENDER TORQUE RHEOMETER DATA*, POLYM. ENGINEER. & SCI., 7(1967), 178-181
74. LEE G. C. PURDON J. R., *BRABENDER VISCOMETRY : I. CONVERSION OF BRABENDER CURVES TO INSTRON FLOW CURVES*, POLYMER ENGINEER. & SCI., 9(5), 1969, 360-364
75. VAN WAZER J. R., LYONS J. W., KIM K. Y., COLWELL R. E., *VISCOSITY AND FLOW MEASUREMENT / A LABORATORY HANDBOOK OF RHEOLOGY*, INTERSCIENCE PUBLISHERS., JOHN WILEY AND SONS, NEW YORK, 1963, 66
76. DAS C. K., *APPLICATION OF TORQUE AND CAPILLARY RHEOMETRY TO POLYMER PROCESSABILITY STUDIES (CHAPITRE 19)*, ENCYCLOPEDIA OF FLUID MECHANICS, GULF PUBLISHING COMPANY, HOUSTON, TEXAS, USA, TOME 9, 1990, 597
77. CHUNG J. T., *TORQUE RHEOMETER TECHNOLOGY AND INSTRUMENTATION*, ENCYCLOPEDIA OF FLUID MECHANICS (CHAPITRE 34), GULF PUBLISHING COMPANY, HOUSTON, TEXAS, USA, TOME 7, 1988, 1092
78. MELLE ROSSINELLI, TA INSTRUMENTS, COMMUNICATION TELEPHONIQUE, 1997
79. MR PEREZ, ELF ATOCHEM, USINE DE MONT (64), COMMUNICATION TELEPHONIQUE, 1997
80. FISHER AND YATES, *STATISTICAL TABLES FOR BIOLOGICAL, AGRICULTURAL AND MEDICAL RESEARCH*, Oliver and Boyd, Edinburg, 1953
81. KROENKE W.J., J. MATER. SCI. 1986, 21, 1123-1173
82. CAMINO, G. COSTA, L. AND TROSSARELLI L., POLYM. DEGRAD. STAB. 1984, 7, 25
83. VANDERSALL, H.L., J. FIRE FLAMM. 1971, 2, 97
84. DELOBEL R., LE BRAS M., OUANSSOU N., ALISTIQUA F., J. FIRE SCI. 1990, 8, 285
85. SIAT C., BOUBIGOT S., LE BRAS M., *THERMAL BEHAVIOUR OF POLYAMIDE-6-BASED INTUMESCENT FORMULATIONS .A KINETIC STUDY*. POLYMER DEGRADATION AND STABILITY XX, ELSEVIER SCIENCE, 1997, 1-11
86. LE BRAS M., *ETUDE DU PROCESSUS RETARDATEUR DE FLAMME INDUIT PAR LA CARBONISATION ABLATIVE DE MATERIAUX POLYMERES. APPLICATION AUX MATERIAUX INTUMESCENTS. TOME 1 : MODELISATION*, Thèse présentée à l'Université des Sciences et Technologies de Lille et soutenue le 8 octobre 1997, 79
87. LE BRAS M., *ETUDE DU PROCESSUS RETARDATEUR DE FLAMME INDUIT PAR LA CARBONISATION ABLATIVE DE MATERIAUX POLYMERES. APPLICATION AUX MATERIAUX INTUMESCENTS. TOME 2 : ETUDE PROSPECTIVE ET PERSPECTIVES*, Thèse présentée à l'Université des Sciences et Technologies de Lille et soutenue le 8 octobre 1997, 352

88. LE BRAS M., *ETUDE DU PROCESSUS RETARDATEUR DE FLAMME INDUIT PAR LA CARBONISATION ABLATIVE DE MATERIAUX POLYMERES. APPLICATION AUX MATERIAUX INTUMESCENTS. TOME 1 : MODELISATION*, Thèse présentée à l'Université des Sciences et Technologies de Lille et soutenue le 8 octobre 1997, 83
89. BOURBIGOT S., MORICE L.; LEROY J.M., *MODELLING OF THERMAL DIFFUSIVITY DURING COMBUSTION . APPLICATION TO INTUMESCENT MATERIALS. FIRE RETARDANCY OF POLYMERS, THE USE OF INTUMESCENCE*; LE BRAS M., CAMINO G., BOURBOGOT S., DELOBEL R., THE ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, CAMBRIDGE, 1998, SOUS PRESSE
90. MR DELAPASSE, HOECHST, COMMUNICATION TELEPHONIQUE, 1997
91. FELIX E., *ETUDE STRUCTURALE PAR RMN DU SOLIDE DE FORMULATIONS IGNIFUGEANTE A BASE DE PA 6. DIPLOME D'ETUDES APPROFONDIES,"SPECTROSCOPIE"*, LILLE, 1995
92. COLLYER A. A., CLEGG D. W., *RHEOLOGICAL MEASUREMENT*, ELSEVIER APPLIED SCIENCE PUBLISHER LTD, LONDON AND NEW YORK, 1988, 405-406
93. LE BRAS M., *ETUDE DU PROCESSUS RETARDATEUR DE FLAMME INDUIT PAR LA CARBONISATION ABLATIVE DE MATERIAUX POLYMERES. APPLICATION AUX MATERIAUX INTUMESCENTS. TOME 2 : ETUDE PROSPECTIVE ET PERSPECTIVES*, Thèse présentée à l'Université des Sciences et Technologies de Lille et soutenue le 8 octobre 1997, 357
94. PHILIPPEAU. G., *COMMENT INTERPRETER LES RESULTATS D'UNE ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES*, INSTITUT TECHNIQUE DES CEREALES ET FOURRAGES, PARIS, 1986
95. LE BRAS M., BOURBIGOT S., *MINERAL FILLERS IN INTUMESCENT FIRE RETARDANT FORMULATIONS . CRITERIA FOR THE CHOICE OF A NATURAL CLAY FILLER FOR THE AMMONIUM POLYPHOSPHATE/PENTAERITHRITOL/POLYPROPYLENE SYSTEM*, FIRE & MATERIALS, 20, 1996, 39-49
96. DEFINITION DE L'ICTA (INTERNATIONAL CONFERENCE OF THERMAL ANALYSIS), DSC : technique dans laquelle la différence d'énergie entre une substance et un matériau référence est mesurée comme une fonction de la température alors que la substance et le matériau référence sont soumis à un programme de température contrôlé.
97. AGASSANT J. F., AVENAS P., SERGENT J. P., VINCENT M., *LA MISE EN FORME DES MATIERES PLASTIQUES*, 3<sup>ème</sup> EDITION, TECHNIQUE & DOCUMENTATION, PARIS, 1996, 233-334
98. AGASSANT J. F., AVENAS P., SERGENT J. P., VINCENT M., *LA MISE EN FORME DES MATIERES PLASTIQUES*, 3<sup>ème</sup> EDITION, TECHNIQUE & DOCUMENTATION, PARIS, 1996, 267
99. AGASSANT J. F., AVENAS P., SERGENT J. P., VINCENT M., *LA MISE EN FORME DES MATIERES PLASTIQUES*, 3<sup>ème</sup> EDITION, TECHNIQUE & DOCUMENTATION, PARIS, 1996, XXI
100. DAS C. K. *APPLICATION OF TORQUE AND CAPILLARY RHEOMETRY TO POLYMER PROCESSABILITY STUDIES (CHAPITRE 19)*, ENCYCLOPEDIA OF FLUID MECHANICS, GULF PUBLISHING COMPANY, HOUSTON, TEXAS, USA, TOME 9, 1990, 602
101. SACKETT R. D., *VISCOSITY DATA FOR EXTRUDER*, S.P.E JOURNAL, 10 (1956), 32-36
102. SQUIRES P. H., *SCREW-EXTRUDER PUMPING EFFICIENCY*, S.P.E JOURNAL, MAI 1958, 34-40
103. GORE W.L., *PRINCIPLES OF PLASTICS SCEW EXTRUSION*, S.P.E JOURNAL, 3 (1953), 6-8

104. KALYON D. M., *MIXING IN CONTINUOUS PROCESSORS (CHAPITRE 28)*, ENCYCLOPEDIA OF FLUID MECHANICS, GULF PUBLISHING COMPANY, HOUSTON, TEXAS, USA, TOME 7, 1988, 905

