



**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE**



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Abdelhamid Ibn Badis- Mostaganem

Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique

Département de Chimie

Filière : Chimie

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de master 2^{en} chimie

Option : **Chimie appliquée**

Présenté par :

M^{elle} TABTI Alâa Chorouk

Thème :

**Mesure de la viscosité du polystyrène en solution par rhéomètre
capillaire en vue du montage d'une séance de travaux pratiques**

Soutenu le : 10 juin 2025

Devant le jury composé de :

Présidente : Dr. HAMMOUDI Naima

Université de Mostaganem

Examineur : Dr. HAMIANI Abdelkader

Université de Mostaganem

Encadrant : Dr. TABTI Charef

Université de Mostaganem

Co-encadrant : Pr. HARRATS Charef

Université de Mostaganem

Année universitaire : 2024/2025

المُلخَص

يتناول هذا العمل المُعدّ ضمن برنامج ماجستير الكيمياء التطبيقية، قياس لزوجة البوليمرات في محلول بمذيبين مختلفين : THF والتولوين باستخدام مقياس اللزوجة الشعري Ubbelohde البسيط وسهل الاستخدام. الهدف من هذه الدراسة هو تصميم و اقتراح جلسة عمل عملية تعليمية.

أجرينا قياسات زمن التدفق لمحاليل البوليمرات بتركيزات مختلفة في المذيبين: THF أو التولوين. حسبنا اللزوجة المختلفة: الحركية، والنسبية، والنوعية، والمختزلة، موضحين المعادلات و العلاقات التي تسمح بحسابها. قارنا تأثير المذيبين. لم تلاحظ سوى فروق طفيفة بين THF و التولوين. و كما هو متوقع، وجد أن جهاز قياس التدفق الشعري المتوفرين لدينا، بقيمتي $k=0.1$ و $k=1$ ، يختلفان بشكل كبير بخمس مرات من حيث زمن التدفق. و لأن هذه القياسات كانت قياسات مقارنة بحتة، فإن النتائج التي تم الحصول عليها مقبولة، و خاصة للأغراض العملية. للحصول على قيم اللزوجة الجوهرية المطلقة التي تسمح بتقدير الكتلة الجزيئية للبوليمير، من الضروري وجود مجموعة من الشعيرات الدموية تغطي نطاقا واسعا من K ، و قادرة على قياس نطاق واسع من أزمنة التدفق (اللزوجة الحركية). ان النهج المتبع، والنتائج المحصل عليها، و دعم التوليف الببليوغرافي المقترح في هذه الدراسة، يمكن الطلاب من اجراء تجارب عملية عالية الجودة باستخدام أي نوع من المواد القابلة للذوبان تماما في المذيبات المناسبة.

Résumé

Le travail préparé dans le cadre de la fin de parcours de Master en chimie appliquée traite de la mesure de la viscosité du polystyrène en solution dans deux solvants différents ; le THF et le Toluène, en utilisant un rhéomètre capillaire simple et facile d'utilisation Ubbelohde. Le but ultime de cette étude est la conception et la proposition d'une séance de travaux pratiques pédagogiques de laboratoire.

Nous avons effectué des mesures de temps d'écoulement de solution de différentes concentrations de polystyrène dans l'un ou l'autre solvant ; THF ou Toluène. Nous avons procédé au calcul des différentes viscosités ; cinématique, relative, spécifique et réduite en montrant les équations et les relations qui permettent de les calculer. Nous avons comparé l'effet des deux solvants. Seulement des différences minimales ont été observées entre le THF et le Toluène. Aussi comme attendu, les deux capillaires rhéomètres dont nous disposons ayant deux constantes K différentes $k=0.1$ et $K=1$ se sont révélés très différents par un facteur de 5 en termes de temps d'écoulement. Tant on était dans des mesures purement comparatives les résultats obtenus sont acceptables surtout pour des fins de travaux pratiques. Pour des valeurs de viscosité intrinsèque absolue qui permettent d'estimer la masse moléculaire du polymère il est indispensable de disposer d'un jeu de capillaires qui couvrent une large gamme de K capable de mesurer une large gamme de temps d'écoulement (viscosité cinématique). La démarche suivie, les résultats obtenus et le support de synthèse bibliographique proposés dans cette étude permettent aux étudiants de réaliser des travaux pratiques de qualité en utilisant toute sorte de substance totalement soluble dans des solvants appropriés.

Abstract

The work presented object of Master's degree in applied chemistry deals with the measurement of the viscosity of polystyrene in solution in two different solvents THF and Toluene using a simple and easy-to-use Ubbelohde capillary rheometer. The ultimate goal of this study is the design and proposal of a practical educational laboratory work session. We carried out measurements of the flow time of solution of different concentrations of polystyrene in one or the other solvent; THF or Toluene. We calculated the different viscosities; kinematic, relative, specific and reduced ones by showing the equations and relationships used for their calculation. We compared the two solvents. Only slight differences were observed between THF and Toluene. Also as expected, the two capillary rheometers we had having two different K constants; $k=0.1$ and $K=1$ turned out to be very different by a factor of 5 in terms of flow time. As we were in purely comparative measurements, the results obtained are acceptable especially for practical work purposes. For absolute intrinsic viscosity values that could be used to estimate the molecular weight of the polymer, it is essential to have a set of capillaries that cover a wide range of K and which are capable of measuring a wide range of flow times (kinematic viscosity). The approach followed, the results obtained and the bibliographic synthesis support proposed in this study allow students to carry out quality practical work using any kind of substance that is completely soluble in appropriate solvents.

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciements

Ce travail n'aurait pas pu être réalisé sans l'aide de Dieu le tout puissant, qui moi a donné la force et sans l'aide précieuse de nombreuses personnes.*

Au cours de ces quatre dernières années, je tiens à remercier toutes les personnes que j'ai eu l'honneur de connaître.

*Tout d'abord, j'adresse mes sincères remerciements à **Monsieur Yahia**, sous-recteur de l'Université Abdelhamid Ibn Badis, ainsi qu'au Doyen de la Faculté des Sciences Sociales, **Monsieur Guedoum Ahmed**, qui ont permis mon admission à la Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique.*

*J'exprime également ma profonde gratitude à Monsieur **Amir Abdelssamed** doyen de la Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique pour son soutien et son engagement dans le bon déroulement de ce travail académique.*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance au **Docteur Hammoudi Naïma**, qui a eu l'amabilité de présider le jury de soutenance de mon mémoire de fin d'études.*

*Je remercie également Monsieur le Docteur **Hamiani Abdelkader**, qui a accepté de faire partie du jury de ce travail.*

*Je suis particulièrement reconnaissante envers **Professeur Harrats Charef** et **Docteur Tabti Charef**, qui m'ont accompagné tout au long de mon parcours universitaire, et tout spécialement durant cette dernière période.*

*Je souhaite également remercier le **Docteur Kadi Abdelkader** pour sa disponibilité et le temps qu'il m'a consacré pour répondre à toutes mes questions.*

*Je tiens à remercier le docteur **Belkhir Nacera Leïla** pour son aide précieuse dans l'utilisation de l'équipement employé lors de notre travail pratique.*

*Je remercie également mes deux instituteurs du primaire : Mr. **Maârouf M'hamed**, mon enseignant de français, et Mr. **Khelil Bakheda**, mon enseignant d'arabe, qui ont su éveiller en moi le goût de l'apprentissage dès mon plus jeune âge.*

Enfin, je remercie tous les enseignants qui m'ont formé au cours de ces dernières années.

Je n'oublie pas mes camarades de promotion, à qui j'adresse mes vifs remerciements, en leur souhaitant pleine réussite et beaucoup de succès.

Je remercie également chaque membre du personnel administratif et enseignant de l'Université Abdelhamid Ibn Badis.

Dédicaces

Je dédie ce travail :

À ma petite famille,

À mes très chers parents, source de vie, d'amour et d'affection

*À mon cher père **Mohamed***

*À ma mère **Kheira**, celle dont les prières sincères m'ont toujours accompagné, ma bien-aimée, mon amie et compagne route*

*À ma sœur **Samira Djennet***

*À mon frère **Ibrahim El Kacem***

*À mon oncle **Kadda Baghdadi***

À mes grand- mères

À tous mes camarades de "master"

À tous ceux qui me sont chères

Merci à vous

Tabti Alâa Chorouk

Listes des figures

Figure 1.1 Courbe de la contrainte de cisaillement (a) et de la viscosité (b) pour un comportement newtonien (1), rhéo-fluidifiant (2) et rhéo-épaississant (3)

Figure 1.2 Lois de comportements rhéologiques usuels

Figure 1.3 Rhéomètre de couette

Figure 1.4 Géométrie cône-plan

Figure 1.5 Schéma rhéomètre plan-plan

Figure 1.6 Représentation schématique des différents régimes de concentration de solutions de polymère avec C^* la concentration critique de recouvrement

Figure 1.7 Domaine d'application de la loi de Mark-Houwink. Variation de la viscosité $[\eta]$ en fonction de M_w pour le PS en solution dans : A(•) CCl_4 25°C / A(x) benzène 25°C / B $CHCl_3$ 25°C / C cyclohexane 35°C

Figure 1.8 Masse moléculaire moyenne en nombre

Figure 1.9 Masse moléculaire moyenne en poids

Figure 1.10 Variation de l'intensité en fonction du temps

Figure 1.11 Courbe de Distribution de poids moléculaire

Figure 1.12 Variation $(\eta - \eta_0) / \eta_0 C$ en fonction de C

Figure 1.13 Un exemple de montage de SLS

Figure 1.14 Variation de Π/RTC en fonction de la concentration (C)

Figure 1.15 Principe de la chromatographie d'exclusion stérique

Figure 1.16 Représentation schématique d'un spectromètre de masse.

Figure 2.1 Réaction de polymérisation du styrène

Figure 2.2 Viscosimètre capillaire de type Ubbelohde et Ostwald, respectivement

Figure 2.3 viscosimètre à chute de bille

Figure 2.4 Viscosimètre capillaire Ubbelohde

Figure 2.5 Test de solubilité

Figure 2.6 Solution du polystyrène-toluène

Figure 2.7 Solution du polystyrène-THF

Figure 2.8 Montage des mesures viscosimétriques

Figure 2.9 Le support verticale du viscosimètre

Figure 3.1 Variation de la viscosité en fonction de la concentration du polystyrène dans le toluène. $k=1$

Figure 3.2 Variation de la viscosité en fonction de la concentration du polystyrène dans le THF. $k=1$

Figure 3.3 Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du polystyrène dans le toluène. $k=1$

Figure 3.4 Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du polystyrène dans le THF. $k=1$

Figure 3.5 Variation de la viscosité relative en fonction de la concentration du polystyrène selon la méthode de Kraemer dans le toluène et le THF, respectivement. $k=1$

Figure 3.6 Variation de la viscosité cinématique en fonction de la concentration du polystyrène. ($k=0.1$).

Figure 3.7 Variation de la viscosité en fonction de la concentration dans le toluène. $k=0.1$

Figure 3.8 Variation de la viscosité en fonction de la concentration dans le THF. $k=0.1$.

Figure 3.9 Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration dans le toluène. $k=0.1$.

Figure 3.10 Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du polystyrène dans le THF. $k=0.1$.

Figure 3.11 Variation de la viscosité relative en fonction de la concentration du polystyrène dans le THF selon la méthode de Kraemer. $k=0.1$.

Figure 3.12 Variation de la viscosité cinématique en fonction de la concentration du polystyrène du PS. $k=0.1$.

Liste des tableaux

Tableau 1.1 La différence entre les solutions en régime dilué ($C < C^*$) et le régime semi-dilué ($C > C^*$)

Tableau 1.2 Les trois possibilités de coefficient B

Tableau 1.3 choix de la méthode de mesure de la viscosité selon la nature du polymère

Tableau 2.1 Propriétés du polystyrène

Tableau 2.2 Propriétés physiques et chimiques des solvants.

Tableau 2.3 Relation entre les différents types de Capillaire Ubbelohde caractérisés par leurs constantes K et les limites des mesures de la viscosité cinématique

Tableau 3.1 Test de solubilité du polystyrène

Tableau 3.2 Les viscosités de la solution « PS-Toluène ». $k=1$.

Tableau 3.3 Les viscosités de la solution « PS-THF ». $k=1$.

Tableau 3.4 Les viscosités de la solution « PS-Toluène ». $k=0.1$.

Tableau 3.5 Les viscosités de la solution « PS-THF ». $k=0.1$.

Tableau 3.6 Variation de la masse moléculaire et de la viscosité intrinsèque de la solution « PS-Toluène »

Tableau 3.7 Variation de la masse moléculaire et de la viscosité intrinsèque de la solution « PS-THf »

Tableau 3.8 Variation de la masse moléculaire et de la viscosité intrinsèque de la solution « PS-Toluène »

Tableau 3.9 Variation de la masse moléculaire et de la viscosité intrinsèque de la solution « PS-THF »

Tableau 3.10 Temps des étapes de l'expérience

Abréviations

τ : contrainte de cisaillement

$\dot{\gamma}$: taux de cisaillement

η : viscosité

C^* : la concentration critique

η_{sp} : viscosité spécifique

η_{rel} : viscosité relative

$[\eta]$: viscosité intrinsèque

PS : polystyrène

THF : tétrahydrofurane

K_k : coefficient de Kraemer

K_H : coefficient de Hyggins

T° : température

M_v : la masse moléculaire moyenne viscosimétrique

M_w : Masse moléculaire moyenne en poids

M_n : Masse moléculaire moyenne en nombre

AIBN : Azobisisobutyronitrile

Table des matières

Introduction	14
Objectifs du travail.....	16
Chapitre 1	
Synthèse bibliographique	17
1) La viscosité à l'état solide	18
1.1. La rhéologie des polymères	18
1.2. Paramètres rhéologiques.....	18
1.3. Fluide newtonien et fluide non newtonien :.....	19
1.3.1. Le fluide rhéo-fluidifiant	19
1.3.2. Le fluide rhéo-paissant	19
1.4. Modèles rhéologiques :	20
1.5. La rhéométrie	22
2) Les polymères en solution	25
2.1. Comportement des polymères en solution	25
2.2. Solubilité des polymères.....	25
2.2.1. Facteurs influençant la solubilité :.....	25
2.3. Types de solutions polymères (diluée, semi-diluée, concentrée)	26
3) La viscosité des solutions de polymères	27
3.1. Définition de la viscosité.....	27
3.2. Facteurs influençant la viscosité d'une solution polymère	27
3.3. Relation entre la viscosité, la concentration et la masse moléculaire	29
4) La mesure de la masse moléculaire des polymères	31
4.1. Importance de la détermination de la masse moléculaire.....	31
4.2. Méthode expérimentale	33
4.2.1. Viscosimétrie (viscosité intrinsèque et la loi de Mark-Houwink).....	33
4.2.2. Diffusion de la lumière (statique ou dynamique)	34
4.2.3. Osmométrie.....	35
4.2.4. Chromatographie d'exclusion stérique SEC	37
4.2.5. Spectrométrie de masse	37
4.3. Choix de la méthode selon la nature du polymère	38

Chapitre 2

Matériel et méthodes.....	40
1. Les principales expériences effectuées :	41
2. Caractéristiques et propriétés du polymère étudié:	41
3. Les solvants : [21].....	42
3.1. Propriétés physiques et chimiques	43
4. Notions sur la viscosité	43
4.1. Les types de la viscosité [22] :	43
4.2. Les différents types de viscosimètre	44
4.3. Relation entre la viscosité intrinsèque et le temps d'écoulement	45
5. Détermination de la viscosité intrinsèque	47
6. Détermination de la masse moléculaire :	47
7. Matériel et réactifs utilisés	48
7.1. Matériel	48
7.1.1. Verrerie.....	48
7.2. Réactifs	48
8. Mode opératoire	48
8.1. Test de solubilité.....	48
8.2. Préparation des solutions polystyrène-solvant	49
9. Mesure de la viscosité	50
9.1. Viscosimètre capillaire Ubbelohde	50
9.2. Méthode :	51

Chapitre 3

Résultats et discussion.....	53
1. Test de solubilité.....	54
2. Mesure de la viscosité du polystyrène avec le viscosimètre capillaire Ubbelohde $k=1$	54
3. Mesure de la viscosité du polystyrène avec le viscosimètre capillaire Ubbelohde $k=0.1$	59
4. Exploitation des résultats de la viscosité	63
4.1. Détermination de la masse moléculaire	63
<i>Annexes :</i>	66
Les différentes durées des étapes l'expérimentales	66
<i>Conclusion générale</i>	67
Références	68

Introduction

Le comportement des polymères en solution permet théoriquement de renseigner sur leurs structures moléculaires, sur leurs interactions avec le solvant dans lequel sont mis en solution et aussi sur la configuration qu'ils y adoptent. Malheureusement, dans la réalité expérimentale on est confronté à des contraintes telles que le niveau de dilution qui influence la formation d'agrégats qui sont complexe à interpréter. Les équations empiriques de thermodynamiques ne décrivent pas avec précision l'état de la solution au-delà d'une concentration critique mais se limite à des systèmes très dilués où les macromolécules sont supposées ne pas interagir entre elles et se comporter comme isolées. Il faut ajouter à cette complexité le type de solvant employé dont le pouvoir de solubilisation diffère selon que le polymère et le solvant sont polaires ou apolaires.

Beaucoup de techniques physico chimiques sont utilisées en recherche pour caractériser le comportement des polymères en solution. La majorité vise à décrire comment la macromolécule se comporte en solution dans des conditions données. On peut citer à titre d'exemple la diffusion de lumière qui demeure la plus puissante technique qui caractérise la forme, la taille et les interactions des macromolécules en solution. Le principe fondamental est que toute fluctuation de concentration ou de densité dans une solution entraîne une diffusion de lumière. L'intensité de la lumière diffusée est directement proportionnelle à la taille, la forme et la masse moléculaire de la macromolécule. La théorie de Rayleigh stipule que l'intensité diffusée est proportionnelle à la masse moléculaire de la macromolécule.

Parmi les applications de la diffusion de lumière dans le domaine des polymères on trouve :

- La détermination des masses moléculaires
- L'étude de la conformation des macromolécules nous renseigne sur l'état de la macromolécule en fonction de la concentration, de la température et du type de solvant ; repliée sur elle-même ou étendue dans le solvant
- Décrire un cas d'agrégation ; phénomène important dans la stabilité des solutions
- Contribution au développement de nouveaux matériaux ayant des architectures variées ; linéaires, ramifiées, étoilées et du genre dendrimères.

La rhéologie d'une manière générale et la viscosité en particulier sont aussi important dans l'étude des solutions de matières solubles comme les polymères, les sels et beaucoup d'autres molécules. La mesure de la viscosité des solutions de polymères en fonction de la concentration, de la température et du type de solvant peut contribuer à renseigner sur la conformation des macromolécules, les interactions inter ou intra moléculaires et aussi sur le niveau de l'interaction solvant-polymère.

C'est dans cette optique que nous avons proposé de concevoir des travaux pratiques qui permettent aux étudiants de faire la corrélation entre la mesure de la viscosité et les différents paramètres cités ci-dessus.

Il faut noter que malgré que la diffusion de lumière soit une technique de caractérisation efficace pour l'étude des polymères en solution, elle reste onéreuse nécessitant l'emploi d'équipement sophistiqué et souvent inaccessible pour des laboratoires de pédagogie. C'est pour cela que nous nous sommes orientés vers l'emploi d'un simple rhéomètre capillaire en verre qui permet la mesure de la viscosité sans beaucoup d'effort d'interprétation.

Objectifs du travail

Le présent travail est destiné à concevoir des travaux pratiques sur la mesure de la viscosité de solutions par rhéomètre capillaire. La mesure de la viscosité en solution est une technique de caractérisation relativement simple mais dont les résultats peuvent contribuer à la compréhension de la structure de certains matériaux comme les huiles, les gels, les polymères solubles et beaucoup d'autres matériaux. L'occurrence ou non de certaines réactions chimiques peut être vérifiée par une simple mesure de viscosité. Les interactions inter- mais aussi intra-moléculaires de certaines molécules sont parfois mis en évidence par une altération de la valeur de leur viscosité de ces molécules en solution.

Dans le cas de cette étude nous avons choisi comme modèle le polystyrène en solution, un polymère de masse, largement étudié en recherche comme en pédagogie en science des matériaux. Le polystyrène présente beaucoup d'avantages parmi lesquels sa solubilité dans beaucoup de solvants usuels tels que les aromatiques ; le toluène, le benzène, le xylène, l'éthylbenzène, les chlorés comme le chloroforme, le dichlorométhane, les ethercycliques comme le tétrahydrofuran ou le dioxane et beaucoup d'autres solvants organiques.

La raison principale derrière le choix du polystyrène, en plus à sa gamme de solvants, était la disponibilité dans la littérature des constantes **a** et **k** de ces solvants vis-à-vis du polystyrène qui permettent d'estimer sa masse moléculaire en utilisant la relation empirique de Mark-Houwink qui relie la viscosité intrinsèque à la masse moléculaire ou ces constantes sont employés. L'objectif ultime fixé était de procéder aux mesures des différentes viscosités en solution du polystyrène en s'assurant que ce travail soit contenu dans une séance de laboratoire de travaux pratiques qui ne doit pas excéder trois heures.

Comme nous disposons au niveau du laboratoire de pédagogie que de deux rhéomètres capillaires Ubbelohde qui se distinguent par leurs constantes géométriques **K** de 0.1 et 1, respectivement, nous avons choisi de faire des mesures comparatives avec ces deux équipements disponibles et faire des propositions pour l'acquisition de nouveaux rhéomètres capillaire au cas où il s'avéra nécessaire pour les travaux pratiques visées par l'étude.

Chapitre 1

Synthèse bibliographique

1) La viscosité à l'état solide

1.1. La rhéologie des polymères

La rhéologie des polymères est l'étude de leur comportement mécanique en écoulement et leur déformabilité sous l'effet de contraintes ou de forces de cisaillement, de tension ou de compression [1,2].

Le comportement en écoulement d'un polymère est physiquement lié aux interactions provoquées par le déplacement des macromolécules.

Concernant spécifiquement les polymères, la rhéologie n'examine pas uniquement les mouvements qui dépassent la dimension des macromolécules. La rhéologie, de par sa nature, ne peut pas rendre compte des mouvements intramoléculaires et les enchevêtrements des chaînes. Cependant, c'est sur ces mouvements locaux que repose l'explication du comportement rhéologique des polymères [3].

- La rhéologie est la science qui étudie les rapports entre la viscosité, la plasticité et l'élasticité de la matière, et le seuil d'écoulement [4].

1.2. Paramètres rhéologiques

Il y a deux caractéristiques mécaniques cruciales des polymères, la viscosité et l'élasticité, déterminant leur réaction à des contraintes et déformations. Il est essentiel de saisir ces caractéristiques pour décrire le comportement rhéologique des polymères [1,4].

➤ La Viscosité

La viscosité d'un matériau évalue sa capacité à s'écouler. En d'autres termes, cela concerne l'évaluation de la friction interne ou de l'opposition au déplacement des molécules d'un matériau lorsqu'il est exposé à une contrainte de cisaillement. Les polymères peuvent présenter une viscosité forte, indiquant une résistance à l'écoulement, ou une viscosité faible, ce qui leur confère une plus grande fluidité.

➤ L'Elasticité

L'élasticité est la capacité d'un matériau à retrouver sa forme initiale après la suppression des contraintes. Les polymères peuvent se avoir un comportement élastique, reprenant leur forme initiale une fois la force retirée, ou un comportement plastique, où ils subissent une déformation permanente ou les souvent les deux en même temps.

➤ La Plasticité

La plasticité se réfère à la capacité d'un matériau à se déformer de façon permanente lorsqu'il est exposé à une contrainte, sans retrouver sa forme initiale. Dans le cas des polymères, la plasticité est observable lorsque le matériau est déformé au-delà de sa

limite élastique. Cela indique qu'il n'agit plus comme un élastique (comportement réversible), mais plutôt comme une pâte malléable ou un métal ductile.

➤ **Le Seuil d'écoulement (ou contrainte seuil)**

C'est la contrainte minimale requise pour qu'un matériau commence à s'écouler ou à se déformer de manière permanente. Il est possible que certains polymères, surtout sous forme fondue ou concentrée, montrent un seuil d'écoulement. Il est influencé par : la température, la structure du polymère (branchée, linéaire...), la présence de charges ou d'additifs.

- En dessous de ce seuil : le matériau agit comme un solide (il ne s'écoule pas).
- Dépassant ce point critique : le matériau commence à s'écouler tel un liquide.

1.3. Fluide newtonien et fluide non newtonien :

Pour un fluide Newtonien, la courbe représentant la viscosité est linéaire. Cela implique que la viscosité ne change pas en fonction du gradient de vitesse. On appelle « Newtoniens » tous les liquides dont le comportement correspond à cette caractéristique. Beaucoup d'autres liquides n'affichent pas ce comportement simple lors de leur écoulement, leurs viscosités, qualifiées d'« apparentes », sont fonction du gradient de vitesse. On les qualifie de « non newtoniens » et on peut les classer en trois types : les fluides rhéo-fluidifiants, rhéo-épaississants et plastiques [2,3] [5].

Les fluides newtoniens montrent un comportement proportionnel [4].

On a:
$$\tau = \eta \dot{\gamma}$$
 Equation (1)

Avec : • τ : contrainte de cisaillement (Pa), • η : viscosité dynamique (Pa.s), **constante**, $\dot{\gamma}$: taux de cisaillement (s⁻¹)

1.3.1. Le fluide rhéo-fluidifiant

Pour les fluides rhéo-fluidifiants, la viscosité diminue avec l'augmentation du taux de cisaillement, elle est observée pour la plupart des fluides non newtoniens tels que les solutions de polymères, les émulsions, et les suspensions [3,7].

1.3.2. Le fluide rhéo-paissant

La viscosité des fluides rhéo-paissants augmente avec le gradient de vitesse. Dans les suspensions aqueuses concentrées, le cisaillement engendre la formation de régions « sèches » entre les particules, produisant des forces de frottement croissantes ; donc une augmentation de la viscosité [3,6].

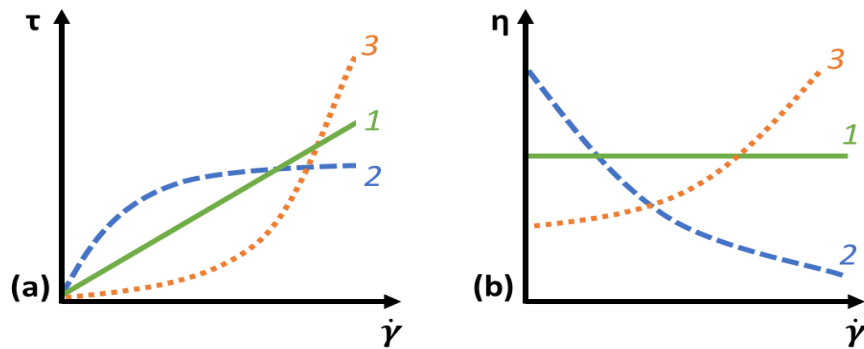


Figure 1.1 : Courbe de la contrainte de cisaillement (a) et de la viscosité (b) pour un comportement newtonien (1), rhéo-fluidifiant (2) et rhéo-épaississant (3) [5].

1.4. Modèles rhéologiques :

Plusieurs modèles peuvent expliquer le comportement rhéologique des fluides. Ces modèles représentent le comportement des fluides complexes. On Définit la viscosité non Newtonienne sous la forme [4] :

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau(\dot{\gamma})}{\dot{\gamma}} \quad \text{ou} \quad \eta(\tau) = \frac{\dot{\gamma}(\tau)}{\tau} \quad \text{Equation(2)}$$

Les modèles les plus couramment utilisés sont :

a. Modèles sans contrainte seuil :

❖ **Oswald-de-Waele (1925)** : c'est une loi de puissance, décrite par les relations :

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad \text{Equation(3)}$$

Avec : **K** : représentant la consistance du fluide **n** : l'indice de fluidification

Lorsque : **n < 1** (rhéo-fluidification), η décroît quand $\dot{\gamma}$ croît.

Le cas contraire quand **n > 1** (Rheo-épaississement), η croît avec $\dot{\gamma}$. Pour **n = 1**, on retrouve le fluide Newtonien.

Cette loi décrit le cas des fluides à comportement indépendant du temps, qui peuvent présenter un caractère rhéo-fluidifiant ou rhéo-épaississant.

❖ **Modèle de cross (1965)** : Sous des contraintes de cisaillement faibles, un comportement généralement Newtonien est observé, présentant un plateau de viscosité connu sous le nom de viscosité à cisaillement nul et symbolisé par $\ll \eta_0 \gg$ (Pa.s).

Lors de cisaillements importants, un second plateau se manifeste et la viscosité est désignée sous le nom de viscosité à cisaillement infini, notée « η_{∞} » (Pa.s). Le modèle de Cross s'écrit :

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{1 + (\delta \dot{\gamma})^n} \quad \text{Equation (4)}$$

Avec : n et 1 : des constantes.

η_0 et η_{∞} : sont des viscosités respectives à cisaillement nul et infini.

b. Modèles avec contrainte seuil

Les matériaux dits à seuil sont ceux qui se comportent comme des solides lorsque la contrainte appliquée ne dépasse pas leur seuil de résistance (τ_0). Au-delà de cette contrainte seuil, ils commencent à s'écouler.

❖ **Modèle de Herschel-Bulkley (1926)** : il est décrit par la loi :

$$\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n \quad \text{Equation(5)}$$

Avec : k : est la constante du fluide.

n : l'indice d'écoulement.

Si : $n < 1$ le fluide est rhéo-fluidifiant ; $n > 1$ le fluide est rhéo-épaississants.

❖ **Modèle de Bingham (1922)** : La représentation la plus simple d'un fluide à seuil. Il est décrit par la loi suivante :

$$\tau = \tau_0 + \eta_{pl} \dot{\gamma} \quad \text{Equation(6)}$$

Avec : η_{pl} : la viscosité plastique.

La figure 1.2, représente les rhéogrammes (courbes τ en fonction de $\dot{\gamma}$) pour les différents comportements décrits ci-dessus [4].

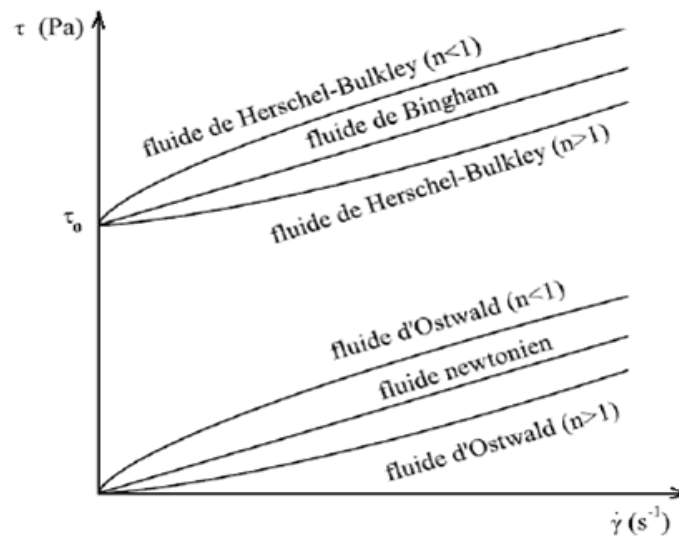


Figure 1.2 : Lois de comportements rhéologiques usuels.

1.5. La rhéométrie :

On utilise une large gamme d'instruments pour évaluer les caractéristiques rhéologiques des polymères liquides et fondus lorsqu'ils sont soumis à des efforts de déformation. On distingue deux catégories principales de rhéomètres rotatifs :

- Rhéomètres à déformation contrôlée.
- Rhéomètres à contrainte imposée.

Ils peuvent être dotés de différentes configurations d'écoulement : cône-plan, plan-plan ou cylindres coaxiaux [2].

1. Rhéomètre plan

Dans le cas d'un écoulement de cisaillement simple d'un matériau homogène, la contrainte et la vitesse de déformation sont constantes, ce qui permet de définir la viscosité comme le rapport entre la contrainte tangentielle et le taux de cisaillement. La relation est :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad \text{Equation (7)}$$

En revanche, dans un matériau hétérogène, la viscosité varie localement, rendant le profil de vitesse plus complexe. Il est donc nécessaire d'employer une viscosité effective, fondée sur un modèle théorique. Les autres types d'écoulement viscométrique sont des extensions simples de ce modèle [2].

2. Rhéomètre de Couette

Dans le dispositif de mesure Couette, un fluide est inséré entre deux cylindres coaxiaux ayant des rayons « R1 et R2 » et une hauteur « h » donné. Typiquement, un cylindre reste immobile pendant que l'autre effectue une rotation, généralement le cylindre qui est situé à l'intérieur.

On a la possibilité soit de fixer une vitesse angulaire et d'évaluer le moment M du couple nécessaire pour la maintenir, soit d'exercer un couple et d'observer la vitesse angulaire qui en découle.

Détermination de la contrainte : considérons le système de coordonnées cylindrique (r, θ, z) représentées sur la figure 1.3.

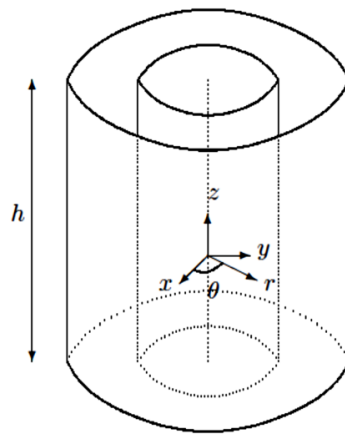


Figure 1.3 : Rhéomètre de couette.

La contrainte sera donnée par : $\tau(r) = \frac{M}{2\pi r^2}$ Equation(8)

L'expression de $\dot{\gamma}$ sera : $\dot{\gamma} = r \frac{d\omega}{dr}$ Equation(9)

3. Rhéomètre cône-plan

Dans un rhéomètre cône-plan, on positionne un fluide entre le cône et le plan. Le cône, orienté à un petit angle « Ψ » (moins de 5°), tourne avec une vitesse angulaire « Ω ». Il est possible d'opérer en déterminant soit la vitesse, soit le moment. On peut déterminer la viscosité en évaluant le moment « M » et la vitesse angulaire « Ω ». Quand l'angle est faible, la contrainte et la vitesse de déformation sont homogènes sur l'ensemble de l'échantillon.

$\tau = \frac{3M}{2\pi R^3}$ Equation(10)

$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\Psi}$ Equation(11)

La viscosité est donnée par : $\eta = \frac{3M\Psi}{2\pi R^3 \Omega}$ Equation(12)

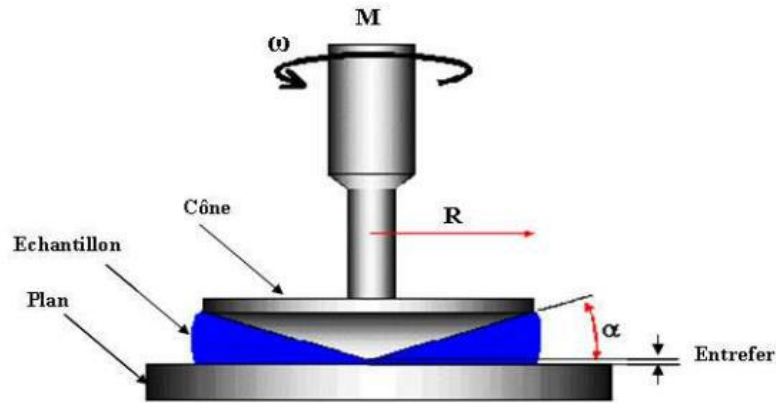


Figure 1.4 : Géométrie cône-plan

4. Rhéomètre plan-plan

Les mesures de rhéologie en géométrie plan-plan sont influencées par le gradient de vitesse du fluide « $\dot{\gamma}$ », qui varie selon la position : nul au centre et maximal sur les bords, ce qui provoque un cisaillement non homogène. Dans le cas des fluides à seuil et à basse vitesse de rotation, une partie de l'échantillon peut rester non cisailée, spécialement à proximité de l'axe de rotation et du plan fixe. Il s'avère donc indispensable d'examiner le rhéogramme pour identifier la plage de vitesse à laquelle l'ensemble du fluide est effectivement cisailé.

- Soit $\omega(z)$ la vitesse angulaire de la couche de hauteur z . il est clair que la vitesse de cisaillement en un point (r, z) est donnée par l'expression :

$$\dot{\gamma} = r \frac{\partial \omega}{\partial z} \quad \text{Equation(13)}$$

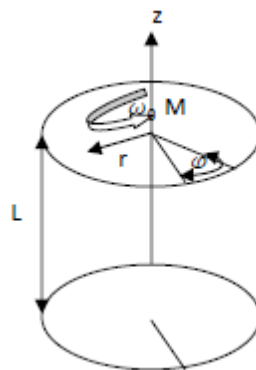


Figure1.5 : Schéma du rhéomètre plan-plan

2) Les polymères en solution

2.1. Comportement des polymères en solution

L'interaction des polymères avec un solvant est influencée par plusieurs facteurs, y compris la nature du solvant, la concentration du polymère, la température et la structure chimique du polymère lui-même. Lorsqu'un polymère est dissous dans un bon solvant, les interactions entre les chaînes polymères et les molécules du solvant provoquent une extension de la chaîne, adoptant une conformation en « pelote » étendue.

Par contre, en présence d'un mauvais solvant, les chaînes ont tendance à se replier sur elles-mêmes afin de réduire les interactions avec le solvant, ce qui donne lieu à des structures plus compactes. Dans une solution à faible concentration, les chaînes sont généralement séparées, tandis qu'à une concentration plus élevée, elles peuvent s'entrelacer, ce qui entraîne une augmentation de la viscosité de la solution. Ces propriétés jouent un rôle crucial dans plusieurs domaines, comme la formulation des matériaux, les systèmes de libération contrôlée et la rhéologie des polymères [7].

2.2. Solubilité des polymères

La solubilité des polymères dépend de la nature chimique des chaînes polymères, de leur polarité et de leur poids moléculaire. Les solvants polaires ont tendance à mieux dissoudre les polymères polaires, alors que les polymères non polaires se dissolvent davantage dans les solvants apolaires [8].

La solubilité d'un polymère est la concentration maximale de celui-ci qui peut se dissoudre dans un solvant donné à une température spécifique. Par exemple le polystyrène (PS) est soluble dans le THF, le toluène ou l'acétone en raison de leurs polarités proches, tandis que dans l'eau, sa solubilité est extrêmement faible.

Dans la littérature scientifique beaucoup d'ouvrages de thermodynamique sont consacrés à la prédiction et l'étude de la solubilité des polymères dans des solvants et à leur miscibilité mutuelle [9].

2.2.1. Facteurs influençant la solubilité :

La solubilité dépend de plusieurs paramètres clés, qu'on doit considérer pour prédire et manipuler leur comportement dans les différents solvants [8].

a) Polarité

Les polymères polaires se dissolvent généralement mieux dans des solvants polaires en raison de l'interaction entre les charges semblables.

b) Masse moléculaire

Les polymères de masse moléculaire élevée ont tendance à être moins solubles en raison de l'enchevêtrement des chaînes de polymères.

c) Température

L'augmentation de la température (T°) peut améliorer la solubilité en augmentant l'énergie thermique disponible qui contribue à briser les interactions moléculaires polymère-polymère.

d) Interactions entropiques

Les changements dans l'entropie lors de la dissolution peuvent influencer la solubilité. Plus l'entropie augmente, plus la solubilité est favorisée.

2.3. Types de solutions polymères (diluée, semi-diluée, concentrée)

Les solutions polymères peuvent être classées selon plusieurs critères : la concentration du polymère, selon le solvant, et la nature du polymère [7].

➤ **Selon la concentration du polymère**

- Solution diluée : les chaînes polymères sont isolées les unes des autres.
- Solution semi-diluée : les chaînes polymères commencent à se chevaucher.
- Solution concentrée : les chaînes sont fortement entremêlées, comportement proche d'un fondu de polymère.

➤ **Selon le solvant**

- Bon solvant (bonne solution) : les interactions polymère-solvant sont favorables, la chaîne se déploie.
- Mauvais solvant (mauvais solution) : les interactions polymère-polymère dominent, la chaîne se contracte.
- Solvant θ (thêta) : équilibre entre les deux types d'interaction ; la chaîne adopte une conformation en pelote idéale.

➤ **Selon la nature du polymère**

- Solutions de polymères linéaires : chaînes longues et flexibles.
- Solutions de polymères ramifiés : chaînes avec des ramifications latérales.
- Solutions de copolymères : composées de deux (ou plus) types de monomères différents.

3) La viscosité des solutions de polymères

3.1. Définition de la viscosité

La viscosité d'un matériau mesure sa résistance à l'écoulement. Plus précisément, il s'agit de la mesure de la friction interne ou de la résistance au mouvement des molécules d'un matériau lorsqu'il est soumis à une contrainte de cisaillement. Les polymères peuvent avoir une viscosité élevée, ce qui signifie qu'ils résistent à l'écoulement, ou une viscosité basse, ce qui les rend plus fluides [12].

Pour la viscosité d'une solution polymère est plus élevée que celle du solvant pur en raison de l'encombrement stérique des macromolécules, qui se déplacent lentement et qui ralentissent le mouvement du solvant. Des interactions entre le polymère et le solvant peuvent aussi accentuer ce ralentissement [7].

3.2. Facteurs influençant la viscosité d'une solution polymère :

Les facteurs physico-chimiques influençant la viscosité d'une solution de polymères sont nombreux et répertoriés ci-après [10].

- La rigidité des chaînes

Les polymères peuvent être semi-rigides en solution, comme les biopolymères (le xanthan), prendre une forme d'hélice, ils peuvent aussi être flexibles, comme c'est le cas pour les polymères synthétiques tels que les polyacrylamides. Un polymère semi-rigide aura une viscosité plus élevée par rapport à un polymère flexible.

- Nature du solvant

La viscosité en solution est une méthode de caractérisation qui est influencée par la nature du solvant (interaction polymère-solvant).

L'affinité des unités monomères pour le solvant ainsi que celle entre les unités monomères influencent la conformation de la chaîne de polymère dans la solution.

- ✓ Bon solvant : le polymère se déploie, la chaîne est étirée
- ✓ Mauvais solvant : la chaîne se replie sur elle-même
- ✓ Solvant thêta : les chaînes fonctionnent comme des chaînes idéales non perturbées.

- La composition chimique des polymères

La viscosité est affectée par la composition des différentes unités monomères qui constituent le polymère. Un polymère neutre présentera une viscosité inférieure à celle d'un polymère chargé.

- La concentration de la solution de polymère

Une solution de polymère présente principalement trois régimes de concentration ; dilué, semi dilué et concentré. Les propriétés de la solution peuvent changer d'un régime à l'autre [7].

- ❖ Régime dilué : Dans ce régime, les chaînes polymères sont suffisamment éloignées pour éviter toute interaction intermoléculaire. La solution a des propriétés proches à celles du solvant pur [6,10].
- ❖ Régime semi-dilué : ici les chaînes commencent à se chevaucher sans former de réseau. Des interactions intermoléculaires ont lieu ce qui entraînent une modification des propriétés visqueuses de la solution [6,10].
- ❖ Régime concentré : Les chaînes polymères se trouvent très proches les unes des autres. La mobilité est très limitée et les propriétés de la solution se rapproche presque de celui d'un matériau solide ou viscoélastique [6,10]. Le solvant commence à perdre de son influence sur la solution concentré

On définit une concentration critique de recouvrement C^* afin de distinguer le régime dilué ($C < C^*$) et le régime semi-dilué ($C > C^*$).

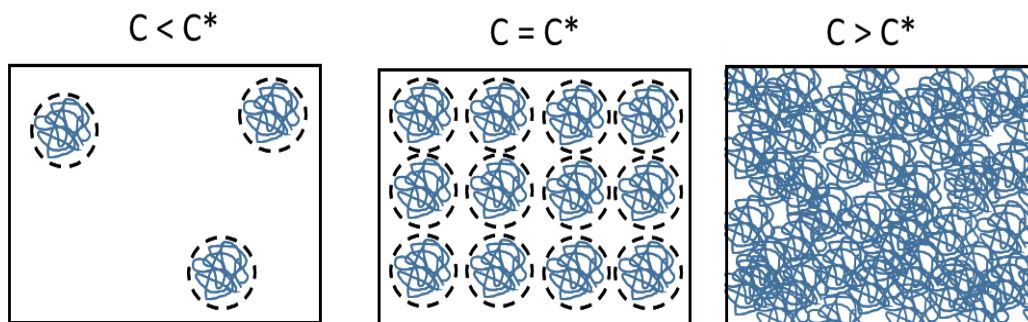


Figure 1.6 : Représentation schématique des différents régimes de concentration de solutions de polymère avec C^* la concentration critique de recouvrement

Le tableau ci-dessous représente la différence entre les solutions en régime dilué ($C < C^*$) et le régime semi-dilué ($C > C^*$)

Tableau 1.1 : La différence entre les solutions en régime dilué ($C < C^*$) et le régime semi-dilué ($C > C^*$)

Le régime	Le comportement d'écoulement
Le régime dilué ($C < C^*$)	Dominé par les interactions polymère-solvant
le régime semi-dilué ($C > C^*$)	Dominé par les interactions intermoléculaires des chaînes

- Influence de la température

Les mesures de la viscosité réalisées à différentes températures montrent que la viscosité intrinsèque augmente ou diminue avec la température, en fonction du couple polymère-solvant étudié [11].

3.3. Relation entre la viscosité, la concentration et la masse moléculaire

➤ **La relation entre la viscosité et la masse molaire**

Dans les années 1940, une relation a été établie par Mark et Houwink, permettant de relier la viscosité intrinsèque à la masse moléculaire ou la masse moléculaire moyenne viscosimétrique du polymère en y introduisant deux paramètres (k et a) qui dépendent du couple polymère-solvant étudié ainsi que la température [6]. Suivant l'équation de Mark-Houwink-Sakurada [7, 11, 12, 13] :

$$[\eta] = K \cdot Mv^a$$

Equation (14)

Avec :

Mv : la masse moléculaire moyenne viscosimétrique (en g/mol)

K et a : sont des constantes pour un système polymère-solvant à une température donnée [11].

La constante a est l'exposant qui renseigne sur la qualité thermodynamique du solvant ;

- Si $a < 0,5$ le polymère est un mauvais solvant.
- Si $a = 0,5$ on est en condition de solvant thêta.
- Si $0,5 < a < 1$ on est en présence d'un bon solvant.

La figure 3.2 représente les résultats expérimentaux du changement de viscosité intrinsèque en fonction de la masse molaire ; de grandeur très faibles ou très élevées du polystyrène [6].

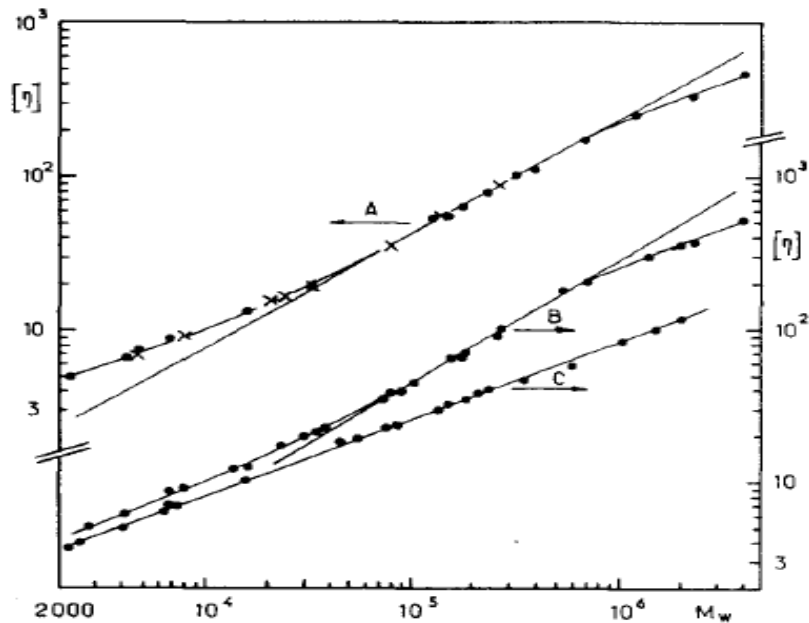


Figure 1.7 : Domaine d'application de la loi de Mark-Houwink. Variation de $[\eta]$ en fonction de M_w pour le PS en solution dans : A(●) CCl_4 25°C / A(x) benzène 25°C / B CHCl_3 25°C / C cyclohexane 35°C

➤ La relation entre la viscosité et la concentration

On caractérise la viscosité d'une solution de concentration c dans un solvant de viscosité η_0 à l'aide de la viscosité intrinsèque $[\eta]$: [12]

$$[\eta] = \eta_0 [1 + [\eta] C + A c^2 + \dots] \quad \text{Equation (15)}$$

➤ Les équations de Huggins et de Kraemer

Les méthodes de Huggins et de Kraemer sont utilisées en chimie des polymères pour déterminer la masse moléculaire viscosimétrique d'un polymère en solution. Elle repose sur des mesures de la viscosité de la solution diluée du polymère.

En tenant compte de cette évolution avec la concentration, plusieurs relations empiriques ont été établies pour caractériser la viscosité intrinsèque. La première équation, proposée par Huggins en 1942, repose sur l'expression de la viscosité réduite. Elle introduit un paramètre empirique noté K_H appelé le coefficient de Huggins [7].

$$\eta/\eta_0 = 1 + [\eta] C + k_H [\eta]^2 C^2 \quad \text{Equation(16)}$$

-La procédure graphique souvent utilisée pour déterminer la viscosité intrinsèque des solutions de polymères en milieu dilué est dérivée de l'équation de Huggins [7, 12] :

$$\eta_{\text{red}} = \eta_{\text{sp}}/C = [\eta] + K_H [\eta]^2 C \quad \text{Equation(17)}$$

L'équation de kreamer se présente comme suit : [7, 14].

$$(\ln \eta_r) / c = [\eta] + k_k [\eta]^2 C \quad \text{Equation(18)}$$

Avec : K_k le coefficient de kraemer.

Le terme $(\ln \eta_r) / C$ est communément désignée comme la viscosité inhérente. Les deux coefficients K_H et K_k sont reliés l'un à l'autre ($K_H - K_k = 0,5$) et dépendent du système polymère-solvant étudié.

4) La mesure de la masse moléculaire des polymères

4.1. Importance de la détermination de la masse moléculaire

Généralement et plus pratiquement on détermine la viscosité du polymère en solution diluée dans un solvant approprié [14].

Au-delà de la nature chimique, un polymère possède une masse moléculaire importante. Elle est définie comme suit [15,16] :

- **Mn**: Masse moléculaire moyenne en nombre

Le M_n est la masse moléculaire pondérée selon le **nombre d'unité de monomère (n)** contenu dans chacune des chaînes.



Figure 1.8 : Masse molaire moyenne en nombre

- **Mw**: Masse moléculaire moyenne en poids

Le M_w est la masse moléculaire pondérée par le **poids moléculaire** de chacune des chaînes polymères.

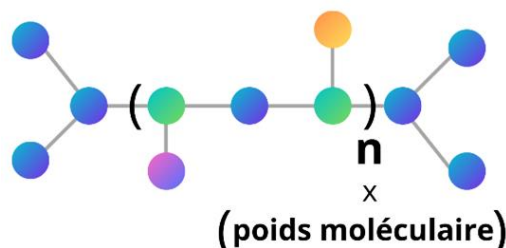


Figure 1.9 : Masse molaire moyenne en poids

- **M_v**: Masse moléculaire moyenne viscosimétrique

Le **M_v** est la masse moléculaire reliée à la viscosité intrinsèque des polymères et par conséquent, grâce à la relation de Mark-Houwink, à la masse moléculaire réelle du polymère qui est mono disperse. Elle s'écrit sous la forme :

$$[\eta] = K.M^a$$

[η] : viscosité intrinsèque

a et **k** : dépendant du système polymère-solvant

M : masse molaire en g/mol

- **M_p**: Masse molaire au pic

Le **M_p** est la masse molaire majoritaire présente dans l'échantillon

- **I_p**: Indice de polydispersité

L'**I_p** définit la dispersion des masses molaires dans un échantillon. Dans le cas d'un pic unique, l'indice de polydispersité est égal à 1, dans le cas d'une gaussienne, l'indice peut être supérieur à 3. Il correspond au ratio **M_w/M_n**.

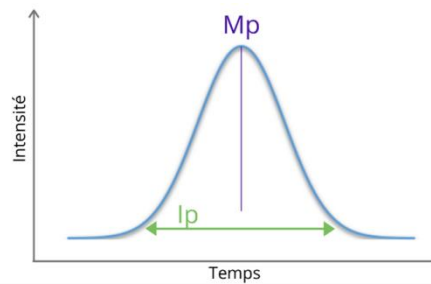


Figure 1.10 : Variation de l'intensité en fonction du temps

- Dans un échantillon polymoléculaire, on a : **M_w > M_v > M_n** et la différence entre ces trois valeurs augmente lorsque la distribution des masses molaire s'élargit. Voici la courbe typique de distribution des masses molaires moyennes d'un échantillon de polymère :

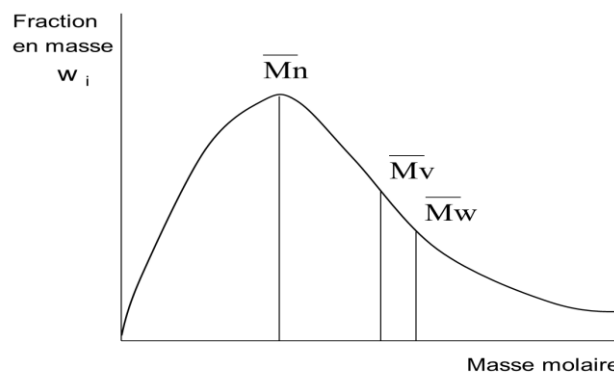


Figure 1.11 : Courbe de Distribution du poids moléculaire [15]

4.2. Méthode expérimentale

4.2.1. Viscosimétrie (viscosité intrinsèque et la loi de Mark-Houwink)

La dissolution d'un polymère dans un solvant augmente considérablement la viscosité de celui-ci, même pour de très faibles concentrations. A partir de mesure de viscosité des solutions (polymère-solvant) on peut déduire ses masses moléculaires.

La relation entre la viscosité des solutions diluées de macromolécules et la masse moléculaire a été établie expérimentalement pour une série de fractions d'un haut polymère linéaire [1, 18, 19].

Cas d'un échantillon monodispersé



MARK&HOUWINK



Relation empirique entre **M** et **η**

$$[\eta] = k M^a$$

Avec :

[η] : Viscosité intrinsèque = limite de $(\eta - \eta_0) / \eta_0 c$ quand $c \rightarrow 0$

a et **k** : sont des constantes qui dépendent du couple polymère/solvant et de la température T° .

➤ Valeur de **a** :

0,5 : Pelote statistique (condition thêta)

0,7 – 0,8 : Chaîne flexible en bon solvant

>1 : Chaîne rigide

On en déduit : **$\log \eta = \log K + a \log M$**

Le tracé de la droite **$\log \eta = f(\log M)$** nous permet de déduire **K** et **a**

Les mesures de la viscosité sont effectuées en général dans un viscosimètre de type Oswald ou Ubbelohde en mesurant le temps d'écoulement.

On obtient la viscosité spécifique $(\eta - \eta_0) / \eta_0$ pour diverses concentrations et l'on trace la courbe $(\eta - \eta_0) / \eta_0 c$ pour des valeurs de **c** variables.

L'extrapolation pour **c=0**, nous donne la viscosité intrinsèque, Figure 1.12.

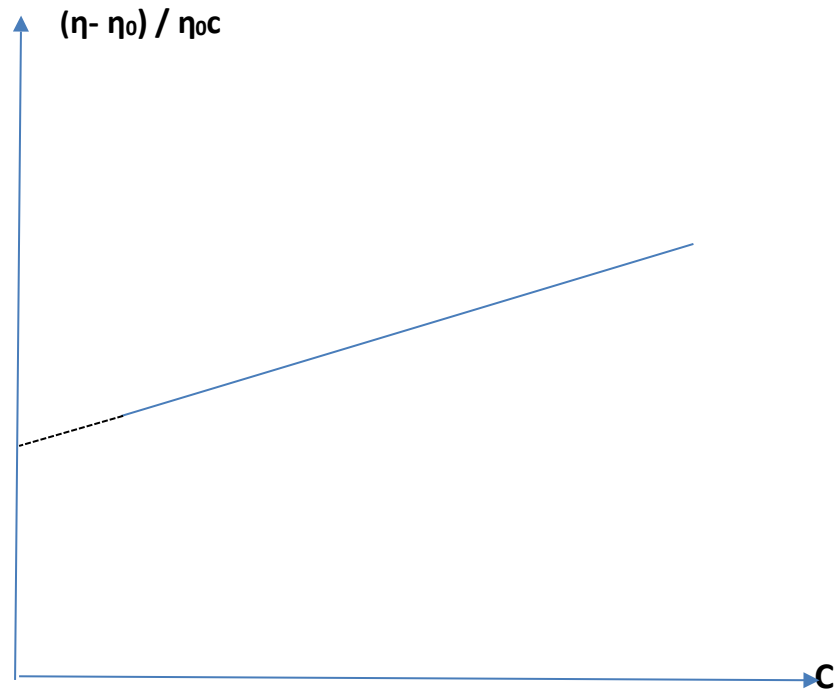


Figure 1.12 : Variation $(\eta - \eta_0) / \eta_0 c$ en fonction de C

$[\eta]$ ordonnée et la concentration C en abscisse

Cas d'un échantillon polydispersé

FLORY



$$[\eta] = K M_v^a$$

Avec :

$[\eta]$: Viscosité intrinsèque du polymère mesuré expérimentalement.

M_v : Masse moyenne viscosimétrique.

$M_n < M_v < M_w$

a et k : sont déterminés de la même manière que pour un polymère monodispersé.

4.2.2. Diffusion de la lumière (statique ou dynamique)

La diffusion statique de la lumière : est une technique qui mesure les intensités moyennes de diffusion pour calculer le **poids moléculaire** moyen des particules dans une solution liquide. Lorsqu'un faisceau laser irradie des macromolécules en solution, celles-ci diffusent la lumière dans toutes les directions [17].

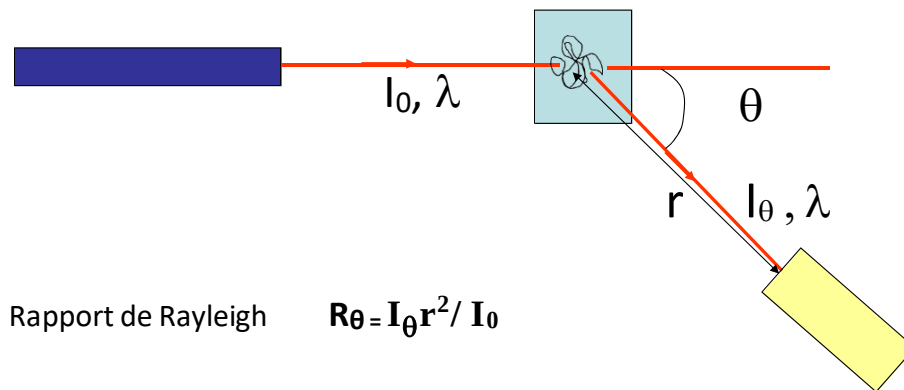


Figure 1.13 : Un exemple de montage de SLS

R_θ : rapport de Rayleigh à l'angle « θ », une mesure de l'intensité diffusée.

I_θ : intensité de la lumière diffusée à un angle « θ ».

r : distance entre la particule diffusante et le détecteur.

I_0 : intensité de la lumière incidente

4.2.3. Osmométrie

(Mise en œuvre des caractéristiques thermodynamiques des solutions de polymère diluées)

L'osmométrie : est une méthode donnant la masse moléculaire moyenne en nombre.

Cette méthode consiste à évaluer le nombre de molécules présentes, en se basant sur la détermination de la pression osmotique [1].

➤ Relation entre la pression osmotique et la masse moléculaire :

Quand l'échantillon est polymoléculaire (polydisperse), on doit considérer chaque contribution à la pression osmotique d Π es différentes chaînes de taille i et de masse moléculaire M_i et concentration molaire C_{mi} [17].

Donc, si nous revenons à l'équation mentionnée précédemment pour les dilutions importantes :

$$\Pi = RTC/M$$

Avec : $\Pi = RTC_m$

C_m : concentration molaire

$$\Pi = RT \sum C_{mi}$$

C_{mi} : Concentration molaire de l'espèce i

$$\Pi = RT \sum C_i / M_i$$

C_i : Concentration massique de l'espèce i

$$\Pi/C = \frac{RT \sum C_i / M_i}{C}$$

C : concentration du polymère $C = \sum C_i$

$$\Pi/C = RT \frac{\sum C_i / M_i}{\sum C_i} \quad \left(\frac{\sum C_i / M_i}{\sum C_i} \text{ n'est autre que } 1/M_n \right) \text{ donc :}$$

D'après la loi de Van't Hoff, la pression osmotique d'une solution diluée est donnée par :

$$\Pi/C = RT/M_n$$

Effectivement, pour les solutions diluées de macromolécules, il a été démontré que Π/C fluctue en fonction de la concentration et que la loi nécessite une modification afin de prendre en compte cette variation :

$$\Pi/C = (RT/M_n) + Bc + Cc^2 + \dots$$

- Les coefficients B, C,....., dépendent du solvant et de la forme moléculaires.

En règle générale, on peut ignorer le terme en c^2 . La relation se transforme en :

$$\Pi/C = (RT/M_n) + Bc$$

- ✓ Le coefficient B caractérise les interactions polymère/solvant :

$$B = (RT/Vd^2) (0.5 - \mu)$$

$$0.3 \leq \mu \leq 0.6$$

Avec :

V : Volume du solvant

d : Densité du corps dissous

μ : Constante caractéristique du couple solvant soluté à une certaine température.

- Voici les trois possibilités pour **B**.

Tableau 1.2 : Les trois possibilités de coefficient B [1]

B > 0	$0.3 \leq \mu \leq 0.5$	Fortes interactions polymère/solvant, le polymère est fortement attiré par le solvant. On dit que le polymère est déployé .
B = 0	$\mu = 0.5$	Il y a peu d'interactions sur le polymère. On dit que le polymère est déplié .
B < 0	$0.5 < \mu \leq 0.6$	Ce cas est très rare, le polymère est peu soluble dans le solvant. On dit que la solution est instable .

Π/RTC ↑

B

$B > 0$: bon solvant
 $B < 0$: non solvant
 $B = 0$: solvant (thêta)

1/M

C

Figure 1.14 : Variation de Π/RTC en fonction de la concentration (C) [18]

4.2.4. Chromatographie d'exclusion stérique SEC

Chromatographie par exclusion stérique (SEC) : est une technique de séparation des macromolécules basée sur la taille des chaînes (volume hydrodynamique) ; les molécules de taille inférieure sont retenues tandis que les plus grandes sont éjectées en premier lieu. La phase stationnaire est un polymère réticulé poreux gelé intégré dans la colonne. Et ainsi de déterminer la masse moléculaire du polymère et sa distribution [7,19].

Le choix du solvant est essentiel : les molécules ne doivent pas se rassembler (bon solvant) et les interactions des molécules éluées avec la colonne doivent être nulles afin de ne pas gêner la séparation [7].

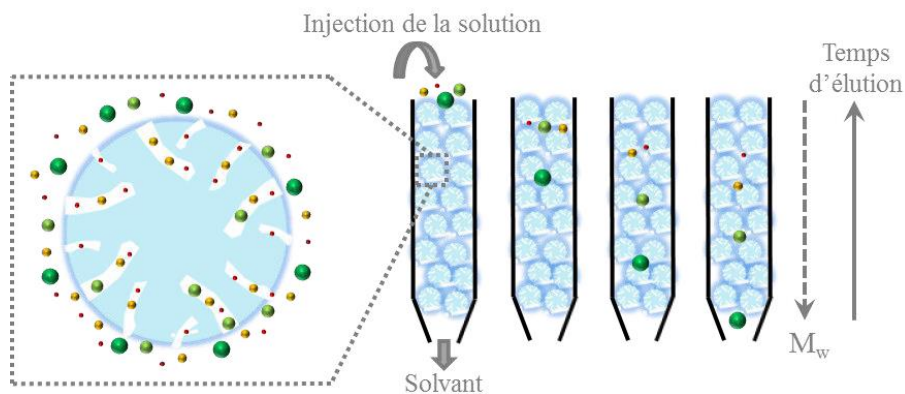


Figure 1.15 : Principe de la chromatographie d'exclusion stérique

4.2.5. Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique efficace pour caractériser les polymères synthétiques, grâce à sa capacité à fournir des informations, aussi bien sur leur composition chimique, que sur leur structure. Les premiers travaux publiés en 1948, avec l'étude de divers polymères synthétiques tels que le poly(éthylène), le poly(styrène) et le poly(butène), exposent une technique de décomposition thermique par pyrolyse à une pression de 10^{-9} Bar entre 350°C et 420°C. Cette méthode permet d'établir la structure des polymères en identifiant leurs produits de décomposition [20].

Principe : la spectrométrie de masse repose sur l'ionisation des molécules présentes dans un échantillon et la détection des ions formés et créés. Un spectromètre de masse, en détail, comprend une source qui génère des ions gazeux, un analyseur qui sépare les ions produits selon leur rapport m/z , et un détecteur pour capter les ions et produire un signal (Figure 1.16).

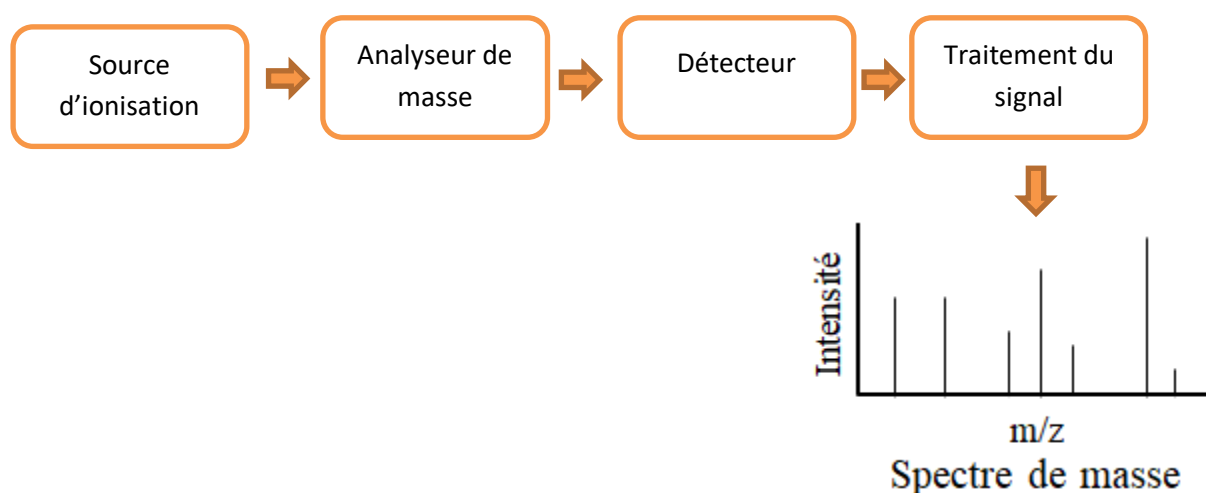


Figure 1.16 : Représentation schématique d'un spectromètre de masse.

4.3. Choix de la méthode selon la nature du polymère

La viscosité est une caractéristique physique essentielle des polymères, qui affecte directement leur utilisation, leur transformation et leurs performances finales. Elle présente la résistance à l'écoulement d'un liquide et est influencée par plusieurs facteurs (la masse molaire, la température, la concentration et la structure du polymère).

Le choix de la méthode de mesure de la viscosité ou de la masse molaire d'un polymère dépend principalement de sa nature (taille, solubilité, distribution de masse molaire...), et

son état en solution, linéaire ou réticulé, thermoplastique ou thermodurcissable [17], voir figure 1.3.

Tableau 1.3 : choix de la méthode de mesure de la viscosité selon la nature du polymère

Méthode	Domaine de masse moléculaire (g/mol)	Masse moléculaire moyenne	Nature du polymère
Osmométrie	10^4 - 10^5	Masse molaire moyenne en nombre M_n	Polymère soluble dans le solvant utilisé et linéaire
Diffusion de la lumière	10^3 - 10^6	Masse molaire en poids M_w	Polymère soluble et transparent, linéaire
Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)	10^2 - 10^5	M_n M_w I_p	Tous types de polymères solubles, ramifiés, solubles
Spectrométrie de masse MALDI-TOF	10^2 - 10^6	M_n M_w I_p	Polymère analytiquement pur

Chapitre 2

Matériel et méthodes

Dans ce chapitre, nous présentons le matériel et les différentes méthodes expérimentales utilisés dans notre travail.

1. Les principales expériences effectuées :

- Les tests de solubilité du polymère polystyrène dans les solvants suivants : le tétrahydrofurane (THF), toluène, acétone, chloroforme.
- Mesurer le temps d'écoulement par le viscosimètre à tube capillaire Ubbelohde ayant deux constantes différentes $K=1$ et $K=0,1$ en fonction de la concentration du polymère.
- Détermination de la viscosité intrinsèque.
- Détermination de la masse moléculaire du polystyrène.

2. Caractéristiques et propriétés du polymère étudié :

Le polystyrène est un polymère thermoplastique, de structure amorphe synthétisé par voie radicalaire du monomère styrène (C_8H_8). Le polystyrène est dure, transparent à l'état pur, rigide et cassant à température ambiante, il est un bon isolant thermique sous forme de mousse et un bon isolant électrique, il est très sensible aux solvants organiques : acétone, benzène, etc) [21].

Il est Parmi les plastiques industriels usuels de masse.

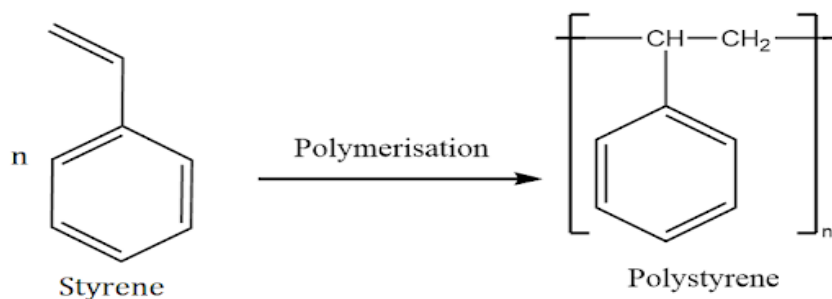


Figure2.1 : Réaction de polymérisation du styrène

Pour la réaction de polymérisation du styrène :

Initiateur : peroxyde de benzoyle (ou AIBN)

Conditions :

- Température : environ 60 à 80 °C
- Atmosphère inerte (ex : azote), pour éviter l'inhibition par l'oxygène
- Durée : quelques heures (variable selon les conditions précises)

Tableau 2.1 : Propriétés du polystyrène [22]

Propriétés	Valeur typique
Température de transition vitreuse (°C)	100
Degré de cristallinité (%)	0 à 10
Masse moléculaire (g/mol)	50000-400000
Masse volumique (g/cm ³)	1,04 à 1,06
Allongement à la rupture (%)	1 à 2 très fragile

3. Les solvants : [23]

1) **Tétrahydrofurane (THF)** :

Le tétrahydrofurane est un solvant organique modérément polaire cyclique de la classe des éthers aliphatique. Il est miscible avec l'eau et avec de nombreux solvants organiques. Il est utilisé comme précurseur pour la synthèse polymérisation de certains monomères et en synthèse organique.

2) **Acétone** :

L'acétone est un solvant polaire aprotique, un liquide incolore transparent à l'odeur caractéristique, très inflammable et volatil et miscible avec l'eau. Il s'évapore facilement et est utilisé comme solvant pour les résines, vernis, les huiles, le caoutchouc et certains types graisses.

3) **Toluène** :

Le toluène est un hydrocarbure aromatique apolaire, peu miscible dans l'eau mais soluble dans beaucoup de solvants organiques. Il se présente sous la forme d'un liquide clair et incolore. Il est utilisé comme solvant dans le milieu industriel et comme composant pour des carburants spécifiques.

4) **Chloroforme** :

Le chloroforme est le trichlorométhane est un solvant apolaire halogéné, liquide incolore à odeur sucrée et volatil. Il est peu miscible avec l'eau mais très soluble dans les solvants organiques. Il a autrefois été utilisé comme anesthésiant en chirurgie et dans l'industrie chimique et pharmaceutique.

3.1. Propriétés physiques et chimiques

Tableau 2.2 : Propriétés physiques et chimiques des solvants.

Propriétés	THF	Acétone	Toluène	Chloroforme
Formule chimique	C ₄ H ₈ O	C ₃ H ₆ O	C ₇ H ₈	CHCL ₃
Masse moléculaire (g/mol)	72,11	58,08	92,14	119,38
T° d'ébullition (°C)	66	56,05	110,58	62
Point de fusion (°C)	-108,5	-94,6	-95	-64
Solubilité dans l'eau	Miscible	Miscible	Peu miscible	Peu miscible
La pureté	≥99,5%	≥99,5%	≥99,5%	≥99,8%
La densité (g/ml)	0,889g/ml (20°C)	0.791g /ml (25°C)	0.865g/ml (20°C)	1.476-1.483g /ml (20°C)

4. Notions sur la viscosité

La viscosité : La viscosité est une méthode de caractérisation liée directement aux propriétés hydrodynamiques des macromolécules en solution.

4.1. Les types de la viscosité [24] :

❖ La viscosité relative

La viscosité relative de la solution de polymère est donnée par le rapport de la viscosité de la solution sur la viscosité du solvant.

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (1)$$

Avec :

- η : Viscosité de la solution
- η_0 : Viscosité du solvant pur η_{sp}

❖ La viscosité spécifique

La viscosité spécifique est une mesure utilisée pour quantifier l'impact du polymère dissous sur la viscosité de la solution par rapport au solvant

$$\eta_{\text{sp}} = \eta_{\text{rel}} - 1 \quad (2)$$

Elle permet de caractériser l'augmentation relative de la viscosité due à la présence du polymère.

❖ **La viscosité réduite**

La viscosité réduite est une mesure calculée en normalisant la viscosité spécifique par rapport à la concentration du polymère dans la solution [C].

$$[\eta] = \left(\frac{\eta_{sp}}{C} \right) \text{ lorsque } C \rightarrow 0 \quad (3)$$

❖ **La viscosité intrinsèque**

La viscosité intrinsèque est définie comme la limite de la viscosité réduite à dilution infinie.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{red}/C) \quad (4)$$

❖ **La viscosité cinématique**

La viscosité cinématique ν est reliée à la constante **K** du capillaire dans les viscosimètres de types Ubbelohde ou Ostwald.

La relation générale est : $\nu = k \cdot t$ (5)

Où :

- ν : la viscosité cinématique (en mm^2/s^2 ou cSt)
- K : la constante du capillaire (en mm^2/s^2 ou cSt/s)
- t : le temps d'écoulement mesuré du liquide à travers le capillaire (en secondes)

4.2. Les différents types de viscosimètre

Les mesures viscosimétriques en solution peuvent être effectuées en utilisant un viscosimètre capillaire Ubbelohde ou Ostwald (fig 2.2), ou un viscosimètre simple à chute de bille (fig 2.3.)



Figure 2.2 : Viscosimètre capillaire de type Ubbelohde (gauche) et Ostwald (droite)

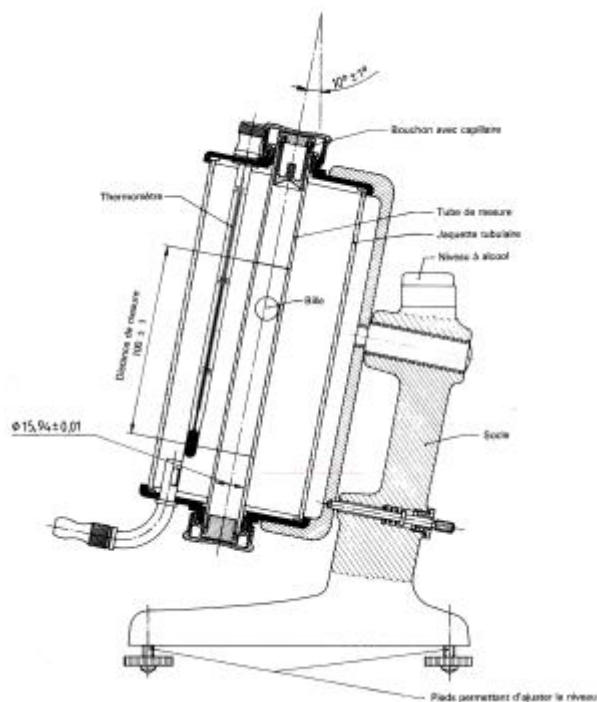


Figure 2.3 : Viscosimètre à chute de bille

Le principe de la mesure de la viscosité est basé sur la détermination du temps d'écoulement d'un volume V de la solution entre deux traits gravés sur le rhéomètre capillaire.

4.3. Relation entre la viscosité intrinsèque et le temps d'écoulement

La viscosité intrinsèque concerne les solutions diluées de polymères, elle est déterminée par des méthodes expérimentales spécifiques telles qu'un viscosimètre capillaire de type Ubbelohde en faisant une extrapolation à concentration nulle.

Principe : $\eta = \rho \cdot v = k \cdot \rho \cdot t$; $v = k \cdot t$

t : temps d'écoulement d'un volume V de la solution

ρ : la densité de la solution

K: la constante de proportionnalité qui dépend des caractéristiques du capillaire.

Si :

- t : temps de solution
- t_0 : temps de solvant
- Pour forte dilution $\rightarrow \rho = \rho_0$
- ρ_0 : densité de solvant

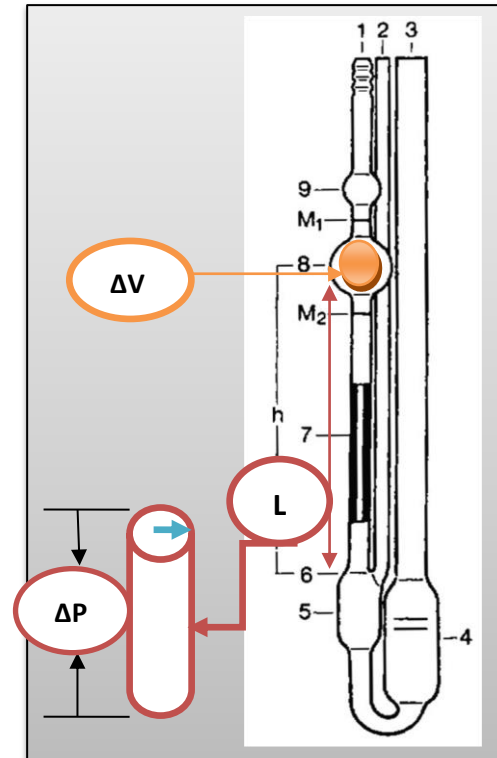


Figure 2.4 : Viscosimètre capillaire Ubbelohde

- L'écoulement d'un liquide dans un tube capillaire de rayon «R» et de longueur(L) est régi par la loi de poiseuille.

On a : $\Delta P = \rho \cdot g \cdot h$; R : $\rightarrow$

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P}{L} \times \frac{\pi R^4}{8\eta} \quad \text{Avec : } dt = \Delta t = t - t_0$$

$$\rightarrow \eta = \frac{\pi R^4 \Delta P dt}{8LV} ; \text{ c'est la viscosité de la solution. } \rightarrow \eta = k \cdot \rho \cdot t \quad \text{avec : } k = \frac{\pi R^4}{8LV}$$

➤ Viscosité de la solution : $\eta = \frac{\pi R^4 \Delta P t}{8LV}$ (solution)

➤ Viscosité du solvant pur : $\eta_0 = \frac{\pi R^4 \Delta P_0 t_0}{8LV}$ (solvant)

Donc la viscosité relative η_{rel} : $\eta = \frac{\eta(\text{solution})}{\eta(\text{solvant})} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho k t}{\rho k t_0} = \frac{t}{t_0}$

La viscosité spécifique η_{sp} : $\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 = \frac{\eta}{\eta_0} - 1$

La viscosité intrinsèque : $\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta]$

5. Détermination de la viscosité intrinsèque

➤ Mesure à concentration unique

- Les mesures multi-concentrations demandent beaucoup de temps, car il faut d'abord préparer les échantillons pour les différentes solutions de polymères de concentrations différentes, puis déterminer la viscosité de ces solutions. Il est donc possible de déterminer la viscosité intrinsèque d'une seule solution de polymère, notamment lorsque celle-ci est définie de manière approximative. Les équations employées impliquent les viscosités spécifique et relative.
- Pour déterminer la viscosité intrinsèque, on utilise une des équations (eq6, eq7, eq8) de Billmeyer, Solomon ou Deb-Chattejee [25] :

$$\checkmark \text{ Billmeyer} \quad [\eta] = 0.25 \cdot \left(\frac{\eta_r - 1 + 3 \cdot \ln(\eta_r)}{c} \right) \quad (6)$$

$$\checkmark \text{ Solomon-Cuita} \quad [\eta] = \frac{\sqrt{2 \cdot [\eta_{sp} - \ln(\eta_r)]}}{c} \quad (7)$$

$$\checkmark \text{ Deb-Chattejee} \quad [\eta] = \frac{\sqrt[3]{3 \cdot \ln(\eta_r) + 1.5 \cdot (\eta_{sp})^2 - 3 \cdot \eta_{sp}}}{c} \quad (8)$$

6. Détermination de la masse moléculaire :

L'application la plus importante de la viscosimétrie en chimie des macromolécules est incontestablement la détermination des masses moléculaires des polymères. La loi de Mark -Houwink-Sakurada établit en effet un lien entre la viscosité intrinsèque $[\eta]$ et la masse moléculaire M d'un échantillon présumé de bonne polydispersité.

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad (9)$$

Avec :

- K , constante de Mark-Houwink

Dans laquelle les deux paramètres K et a sont des constantes pour un couple polymère-solvant donné à une température donnée.

L'exposant « a » prend, selon le couple polymère-solvant considéré, des valeurs comprises entre 0.5 et 1.

7. Matériel et réactifs utilisés

7.1. Matériel

7.1.1. Verrerie

- Des tubes à essai
- Des fioles jaugées de 50 ml pour la préparation des solutions du polystyrène (PS) « solutions mères et les solutions filles diluées »
- Des béchers et des éprouvettes de 25 ml, 50 ml
- Verre de montre
- Balance analytique
- Une pro-pipette pour aspirer le fluide
- Deux viscosimètres capillaires Ubbelohde de constante $K=1$ et $K=0,1$
- Un chronomètre
- Support élévateur
- Un support métallique pour stabiliser le viscosimètre capillaire fragile
- Un thermomètre
- Bain thermostat
- Spatule

7.2. Réactifs

- Le polymère : le polystyrène
- Les solvants pour la dissolution du PS (THF et toluène)
- L'eau distillée
- L'eau de robinet

8. Mode opératoire

Par mesure de sécurité et en raison de l'utilisation des solvants organiques volatils et toxiques nous avons effectué nos expériences de la solubilité et de la mesures de la viscosité des solutions (polymère-solvant) sous la haute.

8.1. Test de solubilité

Pour réaliser le test de solubilité, 4 tubes à essai ont été pris contenant chacun un volume de 2ml des différents solvants : tétrahydrofurane, acétone, toluène, chloroforme. Une quantité de 0,3g du polymère polystyrène ont été ajoutés et les tubes ont été laissés à température ambiante pendant une heure (1h) ou tout le polymère est totalement dissous.



Figure 2.5 : Test de solubilité

8.2. Préparation des solutions polystyrène-solvant

- D'abord à l'aide de la balance analytique et le verre de montre, on a pesé une quantité de 0,5 g de polystyrène que nous avons mise à dissoudre dans le solvant approprié le THF ou le toluène dans une fiole de 50 ml (on obtient ainsi deux solutions « PS-THF » et « PS-Toluène »).
- Nous avons laissé agiter jusqu'à dissolution complète du polymère, on a ensuite ajusté le niveau jusqu'au trait de jauge pour avoir la concentration visée.
- Après la préparation des solutions mères, on procède aux différentes dilutions pour obtenir les solutions filles de concentrations 0,02, 0,08, 0,1, 0,5 et 1 g/dl
- Chaque fois qu'on a besoin d'une concentration donnée on procède par dilution de la solution mère en y ajoutant le volume de solvant nécessaire (THF ou toluène).



Figure 2.6 : Solution du polystyrène-toluène

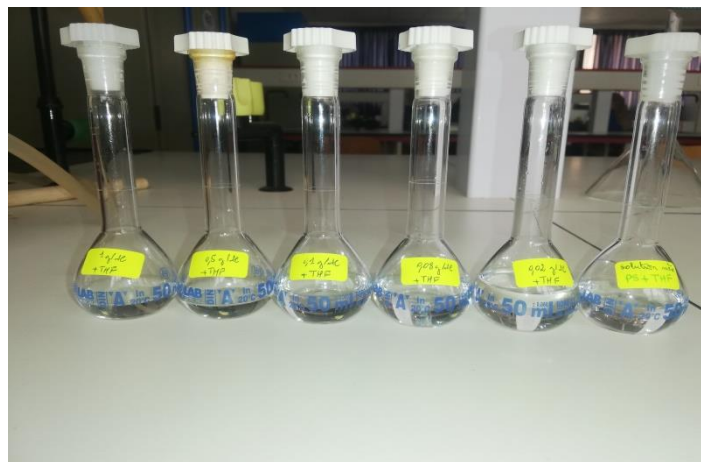


Figure 2.7 : Solution polystyrène-THF

9. Mesure de la viscosité

9.1. Viscosimètre capillaire Ubbelohde

Les mesures de la viscosité ont été effectuées à l'aide deux types de viscosimètre capillaire Ubbelohde de ($k=1$ et $k=0,1$).

Le viscosimètre capillaire Ubbelohde est un instrument de laboratoire en verre comportant trois tubes ouverts : Il faut noter que le capillaire en verre fragile doit toujours être manipulé avec prudence.

- Un tube de remplissage **(3)** qui a un réservoir **(4)**.

- Un tube de ventilation ouvert à la pression atmosphérique **(2)**.

- Un tube de mesure **(1)**, il comprend un capillaire (tube très fin surmonté **(7)** d'une boule de mesure **(6)** entourée des trait-repères de mesure (M1 et M2).

Il est utilisé pour mesurer le temps que met une solution (polymère-solvant) à s'écouler sous l'effet de la gravité à travers un capillaire fin (contient une sphère).

Tableau 2.3. Relation entre les différents types de Capillaire Ubbelohde caractérisés par leurs constantes K et les limites des mesures de la viscosité cinématique [26]

Type no.	Capillaire no.	Capillaire $\varnothing_i$ (mm)	Constante K (environ)	Limites de mesures mm^2/s (cSt) (environ)	
... 00	0	0,36	0,001	0,2	à 1,2
... 03	0c	0,46	0,003	0,5	à 3
... 01	0a	0,53	0,005	0,8	à 5
... 10	I	0,63	0,01	1,2	à 10
... 13	Ic	0,84	0,03	3	à 30
... 11	Ia	0,95	0,05	5	à 50
... 20	II	1,13	0,1	10	à 100
... 23	IIC	1,50	0,3	30	à 300
... 21	Ila	1,69	0,5	50	à 500
... 30	III	2,01	1	100	à 1000
... 33	IIIC	2,65	3	300	à 3000
... 31	IIla	3,00	5	500	à 5000
... 40	IV	3,60	10	1000	à 10000
... 43	IVc	4,70	30	3000	à 30000
... 41	IVa	5,34	50	6000	à 30000
... 50	V	6,40	100	au-dessus de 10000	

9.2. Méthode :

Température de mesure : 25°C

- Avant chaque mesure, on rince le tube du viscosimètre avec la solution à tester.
- Après chaque mesure, on rince le tube du viscosimètre avec le solvant et de l'eau distillée ;
- Le viscosimètre est bien fixe dans son support avec les trois tubes ouverts on remplit à l'aide d'une seringue en verre le volume de solution entre 20 et 25 ml ;
- On ferme le tube de ventilation avec le doigt et à l'aide d'une pro pipette on aspire la solution d'une manière à ce que le liquide monte jusqu'au repère supérieur
- On bouche le tube de remplissage avec le doigt et on retire la pro pipette
- Le chronomètre en main, on retire le doigt, le liquide s'écoule et on mesure la durée d'écoulement « t » que met le niveau du liquide pour passer du repère supérieur M1 au repère inférieur M2;
- On répète la mesure de trois à quatre fois avant de passer à un autre échantillon ;
- Chaque mesure nécessite environ 20 à 25 ml de produit.
- On refait le même protocole de mesure pour chaque solution de concentration différente ;



Figure 2.8 : Montage des mesures viscosimétriques

Remarque :

On place le viscosimètre capillaire Ubbelohde dans un support fabriqué maison ayant trois trous pour placer les trois tubes du viscosimètre lors de la mesure du temps d'écoulement.

Le but de l'utilisation d'un support est pour la stabilité et la sécurité de viscosimètre, par ce qu'il est un tube en verre fin et fragile. Le support empêche qu'il tombe ou se casse pendant la manipulation (voir la figure 2.8).



Figure 2.9 : Le support verticale de viscosimètre

Chapitre 3

Résultats et discussion

Les résultats des mesures de la viscosité qui ont été effectués en utilisant les deux viscosimètres d'Ubbelohde de constantes différentes, $K=1$ et $K=0.1$ à température ambiante de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ sont présentés sous forme de tableaux ou de graphes, ou les deux à la fois en cas de nécessité.

1. Test de solubilité

Les résultats de solubilité de PS obtenus présentés dans le tableau 3.1 montrent que le polystyrène est parfaitement soluble dans le THF, le toluène et le chloroforme mais peu soluble dans l'acétone. Sur base de ces résultats et en nous écartant le chloroforme qui est très volatile et plus toxique que les autres, nous avons retenus le THF et le toluène comme bon solvants pour effectuer nos expériences de viscosité. Il faut noter qu'une bonne solubilité du polymère est un préalable incontournable pour mesurer des propriétés rhéologiques telles que la viscosité ou la diffusion de lumière des solutions de polymères

Tableau 3.1 : Test de solubilité du polystyrène

Solvant	Qualité de la Solubilité
Tétrahydrofurane (THF)	Parfaitement soluble
Toluène	Parfaitement soluble
Acétone	peu soluble (laiteux, aspect turbide)
Chloroforme	parfaitement soluble

La bonne solubilité du polystyrène dans les solvants THF et le toluène a permis la préparation de solutions homogènes, ce qui est une condition préalable à la mesure du temps d'écoulement et à l'analyse de la viscosité par viscosimètre capillaire Ubbelohde. Permettre des solutions claires et stables.

Pour mesurer les différentes viscosités relative, spécifique et réduite de la solution polymère-solvant, nous avons analysé le comportement visqueux du polystyrène dissous dans deux solvants ; le toluène et le THF (Tétrahydrofurane), en utilisant deux types de viscosimètre ayant deux constantes K ($K=1$ et $K=0.1$).

2. Mesure de la viscosité du polystyrène avec le viscosimètre capillaire Ubbelohde $k=1$

Les tableaux 3.2 et 3.3 regroupent les valeurs des viscosités mesurées en fonction de la concentration du polystyrène dans le toluène et le THF, respectivement. Pour mieux visualiser l'effet de la concentration, les différentes viscosités calculées sont tracées sous forme de courbes dans les figures 3.1 à 3.6

Tableau 3.2 : La viscosité relative, la viscosité spécifique et la viscosité réduite en fonction de la concentration (Ps-toluène), rhéomètre Ubbelohde $k=1$

Concentration (g/dl)	0 solvant pur	0,02	0,08	0,1	0,5	1
Temps d'écoulement (S)	$t_0=1,69$	$t_{s/y}=1,81$	1,87	1,90	2,09	2,16
La viscosité relative η_r	/	1,071	1,105	1,124	1,236	1,278
La viscosité spécifique η_{sp}	/	0,071	0,105	0,124	0,236	0,278
La viscosité réduite $[\eta]$	/	3,55	1,31	1,24	0,472	0,278

Tableau 3.3 : Les viscosités en fonction de la concentration (PS-THF), rhéomètre Ubbelohde $K=1$.

Concentration (g/dl)	0 solvant pur	0,02	0,08	0,1	0,5	1
Temps d'écoulement (S)	$t_0=1,67$	$t_{s/y}=1,83$	1,85	1,89	1,96	2,00
La viscosité relative η_r	--	1,095	1,107	1,131	1,173	1,197
La viscosité spécifique η_{sp}	--	0,095	0,107	0,131	0,173	0,197
La viscosité réduite $[\eta]$	--	4,75	1,33	1,31	0,346	0,197

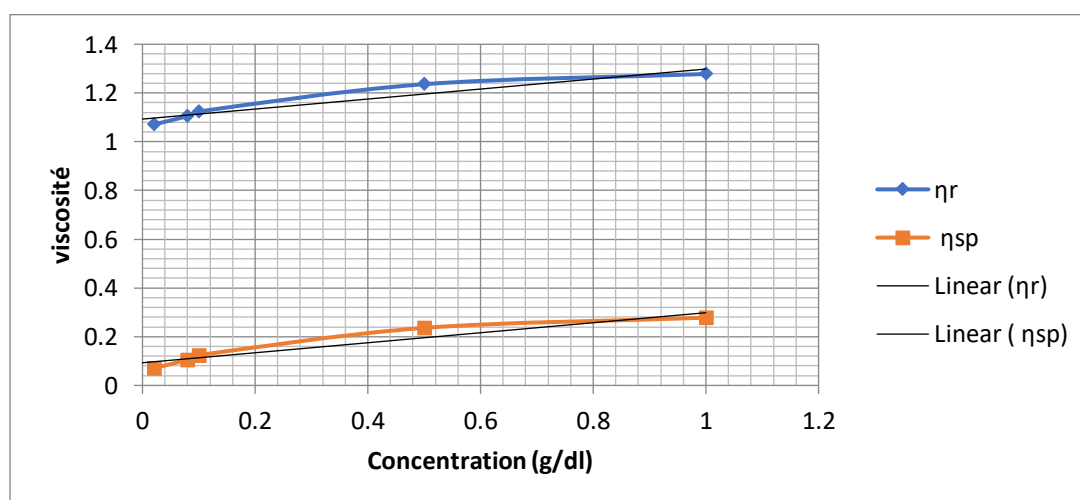


Figure 3.1 : Variation de la viscosité relative (bleu) et de la viscosité spécifique (rouge) en fonction de la concentration du polystyrène dans le Toluène

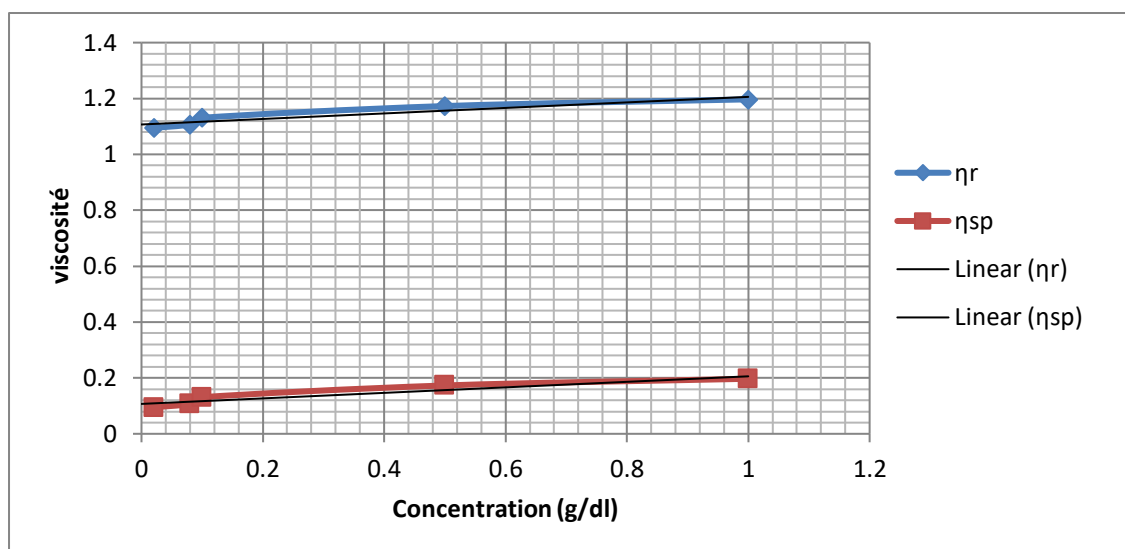


Figure 3.2 : Variation de la viscosité relative (bleu) et de la viscosité spécifique (rouge) en fonction de la concentration du polystyrène dans le THF

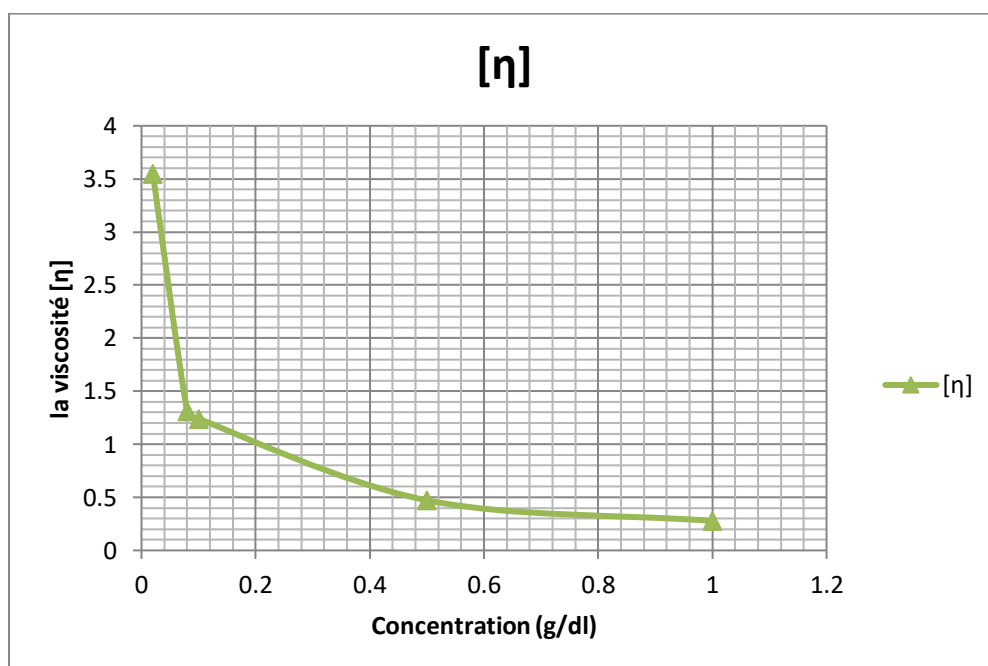


Figure 3.3 : Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du polystyrène dans le toluène

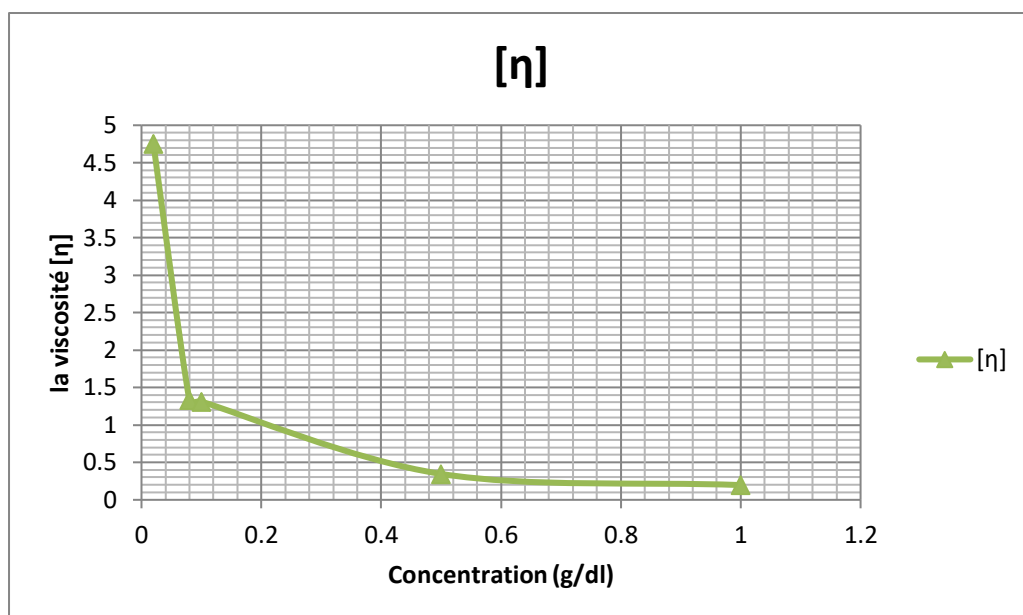


Figure 3.4 : Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du polystyrène dans THF

Les **figures 3.1** et **3.2** révèlent que la viscosité relative et la viscosité spécifique augmentent progressivement avec la concentration d'une manière linéaire. Comme on pouvait s'attendre, plus la solution est concentrée plus la viscosité est élevée. En revanche la viscosité réduite diminue à faibles concentrations, avant de se stabiliser (Fig 3.3, 3.4). Comme elle représente la viscosité spécifique normalisée par rapport à la concentration, aux faibles concentration sa valeur est élevée et aux plus larges concentrations elle diminue fortement. On ce qui concerne l'effet des solvants, on ne remarque pas de différence significative en terme de viscosité entre le toluène et le THF. A part de légère supériorité du THF aux faibles concentrations et de l'inverse pour le toluène aux plus larges concentrations, tous les deux sont des bons solvants pour le polystyrène.

Dans le cas du solvant Toluène au grandes concentrations, **la figures3.2** révèle la viscosité relative et la viscosité spécifique augmentent légèrement plus rapidement avec la concentration par rapport au solvant THF. Ceci peut indiquer une meilleure interaction du solvant avec le polymère

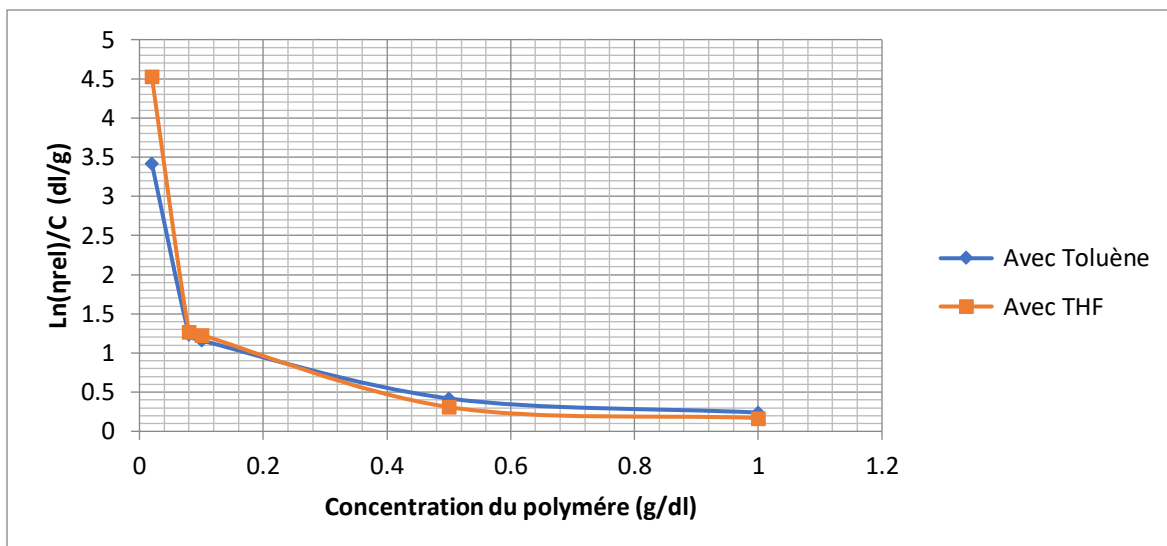


Figure 3.5 : Variation de la viscosité relative en fonction de la concentration du polystyrène pour les deux solvants,

La figure 3.5 révèle que $\ln(\eta_{rel})/C$ diminue avec la concentration pour les deux solvants (toluène et THF), puis se stabilise à des valeurs proches. Le THF présente une viscosité légèrement plus faible aux faibles concentrations. Le THF semble induire une viscosité légèrement plus faible que le toluène aux plus faibles concentrations, suggérant une meilleure solvation du PS dans le THF.

➤ La viscosité cinématique

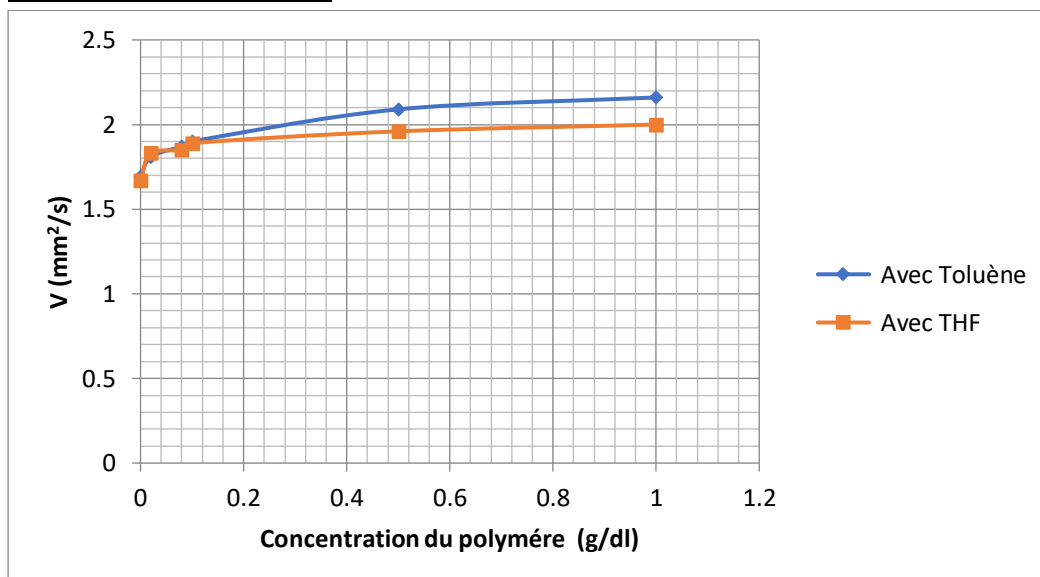


Figure 3.6 : Variation de la viscosité cinématique en fonction de la concentration du PS.

La figure 3.6 révèle que les deux solvants montrent une augmentation progressive de la viscosité cinématique avec la concentration.

Le solvant toluène donne une viscosité plus élevée que le solvant THF, ce qui peut indiquer des interactions polymère-solvant plus fortes ou un meilleur gonflement du polystyrène ;

3. Mesure de la viscosité du polystyrène avec le viscosimètre capillaire Ubbelohde k=0.1

Les tableaux 3.6 et 3.7 regroupent les valeurs des viscosités en fonction de la concentration du polymère dans le solvant employant un capillaire ayant une constante de calibration géométrique $K=0.1$; dix fois plus petite que celle de $k=1$

Ces résultats sont tracés sous forme de graphes dans les figures 3.7 à 3.12. En faisant bref, hormis la différence dans les données, les résultats de ce rhéomètre ($k=0.1$) suivent les mêmes tendances observées avec celui ayant $k=1$.

Tableau 3.4 : Les viscosités en fonction de la concentration (PS-Toluène), rhéomètre Ubbelohde $K=0.1$.

Concentration (g/dl)	0 solvant pur	0,02	0,08	0,1	0,5	1
Temps d'écoulement (S)	$t_0=8,83$	$t_{s/y}=9,18$	9,27	9,33	10,01	10,32
La viscosité relative η_r	/	1,039	1,049	1,056	1,133	1,168
La viscosité spécifique η_{sp}	/	0,039	0,049	0,056	0,113	0,168
La viscosité réduite $[\eta]$	/	1,95	0,61	0,56	0,22	0,168

Tableau 3.5 : Les viscosités en fonction de la concentration (PS-THF), rhéomètre Ubbelohde $K=0.1$.

Concentration (g/dl)	0 solvant pur	0,02	0,08	0,1	0,5	1
Temps d'écoulement (S)	$t_0=8,20$	$t_{s/y}=8,32$	8,45	8,49	9,15	10,15
La viscosité relative η_r	/	1,014	1,030	1,035	1,115	1,237
La viscosité spécifique η_{sp}	/	0,014	0,030	0,035	0,115	0,237
La viscosité réduite $[\eta]$	/	0,7	0,375	0,35	0,25	0,237

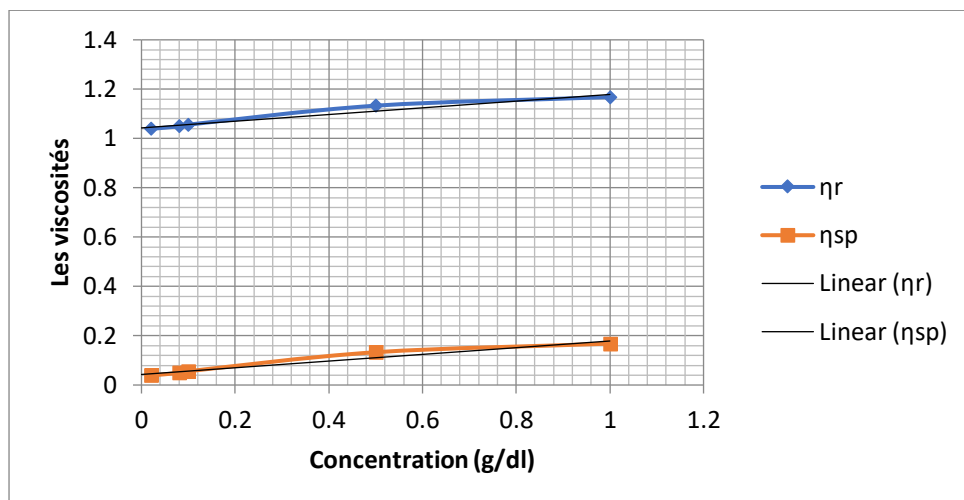


Figure 3.7 : Variation des deux viscosités en fonction de la concentration (avec le solvant toluène)

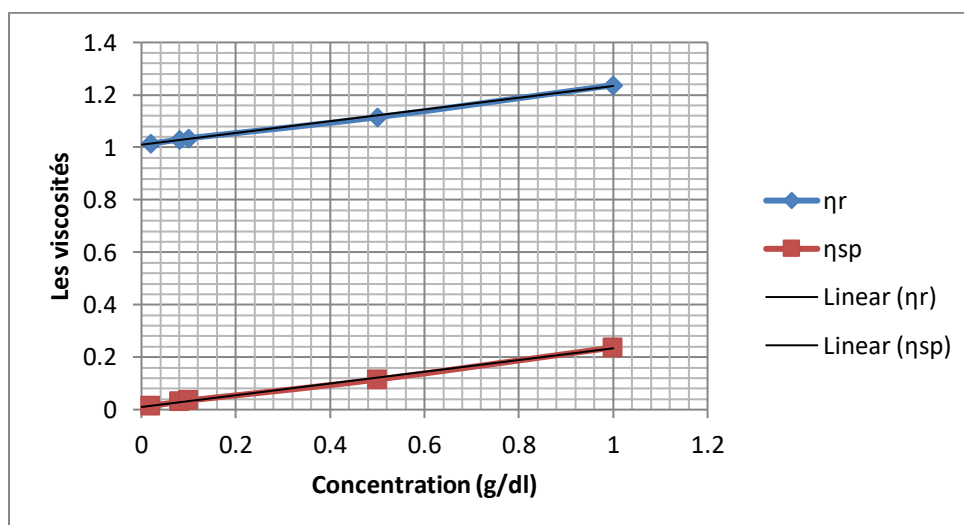


Figure 3.8: Variation des deux viscosités en fonction de la concentration (avec le solvant THF)

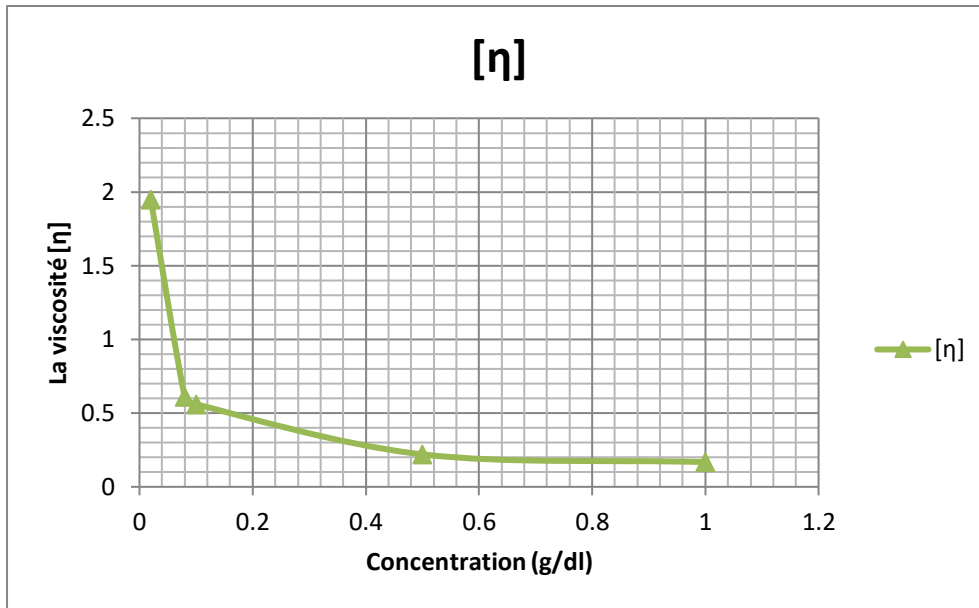


Figure 3.9 : Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration (avec le solvant toluène)

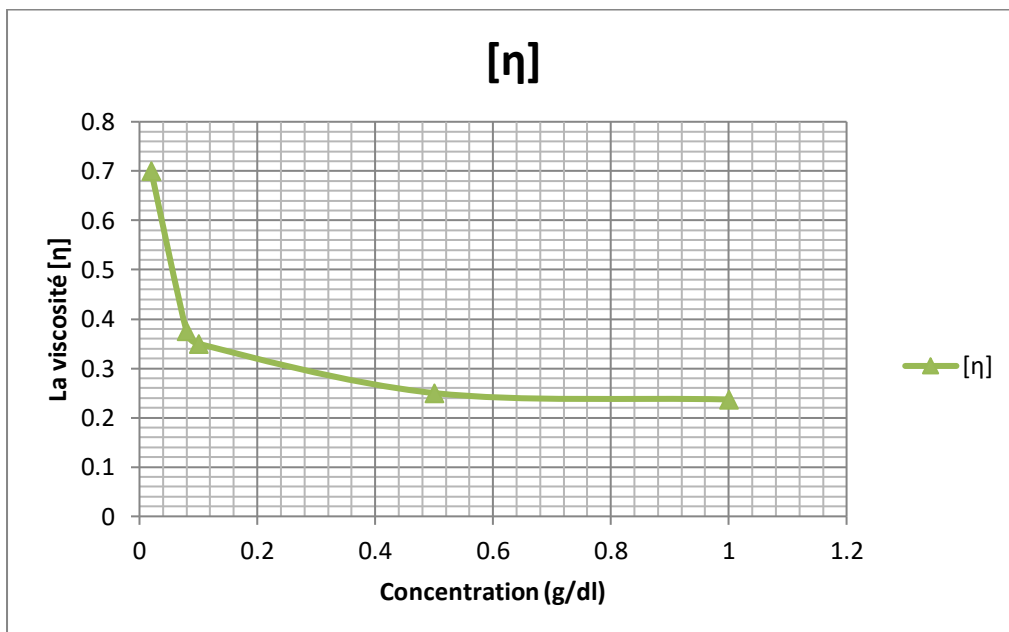


Figure 3.10 : Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration (avec le solvant THF)

- La qualité du solvant vis-à-vis du polymère polystyrène (PS) :
 - Le solvant THF est généralement un bon solvant pour le polystyrène.
 - Le solvant toluène est aussi un bon solvant, mais légèrement moins polaire que THF.

- L'interaction « solvant-polymère » influence la conformation de la chaîne du polymère PS :
 - Meilleure solvation → chaînes plus étirées (bien séparées) → viscosité plus élevée.
 - Moins bonne solvation → chaînes plus repliées → viscosité plus faible.

En regardant de près les données des tableaux 3.6 et 3.7 et en les comparant aux valeurs des tableaux 3.2 et 3.3 obtenus par le biais du capillaire dont la constante K est égale à 1 on se rend tout de suite compte que la différence entre les temps d'écoulement des deux instruments est de l'ordre de 5 fois.

Comme l'illustre le tableau de la relation entre les constantes K et les limites des mesures nos deux capillaires ne sont pas adéquats pour des mesures absolues. Les données doivent être considérées à titre purement comparatif et toute objectif de rationalisation des mesures nécessitent l'acquisition du jeu de capillaires couvrant la gamme entière des constantes et procéder aux mesures selon les domaines des limites de ces instruments comme indiqué dans le tableau 2.3.

Les incertitudes observées sont cruciales et ne doivent pas être négligées si l'on désire extrapoler les données pour l'estimation de la masse moléculaire du polymère en utilisant la viscosité intrinsèque calculée par les approches des lois de Kraemer ou de Mark-Houwink.

Pour des fins de travaux pratiques pédagogiques de laboratoire les résultats comparatifs peuvent être suffisants pour initier l'étudiant à la mesure de la viscosité de polymères en solution par l'intermédiaire d'un capillaire simple en verre.

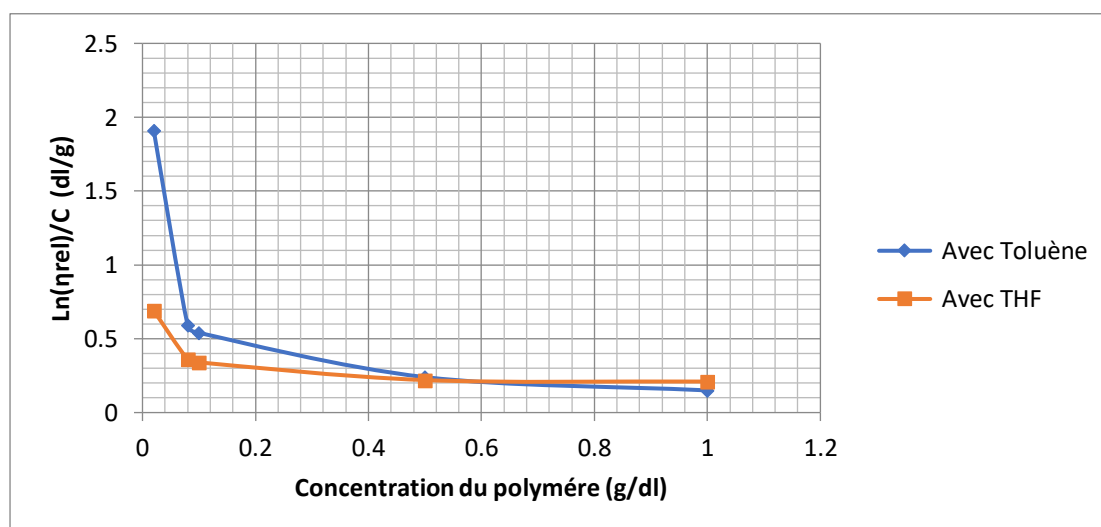


Figure 3.11 : Variation la viscosité relative en fonction de la concentration selon la méthode de kraemer (avec le solvant toluène et THF)

➤ **La viscosité cinématique :**

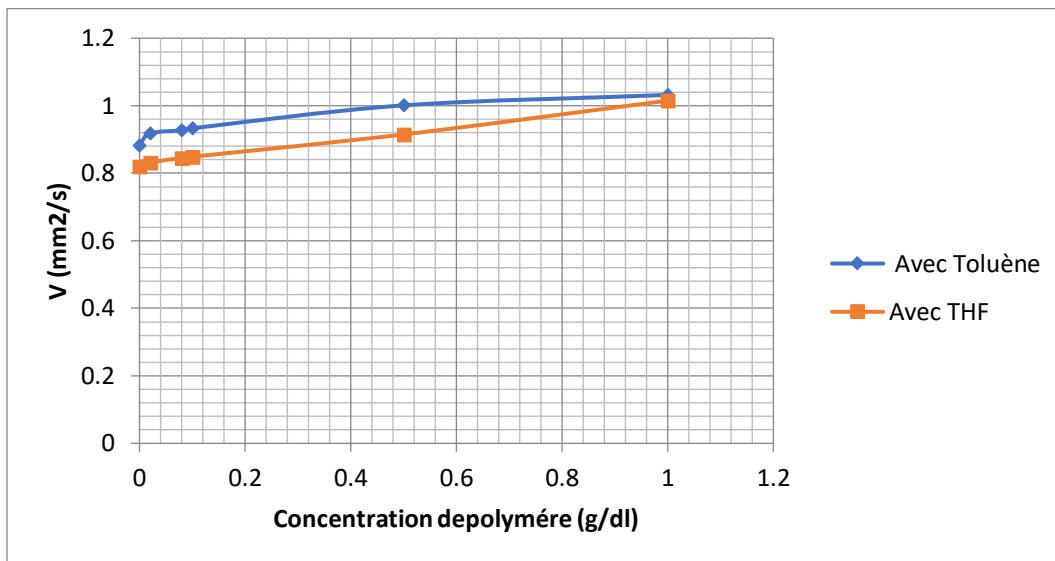


Figure 3.12 : Variation de la viscosité cinématique en fonction de la concentration du PS (avec le solvant toluène et THF)

La figure 3.10 montre que le solvant toluène semble être un meilleur solvant pour le polystyrène, en raison de sa structure aromatique similaire à celle du polystyrène, favorise une meilleure solvation.

Le viscosimètre capillaire Ubbelohde de constante $K=0.1$ permet une analyse plus fine que le viscosimètre de $K=1$.

4. Exploitation des résultats de la viscosité

4.1. Détermination de la masse moléculaire

➤ viscosimètre capillaire Ubbelohde $k=1$ et $k=0.1$

Le calcul de la masse moléculaire du PS en solution, par l'application des relations empiriques de Mark-Houwink (tableau 3.6 à 3.10). La tentative d'application des relations de Billmeyer, Solomon-Cuita et Deb-Chatterjee pour le calcul de la viscosité intrinsèque et puis son introduction dans la relation de Mark-Houwink avec les constantes a et k des couples solvants-polystyrène donne lieu aux masses moléculaires présentés. Il faut noter que nous avons choisi les résultats de la concentration la plus petite testée pour s'approcher le plus possible du cas idéal où les macromolécules sont libres, espacées et étendues. Les valeurs de la masse moléculaire nous semblent trop grandes pour un polystyrène industriel. Ceci est fort probablement due au contrainte et limitations du choix du rhéomètre (que deux versions $K=1$ et 0.1).

En plus pour vérifier l'exactitude de ces valeurs on devra disposer d'une autre technique indépendante de mesure de la masse moléculaire telle que la GPC ou la diffusion de lumière.

Nonobstant la disparité des valeurs de la masse moléculaire trouvées entre d'une part les deux solvants et d'autres parts les deux rhéomètres, l'approche de calcul reste fiable et permettra, moyennant le bon choix du capillaire rhéomètre de s'approcher de la réalité des masses moléculaires recherchées.

La viscosité intrinsèque a été calculée selon les équations suivantes :

$$✓ \text{ Billmeyer} \quad [\eta] = 0.25 \cdot \left(\frac{\eta r - 1 + 3 \cdot \ln(\eta r)}{c} \right) \quad (1)$$

$$✓ \text{ Solomon-Cuita} \quad [\eta] = \frac{\sqrt{2 \cdot [\eta sp - \ln(\eta r)]}}{c} \quad (2)$$

$$✓ \text{ Deb-Chatterjee} \quad [\eta] = \frac{\sqrt[3]{3 \cdot \ln(\eta r) + 1.5 \cdot (\eta sp)^2 - 3 \cdot \eta sp}}{c} \quad (3)$$

- **Tableau 3.6.** Masse moléculaire selon la relation de Mark-Houwink du polystyrène à partir de la viscosité intrinsèque calculée selon l'approche des auteurs cités : méthodes : cas du Toluène

Viscosimètre capillaire Ubbelohde de constante k=1		
Concentration (g/dl)	0,5	
Méthode	La viscosité intrinsèque (l/g) .10 ⁻¹	Masse molaire (g/mol)
Billmeyer	0,435	104208,70
Selomon-Cuita	0,439	105488,31
selon Deb-Chaterjee	0,449	108059,18
Viscosimètre capillaire Ubbelohde de constante k=0,1		
Concentration (g/dl)	0,1	
Méthode	La viscosité intrinsèque (l/g) .10 ⁻¹	Masse molaire (g/mol)
Billmeyer	0,548	141783,51
Selomon-Cuita	0,549	142128,58
selon Deb-Chaterjee	0,552	143165,07

Tableau 3.6. Masse moléculaire selon la relation de Mark-Houwink du polystyrène à partir de la viscosité intrinsèque calculée selon l'approche des auteurs cités : méthodes : cas du THF

Viscosimètre capillaire Ubbelohde de constante k=1		
Concentration (g/dl)	0,08	
Méthode	La viscosité intrinsèque (l/g) .10 ⁻¹	Masse molaire (g/mol)
Billmeyer	1,250	392479,52
Selomon-Cuita	1,256	395080,37
selon Deb-Chaterjee	1,269	400731,70
Viscosimètre capillaire Ubbelohde de constante k=0,1		
Concentration (g/dl)	0,02	
Méthode	La viscosité intrinsèque (l/g) .10 ⁻¹	Masse molaire (g/mol)
Billmeyer	0,696	175007,76
Selomon-Cuita	0,696	175007,76
selon Deb-Chaterjee	0,697	175354,68

Annexes :

Les différentes durées des étapes l'expérimentales

Tableau 3.10 : *Le chronométrage des différentes étapes des expériences effectuées.*

Tache	Temps	Discussion
Montage et stabilisation du viscosimètre Ubbelohde	10 min	On doit préparer un bain thermostaté et y fixer le viscosimètre délicatement
Solubilisation du PS dans le solvant	20 min	Le solvant THF est un solvant polaire aprotique, très bon solvant pour le PS.
Solubilité du PS dans toluène	30 min	Le toluène est un solvant aromatique. Il est bon pour la solubilité du PS mais moins rapide que le THF
La dilution des concentrations 0.02 et 0.08 et 0.1 g/dl	5 à 10 min	Pour devenir une solution bonne diluée
La dilution des concentrations 0.5 et 1 g/dl	10 à 15 min	A forte concentration, la solution peut devenir visqueuse, ce qui ralentit la dissolution surtout dans le solvant toluène
La mesure de temps d'écoulement.	Attendre 5 min avant de lancer le test	Le temps de 5 min permet à la solution de se stabiliser thermiquement
On met le viscosimètre dans un bain thermostaté avant de faire le chrono	5 à 10 min	La viscosité est très sensible à la température et pour stabiliser la solution dans le bain thermostaté

Conclusion générale

L'objectif ultime de ce travail était de concevoir des travaux pratiques sur la mesure de la viscosité d'un polymère en solution. Nous avons choisi le polystyrène comme modèle de polymère pour deux raisons principales qui sont sa solubilité dans les solvants usuels comme le toluène, le THF et le chloroforme et aussi la disponibilité dans la littérature des constantes a et k utilisées pour estimer par les méthodes empiriques de Mark-Houwink ou Kraemer. Nous avons réalisé ces mesures de viscosité par l'emploi d'un rhéomètre capillaire en verre Ubbelohde qui est simple d'utilisation et qui permet d'avoir des mesures endéans des temps de mesure raisonnables.

Comme nous disposions que de deux rhéomètres dont les constantes de calibration k sont 0.1 et 1, nous avons procédé à des mesures purement comparatives. Pour obtenir des mesures de viscosité intrinsèque absolues il faudra acquérir d'autres rhéomètres dont les k sont plus larges.

Les mesures de viscosité réalisées dans ce travail constitueront un support solide pour être reproduites dans le cadre d'une session de travaux pratiques au laboratoire, aussi bien pour le niveau licence que master.

Toutes les manipulations expérimentales faites y compris la préparation des solutions se réaliseront dans une séance de laboratoire ne dépassant pas deux heures de temps. Les calculs et les interprétations des données peuvent être effectués dans le rapport.

Il faut noter que les responsables des travaux pratiques visés peuvent choisir d'autres solutions de matériaux solubles autres que les polymères, y compris les huiles, les solutions de sels et les gels avant point de gélation.

Références

- [1]** MELOUKI Azzedine, cours de chimie des polymères, université Mohammed BOUDIAF de M'sila 2020.
- [2]** SMAHI Othmane, évolution du comportement rhéologique des polymères résine/ tale 2013/2014
- [3]** BACHA Nabil, évolution du comportement rhéologique des polymères en présence d'un durcisseur 2014
- [4]** ZIANE Aris, caractérisation rhéologique des polymères à base et haute température
- [5]** YUCEFI Sarra, rhéologie des fluides complexes 2021
- [6]** Xavier Dreux, comportement viscoélastique à l'état fondu et structure d'acétates de cellulose plastifiés 2019
- [7]** DORENGE Justine, étude de comportement d'additifs polymères épaississants dans les huiles moteur 2018
- [8]** HULATT.L et FREITAS.G, Solubilité des polymères en solution 2024
- [9]** O-Olabisi et al, « polymer-polymer Miscibility », Academic Press, NY, 1979
- [10]** Sophie MIUGEL-ARRICAU, corrélation structure/ propriété de polymères à base d'acrylamide pour des applications en récupération assistée des hydrocarbures 2022
- [11]** OS. MERZEK et S.OUAZIR, synthèse et caractérisation des polymères 2019
- [12]** G.WEILL, viscosité des polymères en solution
- [13]** Hela BENSSAIS-BEY, polymères et propriétés rhéologiques d'une pâte de ciment : une approche physique générique 2015
- [14]** BENMOUMENE.O, importance de détermination de la masse moléculaire, universitaire 2016

- [15]** Diana Dolatkhani, caractérisation d'une chaîne polymère 2022
- [16]** CHAKER Yassine, les polymères 2020
- [17]** Florence Agnely, physicochimie des polymères, Avril 2022
- [18]** El MOUALIJ.N, chimie des polymères
- [19]** Adeline Dupas. Dégradation mécanique de solutions de polymères et ses impacts en récupération assistée d'hydrocarbure 2013
- [20]** AOUI Inès, Apport de techniques d'activation bas «es sur le transfert d'électron, pour l'étude par spectrométrie de masse en tandem de polymères synthétiques 2023
- [21]** Ba Thanh HO, Tiniothy k. Roberts et Steven Lucas. Aaaaaaan overview on biodégradation of polystyrène and modified polystyrène : the microbial approach 2018
- [22]** Aqil Mousa AL MUUSAWI. Mise en œuvre et optimisation des propriétés d'une structure sandwich en matériaux biosourcés 2017
- [23]** El merioul.S et Chaoch.H, synthèse et modification de la polycaprolactone 2021/2022
- [24]** Hachelaf C et Larbi.L , étude, et suivi par viscosimétrie de la polycaprolactone 2020/2021
- [25]** Anton.P.G, détermination de la viscosité intrinsèque-viscosimétrie en solution diluée 2025
- [26]** norme iso 9371-1990, première édition

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم -

كلية العلوم الدقيقة والإعلام الآلي

تصريح شرفي خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية
لإنجاز البحث

أنا الممضي أدناه،

الطالب (ة): طالبت الكاء شروق رقم التسجيل الجامعي: 38016217

الحامل لبطاقة التعريف الوطنية رقم: 211436321 والصادرة بتاريخ: 2025 04 07

عن

المسجل بكلية العلوم الدقيقة والإعلام الآلي / قسم الكيمياء

شعبة كيمياء / التخصص كيمياء تطبيقية

والمكلف بإنجاز مذكرة ماستر بعنوان:

..... Probleme de la viscosité du polystyrène en solution par
..... une méthode capillaire en vue du montage d'une séance
..... de travaux pratiques

أصرح بشرفي أنني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات العلمية والنزاهة الأكاديمية
المطلوبة في إنجاز البحث ، وأتحمل المسؤولية الشخصية عن كل المحتوى المتضمن في البحث المذكور أعلاه .

التاريخ: 10 06 2025

إمضاء المعني



* ملحق القرار الوزاري رقم 933 المؤرخ في 28 جويلية 2016 الذي يحدد القواعد المتعلقة بالوقاية من السرقة العلمية ومكافحتها.