

## *Projet expérimental de Physique Statistique*

### **MATIERE MOLLE**



*polymères enchevêtrés : image du plat de spaghetti*



*modèle de la molécule d'ADN*



*quelques applications des polymères : matières plastiques (emballages), joints dans l'aéronautique, etc.*



*caoutchouc : pneu, et élastique*

## *Sommaire :*

<b><u>1. INTRODUCTION.....</u></b>	<b><u>3</u></b>
<b><u>2. QUELQUES ELEMENTS DE MATIERE MOLLE .....</u></b>	<b><u>3</u></b>
2.1 MATIERE MOLLE ET FLUIDES COMPLEXES .....	3
2.2 POLYMERES .....	4
2.3 TRANSITION SOL-GEL .....	6
<b><u>3. QUELQUES NOTIONS DE RHEOLOGIE.....</u></b>	<b><u>8</u></b>
3.1 DEFINITION DE LA RHEOLOGIE .....	8
3.2 NOTIONS UTILES.....	8
3.3 CAS DU LIQUIDE NEWTONIEN .....	9
3.3 CAS DU SOLIDE PARFAIT .....	11
3.4 MILIEUX VISCOELASTIQUES (VISCOELASTICITE LINEAIRE).....	12
3.5 CAS DES LIQUIDES NON NEWTONIENS.....	14
3.7 QUELQUES RHEOMETRES .....	15
<b><u>4. MONTAGE EXPERIMENTAL .....</u></b>	<b><u>16</u></b>
4.1 PRINCIPE GENERAL .....	16
4.2 DESCRIPTION DE L'ASSERVISSEMENT OPTO-ELECTRONIQUE .....	19
4.3 REMARQUES ET QUESTIONS DIVERSES .....	19
<b><u>5. NATURE DU TRAVAIL A EFFECTUER.....</u></b>	<b><u>20</u></b>
5.1 ETUDE DE LA VISCOSITE DU PDMS EN FONCTION DU DEGRE DE POLYMERISATION N .....	20
5.2 ETUDE DE LA TRANSITION SOL-GEL DE LA GELATINE DANS L'EAU .....	20
<b><u>6. DONNEES UTILES .....</u></b>	<b><u>21</u></b>
<b><u>7. TRAVAIL BIBLIOGRAPHIQUE.....</u></b>	<b><u>23</u></b>

## 1. Introduction

Deux projets sont proposés, dans les deux cas il s'agira de mesurer les propriétés visco-élastiques d'un « fluide complexe », à l'aide d'un rhéomètre « à bille » construit au Magistère. Dans ce dispositif, un petit objet magnétique est maintenu en équilibre au sein de l'échantillon à étudier, grâce une force magnétique générée par une bobine dans laquelle on fait circuler un courant  $i$ .

Le tube contenant l'échantillon est ensuite déplacé d'une quantité  $z(t)$  à une vitesse  $v$  constante, tandis que la bille est toujours maintenue en équilibre. La variation du courant  $i$  mesuré dans la bobine est reliée à la force exercée sur la bille, qui dépend des propriétés visco-élastiques de l'échantillon (viscosité  $\eta$  ou module élastique  $G$ ) ainsi que de la vitesse  $v$  ou du déplacement  $z$  du tube.

On mesurera donc, suivant les cas, le courant  $i$  en fonction de  $v$  ou de  $z$ , et on en déduira la viscosité ou le module élastique de l'échantillon considéré.

### Remarques :

- Il est vivement conseillé de garder trace du numéro de PC sur lequel vous travaillez. Cela peut permettre de récupérer vos fichiers en cas d'erreur du système de sauvegarde.
- Il est formellement interdit de copier les programmes sur clé USB.

Note : les phrases en petits caractères apparaissant dans ce poly (de cette taille-ci) sont des propositions de points à approfondir. Elles peuvent être sautées en première lecture.

## 2. Quelques éléments de matière molle

### 2.1 Matière molle et fluides complexes

Le domaine de la *matière condensée* est celui des milieux denses, liquides ou solides, par opposition aux gaz (qui sont très dilués).

Au sein de la matière condensée, on distingue la « *matière molle* », qui comprend les liquides « ordinaires », mais aussi les fluides ayant des propriétés intermédiaires entre celles d'un liquide et d'un solide, qu'on appelle *fluides complexes*. Le champ d'application est immense, car notre quotidien regorge d'objets typiques de la matière molle : cosmétiques (crèmes, shampooings, etc), produits agro-alimentaires (yaourts, gelées...), boues, cristaux liquides de nos montres et de nos écrans d'ordinateurs, objets biologiques (cellules...), etc. Une autre raison à cette appellation de « matière molle » est que ces objets sont facilement déformables et sensibles aux paramètres extérieurs (température, champ électrique...), en d'autres termes ils sont fragiles.

Les domaines de la physique de la matière molle sont grossièrement les suivants (sans chercher à être exhaustif)<sup>1</sup> :

- Systèmes biologiques

---

<sup>1</sup> Reportez-vous par exemple (!) à : <http://www.lps.u-psud.fr/spip.php?rubrique103&lang=fr>

- Polymères
- Systèmes colloïdaux (suspensions de petites particules dans un liquide)
- Cristaux liquides...

Pour distinguer qualitativement un gaz, un liquide / un fluide complexe et un solide, on peut comparer en ordre de grandeur l'énergie d'interaction typique  $U$  entre les objets (molécules...) constituant le milieu, et l'énergie thermique  $kT$ .

- Si  $U \ll kT$ , le système est dominé par l'agitation thermique, on a un gaz.
- Si  $U \gg kT$  les interactions sont dominantes, c'est un solide (cristallin ou non...).
- Si  $U \approx kT$ , on a un fluide a priori complexe (cela peut être un simple liquide newtonien).

## 2.2 Polymères

### 2.2.1 Introduction

Les matériaux polymères sont partout dans notre vie quotidienne : peintures, colles, revêtements de sols, textiles, pneus, matières plastiques... et sont des exemples des nombreux matériaux synthétiques existants (la synthèse des polymères est une branche importante de la chimie industrielle). Mais il existe aussi des polymères naturels : l'ADN et les protéines sont des exemples de polymères qui sont des constituants fondamentaux de la matière vivante.

Une molécule *polymère* est constituée par la répétition d'un « motif » chimique (M) appelé *monomère*. Ce motif est répété N fois : on appelle N le *degré de polymérisation* du polymère. Ce nombre N est très grand, typiquement de  $10^3$  à  $10^6$ ... Un polymère est donc une molécule géante appelée *macromolécule*.



Un des exemples les plus simples est le **polyéthylène** où le monomère M est le groupe chimique -CH<sub>2</sub>-.

Le polyéthylène est le premier polymère produit au monde (avant le PVC) ; il est utilisé un peu partout : emballages plastiques, industrie automobile, canalisations, textile...

Aussi bien au niveau des applications que du point de vue fondamental, on distingue :

- Les *polymères purs* : le matériau étudié est constitué uniquement de molécules polymères, de même nature chimique. A haute température, c'est un liquide plus ou moins visqueux. En refroidissant suffisamment, on obtient un solide (voir 2.2.4).
- Les *polymères en solution* : les molécules polymères sont dissoutes dans un solvant donné.

Dans cette partie (2.2) nous n'abordons que les polymères purs. Les polymères en solution seront évoqués au 2.3.

Remarque : si l'on prend un matériau constitué de polymère pur à l'état liquide et que l'on attache les chaînes entre elles par des liens chimiques (on les *réticule*), on obtient un *caoutchouc*.

### 2.2.2 Notion de flexibilité

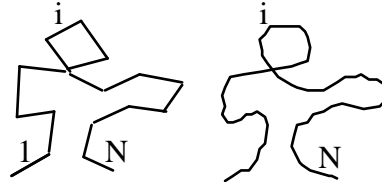
Les polymères sont des macromolécules linéaires plus ou moins flexibles suivant les cas. A quoi est due cette flexibilité ? Essentiellement à des rotations autour des liaisons chimiques (l'angle que forment deux liaisons consécutives est fixe, mais les angles qui définissent les

orientations relatives de liaisons non consécutives est susceptible de varier). On définit la *longueur de persistance*  $l_p$  comme la longueur sur laquelle la chaîne est rigide.

On distingue ainsi :

- *Les polymères flexibles* : cas du polyéthylène, du polystyrène, du polydiméthylsiloxane... Dans ce cas, la longueur de persistance est de l'ordre de la longueur de quelques monomères (typiquement 1 nm).
- *Les polymères semi-rigides*, dans le cas où la longueur de persistance est nettement supérieure à la longueur du monomère. Si la longueur de la chaîne  $L \gg l_p$  on peut encore parler de chaîne flexible. On peut prendre l'exemple de l'ADN où  $l_p = 53$  nm soit 150 paires de bases.

Dans cette partie, nous considérons uniquement le cas de polymères flexibles. Du point de vue du physicien, on oublie donc la nature chimique du monomère, et on modélise une chaîne flexible donnée comme suit : on oublie la nature discrète en segments (les liaisons chimiques) pour la traiter comme un objet continu (un lacet, voir le dessin).

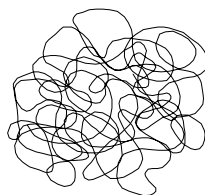


Dessin illustrant la description continue (à droite) d'une chaîne polymère

### 2.2.3 Cas de polymères purs flexibles à l'état liquide ("fondu")

On considère ici un matériau formé par un très grand nombre de chaînes polymères identiques, flexibles et à l'état liquide. On parle alors de *fondu de polymère*, ce qui signifie "polymère pur à l'état liquide".

Au sein du matériau, on peut montrer que les chaînes polymères sont fortement enchevêtrées entre elles, comme dans un plat de spaghetti (attention, elles peuvent par ailleurs être en mouvement les unes par autres, l'image du plat de spaghetti étant une vision instantanée du matériau...).



Le « plat de spaghetti », correspondant à une vision instantanée des chaînes de polymères enchevêtrées.

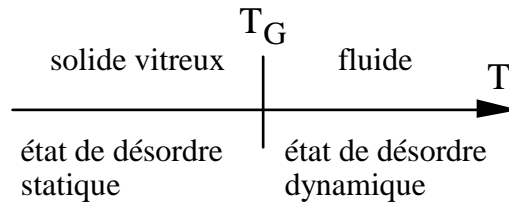
### 2.2.4 Polymères solides : cristallisation et/ou transition vitreuse

Que se passe-t-il lorsque, partant d'un fondu de polymères, à l'état liquide, on baisse la température ?

- Dans le cas où la molécule polymère a une régularité suffisante, le matériau correspondant peut cristalliser (partiellement seulement, on parle alors d'état semi-cristallin). C'est le cas du **polyisoprène** et le **polybutadiène**. Ceci implique des propriétés de renforcement mécanique utilisées par exemple dans les fibres textiles synthétiques (Kevlar..). On peut aussi citer la **cristallisation des protéines**, qui représente un enjeu considérable car elle

permet l'étude structurale d'une protéine donnée, ce qui est indispensable en vue des applications pharmaceutiques.

- Dans le cas contraire, il n'y a pas d'état cristallin possible. L'effet d'un abaissement de température est alors de ralentir les mouvements moléculaires, jusqu'à les figer. En dessous d'une certaine température, appelée *température de transition vitreuse* et notée  $T_G$ , on obtient un matériau solide amorphe (non ordonné).



*La transition vitreuse*

La transition vitreuse n'est pas une transition de phase (il n'y a pas de changement de structure), car la zone de transition est définie comme la plage de températures en dessous de laquelle les mouvements sont « suffisamment figés ». En fait cette définition est arbitraire et est liée à l'échelle de temps humaine : on a *choisi* de fixer la transition vitreuse comme la température (notée  $T_G$ ) correspondant à des mouvements d'un temps caractéristique de 100 s.

Par exemple, le **polystyrène** (PS) a une température de transition vitreuse de  $+90^\circ\text{C}$  : il est donc solide à l'ambiante. Les applications du polystyrène sont variées : plexiglas (gobelets, règles...), emballages plastiques...

Par contre, le **polydiméthylsiloxane** (PDMS) que vous étudierez dans ce projet a une température de transition vitreuse de  $-120^\circ\text{C}$ , il est donc fluide à température ambiante. Le PDMS est très utilisé comme lubrifiant (on parle d'« huiles silicones ») ; il sert également de joint dans l'aéronautique. On peut noter que le PDMS cristallise également à partir de  $-40^\circ\text{C}$ .

## 2.2.5 Propriétés visco-élastiques des polymères, projets proposés

Les propriétés les plus remarquables des polymères sont liées au fait qu'une macromolécule forme un lien mécanique entre des points éloignés du matériau (supposons-le ici à l'état liquide). Ce système de connexions a des effets spectaculaires dans deux domaines : la résistance à la déformation (*élasticité*) et à l'écoulement (*viscosité*). On peut imaginer que ces propriétés viscoélastiques dépendent de la longueur  $N$  de la chaîne polymère. Le paragraphe 3 vous apportera quelques notions utiles de *rhéologie* (il s'agit précisément de la branche de la physique qui étudie les propriétés visqueuses et/ou élastiques des corps).

**Les deux projets de matière molle que nous vous proposons portent sur les propriétés visco-élastiques de polymères.**

- Dans le premier projet, il s'agit d'étudier la **viscosité de fondus de polymères** (PDMS) en fonction de la longueur  $N$  de la chaîne.
- Dans le deuxième projet, on étudiera une **transition sol-gel** dans une solution d'un polymère (la gélatine) dans l'eau. La transition sol-gel est décrite dans le paragraphe suivant.

## .3 Transition sol-gel

### .3.1 Notion de gel

Un *gel* est essentiellement constitué de liquide, il possède toutes les propriétés d'un liquide (mobilité des molécules, dissolution, ionisation, réactions chimiques...) sauf une : la faculté

de couler sous l'effet de forces aussi faibles qu'on le désire. En d'autres termes, un gel résiste à l'écoulement : c'est un solide élastique (voir 3.4). Une autre propriété des gels est leur aptitude au « gonflement » c'est-à-dire à l'absorption de liquide.

#### Exemples de gels :

- crèmes cosmétiques ;
- yaourts et gelées issus de l'industrie agro-alimentaire ;
- gels « super absorbants » des couches pour bébé ;
- humeur vitreuse dans l'œil, cytoplasme (intérieur des cellules vivantes)...

De quoi est constitué un gel ? il s'agit d'un système à deux composants : le liquide (le plus souvent ordinaire : de l'eau, de l'huile...) et un gélifiant qui sert à retenir le liquide. C'est ce dernier qui assure les propriétés particulières des gels. Plusieurs types de gélifiants sont possibles : macromolécules (polymères) reliées entre elles par des liens physiques (temporaires) ou chimiques (permanents), ou petites particules dispersées dans le liquide (colloïdes).

### .3.2 Transition sol-gel

Les gels les plus courants ont pour gélifiants des macromolécules : nous traiterons donc seulement ce cas ici. La résistance à l'écoulement est généralement assurée par la liaison entre ces macromolécules. Dans la plupart des cas, les gels sont fabriqués à partir d'un état non gélifié (liquide, donc) dans lequel les macromolécules sont dissoutes, mais non réticulées (i.e. non reliées chimiquement entre elles). Dans la littérature ancienne, cette solution est appelée un « sol ». On se sert alors de processus physiques ou chimiques pour établir des jonctions entre ces macromolécules :

- On peut établir des **liaisons permanentes**, en effectuant des réactions **chimiques** qui vont créer des liaisons chimiques entre les molécules. La transition sol-gel est dans ce cas irréversible.
- On peut établir des **liaisons temporaires**, en modifiant un paramètre **physique** (comme par exemple la température). La transition sol-gel est alors réversible.

La transition dite *sol-gel* est ainsi simplement une transition liquide-solide (attention "sol" signifie "solution" et donc "liquide", et "gel" signifie solide).

#### Remarque :

- Dans un gel "physique", l'énergie de liaison est de l'ordre de  $kT$ . Il est donc facilement détruit par la température. Au contraire, dans un gel "chimique", l'énergie de liaison est très supérieure à  $kT$ .
- En masse, les gels sont principalement constitués de liquide, pourtant ils se comportent comme des solides grâce à leur réseau tridimensionnel enchevêtré au sein du liquide.

### 2.3.4 Exemple étudié ici

Vous pourrez étudier dans ce projet la transition sol-gel dans le cas de la **gélatine** dans l'eau. La gélatine est une substance obtenue à partir de peaux et de cartilages animaux. Elle est obtenue par hydrolyse partielle du collagène qui en est extrait. La solution de gélatine est alors constituée de chaînes isolées de monomères de collagène.

On constate expérimentalement que, partant d'une solution de gélatine dans l'eau qui est solide à température ambiante (donc un gel), elle se liquéfie à partir d'une certaine température.

### 3. Quelques notions de rhéologie

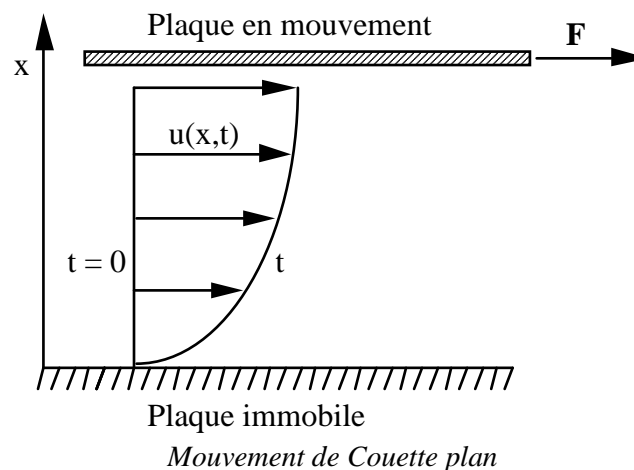
#### 3.1 Définition de la rhéologie

Etymologiquement, *rhéologie* signifie « étude des écoulements ».

Cette branche de la science est apparue au début du XX<sup>ème</sup> siècle, alors que les deux branches dont elle découle, la mécanique des fluides et l'élasticité des solides, étaient déjà bien établies. La mécanique des fluides concerne les liquides simples, tandis que l'élasticité des solides s'intéresse aux purs solides. La rhéologie est une sorte d'intersection des deux disciplines, bien adaptée à l'étude des fluides complexes, qui ont un comportement intermédiaire entre celui d'un solide et d'un liquide. Elle consiste donc en l'étude des déformations et/ou de l'écoulement des matériaux sous l'action de contraintes. De même qu'en mécanique des fluides et en élasticité des solides, on adopte en rhéologie une description *continue* de la matière.

#### 3.2 Notions utiles

Pour définir les termes utiles, prenons l'exemple d'un mouvement dit *de cisaillement simple* (*shear*) ou encore *mouvement de Couette plan*. Le fluide complexe à étudier est situé entre deux plaques planes parallèles très grandes. L'une des deux plaques est mise en mouvement à une vitesse constante en appliquant une force  $\mathbf{F}$ , l'autre plaque restant immobile (voir le dessin ci-dessous). Au cours du mouvement, les différentes couches du matériau glissent les unes sur les autres, sans qu'il y ait transfert de matière d'une couche à l'autre.



- La *contrainte de cisaillement* (*shear stress*) est définie pour un élément de surface  $dS$  parallèle aux plaques par  $\tau = \frac{dF}{dS}$ , où  $dF$  est la force tangentielle exercée sur  $dS$  de la part de la couche voisine. C'est une grandeur homogène à une pression, mais, contrairement à une pression, il s'agit d'une contrainte tangentielle, associée au frottement des couches les unes sur les autres. C'est une grandeur dynamique, liée à la force par unité de surface responsable du mouvement.
- La *déformation de cisaillement* (*shear strain*) est une grandeur cinématique, descriptive du mouvement ; On la définit par :  $\varepsilon = \frac{\partial u(x,t)}{\partial x}$  (voir figure) où  $u(x,t)$  représente le



déplacement parallèlement aux plaques d'une particule fluide à l'instant  $t$ , et  $x$  est l'axe perpendiculaire aux plaques (voir dessin).  $\varepsilon$  est donc le gradient du déplacement des particules fluides. C'est une grandeur sans dimension.

- Le *taux de cisaillement* (*shear rate*) est simplement la dérivée temporelle de la déformation de cisaillement :  $\dot{\varepsilon} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \frac{\partial v}{\partial x}$  où  $v = \frac{\partial u(x,t)}{\partial t}$  est la vitesse de la particule fluide.

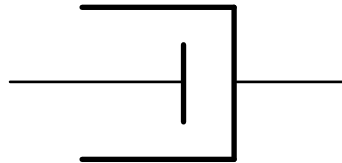
Il existe a priori une relation entre la grandeur dynamique  $\tau$  et les grandeurs cinématiques  $\varepsilon$  et/ou  $\dot{\varepsilon}$  (de même que la relation fondamentale de la dynamique, en mécanique), dépendant de la nature du matériau, de la température, de la pression, etc. Dans certains cas, cette relation dépend également de l'*histoire* du matériau (effets de mémoire).

### 3.3 Cas du liquide newtonien

Dans ce cas particulier très simple, l'équation rhéologique d'état est linéaire, et s'écrit :

$$\boxed{\tau = \eta \dot{\varepsilon}} \quad (1)$$

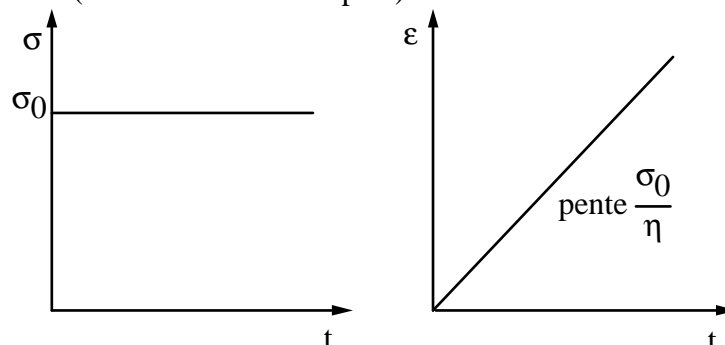
où  $\eta$  est la *viscosité dynamique* du liquide, qui s'exprime en Pa.s ou Poiseuille (unité SI). On retrouve, à l'échelle locale dans un liquide, le fait qu'une force de frottement visqueux est proportionnelle à la vitesse.



Représentation:

Le schéma ci-dessus indique le symbole habituellement utilisé pour désigner un liquide newtonien.

Si l'on applique une contrainte constante  $\sigma_0$  à un liquide newtonien, la déformation correspondante s'écrit :  $\varepsilon = \frac{\sigma_0}{\eta} t$ . En d'autres termes, il coule (!), et ce, d'autant plus vite que la viscosité  $\eta$  est faible (voir les courbes ci-après).



Ordres de grandeur (à  $T$  et  $P$  ambiantes) :

Air :  $\eta = 10^{-5}$  Pa.s

Eau :  $\eta = 10^{-3}$  Pa.s (l'eau est un des liquides les moins visqueux !)

Huile de cuisine :  $7 \cdot 10^{-2}$  Pa.s

Miel :  $\eta \approx 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$

En vous basant sur les ordres de grandeur ci-dessus, essayez de réfléchir à l'interprétation microscopique (à l'échelle moléculaire, en sortant de la description continue de la matière) de la viscosité.

#### Limite du régime laminaire :

La relation précédente n'est valable que pour des vitesses suffisamment faibles. Pour préciser ce que l'on entend par « suffisamment faible » en termes d'ordre de grandeur, on définit le *nombre de Reynolds* noté  $Re$  par :

$$Re = \frac{UL}{\nu}$$

où  $\nu = \frac{\eta}{\rho}$  est la *viscosité cinématique* du fluide. L'unité SI est :  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$

où  $U$  est l'ordre de grandeur de la vitesse du fluide,  $\rho$  est la masse volumique du fluide,  $\eta$  est sa viscosité dynamique, enfin  $L$  est une dimension caractéristique de l'écoulement.

De manière phénoménologique, on s'aperçoit qu'il existe pour chaque écoulement un *nombre de Reynolds critique*  $Re_C$  (dont la valeur dépend du type d'écoulement) tel que :

Pour  $Re \ll Re_C$  , l'écoulement est laminaire et l'équation (1) ci-dessus est valable (on a une relation linéaire entre  $\tau$  et  $\dot{\epsilon}$ ).

Pour  $Re \gg Re_C$  , l'écoulement devient turbulent et la relation linéaire ci-dessus n'est plus valable, l'équation d'état devient non linéaire et on a expérimentalement des turbulences dans le fluide.

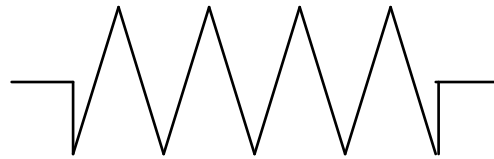
On peut comprendre ce qui précède en remarquant que  $Re$  représente, en ordre de grandeur, le rapport de deux forces (par unité de volume) intervenant dans l'équation de Navier-Stokes : la « force convective » (terme inertiel décrivant l'accélération convective du fluide) sur la force visqueuse...

### 3.3 Cas du solide parfait

Il s'agit d'un deuxième cas extrême très simple, dans lequel l'équation d'état est également linéaire, et s'écrit cette fois :

$$\tau = G\varepsilon \quad (2)$$

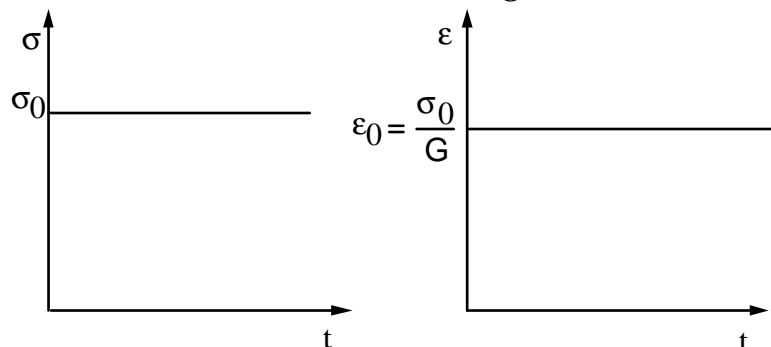
où  $G$  est le *module de rigidité* du solide. On peut remarquer que  $G$  est homogène à une pression et s'exprime donc en Pa.



Représentation :

Le schéma ci-dessus indique le symbole habituellement utilisé pour désigner un solide parfait.

Si l'on applique une contrainte constante  $\sigma_0$  à un solide élastique, la déformation  $\varepsilon$  correspondante est également constante et s'écrit :  $\varepsilon = \frac{\sigma_0}{G}$  (voir les courbes ci-dessous).



Ordres de grandeur du module de rigidité  $G$  (à  $T$  et  $P$  ambiantes) :

Diamant :  $10^{12}$  Pa

Métal mou (Cs, Li) : 1 GPa

Caoutchouc : 1 MPa

Gels divers :  $10$  à  $10^6$  Pa

Cellules biologiques :  $10$  à  $10^5$  Pa (suivant la nature de la cellule)

L'objet le plus rigide à l'heure actuelle est le nanotube de carbone, dont le module élastique vaut  $1.1 \cdot 10^{12}$  Pa.

Là aussi, il est intéressant de réfléchir à l'origine physique de l'élasticité des corps solides, à l'échelle atomique.

Pour les solides « ordinaires » (formés d'atomes occupant des positions fixes dans l'espace, aux vibrations thermiques près), il suffit de penser à la modélisation du solide (à une dimension) par une chaîne linéaire d'atomes couplés entre eux par des ressorts (cf TD de matière condensée n°3, *Vibrations longitudinales d'une chaîne d'atomes*) : la force est proportionnelle au déplacement. Bien entendu, cette relation linéaire n'est valable que dans une gamme de déplacements pas trop grands. Dans ce cas, l'origine de l'élasticité est *enthalpique*.

Pour les gels et les caoutchoucs, l'origine de l'élasticité est plus subtile (*entropique* et non enthalpique). Pour le voir expérimentalement, on peut réaliser l'expérience suivante : on accroche une

masse à un élastique, et on mesure le coefficient de raideur de cet élastique (le poids de l'objet divisé par l'allongement de l'élastique). Si l'on chauffe l'élastique (à l'aide par exemple d'un sèche-cheveux), celui-ci se contracte au lieu de se dilater, comme le ferait un matériau ordinaire (dominé par les interactions et non par l'entropie). Seule une élasticité d'origine entropique permet d'interpréter cette expérience...

### 3.4 Milieux viscoélastiques (viscoélasticité linéaire)

La plupart des milieux en matière condensée ne sont ni des liquides newtoniens (« liquides purs ») ni des solides parfaits (« solides purs »), mais des cas intermédiaires entre ces deux cas simples : on les appelle des *milieux visco-élastiques*. On reste dans le cadre de la *viscoélasticité linéaire* : la relation entre contrainte et déformation/taux de cisaillement reste linéaire.

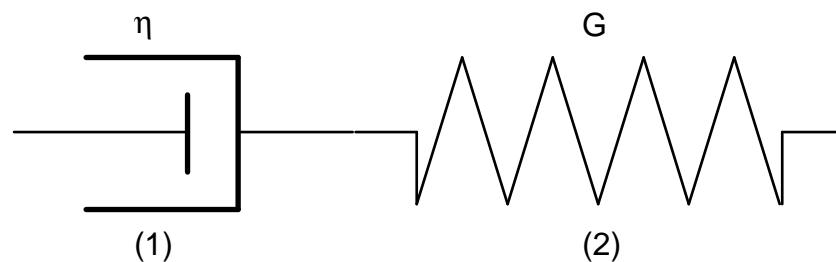
Les différents modèles existants sont des combinaisons de liquides newtoniens et/ou de solides parfaits en parallèle et/ou en série. Nous vous en présentons ici deux très simples : le *liquide de Maxwell* et le *solide de Kelvin-Voigt*. Dans ces deux cas, on associe un liquide newtonien et un solide parfait, en série dans le cas du modèle du liquide de Maxwell, en parallèle dans celui du solide de Kelvin-Voigt. On a alors deux grandeurs qui interviennent :  $\eta$  et  $G$ . Remarquons d'emblée que le rapport des deux est homogène à un temps défini par :

$$\tau = \frac{\eta}{G}$$

On s'attend donc à ce que ce temps soit un temps caractéristique pour le milieu visco-élastique, dans chaque cas.

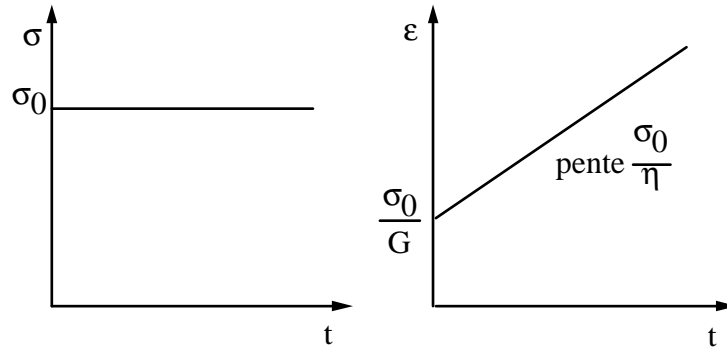
#### 3.5.1 Modèle du liquide de Maxwell

Ce cas se modélise par l'association en série d'un liquide newtonien et d'un solide parfait, comme représenté sur le schéma ci-dessous :



Comme dans les deux cas précédents, regardons la réponse à une contrainte constante  $\sigma = \sigma_0$ . On a ici  $\sigma = \sigma_1 = \sigma_2$  et  $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$ , où  $\sigma$  et  $\varepsilon$  désignent respectivement la contrainte et la déformation totale. Par définition :  $\sigma_1 = \eta \dot{\varepsilon}_1$  et  $\sigma_2 = G \varepsilon_2$

On en déduit :  $\varepsilon = \frac{\sigma_0}{G} + \frac{\sigma_0}{\eta} t$ , ce qui correspond à la courbe ci-dessous :

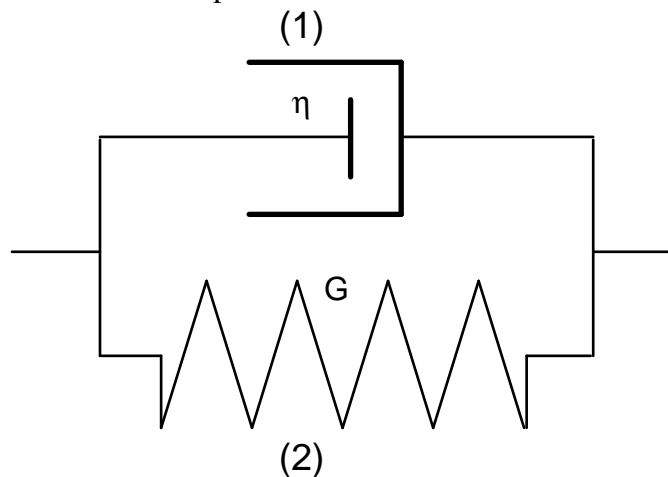


Physiquement, on peut donc voir un liquide de Maxwell comme un liquide visqueux possédant une élasticité instantanée.

Exemple concret : il existe une pâte de silicone, connu sous le nom commercial de « silly putty » ; une boule de silly-putty rebondit sur le sol comme une balle de caoutchouc. Cependant, si on pose cette boule sur une surface horizontale et qu'on attend quelques minutes, elle s'étale comme un fluide visqueux. (Pour une démonstration de cette expérience spectaculaire et très simple, s'adresser à votre enseignant de TP)

### 3.5.2 Modèle du solide de Kelvin-Voigt

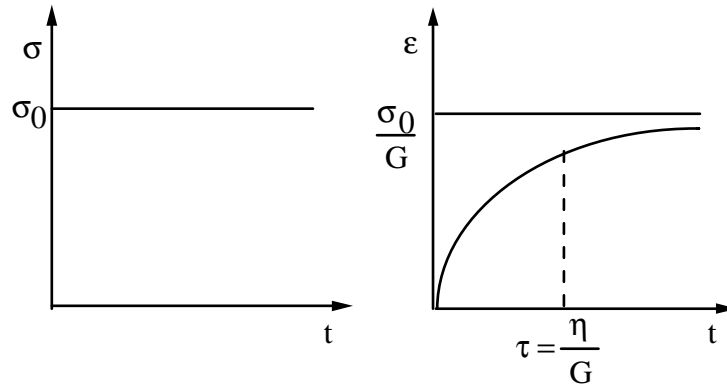
Ce cas se modélise par l'association en parallèle d'un liquide newtonien et d'un solide parfait, comme représenté sur le schéma ci-après :



Regardons la réponse à une contrainte constante  $\sigma = \sigma_0$ .

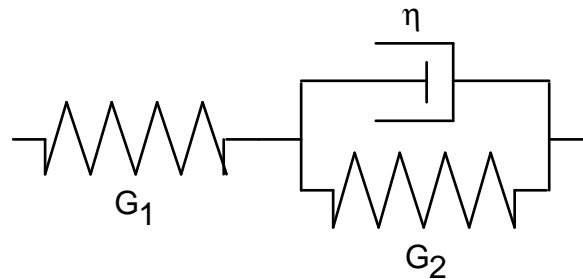
On a ici  $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$  et  $\varepsilon = \varepsilon_1 = \varepsilon_2$ , où  $\sigma$  et  $\varepsilon$  désignent respectivement la contrainte et la déformation totale. Par définition :  $\sigma_1 = \eta \dot{\varepsilon}_1$  et  $\sigma_2 = G \varepsilon_2$

On obtient ainsi :  $\varepsilon = \frac{\sigma_0}{G} (1 - e^{-t/\tau})$  où  $\tau = \eta / G$



Physiquement, on peut donc voir un solide de Kelvin-Voigt comme un solide élastique possédant une élasticité retardée (de temps caractéristique  $\tau$ ).

Exemple concret : difficile à trouver ! Par contre un gel peut être modélisé par le modèle suivant :



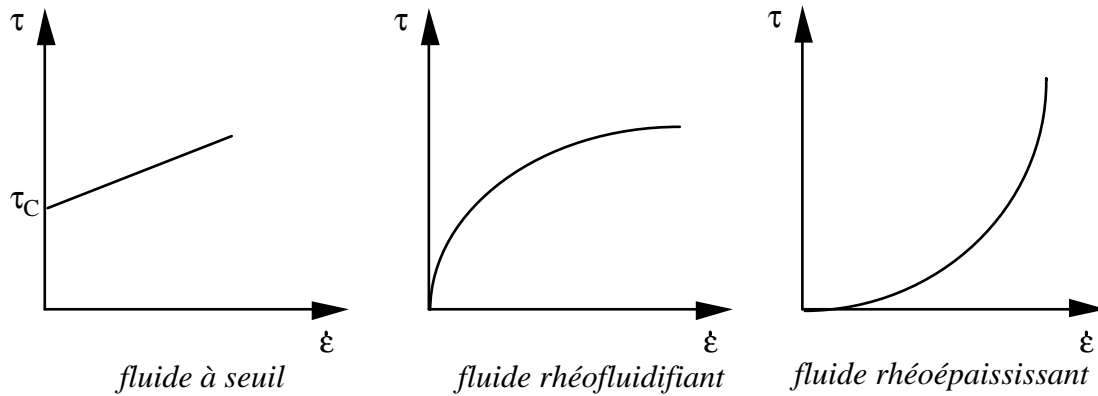
A titre d'exercice, cherchez comme précédemment la réponse  $\varepsilon$  à une contrainte constante...

Conclusion sur les milieux visco-élastiques : les solutions de polymères et les polymères « fondus » (c'est-à-dire purs, à l'état liquide) que vous étudierez dans ce projet se comportent comme des fluides visco-élastiques. Les deux modèles précédents sont analogues à des modèles électriques (associations en série ou en parallèle d'une résistance R et d'une capacité C) et font tous deux apparaître un temps caractéristique (analogue au temps RC) égal ici à  $\tau = \eta / G$ . En réalité, ces modèles sont trop simples pour rendre compte du comportement des polymères. Il faut faire intervenir plusieurs temps caractéristiques et non un seul...

### 3.5 Cas des liquides non newtoniens

Quand le taux de cisaillement devient trop important, on peut sortir du domaine de la viscoélasticité linéaire, même pour des fluides qui sont newtoniens pour de faibles taux de cisaillement.

C'est en fait le cas de la plupart des liquides dès que le taux de cisaillement est trop intense.



- Un fluide tel que la viscosité (que l'on continue à définir par  $\frac{\tau}{\dot{\epsilon}}$ ) décroît quand  $\dot{\epsilon}$  augmente est dit *rhéofluidifiant*. Grossièrement, plus la contrainte augmente, « moins le fluide résiste à l'écoulement ». C'est le cas de la plupart des fluides. On peut donner l'exemple de la pâte à papier, des colles, du ciment, du sang...
- Un fluide tel qu'au contraire, la viscosité augmente quand le taux de cisaillement  $\dot{\epsilon}$  augmente, est appelé *rhéoépaississant*. Ce cas est plus rare et correspond à une solution de maïzéna, d'amidon, ou au sable mouillé par exemple.
- Il existe enfin des *fluides à seuil*, tels qu'ils « ne coulent pas » tant que la contrainte est inférieure à une contrainte seuil  $\tau_C$ , puis se mettent à couler au-delà de  $\tau_C$  (mousse à raser, dentifrice, peinture à l'huile, pâte à pain, boue...).

### 3.7 Quelques rhéomètres

Un *rhéomètre* permet de mesurer les propriétés visco-élastiques d'un fluide complexe. Il en existe trois grandes classes :

- Les *rhéomètres à régime permanent*, dans lesquels l'échantillon étudié est soumis à un mouvement laminaire de cisaillement indépendant du temps ; il s'agit essentiellement de viscosimètres.

Parmi ces viscosimètres à régime permanent, il en existe deux très simples que vous avez peut-être déjà vus en TP d'hydrodynamique :

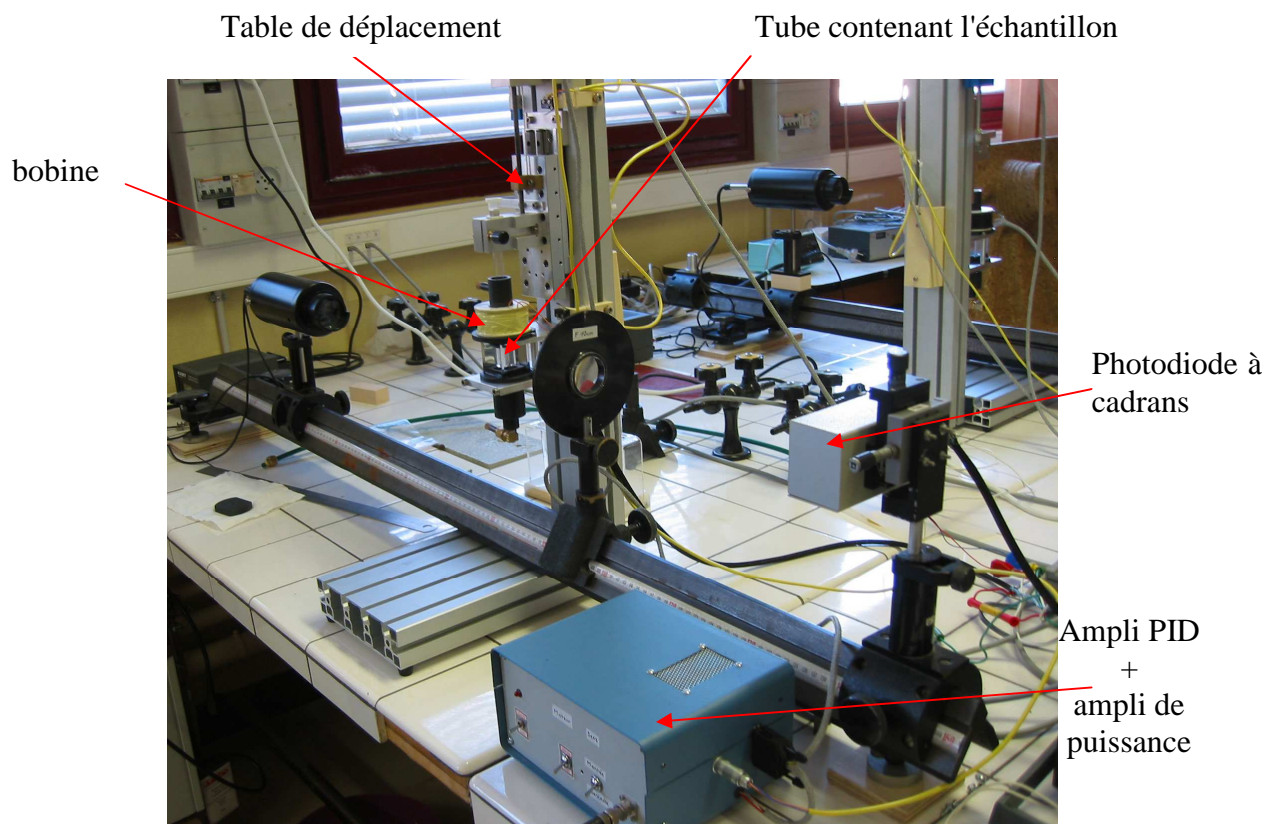
- Le *viscosimètre de Poiseuille*, dans lequel un fluide s'écoule dans un tuyau étroit sous l'effet d'une différence de pression  $\Delta P$  appliquée entre les deux extrémités du tuyau. On mesure le débit volumique  $Q$  en fonction de la différence de pression, ce qui permet de remonter à la viscosité  $\eta$  du fluide, grâce à la loi de Poiseuille, qui relie linéairement  $\Delta P$  à  $Q$  (c'est un peu l'analogue de la loi d'Ohm en électricité).
- Le *viscosimètre à chute de bille*, dans lequel on fait tomber une bille solide sphérique de rayon  $R$  (souvent métallique) dans un fluide. Quand la bille atteint le régime permanent, la force visqueuse de Stokes  $6\pi\eta Rv$  exercée par le fluide sur la bille compense exactement le poids et la force d'Archimède. La mesure de la vitesse de chute de la bille en régime permanent donne alors accès à la viscosité  $\eta$ . Ce dispositif a des points communs avec celui que vous allez utiliser dans ce projet...
- Les *rhéomètres à régime transitoire*, dans lesquels on soumet l'échantillon à une sollicitation instantanée, et l'on étudie sa relaxation à la suite de cette perturbation, ce qui permet d'accéder aux grandeurs visco-élastiques.
- Les *rhéomètres oscillants*, dans lesquels l'échantillon est soumis à un mouvement de cisaillement sinusoïdal, ce qui permet également de mesurer les propriétés visco-élastiques de l'échantillon en fonction de la fréquence du mouvement sinusoïdal.

## 4. Montage expérimental

### 4.1 Principe général

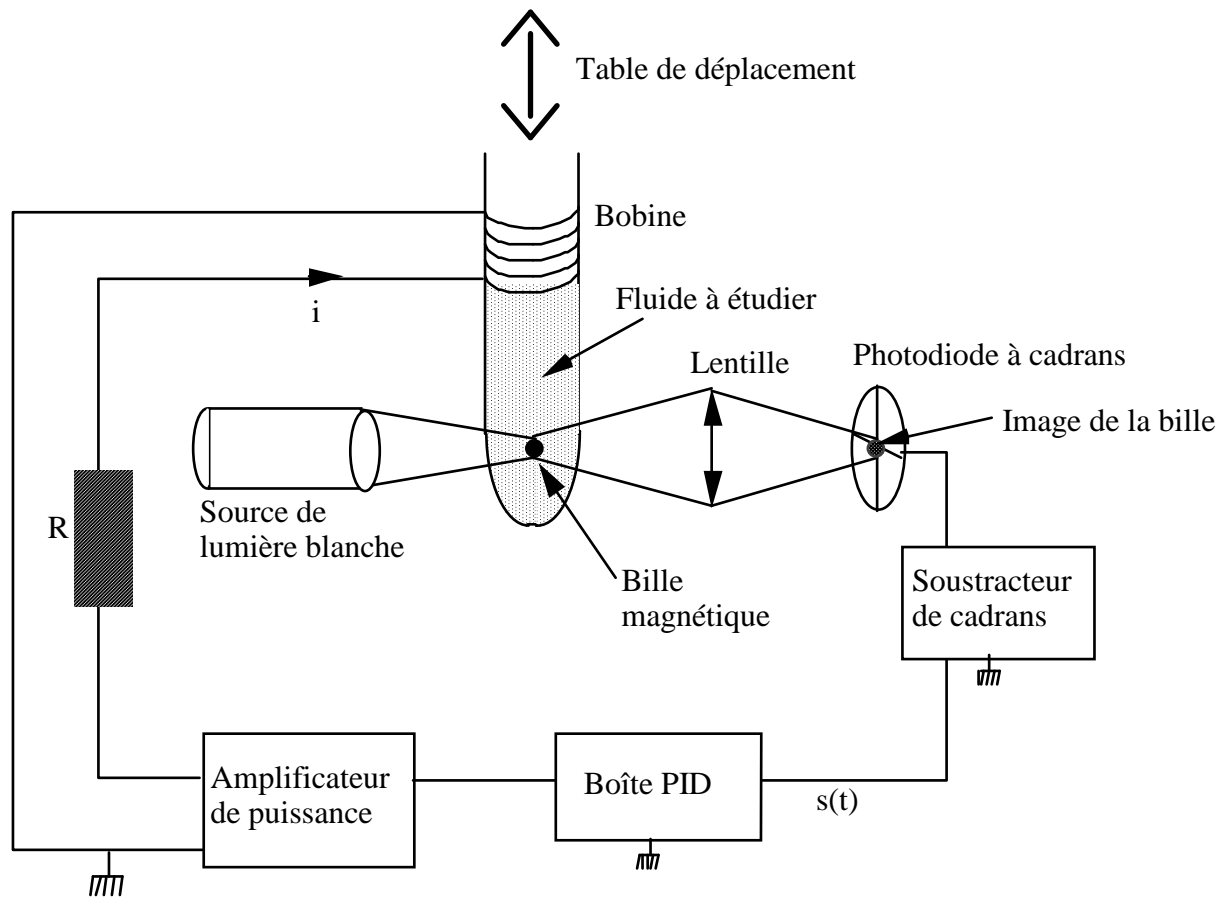
Le rhéomètre que vous utiliserez au cours de ce projet fonctionne en régime permanent. On peut le voir comme un rhéomètre « à chute de bille » mais en plus sophistiqué, car ici on a un accès direct à la force visqueuse ou élastique ressentie par l'objet solide de la part du milieu visco-élastique. On pourra déterminer soit la viscosité  $\eta$  en régime permanent, soit le module élastique  $G$ .

Le principe de l'expérience est décrit par la photo et le schéma ci-après :



*Schéma général de l'expérience*





Le fluide à étudier est placé dans un tube solidaire d'une table de déplacement pilotée par un moteur pas-à-pas. Le tube est immergé dans de l'eau dont on peut varier la température grâce à une circulation d'eau provenant d'un bain thermostaté.

On insère dans le fluide un petit objet magnétique (un cylindre ou une sphère), de diamètre typique 1 mm.

L'objet est maintenu en équilibre dans le fluide grâce à la force magnétique exercée par une bobine dans laquelle circule un courant électrique. Le maintien d'un équilibre stable nécessite, comme on le verra plus loin, un dispositif d'asservissement opto-électronique.

Pour comprendre le principe de l'expérience, commençons par le cas particulier d'un *fluide purement visqueux* (newtonien).

- Tube immobile :

Dans ce cas, la force magnétique créée par la bobine compense le poids de l'objet et la force d'Archimède. Le courant correspondant dans la bobine (généralisé par l'asservissement) sera noté  $i_0$ .

- Tube mis en mouvement à la vitesse  $v$  :

L'objet étant en équilibre dans le référentiel de la salle, c'est le tube, et donc le fluide également, qui sont mis en mouvement à la vitesse  $v$ .

La force magnétique créée par la bobine doit désormais compenser non seulement le poids et la force d'Archimède, mais aussi la force visqueuse supplémentaire générée par l'écoulement du fluide autour de l'objet.

S'il s'agissait d'une sphère, la force de frottement visqueux s'appelle force de Stokes, et elle s'écrit :

$$F_{\text{Stokes}} = -6\pi\eta Rv$$

Dans le cas d'un objet de forme cylindrique (au lieu de sphérique), on écrira la force visqueuse sous la forme :

$$F = K \eta v$$

Où  $K$  est un coefficient homogène à une longueur lié à la forme géométrique de l'objet.

Pour maintenir le cylindre en équilibre, l'asservissement génère le courant supplémentaire  $\Delta i$  : la force magnétique supplémentaire correspondant à ce courant  $\Delta i$  compense la force de frottement visqueux.

Le courant total dans la bobine s'écrit donc :

$$i = i_0 + \Delta i$$

Les grandeurs mesurées expérimentalement sont :

- Le courant  $i$  dans la bobine, grâce à une résistance de  $4,9 \Omega$  insérée dans le circuit.
- La position verticale instantanée du tube grâce à un capteur (un potentiomètre) solidaire de la table de déplacement.

Montrer comment on peut mesurer la viscosité  $\eta$  d'un fluide purement visqueux, à partir de la mesure de  $\Delta i$  pour différentes valeurs de la vitesse  $v$ .

Remarque : lors des mesures, il faudra impérativement se poser la question du domaine de validité de la loi de Stokes, et vérifier qu'on est dans les bonnes conditions expérimentales.

Enfin, si le milieu est purement élastique (au lieu d'être purement visqueux), la force de rappel sur l'objet s'écrit :

$$F = K E z$$

Où  $E$  est le module élastique du milieu.

Trouver alors comment mesurer  $E$ .

## 4.2 Description de l'asservissement opto-électronique

On peut montrer (et vérifier expérimentalement) que le champ magnétique créé par la bobine donne lieu à deux régions de l'espace suivant la position verticale de la bille : une zone où l'équilibre de la bille est stable verticalement et instable latéralement, et une zone où l'équilibre de la bille est stable latéralement et instable verticalement. On choisit de travailler dans la deuxième zone, ce qui impose la nécessité d'un asservissement afin d'assurer la stabilité verticale de la bille. Le principe de cet asservissement est grossièrement le suivant :

- Grâce à une lentille, on réalise l'image de la bille au centre d'une photodiode à 4 cadrans. Selon le principe d'une photodiode à cadrans, le signal  $s(t)$  résultant de la soustraction de l'intensité lumineuse reçue par les deux cadrans du haut et les deux cadrans du bas est proportionnel au déplacement vertical de l'image de la bille (et donc au déplacement vertical de la bille elle-même) par rapport au centre des cadrans.
- Ce signal est ensuite envoyé dans un amplificateur « PID » (proportionnel – intégral – différentiel). Un tel amplificateur est à la base de beaucoup de dispositifs de régulation, comme par exemple certaines régulations de température, et son principe sera discuté plus en détail en séance de TP. Néanmoins, pour se faire une idée du principe de l'asservissement, supposons dans un premier temps que cet amplificateur est uniquement « P » c'est-à-dire que le signal en sortie est  $P*s(t)$  où  $P$  est un gain proportionnel réglable. Ce signal est à son tour envoyé dans un amplificateur de puissance, ceci afin de générer un courant suffisant dans la bobine (une fraction d'ampère en pratique). Le courant proportionnel à  $P*s(t)$  est en fait une variation de courant dans la bobine : en effet, on suppose qu'il existe déjà un courant dans la bobine dont la valeur permet de maintenir la bille en équilibre (ce point sera discuté en TP). Si la bille s'écarte un peu de sa position d'équilibre, le système d'asservissement génère une variation de courant dans la bobine dont la valeur (et le signe...) doit correspondre à la variation de force magnétique nécessaire pour ramener la bille à sa position d'équilibre.

## 4.3 Remarques et questions diverses

Une remarque d'ordre « historique » :

Cette expérience a été montée pour la première fois au début des années 80 dans un laboratoire de recherche. La première version (un peu modifiée au fur et à mesure) est encore en fonctionnement au CEA de Saclay. Une deuxième version de cette expérience a été montée par la suite au laboratoire FAST (Fluides, Automatique et Systèmes Thermiques) sur le campus de l'Université Paris-Sud. La version sur laquelle vous travaillez est la troisième ! Il s'agit donc d'une expérience « faite maison » et qui sert actuellement à des chercheurs pour leurs travaux.

- Quel est l'intérêt de ce viscosimètre particulier par rapport à un viscosimètre standard du commerce, tel que l'un de ceux décrits à la section 3.6 ?

## 5. Nature du travail à effectuer

Deux projets différents, au choix, sont proposés :

### 5.1 Etude de la viscosité du PDMS en fonction du degré de polymérisation $N$

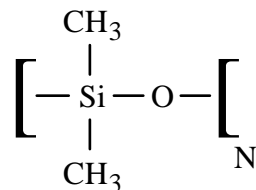
Ici le rhéomètre sera utilisé en viscosimètre uniquement. Des tubes contenant chacun un échantillon de masse moléculaire donnée  $M$  (donc de degré de polymérisation  $N$  donné également) sont à votre disposition.

#### 5.1.1 Calibration

Pour mesurer la viscosité d'un fluide donné, il est nécessaire de calibrer au préalable le rhéomètre (bien réfléchir aux conditions dans lesquelles la calibration effectuée est valable !), avec un fluide de viscosité connue. Vous pouvez par exemple utiliser le « T35 » dont la viscosité vaut  $4808 \pm 8$  mPa s.

#### 5.1.2 Mesure de la viscosité de différents fluides

Les fluides étudiés ici sont des polymères PDMS. Chaque fluide correspond à une longueur de chaîne polymère donnée, et donc à une masse moléculaire  $M$  donnée.



*La molécule de PDMS*

On vous demande ici de mesurer la viscosité  $\eta$  de chaque fluide, puis tracer la courbe de  $\eta$  en fonction de la masse moléculaire  $M$  du polymère. Il s'agit ensuite d'interpréter physiquement l'allure de cette courbe.

Pour cela, on utilisera la référence suivante (à demander à votre enseignant en séance) :

L. Monnerie, *Les matériaux polymères*, extrait de *La Juste Argile*

### 5.2 Etude de la transition sol-gel de la gélatine dans l'eau

Dans ce projet, le rhéomètre sera utilisé pour mesurer la viscosité ou le module élastique suivant que l'échantillon est liquide ou gélifié. De plus, on variera la température. Deux tubes sont à votre disposition : chacun contient un échantillon de gélatine, de concentration donnée dans l'eau. La concentration varie d'un tube à l'autre.

### 5.2.1 Calibrations

Pour la viscosité, la calibration à effectuer est la même que pour le projet 1 (voir 5.1.1). Par contre, on ne dispose pas d'échantillons d'élasticité connue permettant de calibrer l'élasticité. Comment faire ?

### 5.2.2 Mise en évidence de la transition sol-gel

Pour un échantillon donné, on augmentera la température de façon à liquéfier l'échantillon. Puis on baissera la température pas à pas, et on mesurera la viscosité pour chaque valeur de température. On mettra ainsi en évidence la transition sol-gel.

### 5.2.3 Mesure du module élastique en phase gel

Dans la phase gel, le corps se comporte comme un solide purement élastique. Il s'agira alors de mesurer le module élastique. Attention, cette mesure est délicate. Elle ne sera faite que s'il vous reste du temps.

## 6. Données utiles

Masses molaires des PDMS utilisés :

Nom	T01.5	T03	T07	T12	T15	T21	T22	T23	T25
Masse molaire (g/mol)	340	550	950	2000	3780	5970	9430	13650	17250
Nom	T31	T35	T41	T41.2	T43	T46			
Masse molaire (g/mol)	28000	49350	62700	67700	91700	116500			

Viscosité du T35 (mesurée à l'aide d'un rhéomètre commercial) :  $4808 \pm 8$  mPas

Caractéristiques des aimants utilisés :

Matériau : Nd-Fe-B

Masse volumique :  $7.6 \cdot 10^3$  kg/m<sup>3</sup>

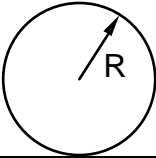
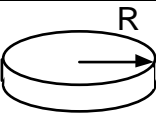
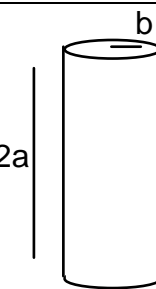
Aimantation à saturation :  $M_S = 1280$  kA/m

Hydrodynamique : expression de la force de Stokes

- *Objet dans un fluide infini, influence de la forme de l'objet :*

La force de Stokes est la force de frottement visqueux subie par un solide en mouvement à la vitesse  $v$  par rapport à un fluide immobile occupant tout l'espace, à *bas nombre de Reynolds*. Elle est proportionnelle à l'opposé de la vitesse  $v$  du solide, à la viscosité dynamique  $\eta$  du fluide, et à une dimension caractéristique de l'objet (diamètre, etc) notée  $R$ . Le coefficient de proportionnalité dépend de la forme géométrique précise de l'objet. Soit :

$$F = - \alpha \eta R v$$

	Sphère de rayon $R$	$F = - 6 \pi \eta R v$
	Disque d'épaisseur négligeable et de rayon $R$	$F = -16 \eta R v$
	Cylindre de rayon $b$ et de longueur $2a$	$F = -\frac{4\pi\eta a}{\ln(a/b) + 0.19315} v$

Référence pour le tableau ci-dessus : Happel et Brenner, *Low Reynolds number hydrodynamics*, ed. Kluwer, Dordrecht (1991).

- *Facteur correctif dû au diamètre fini du tube*

On définit la distance caractéristique  $l_C = \nu / U$  (où  $\nu$  est la viscosité cinématique du fluide et  $U$  sa vitesse). Si le rayon  $R_T$  du tube est inférieur à  $l_C$ , les équations sont bien linéaires et on a bien une force de frottement visqueux proportionnelle à la vitesse. Supposons qu'on soit bien dans ce cas. La force de Stokes contient alors un facteur correctif par rapport au cas où l'objet est immergé dans un fluide de dimensions infinies. Elle s'écrit, pour un objet sphérique de rayon  $R$  :

$$F = -k \times 6\pi\eta Rv$$

avec :

$$k = \frac{1}{1 - 2.10443(R/R_T) + 2.088(R/R_T)^3}$$

Référence : B. Gauthier-Manuel, *Applications du rhéomètre à bille à l'étude des gels et des solutions de polymères*, stage de DEA (année ?) ; pour le consulter, demander à votre enseignant.

## 7. Travail bibliographique

Le travail bibliographique à effectuer peut porter sur divers aspects. On demandera à l'étudiant, en plus d'un résumé synthétique du sujet et des expériences à mener de traiter et d'approfondir au-delà du présent polycopié un point particulier. Voici quelques exemples de points pouvant être approfondis (liste non exhaustive):

- Transition sol-gel
- Les gels au quotidien
- Polymères : applications industrielles
- Physique des polymères : objets dominés par l'entropie
- Taille moyenne d'une chaîne polymère dans un fondu
- Présentation d'un autre rhéomètre
- Interprétation microscopique de la viscosité d'un liquide
- Reptation d'une chaîne polymère dans un fondu
- Polymères en solution
- Les régulateurs PID : principe, applications
- Les polymères biologiques

D'autre part, voici une liste de références possibles :

- Sur la matière molle en général : (les deux ouvrages cités sont très accessibles)  
*La Juste Argile*, ouvrage collectif, éditeurs scientifiques M. Daoud et C. Williams, Les Editions de Physique (1995)  
*Liquides : solutions, dispersions, émulsions, gels*, Bernard Cabane et Sylvie Hénon, éditions Belin (2003)
- Sur les polymères en particulier : (très accessible)  
 L. Monnerie, *Les matériaux polymères*, extrait de *La Juste Argile* (distribué)
- Sur la rhéologie : (très clair, un peu plus spécialisé)  
 G. Courraze et J.-L. Grossiord, *Initiation à la rhéologie*, éditions Tec et Doc, Paris (2000)
- Sur l'hydrodynamique  
 Cours de mécanique des fluides de Marc Rabaud (M1)  
 Tritton, *Physical Fluid Dynamics*, Oxford University Press (2005)  
 E. Guyon, J-P. Hulin et L. Petit, *Hydrodynamique physique*, éditions EDP Sciences (2001)
- Sur le dispositif expérimental : (très clair, un peu plus spécialisé)  
 B. Gauthier-Manuel, R. Meyer and P. Pieranski, *J. Phys. E Sci. Instrum.* **17**, 1177 (1984)