

Polymères - V. Rhéologie des polymères 2^{ème} partie

Anne Mertens

Rappel: Classification des polymères

On peut classier les polymères suivant leur :

1. Structure

≠ arrangements de molécules sont possibles: linéaire, branché et réticulé

→ Possibilité (ou pas) de **crystallisation** partielle



2. Comportement en température

Comportements ≠ suite au chauffage et au refroidissement des ≠ types de polymères: thermo-plastiques vs thermo-durcissables

⇒ **Température de transition vitreuse (T_g)**

3. Mode de synthèse

Synthèse des polymères via deux familles de réaction organiques ≠ :
(poly-)condensation et (poly-)addition

Rappel – Transition vitreuse et mouvements moléculaires

Dans un polymère amorphe, 4 catégories de mouvements moléculaires :

1. Translation de molécules entières → permet l'écoulement.
2. Flexion et torsion combinée de segments (40 à 50 atomes) de molécules → Elasticité du matériau (Force de rappel).

⇒ **Transition vitreuse (T_g)**

3. Mouvement de quelques atomes le long de la chaîne principale ou à côté des groupes fonctionnels.
4. Vibration des atomes autour de leur position d'équilibre, même si les atomes n'ont pas des positions d'équilibre régulières au sein du polymère amorphe ($\neq$ mailles cristallines).

Les mouvements sont classés par énergie d'activation décroissante.

⇒ **Forte influence de T et du temps/vitesse !**

Rappel - Aspects phénoménologiques de l'élasticité

Les 3 modules E, G et K permettent de caractériser le comportement élastique d'un matériau, pour des petites déformations:

$$\begin{aligned}\sigma &= E\varepsilon \\ \tau &= G\gamma \\ p &= -K\Delta\end{aligned}$$

Dans le cas des élastomères :

- Ce sont des segments de chaînes qui se déplacent et non des atomes isolés
⇒ Importance des interactions entre chaînes (**inter**-moléculaires)
- E et G sont faibles (0.01 à 0.001 GPa): matériaux très déformables en extension uniaxiale et en cisaillement simple
- En compression uniforme, ils se comportent comme des matériaux à haut module avec un module de compression $K > 1\text{GPa}$.
- Forte dépendance du comportement vis à vis du temps et de la température!

Rappel - Elasticité des caoutchoucs

Thermodynamique de l'élasticité

$$dU = TdS - PdV + fdl + V\tau d\gamma$$

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_{T,V} - T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{T,V}$$

$$\tau = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial U}{\partial \gamma}\right)_{T,V} - \frac{T}{V}\left(\frac{\partial S}{\partial \gamma}\right)_{T,V}$$

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

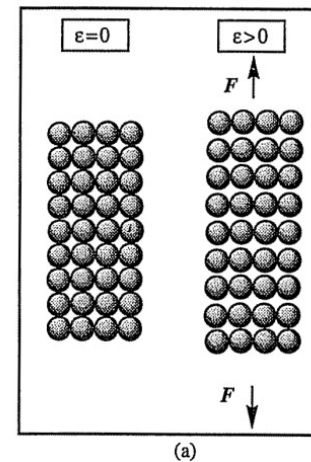
Métaux

L'élasticité provient de la **force de rappel** entre atomes (à courte portée).

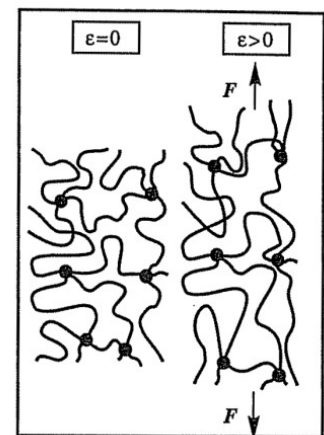
= contribution **enthalpique**

Elastomères

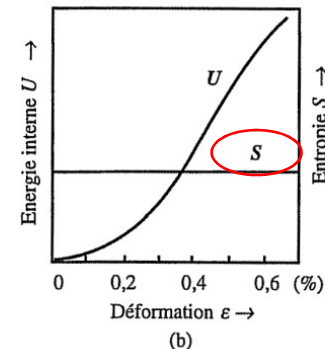
C'est la contribution **entropique** qui est à l'origine de l'élasticité par les $\neq$ configurations que peuvent adopter les chaînes en fonction de l'allongement.



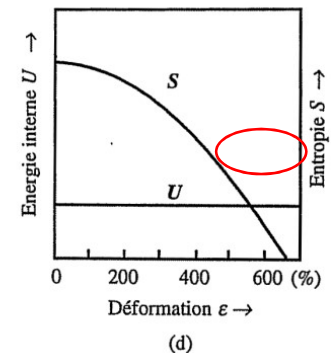
(a)



(c)



(b)



(d)

Métaux et céramiques

Elastomères

Plan

La semaine passée:

- Aspects phénoménologiques de l'élasticité
- Théorie de l'élasticité du caoutchouc
 - Thermodynamique de l'élasticité

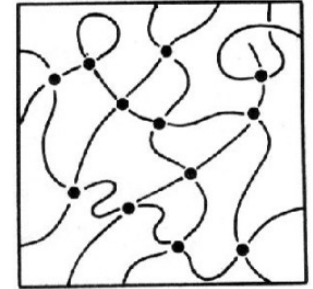
Aujourd'hui:

- Statistiques de l'élasticité du caoutchouc idéal
- Viscoélasticité linéaire

Théorie de l'élasticité du caoutchouc

Statistiques de l'élasticité du caoutchouc idéal

Rappel - Thermodynamique de l'élasticité:



$$dU = TdS - PdV + fdl + V\tau d\gamma$$

Caoutchouc = longues chaînes polymères connectées entre elles toutes les quelques centaines d'atomes de C. Les segments de chaînes entre les points de réticulation sont les **chaînes de réseau**.

La variation d'entropie lors de l'étirage d'un échantillon contenant N moles de chaînes de réseau est donnée par :

$$S - S_0 = NR \ln \frac{\Omega}{\Omega_0}$$

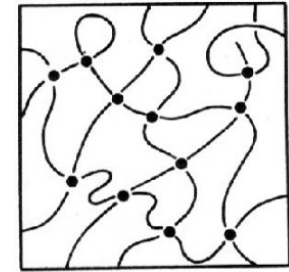
Diagram illustrating the entropy change during stretching:

- Etat étiré** (green arrow pointing to S)
- Etat naturel** (blue arrow pointing to S_0)
- Cste des gaz parfaits** (red arrow pointing to R)
- Nombre de configurations possibles pour les N moles de chaînes du réseau** (purple arrow pointing to Ω)

Pour une déformation à V cst et par une approche statistique de Ω , on arrive à:

$$S - S_0 = -\frac{1}{2}NR(\alpha^2 - 2\alpha^{-1} - 3) \text{ où } \alpha = \frac{l}{l_0} \text{ est le taux d'extension}$$

Théorie de l'élasticité du caoutchouc



Statistiques de l'élasticité du caoutchouc idéal

$S - S_0 = -\frac{1}{2}NR(\alpha^2 - 2\alpha^{-1} - 3)$ où $\alpha = \frac{l}{l_0}$ est le taux d'extension

En traction uniaxiale, le terme entropique dans $f = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_{T,V} - T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{T,V}$ devient

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial(S - S_0)}{\partial l}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{T,V} = -\frac{1}{2}NR \left[\left(\frac{2l}{l_0^2}\right) + 2l_0 \frac{-1}{l^2} \right] = \frac{-NR}{l_0} (\alpha - \alpha^{-2})$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Pour un caoutchouc idéal, on a aussi: } f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{T,V} \\ \text{De plus, comme} \end{array} \right\} f = \frac{NRT}{l_0} (\alpha - \alpha^{-2})$$

Conservation du volume

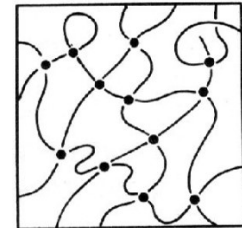
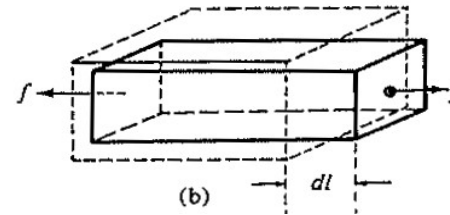
$$N = \frac{\text{masse}}{\overline{M}_c} = \frac{\rho V}{\overline{M}_c} = \frac{\rho l_0 A_0}{\overline{M}_c} = \frac{\rho l A}{\overline{M}_c} \longrightarrow f = \frac{\rho A_0 RT}{\overline{M}_c} (\alpha - \alpha^{-2})$$

$\overline{M}_c$ est la masse moléculaire moyenne en nombre des chaînes de réseau

Théorie de l'élasticité du caoutchouc

Statistiques de l'élasticité du caoutchouc idéal (suite)

$$f = \frac{\rho A_0 RT}{\overline{M}_c} (\alpha - \alpha^{-2})$$



La contrainte de traction simple [MPa] = $\sigma_s = \frac{f}{A_0} = \frac{\rho RT}{\overline{M}_c} (\alpha - \alpha^{-2})$

La contrainte de traction vraie [MPa] = $\sigma_t = \frac{f}{A} = \frac{\rho RT}{\overline{M}_c} (\alpha^2 - \alpha^{-1})$

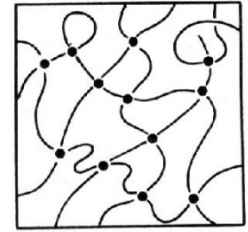
La déformation simple = $\varepsilon_s = \frac{l - l_0}{l_0} = \alpha - 1$ ← Valable pour les petites déformations

La déformation vraie = $\varepsilon_t = \ln \frac{l}{l_0} = \ln \alpha$

Pente de la courbe $\sigma - \varepsilon \rightarrow E = \left(\frac{\partial \sigma_t}{\partial \varepsilon} \right)_T = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial l} \right)_T \left(\frac{\partial l}{\partial \varepsilon} \right)_T = \frac{\rho RT}{\overline{M}_c} (2\alpha + \alpha^{-2})$

Pour le caoutchouc idéal $\rightarrow E(\text{initial}, i.e. \text{ en } l = l_0) = \frac{3\rho RT}{\overline{M}_c}$

Théorie de l'élasticité du caoutchouc



Statistiques de l'élasticité du caoutchouc idéal

$f = \frac{\rho A_0 RT}{\overline{M}_c} (\alpha - \alpha^{-2}) \Rightarrow$ Pour un caoutchouc idéal, à déformation cste, **f et E $\propto$ T**

$E = \frac{\rho RT}{\overline{M}_c} (2\alpha + \alpha^{-2}) \Rightarrow$ f et E $\propto$ $1/\overline{M}_c$, **f $\uparrow$ si $\overline{M}_c \uparrow$**

$\overline{M}_c$ peut être déterminé à partir de E(initial) (càd en $l=l_0$) $= \frac{3\rho RT}{\overline{M}_c}$

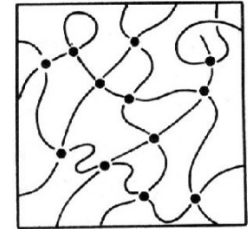
→ permet d'évaluer les procédures de réticulation

Remarque 1: Les polymères non réticulés (à chaînes libres) ont des propriétés caoutchouteuses si $T > T_g$ pendant un temps limité de sollicitation.

→ Pourquoi?

→ Enchevêtrement des chaînes qui agit **temporairement** comme un état structural réticulé

Théorie de l'élasticité du caoutchouc



Statistiques de l'élasticité du caoutchouc idéal

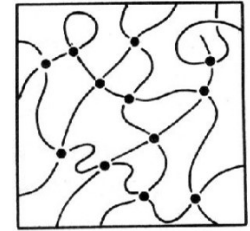
Remarque 2: L'équation $f = \frac{\rho A_0 R T}{\overline{M}_c} (\alpha - \alpha^{-2})$ est vérifiée expérimentalement pour la compression et la traction pour $\alpha < 1.5$

Pour $\alpha > 1.5$, les forces calculées sont inférieures aux résultats expérimentaux

Pourquoi?

→ L'équation $S - S_0 = -\frac{1}{2}NR(\alpha^2 - 2\alpha^{-1} - 3)$ suppose une distribution Gaussienne des longueurs de chaînes de réseau. Cette hypothèse est fausse pour des déformations importantes et lorsque la réticulation se produit dans une configuration où le matériau est déformé.

Théorie de l'élasticité du caoutchouc



Statistiques de l'élasticité du caoutchouc idéal (suite)

Remarque 3: En pratique, les caoutchoucs sont rarement utilisés sous forme pure. Ils sont souvent renforcés avec :

- du noir de carbone,
- d'autres charges,
- des plastifiants,
- des huiles,

qui influencent tous les courbes de traction/compression...

Plan

- Aspects phénoménologiques de l'élasticité
- Théorie de l'élasticité du caoutchouc
- Viscoélasticité linéaire
 - Modèles mécaniques
 - Le modèle à 4 paramètres et la réponse moléculaire
 - Le nombre de Déborah
 - Principe de superposition de Boltzmann
 - Essais mécaniques dynamiques
 - Equivalence temps - température

Viscoélasticité linéaire

Introduction

Traditionnellement, on classe les matériaux en fonction de leur comportement d'écoulement entre **solides élastiques** et **fluides visqueux**

La déformation suit **instantanément** la contrainte appliquée



Pas (ou peu) d'influence de la **vitesse** de déformation, en tout cas pour une large gamme de conditions

→ **Fluage** ou **relaxation** dans des conditions particulières

Le **taux** de déformation suit la contrainte appliquée → La réponse **varie au cours du temps**

Matériaux	T° à laquelle on observe un comportement particulier au fluage et à la relaxation
Métaux usuels (aciers...)	> 500°C
Verres et céramiques	à 80-95 % de T_{Fusion}

Viscoélasticité linéaire

Introduction

Mais la distinction solides élastiques vs fluides visqueux correspond à des cas extrêmes, alors que le comportement des polymères se situe dans une plage intermédiaire

La courbe (σ - ϵ) est **indépendante** de la vitesse de déformation.

Matériaux
traditionnels



Polymères

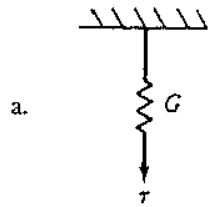
Comportement (σ - ϵ) **dépend** fortement de la vitesse de déformation.

Matériaux	T° à laquelle on observe un comportement particulier au <u>fluage</u> et à la <u>relaxation</u>
Polymères	$\approx T^\circ$ Ambiante
Métaux usuels (aciers...)	$> 500^\circ\text{C}$
Verres et céramiques	à 80-95 % de T_{Fusion}

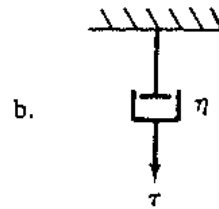
→ Pour les polymères, on doit tenir compte de ces 2 phénomènes (fluage et relaxation) dans des conditions d'usage courantes.

Viscoélasticité linéaire

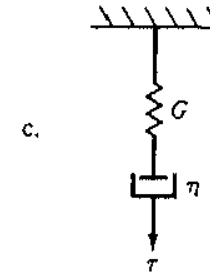
Réponse des modèles mécaniques à viscoélasticité linéaire



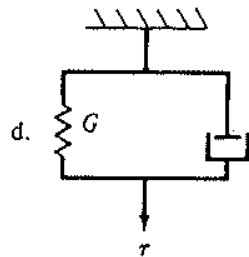
Ressort -
Elastique linéaire



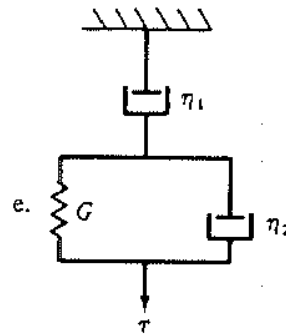
Amortisseur -
Linéaire visqueux



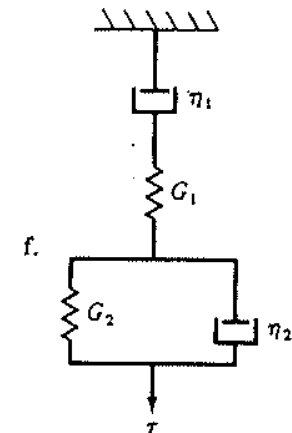
Élément de
Maxwell (série)



Élément de Voight-Kelvin
(parallèle)



Modèle à trois
paramètres

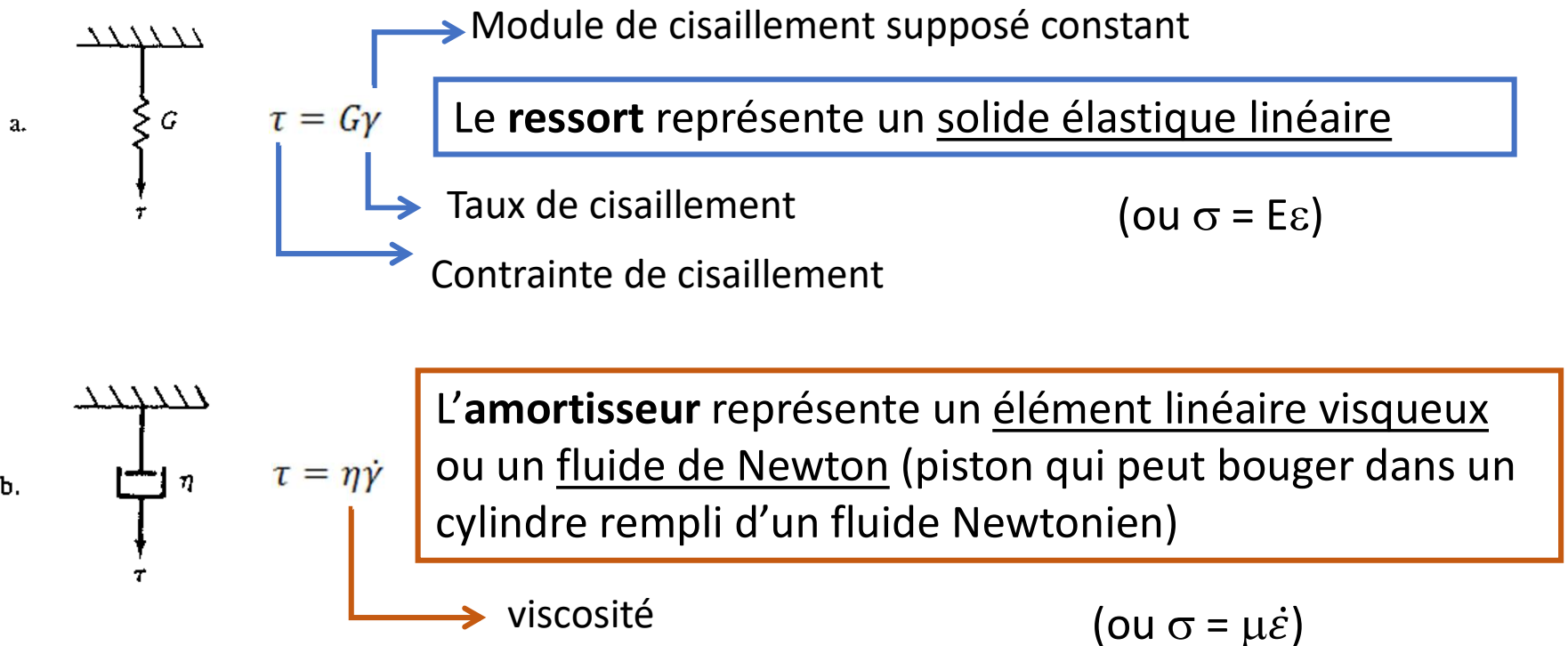


Modèle à quatre
paramètres

Viscoélasticité linéaire

Réponse des modèles mécaniques à viscoélasticité linéaire

Les modèles mécaniques linéaires (**ressort** et **amortisseur**) permettent de représenter des cas extrêmes de réponses viscoélastiques.



La déformation est représentée par l'allongement du système

Viscoélasticité linéaire

Réponse des modèles mécaniques à viscoélasticité linéaire

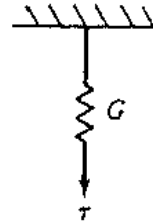
- Ces modèles décrivent le **comportement** d'un matériau, mais pas le matériau lui-même.
- **Réponse linéaire:**
 - Le rapport de la contrainte et de la déformation est une fonction uniquement du temps et non de l'amplitude de la déformation ou de la contrainte
 - dans le cas du modèle de Hooke:

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

Viscoélasticité linéaire

Réponse des modèles mécaniques à viscoélasticité linéaire

A. Ressort de Hooke :

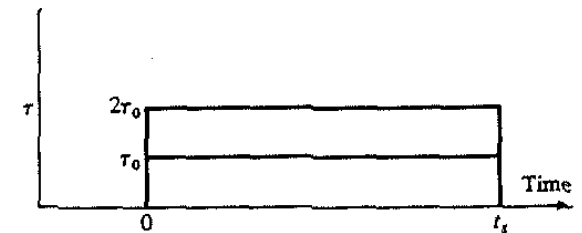


$$\tau = G\gamma$$

Si on applique une contrainte τ_0

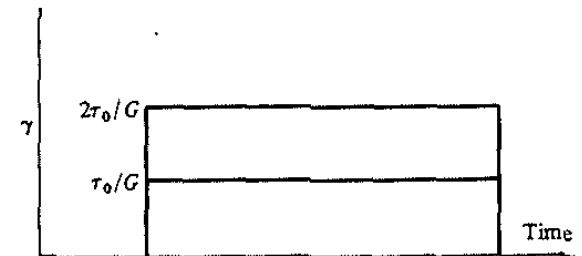
→ Atteint l'équilibre γ instantanément

→ Maintient la déformation tant que τ_0 est maintenue



Si on relâche spontanément les contraintes

→ Retour instantané du ressort dans son état initial



⇒ **Pas d'effet d'inertie dans le modèle de Hooke**

Viscoélasticité linéaire

Réponse des modèles mécaniques à viscoélasticité linéaire

B. Amortisseur

Si on applique brutalement une contrainte τ_0
→ La déformation γ augmente avec le temps
(on considère une déformation initiale nulle)

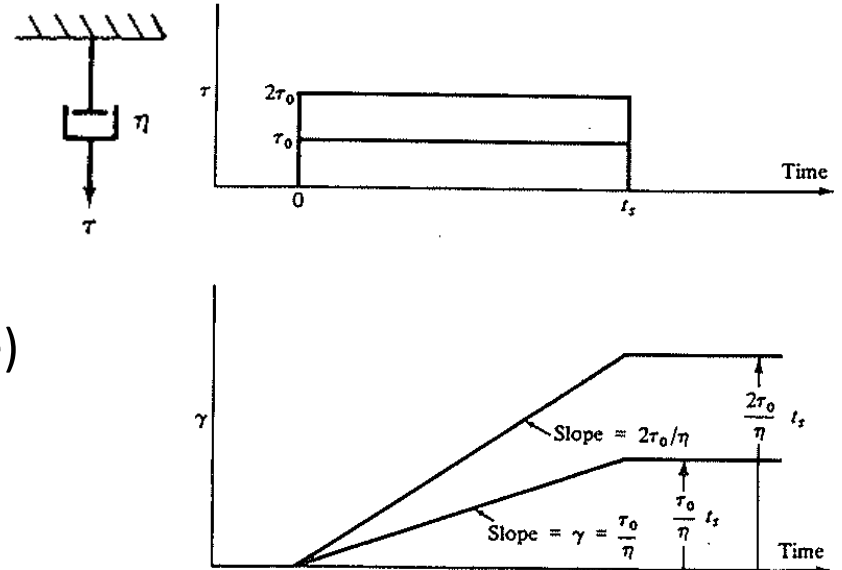
$$\tau = \eta \dot{\gamma} \Rightarrow \gamma = \left(\frac{\tau_0}{\eta} \right) t$$

Si on double la contrainte τ_0

→ On double la pente de la courbe déformation-temps (γ -t)

A tout moment, le module $G(t) = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{\eta}{t}$ ne dépend que de t

→ L' amortisseur est bien linéaire



Viscoélasticité linéaire

Réponse des modèles mécaniques à viscoélasticité linéaire

Validité par rapport au comportement réel d'un matériau :

- Toute combinaison d'éléments linéaires conduit à un élément linéaire.
- Ces modèles sont simples à analyser et permettent de comprendre comment et pourquoi un changement structural dans le polymère influence la réponse...
- ... même si l'approche linéaire n'est pas vraiment quantitative pour la plupart des polymères déformés à une vitesse de déformation $> 0.1 \text{ s}^{-1}$

→ Une combinaison de ces modèles (ressorts et amortisseurs) permet de décrire le comportement des polymères

Viscoélasticité linéaire

Réponse des modèles mécaniques à viscoélasticité linéaire

C. Élément de Maxwell

Ni l'élément élastique linéaire (ressort) ni l'élément visqueux linéaire (amortisseur) ne suffisent pour décrire la déformation de certains matériaux (ex. asphaltes).

⇒ Modèle de Maxwell = Mise en série d'un ressort et d'un amortisseur subissant la même contrainte.

$$\tau = \tau_{\text{ressort}} = \tau_{\text{amortisseur}}$$

$$\gamma_{\text{ressort}} = \gamma_r$$

$$\gamma_{\text{amortisseur}} = \gamma_a$$

$$\gamma = \gamma_{\text{ressort}} + \gamma_{\text{amortisseur}}$$

$$\dot{\gamma}_{\text{ressort}} = \dot{\gamma}_r$$

$$\dot{\gamma}_{\text{amortisseur}} = \dot{\gamma}_a$$

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{\text{ressort}} + \dot{\gamma}_{\text{amortisseur}}$$

$$\tau_{\text{ressort}} = \tau_r$$

$$\tau_{\text{amortisseur}} = \tau_a$$

$$\dot{\tau}_{\text{ressort}} = \dot{\tau}_r$$

$$\dot{\tau}_{\text{amortisseur}} = \dot{\tau}_a$$

$$\dot{\gamma}_a = \frac{\tau}{\eta} \text{ et } \dot{\gamma}_r = \frac{\dot{\tau}}{G}$$

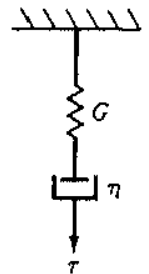


$$\dot{\gamma} = \frac{\tau}{\eta} + \frac{\dot{\tau}}{G}$$



$$\tau = \eta\dot{\gamma} - \frac{\eta\dot{\tau}}{G} = \eta\dot{\gamma} - \lambda\dot{\tau}$$

Temps de relaxation [sec.]



Viscoélasticité linéaire

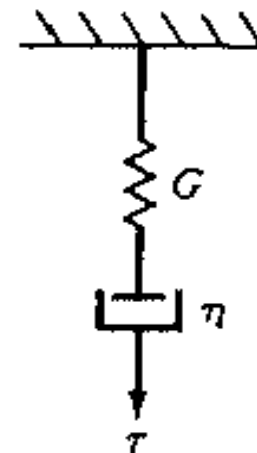
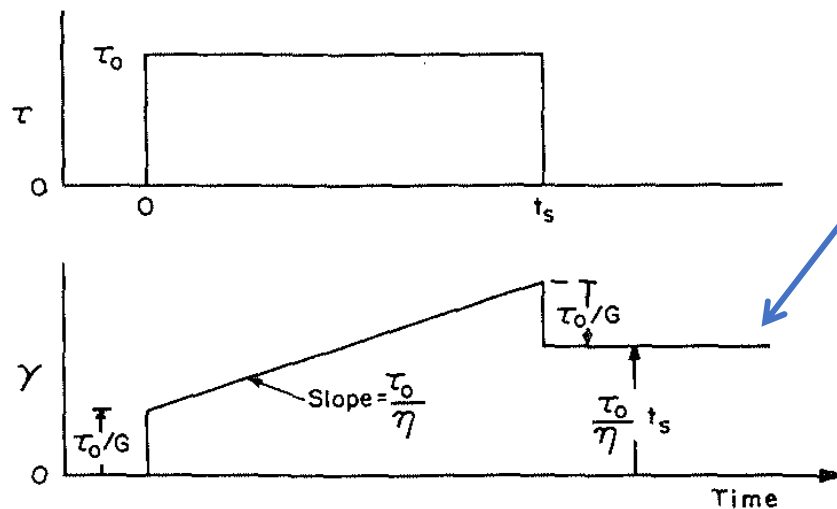
Réponse des modèles mécaniques à viscoélasticité linéaire

C. Élément de Maxwell - Essai de fluage

Examinons la réponse du modèle de Maxwell à travers deux tests mécaniques couramment appliqués aux polymères : **fluage** et **relaxation**

Dans un essai de fluage, on applique une contrainte τ_0 instantanément au matériau et on observe l'évolution de la déformation au cours du temps.

Si déchargement de la contrainte → **Déformation rémanente**



Viscoélasticité linéaire

Réponse des modèles mécaniques à viscoélasticité linéaire

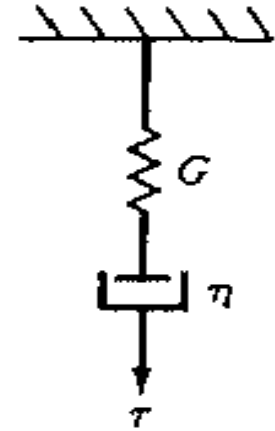
C. Élément de Maxwell - Essai de fluage

Application soudaine d'une contrainte τ_0

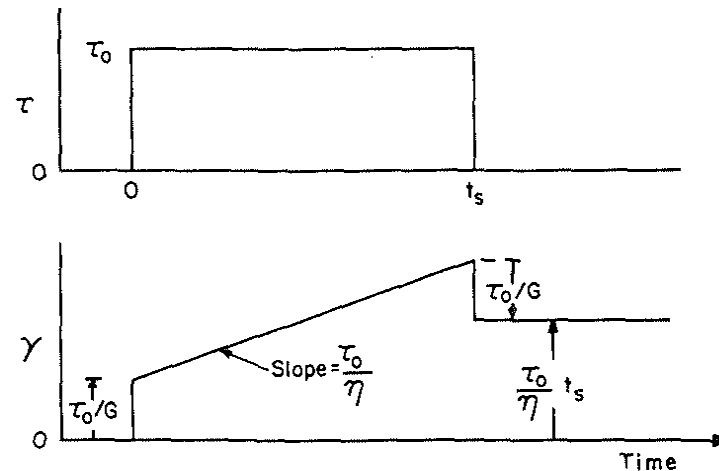
→ Extension instantanée du ressort jusqu'à $\frac{\tau_0}{G}$

→ L'amortisseur s'étend linéairement au cours du temps avec une pente de $\frac{\tau_0}{\eta}$ et continue à se déformer tant que la charge est appliquée

⇒ **Le modèle de Maxwell se comporte comme un fluide car il continue à se déformer tant qu'il est sollicité**



$$\gamma(t) = \frac{\tau_0}{G} + \frac{\tau_0}{\eta} t$$

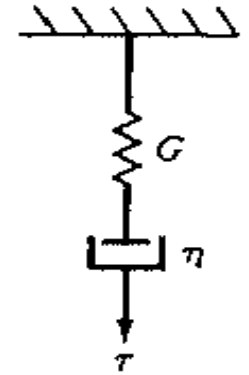


Viscoélasticité linéaire

Réponse des modèles mécaniques à viscoélasticité linéaire

C. Élément de Maxwell - Essai de fluage

$$\gamma(t) = \frac{\tau_0}{G} + \frac{\tau_0}{\eta} t$$

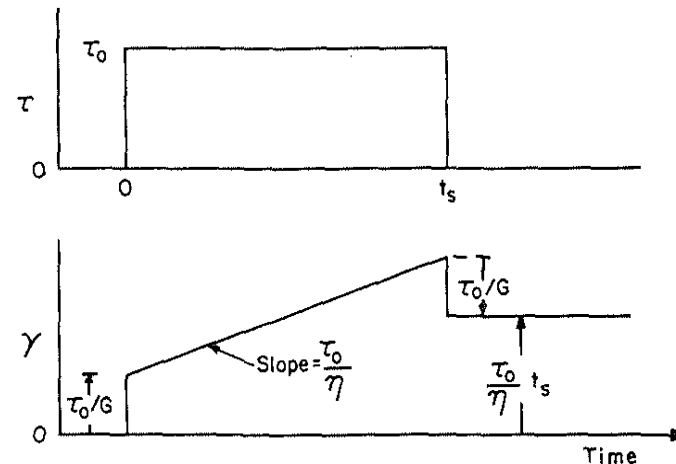


Lorsque la contrainte τ_0 est supprimée subitement (à $t = t_s$)

→ Le ressort se contracte instantanément (**retour élastique**)

→ L'amortisseur n'a pas de force de rappel (conserve une **déformation permanente** $\frac{\tau_0}{\eta} t_s$ = déformation acquise pendant la sollicitation)

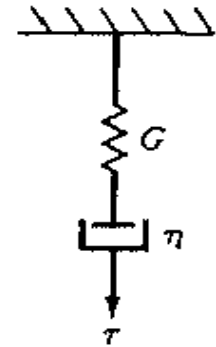
Les matériaux réels n'adoptent pas un comportement aussi "anguleux", mais le modèle permet de comprendre les tendances



Viscoélasticité linéaire

Réponse des modèles mécaniques à viscoélasticité linéaire

C. Élément de Maxwell - Essai de relaxation (des contraintes)



On applique subitement une déformation (cste) à un échantillon et on suit l'évolution de la contrainte en fonction du temps.

Si on impose une déformation spontanée γ_0

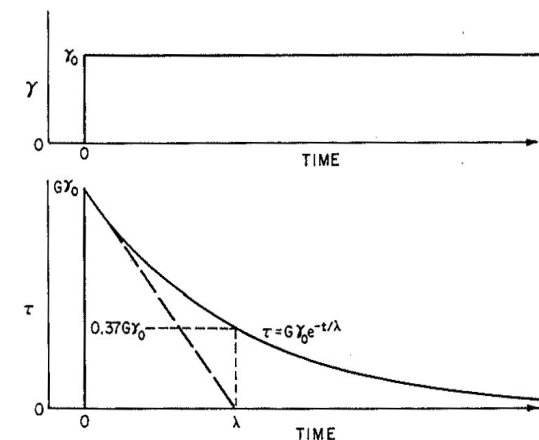
→ Seul le ressort peut répondre instantanément et la contrainte atteint alors $G\gamma_0$ (Hooke)

→ Ensuite le ressort commence à se contracter, mais le retour à l'équilibre est freiné par l'amortisseur.

Plus le ressort se contracte

→ Plus la force de rappel diminue

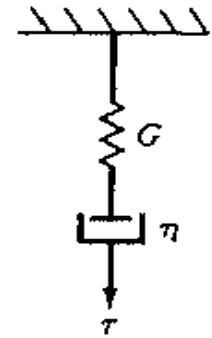
→ La vitesse de déformation du ressort chute rapidement



Viscoélasticité linéaire

Réponse des modèles mécaniques à viscoélasticité linéaire

C. Élément de Maxwell - Essai de relaxation (des contraintes)



$$\gamma_r + \gamma_a = \gamma_0 \quad \text{Déformation imposée}$$

$$\dot{\gamma}_r + \dot{\gamma}_a = 0$$

$$\text{Or } \dot{\gamma}_a = \frac{\tau}{\eta} \text{ et } \dot{\gamma}_r = \frac{\dot{\tau}}{G}$$

$$\boxed{\frac{\dot{\tau}}{G} + \frac{\tau}{\eta} = 0}$$

Équation différentielle linéaire et homogène

Polynôme caractéristique

$$\boxed{\frac{\dot{\tau}}{G} + \frac{\tau}{\eta} = 0}$$

$$z = -\frac{G}{\eta}$$

$$\tau(t) = A e^{-\frac{G}{\eta}t}$$

$$\boxed{\tau(t) = G\gamma_0 e^{-\frac{G}{\eta}t}}$$

A t=0 toute la déformation est reprise par le ressort

$$\gamma_r(0) = \gamma_0 = \frac{\tau_0}{G}$$

$$\tau_0 = G\gamma_0$$

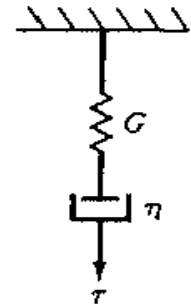
$$\frac{\eta}{G} = \lambda = \text{temps de relaxation}$$

(temps nécessaire pour que la contrainte diminue de $\frac{1}{e}$ (environ 37 % de sa valeur) ²⁷

Viscoélasticité linéaire

Réponse des modèles mécaniques à viscoélasticité linéaire

C. Élément de Maxwell - Essai de relaxation (des contraintes)



$$\tau(t) = G\gamma_0 e^{-\frac{G}{\eta}t}$$

On définit le module de relaxation $G_r(t)$:

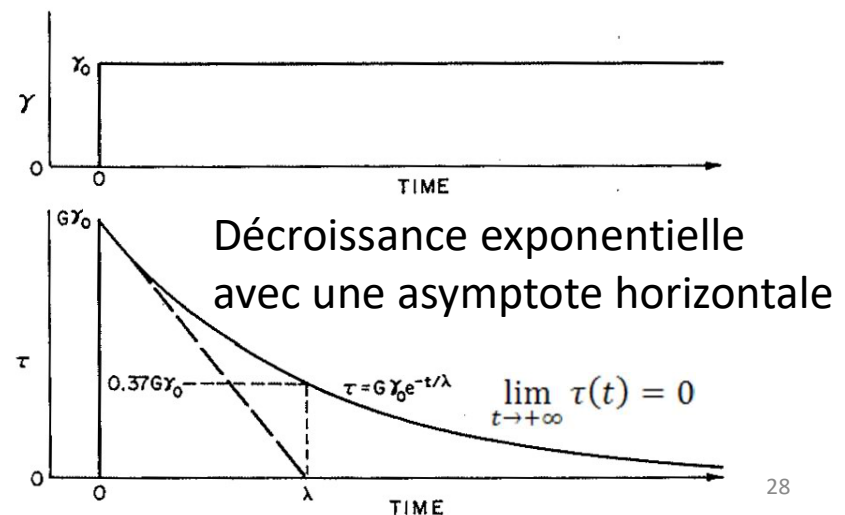
$$G_r(t) \equiv \frac{\tau(t)}{\gamma_0} :$$

Cette grandeur ne dépend pas de la déformation imposée

→ $G_r(t)$ caractérise mieux le matériau que l'expression de $\tau(t)$ seule

Dans la pratique, les **polymères à chaîne linéaire** suivent qualitativement le modèle de Maxwell.

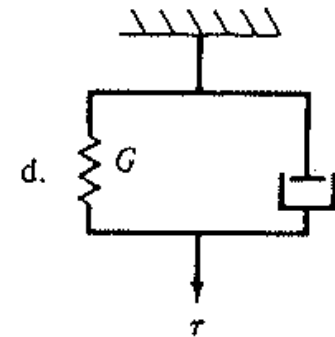
$$\tau(t) = G\gamma_0 e^{-\frac{G}{\eta}t}$$



Viscoélasticité linéaire

Réponse des modèles mécaniques à viscoélasticité linéaire

D. Élément de Voigt Kelvin



Mise en parallèle d'un ressort et d'un amortisseur.

On suppose que :

- le ressort et l'amortisseur ont à tout instant la même déformation
- les contraintes supportées par chacun de ces éléments s'additionnent

$$\gamma = \gamma_a = \gamma_r$$

$$\tau = \tau_a + \tau_r \quad \left\{ \begin{array}{l} \tau_r = G\gamma \\ \tau_a = \eta\dot{\gamma} \end{array} \right.$$

$$\boxed{\tau = G\gamma + \eta\dot{\gamma}}$$

Viscoélasticité linéaire

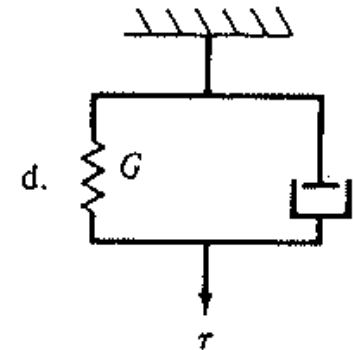
Réponse des modèles mécaniques à viscoélasticité linéaire

D. Élément de Voigt Kelvin : Essai de fluage

$$\gamma = \gamma_a = \gamma_r$$

$$\tau = \tau_a + \tau_r \quad \tau_a = \eta \dot{\gamma} \quad \tau_r = G\gamma$$

$$\tau = G\gamma + \eta \dot{\gamma}$$

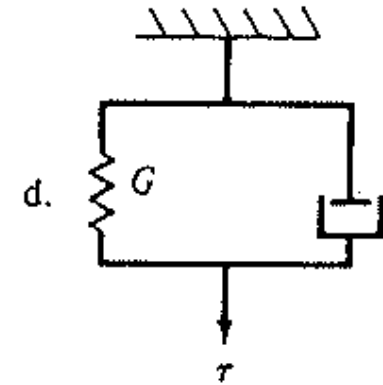


1. La charge est appliquée brusquement $\Rightarrow$ vitesse de déformation $\uparrow$
 $\rightarrow$ L'amortisseur reprend l'essentiel de l'effort ($\tau_a = \eta \dot{\gamma}$)
 $\rightarrow$ Le système s'allonge très peu et le ressort n'agit quasiment pas
2. Ensuite, le ressort se tend peu à peu $\Rightarrow$ Sa force de rappel $\uparrow$
3. Lorsque la force de rappel du ressort équilibre la charge extérieure
 $\rightarrow$ La vitesse de déformation s'annule et le système reste dans sa position d'équilibre

Viscoélasticité linéaire

Réponse des modèles mécaniques à viscoélasticité linéaire

D. Élément de Voigt Kelvin : Essai de fluage

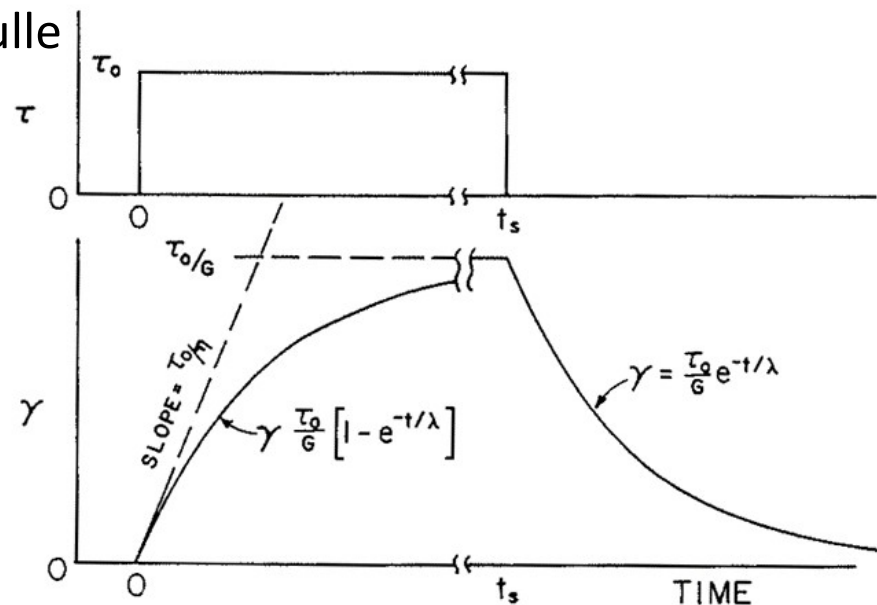


On peut établir l'équation de comportement:

$$\gamma = \gamma_0 e^{-\frac{G}{\eta}t} + \frac{\tau_0}{G} \left(1 - e^{-\frac{G}{\eta}t} \right)$$

Si on suppose $\gamma_0 = 0$, $\gamma = \frac{\tau_0}{G} \left(1 - e^{-\frac{G}{\eta}t} \right)$

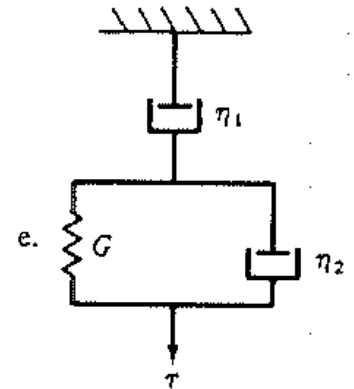
Si t tend vers l'infini pour une charge nulle
 → la déformation tend vers 0
 → pas de déformation résiduelle après déchargement



Viscoélasticité linéaire

Réponse des modèles mécaniques à viscoélasticité linéaire (suite)

E. Modèle à 3 paramètres



Si on ajoute un amortisseur en série avec le modèle de Voigt-Kelvin,

→ on obtient un **liquide**

L'équation différentielle de ce modèle peut être écrite sous forme d'opérateurs de la forme

$$\left(1 + \lambda_1 \frac{d}{dt}\right) \tau = \eta_1 \left(1 + \lambda_2 \frac{d}{dt}\right) \dot{\gamma} \quad \leftarrow \quad \lambda_1 = \frac{\eta_1 + \eta_2}{G} \text{ et } \lambda_2 = \frac{\eta_2}{G}$$

Pour plus de précision, on peut conserver les plus hauts ordres de dérivation et constantes:

$$\left(1 + \lambda_1 \frac{d}{dt} + \xi_1 \frac{d^2}{dt^2} + \dots\right) \tau = \eta_1 \left(1 + \lambda_2 \frac{d}{dt} + \xi_2 \frac{d^2}{dt^2} + \dots\right) \dot{\gamma}$$

Viscoélasticité linéaire

Le modèle à 4 paramètres et la réponse moléculaire

Combinaison en **série** d'un élément de **Maxwell** et d'un élément de **Voigt-Kelvin**.

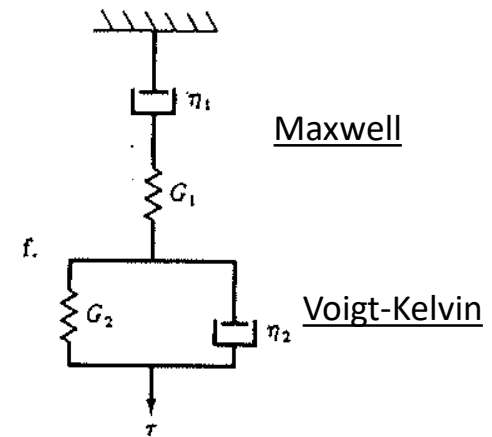
L'équation différentielle de ce modèle est donnée par :

$$\ddot{\gamma} + \left(\frac{G_1}{\eta_2} + \frac{G_1}{\eta_1} + \frac{G_2}{\eta_2} \right) \dot{\gamma} + \frac{G_1 G_2}{\eta_1 \eta_2} \gamma = G_1 \ddot{\gamma} + \frac{G_1 G_2}{\eta_2} \dot{\gamma}$$

La réponse au fluage du modèle est la somme des réponses au fluage des éléments de Maxwell et de Voigt-Kelvin :

$$\gamma(t) = \frac{\tau_0}{G_1} + \frac{\tau_0}{\eta_1} t + \frac{\tau_0}{G_2} \left[1 - e^{-\frac{G_2}{\eta_2} t} \right]$$

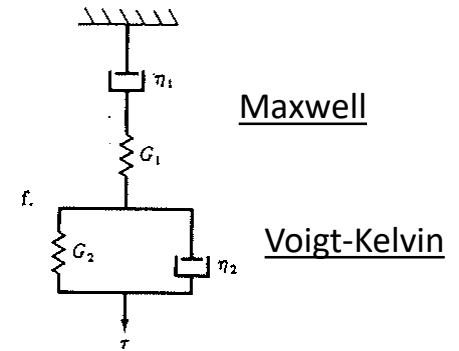
(Principe de superposition)



Viscoélasticité linéaire

Le modèle à 4 paramètres et la réponse moléculaire (suite)

$$\gamma(t) = \frac{\tau_0}{G_1} + \frac{\tau_0}{\eta_1} t + \frac{\tau_0}{G_2} \left[1 - e^{-\frac{G_2}{\eta_2} t} \right]$$



Au niveau structural, chaque élément du modèle a une signification physique :

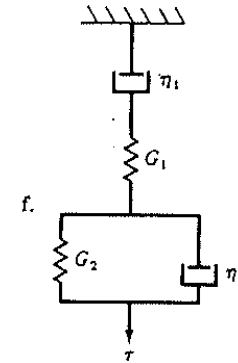
- L'**amortisseur 1** représente le **glissement de translation des molécules**. Ce glissement est responsable de l'écoulement (η_1).
- Le **ressort 1** représente la **déformation élastique des angles et des longueurs de liaisons**.

G_1 caractérise la force qui s'exerce lors de leur modification par rapport à leur valeur d'équilibre. Comme ces modifications se font à l'échelle atomique, elles se produisent instantanément d'un point de vue macroscopique

⇒ **Energie d'élasticité**

Viscoélasticité linéaire

Le modèle à 4 paramètres et la réponse moléculaire (suite)



Au niveau structural, chaque élément du modèle a une signification physique :

- L'**amortisseur 2** représente la **résistance des chaînes polymères au bobinage et au débobinage** provoquée par l'enchevêtrement des chaînes et le frottement moléculaire. Or le bobinage et le débobinage nécessitent un mouvement d'ensemble des chaînes

→ ne peuvent se produire instantanément

→ élasticité retardée

- Le **ressort 2** représente la **force de rappel** qui s'exerce suite à l'agitation thermique des segments de chaînes qui tendent à retourner dans des configurations désordonnées.

⇒ **Elasticité entropique**

Viscoélasticité linéaire

Le nombre de Deborah

Le **nombre de Deborah** permet de déterminer si un matériau adopte un comportement plutôt **visqueux** ou plutôt **élastique** dans des conditions données. Le comportement dépend du temps d'observation (t_s) et du temps caractéristique (λ_c).

$$\text{Nombre de Deborah} \equiv De = \frac{\lambda_c}{t_s} \quad \lambda_c = \frac{\eta}{G}$$

Le temps caractéristique est le temps qu'il faut au matériau pour atteindre $1 - \frac{1}{e} = 63,2\%$ de sa déformation finale lors d'un changement brusque de charge.

Si le temps caractéristique est grand $\rightarrow$ Réponse visqueuse

Si le temps caractéristique est faible $\rightarrow$ Réponse élastique

$De \gg 1 : \lambda_c \gg 0 \text{ ou } t_s \rightarrow 0 \text{ ou } \lambda_c \gg t_s \Rightarrow \text{Réponse élastique}$

$De \rightarrow 0 : \lambda_c \rightarrow 0 \text{ ou } t_s \gg 0 \text{ ou } \lambda_c \ll t_s \Rightarrow \text{Réponse visqueuse}$

Viscoélasticité linéaire

Principe de superposition de Boltzmann

(Essai de relaxation)

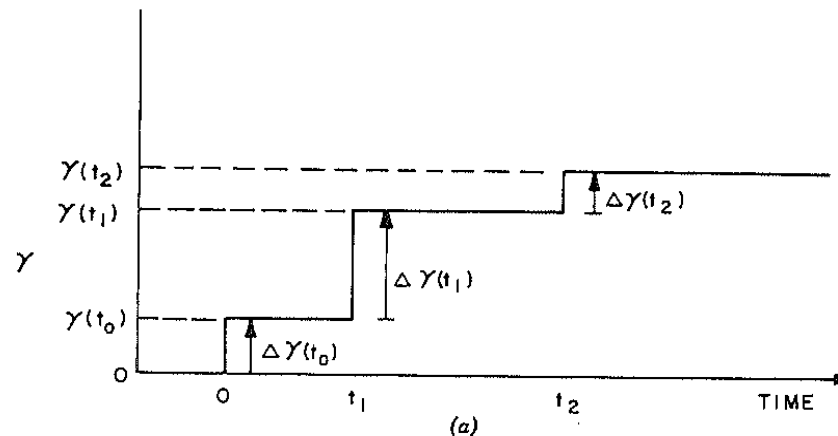
Supposons un matériau sans déformation initiale et sans contrainte.

On applique une déformation constante $\gamma(t_0)$ au temps $t_0=0$.

→ La contrainte diminue selon le module de relaxation $G_r(t)$: $\tau(t) = G_r(t)\gamma(t_0)$

Au temps t_1 , si on modifie subitement le niveau de déformation $\gamma(t_1)$ pendant un certain temps puis au temps t_2 on passe à $\gamma(t_2)$, etc...

→ Evolution de $\tau(t)$?



Viscoélasticité linéaire

Principe de superposition de Boltzmann

D'après Boltzmann (1876) : Les contraintes résultantes de chaque échelon de déformation s'additionnent linéairement :

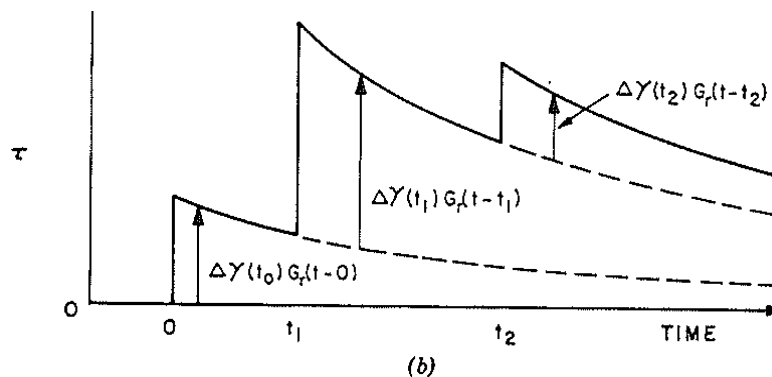
$$\tau(t) = \sum_{i=0}^n \Delta\tau_i = \sum_{i=0}^n G_r(t - t_i) \Delta\gamma(t_i) \text{ avec } t > t_i$$

$$\Delta\gamma(t_i) = \gamma(t_i) - \gamma(t_{i-1})$$

L'argument $(t-t_i)$ est le temps qui suit l'application d'un incrément particulier de déformation

$$\Delta\tau_i = G_r(t - t_i) \Delta\gamma(t_i)$$

Incrément (augmentation ou diminution) de contrainte résultant de l'incrément de déformation



Viscoélasticité linéaire

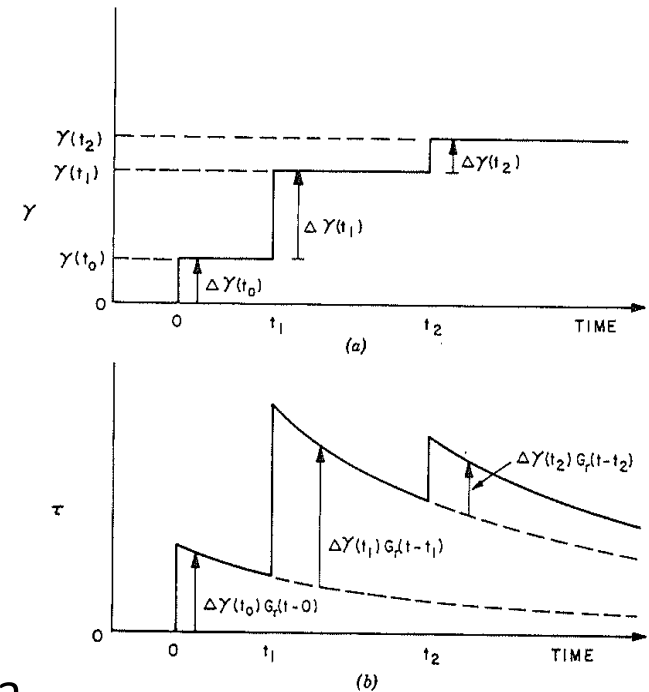
Principe de superposition de Boltzmann

La contrainte dans le matériau à tout temps t dépend de l'histoire complète des déformations passées.

Cependant au plus les incréments de déformation sont passés au plus leur influence est faible sur les contraintes présentes.

La mémoire des matériaux viscoélastiques s'estompe avec la grandeur $\mathbf{G}_r(\mathbf{t})$ connue comme la **fonction mémoire**.

Le concept est également valide en l'absence d'additivité linéaire mais est plus difficile à quantifier.



Viscoélasticité linéaire

Essais mécaniques dynamiques

Le fluage et la relaxation des contraintes correspondent à des techniques permettant d'analyser la réponse à une impulsion ou série d'impulsions de déformation ou de contrainte.

Il existe d'autres techniques de sollicitations des modèles décrits (Maxwell, Voigt-Kelvin, Boltzmann)

→ Analyse de la réponse à des **vibrations sinusoïdales** de fréquence particulière
= **essai mécanique dynamique** appliqué aux matériaux viscoélastiques

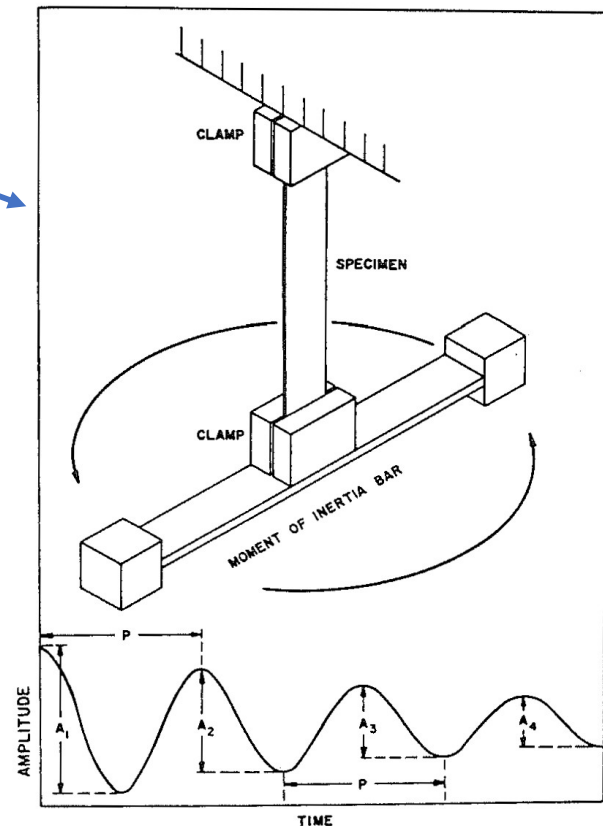
→ Analyse des réponses des éléments visqueux et élastiques à une contrainte ou une déformation à caractère sinusoïdal.

Viscoélasticité linéaire

Essais mécaniques dynamiques

Il existe 3 méthodes pour déterminer les propriétés dynamiques :

- L'oscillation libre: pendule de torsion
- L'oscillation forcée
- La rotation à l'état stationnaire



Viscoélasticité linéaire

Equivalence temps température

Les polymères adoptent un comportement d'autant plus vitreux (élastique rigide) que la T est basse.

L'échelle des temps (ou fréquence) relative à l'application d'une contrainte influence considérablement les propriétés mécaniques :

- Des temps courts (hautes fréquences) correspondent à de basses T
- Des temps longs (basses fréquences) correspondent à de hautes T

Ce principe porte le nom d'**équivalence temps - Température**

Il est caractéristique de l'activation statistique de phénomènes viscoélastiques par la T : un état activé énergétiquement a d'autant plus de chance d'être observé si le temps d'observation $\uparrow\uparrow$ et si la T $\uparrow\uparrow$.

Viscoélasticité linéaire

Equivalence temps température

L'équivalence temps-température peut être reliée au nombre de Déborah qui détermine la réponse d'un matériau en fonction de son temps caractéristique λ_c et du temps d'observation t_s (ou ω).

$$De = \frac{\lambda_c}{t_s} \text{ où } \lambda_c = \frac{\eta}{G}$$

- La nature de la sollicitation détermine t_s (ou ω)
- Le temps caractéristique λ_c du polymère est une fonction de la température
Si $T \uparrow$, les segments de chaînes polymères sont plus énergétiques et sont capables de répondre + rapidement (temps caractéristique λ_c + faible)

Si on veut doubler la valeur du nombre de Déborah:

- Soit on divise t_s par 2 (ou on double ω)
- Soit on double λ_c en abaissant T

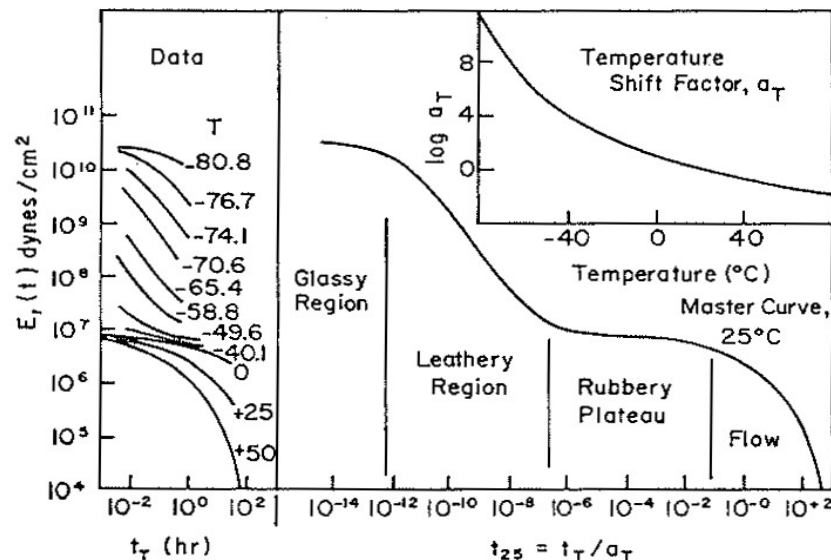
$\Rightarrow$ Le changement de réponse mécanique sera identique

Viscoélasticité linéaire

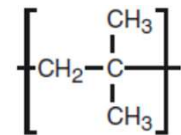
Equivalence temps température (suite)

L'équivalence temps-température est applicable à n'importe quel essai de réponse d'un matériau viscoélastique (fluage, relaxation,...)

Exemple : Relaxation des contraintes en traction du poly-isobutylène ($T_g = -70^\circ\text{C}$)



$$E_r(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0} = \frac{f(t)}{\frac{\Delta l}{l}}$$



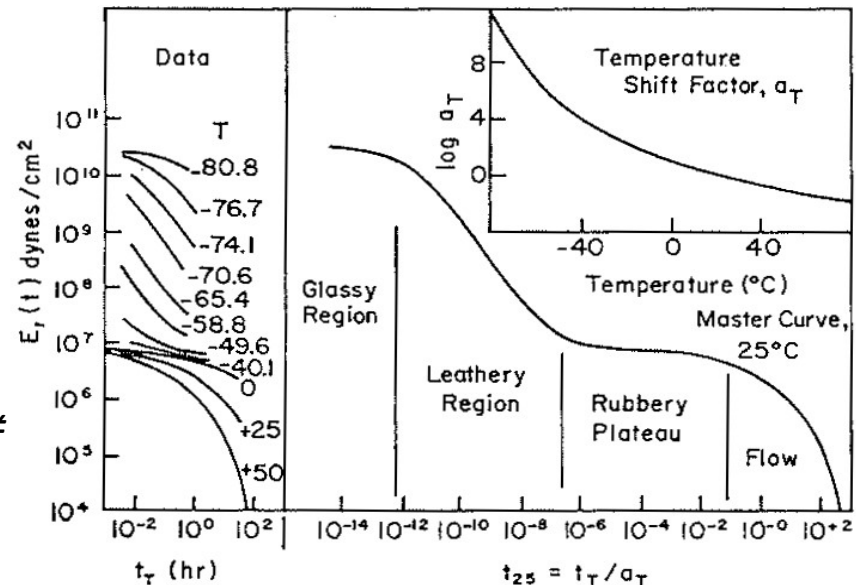
Le module de Young (en relaxation) $E_r(t)$:

- décroît en fonction de T , à un temps donné
- décroît à une T donnée

Viscoélasticité linéaire

Equivalence temps température

5 régions à comportement viscoélastiques ≠ typique d'un polymère amorphe linéaire



- 1- T° basses ou temps courts ($De \uparrow$): Seuls les angles et longueurs de liaisons ont le temps de répondre (1 - 10 GPa)
- 2- Région intermédiaire (leather-like region): Module chute de l'état vitreux à l'état caoutchouteux
- 3- T plus élevées ou temps plus longs: Plateau caoutchouteux (0.1 - 1 MPa)
- 4- T et temps $\uparrow\uparrow$ ($De \downarrow\downarrow$): Module chute du plateau caoutchouteux vers une région d'écoulement caoutchouteux $\rightarrow$ Matériau est encore élastique mais la composante d'écoulement devient significative
- 5- Région de l'écoulement visqueux: Module chute rapidement