

Polymères - V. Rhéologie des polymères

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

Polymères **amorphes** ont 2 comportements $\neq$, en fonction de T:

- Durs et rigides à "basse" T,
- Mous et flexibles à "haute" T

- PMMA et polystyrène sont rigides à T_{ambiante} , flexibles à 125°C.
- Polybutadiène et polyisoprène sont rigides à -195°C, flexibles à T_{ambiante} .

⇒ Les polymères ont des propriétés viscoélastiques dépendantes de T.

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

Si $T > T_g \rightarrow$ le polymère est caoutchouteux (flexible)

Si $T < T_g \rightarrow$ le polymère est vitreux (rigide)

Rappel - 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 !**

Plan

- Aspects phénoménologiques de l'élasticité
 - Extension uniaxiale
 - Contraction latérale et coefficient de Poisson
 - Cisaillement simple
 - Compression hydrostatique
 - Dépendance temporelle
- Théorie de l'élasticité du caoutchouc
- Viscoélasticité linéaire

Aspects phénoménologiques de l'élasticité

Introduction

La théorie de l'élasticité étudie la relation entre les **déformations** subies par un objet et les **forces** appliquées.

Pour les petites déformations, cela se ramène à l'étude de déformations simples et à la détermination des constantes élastiques correspondantes.

Types de déformations	Constantes élastiques
Extension uniaxiale	E (Module de Young)
Cisaillement simple	G (Module de cisaillement)
Compression uniforme	K (Module de compressibilité volumique)

Aspects phénoménologiques de l'élasticité

Extension uniaxiale

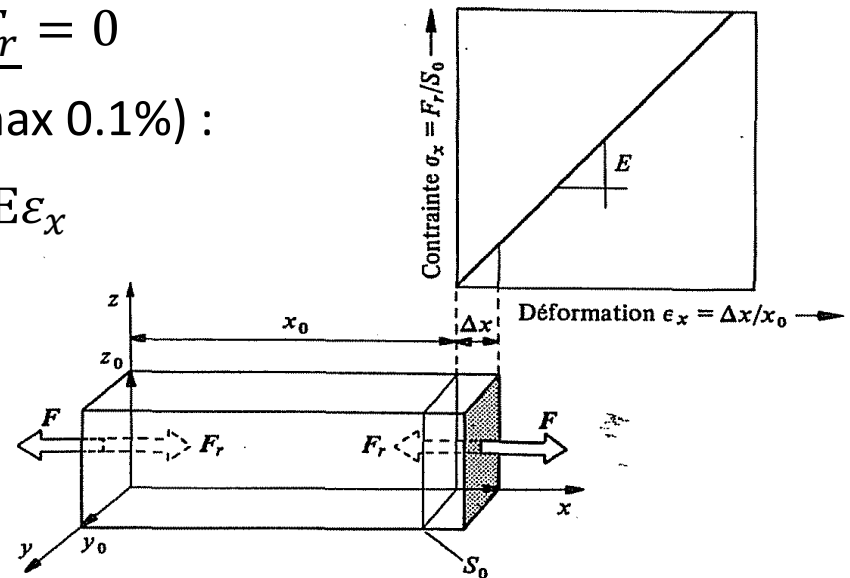
Si on applique une force de traction F sur une éprouvette prismatique

⇒ Allongement proportionnel à la longueur initiale x_0 : $\varepsilon_x = \frac{\Delta x}{x_0}$

⇒ Apparition d'une force de rétraction F_r *égale en valeur absolue* et de *sens opposé* à la force appliquée $\underline{F}$: $\underline{F} + \underline{F_r} = 0$

Si on se limite aux petites déformations (max 0.1%) :

$$\sigma_x = \frac{F_r}{S_0} = E \varepsilon_x$$



E (Module de Young ou d'élasticité) : caractérise la résistance du solide à la déformation uniaxiale.

Aspects phénoménologiques de l'élasticité

Extension uniaxiale

Matériau	E [GPa]	Matériau	E [GPa]
Diamant	1000	Verre à vitre	70
Carbure de silicium (SiC)	450	Aluminium	70
Tungstène	400	Béton	50
Alumine (Al ₂ O ₃)	400	Magnésium	40-45
Fibre de carbone	300	Bois aggloméré	7
Magnésie (MgO)	250	Résines époxydes (réticulées)	2,8-4,2
Acier	210	Polystyrène	2
Cuivre	125	Polyamide 6-6	2
Laiton, bronze	110	Polypropylène	1,5
Silice vitreuse (SiO ₂)	95	Polyéthylène de densité moyenne	0,7
Or	80	Caoutchoucs	~0,001

E dépend de

- l'énergie des liaisons entre atomes
- la nature des forces de rappel élastiques
- la structure du matériau (amorphe, cristallin)

$$E(\text{diamant})/E(\text{caoutchouc}) = 10^6$$

Aspects phénoménologiques de l'élasticité

Contraction latérale et coefficient de Poisson

Allongement x de l'éprouvette dans le sens de la traction $\Rightarrow$ Volume $\uparrow$

L'augmentation de volume est compensée partiellement par une contraction latérale de l'éprouvette (Δy et Δz) suivant les directions perpendiculaires à la traction.

Cette déformation relative dans les directions y et z s'écrit :

$$\varepsilon_y = \frac{\Delta y}{y_0} \text{ et } \varepsilon_z = \frac{\Delta z}{z_0} : \text{égaux pour un **matériau isotrope**!}$$

On définit le **coefficient de Poisson**:

$$\nu = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x} = -\frac{\varepsilon_z}{\varepsilon_x}$$

Aspects phénoménologiques de l'élasticité

Contraction latérale et coefficient de Poisson

Variation de volume (extension uniaxiale): $\Delta = \frac{\Delta V}{V_0} = \frac{V - V_0}{V_0}$

où $V_0 = x_0 y_0 z_0$

et $V = x_0 \left(1 + \frac{\Delta x}{x_0}\right) y_0 \left(1 + \frac{\Delta y}{y_0}\right) z_0 \left(1 + \frac{\Delta z}{z_0}\right)$

Si on néglige les termes infiniment petits (ordre ≥ 2):

$$\Rightarrow \Delta = \frac{\Delta x}{x_0} + \frac{\Delta y}{y_0} + \frac{\Delta z}{z_0} = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z$$

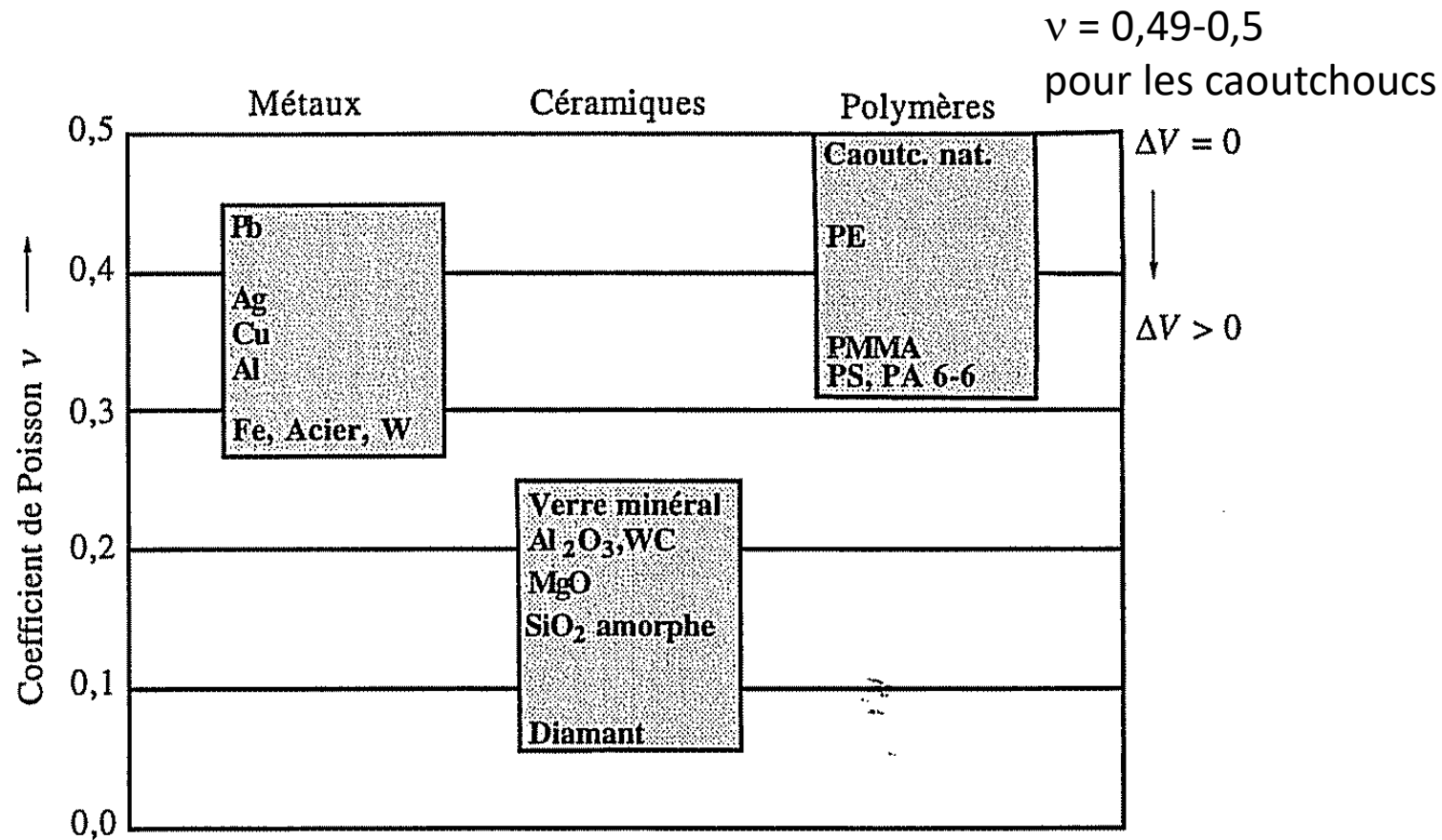
Et, comme $\nu = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x} = -\frac{\varepsilon_z}{\varepsilon_x}$,

$$\Rightarrow \Delta = \varepsilon_x (1 - 2\nu)$$

Pour les caoutchoucs qui se déforment sans augmentation de volume, $\nu = 0,49-0,5$

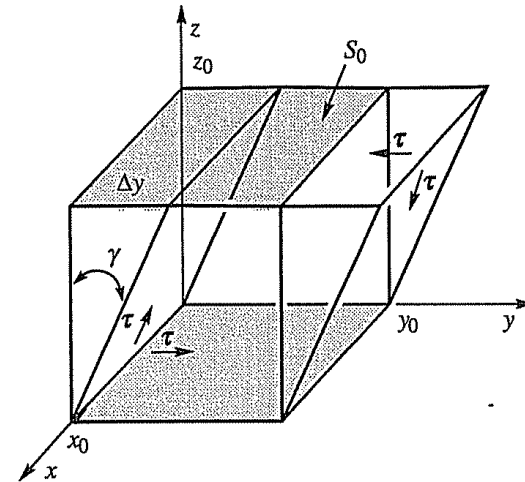
Aspects phénoménologiques de l'élasticité

Contraction latérale et coefficient de Poisson



Aspects phénoménologiques de l'élasticité

Cisaillement simple



Une barre prismatique est fixée par une surface S_0 sur un support rigide. Sur la face opposée, on applique une force transversale F // au plan xy .

La relation liant l'*angle de cisaillement* $\gamma = \frac{\Delta y}{z_0}$ et la *contrainte de cisaillement*

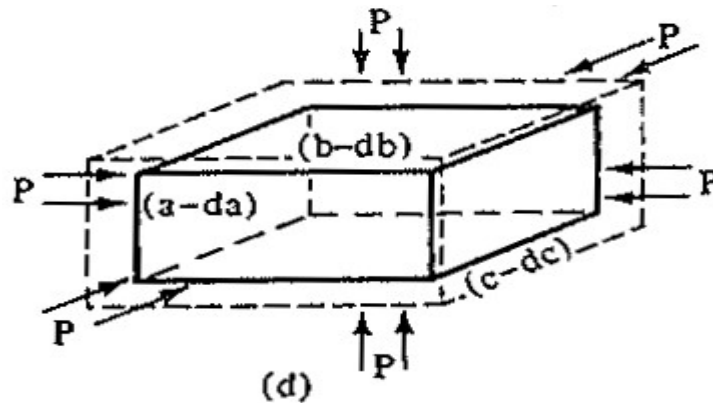
$\tau = \frac{F}{S_0}$ est donnée par:

$$\tau = G \tan \gamma \stackrel{\text{Pour les petites déformations}}{\approx} G \gamma$$

où G : module de cisaillement

Aspects phénoménologiques de l'élasticité

Compression hydrostatique



La relation liant la *pression hydrostatique* p et la *variation relative de volume* $\Delta = \frac{\Delta V}{V_0}$ est donnée par:

Signe (-) car ΔV est négatif lorsque p est positif

$$p = -K\Delta$$

où K : module de compressibilité

Aspects phénoménologiques de l'élasticité

Relations entre les différents modules élastiques

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

$$\sigma = E\varepsilon$$

$$\tau = G\gamma$$

$$p = -K\Delta$$

Dans le cas des élastomères :

- Ce sont des segments de chaînes qui se déplacent et non des atomes isolés
- 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 $K > 1\text{GPa}$.

Aspects phénoménologiques de l'élasticité

Relations entre les différents modules élastiques (suite)

E, G, K et ν sont reliés entre eux par
$$E = \frac{9KG}{G + 3K} = 3K(1 - 2\nu) = 2G(1 + \nu)$$

Parmi les 4 constantes élastiques (**solide isotrope**), seules 2 sont indépendantes.

Solide anisotrope : 21 constantes élastiques indépendantes.

Pour des matériaux isotropes :

Cisaillement simple $\rightarrow$ Volume cst

Compression uniforme $\rightarrow$ Forme de l'éprouvette cste

} Déformation élémentaire

Elongation uniaxiale $\rightarrow$ Volume et forme varient (sauf pour les caoutchoucs)

Pour les caoutchoucs : $K \gg E$ et G (pratiquement incompressible $\rightarrow \nu \approx 0.5$)

État physique	K	G, E
Liquide	grand	0
Caoutchouc	grand	petit ($E, G \ll K$)
Cristaux, verres	grand	grand ($E, G \approx K$)

$$E \approx 3G \text{ et } K \rightarrow \infty$$

Aspects phénoménologiques de l'élasticité

Dépendance temporelle des contraintes et déformations

Sous l'effet d'une contrainte, les chaînes polymères ne peuvent se déplacer instantanément vers leurs nouvelles positions d'équilibre.

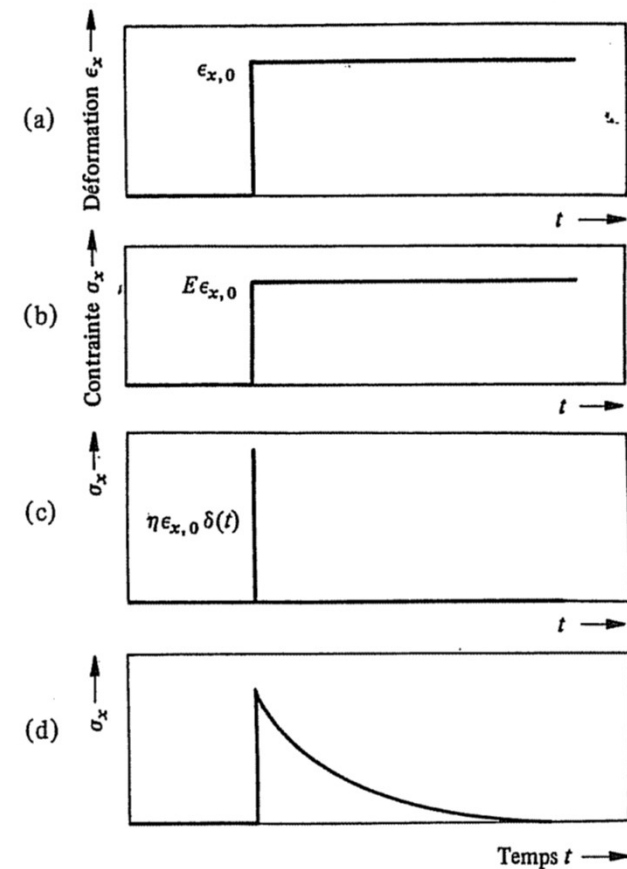
⇒ Les propriétés mécaniques évoluent au cours du temps.

(a) Echelon instantané

(b) Matériau élastique

(c) Fluide visqueux

(d) Matériau visco-élastique

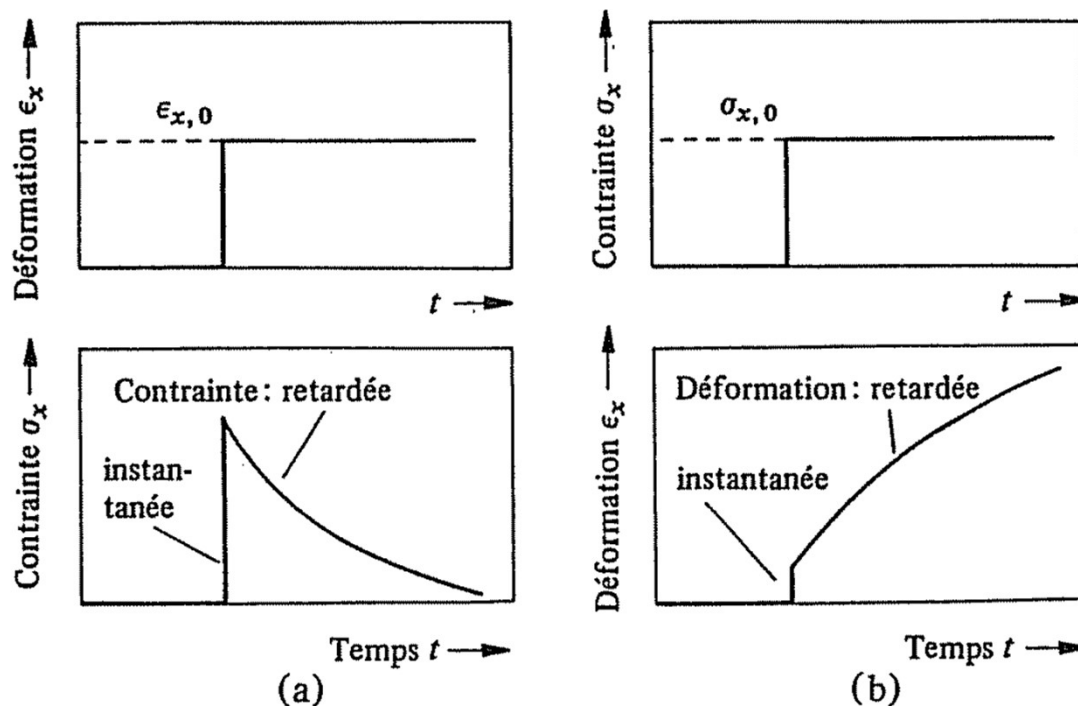


Aspects phénoménologiques de l'élasticité

Dépendance temporelle des contraintes et déformations

En viscoélasticité il existe deux modes de déformations :

- La **relaxation des contraintes** qui consiste à imposer au matériau un échelon de déformation, et à observer l'évolution de la contrainte en fonction du temps.
- Le **fluage** qui consiste à imposer un échelon de contrainte et à observer l'évolution de la déformation en fonction du temps.



Plan

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

La semaine prochaine:

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

Théorie de l'élasticité du caoutchouc

Introduction

Les caoutchoucs (naturels et synthétiques):

- sont capables de subir une **déformation réversible** de 600 à 700 %.
- ont un **module d'élasticité qui augmente avec la température**.

Condition: le caoutchouc doit être **vulcanisé** (= légèrement réticulé).

→ Les chaînes pontées (résultat de la réticulation) empêchent le glissement des molécules les unes par rapport aux autres. Or ce glissement est responsable de l'écoulement (= déformation permanente).

Lorsqu'une contrainte est appliquée à un caoutchouc réticulé, l'équilibre s'établit rapidement.

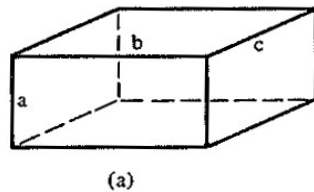
→ A l'équilibre, les propriétés du caoutchouc peuvent être étudiées par la thermodynamique.

Théorie de l'élasticité du caoutchouc

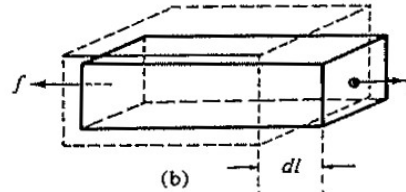
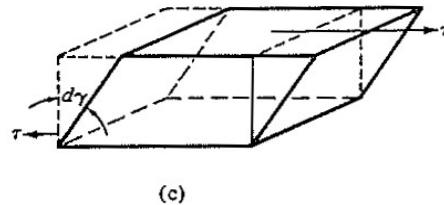
Thermodynamique de l'élasticité

Soit un élément de matériau de dimensions $(a \times b \times c)$.

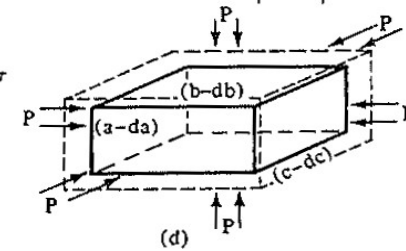
Au repos



Cisaillement pur



Traction uniaxiale



Compression isotrope

1^{ère} loi de la thermodynamique : $dU = dQ - dW$

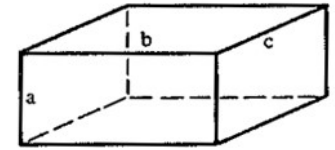
où dU : changement d'énergie interne du système

dQ : chaleur échangée et

dW : travail échangé entre le système et son environnement

Convention : le travail fourni par le système à l'environnement est > 0

Théorie de l'élasticité du caoutchouc



Thermodynamique de l'élasticité

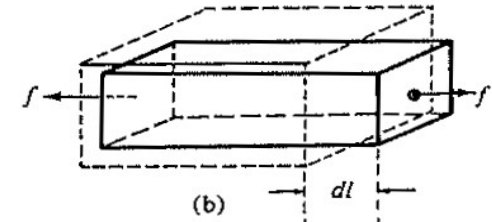
Le travail mécanique peut être de trois types :

1. par une **force de traction uniaxiale**:

$$dW(\text{traction}) = -f dl$$

avec dl : variation infinitésimale de longueur du système

// à la force f

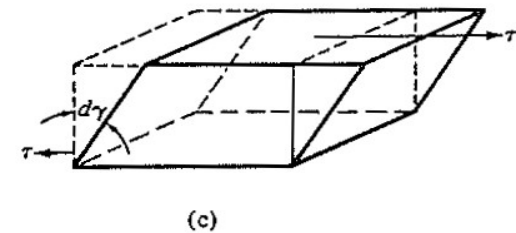


2. par un **effort de cisaillement**:

$$dW(\text{cisaillement}) = -(\tau bc)(ad\gamma) = -\tau V d\gamma$$

où V = volume du système = abc

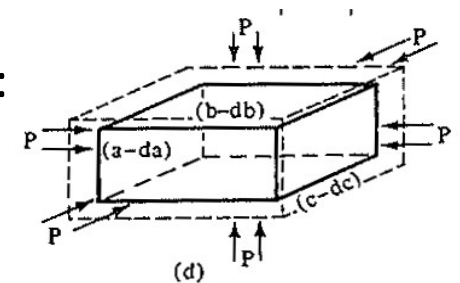
et γ = déformation de cisaillement



3. par une **pression isotrope** lors d'un changement de volume:

$$dW(\text{pression}) = P(cb)da + P(ac)db + P(ab)dc = PdV$$

(Si $P > 0$, $dV < 0$)



Théorie de l'élasticité du caoutchouc

Thermodynamique de l'élasticité

Si la déformation est assimilée à une transformation réversible (au sens thermodynamique) : $dQ = TdS$ avec S : entropie, et T : température

En recombinant avec :

$$dU = dQ - dW$$

$$dW(\text{traction}) = -f dl$$

$$dW(\text{cisaillement}) = -\tau V d\gamma$$

$$dW(\text{pression}) = PdV$$

On peut obtenir la relation générale donnant la **variation d'énergie interne** d'un élément du matériau sous l'effet d'une déformation infinitésimale :

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

Théorie de l'élasticité du caoutchouc

Thermodynamique de l'élasticité

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

3 types de déformations individuels :

1. La traction uniaxiale à T et V constants ($dV = \tau = 0$)

En divisant la relation générale par dl on obtient :

Force de rétraction interne
(ou enthalpique)

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

Force de rétraction entropique

2. Le cisaillement pur à T et V constants ($dV = f = 0$)

En divisant la relation générale par $d\gamma$ on obtient : $\tau = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial U}{\partial \gamma} \right)_{T,V} - \frac{T}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial \gamma} \right)_{T,V}$

3. La compression isotrope à T constante ($f = \tau = 0$)

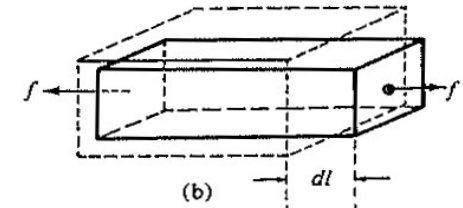
En divisant la relation générale par dV on obtient : $P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$

Théorie de l'élasticité du caoutchouc

Thermodynamique de l'élasticité

En **traction uniaxiale**

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

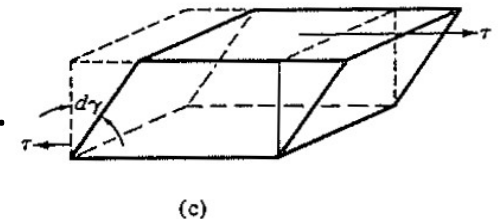


Mais il est difficile de réaliser des essais à V cst (+ souvent: P cst)

Cette équation est cependant "presque" valide car :

- $\Delta V_{\text{caoutchouc}}$ est faible dans les essais uniaxes
- ν (Coefficient de Poisson) $\approx 0,5$

Dans le cas du **cisaillement pur**, l'équation est valide aussi car le volume est maintenu constant lors de la déformation.



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

Théorie de l'élasticité du caoutchouc

Thermodynamique de l'élasticité

A. Types d'élasticité

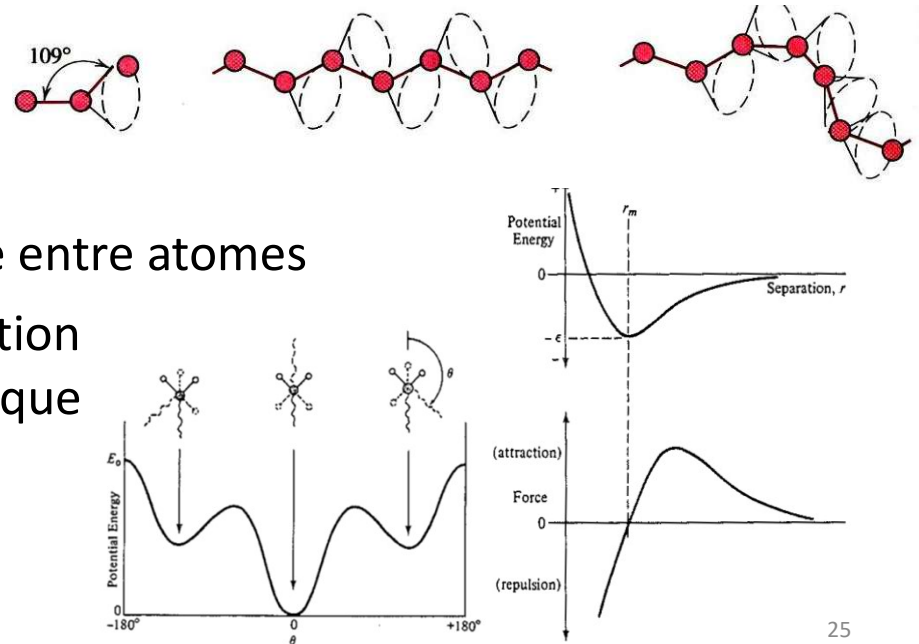
$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,V}$$
$$\tau = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial U}{\partial \gamma} \right)_{T,V} - \frac{T}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial \gamma} \right)_{T,V}$$
$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V}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

Ces 3 équations montrent les contributions de l'**énergie interne** et de l'**entropie** à la force de traction, à la contrainte de cisaillement et à la pression isotrope.

Dans les polymères, l'**énergie d'élasticité** représente l'emmagasinement d'énergie qui résulte de :

- la rotation autour des liaisons
- la variation des angles de liaison
- la variation des distances d'équilibre entre atomes

L'énergie d'élasticité est une contribution des **liaisons intramoléculaires** plutôt que des liaisons intermoléculaires.



Théorie de l'élasticité du caoutchouc

Thermodynamique de l'élasticité

A. Types d'élasticité

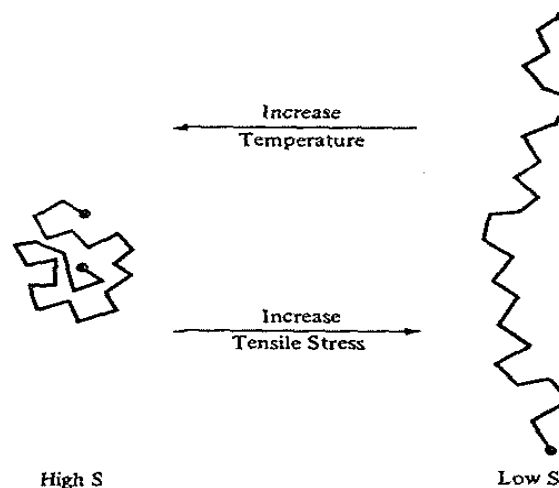
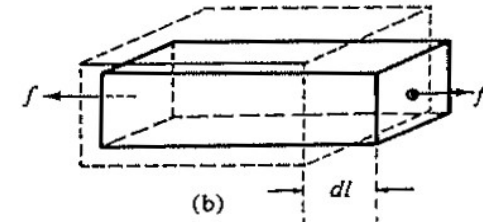
Soit une molécule polymère soumise à la traction.

A l'état libre : Grand nombre de configurations $\neq$ possibles pour la molécule

A l'état tendu : **Nombre de configurations** possibles $\downarrow$ car la molécule subit des contraintes internes et ne peut plus prendre certaines formes

Si $\sigma \uparrow$, le nombre de configurations géométriques possibles $\downarrow$

Entropie d'élasticité $\rightarrow$ diminution de l'entropie sous l'effet de la déformation.



Théorie de l'élasticité du caoutchouc

Thermodynamique de l'élasticité

A. Types d'élasticité

Entropie d'élasticité → diminution de l'entropie sous l'effet de la déformation.

Le lien entre le **nombre de configurations** (Ω) et l'**entropie** (S) est donné par:

$$S = k \ln \Omega \text{ où } k: \text{cste de Boltzmann}$$

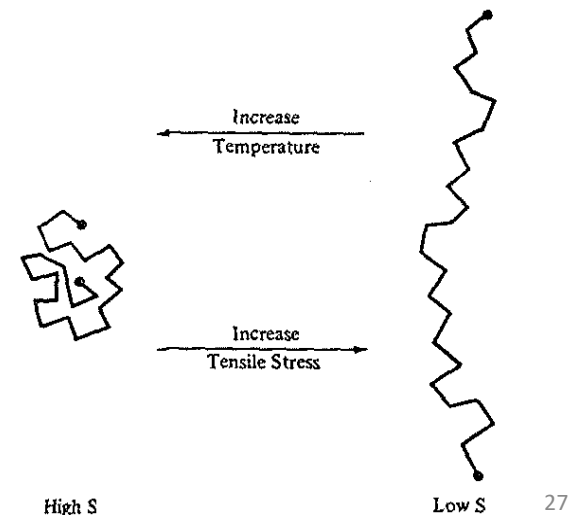
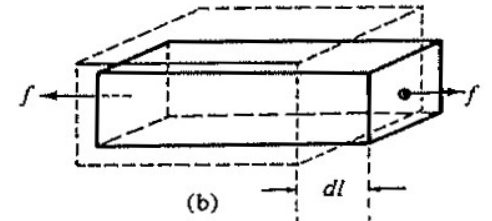
L'effet de la T est opposé à celui de la force de traction.

→ Si $T \uparrow$, le nombre de configurations possibles des chaînes $\uparrow$

→ Plus grande liberté des chaînes $\rightarrow S \uparrow$

L'entropie est élevée lorsque :

- le matériau est à $T > T_g$
- la quantité de phase cristalline présente est faible



Théorie de l'élasticité du caoutchouc

Thermodynamique de l'élasticité

B. Le caoutchouc idéal

→ défini par analogie au gaz parfait.

$$P = - \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T}_{\text{Contribution énergétique}} + T \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T}_{\text{Contribution entropique}}$$

Gain d'énergie interne par rapport à une variation de volume

Gain d'entropie par rapport à cette même variation de volume

Pour un gaz parfait, pas de liaisons entre les molécules $\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$

Par analogie, dans un caoutchouc idéal, les termes énergétiques sont nuls.
Sous cette hypothèse, l'élasticité provient uniquement du terme entropique.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial \gamma} \right)_{T,V} = 0$$

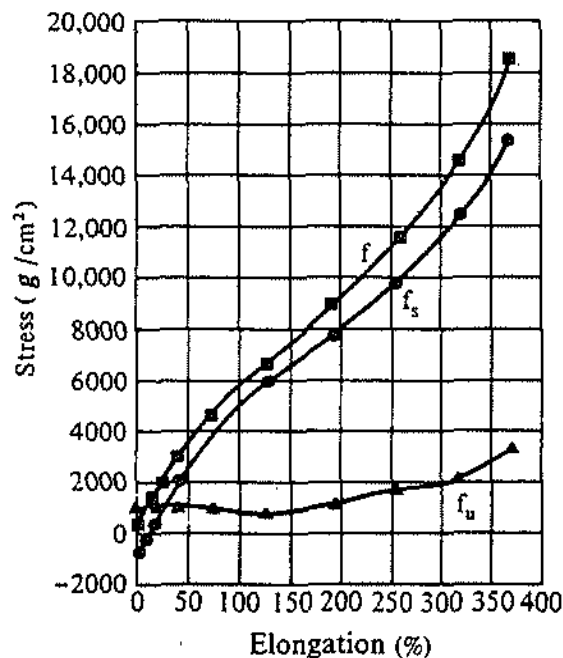
Théorie de l'élasticité du caoutchouc

Thermodynamique de l'élasticité

B. Le caoutchouc idéal

Si pour la plupart des gaz (en pression modérées) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \ll T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$

// pour les caoutchoucs habituels : $\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_{T,V} \ll T \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{T,V}$



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

Contrainte de traction d'un caoutchouc (f) = $f_u + f_s$

où f_u : contribution enthalpique

et f_s : contribution entropique

Théorie de l'élasticité du caoutchouc

Thermodynamique de l'élasticité

B. Le caoutchouc idéal

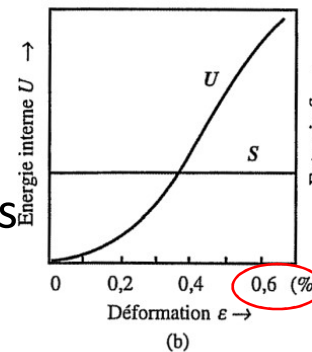
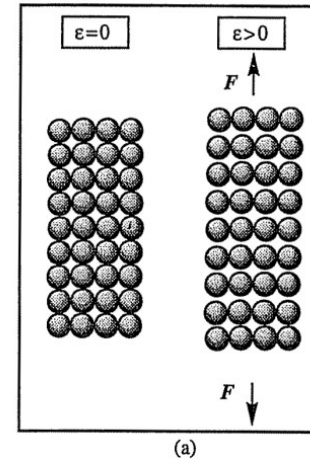
Métaux

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

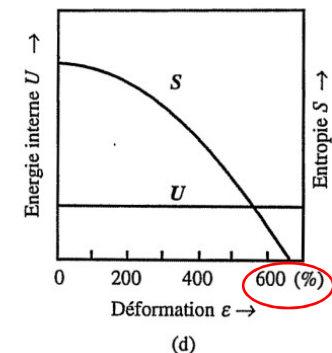
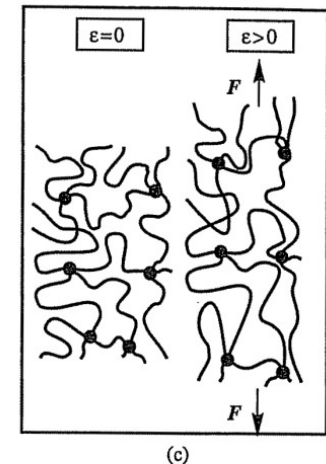
= contribution **enthalpique**

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.



Métaux et céramiques

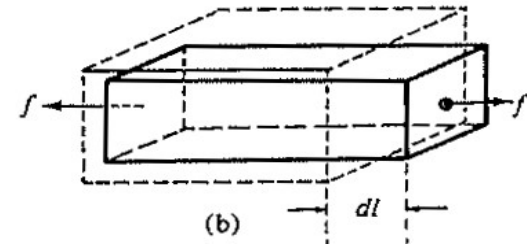


Elastomères

Théorie de l'élasticité du caoutchouc

Thermodynamique de l'élasticité

C. Effets de la température à force constante



Considérons une pièce en caoutchouc soumise à un effort de traction constant dont le volume reste constant ($v = 0.5$) à pression constante

Analysons l'effet de la T sur la longueur de cette pièce.

A partir de l'équation générale $dU = TdS - PdV + fdl + V\tau d\gamma$,

on a : $dU = TdS + fdl$

En dérivant par rapport à T et moyennant quelques manipulations mathématiques, on obtient finalement:

$$\frac{\delta l}{\delta T} = \frac{1}{f} \frac{\delta U}{\delta T} - \frac{T}{f} \frac{\delta S}{\delta T}$$

Contribution enthalpique
terme positif: $f > 0$ et $U \uparrow$ qd $T \uparrow$ ←

→ Contribution entropique
terme positif, $T, f > 0$ et $S \uparrow$ qd $T \uparrow$

Dans les caoutchoucs, la contribution entropique est prépondérante

⇒ **Contraction du caoutchouc si $T \uparrow$**

Plan

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

La semaine prochaine:

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