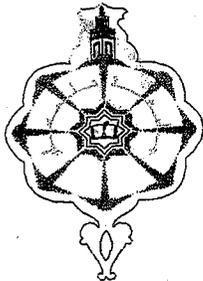
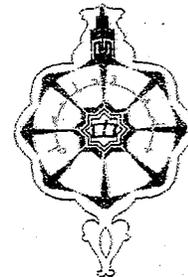


Doc/930-19/03



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID TLEMEN  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

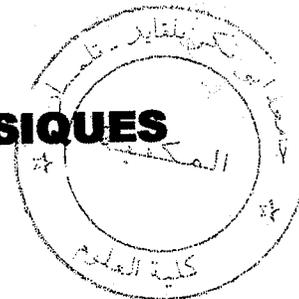
## THESE

Présentée pour obtenir le Grade de

**DOCTEUR ES - SCIENCES PHYSIQUES**

Par

**BERRAYAH Abdelkader**



**PROPRIETES DE CERTAINS MATERIAUX A BASE  
DE POLYMERES SOUMIS A DES CHAMPS DE  
CISAILLEMENT ET DES CHAMPS ELECTRIQUES**

*Soutenue, publiquement, le dimanche 11 juillet 2004 devant le Jury d'examen composé de :*

### PRESIDENT

**N. GHOUALI** : Professeur à l'université de Tlemcen

### EXAMINATEURS

**E. ADDA-BEDIA** : Professeur à l'université de Sidi Bel Abbas

**M. BENGUEDIAB** : Professeur à l'université de Sidi Bel Abbas

**S. KHALDI** : Professeur à l'université de Tlemcen

**U. MASCHKE** : Chargé de Recherche au CNRS, université de Lille 1, France

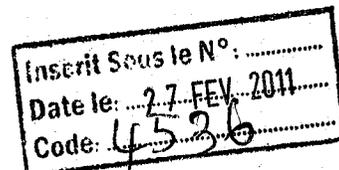
### DIRECTEUR DE THESE

**M. BENMOUNA** : Professeur à l'université de Tlemcen

Juillet 2004



## Remerciements



*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules de la Faculté des Sciences de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen sous la direction du Professeur Mustapha Benmouna.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur le Recteur de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, le Professeur Ghouali Noureddine qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury de cette thèse.*

*Je remercie tous les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant de l'examiner, et en particulier Messieurs Khaldi Smain, Professeur à l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, Adda-Bedia El Abbas et Benguediab Mohamed, Professeurs à l'université de Sidi Belabes et Ulrich Maschke, chargé de recherche au CNRS de Lille1.*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance au Professeur Mustapha Benmouna, qui m'a donné l'occasion d'effectuer ce travail. Je lui adresse mes vifs remerciements pour les nombreuses et fructueuses discussions qu'il m'a accordées, pour sa disponibilité et son aide inestimable qui m'ont permis de mener à bien ce travail. Qu'il trouve en ces mots toute ma gratitude.*

*Mes remerciements s'adressent également au Docteur Ulrich Maschke pour son implication dans ce travail, en particulier pour la mise à notre disposition des équipements du laboratoire Macromolécules de Lille 1.*

*J'adresse l'expression de ma respectueuse gratitude au Docteur Méchernene Lahcene pour son aide et sa contribution fructueuse à l'avancement de ce travail.*

*Enfin, je tiens à ajouter une pensée amicale à tous les membres du laboratoire sur les Macromolécules de Tlemcen.*

## TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
-----------------------------------	----------

### Partie I

#### **CHAPITRE 1 : CONCEPTS FONDAMENTAUX DE LA CONTRAINTE ET DE LA DEFORMATION**

1. 1 Contraintes.....	7
1. 1. 1 Contraintes principales .....	11
1. 1. 2 Etats particuliers de contraintes .....	12
1. 2 Déformations .....	14
1. 2. 1 Généralités .....	14
1. 2. 2 Exemple de déformations homogènes .....	18
1. 3 Comportement rhéologique .....	20
1. 3. 1 Comportement élastique .....	21
1. 3. 2 Comportement visqueux .....	23
1. 3. 3 Courbes d'écoulement et de viscosité .....	24
1. 3. 4 Comportement visqueux non-newtonien indépendant du temps.....	24
1. 3. 5 Comportement non-newtonien, dépendant du temps....	28
1.4 Hydrodynamique des fluides incompressibles.....	30

#### **CHAPITRE 2 : VISCOELASTICITE DES POLYMERES**

2. 1 Introduction .....	31
2. 2 Viscoélasticité linéaire en cisaillement simple .....	32
2. 2. 1 Essais expérimentaux .....	32
2. 2. 2 Principe de superposition de Boltzmann .....	38
2. 2. 3 Equations constitutives .....	40
2. 2. 4 Expérimentations dynamiques périodiques .....	42
2. 2. 5 Différentes régions de comportement viscoélastique .....	49
2. 2. 6 Viscosité des polymères .....	55
2. 2. 7 Complaisance à l'état stationnaire .....	66

2. 2. 8 Effets des enchevêtrements sur la viscoélasticité.....	68
2. 2. 9 Spectres de relaxation et de retard .....	72
2. 3 Non linéarité en viscoélasticité .....	79
2. 3. 1 Différence des contraintes normales .....	79
2. 3. 2 Influence du cisaillement .....	81
2. 3. 3 Relaxation sous de grandes déformations .....	86
2. 4 Loi de mélange... ..	88
2. 5. Expression des fonctions viscoélastiques dans les modèles de Rouse, de Zimm et de reptation.....	91
2. 5. 1 Approche de Rouse .....	93
2. 5. 2 Approche de Zimm .....	101
2. 5. 3 Approche de P.G. de Gennes : modèle de Reptation .....	106

### CHAPITRE 3 : THERMODYNAMIQUE DES POLYMERES

3. 1 Généralités .....	113
3. 1. 1 Potentiels thermodynamiques .....	113
3. 1. 2 Potentiel Chimique .....	114
3. 1. 3 Classification thermodynamiques des transitions de phases.....	115
3. 2 Aspect statistique de l'entropie .....	116
3. 3 Condition d'équilibre, stabilité et instabilité .....	118
3. 4 Diagrammes de phases .....	120
3. 5 Nucléation et croissance .....	122
3. 6 Décomposition spinodale .....	123
3. 7 Théorie de Flory- Huggins.....	124
3. 8 Thermodynamique des mélanges sous l'effet d'un écoulement.....	127

### CHAPITRE 4 : APPLICATIONS : EFFET DU CISAILLEMENT SUR LA MISCIBILITE DES SOLUTIONS ET MELANGES DES POLYMERES

4. 1 Introduction .....	130
4. 2 Première application : Séparation de phases du mélange de polymères, PSAN / PMMA, sous l'effet d'un cisaillement .....	137
4. 3 Seconde application : étude de la miscibilité du mélange de polymères PS / PVME sous l'effet d'un cisaillement .....	142

### CHAPITRE 5 : COMPORTEMENT MECANIQUE DES POLYMERES EN TRACTION UNIAXIALE

5. 1 Comportement mécanique .....	155
5. 1. 1 Introduction .....	155
5. 1. 2 Comportements élastique et viscoélastique linéaire.....	157
5. 1. 3 Comportement plastique.....	158

5. 1. 3. 1 Approche thermodynamique.....	161
5. 1. 3. 2 Instabilité plastique, phénomène de striction.....	164
5. 2 Application : Etude thermomécanique de trois types de film plastique à base de polyéthylène basse densité utilisés dans les serres agricoles.....	165
5. 2. 1 Introduction .....	165
5. 2. 2 Dégradation et stabilisation des PEBD utilisés dans les serres agricoles.....	166
5. 2. 2. 1 Paramètres de dégradation du film plastique.....	166
5. 2. 2. 2 Mécanisme de dégradation.....	168
5. 2. 3 Caractéristiques des films en polyéthylène utilisés dans les serres...	169
5. 2. 4 Partie expérimentale.....	172
5. 2. 5 Propriétés mécaniques des trois différents types de PEBD.....	172

## PARTIE II

### CHAPITRE 6 : FLUCTUATIONS DE LA CONCENTRATION ET DECOMPOSITION SPINODALE DANS UN MELANGE DE POLYMERES A L'ETAT DE REPOS

6. 1 Généralités.....	180
6. 2 Thermodynamique de la Décomposition spinodale des mélanges au repos.....	182
6. 3 Suivi de la cinétique de séparation de phase.....	187
6. 4 Extension du modèle de Cahn-Hilliard.....	187

### CHAPITRE 7 : DECOMPOSITION SPINODALE DES MELANGES EN PRESENCE D'UN ECOULEMENT SIMPLE

7. 1 Mesures de la diffusion de lumière des polymères sous un écoulement de cisaillement.....	191
7. 2 Anisotropie et orientation du diagramme de diffusion.....	193
7.3 Modèles théoriques décrivant les fluctuations de la composition en présence d'un écoulement de cisaillement.....	195
7. 4 Discussions et perspectives.....	217

## Partie III

### CHAPITRE 8 : MATERIAUX COMPOSITES A BASE DE POLYMERES DE TYPE PDLC SOUS L'EFFET DE CHAMPS EXTERIEURS

8. 1 Généralités.....	219
8.2 Hydrodynamique des cristaux liquides nématiques.....	226
8. 2. 1 Ecoulement avec le directeur d'orientation fixé.....	227
8. 2. 2 Réorientation du directeur nématique avec l'écoulement.....	229
8. 3 Relaxation de la transmission optique.....	231
8. 4 Discussions et perspectives.....	236
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	<b>237</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	<b>239</b>

# **INTRODUCTION GENERALE**

## INTRODUCTION GENERALE

Beaucoup d'efforts ont été déployés, à ce jour, dans la science des matériaux en vue de l'amélioration de leurs propriétés mécaniques. Un nombre important d'alliages a vu le jour sous une compétition du meilleur rapport qualité / prix. A ces effets, depuis quelques décennies les matériaux à base de polymère ont pris une place importante dans les applications industrielles. Les recherches récentes sont surtout axées sur la modification de la structure des polymères, ce qui a permis aux composites, block copolymères, réseaux interpénétrants et aux mélanges de polymères d'être au premier plan de cette discipline.

L'amélioration des propriétés mécaniques des polymères a depuis longtemps suscité un intérêt tant sur le plan industriel que sous l'aspect fondamental. Une approche classique consiste à faire appel à des mélanges de polymères de caractéristiques mécaniques différentes en vue d'obtenir un matériau aux propriétés requises. Les mélanges de polymères sont une combinaison de deux ou plusieurs constituants qui peuvent former, à une échelle moléculaire, une phase homogène monophasique ou un mélange hétérogène biphasique. Ils constituent une alternative à la synthèse d'homopolymères pour l'élaboration de matériaux aux propriétés requises. Du fait de la simplicité du processus et du prix de production relativement faible la plupart des mélanges industriels sont préparés mécaniquement, dans des extrudeuses. Le problème majeur dans l'utilisation des mélanges de polymères concerne la corrélation entre la composition, le processus d'élaboration, la structure et les propriétés. Suivant la nature de leur phase, les mélanges peuvent être miscibles, immiscibles ou partiellement miscibles. Le comportement de la miscibilité est un aspect relatif qui dépend de l'échelle d'observation et du but recherché. En effet, en raison de leur grande taille, il y a une hiérarchisation des dimensions à l'intérieur des macromolécules ; chacune d'elles exhibe des mouvements sur des échelles de temps différentes. Les échelles de temps peuvent être réparties en trois classes selon la

dynamique moléculaire. L'échelle monomérique représente la rotation des liaisons autour du squelette du monomère et est de l'ordre de  $10^{-11}$  s. Les échelles segmentale et moléculaire sont d'un ordre plus grand et les variations configurationnelles se font sur des temps plus longs. Ces trois différentes échelles sont interdépendantes à l'intérieur d'une même chaîne.

Pour éviter toute confusion, les critères les plus largement utilisés pour décrire la miscibilité à l'échelle moléculaire sont la clarté optique et l'existence d'une température unique de transition vitreuse. On préconise que la transparence est indicative de la miscibilité quand les indices de réfraction sont suffisamment différents ( $>0.01$ ). Pour une miscibilité très raffinée, à une échelle segmentale, des méthodes telles que la résonance magnétique nucléaire (RMN), la diffusion de neutrons sous petits angles, de dénomination anglaise SANS, (Small Angle Neutron Scattering) ou la fluorescence, sont souvent employées.

La plupart des polymères de nature chimique différente sont incompatibles et présentent une forme biphasique. Le degré de dispersion des phases peut être amélioré par différents moyens comme le malaxage mécanique ou l'ajout de copolymères. La prédominance commerciale des mélanges au comportement biphasique est liée à la capacité d'améliorer l'aspect fragile et cassant des polymères vitreux. Améliorer les propriétés mécaniques des polymères au moyen de mélanges est une technique très connue. Dans la plupart des cas, il s'agit d'augmenter la résistance à la rupture tout en conservant de bons comportements au choc. Pour améliorer la résistance au choc on introduit dans les polymères vitreux des composants capables de dissiper de l'énergie. Ceci fragilise le matériau. Cet inconvénient est souvent contourné en ajoutant des copolymères qui assurent un lien entre les phases. A titre d'exemple, les polystyrènes chocs sont des polystyrènes modifiés par des copolymères de styrène butadiène, qui leur confèrent des caractéristiques mécaniques intéressantes, notamment une excellente résistance à l'impact. Les polymères cristallins, quant à eux, exhibent une meilleure résistance à la rupture que les polymères amorphes et leur addition améliorera leur résistance globale. De la même manière, le comportement mécanique des polymères semi cristallins dépend étroitement de la structure moléculaire et de la morphologie cristalline.

Le comportement monophasique assure une compatibilité mécanique du mélange. Lors de leur mise en œuvre, les polymères miscibles offrent de meilleurs avantages du point de vue caractéristiques de surface. Les polymères miscibles offrent également des moyens fiables pour une plastification permanente. Même s'il est possible de rendre compatibles les mélanges en ajoutant des copolymères, un agent stabilisant ou en les réticulant, les polymères compatibles offrent, quant à eux, une facilité de mise en œuvre appréciable. Il faut, cependant, noter que la miscibilité est limitée à une certaine gamme de températures révélée, à l'instar des zones de démixtion, par le diagramme de phases.

Les mélanges miscibles et immiscibles de polymères sont choisis suivant les avantages qu'ils offrent lors des applications pratiques recherchées. En terme d'amélioration des propriétés spécifiques des polymères, la miscibilité n'est pas un critère déterminant. C'est pourquoi il est nécessaire de connaître d'une manière très précise le diagramme de phases des mélanges de polymères à l'état stagnant, afin de prédire les distorsions et les changements induits par les effets des champs extérieurs tels que le cisaillement, la pression, les champs électriques, magnétiques ...etc.

La miscibilité thermodynamique d'un mélange de polymères est essentielle à connaître. Le critère de miscibilité est décrit par l'équation de l'énergie libre du mélange. La théorie la plus connue en thermodynamique des solutions et mélanges de polymères est la théorie de réseaux introduite par Flory-Huggins[1]. D'autres théories, comme les équations d'état de Eickinger et Flory [2], de Sanchez et Lacombe [3] et autres, tiennent compte des effets des propriétés des composants purs sur le paramètre d'interaction. Ces méthodes qui décrivent convenablement les systèmes LCST, (Lower Critical Solution Temperature) caractérisés par une température critique de démixtion inférieure et UCST (Upper Critical Solution temperature) à température critique de démixtion supérieure, ne sont pas très largement utilisées. Une approche intermédiaire pour décrire quantitativement le comportement de la phase consiste à considérer le paramètre d'interaction  $\chi(\phi, T)$  comme une fonction de la composition et de la température, cette fonction est obtenue par un ajustement des courbes théoriques de miscibilité à celles trouvées expérimentalement.

Les diagrammes de phases sont utilisés pour la description de la séparation de phase dans les solutions et mélanges de polymères. A cet effet, cinq types courants de diagrammes de phases ont été observés expérimentalement. Ils s'agit des diagrammes de types LCST, UCST, LCST et UCST combinés, de forme amphore et boucle fermée. Qian et al.[4] ont trouvé une forme hypothétique du paramètre d'interaction pour les cinq diagrammes de phases précédents. Le domaine de coexistence est limité par la courbe binodale et les limites de la métastabilité sont définies par la courbe spinodale.

Le formalisme développé par Cahn et Hilliard [5] pour décrire la décomposition spinodale dans le cas général consiste en une théorie sur l'équation de diffusion de la matière. Ce formalisme, initialement proposé pour les petites molécules et notamment les alliages métalliques, a été repris et appliqué aux polymères par De Gennes [6], Pincus[7] et plus tard par Binder [8, 9]. Depuis, plusieurs études aussi bien expérimentales que théoriques semblent parfaitement valider cette approche. Le suivi des cinétiques de démixtion par la diffusion de la lumière, en prenant comme base l'équation de diffusion de Cahn-Hilliard [5], permet la mesure de la température spinodale.

Comme souligné précédemment, l'influence d'un champ extérieur peut changer complètement la nature du diagramme de phase et par conséquent agir sur la qualité du produit final recherché. D'autre part, l'aptitude de changer délibérément le diagramme de phase d'un mélange de polymères sous l'effet d'un champ, est particulièrement intéressante dans le domaine industriel.

Dans cette étude, on s'intéresse à l'effet de l'écoulement de cisaillement sur la miscibilité des solutions et mélanges de polymères, au comportement mécanique des polymères solides sous l'effet d'une traction uniaxiale et aux propriétés hydrodynamiques et électro-optiques des matériaux composites de type PDLC (Polymer dispersed liquid cristal) sous l'effet d'un champ électrique et d'écoulement. Lors des processus de fabrication, les systèmes sont souvent soumis à des contraintes extérieures telles que le cisaillement et la pression du milieu. L'écoulement de cisaillement se produit dans les extrudeuses lors de la fabrication des plastiques, les viscosimètres, les transport ou du moindre mouvement au cours des manipulations des échantillons au laboratoire.

En plus du cisaillement, les polymères solides, sont souvent sollicités à la traction, la compression, la flexion et la torsion. D'autres matériaux comme par exemple les PDLC sont testés sous des champs divers (électrique, magnétique, de cisaillement...) afin d'être utilisés dans des applications spéciales.

Le présent travail comporte trois grandes parties. La première traite les lois de comportement rhéologique des matériaux viscoélastiques, et les méthodes caractéristiques de relaxation statique et dynamique. Nous porterons une attention particulière aux notions de viscosité, de module de relaxation, de fonction de relaxation, de complaisance et aux aspects non-newtoniens. L'aspect thermodynamique traitera le phénomène du non - équilibre des mélanges de polymères avec une description détaillée de l'énergie libre de Gibbs généralisée. Nous terminerons cette partie par deux applications. Dans la première, nous utiliserons le formalisme de l'énergie libre généralisée pour déterminer les diagrammes de phases des systèmes : polystyrène-poly (vinylméthyléther) (PS / PVME) et poly (styrène-co-acrylonitrile)-poly(méthylméthacrylate)(PSAN / PMMA) sous l'effet d'un écoulement simple. La deuxième application, qui a un aspect pratique, traite le comportement thermomécanique des polymères solides. A cet effet, le polyéthylène basse densité LDPE (low density polyethylene) sous forme de films minces a été examiné soumis à une traction simple pour mieux comprendre et améliorer les propriétés mécaniques de ce matériau et étudier son vieillissement,

La cinétique de séparation de phase avec des développements nouveaux sera largement expliquée dans la deuxième partie. Le formalisme de Cahn- Hilliard [5], modifié par Binder et Pistor [10], Lai et Fuller [11], Ji et Helfand [12] et autres, apportera dans cette partie une réponse aux déviations de la linéarité du modèle Cahn- Hilliard classique et donnera aux études expérimentales de diffusion une assise théorique.

La dernière partie sera consacrée à l'étude des propriétés rhéologiques et aux relaxations des matériaux composites de types PDLC. Le temps de relaxation de la lumière transmise pour un matériau PDLC, élaboré à partir d'un mélange de cyanoparaphényle (E7 Merck) et du monomère tripropylèneglycoldiacrylate

(TPGDA), en présence d'un champ électrique, a été examiné. Les films utilisés pour l'expérimentation électrooptique de la relaxation sont préparés par la méthode de séparation de phase induite par polymérisation de deux manières, sous ultraviolet (UV) et sous un faisceau d'électron (EB).

Nous terminerons notre travail par une conclusion générale et des perspectives.

**Chapitre 1**

**CONCEPTS FONDAMENTAUX DE LA CONTRAINTE ET  
DE LA DEFORMATION**

Le transport par écoulement des matériaux à base de polymères dans les processus industriels, leur rhéologie, leur comportement mécanique et leur dégradation sont autant d'éléments indispensables à l'étude du phénomène de déformation sous l'effet d'une contrainte. C'est pour cette raison que nous avons rappelé dans ce premier chapitre, les concepts de mécanique, de viscoélasticité et de thermodynamique. Ces rappels nous permettront de mieux cerner, dans ce qui suit, les effets des paramètres rhéologiques à l'instar de la viscosité, de la rigidité, de la complaisance et de la relaxation sur les matériaux polymères et la miscibilité de leurs mélanges.

## 1. CONCEPTS FONDAMENTAUX DE LA CONTRAINTE ET DE LA DEFORMATION

### 1.1 CONTRAINTES

Pour mieux comprendre les propriétés mécaniques des matériaux, il est utile de considérer l'origine microscopique de la contrainte. Les particules matérielles qui ont une réalité physique sont les molécules qui subissent les efforts extérieurs ou qui exercent des efforts sur les molécules voisines. On distingue deux types de forces (figure 1. 1a) : celles qui, exercées sur le matériau par un corps situé en dehors du domaine considéré, pénètrent à l'intérieur assez loin par rapport aux dimensions microscopiques, et celles qui ont une portée voisine des dimensions microscopiques. L'exemple le plus commun de la première catégorie sont les forces de pesanteur, d'inertie, de Coulomb, centrifuge, de Coriolis ..etc.. Nous pouvons écrire que la somme des forces extérieures agissant au temps  $t$  sur le volume  $dV$  autour du point  $\vec{r}$  est :

$$\vec{F}(\vec{r}, t) \rho dV \quad (1. 1)$$

$\vec{F}(\vec{r}, t)$  est la densité volumique locale.

Les forces d'origines moléculaires se distinguent des précédentes par le fait qu'elles décroissent très vite avec la distance intermoléculaires comme le montre le schémas représenté en figure 1. 1b. En l'absence de réaction chimique cette force change de signe, il y a répulsion lorsque les molécules sont très proches et attraction lorsqu'elles sont lointaines. Si deux molécules sont à l'intérieur du domaine considéré, les forces qu'elles exercent l'une sur l'autre s'annulent d'après le principe de l'action et de la réaction. Dans le cas où l'une est à l'intérieur du domaine considéré et l'autre à l'extérieur, on peut écrire que la somme des forces extérieures d'origine moléculaire qui agissent au temps  $t$  sur le fluide, à travers l'élément de surface  $dA$  de la frontière pris autour du point  $\vec{r}$  et dont l'orientation est caractérisée par la normale unitaire  $\vec{n}$  dirigée vers l'extérieur :

$$\vec{T}(\vec{n}, \vec{r}, t) dA \quad (1.2)$$

Le vecteur  $\vec{T}$  est appelé la contrainte locale ; il a la dimension d'une force par unité de surface. Il résulte de la définition de la contrainte qui change de signe lorsqu'on change le signe de la normale.

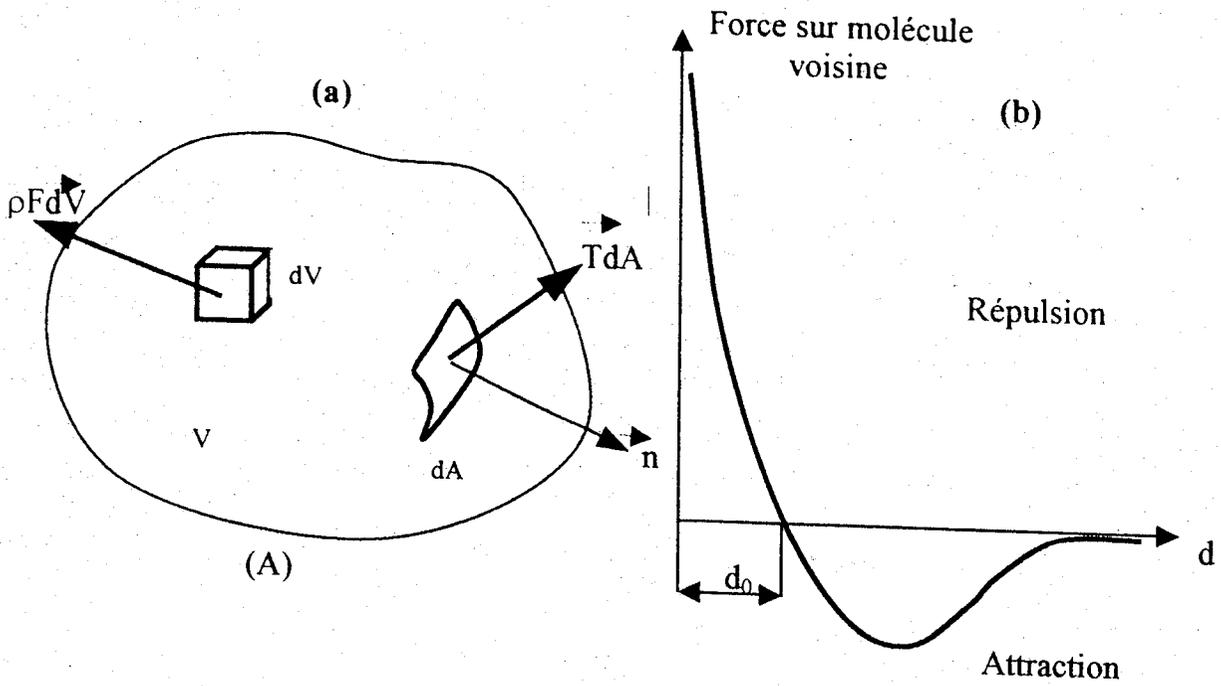
$$\vec{T}(-\vec{n}) = -\vec{T}(\vec{n}) \quad (1.3)$$

Si on considère un volume  $V$ , limité par la surface  $A$ , la somme des forces de volume qui s'exercent sur lui s'écrit :

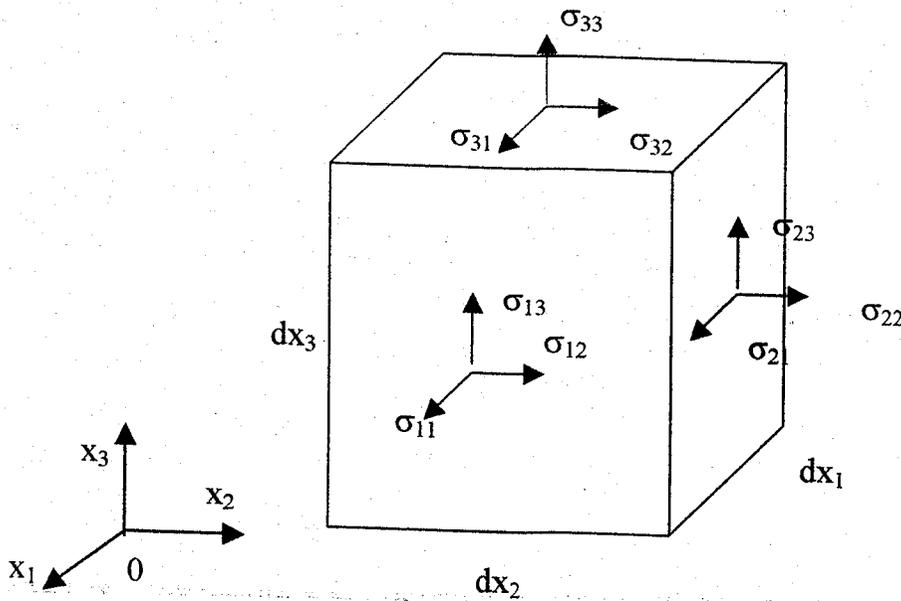
$$\int_V \rho \vec{F}(\vec{r}, t) dV \quad (1.4)$$

la somme des forces de surface qui s'exercent sur lui s'écrit :

$$\int_A \vec{T}(\vec{n}, \vec{r}, t) dA \quad (1.5)$$



**Figure. 1. 1.** (a) : représentation des forces de volume et de surface.  
 (b) : Interaction entre forces moléculaires en fonction de la distance entre molécules  $d$ . ( $d_0=3$  à  $4 \cdot 10^{-10}$  m pour les molécules simples).



**Figure. 1. 2.** Etat de contraintes appliquées à un élément de volume.

Pour connaître l'état de contrainte en un point donné, il faut connaître les vecteurs contraintes associés à toutes les facettes de l'élément choisi. Il existe une application linéaire entre le vecteur contrainte  $\vec{T}$  et la normale  $\vec{n}$

$$\vec{T} = \sigma \cdot \vec{n} \quad (1.6)$$

Dans une base orthonormée  $e_i$  ( $i=1,2,3$ ), cette application linéaire est représentée par une matrice d'éléments  $\sigma_{ij}$  ( $i,j=1, 2, 3$ ) d'où la relation matricielle

$$\begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{bmatrix} \quad (1.7)$$

soit en utilisant la notion indicielle et la convention de l'indice muet

$$T_i = \sigma_{ij} n_j \quad (1.8)$$

Les neuf éléments caractérisant les composantes des contraintes sur les faces à normale positive d'un parallélépipède sont représentés sur la figure 1 2 par un tenseur des contraintes du 2<sup>ème</sup> ordre

$$\underline{\underline{T}} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (1.9)$$

$\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$ , et  $\sigma_{33}$  sont les contraintes normales et  $\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{13}$ ,  $\sigma_{21}$ ,  $\sigma_{23}$ ,  $\sigma_{31}$  et  $\sigma_{32}$ , les contraintes tangentielles ou de cisaillement ou encore de scission. Dans cette notation

le premier indice désigne l'axe perpendiculaire à la facette considérée et le second indice l'axe sur lequel on projette le vecteur contrainte  $\vec{T}$ .

En écrivant l'équilibre d'un parallélépipède élémentaire et en utilisant l'équation du moment on peut aboutir à la réciprocité de cisaillement et déduire que le tenseur des contraintes est symétrique ( $\sigma_{12} = \sigma_{21}$ ,  $\sigma_{23} = \sigma_{32}$ ,  $\sigma_{13} = \sigma_{31}$ ) et qui peut donc être caractérisé uniquement par six composantes.

Dans un fluide au repos les contraintes tangentielles sont nulles et chacune des contraintes normales est égale et opposée à la pression hydrostatique  $p$  qui, de par sa nature compressive, est dirigée en sens contraire à la normale d'une surface imaginaire définie dans le fluide. Pour cette raison il est d'usage de décomposer le tenseur  $\sigma_{ij}$  en un tenseur isotrope et un tenseur anisotrope représentés respectivement par le premier et le deuxième terme du membre de droite de l'équation 1. 10. Un état de pression hydrostatique est par définition isotrope.

$$\sigma = \sigma \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{2\sigma_{11} - (\sigma_{22} + \sigma_{33})}{3} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \frac{2\sigma_{22} - (\sigma_{11} + \sigma_{33})}{3} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \frac{2\sigma_{33} - (\sigma_{11} + \sigma_{22})}{3} \end{pmatrix} \quad (1. 10)$$

où  $\sigma = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}}{3}$

Le tenseur isotrope, sphérique, est responsable des modifications de volume du matériau tandis que le tenseur anisotrope, déviateur, est responsable des déformations et représente les effets dus uniquement aux frottements internes ou à la viscosité.

### 1. 1. 1 Contraintes principales

Le tenseur des contraintes étant symétrique, on peut le diagonaliser et obtenir ainsi trois directions propres, orthogonales, associées à trois valeurs propres  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ , et  $\sigma_3$ , appelées contraintes principales.

Il est à noter qu'une condition nécessaire et suffisante pour qu'une direction soit principale pour  $\sigma$  est que la contrainte exercée sur la facette correspondante soit purement normale (pas de contrainte de cisaillement). Dans un repère principal, le tenseur des contraintes est donc diagonal.

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 \end{pmatrix} \quad (1.11)$$

Les contraintes principales s'obtiennent par la résolution de l'équation caractéristique

$$\text{Pr}(\lambda) = \det \begin{bmatrix} \sigma_{11} - \lambda & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} - \lambda & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} - \lambda \end{bmatrix} = -\lambda^3 + I_1 \lambda^2 - I_2 \lambda + I_3 \quad (1.12)$$

où  $I_1, I_2, I_3$  sont les invariants du tenseur, définis par :

$$\begin{aligned} I_1 &= \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 \\ I_2 &= \sigma_1 \sigma_2 + \sigma_2 \sigma_3 + \sigma_3 \sigma_1 \\ I_3 &= \sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 \end{aligned} \quad (1.13)$$

On peut pour chacune des variables déterminer la direction invariante correspondante, appelée direction principale.

### 1. 1. 2 Etats particuliers de contraintes

Divers cas particuliers correspondants à des états de contraintes remarquables sont considérés.

***Etat de tension ou de compression hydrostatique***

Le tenseur des contraintes correspondant est de la forme :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & \sigma \end{pmatrix} \quad (1.14)$$

$\sigma > 0$  pour une tension

$\sigma < 0$  pour une compression hydrostatique

***Etat de traction ou de compression uniaxiale***

Le tenseur des contraintes correspondant est de la forme :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.15)$$

$\sigma < 0$  pour une compression;  $\sigma > 0$  pour une traction

***Etat de cisaillement pur***

Le tenseur des contraintes se réduit à un état de contrainte (équation 1.16a) purement déviatoire. Les directions principales sont les bissectrices des axes  $e_1$  et  $e_2$ ,  $\sigma_{12}$  et  $-\sigma_{12}$ , les contraintes principales données en équation 1.16b :

$$\sigma = \begin{vmatrix} 0 & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{21} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (1.16a)$$

$$\sigma = \begin{vmatrix} \sigma_{12} & 0 & 0 \\ 0 & -\sigma_{12} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (1.16 b)$$

### *Cisaillement simple*

Il se déduit du cisaillement pur par une rotation de  $45^\circ$ .

$$\sigma = \begin{vmatrix} 0 & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{12} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (1.17)$$

Il est clair dans ce cas que si une seule contrainte était présente, le solide serait soumis à une rotation mais ne serait pas déformé.

## 1. 2 DÉFORMATIONS

### 1. 2. 1 Généralités

Considérons un milieu qui subit une déformation et soit  $O$  un point invariant auquel est attaché l'origine des coordonnées (figure 1 3). Un point  $P$  vient, après déformation, en un point voisin  $P'$  tel que  $PP' = I_1$ . Soit  $Q$  un point voisin de  $P$  qui,

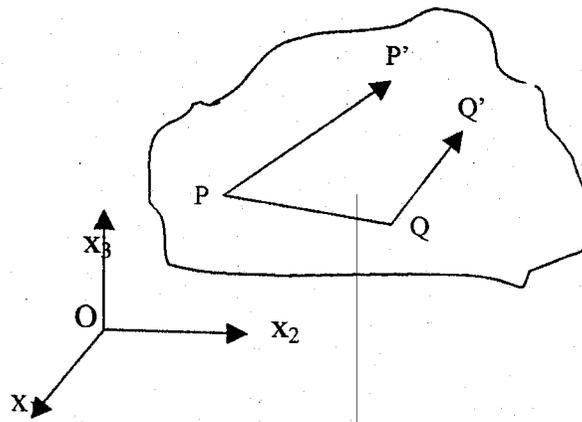


Figure. I 3. Déformation au voisinage d'un point.

après la déformation, vient en un point  $Q'$  tel que  $QQ' = l_2$ .  $l_1$  et  $l_2$  sont les vecteurs déplacements de P et Q respectivement.

Le déplacement relatif est donné par :

$$\mathfrak{I} = \lim_{PQ \rightarrow 0} \frac{l_2 - l_1}{PQ} \quad (1.18)$$

Le segment  $PQ$  a trois composantes dans le repère orthonormé  $e_i$  ( $i=1,2,3$ ). A chacune de ces composantes correspondent trois composantes du vecteur déplacement  $\mathfrak{I}$ . Ainsi le déplacement relatif est représenté par un tenseur à 9 composantes qu'on appelle tenseur du gradient de déplacement

$$\begin{aligned} & \left\| \begin{array}{ccc} \frac{\delta \mathfrak{I}_1}{\delta x_1} & \frac{\delta \mathfrak{I}_1}{\delta x_2} & \frac{\delta \mathfrak{I}_1}{\delta x_3} \\ \frac{\delta \mathfrak{I}_2}{\delta x_1} & \frac{\delta \mathfrak{I}_2}{\delta x_2} & \frac{\delta \mathfrak{I}_2}{\delta x_3} \\ \frac{\delta \mathfrak{I}_3}{\delta x_1} & \frac{\delta \mathfrak{I}_3}{\delta x_2} & \frac{\delta \mathfrak{I}_3}{\delta x_3} \end{array} \right\| \\ = \varepsilon & \left\| \begin{array}{ccc} \frac{\delta \mathfrak{I}_1}{\delta x_1} & \frac{\delta \mathfrak{I}_1}{\delta x_2} & \frac{\delta \mathfrak{I}_1}{\delta x_3} \\ \frac{\delta \mathfrak{I}_2}{\delta x_1} & \frac{\delta \mathfrak{I}_2}{\delta x_2} & \frac{\delta \mathfrak{I}_2}{\delta x_3} \\ \frac{\delta \mathfrak{I}_3}{\delta x_1} & \frac{\delta \mathfrak{I}_3}{\delta x_2} & \frac{\delta \mathfrak{I}_3}{\delta x_3} \end{array} \right\| \quad (1.19) \end{aligned}$$

Le tenseur  $\varepsilon$  peut être décomposé en un tenseur symétrique  $e_{ij}$ , appelé tenseur de déformation traduisant la déformation de l'élément, et un tenseur antisymétrique  $r_{ij}$ .

appelé tenseur de rotation traduisant une rotation en bloc de l'élément sans déformation, soit :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} + r_{ij}) \quad (1.20)$$

avec

$$e_{ij} = (\varepsilon_{ij} + \varepsilon_{ji})$$

$$r_{ij} = (\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ji})$$

Le tenseur de déformation peut être aussi décomposé en un tenseur isotrope  $\bar{e}\delta_{ij}$ , appelé tenseur de dilatation, et d'un tenseur déviateur  $\gamma_{ij}$ , appelé tenseur de cisaillement ; soit :

$$e_{ij} = \bar{e}\delta_{ij} + \gamma_{ij} \quad (1.21)$$

avec

$$\bar{e} = \frac{2}{3} \left( \frac{\partial \mathfrak{V}_1}{\partial x_1} + \frac{\partial \mathfrak{V}_2}{\partial x_2} + \frac{\partial \mathfrak{V}_3}{\partial x_3} \right) \quad \text{la dilatation moyenne}$$

$\delta_{ij}$  est un tenseur unité.

Dans le cas des matériaux solides, les vitesses de déplacements sont faibles et les contraintes sont en relation directe avec les déformations observées sur une courte durée, d'où la définition des tenseurs de gradient de déplacement et de déformation. Pour les liquides une telle définition n'est pas appropriée et on utilise plutôt la dénomination de tenseur de vitesse de déformation ou tout simplement tenseur des taux de déformation. Effectivement, à toute déformation donnée correspond une vitesse de déformation, comme par exemple, à la déformation  $(\partial \mathfrak{V}_1 / \partial x_2) dx_2$  correspond la vitesse de déformation  $u_1 = (\partial / \partial t) [(\partial \mathfrak{V}_1 / \partial x_2) dx_2]$ . On définit alors le tenseur des vitesses du gradient de déplacement

$$\varepsilon = \begin{vmatrix} \frac{\delta u_1}{\delta x_1} & \frac{\delta u_1}{\delta x_2} & \frac{\delta u_1}{\delta x_3} \\ \frac{\delta u_2}{\delta x_1} & \frac{\delta u_2}{\delta x_2} & \frac{\delta u_2}{\delta x_3} \\ \frac{\delta u_3}{\delta x_1} & \frac{\delta u_3}{\delta x_2} & \frac{\delta u_3}{\delta x_3} \end{vmatrix} \quad (1.22)$$

où

$$\varepsilon_{ij} = \frac{\partial}{\partial t} \varepsilon_{ij}$$

$u_1$ ,  $u_2$  et  $u_3$  sont les composantes de la vitesse de déformation. Il est intéressant de décomposer le tenseur de vitesses  $\varepsilon_{ij}$  en un tenseur symétrique  $e_{ij}$ , appelé tenseur des vitesses de déformation ou tenseur des taux de déformations ( $e_{ij} = \frac{\partial}{\partial t} e_{ij}$ ), responsable de la déformation de l'élément de fluide et d'un tenseur antisymétrique  $r_{ij}$ , appelé tenseur tourbillon ou vorticité ( $r_{ij} = \frac{\partial}{\partial t} r_{ij}$ ) traduisant une rotation en bloc de l'élément sans déformation soit :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} + r_{ij}) \quad (1.23)$$

où

$$e_{ij} = \begin{vmatrix} 2 \frac{\delta u_1}{\delta x_1} & \frac{\delta u_1}{\delta x_2} + \frac{\delta u_2}{\delta x_1} & \frac{\delta u_1}{\delta x_3} + \frac{\delta u_3}{\delta x_1} \\ \frac{\delta u_2}{\delta x_1} + \frac{\delta u_1}{\delta x_2} & 2 \frac{\delta u_2}{\delta x_2} & \frac{\delta u_2}{\delta x_3} + \frac{\delta u_3}{\delta x_2} \\ \frac{\delta u_3}{\delta x_1} + \frac{\delta u_1}{\delta x_3} & \frac{\delta u_3}{\delta x_2} + \frac{\delta u_2}{\delta x_3} & 2 \frac{\delta u_3}{\delta x_3} \end{vmatrix} \quad (1.24)$$

$$r_{ij} = \begin{vmatrix} 0 & \frac{\delta u_1}{\delta x_2} & \frac{\delta u_2}{\delta x_1} & \frac{\delta u_1}{\delta x_3} & \frac{\delta u_3}{\delta x_2} \\ \frac{\delta u_2}{\delta x_1} & \frac{\delta u_1}{\delta x_2} & 0 & \frac{\delta u_2}{\delta x_3} & \frac{\delta u_3}{\delta x_2} \\ \frac{\delta u_3}{\delta x_1} & \frac{\delta u_1}{\delta x_3} & \frac{\delta u_3}{\delta x_2} & \frac{\delta u_2}{\delta x_3} & 0 \end{vmatrix} \quad (1.25)$$

Le tenseur des taux de déformations peut être aussi décomposé en un tenseur isotrope  $e\delta_{ij}$  et un tenseur anisotrope (déviateur)  $\gamma_{ij}$ , appelé tenseur de la vitesse de cisaillement ou tout simplement taux de cisaillement.

$$e_{ij} = (e\delta_{ij} + \gamma_{ij}) \quad (1.26)$$

où

$$e = \frac{2}{3} \left( \frac{\delta u_1}{\delta x_1} + \frac{\delta u_2}{\delta x_2} + \frac{\delta u_3}{\delta x_3} \right) \quad (1.27)$$

Le tenseur isotrope traduit la dilatation et rend compte de la déformation volumique du matériau.

### 1.2.2 Exemple de déformations homogènes

#### *Glissement simple*

Dans le glissement simple (Figure 1.4a) la déformation est due à un cisaillement simple sous l'effet de contraintes tangentielles, il n'y a pas de modification de volume mais une rotation et une déformation. Le tenseur du gradient de déplacement est simplement :

$$\overset{=}{\gamma} = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (1.28)$$

avec  $\gamma = \frac{d\mathfrak{S}_1}{dx_2}$

Pour les faibles déformations le déplacement correspond à l'angle  $\gamma$ . Le tenseur des déformations est :

$$\overset{=}{e} = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (1.29)$$

Celui des rotations :

$$\overset{=}{r} = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (1.30)$$

La rotation moyenne est donnée par  $\frac{1}{2}r_y$  soit :  $\gamma/2$ .

### ***Cisaillement pur***

Dans cet état de déformation (Figure 1. 4b) il n'y a pas de rotation moyenne de l'élément, il y a gauchissement. Le tenseur symétrique de déformation est :

$$e = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\delta\epsilon_1}{\delta x_2} + \frac{\delta\epsilon_2}{\delta x_1} & 0 \\ \frac{\delta\epsilon_2}{\delta x_1} + \frac{\delta\epsilon_1}{\delta x_2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.31)$$

avec

$$\frac{\delta\epsilon_1}{\delta x_2} = -\frac{\delta\epsilon_2}{\delta x_1} \text{ et } \frac{\delta\epsilon_1}{\delta x_1} = \frac{\delta\epsilon_2}{\delta x_2} = 0$$

Cet état de déformation (Figure I. 4b) peut être considéré comme la somme de deux cisaillements simples.

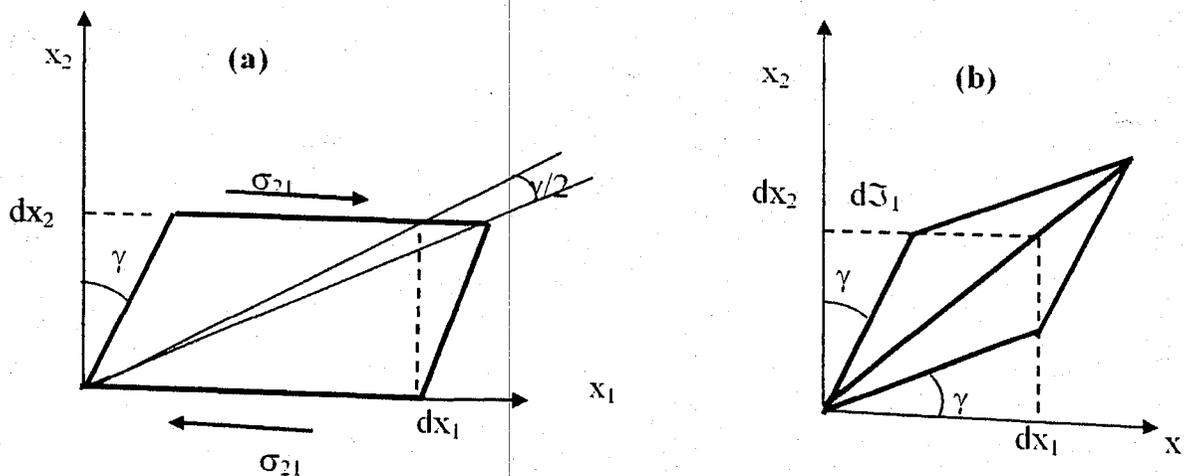


Figure. 1. 4. Déformation due à un cisaillement simple (a) et à un cisaillement pur (b).

### 1. 3 COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE

Nous donnons dans ce paragraphe un aperçu sur les lois générales utilisées dans le domaine de la science des polymères et qui présentent une dualité entre la contrainte et la déformation.

### 1. 3. 1 Comportement élastique

La relation entre la contrainte et la déformation, dans son cas le plus simple, pour un solide soumis à une traction ou à une compression simple, s'écrit sous la forme linéaire :

$$\sigma = E_0 \varepsilon \quad (1.32)$$

Dans ce cas le solide est appelé solide de Hook,  $E_0$  le module de Young et  $\varepsilon$ , la déformation, définie par :

$$\varepsilon = \int_{L_0}^{L_1} \frac{dl}{l} = \ln \frac{L_1}{L_0} \quad (1.33)$$

$L_0$  et  $L_1$  sont les longueurs du solide avant et à la fin de la sollicitation.

Dans le cas d'un cisaillement simple :

$$\sigma = G_0 \gamma \quad (1.34)$$

$G_0$  est le module de cisaillement (de Coulomb).  $\gamma$  est la déformation de cisaillement, assumée égale à l'angle  $\gamma$  (figure 1. 4a) pour des faibles déformations.

Dans le cas d'une compression isotrope ou volumique :

$$P = K_0 \Delta_v \quad (1.35)$$

$K_0$  est le module volumique,  $P$  la pression hydrostatique et  $\Delta_v = \frac{V - V_0}{V_0}$ , la variation relative en volume.

Le domaine de déformation est dit élastique dans les trois sollicitations citées précédemment.

La complaisance élastique s'exprime par :

- $D_0 = 1/E_0$  dans le cas de la traction ou compression  
 $J_0 = 1/G_0$  dans le cas du cisaillement simple  
 $B_0 = 1/K_0$  dans le cas de la compression isotrope,  $B_0$  est aussi appelée compressibilité

Le coefficient de Poisson qui est le rapport d'une contraction transversale à l'allongement unitaire est défini par :

$$\nu = \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{1}{V} \frac{dV}{d\varepsilon} \right] \quad (1.36)$$

$\nu = 0.5$  pour les matériaux incompressibles et  $\nu = 0.33$  pour les polymères.

Les relations d'isotropie entre le cisaillement simple, la traction simple et la compression volumique sont :

$$G_0 = \frac{E_0}{2(1+\nu)} ; \quad G_0 = \frac{3K_0(1-2\nu)}{2(1+\nu)} ; \quad G_0 = \frac{E_0}{3 - \frac{1}{3} \frac{E_0}{G_0}} \quad (1.37)$$

Les propriétés mécaniques des polymères sont contrôlées par les trois modules  $E_0$ ,  $G_0$ ,  $K_0$  et le coefficient de Poisson  $\nu$ .

En élasticité tridimensionnelle rapportée aux axes principaux, en admettant que chaque déformation est une fonction linéaire des contraintes principales, la loi linéaire de Hooke peut être généralisée. La loi généralisée de Hooke s'écrit :

$$\varepsilon_i = \frac{1}{E} \sigma_i - \frac{\nu}{E} (\sigma_j + \sigma_k) \quad (1.38)$$

### 1. 3. 2 Comportement visqueux

La loi de Newton définit le type de comportement visqueux le plus simple

$$\sigma_{ij} = \eta_0 \gamma_{ij} \quad (1. 39)$$

avec  $\gamma_{ij}$  le tenseur des vitesses de déformation ou des taux de cisaillement.

$\eta_0$  est la viscosité dynamique du fluide qu'on appellera, le long de notre étude viscosité limite en cisaillement nul ou tout simplement viscosité newtonienne. Pour les fluides newtoniens, tels que les fluides moléculaires (eau, essence, solvant ..etc.), la viscosité est indépendante du taux de cisaillement et les courbes montrent une proportionnalité entre la contrainte de cisaillement et le taux de cisaillement  $\eta_0$  comme le montre la figure 1. 5. L'équation 1. 39 décrit les déformations d'un fluide sans modification de volume.

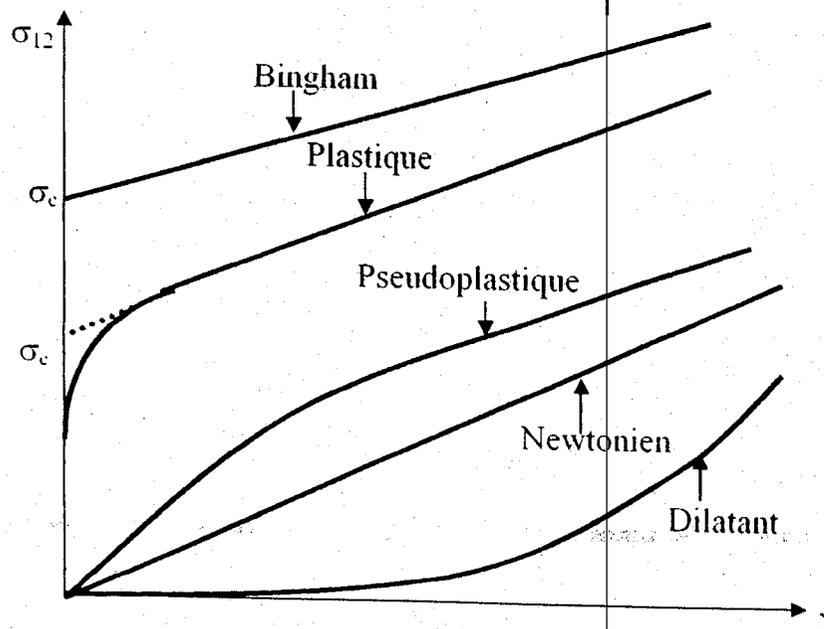


Figure. 1. 5. Divers types de comportement d'écoulement.

### 1. 3. 3 Courbes d'écoulement et de viscosité

La corrélation entre le taux de cisaillement  $\gamma$  et la contrainte tangentielle (ou de cisaillement)  $\sigma_{12}$ , définissant la capacité d'écoulement d'un fluide, est exprimée par un diagramme appelé courbe d'écoulement avec la contrainte en ordonnée et le taux de cisaillement en abscisse. C'est un choix normal puisque dans la plupart des viscosimètres on impose le gradient de vitesse qui est la variable indépendante et on mesure la contrainte qui en résulte.

Un autre diagramme très courant consiste à porter la viscosité en ordonnée et le gradient de vitesse en abscisse. Ce diagramme est appelé courbe de viscosité.

### 1. 3. 4 Comportement visqueux non-newtonien, indépendant du temps

Dans la plupart des applications pratiques, les liquides sont considérés comme incompressibles. Néanmoins les déformations volumiques ont lieu par exemple dans les extrudeuses où on introduit le concept de viscosité élongationnelle.

Lors de l'augmentation du taux de cisaillement, les particules en forme de bâtonnets, en suspension dans le liquide, s'orientent dans la direction de l'écoulement et les molécules en chaînes, dans un milieu fondu ou dans une solution, se démêlent, s'étirent et s'orientent dans la direction du champ d'entraînement. Les alignements des molécules permettent un meilleur glissement des molécules provoquant ainsi une réduction de la viscosité.

#### *Fluides à contrainte seuil d'écoulement*

Ces fluides sont caractérisés, en général, par des courbes d'écoulement du type Bingham et plastique comme le montre la figure 1. 5 où  $\sigma_c$  représente le seuil minimal des contraintes à appliquer au fluide pour que celui ci commence à s'écouler. Dans ce cas la viscosité  $\eta_a$ , dite apparente, est donnée pour les écoulements du type Bingham [13] par :

Pour la plupart des substances liquides, l'effet pseudoplastique est réversible. Les liquides reprennent leur viscosité quand l'effet de cisaillement s'arrête; par exemple les molécules en forme de chaînes reviennent à leur état naturel d'orientation hétérogène, les gouttelettes déformées retrouvent leurs formes sphériques.

Aux très bas taux de cisaillement les liquides pseudoplastiques ont un comportement similaire aux fluides newtoniens. Plus le gradient devient intense, plus l'orientation des particules devient importante devant le mouvement brownien; la viscosité chute alors d'une façon spectaculaire jusqu'à un niveau où une augmentation supplémentaire du gradient ne peut plus provoquer une élévation de la fluidification, l'orientation optimale étant atteinte. La dépendance d'un liquide pseudoplastique au gradient de vitesse est illustrée en figure 1. 6. La pente de la partie linéaire pour les cisaillements faibles correspond à la viscosité newtonienne limite  $\eta_0$ . Aux vitesses de cisaillements élevées la courbe présente une inflexion puis devient linéaire, ce qui permet de définir une viscosité newtonienne limite  $\eta_\infty$  pour  $\dot{\gamma}$  tendant vers l'infini. Pour décrire ce comportement plusieurs modèles [16, 17, 18, 19] ont été proposés sous la forme :

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = f(\dot{\gamma}, \sigma) \quad (1.43)$$

Ce formalisme rend compte d'un comportement initial et final newtonien d'un écoulement type d'un polymère fondu. A titre d'exemple on peut citer le modèle de Carreau [19]

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = (1 + \lambda \dot{\gamma}^2)^{\frac{n-1}{2}} \quad (1.44)$$

avec  $\eta_0 > \eta_\infty$

D'autres lois [20, 21, 22] ont été aménagées pour rendre compte d'un comportement newtonien aux faibles vitesses de cisaillement avec uniquement une viscosité limite  $\eta_0$ . Le modèle de Sisko [22], par exemple, est donné par

$$\sigma = \eta_0 \dot{\gamma} + k \dot{\gamma}^n \quad (1.45)$$

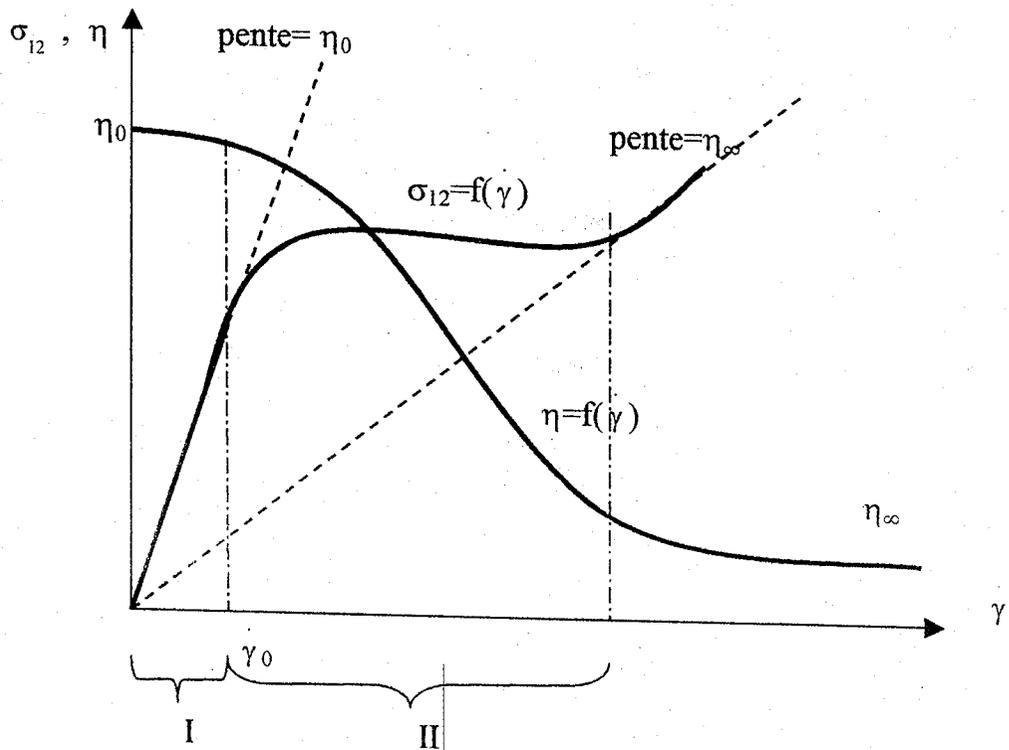


Figure. 1. 6. Ecoulement type polymère : I-zone plateau ; II- zone pseudoplastique.

### *Fluides dilatants ou rhéoépaississants*

Ils ont une viscosité qui augmente quand le taux de cisaillement augmente et sont régis par la même loi d'Oswald-De-Waele (équation 1. 42) avec un indice d'écoulement  $n < 1$ . Cette propriété se remarque dans le cas des suspensions aqueuses d'amidon. On parle alors de dilatance qui est l'augmentation de volume consécutive à la déformation. La résistance à l'écoulement peut devenir si forte que le produit se déchire. Ce comportement à l'écoulement, heureusement rare dans les liquides, complique fortement les conditions de production.

### *Autres modèles mathématiques*

Beaucoup de modèles sont utilisés pour caractériser les écoulements du type polymère. A titre d'illustration nous vous proposons quelques uns.

Pour les fluides rhéofluidifiants, le modèle de Steiger Ory [23] est couramment utilisé

$$\sigma = a_1 \gamma + a_2 \gamma^{1.3} \quad (1.46)$$

$a_1$  et  $a_2$  sont des caractéristiques du matériau.

La loi de Spriggs [21], quant à elle, donne

$$\eta = \eta_0 \left( \frac{\gamma}{\gamma_0} \right)^n \quad \text{si } \gamma \geq \gamma_0 \quad (1.47)$$
$$\eta = \eta_0 \quad \text{si } \gamma \leq \gamma_0$$

Casson [24] a proposé un modèle très utilisé dans les plastiques à seuil d'écoulement comme les chocolats et les peintures à base de dispersion de polymères.

$$\left( \sqrt{\sigma} - \sqrt{\sigma_c} \right)^2 = \eta_c \gamma \quad (1.48)$$

$\eta_c$  et  $\sigma_c$  sont respectivement la viscosité de Casson et la contrainte de seuil de Casson. D'autres modèles spécifiques seront présentés ultérieurement.

### 1. 3. 5 Comportement non-newtoniens, dépendants du temps

Si la modification de la structure interne d'une substance est très rapide, le temps n'intervient pas d'une façon apparente dans les équations de l'écoulement ; par contre, si elles sont suffisamment lentes la viscosité apparente dépendra du temps et devient une fonction décroissante de la durée de l'écoulement. Lorsqu'il y a désorganisation de la structure par cisaillement, le liquide est dit thixotrope, s'il y a organisation de la structure par cisaillement le liquide est rhéopexe. On se limitera ici

à l'étude de quelques aspects sur la thixotropie qui constitue un phénomène rhéologique de grande importance industrielle.

Si un liquide thixotrope est soumis à un cisaillement après une période de repos, sa structure se désorganise et sa viscosité apparente décroît avec le temps.

La courbe d'écoulement (figure 1. 7a) avec un taux de cisaillement croissant (courbe montante) ne se superpose pas avec la courbe d'écoulement obtenue avec un taux de cisaillement dégressif (courbe descendante); des cycles d'hystérèse sont ainsi obtenus. La courbe de retour passera au dessous de la courbe aller. La surface de l'hystérésis définit l'étendue de la propriété thixotrope de la substance et représente l'énergie nécessaire pour détruire la structure thixotrope.

Si après un long repos, un taux de cisaillement est appliqué à un échantillon thixotrope et maintenu constant (figure 1. 7b), la viscosité chute brusquement et le liquide retrouve son état initial. La transformation gel  $\rightleftharpoons$  sol, est un exemple de thixotropie.

La thixotropie est une caractéristique très importante des peintures, produits alimentaires, cosmétique ...etc. C'est une propriété souvent recherchée par exemple pour les peintures dont la viscosité doit être assez élevée pour éviter une sédimentation au stockage mais doit être assez faible pour permettre un étalement facile, et enfin devenir élevée pour éviter les coulures.

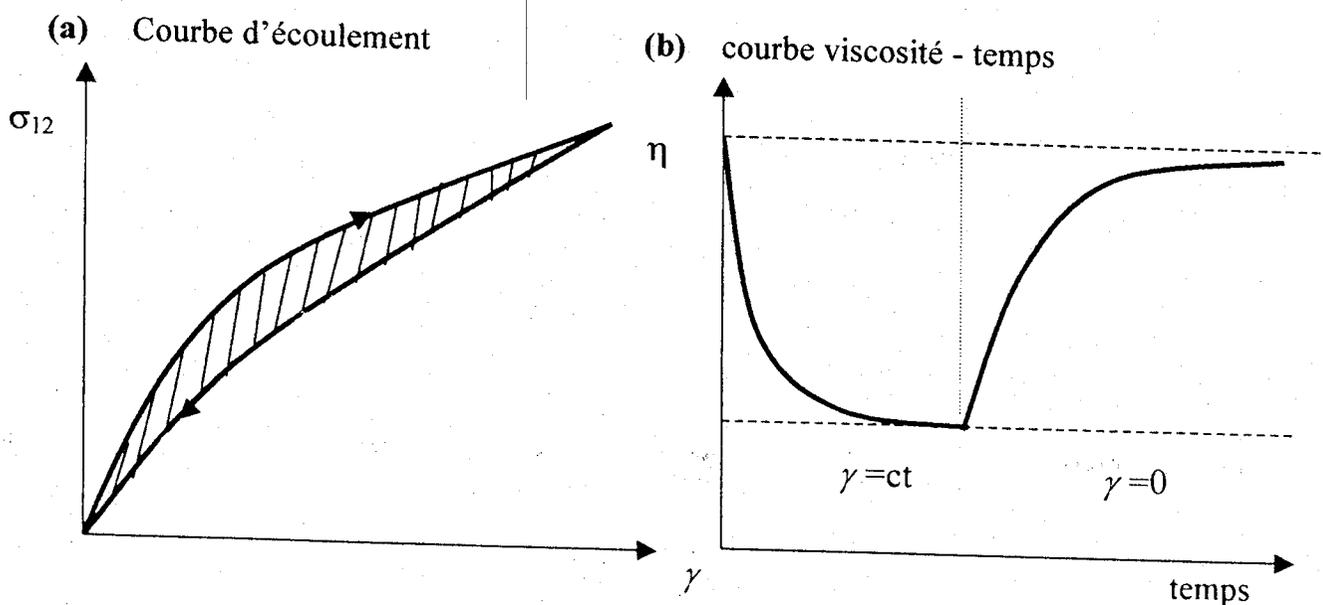


Figure. 1. 7. Diagrammes décrivant le caractère thixotrope.

## 1. 4 HYDRODYNAMIQUE DES FLUIDES INCOMPRESSIBLES

Les fluides incompressibles sont caractérisés par une masse volumique constante

$$\rho(r,t)=\text{const} \quad (1. 49)$$

avec une équation de continuité de la forme :

$$\nabla \cdot (\rho v) = -\frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (1. 50)$$

La vitesse  $v(r, t)$  est dépendante de l'espace  $r$  et du temps  $t$ , sa dérivée totale qu'on appelle souvent dérivée particulaire, s'écrit :

$$\frac{dv}{dt} = \frac{\partial v}{\partial t} + (\nabla \cdot v)v \quad (1. 51)$$

Le premier terme du second membre est la dérivée locale et le second, appelé dérivée convective, traduit le changement convectif résultant des particules de fluide.

A partir de la loi de Newton on peut retrouver l'expression suivante :

$$\rho \left[ \frac{\partial v}{\partial t} + (\nabla \cdot v)v \right] = -\nabla p + f_{vis} + f_{ext} \quad (1. 52)$$

Les forces représentées dans le membre de droite de l'équation 1. 52 sont les forces de pression, visqueuses et dérivant d'un champ extérieur tel que électrique, magnétique, gravitationnel etc.. La force visqueuse est causée par le gradient de la contrainte comme, pour une composante  $i$  par exemple:

$$f_{vis}^i = \frac{\partial}{\partial x_j} \sigma_{ij} \quad (1. 53)$$

Dans le cas d'un fluide de Newton, la force visqueuse est tout simplement  $\eta \nabla^2 v$  et l'équation 1. 52 est usuellement appelée équation de Navier Stokes .

## **Chapitre 2**

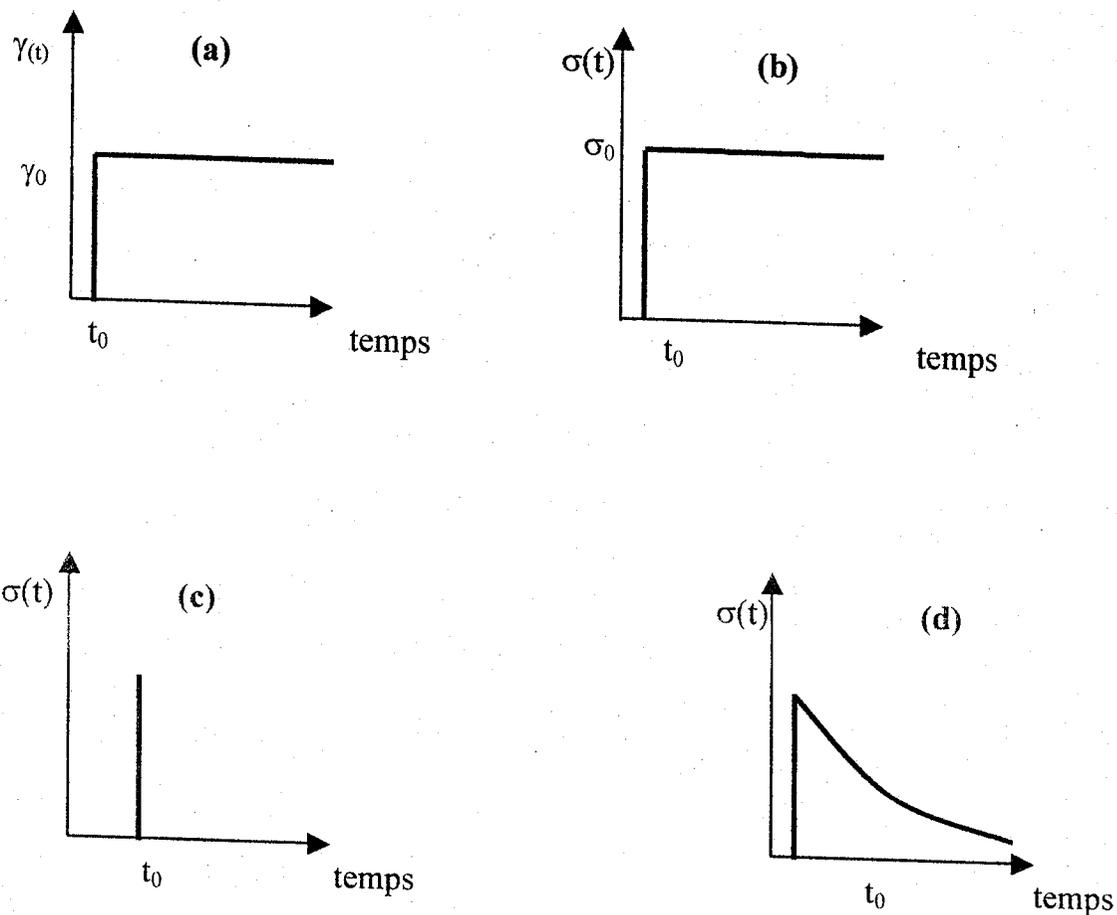
# **VISCOELASTICITE DES POLYMERES**

## 2. VISCOELASTICITE DES POLYMERES

### 2.1 INTRODUCTION

La viscoélasticité est la science qui étudie à la fois les aspects visqueux et élastique des matériaux. Ce caractère peut être représenté par deux énergies tout à fait opposées ; la première correspond à une dissipation due à la viscosité tandis que la seconde représente l'énergie élastique emmagasinée pendant la sollicitation. Si on soumet un corps à une déformation instantanée  $\gamma_0$  (figure 2. 1) et si on mesure la contrainte en fonction du temps pour différents milieux, on remarque que :

- pour un solide élastique, la réponse à cette déformation est une contrainte échelon  $\sigma_0$  (figure II 1b), ce qui est décrit par la loi de Hooke (équations 1. 32)
- pour un fluide visqueux, la réponse est une impulsion de Dirac (figure 2. 1c). Ce comportement est relaté par la loi de Newton (équation 1. 39)
- pour un corps viscoélastique, on remarque que la contrainte qui doit être appliquée pour maintenir la déformation constante diminue au cours du temps (figure 2. 1d). Parmi les substances qui suivent ce comportement, on peut citer les polymères, les solutions et mélanges de polymères ainsi qu'un grand nombre de métaux lorsqu'ils sont soumis à des températures proches de leur point de fusion.



**Figure. 2. 1.** Réponse de la contrainte à une déformation échelon (a) dans le cas d'un corps élastique (b), un liquide visqueux (c) et un corps viscoélastique (d).

## 2. 2 VISCOELASTICITE LINEAIRE EN CISAILEMENT SIMPLE

### 2. 2. 1 Essais expérimentaux

En viscoélasticité, la relaxation des contraintes, le fluage, le recouvrement élastique, la relaxation après interruption brusque d'un écoulement en état stationnaire et les essais périodiques constituent les méthodes expérimentales les plus courantes. Le dernier cas sera exposé au paragraphe 2. 3.

### **Relaxation des contraintes**

Par définition, la relaxation d'une contrainte consiste à imposer au matériau une déformation constante et à mesurer la contrainte en fonction du temps. Pour ce type d'essai, on définit le module de relaxation

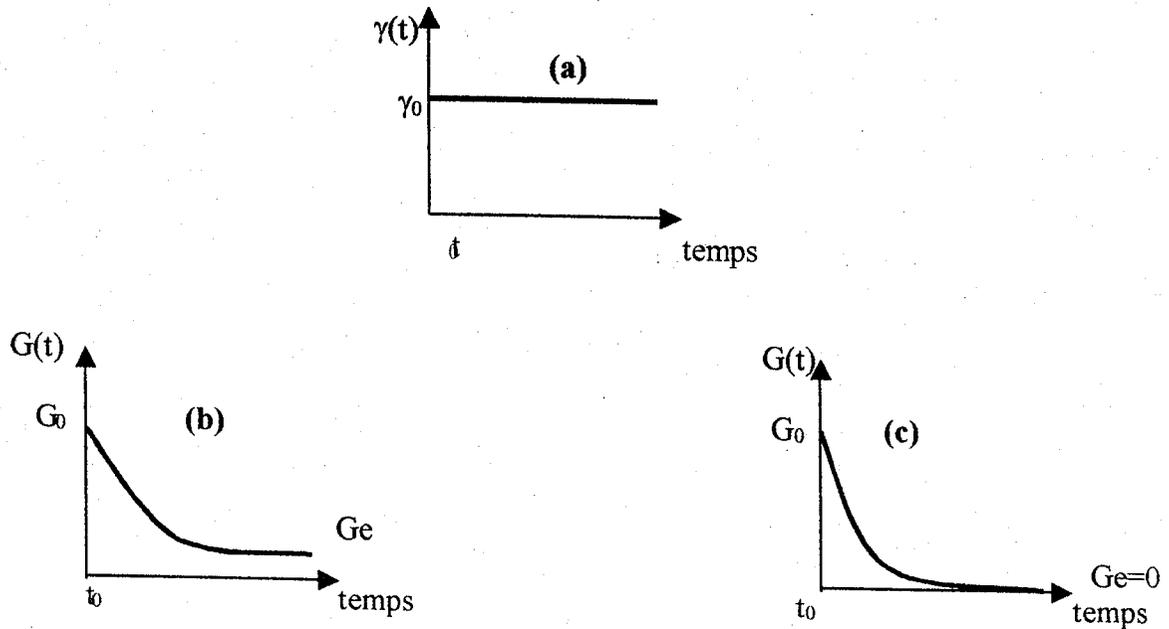
$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma_0} \quad (2.1)$$

A partir d'une valeur constante  $G$ , représentant l'élasticité du matériau,  $G(t)$  décroît avec le temps et tend vers une valeur limite constante  $G_\infty$  quand  $t \rightarrow \infty$ . Deux cas distincts sont rencontrés (figure 2. 2): quand  $G(\infty)$  est égale à une constante positive,  $G_e$ , appelée module à l'état d'équilibre, le matériau correspond à un solide viscoélastique et quand  $G_\infty = G_e = 0$ , le matériau se comporte comme un liquide viscoélastique.

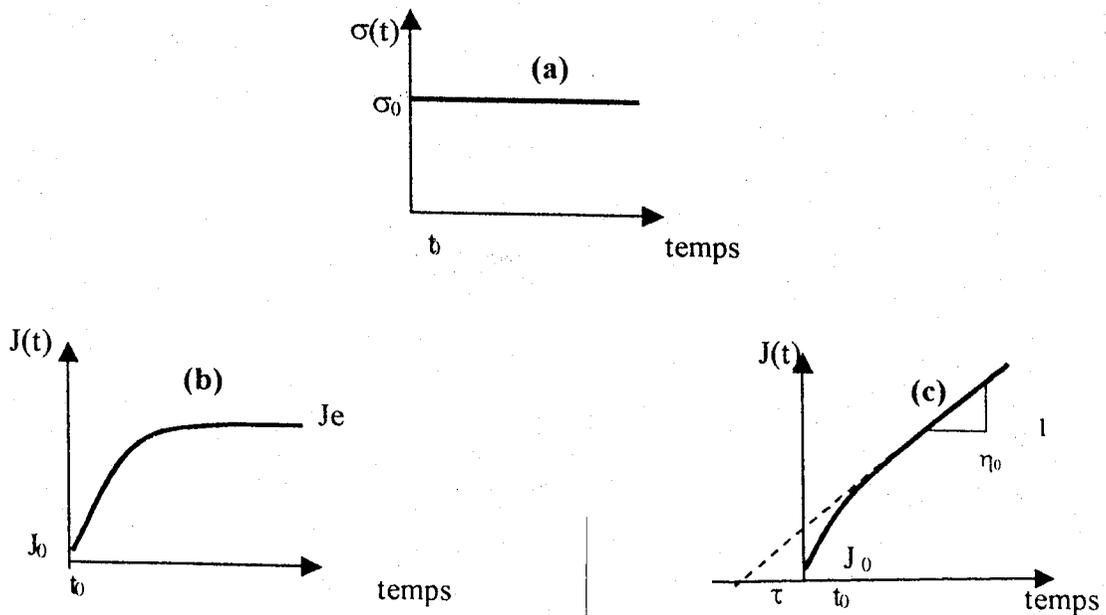
### **Fluage**

Le test consiste à soumettre un matériau à une contrainte constante et mesurer la déformation qui en résulte en fonction du temps. Le phénomène d'accroissement des déformations est appelé fluage. La caractéristique de ce mode d'essai est la complaisance  $J(t)$ , définie par :

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma_0} \quad (2.2)$$



**Figure. 2. 2.** Expérience de relaxation de la contrainte pour une déformation constante (a), dans le cas d'un corps solide viscoélastique (b) et d'un liquide viscoélastique (c). Le module de relaxation est régi par la loi :  $G(t) = \sigma(t) / \gamma_0$



**Figure. 2. 3.** Expérience de fluage pour une déformation constante (a), dans le cas d'un corps solide viscoélastique (b) et un liquide viscoélastique (c). La complaisance de fluage est régie par :  $J(t) = \gamma(t) / \sigma_0$ .

Immédiatement après l'application de la sollicitation (figure 2. 3), on observe un accroissement de la déformation  $\gamma(t)$  avec le temps. Pour les solides viscoélastiques,  $\gamma(t)$  tend vers une limite finie  $\gamma_e$  correspondant à la complaisance d'équilibre  $J_e$  tandis que pour un milieu liquide une linéarité est observée et le taux de déformation  $\dot{\gamma}(t)$  tend vers une valeur limite constante correspondant à un écoulement newtonien. Dans le cas limite, pour un matériau élastique la complaisance est l'inverse du module de relaxation  $J=1/G$ . En général, pour un matériau viscoélastique,  $G(t)$  et  $J(t)$  sont deux fonctions distinctes du temps.

### Recouvrance

La relaxation et le fluage sont des expérimentations simples, elles ne révèlent donc pas tous les effets caractéristiques du comportement viscoélastique. Le test de recouvrance, où la charge est donnée sous la forme de créneau, apporte des informations complémentaires aux analyses précédentes. La charge en forme de créneau est :

$$\sigma(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ \sigma_0 & 0 \leq t \leq t_1 \\ 0 & t_1 > t \end{cases} \quad (2.3)$$

La fonction contrainte  $\sigma(t)$  et la déformation  $\gamma(t)$  correspondantes à l'équation II 3 sont représentées sur la figure (2. 4b) pour les solides et sur la figure II 4c pour les liquides viscoélastiques. Dans le premier cas, la contrainte est appliquée pendant un temps suffisamment long pour atteindre l'état d'équilibre avec  $\gamma(\infty) = \sigma_0 J_e$ . La déformation de recouvrance est alors définie par :

$$\gamma_r = \sigma_0 [J_e - J(t - t_1)] \quad (2.4)$$

Dans le cas des chaînes de polymères linéaires qui ne sont pas liées les unes aux autres, la complaisance à l'état d'équilibre par analogie aux solides viscoélastiques, n'a pas de sens. En plus de la viscosité newtonienne  $\eta_0$  qui gouverne l'écoulement à état stationnaire, on introduit une autre fonction viscoélastique  $Je^0$ , appelée complaisance à l'état stationnaire et qui est une mesure de la déformation élastique durant l'écoulement newtonien. Si après un temps suffisamment long, lorsque l'état stationnaire est atteint, on interrompt brusquement la contrainte, la déformation élastique  $Je^0 \sigma_0$  est alors récupérée, la contribution visqueuse  $\sigma_0 t_1 / \eta_0$  est par contre dissipée. La déformation de recouvrement se présente comme suit :

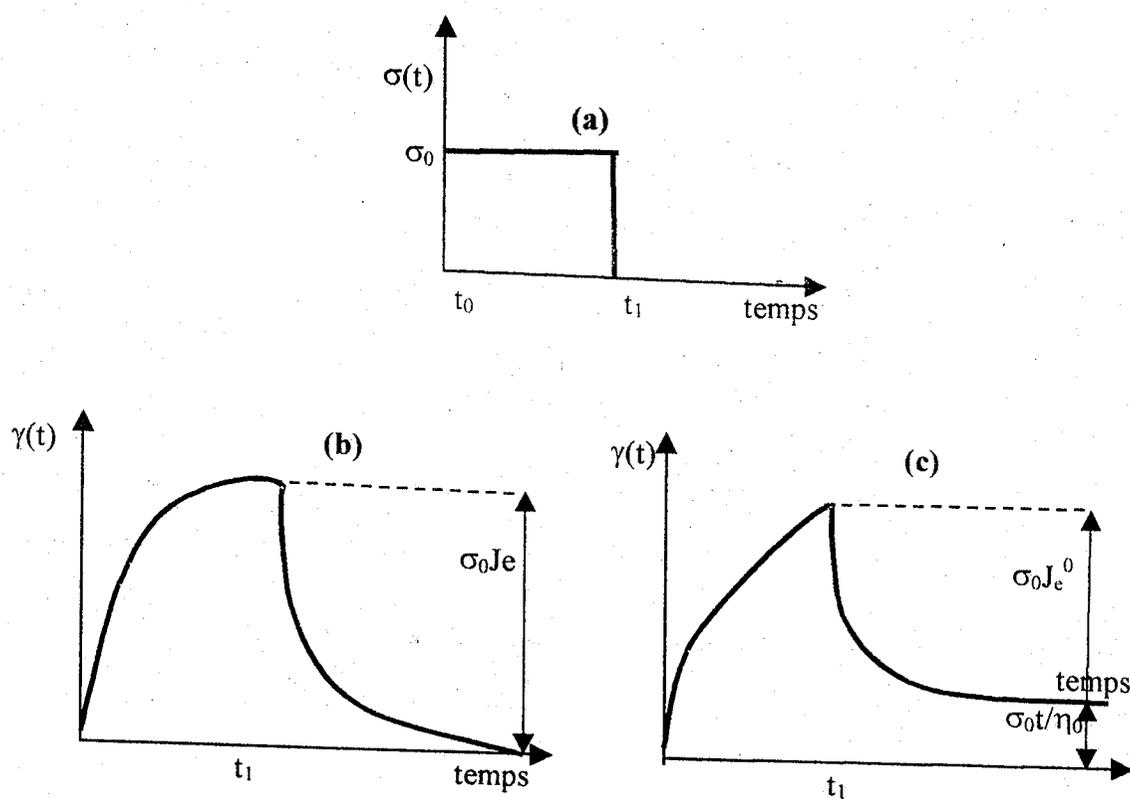
$$\gamma_r(t) = \sigma_0 [Je^0 + \tau / \eta_0 - J(t - t_1)] \quad (2.5)$$

Les fonctions  $Je^0$  et  $\eta_0$  sont facilement déterminées de l'expérimentation de recouvrement. Dans le cas des fluides viscoélastiques ;  $t_1$  est le temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire newtonien.

### ***Relaxation après interruption brusque d'un écoulement en état stationnaire***

Dans cette expérimentation l'écoulement d'un liquide viscoélastique, après un temps assez long pour permettre l'établissement d'un état stationnaire, est brusquement stoppé. La contrainte durant l'écoulement stationnaire est  $\sigma = \eta_0 \dot{\gamma}$ , où la viscosité limite  $\eta_0$  correspond à un comportement newtonien. La contrainte décroît avec le temps d'après la relation :

$$\sigma(t) = \gamma \int_t^{\infty} G(t) dt \quad (2.6)$$



**Figure. 2. 4.** Expérience de recouvrance pour une contrainte constante (a), dans le cas d'un corps solide viscoélastique (b) et un liquide viscoélastique (c).

### 2. 2. 2 Principe de superposition de Boltzmann

La viscoélasticité linéaire obéit au principe de superposition de Boltzmann, qui considère que l'état de la matière est, à un instant donné, gouverné par un ensemble d'évènements qu'a connu le matériau précédemment, et que chacune des contraintes contribue indépendamment à l'état du matériau.

Si une éprouvette est soumise au temps  $t=0$  à un accroissement de contrainte  $\Delta\sigma_0$ , la réponse à la déformation est donnée par (équation 2. 2) :

$$\gamma(t)=\Delta\sigma_0 J(t) \quad (2. 2)$$

De la même manière, si indépendamment de  $\Delta\sigma_0$ ,  $\Delta\sigma_1$  est appliquée à un instant  $t_1$  on aura :

$$\gamma(t)=\Delta\sigma_1 J(t-t_1) \quad (2. 7)$$

Considérons maintenant l'application des deux accroissement de contraintes  $\Delta\sigma_0$  et  $\Delta\sigma_1$  à l'instant  $t = 0$  et  $t_1$ . Le principe de superposition de Boltzmann consiste, comme le montre la figure 2.5, à ajouter les déformations relatives aux contraintes indépendantes

$$\gamma(t)=\Delta\sigma_0 J(t)+\Delta\sigma_1 J(t-t_1) \quad (2. 8)$$

Pour une expérimentation plus générale qui consiste à appliquer respectivement plusieurs accroissements de contraintes  $\Delta\sigma_0, \Delta\sigma_1, \Delta\sigma_2, \Delta\sigma_i$  à des temps  $t_0, t_1, \dots, t_i$ , la déformation globale sera :

$$\gamma(t)=\sum_{i=0}^n \Delta\sigma_i J(t-t_i) \quad (2. 9)$$

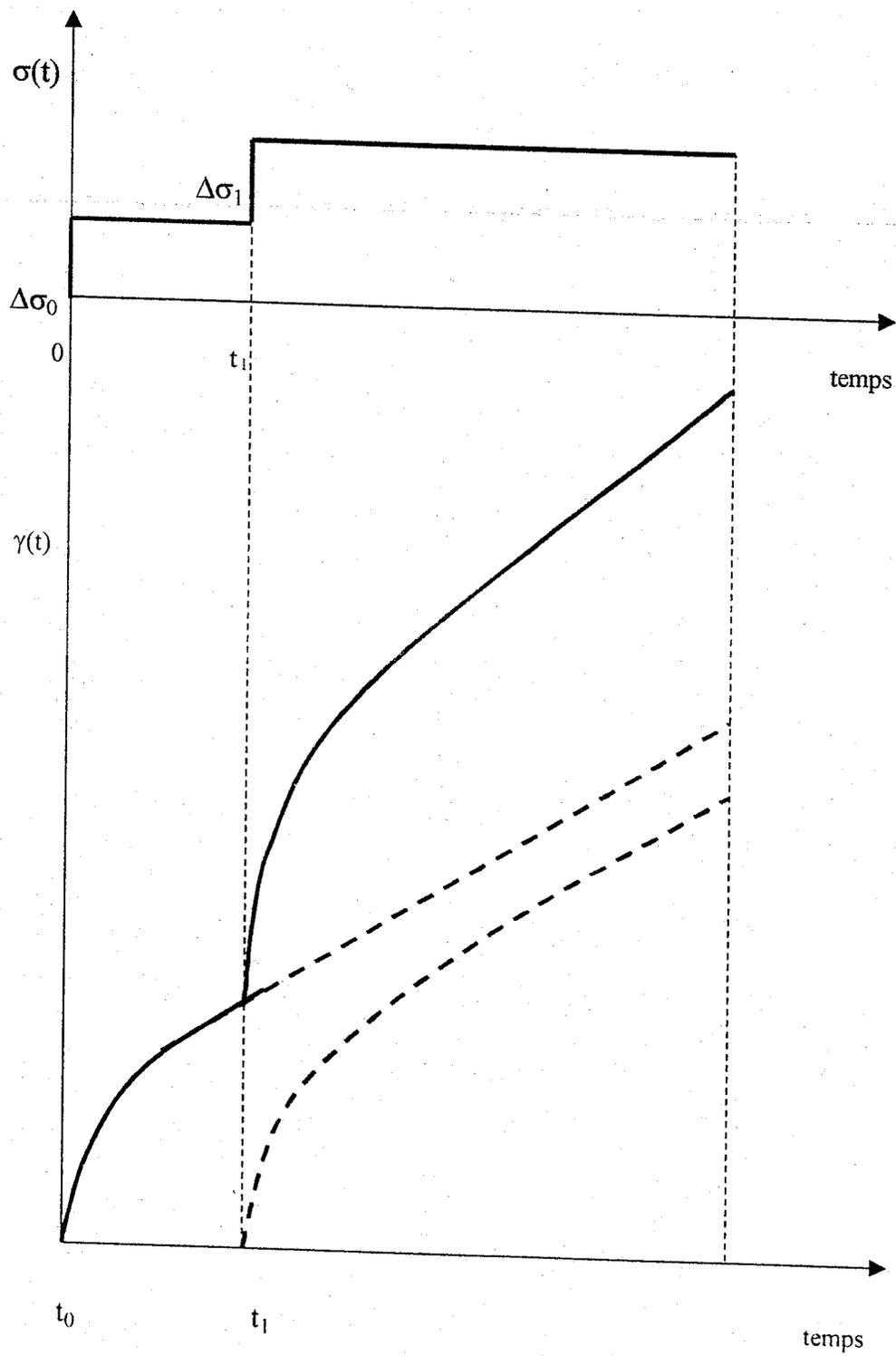


Figure. 2. 5. Principe de superposition de Boltzmann.

Il en est de même pour une expérimentation de relaxation des contraintes, avec une application de plusieurs accroissement de déformation  $\Delta\gamma_0, \Delta\gamma_1, \Delta\gamma_2 \dots \Delta\gamma_i$ , la contrainte globale sera :

$$\sigma(t) = \sum_{i=0}^n \Delta\gamma_i J(t-t_i) \quad (2.10)$$

### 2. 2. 3 Equations constitutives

Si l'application des contraintes et des déformations est faite d'une manière continue, les sommations des équations 2. 9 et 2. 10 sont remplacées par des équations intégrales

$$\gamma(t) = \int_{-\infty}^t \frac{\partial \sigma(t')}{\partial t'} J(t-t') dt' \quad (2.11)$$

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t \frac{\partial \gamma(t')}{\partial t'} G(t-t') dt' \quad (2.12)$$

Les équations 2. 11 et 2. 12 sont appelées équations constitutives de la déformation et de la contrainte. Elles peuvent être réécrites sous une autre forme par une simple intégration par partie et en posant  $t-t'=a$ .

$$\gamma(t) = J(0)\sigma(t) + \int_0^{\infty} \sigma(t-a) \frac{J(a)}{\delta a} da \quad (2.13)$$

$$\sigma(t) = G(0)\gamma(t) + \int_0^{\infty} \gamma(t-a) \frac{\delta G(a)}{\delta a} da \quad (2.14)$$

$J(0)$  et  $G(0)$  représentent la complaisance et le module de cisaillement à l'état vitreux. Il est intéressant de voir que pour une valeur échelon de la contrainte la déformation se dote d'une histoire  $J(t)$ . Par ailleurs, en tenant compte aussi que  $J(t)$  et  $G(t)$  sont respectivement des fonctions expérimentalement croissantes et décroissantes avec le temps, l'inégalité suivante est bien respectée :

$$1 = \int_{-\infty}^t G(t-t') dJ(t') \geq G(t) \int_{-\infty}^t dJ(t') = G(t)J(t) \quad (2.15)$$

ce qui donne

$$G(t)J(t) \leq 1 \quad (2.16)$$

L'inégalité entre les deux fonctions viscoélastiques est la plus couramment observée. Cependant pour des particularités comme dans les régions vitreuse et plateau, l'égalité est vérifiée avec  $G_g = 1/J_g$  et  $G_N^0 = 1/J_N^0$ ;  $G_g$  et  $G_N^0$  sont les modules à l'état vitreux et plateaux,  $J_g$  et  $J_N^0$  sont les complaisances vitreuse et plateau. Dans le cas de la viscoélasticité linéaire ces deux fonctions sont liées par une intégrale de convolution :

$$t = \int_{-\infty}^t G(a)J(t-a) da \quad (2.17)$$

Pour la détermination d'une fonction viscoélastique à partir d'une autre, on peut aussi par exemple citer la relation approximative [25]

$$G(t) = \frac{\sin(m\pi)}{m\pi J(t)} \quad (2.18)$$

où  $m$  est la pente de la fonction  $\log J(t) - \log t$ . La même relation peut être utilisée pour trouver  $J(t)$  à partir de  $G(t)$ ,  $m$  est dans ce cas la pente de la courbe  $\log G(t) - \log(t)$ . Cette équation est valide uniquement pour  $m < 1$ .

### 2. 2. 4 Expérimentations dynamiques périodiques

Les expérimentations périodiques consistent à faire varier la contrainte ou la déformation d'une manière périodique et en général sinusoïdale pour avoir des informations à des temps très courts. La contrainte peut être variée périodiquement d'une manière sinusoïdale avec une fréquence  $f$  (pulsation  $\omega = 2\pi f$ ). L'expérimentation périodique de fréquence  $\omega$  est qualitativement équivalente à une expérimentation à un instant  $t = 1/\omega$ .

Pour une viscoélasticité linéaire, la déformation, varie d'une manière périodique sinusoïdale

$$\gamma = \gamma^0 \sin \omega t \quad (2. 19)$$

où  $\gamma^0$  est l'amplitude maximale de la déformation.

L'équation 2. 12 peut se mettre sous la forme :

$$\sigma(t) = \int_0^{\infty} G(a) \omega \gamma^0 \cos[\omega(t-a)] da \quad (2. 20)$$

ce qui donne :

$$\sigma(t) = \gamma^0 \left[ \omega \int_0^{\infty} G(a) \sin(\omega a) da \right] \sin(\omega t) + \gamma^0 \left[ \omega \int_0^{\infty} G(a) \cos(\omega a) da \right] \cos(\omega t) \quad (2. 21)$$

Il est clair que le terme en  $\sin(\omega t)$  est en phase avec la déformation  $\gamma$  et le terme en  $\cos(\omega t)$  est déphasé d'un angle de  $90^\circ$ . L'équation 2. 21 peut être alors réécrite sous la forme :

$$\sigma = \gamma^0 (G' \sin \omega t + G'' \cos \omega t) \quad (2. 22)$$

avec

$$G' = \omega \int_0^{\infty} G(a) \sin(\omega a) da \quad (2.23)$$

$$G'' = \omega \int_0^{\infty} G(a) \cos(\omega a) da \quad (2.24)$$

On utilise souvent la représentation complexe pour mieux faciliter les calculs. Ainsi, le module complexe  $G^*$  et la complaisance  $J^*$  complexe sont définis par :

$$G^* = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} = G' + iG'' \quad (2.25)$$

$$J^* = \frac{\gamma^*}{\sigma^*} = \frac{1}{G^*} = J' - iJ'' \quad (2.26)$$

où

$\gamma^* = \gamma^0 \exp(i\omega t)$  est la déformation complexe,  $\sigma^* = \sigma^0 \exp(i\omega t + \delta)$ , la contrainte complexe.  $\sigma^0$  et  $\gamma^0$  sont la contrainte et la déformation maximales.

L'angle  $\delta$  représente le déphasage entre la déformation et la contrainte pour un matériau viscoélastique donné.

Les modules de conservation  $G'(\omega)$  et de perte  $G''(\omega)$ , caractérisent respectivement l'énergie élastique emmagasinée et l'énergie perdue par dissipation pendant l'écoulement.  $J'(\omega)$  et  $J''(\omega)$  sont les complaisances d'accumulation et de perte.

Le module complexe  $G^*(\omega)$  peut se mettre sous la forme

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \exp(i\delta) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} (\cos\delta + i\sin\delta) \quad (2.27)$$

avec

$$G'(\omega) = \left( \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right) \cos\delta \quad (2.28)$$

$$G''(\omega) = \left( \frac{\sigma_0}{\gamma} \right) \sin \delta \quad (2.29)$$

$$\frac{G''}{G'} = \tan \delta(\omega) \quad (2.30)$$

$\tan \delta(\omega)$  est la tangente de perte, une autre fonction viscoélastique caractéristique du matériau.

De la même manière on définit la viscosité complexe

$$\eta^*(\omega) = \frac{\sigma^*}{\dot{\gamma}^*} = \frac{\sigma^*}{i\omega\gamma^*} = \frac{G^*}{i\omega} = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega) \quad (2.31)$$

avec  $\dot{\gamma}^* = \frac{\partial \gamma^*}{\partial t}$

d'où

$$\eta'(\omega) = \frac{G''}{\omega} \quad (2.32)$$

$$\eta''(\omega) = \frac{G'}{\omega} \quad (2.33)$$

$\eta'(\omega)$  est la viscosité de dissipation par frottements et  $\eta''(\omega)$ , la viscosité due à l'élasticité du système considéré.

La viscosité en cisaillement nulle  $\eta_0$  ou newtonienne est équivalente à  $\eta'(\omega)$  pour les basses fréquences.

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \eta'(\omega) \quad (2.34)$$

On peut aussi accéder au module complexe  $G^*(\omega)$  à partir de la déformation complexe de cisaillement  $\gamma^*(t)$  en calculant la contrainte complexe de la relation II 20, ce qui donne :

$$\sigma^*(t) = i\omega \int_0^t \gamma^*(t') \exp(-i\omega t') G(t') \exp(-i\omega t) dt' \quad (2.35)$$

En divisant par la déformation complexe les deux membres de cette égalité on retrouve facilement le module complexe  $G^*(\omega)$  dépendant uniquement de la fréquence  $\omega$

$$G^*(\omega) = i\omega \int_0^{\infty} G(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (2.36)$$

Pour des faibles fréquences  $\omega$ ,  $G^*(\omega)$  peut être développé de la manière suivante :

$$G^*(\omega) = i\omega \int_0^{\infty} G(t)(1 - i\omega t + \dots) dt = i\omega \int_0^{\infty} G(t) dt + \omega^2 \int_0^{\infty} tG(t) dt + \dots \quad (2.37)$$

Pour un liquide viscoélastique, la viscosité à état stationnaire est définie par :

$$\eta_0 = \int_0^{\infty} G(t) dt \quad (2.38)$$

L'intégrale définissant le premier moment du module  $G(t)$  est donnée par :

$$\eta_0 \tau = \int_0^{\infty} tG(t) dt \quad (2.39)$$

$\tau$ , la centroïde de  $G(t)$  est appelée temps de relaxation moyen.

Le module complexe devient alors :

$$G^*(\omega) = i\omega \int_0^{\infty} G(t)(1 - i\omega t + \dots) dt = i\omega \eta_0 (1 - i\tau \omega + \dots) \quad (2.40)$$

On retrouve dans cette relation les valeurs des modules de stockage  $G' = \eta_0 \tau \omega^2$  et de perte  $G'' = \eta_0 \omega$  qui sont respectivement proportionnels à  $\omega^2$  et  $\omega$ .

On remarque aussi que l'intégrale  $\int_0^{\infty} G(t) \exp(-i\omega t) dt$  est tout simplement la transformée de Laplace de  $G(t)$  qui est définie par :

$$\bar{G}(s) = \int_0^{\infty} G(t) \exp(-st) dt \quad (2.41)$$

avec  $s = i\omega$

Le module complexe  $G^*$  devient alors :

$$G^*(\omega) = i\omega \bar{G}(s) \quad (2.42)$$

$\bar{G}(0)$  est tout simplement égale à la viscosité à état stationnaire  $\eta_0$ . De la même manière que le développement précédant, on retrouve :

$$\bar{G}(s) = \int_0^{\infty} G(t) \exp(-st) dt = \eta_0(1 - \tau s + \dots) \quad (2.43)$$

La complaisance complexe  $J^*(\omega)$  peut être calculée par les équations 2.39 et 2.40 comme étant la valeur inverse de  $G^*(\omega)$

$$J^*(\omega) = \frac{1}{G^*(\omega)} = \frac{1}{i\omega\eta_0} + \frac{\tau}{\eta_0} + \dots \quad (2.44)$$

Le théorème de Borel stipule que :

$$\bar{f}_1(s)\bar{f}_2(s) = L\left[\int_0^{\infty} F_1(T)F_2(t-T)dT\right] \quad (2.45)$$

où  $\bar{f}_1(s)$  et  $\bar{f}_2(s)$  sont les transformées de Laplace des fonctions  $F_1(t)$  et  $F_2(t)$ . Les équations constitutives 2.11 et 2.12, de la même manière, permettent d'écrire :

$$\begin{aligned}\bar{\gamma}(s) &= s\bar{\sigma}(s)\bar{J}(s) \\ \bar{\sigma}(s) &= s\bar{\gamma}(s)\bar{G}(s)\end{aligned}\quad (2.46)$$

soit

$$s\bar{G}(s)s\bar{J}(s) = 1 \quad (2.47)$$

L'expression 2.47 représente une autre forme de la dépendance entre le module et la complaisance. Cette relation simple peut être utilisée d'une manière générale pour déterminer  $J(t)$ ,  $G(t)$  étant donné, et vis versa.. Pour le cas d'un liquide viscoélastique, on retrouve :

$$\bar{J}(s) = \frac{1}{\eta_0} \left[ \frac{1}{s^2} + \frac{\tau}{s} + \dots \right] \quad (2.48)$$

La forme inverse de  $\bar{J}(s)$  exprime la complaisance en fonction du temps,  $J(t)$

$$J(t) = \frac{1}{\eta_0} (t + \tau + \dots) \quad (2.49)$$

Pour des temps assez grands, nécessaires pour l'établissement de l'état stationnaire, l'expression 2.49 est similaire à celle du fluage, donnée par la relation 2.5.

Puisque la viscosité et la complaisance à l'état stationnaire sont définies par :

$$\eta_0 = \int_0^{\infty} G(t) dt \quad (2.50)$$

$$J_c^0 = \frac{\int_0^{\infty} tG(t) dt}{\left[ \int_0^{\infty} G(t) dt \right]^2} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'(\omega)}{G''(\omega)^2} \quad (2.51)$$

la déformation et la complaisance seront :

$$\gamma(t) = \sigma_0 \left( \frac{t}{\eta_0} + J e^0 \right) \quad (2.52)$$

$$J(t) = \frac{t}{\eta_0} + J e^0 \quad (2.53)$$

avec une valeur du taux de relaxation, en une première approximation, égale à :

$$\tau = J e^0 \eta_0 \quad (2.54)$$

Les écarts à cette valeur seront discutés au chapitre 3.

Dans le cas des solutions diluées, les propriétés viscoélastiques appropriées sont ordinairement le module complexe, la viscosité complexe et leurs quantités extrapolées à une dilution infinie.

Les modules intrinsèques de stockage  $[G']$ , de perte  $[G'']$  et les viscosités intrinsèques de dissipation  $[\eta']$ , élastique  $[\eta'']$  et dynamique  $[\eta]$  sont définis par :

$$\begin{aligned} [G'] &= \lim_{C \rightarrow 0} \frac{G'}{C} \\ [G''] &= \lim_{C \rightarrow 0} \frac{G'' - \omega \eta_s}{C} \\ [\eta'] &= \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta' - \eta_s}{\eta_s C} \end{aligned} \quad (2.55)$$

$$[\eta''] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta''}{\eta_s C}$$

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_0 - \eta_s}{\eta_s C} = \lim_{\omega \rightarrow 0} [\eta'] = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{[G'']}{\omega \eta_s}$$

$\eta_s$  et  $\eta_0$  sont respectivement les viscosités du solvant et de la solution,  $C$  la concentration du polymère dans la solution.

La théorie [25] prédit que  $[G']$  et  $[G'']$  sont proportionnels à la quantité  $RT/M$ , ce qui permet l'emploi des dimensions intrinsèques réduites

$$\begin{aligned} [G']_R &= [G'] \frac{M}{RT} \\ [G'']_R &= [G''] \frac{M}{RT} \end{aligned} \quad (2.56)$$

$$Je^0_R = \frac{RT}{M[\eta]^2} \lim_{C \rightarrow 0} \frac{Je^0}{C}$$

$M$  est la masse molaire du polymère,  $T$  la température et  $R$  la constante des gaz.

### 2. 2. 5 Différentes régions de comportement viscoélastique

Les polymères amorphes montrent généralement quatre régions viscoélastiques dans une représentation du module en fonction du temps à une température donnée comme le montre la figure 2. 6.

#### *Région vitreuse*

Dans cette région, pour des temps très courts, le module  $G(t)$  approche une valeur de  $10^9$  Pa et la complaisance  $J(t)$   $10^{-9}$  Pa<sup>-1</sup>. Du point de vue moléculaire on note l'absence de tout réarrangement configurationnel et les segments de la chaîne sont figés dans leur position préétablie. Cette région est caractérisée par le module vitreux  $G_g$  et la complaisance vitreuse  $J_g$  avec  $G_g = \frac{1}{J_g}$  ou  $G(0) = \frac{1}{J(0)}$ .  $G(0)$  et  $J(0)$  sont le module et la complaisance au temps zéro.

#### *Transition vitreuse*

Après le plateau vitreux le module  $G(t)$  chute brusquement et la complaisance augmente de la même manière jusqu'à une valeur de  $G(t) = 10^5$  Pa et  $J(t) = 10^{-5}$  Pa<sup>-1</sup>. Cette transition rapide se fait au cours d'une dizaine de degrés Celsius environ, c'est pour cette raison qu'elle est caractérisée par un paramètre de température appelé

température de transition vitreuse  $T_g$ . Cette région est dominée par des réarrangements de segments moléculaires. L'énergie thermique n'est pas encore suffisante pour vaincre les barrières de potentiel et donner à la chaîne le mouvement nécessaire pour se déplacer.

### ***Plateau caoutchoutique***

A la fin de la transition vitreuse apparaît un plateau caractérisé par le module plateau  $G_N$  et la complaisance  $J_N$  pour les polymères réticulés et  $G_N^0$  et  $J_N^0$  dans le cas des polymères linéaires. Dans cette région les enchevêtrements remplacent les réarrangements configurationnels.

### ***Région terminale***

Dans le cas des polymères réticulés, pour des temps assez grands, le module tend vers une valeur constante appelée module à l'équilibre  $G_e$  et une complaisance constante appelée complaisance à l'équilibre  $J_e$ . Ces deux paramètres conservent leur valeur constante jusqu'à la dégradation thermique du matériau. Pour les polymères linéaires,  $G_e$  devient nul. Dans cette zone les chaînes glissent les unes contre les autres, il y a donc écoulement. Les paramètres caractéristiques sont la complaisance limite  $J_e^0$  relatant l'élasticité du liquide viscoélastique et la viscosité à l'équilibre  $\eta_0$ .

Le module  $G(t)$  et la complaisance  $J(t)$  peuvent être aussi représentés en fonction de la température pour un temps donné fixe comme le montre la figure 2. 7.

Les modules de conservation  $G'(\omega)$  et de pertes  $G''(\omega)$  en fonction de la fréquence ainsi que la complaisance de stockage  $J'(\omega)$  et de perte  $J''(\omega)$  donnent des valeurs très précises des fonctions viscoélastiques caractéristiques des matériaux. Une représentation classique de  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$  est donnée sur la figure 2. 8.

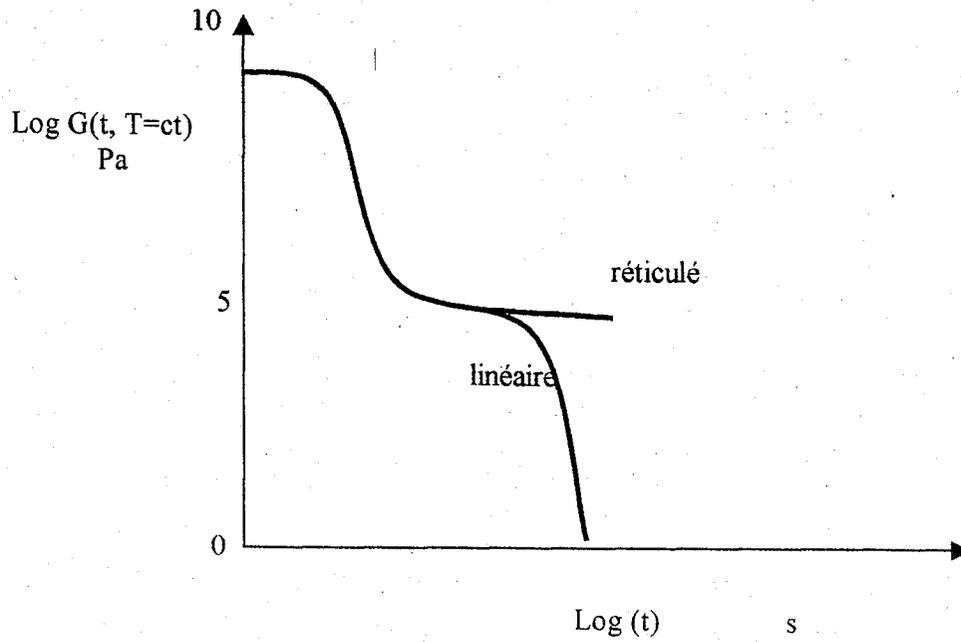


Figure. 2. 6. Variation du module de relaxation à température constante en fonction du temps.

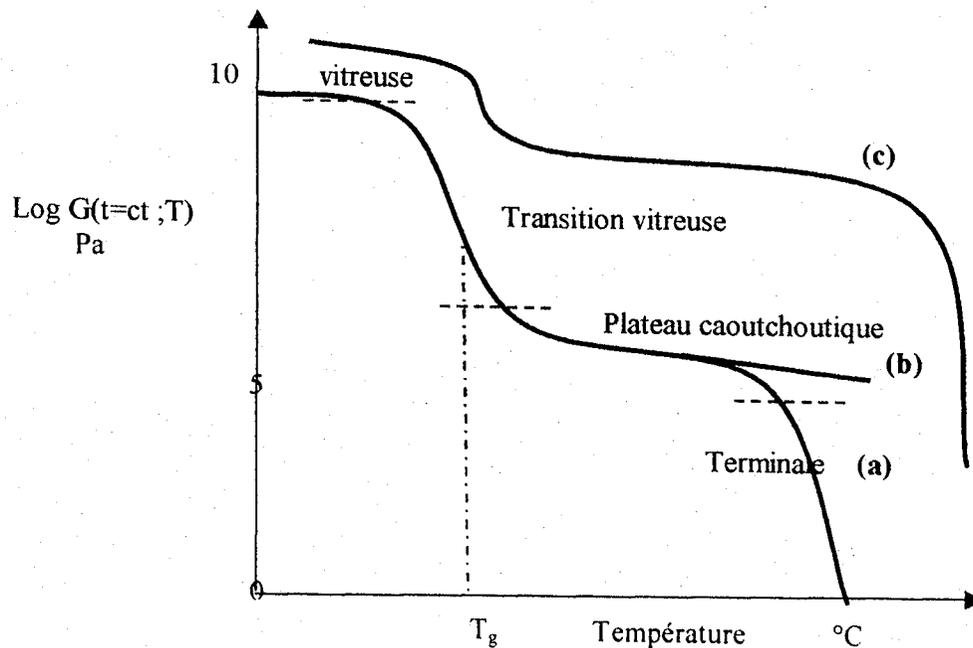


Figure. 2. 7. Variation du module de relaxation à temps constant en fonction de la température : (a) pour un polymère amorphe, éventuellement réticulé (b) ; (c) pour un polymère cristallin.

**Principe d'équivalence temps – température**

Comme on l'a déjà noté, le module est une fonction du temps à une température donnée comme il peut être une fonction de la température pour un temps fixé. D'une manière générale, le module peut être mesuré pour n'importe quel temps à n'importe quelle température. Dans une représentation, où le logarithme du temps ( $\log t$ ) ou de la fréquence ( $\log \omega$ ) sont donnés en abscisse, on peut constater que par une translation parallèle à cet axe les courbes  $\log(G(t))$ -temps ou  $\log(G'(\omega))$ -fréquence peuvent être superposées. La courbe qui regroupe les points expérimentaux, appelée courbe maîtresse, est bâtie sur une température de référence  $T_{ref}$  prise comme une base de données. Mathématiquement cette idée peut être exprimée par :

$$G(T_{ref}, t) = G(T, t/a_T) \quad (2. 57)$$

$a_T$  est un coefficient de translation d'échelle, dépendant uniquement de la température. L'important est de déterminer la fonction  $a_T$  en fonction de la température. La figure II 9 donne un exemple de construction d'une courbe maîtresse.

Le module est défini par rapport à une section transversale unitaire d'un matériau. Il est tout à fait clair que la dépendance de la température est intimement liée à la variation de la masse volumique en fonction de la température. La densité du matériau  $\rho(T)$  est le paramètre le plus en vue pour l'établissement de la courbe maîtresse. Ainsi Tobolsky et McLoughlin [26], en tenant compte de ces considérations, ont établi :

$$\frac{G(T_{ref}, t)}{\rho(T_{ref})T_{ref}} = \frac{G(T, t/a_T)}{\rho(T)T} \quad (2. 58)$$

Le traitement le plus simple de la dépendance de la température est donné par la théorie de l'état de transition. En effet, en terme d'équation d'Arrhenius, les variations de la fréquence des conformations moléculaires sont données par la relation :

$$\log \frac{\omega_1}{\omega_2} = \log a_T = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2.59)$$

où  $\Delta H$  est l'enthalpie d'activation,  $R$ , la constante des gaz parfaits.

Le coefficient de translation  $a_T$  est aussi défini comme le rapport des temps de relaxations, comme il peut être le rapport des viscosités relatives aux températures  $T$  et  $T_{ref}$ .

$$a_T = \frac{\tau(T)}{\tau(T_0)} = \frac{\eta(T) T_0 \rho(T_0)}{\eta(T_0) T \rho(T)} \approx \frac{\eta(T)}{\eta(T_0)} \quad (2.60)$$

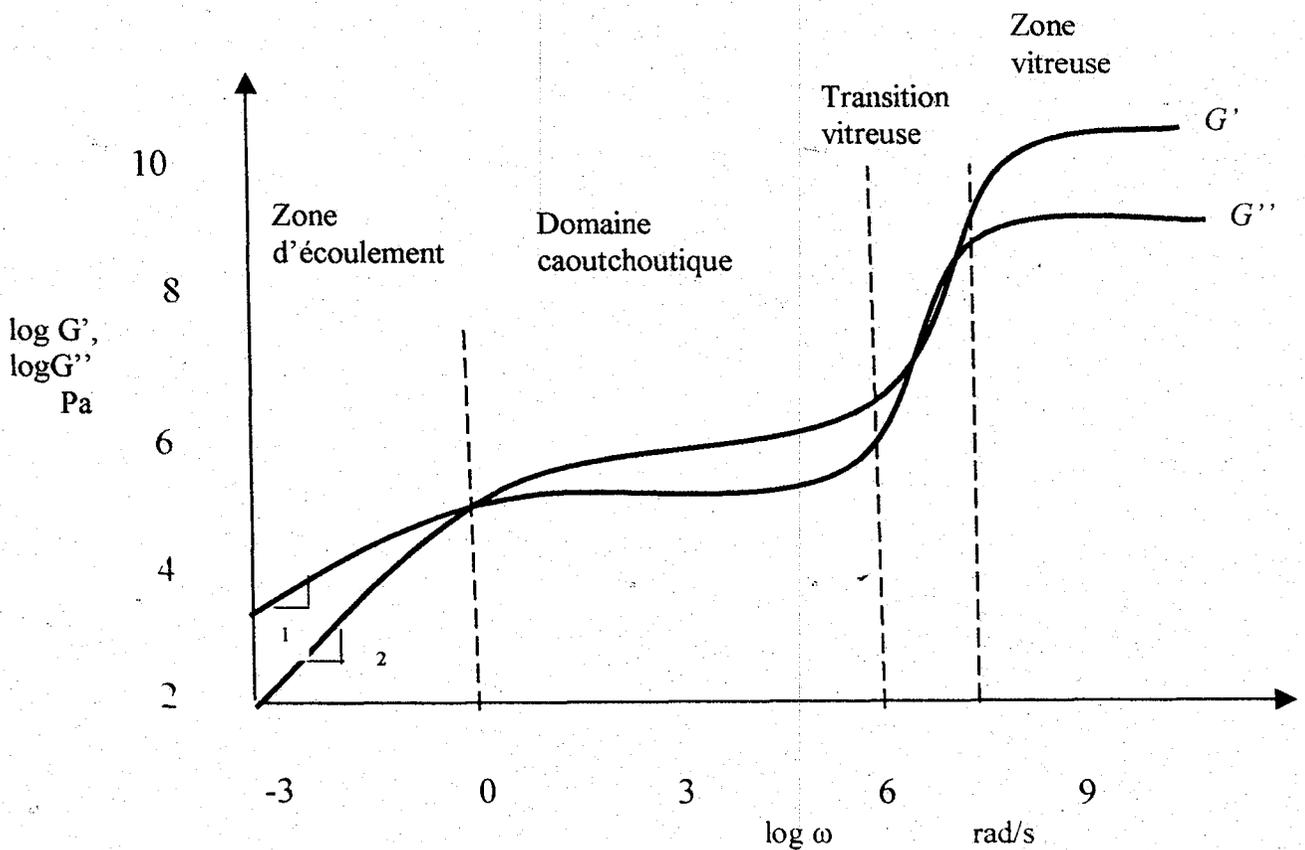


Figure. 2. 8. Allure du module élastique  $G'$  et du module visqueux  $G''$  en fonction de la fréquence.

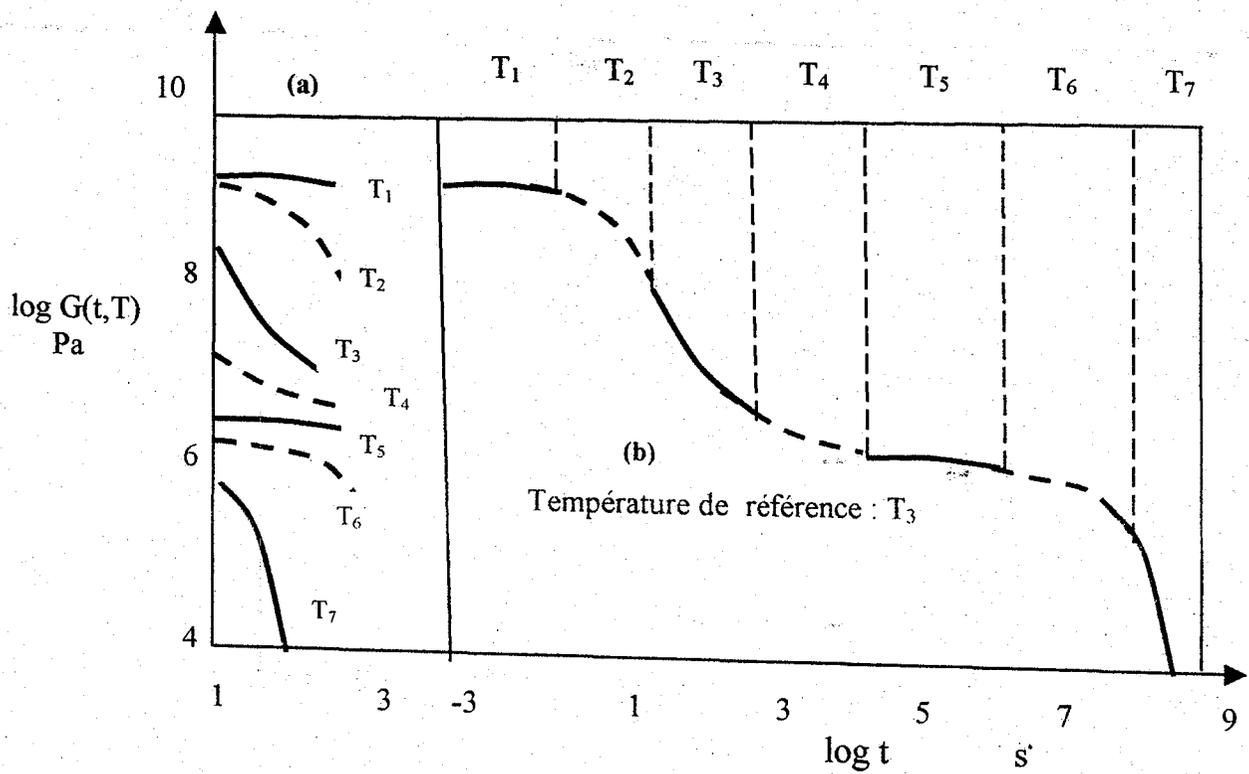


Figure. 2. 9. Module de relaxation (a) en fonction du temps à différentes températures, et courbe maîtresse (b) .

Williams, Landel et Ferry [27] ont proposé une loi universelle semi empirique (équation WLF), basée sur le concept du volume libre

$$\log a_T = \frac{-C_1(T-T_g)}{C_2+T+T_g} \quad (2. 61)$$

$C_1$  et  $C_2$  sont des constantes universelles ayant respectivement pour valeurs 17.44 et 51.6 °C. Nous donnerons au chapitre 2. 2. 6 plus de détails sur  $a_T$ .

De la même manière que  $a_T$ , il existe aussi un coefficient de translation  $b_T$  représentant une translation de la courbe parallèlement à l'axe des abscisses.

## 2.2.6 Viscosité des polymères

La viscosité des polymères est l'expression macroscopique des interactions moléculaires à courtes distances entre les segments de chaînes et les enchevêtrements des chaînes entre elles. Elle dépend :

- des caractéristiques moléculaires qui influent sur la densité de segments de chaînes et sur la densité des enchevêtrements,
- de la température qui mesure la mobilité des segments,
- de la pression hydrostatique qui modifie les distances intermoléculaires et par suite réduit le volume libre disponible,
- du taux de cisaillement qui définit l'interaction de deux macromolécules situées dans deux couches voisines.

### *Influence de la structure moléculaire*

La densité des enchevêtrements est une fonction de la taille et du nombre de molécules en présence. La masse moléculaire moyenne en poids  $M_w$  et l'indice de polydispersité sont deux facteurs déterminants pour la viscosité des polymères.

La viscosité d'une solution dépend des effets locaux tel que le volume libre caractérisé par le facteur de frottement et du facteur de structure contrôlé par la configuration de la chaîne. Pour les chaînes longues, la forme du facteur de structure varie et devient une fonction très dépendante du poids moléculaire. La viscosité  $\eta_0$  des polymères linéaires varie selon la relation bien connue :

$$\begin{aligned} \eta_0 &= K M_w & M_w < M_c \\ \eta_0 &= K' M_w^{3.4} & M_w > M_c \end{aligned} \quad (2.62)$$

$K$  et  $K'$  sont des constantes dépendantes uniquement de la température et de la nature du polymère, elles croissent avec la rigidité de la chaîne et de l'encombrement de ses groupes latéraux.

La valeur de la masse caractéristique  $M_c$  est obtenue à l'intersection des deux linéarités de la courbe viscosité - masse moléculaire. Pour de nombreux polymères,  $M_c$  est indépendant de la température. La figure 2.10 donne un exemple de cette dépendance.  $M_c$  diffère d'un polymère à un autre ; il est de  $4 \text{ kg.mol}^{-1}$  pour le polyéthylène (PE) et de  $38 \text{ kg.mol}^{-1}$  pour le polystyrène (PS) par exemple.  $M_c$  correspond à une valeur de la masse moléculaire moyenne en poids au delà de laquelle les enchevêtrements commencent à dominer le phénomène de résistance à l'écoulement. Du point de vue rhéologique, elle représente une constante du matériau au delà de laquelle un écoulement non newtonien peut exister.

La région plateau d'un polymère est une indication directe de l'enchevêtrement. Elle apparaît quand le poids moléculaire du polymère excède  $M_c$ . D'après la théorie de la viscoélasticité, le module plateau est une fonction caractéristique de cette région et s'exprime en terme de  $Me$ , le poids moléculaire moyen entre enchevêtrements

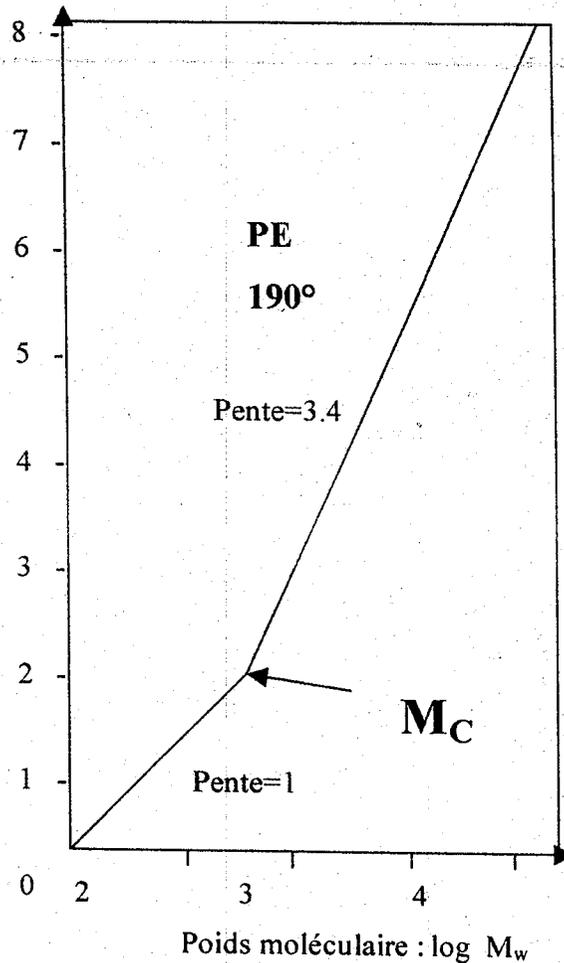
$$G_N^0 = \frac{\rho RT}{Me} \quad (2.63)$$

Si  $M_w > M_c$ , pour prévoir la viscosité  $\eta_0$  ou plus au moins son ordre de grandeur à partir des valeurs critiques, on utilise la relation universelle :

$$\log \eta_0 = \log \eta_{0c} + 3.4 \log \frac{M_w}{M_c} \quad (2.64)$$

où  $\eta_{0c}$  est la viscosité correspondante à la masse  $M_c$ .

Viscosité limite :  
 $\log \eta_0$  (Poise)



**Figure. 2. 10.** Allure de dépendance de la viscosité en fonction de la masse moléculaire.

Pour le polystyrène, par exemple, Vlachoupoulos [28] proposa une dépendance de  $\eta_0$  avec la masse moléculaire moyenne en poids ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) et la température selon la relation :

$$\log \eta_0 = 3.4 \log \frac{M_w}{52} + \left( 2.7 + \frac{10^{16}}{T^6} \right) - 9.51 \quad (2.65)$$

Pour les solutions concentrées, un comportement similaire est montré. Dans plusieurs systèmes, la transition entre les deux linéarités est bien définie selon :

$$(M_c)_{sol} = \frac{\rho}{c} M_c = \frac{M_c}{\varphi} \quad (2.66)$$

où  $M_c$  est la masse caractéristique du polymères pur,  $\rho$  sa densité et  $\varphi$  la fraction volumique du polymère.

Pour les solutions diluées, la relation entre la viscosité de la solution  $\eta$ , la viscosité du solvant  $\eta_s$  et la concentration  $c$  peut être écrite sous la forme :

relation de Huggins [29] :

$$\frac{\eta_{SP}}{c} = \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s c} = [\eta] + K_1 [\eta]^2 c + K_2 [\eta]^3 c^2 \dots \quad (2.67)$$

relation de Kraemer [30] :

$$\frac{\ln \eta_R}{c} = \ln \frac{\eta}{\eta_s} / c = [\eta] - K_1' [\eta]^2 c - K_2' [\eta]^3 c^2 \dots \quad (2.68)$$

et on définit la viscosité intrinsèque

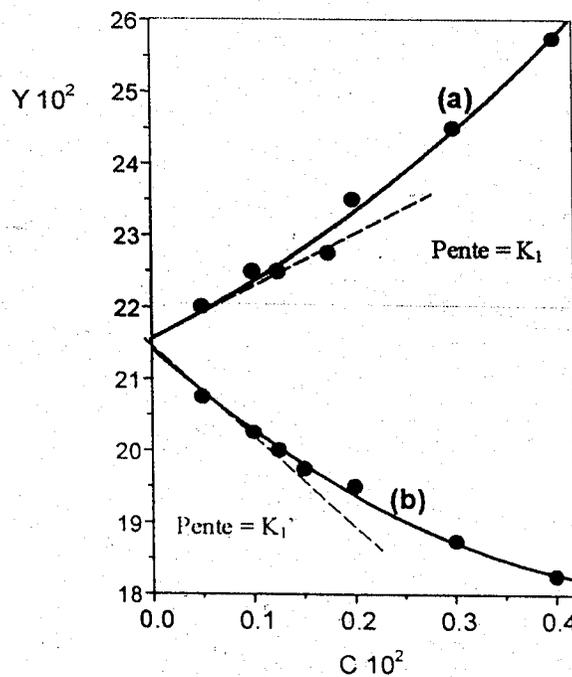
$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_R}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{SP}}{c} \quad (2.69)$$

- $\eta_{SP}$  la viscosité spécifique
- $\eta_R$  la viscosité réduite
- $[\eta]$  la viscosité intrinsèque
- $K_1$  le coefficient de Huggins
- $K_1'$  le coefficient de Kraemer

Les coefficients  $K_1'$  et  $K_2'$  [31, 32] satisfont aux relations suivantes :

$$\begin{aligned}
 K_1 + K_1' &= 0.5 \\
 K_2 + K_2' &= K_1 - \frac{1}{3}
 \end{aligned}
 \tag{2.70}$$

Dans le régime dilué, les résultats expérimentaux sont très bien décrits par les équations 2.67 et 2.68 où on néglige les termes d'ordre deux en concentration et plus. On voit dans ce cas qu'une extrapolation linéaire, à une concentration nulle, des courbes  $\eta_{SP}/C$  et  $\ln \eta_R/C$  en fonction de  $c$  donne la viscosité intrinsèque  $[\eta]$ . Les coefficients  $K_1$  et  $K_1'$  sont obtenus à partir des pentes correspondantes aux courbes. Un exemple de détermination de la viscosité intrinsèque et des coefficients de Huggins et de Kraemer est donné sur la figure 2.11.



**Figure. II 11.** Viscosité en fonction de la concentration d'après les relations de Huggins et Kraemer pour une solution de poly (méthyle méthacrylate) dans du benzène à 25 °C. Courbe (a) :  $Y = \eta_{SP}/C$  - courbe (b) :  $Y = \ln \eta_R/C$ .

### ***Influence de la Température***

Deux approches de l'influence de la température sur la viscosité sont considérées. La première fait appel au concept de l'énergie d'activation, la seconde introduit la notion de volume libre.

#### ***Energie d'activation***

Pour les liquides newtoniens, Il est bien établi que la viscosité et la température peuvent suivre une équation du type Arrhenius

$$\eta = A \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (2.71)$$

avec  $A$  (Pa.s) constante

$\Delta H$  (J. mol<sup>-1</sup>) énergie d'activation

Alors que l'énergie d'activation  $\Delta H$  est pour les liquides usuels d'une dizaine de J. mol<sup>-1</sup>, celle des polymères est plus grande. Elle est de 30 pour le polyéthylène, 59 pour le polyisobutylène et de 96 J. mol<sup>-1</sup> pour le polystyrène.

Souvent il est intéressant de traduire la variation de la viscosité avec la température par une équation d'Arrhenius mettant en jeu une énergie d'activation à vitesse de cisaillement constante  $\Delta H_\gamma$  ou bien  $\Delta H_\sigma$ , une énergie d'activation à contrainte de cisaillement constante, soit :

$$\begin{aligned} \eta &= A \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right) \\ \eta &= A \exp\left(\frac{\Delta H_\sigma}{RT}\right) \end{aligned} \quad (2.72)$$

Des considérations thermodynamiques permettent d'obtenir :

$$n = \frac{\Delta H}{\Delta H_{\sigma}} \quad (2.73)$$

n est l'indice d'écoulement d'un liquide.

*Volume libre*

A partir de l'équation 2.57

$$G(T_{ref}, t/a_T) = G(T, t) \quad (2.57)$$

où  $t_{ref} = t/a_T$ , et de la définition de la viscosité donnée par la relation 2.38

$$\eta = \int_0^{\infty} G(t) dt \quad (2.38)$$

on montre facilement que :

$$\eta(T) = \int_0^{\infty} G(T, t) dt = \int_0^{\infty} G(T_{ref}, t_{ref}) dt_{ref} = \int_0^{\infty} G(T_{ref}, t_{ref}) a_T dt_{ref} \quad (2.74)$$

d'où

$$\eta(T) = a_T \eta(T_{ref}) \quad (2.75)$$

Si la température de transition vitreuse est prise comme température de référence on obtient :

$$a_T = \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} \quad (2.76)$$

A cet effet Williams, Landel et Ferry [27] ont proposé une loi universelle semi empirique (équation WLF), basée sur le concept du volume libre :

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_g)}{C_2 + T + T_g} \quad (2.77)$$

Cette relation donne des résultats très satisfaisants pour la description des phénomènes de relaxation pour une variation de la viscosité des polymères dans un intervalle de température  $T_g < T < T_g + 100^\circ\text{C}$  .

Pour une meilleure rationalisation de l'équation WLF, on peut facilement démontrer qu'elle est très consistante avec la forme empirique de Doolittle [33 ] se rapportant à la viscosité des liquides

$$\ln \eta = \ln A + B \frac{V - V_f}{V_f} \quad (2.78)$$

$A$  et  $B$  sont des constantes ,  $V$  le volume total du système et  $V_f$  le volume libre.

Quand le volume libre croît, la viscosité  $\eta$  décroît rapidement, ce qui s'explique par la mobilité du système. Il est très élégant de représenter l'équation de Doolittle en fonction

de la fraction en volume libre  $f = \frac{V_f}{V}$  :

$$\ln \eta = \ln A + B \left( \frac{1}{f} - 1 \right) \quad (2.79)$$

En général  $f$  croît d'une manière linéaire avec la température

$$f_T = f_g + \alpha(T - T_g) \quad T > T_g \quad (2.80)$$

$\alpha$  le coefficient d'expansion

$f_T$  la fraction de volume libre à la température  $T$ ,

$f_g$  la fraction de volume libre à la température  $T_g$ .

L'équation de Doolittle peut se mettre sous la forme de l'équation WLF :

$$\log a_T = \frac{B}{2.303 f_g} \left( \frac{T - T_g}{f_g / \alpha + T + T_g} \right) = \log \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} \quad (2.81)$$

où

$$C_1 = \frac{B}{2.303 f_g} \quad \text{et} \quad C_2 = \frac{f_g}{\alpha} \quad (2.82)$$

$C_1$  est généralement constant,  $C_2$  varie d'un polymère à un autre.

Il est clair que l'équation WLF prédit que la température  $T_g$  représente un état isovolume.

### ***Influence de la pression***

Les effets de la pression sur le comportement rhéologique des polymères fondus sont souvent ignorés, cependant, les pressions exercées dans les processus d'élaboration peuvent être considérables et entraînent par la suite des retombées sur la qualité souhaitée du produit. De la même manière, les méthodes de mesures rhéométriques, qui emploient des capillaires, impliquent des valeurs de pression et de vitesses de cisaillement qui sont typiquement rencontrées dans la mise en œuvre d'un polymère.

Pour mettre en évidence l'effet de la pression sur la viscosité plusieurs méthodes ont été utilisées. On peut citer celle qui utilise, comme pour la température, un facteur de correction de la pression défini par :

$$a_p(p) = \frac{\eta_0(p)}{\eta_0(p_0)} \quad (2.83)$$

et qui s'exprime aussi en fonction du coefficient de pression  $\beta_0$  selon :

$$a_p(p) = \exp[\beta_0(p - p_0)] \quad (2.84)$$

Ce facteur de correction peut être utilisé pour obtenir des courbes maîtresses par des méthodes de superposition.  $\beta_0$ , le coefficient de pression de la viscosité, est de l'ordre selon les polymères de  $1$  à  $6 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$ .

Pour des comportements non newtoniens, le coefficient de pression  $\beta$  dépend de la température, la pression et du taux de cisaillement comme suit [34]:

$$\beta = \frac{1}{\eta} \left( \frac{\partial \eta}{\partial p} \right)_T \quad (2.85)$$

Pour de très faibles taux de cisaillement  $\beta$  tend vers  $\beta_0$ .

Pour la détermination de  $\beta$ , Dudvani et Klein [35] ont utilisé les profils non linéaires de la pression en fonction du rapport de la longueur ( $L$ ) sur le diamètre ( $D=2r$ ) du capillaire, établis par de Bagley [36].

L'équation de l'équilibre suivant la direction  $z$  du capillaire:

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial (\sigma_{rz})}{\partial r} \quad (2.86)$$

entre  $z=0$  et  $z=L$ , a pour solution :

$$\Delta P_{\text{tot}} = -\frac{1}{\beta} \ln \left( 1 - 4\beta \sigma_p \frac{L}{D} \right) \quad (2.87)$$

$\Delta P_{\text{tot}}$  est la chute de pression totale sur toute la longueur du capillaire.  $\sigma_p$  est la contrainte à la paroi.

Par un développement en série, le profil de la pression est mis sous une forme simple [35, 37] :

$$\Delta P_{\text{tot}} = b \frac{L}{D} + c \left( \frac{L}{D} \right)^2 \quad (2.88)$$

avec :

$$\beta = \frac{2c}{b} \quad (2.89)$$

Le calcul du coefficient de pression  $\beta$  par cette méthode, en utilisant le profil non linéaire des pressions de Bagley [36], est affecté par la chute de pression à l'entrée du capillaire causée par des phénomènes non contrôlables d'écoulement extensionnel et de cisaillement. Néanmoins la simplicité de cette méthode donne des résultats très satisfaisants.

Dans une autre méthode Utraki [38, 39] suggère que l'équation de Doolittle (équation 2.33) peut relier la viscosité en cisaillement nul

$$\ln \eta_0 = \ln A + B \left( \frac{1}{f} - 1 \right) \quad (2.90)$$

et, souvent l'existence d'une relation linéaire entre l'inverse du volume libre et la pression réduite à une température donnée soit :

$$\frac{1}{f} = D(\tilde{T}) + E(\tilde{T})\tilde{p} \quad (2.91)$$

où  $\tilde{T} = \frac{T}{T^*}$  est la température réduite et  $\tilde{p} = \frac{p}{p^*}$ , la pression réduite.  $T^*$  et  $p^*$  sont celles rapportées par W. Greassley [40].

Le coefficient de pression  $\beta$  se calcule des équation 2.90 et 2.91, il est donc :

$$\beta_0 = \left( \frac{d\eta_0}{dp} \right)_T = \frac{B}{p^*} E'(\tilde{T}) \quad (2.92)$$

Il est aussi intéressant d'évoquer les effets comparés de la pression et de la température. On définit alors le rapport :

$$(\Delta T / \Delta P)_\eta \quad \text{K.MPa}^{-1} \quad (2.93)$$

Ce rapport est indépendant de la masse moléculaire, et varie peu d'un polymère à l'autre. Il est par exemple de  $0.53 \text{ K.MPa}^{-1}$  pour le polyéthylène basse densité,  $0.42 \cdot 10^{-7}$  pour le polyéthylène haute densité,  $0.4 \cdot 10^{-7}$  pour le polystyrène et de  $0.33 \cdot 10^{-7}$  pour le Poly(méthyle méthacrylate).

### 2.2.7 Complaisance à l'état stationnaire

La complaisance à l'état stationnaire  $J_e^0$  peut être déterminée à partir des différentes expérimentations correspondant aux équations phénoménologiques. La précision de la valeur trouvée dépend de la nature des problèmes rencontrée lors de l'essai

considéré. L'expérimentation la plus courante est le fluage de recouvrement déjà décrit au paragraphe 2.2.1 où la complaisance peut être facilement trouvée par la relation  $Je^0 = \lim[\gamma_r / \sigma_0]$ . De la même manière on peut accéder à ce paramètre par des mesures

des contraintes normales avec  $Je^0 = \frac{1}{\eta_0} \lim_{\gamma} \left[ \frac{N_1}{2} \right]$  et de biréfringence où

$$Je^0 = \frac{1}{\eta_0} \lim_{\gamma} \left[ \frac{\cot 2\chi}{2} \right] \text{ avec } \chi \text{ l'angle d'extinction.}$$

Greassley [40] a montré que, pour les polymères purs,  $Je^0$  est proportionnelle à la masse moléculaire et plus ou moins égale à une certaine valeur relative au modèle de Rouse[41]. Ceci est vrai pour des poids moléculaires assez élevés jusqu'à une certaine masse caractéristique  $M_c'$  au delà de laquelle la complaisance  $Je^0$  tend vers une valeur constante  $Je^{0\infty}$ . Pour les solutions concentrées  $M_c'$  est donnée par :

$$(M_c')_{sol} = \frac{\rho}{c} M_c' = \frac{M_c'}{\phi} \quad (2.94)$$

### 2. 2. 8 Effets des enchevêtrements sur la viscoélasticité

Les effets d'enchevêtrement qui se manifestent dans les solutions de polymères ou les polymères fondus peuvent être illustrés par une simple expérimentation de fluage comme l'indique la figure 2. 12 où la complaisance  $J(t)$  est donnée en fonction du temps. A des faibles temps,  $t < 10^{-10}$  s, tous les polymères exhibent une région vitreuse caractérisée par une complaisance vitreuse  $J_g = 1/G_g$ ,  $G_g$  étant le module vitreux. Pour des temps plus grands, le comportement dépend du degré de polymérisation ou du nombre de segments  $N$  que contient chaque chaîne. Pour des chaînes courtes ( $N < N_e$  ou  $M < M_e$ ), le polymère passe de la région de transition directement à la région d'écoulement liquide.  $N_e$ , le nombre de segments correspondant au poids moléculaire entre enchevêtrement  $M_e$ , diffère d'un polymère à un autre et est de l'ordre de  $200 \div 300$  pour les polymères vinyliques. Pour des masses,  $M > M_e$ , une région plateau apparaît dans la courbe de la variation de la complaisance  $J(t)$  jusqu'au temps terminal  $\tau_r$ .

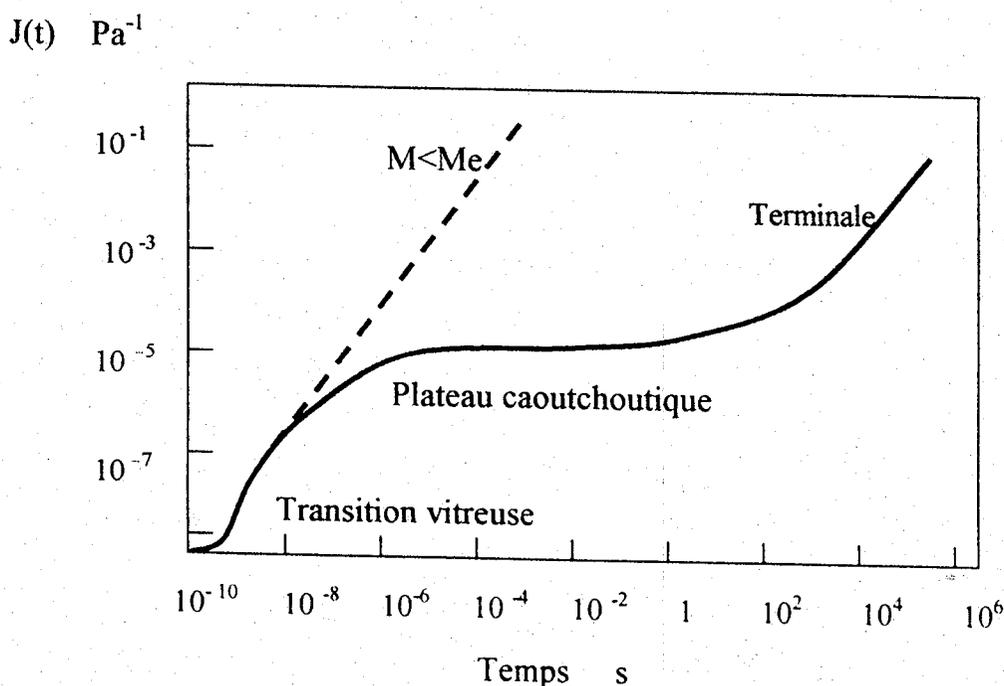


Figure. 2. 12. Variation de la complaisance d'un polymère fondu flexible. La ligne en pointillée indique les systèmes non enchevêtrés, la courbe continue, les polymères hautement enchevêtrés.

La région plateau est appelée région plateau caoutchoutique du fait du comportement élastique qu'elle renferme, sa largeur augmente avec la masse du polymère, elle est caractérisée par la complaisance plateau  $J_N^0 = 1/G_N^0$ . A partir de ce moment le polymère s'écoule comme un liquide dans la région terminale caractérisée par la viscosité à l'état stationnaire  $\eta_0$  et la complaisance à l'état stationnaire  $Je^0$ . Cette simple illustration permet de dire que le concept d'enchevêtrement joue un rôle primordial dans la rhéologie et la viscoélasticité des polymères. L'apparition du plateau caoutchoutique est une indication directe de l'enchevêtrement.

Chaque paramètre viscoélastique est associé à un poids moléculaire caractéristique, le module plateau  $G_N^0$  au le poids moléculaire moyen entre enchevêtrements  $Me$ , la viscosité à l'état stationnaire  $\eta_0$  au le poids caractéristique  $M_c$  et la complaisance à état stationnaire  $Je^0$  à  $M_c'$ . Les rapports  $M_c/Me$  et  $M_c'/M_c$  sont les mêmes pour tous les polymères linéaires. Berry et Fox [42] ont trouvé que  $M_c = 2Me$  pour les polymères non polaires. D'après la théorie sur le frottement des enchevêtrements, Bueche [43] trouva  $M_c/Me = 2$  ; Hayashi [44]  $M_c/Me = 1.52$  et Graessley [45] donna deux valeurs,  $M_c/Me = 1.71$  et  $M_c/Me = 2.52$ .

D'autre part, le rapport  $M_c'/M_c$  a été calculé par Graessley [45], pour  $M_c/Me = 2.52$ , on a :  $M_c'/M_c = 1.8$ .

Pour des valeurs voisines à celle de  $M_c$ , la viscosité  $\eta_0$  varie avec le poids moléculaire d'après les relations 2. 62, de  $\eta_0 \propto M$  à  $\eta_0 \propto M^{3.4}$ . Pour  $M \gg M_c$  la distribution des temps de relaxation comporte les relaxations lentes qui sont très sensibles aux poids moléculaires et des relaxations rapides indépendantes du poids moléculaire. Le module attribué aux relaxations lentes est le module plateau  $G_N^0$  qui devient indépendant du poids moléculaire à des  $M \gg M_c$  avec

$$Me = \rho RT / G_N^0 \quad (2. 95)$$

Au voisinage de la masse caractéristique  $M_C'$ , la complaisance à l'état stationnaire  $Je^0$  varie d'une quantité proportionnelle au poids moléculaire  $Je^0 \propto M$  à une valeur constante  $Je^0 = Je^0_\infty$ .

Les poids moléculaires caractéristiques, dans l'ordre,  $M_e < M_C < M_C'$  sont indépendants de la température. Le tableau 2. 1 reprend quelques valeurs calculées par Ferry [25], Berry et Fox [42], celles du polystyrène sont données par Onugy et al.[46].

Polymère	$M_w$	$M_e$	$M_C'$
Polystyrène	18 100	31200	130 000
Poly ( $\alpha$ -Méthyle Styrene)	13 500	28 000	104 000
1.4 Polybutadiène	1 900	5 900	13 800
Poly (Vinyle acétate)	12 000	24 500	86 000
Poly (diméthyle siloxane)	8 100	24 400	61 000
Polyéthylène	-	3 800	14 400
Cis- Polyisoprène	5 800	10 000	60 000
Poly (méthyle méthacrylate)	5 900	27 500	>150 000
Poly isobutyliène	8 100	15 200	-

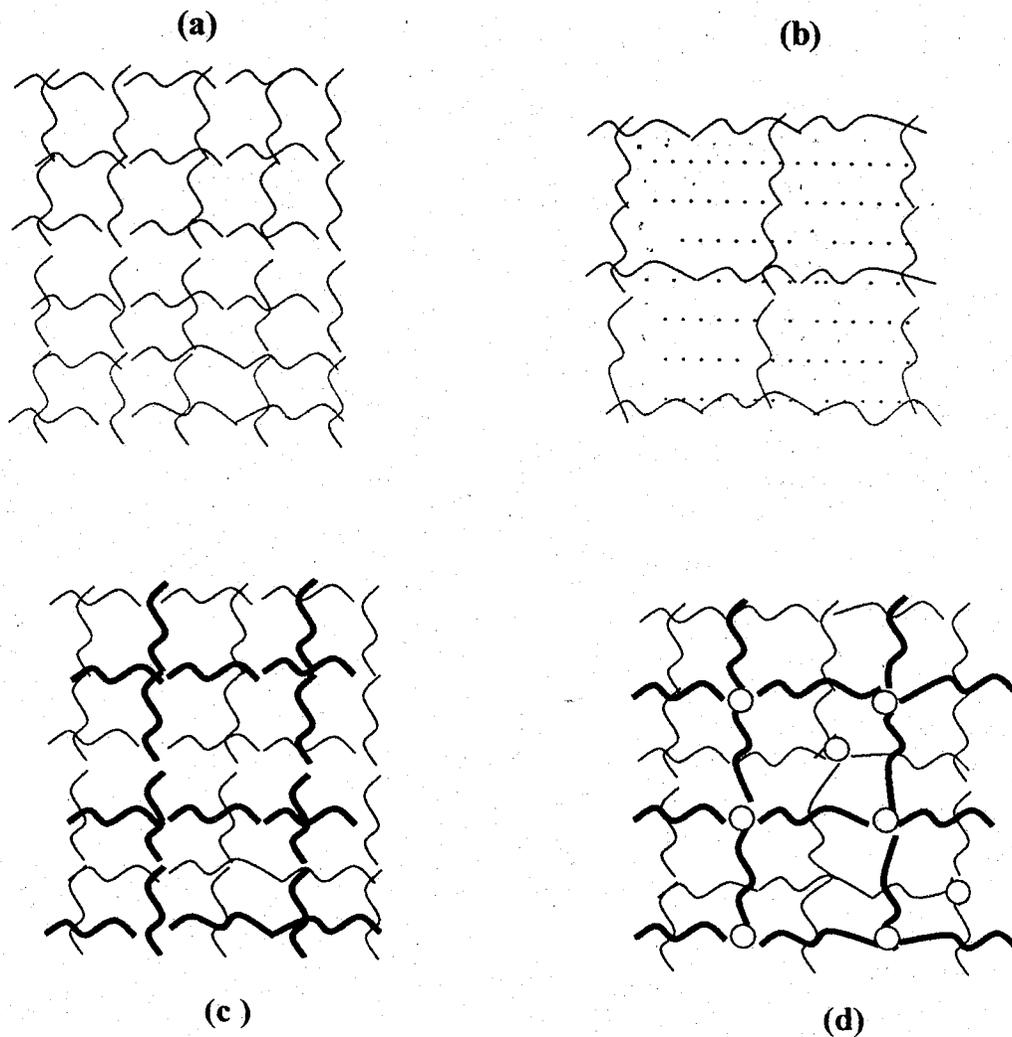
**Tableau 2. 1.** Poids moléculaires caractéristiques des polymères.

Dans les solutions concentrées et les polymères fondus, pour des masses molaires  $M > M_C$ , les chaînes linéaires flexibles forment des réseaux temporaires d'enchevêtrements. Le poids moléculaire entre enchevêtrements  $M_e$  qui est une mesure de la taille de la maille du réseau, croit avec la rigidité du polymère et avec la concentration du solvant (figue 2. 13). Dans les systèmes réticulés, les jonctions d'enchevêtrements sont les points de réticulation. Le nombre de jonctions par molécule est :

$$E = \frac{M}{M_e} - 1 \quad (2. 96)$$

La région entre deux jonctions consécutives est constituée d'un réseau de brins.

A l'équilibre les concentrations de brins et de jonctions sont constantes. Les brins sont créés et éventuellement perdus par échange thermique entre molécules. Les bouts de chaque brin sont supposés se mouvoir avec le milieu, à partir de la création du brin jusqu'au moment où il devient inactif.



**Figure. 2. 13.** Représentation schématique d'un réseau macromoléculaire :  
(a)- un polymère fondu pur, les intersections signifient des enchevêtrements;  
(b) – une solution dense de polymères, les points représentent le solvant;  
(c) – un mélange de deux ou plusieurs polymères miscibles,  
(d) – un réseau de polymères interpénétrant, les cercles sont des réticulations chimiques.

### 2. 2. 9 Spectres de relaxation et de retard

Les propriétés viscoélastiques sont aussi exprimées par des spectres de temps de relaxation  $H(\tau)$  ou de retard  $L(\tau)$ . En considérant le modèle mécanique de Maxwell généralisé caractérisant le plus souvent les liquides viscoélastiques (figure 2. 14) où le nombre d'éléments de Maxwell est très grand, la relation exprimant la relaxation des contraintes

$$G(t) = \sum_{i=1}^N G_i \exp(-t/\tau_i) \quad (2. 97)$$

peut être remplacée par une intégration de la forme :

$$G(t) = \int_0^{\infty} G(\tau) \exp(-t/\tau) d\tau \quad (2. 98)$$

Les  $G_i$  sont remplacés par une fonction continue des taux de relaxation,  $G(\tau)$ , appelée fonction de distribution des temps de relaxation, le plus souvent exprimée par une fonction auxiliaire :

$$H(\tau) = \tau G(\tau) \quad (2. 99)$$

En terme de  $H(\tau)$ , l'équation 2. 98 devient :

$$G(t) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \exp(-t/\tau) d \ln \tau \quad (2. 100)$$

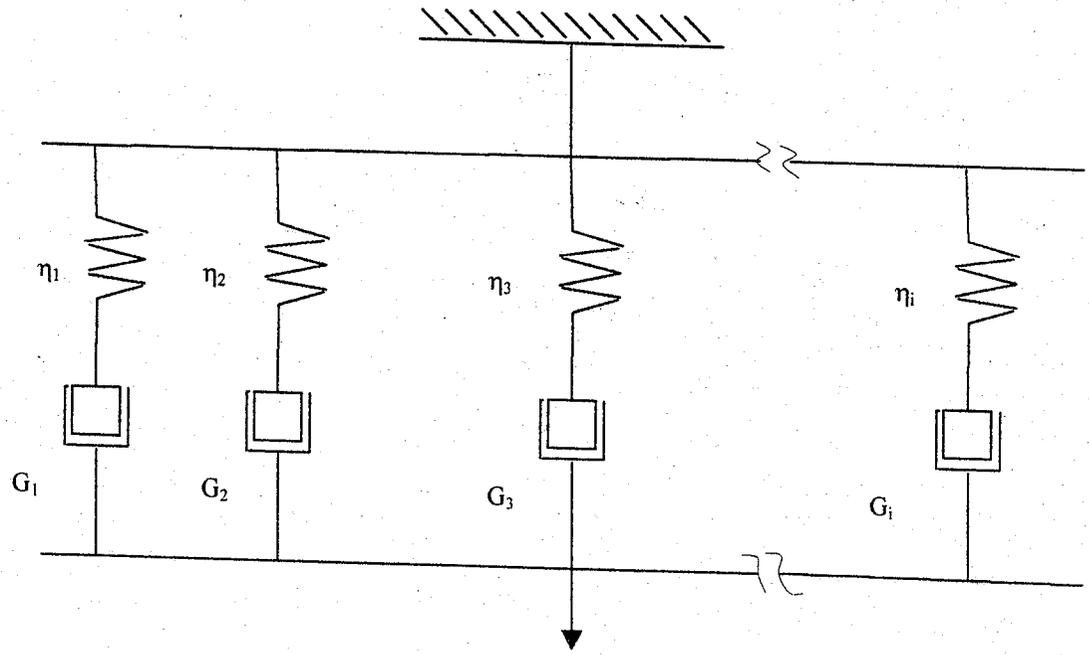


Figure. 2. 14. Modèle de Maxwell généralisé.

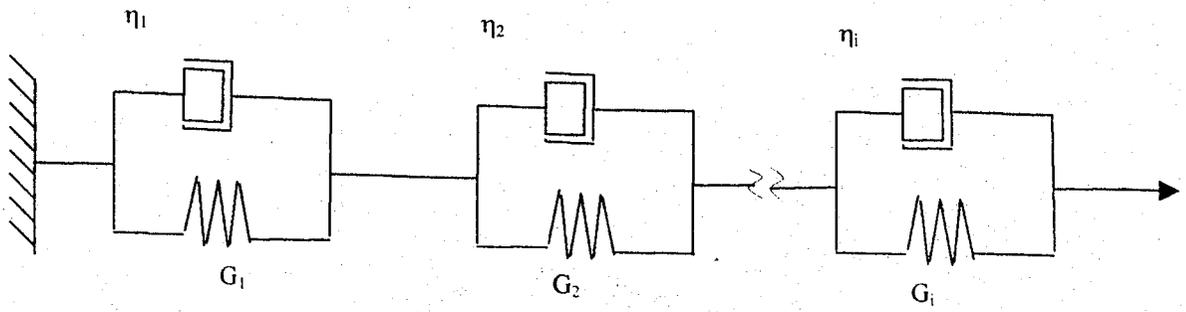


Figure. 2. 15. Modèle de Voigt généralisé.

De la même manière, le module de stockage  $G'(\omega)$ , le module de perte  $G''(\omega)$ , la viscosité de dissipation  $\eta'(\omega)$ , la viscosité en état stationnaire  $\eta_0$  et la complaisance en état stationnaire  $Je^0$  se mettent sous les formes suivantes :

$$G'(\omega) = Ge + \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} d \ln \tau \quad (2.101)$$

$$G''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d \ln \tau \quad (2.102)$$

$$\eta'(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\tau) \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d \ln \tau \quad (2.103)$$

$$\eta_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \tau H(\tau) d \ln \tau \quad (2.104)$$

$$Je^0 = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \tau^2 H(\tau) d \ln \tau}{\left[ \int_{-\infty}^{\infty} \tau H(\tau) d \ln \tau \right]^2} \quad (2.105)$$

Le module à l'équilibre  $G_e$  a une valeur nulle pour les liquides viscoélastiques.

Les systèmes hautement enchevêtrés, ayant une distribution étroite de poids moléculaire, sont caractérisés par un spectre de temps de relaxation longs appelé relaxation terminale. Pour une distribution plus large, le temps de relaxation terminal est déterminé expérimentalement par une relaxation de contrainte ou de fluage. Les paramètres expérimentaux peuvent être combinés pour définir les temps de relaxation [40] moyens en nombre  $\tau_n$  et en poids  $\tau_w$

$$\tau_n = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \tau H(\tau) d \ln \tau}{\int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) d \ln \tau} = \frac{\eta_0}{G_N^0} \quad (2.106)$$

$$\tau_w = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \tau^2 H(\tau) d \ln \tau}{\int_{-\infty}^{\infty} \tau H(\tau) d \ln \tau} = \eta_0 J e^0 \quad (2.107)$$

$$\frac{\tau_w}{\tau_n} = \eta_0 G_N^0 \quad (2.108)$$

Le rapport  $\tau_w / \tau_n$  peut être perçue comme une mesure de la largeur de la distribution du temps de relaxation dans la zone terminale. Pour une distribution très étroite dans la zone terminale, le temps terminal  $\tau_1$  est pris égal au temps de relaxation moyen en poids  $\tau_w$ .

De la même manière que le spectre des relaxations, on définit le spectre des temps de retard dans une expérimentation de fluage à partir d'un modèle de Voigts généralisé (figure 2. 15)

$$L(\tau) = \tau \gamma(\tau) \quad (2.109)$$

Une méthode similaire est utilisée pour trouver les complaisances de stockage  $J'(\omega)$ , de perte  $J''(\omega)$  et  $J(t)$  comme le montrent les relations suivantes :

$$J'(\omega) = J_e + \int_{-\infty}^{\infty} L(\tau) \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} d \ln \tau \quad (2.110)$$

$$J''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} L(\tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d \ln \tau \quad (2.111)$$

$$\eta_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \tau L(\tau) d \ln \tau \quad (2.112)$$

Pour les liquides viscoélastiques, à des basses fréquences, les modules  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$  se réduisent aux expressions suivantes :

$$G'(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \tau^2 d \ln \tau = J e^0 \eta_0^2 \omega^2 \quad (2.113)$$

$$G''(\omega) = \omega \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \tau d \ln \tau = \eta_0 \omega \quad (2.114)$$

qui donnent une proportionnalité classique du module  $G'(\omega)$  à  $\omega^2$  et  $G''(\omega)$  à  $\omega$ .

### *Calcul des spectres à partir des fonctions expérimentales*

Généralement, les méthodes approximatives ont un fondement analytique basé sur les propriétés des intégrants des équations exactes correspondantes.

L'équation II 10 peut être approximée par :

$$G(t) \cong G_e + \int H(\tau) d \ln \tau \quad (2.115)$$

qui par une différentiation donne :

$$H(\tau) \cong \left. \frac{dG(t)}{d \ln t} \right|_{t=\tau} \quad (2.116)$$

appelée loi d'Alfrey [46].

Ferry et Williams [48] ont établi une loi basée sur la pente de la fonction log-log de  $G(t)$  :

$$H(\tau) = -M(m) \left. \frac{d \log G(t)}{d \log t} \right|_{t=\tau} \quad (2.117)$$

où

$$M(m) = \frac{1}{\Gamma(m+1)}, \quad m \text{ est la pente de la fonction } \log H(\tau) - \log(\tau), \quad \Gamma \text{ est la}$$

fonction gamma. Cette méthode est limitée aux valeurs positives de  $m$ .

Une méthode avec une seconde approximation est donnée par Schwarzl et Straverman [49] :

$$H(\tau) = -G(t) \frac{d \log G(t)}{d \log t} - \left( \frac{d \log G(t)}{d \log t} \right)^2 - \frac{1}{2.303} \frac{d^2 \log G(t)}{d(\log t)^2} \Bigg|_{t=2\tau} \quad (2.118)$$

La fonction de relaxation peut être aussi décrite par les modules dynamiques. On peut citer à titre d'exemple la méthode de Williams et Ferry [48] :

$$H(\tau) = -AG' \frac{d \log G'(t)}{d \log \omega} \Bigg|_{1/\omega=\tau} \quad (2.119)$$

où

$$A = \frac{\sin(m\pi/2)}{m\pi/2}, \quad m \text{ est la pente de la fonction } \log H(\tau) - \log(\tau), \quad \Gamma \text{ est la fonction gamma. Cette méthode est limitée aux valeurs négatives de } m.$$

Pour  $1 < m < 2$ , elle prend la forme :

$$H(\tau) = -A'G' \left( 2 - \frac{d \log G'(t)}{d \log \omega} \Bigg|_{1/\omega=\tau} \right) \quad (2.120)$$

où

$$A = \frac{\sin(m\pi/2)}{\pi(1-m/2)}$$

Pour une approximation du second ordre Tschoegl [50] a établi la relation :

$$H(\tau) = \frac{d \log G'}{d \log \omega} + \frac{1}{2} \frac{d^2 G'}{d(\ln \omega)^2} \Bigg|_{1/\omega=\sqrt{2}\tau} \quad (2.121)$$

Pour décrire la relaxation des polymères linéaire flexibles dans la région plateau et terminale. Baumgaerted et al.[51] ont utilisé une superposition de deux lois de puissance :

$$H(\tau) = n e G_N \left\{ \left( \frac{\tau}{\tau_c} \right)^{-m_g} + \left( \frac{\tau}{\tau_{Max}} \right)^{m_e} \right\} \quad \text{pour} \quad \tau \leq \tau_{max} \quad (2.122)$$

$$H(\tau) = 0 \quad \text{pour} \quad \tau > \tau_{max}$$

$m_e$ ,  $m_g$  sont les pentes des spectres dans les régions enchevêtrées et de transition vitreuse ;  $\tau_c$  et  $\tau_{Max}$  le plus court et le plus long temps de relaxation, et  $G_N$ , le module plateau.

Le spectre de relaxation permet, par exemple, de remonter à la contrainte par l'intermédiaire de son équation constitutive et de confirmer par des calculs appropriés la courbe contrainte-déformation. La démarche consiste, premièrement de trouver la fonction  $H(\tau)$  à partir des courbes maîtresses de  $G'(\omega)$ , de calculer par la suite  $G(t)$  par la relation 2.100 pour une vitesse de déformation imposée. On retrouve la contrainte à l'aide de l'équation constitutive 2.12. On remarque facilement que :

$$\frac{d\sigma}{d\gamma} = \frac{1}{\gamma} \frac{d\sigma}{dt} = G(t) \quad (2.123)$$

## 2. 3 NON LINEARITE EN VISCOELASTICITE

Dans les liquides à base de polymères la contrainte dépend d'une manière non linéaire du taux de cisaillement. Dans le sens de notre étude, cet aspect phénoménologique prédomine les autres caractères sans pour autant diminuer de leur complexité. A cet effet, une attention particulière concernant le comportement non newtonien a été donnée au chapitre 1. 3. Cette non linéarité provient du tenseur de déformation et du taux de déformation qui ne peuvent s'appliquer qu'aux déformations infinitésimales. La relaxation de la contrainte après cessation de l'écoulement en état stationnaire et la grandeur de la complaisance  $J_e^0$  sont souvent très affectées par les forts taux de cisaillement. Par conséquent les déformations finies et les forts taux de cisaillement sont les principales causes de la non linéarité en viscoélasticité.

### 2. 3. 1 Différence des contraintes normales

L'apparition des contraintes normales dans les expérimentations de cisaillement simple est perçue comme une conséquence des déformations finies.

La première manifestation du comportement non linéaire avec l'accroissement de la déformation ou du taux de déformation dans un corps viscoélastique est l'apparition des contraintes normales dans le tenseur des contraintes. Ainsi pour un tenseur de taux de cisaillement simple :

$$\gamma = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2. 124)$$

et le tenseur des contraintes apparaît sous la forme suivante :

$$\bar{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (2.125)$$

avec la présence des contraintes normales  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$ ,  $\sigma_{33}$ .

On appelle  $N_1$  et  $N_2$  la première et la seconde différences des contraintes normales.

$$N_1 = \sigma_{11} - \sigma_{22} \quad (2.126)$$

$$N_2 = \sigma_{22} - \sigma_{33} \quad (2.127)$$

$N_1$  et  $N_2$  sont des fonctions viscoélastiques qui peuvent être obtenues à partir de l'expérience. En général  $N_2$ , très petit devant  $N_1$ , est souvent négligée.

Pour un écoulement de cisaillement en état stationnaire et pour des faibles taux de cisaillement plusieurs modèles non linéaires prédisent [52, 53]

$$N_1 = \sigma_{11} - \sigma_{22} = 2\eta_0^2 J_e^0 \dot{\gamma}^2 \quad (2.128)$$

Pour un écoulement stationnaire, on remarque que  $N_1$  donne les mêmes informations que le module de stockage  $G'$  à des faibles fréquences  $\omega$

$$G' = \eta_0^2 J_e^0 \omega^2 \quad (2.129)$$

Dans une expérimentation de fluage, et après un arrêt brusque de l'écoulement à l'état stationnaire, les premières différences des contraintes normales relaxent lentement par rapport aux contraintes de cisaillement.

L'existence de contraintes normales est liée à l'effet Weissenberg [54] qui apparaît souvent dans les viscosimètres coaxiaux et plan-cône. Dans le cas des viscosimètres

coaxiaux, la substance se soulève le long du cylindre malgré la force centrifuge et la pesanteur ; dans le viscosimètre plan-cône, elle exerce une forte pression qui tend à écarter les deux éléments du dispositif de mesure.

Le caractère viscoélastique d'un corps est lié à l'existence de valeurs non nulles de la fonction viscosimétrique  $N_1$ . C'est la raison pour laquelle les manifestations élastiques des écoulements de cisaillement simple, tels que l'effet Weissenberg, le gonflement et l'instabilité d'écoulement, sont souvent expliquées à l'aide de la première différence de contraintes  $N_1$ , du nombre de Weissenberg ( $W$ ) ou de la déformation de recouvrement  $\gamma_r$

$$W = \frac{N_1}{2\tau} = \frac{1}{2}\gamma_r \quad (2.130)$$

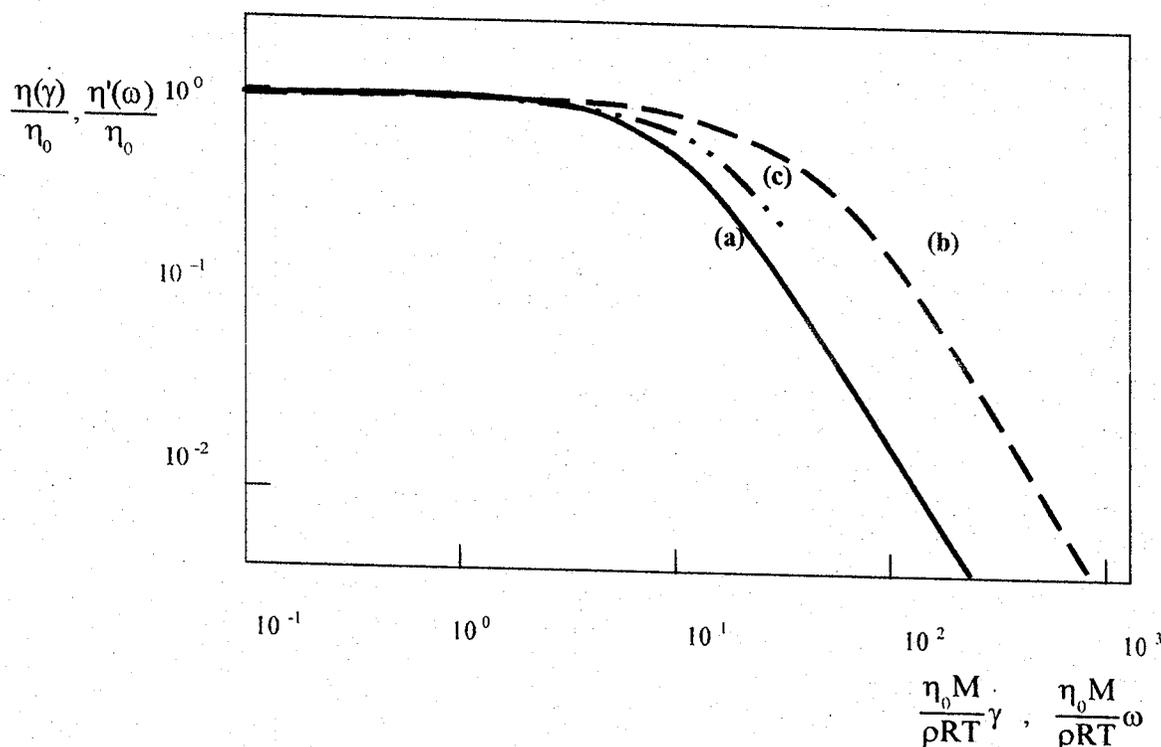
### 2. 3. 2 Influence du cisaillement

#### *Viscosité*

La viscosité des solutions de polymères et des polymères fondus est fonction du taux de cisaillement. Cette propriété confère aux fluides polymères la dénomination de fluides non newtoniens. D'une manière générale la viscosité décroît avec le taux de cisaillement, cependant pour un taux inférieur à une certaine valeur limite  $\dot{\gamma}_0$ , elle devient constante et égale à la viscosité newtonienne  $\eta_0$ , appelée aussi viscosité en cisaillement nul. En pratique, pour la majorité des polymères,  $\dot{\gamma}_0$ , très faible ( $10^{-5}$  à  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) comparé aux taux de cisaillement mis en jeu au cours des procédés de transformation, est souvent inaccessible. Le taux de cisaillement caractéristique  $\dot{\gamma}_0$  est habituellement pris égal à un taux de cisaillement correspondant à la viscosité  $\eta = 0.80\eta_0$ . Généralement la décroissance de la viscosité avec le taux de cisaillement suit une loi de puissance pour des taux élevés selon la forme  $\eta \propto \dot{\gamma}^{-d}$ ,  $d$  étant la pente négative de la courbe viscosité - taux de cisaillement.

Ainsi, la diminution de la viscosité avec le cisaillement n'intéresse pas uniquement les théoriciens ; en effet la viscosité  $\eta_0$  diminue des centaines de fois pour quelques

dizaines de  $\gamma$ , ce qui est une manifestation tout à fait heureuse pour le développement de l'industrie plastique. La figure 2. 15 montre une variation typique de la viscosité d'un polymère fondu avec le taux de cisaillement. Les deux premiers cas (a et b) correspondent [45] respectivement à des polystyrènes de masses molaires en poids  $M=215\ 000$  et  $581\ 000$  et à une température  $160\ ^\circ\text{C}$ , le cas (c), à une masse de  $411\ 000$  pour une température  $176\ ^\circ\text{C}$ .



**Figure. 2. 15.** Variation des viscosités réduites, dynamique  $\frac{\eta'(\omega)}{\eta_0}$  (a et b) et à l'état stationnaire  $\frac{\eta(\gamma)}{\eta_0}$  (c) pour un polystyrène pur.

Expérimentalement  $\gamma_0$  est identique à  $\omega_0$  dans une expérimentation dynamique relatant la dépendance de la viscosité dynamique  $\eta'(\omega)$  en fonction de la fréquence  $\omega$  avec  $\eta'(\omega) = \eta_0$  quand  $\omega \rightarrow 0$ . Les travaux de Bueche [55] et Pao [56] ont montré que les formes de  $\eta(\gamma)$  et  $\eta'(\omega)$  sont des fois similaires et partiellement superposables. Par contre, la biréfringence [57] a montré que les deux types de déformation affectent

différemment la configuration des chaînes dans un écoulement. En effet la forme des deux fonctions est différente (figure 2. 15),  $\eta'(\omega)$  décroît plus rapidement que  $\eta(\gamma)$  atteignant une pente  $(-\frac{d \log \eta'}{d \log \omega})$  largement supérieure à l'unité, la pente  $(-\frac{d \log \eta}{d \log \gamma})$  ne dépasse en aucun cas, l'unité, expérimentalement, elle est de l'ordre 0.85. D'autre part, la valeur absolue de la viscosité complexe

$$|\eta^*(\omega)| = \frac{[G'^2 + G''^2]^{\frac{1}{2}}}{\omega} \quad (2.131)$$

a une pente n'excédant pas l'unité et la forme de la fonction  $|\eta^*(\omega)|$  concorde bien avec la forme de la fonction  $\eta(\gamma)$  établie par Merz et Cox [58]. La relation empirique Merz et Cox entre ces deux viscosités donne de très bons résultats pour  $\omega \leq 10 \text{ s}^{-1}$

$$|\eta^*(\omega)| = \eta(\gamma) \quad \text{avec} \quad \omega = \gamma \quad (2.132)$$

Pour montrer la dépendance de la viscosité du taux de cisaillement, beaucoup de travaux ont été réalisés et montrent que la courbe viscosité - taux de cisaillement est unique si les variables sont correctement exprimées. Les deux théories moléculaires, les plus connues, celles de Bueche [59] et de Graessley [60], expriment la variation relative de viscosité  $\eta/\eta_0$  en fonction d'un terme unique  $\tau\gamma$  soit :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = f(\tau\gamma) \quad (2.133)$$

$\tau$  étant le temps de relaxation.

Selon l'approche de Vinogradov et Malkin, Semjonow [61] obtient une relation universelle qui a été démontrée sur plusieurs polymères tels que le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène etc..

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + [6.12 \times 10^{-3} (\gamma \eta_0)^{0.355}] + [2.35 \times 10^{-4} (\gamma \eta_0)^{0.71}] \quad (2.134)$$

avec  $\gamma$  en  $s^{-1}$  et  $\eta$  en  $Pa.s$

Cette représentation possède l'avantage d'intégrer l'influence de la température dans la variation de  $\eta_0$ .

Le modèle d'Eyring [62] exprime un écoulement non newtonien de petites molécules ou des suspensions de sphères dures :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\sinh^{-1}(\gamma \tau)}{\gamma \tau} \quad (2.135)$$

L'analyse d'Eyring ne tient pas compte, explicitement, de la structure de la chaîne et par conséquent n'est pas appropriée aux systèmes de polymères.

Le modèle de Graessley [45], qui est utilisé dans nos travaux, suscite une plus grande attention. Graessley a introduit le concept d'enchevêtrement dans la rhéologie des polymères pour élucider la viscosité relative  $\frac{\eta}{\eta_0}$  au cours d'un cisaillement simple à l'état stationnaire. Ainsi, pour les systèmes monodispersés, le modèle de Graessley se présente comme suit :

$$\begin{aligned} \frac{\eta}{\eta_0} &= g^{1.5}(\theta)h(\theta) \\ \theta &= \frac{\eta \gamma \tau}{\eta_0 \cdot 2} \\ g(\theta) &= \frac{2}{\pi} \left[ \text{arc cot}(\theta) + \frac{\theta}{1 + \theta^2} \right] \\ h(\theta) &= \frac{2}{\pi} \left[ \text{arc cot}(\theta) + \frac{\theta(1 - \theta^2)}{(1 + \theta^2)^2} \right] \end{aligned} \quad (II.136)$$

Les fonctions  $g$  et  $h$  représentent deux effets séparés d'enchevêtrement. La fonction  $g$  caractérise l'enchevêtrement des systèmes. Elle correspond au rapport du nombre  $E / E_0$ ;  $E$  étant le nombre d'enchevêtrements par molécule sous l'effet d'un écoulement à état stationnaire et  $E_0 = M/M_0$ , le nombre d'enchevêtrements par molécule à l'état d'équilibre. Dans cette analyse le temps  $\tau_e$  de formation d'un enchevêtrement est supposé proportionnel à la viscosité, soit  $\tau_e = \frac{\eta}{\eta_0} \tau$ ,  $\tau$  étant le temps de formation d'un enchevêtrement moyen à l'état d'équilibre.

Dans le cas des solutions diluées, les résultats expérimentaux de Graessley [45] peuvent être exprimés par la relation :

$$\frac{\eta_0^2 J e^2 \gamma_{0.80}}{\eta_0 - \eta_s} = 0.6 \pm 0.2 \quad (2.137)$$

où  $\gamma_{0.80}$  est le taux de cisaillement correspondant à une viscosité égale à 80% de la viscosité en cisaillement nul  $\eta_0$ .

### **Complaisance**

Selon les travaux de B. D. Colman [63] et Y. Einaga [64], la dépendance de la première différence des contraintes normales s'écrit :

$$N_1 = 2J(\gamma)\eta^2 \gamma^2 \quad (2.138)$$

Pour des faibles  $\gamma$ , les résultats expérimentaux de Graessley [45] montrent que la complaisance  $J(\gamma)$  se confond avec la complaisance en état stationnaire  $J e^0$ , ce résultat est confirmé par Coleman et Markovitz [63] :

$$J e^0 = \frac{1}{2\eta_0^2} \lim_{\gamma \rightarrow 0} \frac{N_1}{\gamma^2} \quad (2.139)$$

Pour les systèmes hautement enchevêtrés, Greassley [45], rapporte que le nombre d'enchevêtrement à l'état perturbé est réduit par le facteur  $g$  (équation 2. 136), et montre que :

$$J(\gamma) \propto \frac{M}{cE_0RT} = \frac{M}{cgE_0RT} \quad (2. 140)$$

ce qui implique

$$J(\gamma) = Je^0 / g \quad (2. 141)$$

### 2. 3. 3 Relaxation sous de grandes déformations

#### *Relaxation des contraintes*

Pour des grandes déformations, la contrainte  $\sigma$  devient dépendante de la déformation  $\gamma$

$$\sigma(t, \gamma) = G(t, \gamma) \gamma \quad (2. 142)$$

Osaki et al. [64] ont établi que le module de relaxation  $G(t, \gamma)$  peut être exprimé, pour  $t > t_R$  ( $t_R$  est le temps de relaxation de Rouse), sous la forme de deux fonctions, l'une dépendante du temps et l'autre de la déformation :

$$G(t, \gamma) = h'(\gamma) G(t) \quad (2. 143)$$

La fonction  $h'(\gamma)$  est indépendante du poids moléculaire et de la concentration.  $G(t)$  est le module de relaxation classique, donné par la théorie de la viscoélasticité linéaire. La théorie de Doi-Edwards [65], pour une déformation de cisaillement, précise que :

$$G(t, \gamma) = h'(\gamma) G(t) [1 + \vartheta(\gamma) - 1 \exp(-t/t_R)]^p \quad (2.144)$$

avec

$$h'(\gamma) = \frac{Q(\gamma)}{(4/15)\gamma} \quad (2.145)$$

$Q(\gamma)$  désigne la variation de l'orientation de la chaîne primitive avant et après la déformation ; elle dépend de la vitesse de déformation.  $\vartheta(\gamma)$  est le rapport moyen entre les longueurs de segment avant et après la déformation.

Lodge et Meissner [66], ont montré que la première différence des contraintes normales  $N_1$  devient dépendante de  $\gamma$  pour des déformations élevées :

$$N_1(t, \gamma) = \gamma \sigma(t, \gamma) \quad (2.146)$$

## 2. 4 LOI DE MELANGE

La viscosité en cisaillement nul des mélanges binaires d'homopolymères obéit aux lois semi-empiriques classiques dont la plus connue est :

$$\log \eta_{0b} = w_1 \log \eta_{01} + w_2 \log \eta_{02} \quad (2. 147)$$

$w_1$  et  $w_2$  sont les fractions en poids des polymères 1 et 2.

Une seconde loi beaucoup plus cohérente est celle qui se base sur la relation déjà établie  $\eta_0 = KM^{3.4}$ . En utilisant la définition du poids moléculaire moyen  $M_b = w_1 M_1 + w_2 M_2$ , on retrouve facilement la relation très connue dans la littérature :

$$\eta_{0b}^{1/3.4} = w_1 \eta_{01}^{1/3.4} + w_2 \eta_{02}^{1/3.4} \quad (2. 148)$$

Une relation analogue pour la complaisance à l'état stationnaire du mélange  $Jeb^0$  donne :

$$Jeb^0 = \frac{w_1 \eta_{01}^{4.4/3.4} Je_1^0 + w_2 \eta_{02}^{4.4/3.4} Je_2^0}{\eta_{0b}^{4.4/3.4}} \quad (2. 149)$$

où  $Je_1^0$  et  $Je_2^0$  sont les complaisances à l'état stationnaire des composants 1 et 2.

Les lois de mélange données par les équations 2. 148 et 2. 149, peuvent aussi prendre selon Montford et al. [67, 68], une forme complexe :

$$\eta_{0b}^*{}^{1/3.4} = w_1 \eta_{01}^*{}^{1/3.4} + w_2 \eta_{02}^*{}^{1/3.4} \quad (2. 150)$$

$$G_b^* = w_1 G_1^*{}^{1/3.4} + w_2 G_2^*{}^{1/3.4} \quad (2. 151)$$

$\eta_{ob}^*$ ,  $G_b^*$  sont la viscosité et le module complexes du mélange,  $\eta_{01}^*$ ,  $\eta_{02}^*$ , les viscosités complexes des composants,  $G_1^*$  et  $G_2^*$ , les modules complexes des composants.

Les relations 2.150 et 2.151 sont d'une très grande utilité pratique pour les faibles taux de cisaillement. En effet, l'application de la loi empirique de Cox-Merz [58] permet la conversion des fréquences en taux de cisaillement.

Les lois semi-empiriques 2.150 et 2.151, d'une structure mathématique très simple, décrivent très bien les résultats expérimentaux dans le cas des mélanges binaires de polymères linéaires. Schuch [69] a confirmé la validité de cette loi pour des rapports de masse ne dépassant pas 10.

Plusieurs modèles ont été développés pour la description de la viscosité des mélanges. En plus des modèles précédents, on peut rappeler celui de Leycar [70] où la viscosité d'un système binaire est exprimée par :

$$\log \eta_{ob} = \phi_1^3 \log \eta_{01} + \phi_2^3 \log \eta_{02} + C \phi_1^2 \phi_2 + D \phi_1 \phi_2^2 \quad (2.152)$$

où  $C$  et  $D$  sont des paramètres ajustables,  $\phi_1$  et  $\phi_2$ , les fractions volumiques des constituants purs.

Dans le cas des solutions concentrées et des mélanges de polymères fondus, en se tenant compte de l'architecture du réseau d'un mélange de polymères et du concept d'enchevêtrement, Tsenoglu [71] a construit un modèle permettant la détermination du module plateau :

$$G_N^{0/2} = \phi_1 G_{N1}^{0/2} \left[ 1 + \varepsilon \frac{\phi_2 G_{N2}^{0/2}}{\phi_1 G_{N1}^{0/2}} \right]^{\pm 1/2} + \phi_2 G_{N2}^{0/2} \left[ 1 + \varepsilon \frac{\phi_1 G_{N1}^{0/2}}{\phi_2 G_{N2}^{0/2}} \right]^{\pm 1/2} \quad (2.152)$$

où les coefficients positif et négatif des exposants correspondent respectivement à la présence d'interaction attractive et répulsive entre les espèces.  $\varepsilon$  est une mesure de l'interaction. Pour un système athermique ( $\varepsilon = 0$ ), l'expression donnant le module se simplifie et s'écrit :

$$G_N^{0\ 1/2} = \phi_1 G_{N1}^{0\ 1/2} + \phi_2 G_{N2}^{0\ 1/2} \quad (2.153)$$

$G_{N1}^0$  et  $G_{N2}^0$  sont les modules plateaux pour les polymères 1 et 2,  $\phi_1$  et  $\phi_2$ , leur fraction volumique.

## 2. 5 EXPRESSION DES FONCTIONS VISCOELASTIQUES DANS LES MODELES DE ROUSE, DE ZIMM ET DE REPTATION

Pour la description de la dynamique d'une chaîne de polymère, il est souvent convenable de considérer à tout instant le vecteur entre extrémités comme une caractéristique de la configuration de la chaîne entière. Quand la chaîne se déforme, la direction du vecteur entre extrémités  $\mathfrak{R}(t)$  change et le temps de relaxation  $\tau$  peut être défini par une moyenne de la variation de  $\mathfrak{R}(t)$  que l'on peut noter quantitativement par :

$$\langle \mathfrak{R}(t) \cdot \mathfrak{R}(t+\tau) \rangle = 1/e \quad (2. 154)$$

Pour une chaîne de polymère, le mouvement peut être considéré comme une série de modes de déformation, chacun invoquant une taille différente de la macromolécule et un temps de relaxation propre. Le comportement global est caractérisé par un spectre de temps de relaxation.

L'agitation thermique ou mouvement aléatoire ou Brownien d'une chaîne flexible donne, dans le temps, un échantillonnage de toutes les configurations possibles de chaque chaîne. Pour l'ensemble des chaînes, l'équilibre thermique, à n'importe quel temps, est clairement défini par une taille moyenne du polymère caractérisée par le rayon de giration  $R_g$ .

Dans le cas d'une perturbation instantanée du type déformation des polymères flexibles, deux effets opposés sont en compétition à chaque instant. Quand la molécule relaxe vers sa configuration d'équilibre, la force élastique s'oppose aux forces de frottement appliquées sur les segments en mouvement par le fluide environnant.

Pour les solutions concentrées et les polymères fondus, soumis à un cisaillement ou un écoulement, le retour vers un état de configuration relaxé (d'équilibre) est très long que celui des polymères dans les solutions. Ceci est dû à l'enchevêtrement des chaînes qui n'arrivent pas à se détacher facilement les unes des autres. Pour les chaînes suffisamment longues, l'effet d'enchevêtrement ralentit d'une manière très appréciable le processus de relaxation moléculaire et il est ainsi responsable des très hautes

viscosités et des propriétés viscoélastiques particulières des solutions et polymères fondus de haut poids moléculaires.

### Interaction hydrodynamique

Si le solvant est considéré comme un liquide incompressible newtonien qui suit le schéma du milieu continu, les éléments de la chaîne macromoléculaire dans une solution sont des centres de résistance à l'écoulement perturbant ainsi la vitesse du fluide. Le problème d'interaction hydrodynamique est souvent traité par l'approximation d'Oseen [72, 73].

Soit une chaîne macromoléculaire, flexible,  $v_k$  est la vitesse que le solvant possède au point de localisation de la perle  $k$  en l'absence de la perle et  $u_k$ , la vitesse de cette perle. La force exercée par le fluide sur la perle  $k$  est :

$$F = \zeta(u_k - v_k) \quad (2.155)$$

Le coefficient de frottement  $\zeta$  dépend du fluide et de la nature chimique de la macromolécule.

La perturbation de l'écoulement,  $v'(R_{ks})$ , produite au point  $k$  situé à une distance  $R_{ks}$  du point  $s$  d'application de la force, peut être calculée par la formule d'Oseen :

$$v'(R_{ks}) = \overline{\overline{T}}(R_{ks}) \cdot F_s \quad (II.156)$$

où  $\overline{\overline{T}}(R_{ks})$  est le tenseur d'Oseen

$$\overline{\overline{T}}(R_{ks}) = \frac{1}{8\pi\eta_s R_{ks}} \left( I + \frac{R_{ks} R_{ks}}{R_{ks}^2} \right) \quad (II.157)$$

$I$  est un tenseur unité.

La perturbation de l'écoulement est anisotrope et dépend de l'angle entre les deux vecteurs  $F_s$  et  $R_{ks}$ .

La vitesse  $v_k$  du fluide perturbé au point  $k$  est la somme de deux vitesses, la première  $v_{k0}$ , non perturbée existante dans le solvant en l'absence du polymère, et la seconde qui représente la somme des perturbations de tous les autres éléments de la chaîne.

$$v_k = v_{k0} + \sum_{S=0, S \neq K}^n v(R_{KS}) \quad (2.158)$$

### 2. 5. 1 Approche de Rouse

Kirwood et Rieseemann [74] assimilent chaque segment statistique à une sphère de coefficient de frottement  $\zeta$  et la chaîne à un chapelet de  $N$  sphères dont les distances sont régies par une statistique gaussienne. Dans le modèle de Kirwood et Rieseemann, les phénomènes liés à la déformation élastique des chaînes dans un champ de vitesses sont négligés. Un modèle plus réaliste consiste à relier les  $N$  sphères par des sous chaînes gaussiennes ou submolécules d'écart quadratique moyen  $\langle r^2 \rangle$ , ce qui introduit entre les sphères contiguës distantes de  $r$  une force de rappel élastique

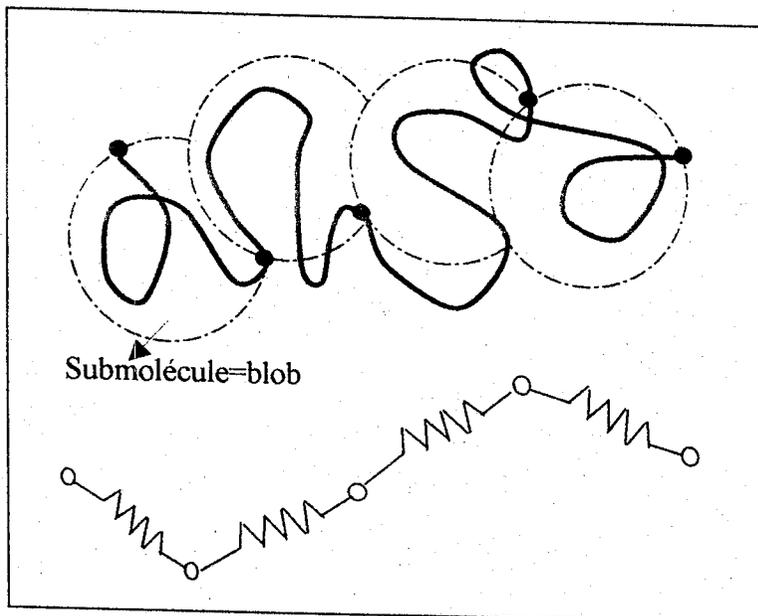
$$\vec{f} = 3kT \frac{r}{\langle r^2 \rangle} \quad (2.159)$$

Ce modèle, appelé perle-ressort et de dénomination anglaise bead-spring-bead de Rouse-Zimm (figure 2. 16), représente très bien la chaîne linéaire flexible. Dans la théorie de Rouse [75], les interactions hydrodynamiques dues aux mouvements des jonctions de la submolécule, sont négligés. On peut alors, en l'absence d'interaction hydrodynamique entre les sphères, décrire la relaxation du système en résolvant le système à  $N$  équations couplées, décrivant l'équilibre des forces de frottement et des forces de rappel élastiques exercées par les sphères contiguës sur chaque sphère. Si  $r_i$  est la position de la sphère  $i$  de coefficient de frottement  $\zeta$  on a :

$$\zeta \frac{dr_i}{dt} + \frac{3kT}{\langle r^2 \rangle} \left[ \overline{r_i - r_{i+1}} + \overline{r_i - r_{i-1}} \right] = 0 \quad (2.160)$$

On recherche les combinaisons des  $\bar{r}_i$  qui diagonalisent le système et découplent les équations. Chacun de ces  $N$  modes normaux relaxe avec un temps  $\tau_p$  égal à :

$$\frac{1}{\tau_p} = \frac{12kT}{\zeta \langle r^2 \rangle} \sin^2 \frac{p\pi}{2N} = \frac{3kT\pi^2 p^2}{\zeta \langle r^2 \rangle N^2} = \frac{p^2}{\tau_1} \quad p=1, 2 \dots N \quad (2.161)$$



**Figure. 2. 16.** Représentation d'une chaîne macromoléculaire flexible dans le modèle de Zimm-Rouse.

Les résultats de Rouse [75] et Zimm [76] peuvent être regroupés sous une forme générale avec des coefficients adaptés selon la présence de l'interaction hydrodynamique (Zimm) ou non (Rouse). Ainsi le spectre des temps de relaxation peut se mettre sous la forme :

$$\tau_p = \frac{\tau_1}{p^m} \quad (2.162)$$

avec

$$m = \begin{cases} 2 & \text{Rouse} \\ 3/2 & \text{Zimm (condition } \theta) \\ 3\nu \quad \nu=3/5 & \text{Zimm (bon solvant)} \end{cases} \quad (2.163)$$

L'exposant  $\nu$ , appelé exposant de gonflement, caractérise le comportement d'une chaîne isolée dans un solvant. Pour  $\nu = 1/2$ , la chaîne est équivalente à une marche aléatoire à 3 dimensions où chaque pas correspond à un monomère, on dit alors que le solvant est un solvant  $\theta$ . Si le polymère a beaucoup d'affinité pour le solvant, expérimentalement et théoriquement on trouve  $\nu = 3/5$ , on dit que le solvant est un bon solvant.

Pour un ensemble de  $n$  chaînes, de masse molaire  $M$  par unité de volume ( $n = \frac{CN_{AV}}{M}$ ,  $N_{AV}$  est le nombre d'Avogadro), dans le cas des solutions diluées, le module  $G(t)$  et la viscosité s'expriment par :

$$G(t) = nkT \sum_{p=1}^N \exp(-t/\tau_p) \quad (2.164)$$

$$\eta'(\omega) = \eta_s + nkT \sum_{p=1}^N \frac{\tau_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2} \quad (2.165)$$

et pour une dilution infinie :

$$[\eta'] = \frac{RT}{M\eta_s} \sum_{p=1}^N \frac{\tau_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2} \quad (2.166)$$

et quand  $\omega \rightarrow 0$  on retrouve les viscosités

$$\eta - \eta_s = \frac{cRT}{M} \sum_{p=1}^N \tau_p = \frac{cRT\tau_1 S_1}{M} \quad (2.167)$$

$$[\eta] = \frac{RT}{M\eta_s} \sum_{p=1}^N \tau_p = \frac{RT\tau_1 S_1}{M\eta_s} \quad (2.168)$$

avec

$$S_1 = \sum_{p=1}^N \tau_p / \tau_1 ; \quad \tau_p = \frac{6[\eta]\eta_s M}{\pi^2 p^2 RT} ; \quad \tau_1 = \frac{6[\eta]\eta_s M}{\pi^2 RT} \quad (2.169)$$

où  $\eta$ ,  $\eta_s$  et  $[\eta]$  sont respectivement les viscosités de la solution, du solvant et intrinsèque.

Le plus long temps de relaxation  $\tau_1$  (p=1) décrit le temps de renouvellement des conformations moléculaires. Comme  $\tau_1$  est proportionnel à un coefficient de frottement  $\zeta$  et donc à la viscosité du solvant  $\eta_s$ , la viscosité intrinsèque est bien indépendante de  $\eta_s$  et est proportionnelle à la masse  $M$  en l'absence d'interaction hydrodynamique. La relation 2.168 donne un moyen pour la détermination de  $\tau_1$ .

Pour une relaxation de Rouse

$$S_1 = \sum_{p=1}^N \frac{1}{p^2} = \frac{\pi^2}{6} \quad (2.170)$$

La complaisance à l'état stationnaire est par définition :

$$J_e^0 = \frac{M}{cRT} \left[ \frac{\eta_0 - \eta_s}{\eta_0} \right]^2 \frac{\sum_{p=1}^N \tau_p^2}{\left[ \sum_{p=1}^N \tau_p \right]^2} = \frac{M}{cRT} \left[ \frac{\eta_0 - \eta_s}{\eta_0} \right]^2 \frac{S_2}{S_1^2} \quad (2.171)$$

avec  $S_2 = \left[ \sum_{p=1}^N \frac{\tau_p}{\tau_1} \right]^2$  qui, pour une relaxation de Rouse, est égale à :

$$S_2 = \sum_{p=1}^N \frac{1}{p^4} = 1.082 \quad (2.172)$$

$J_e^0$  devient alors :

$$J_e^0 = \frac{M}{cRT} \left[ \frac{\eta_0 - \eta_s}{\eta_0} \right]^2 \frac{S_2}{S_1^2} = 0.4 \frac{M}{cRT} \left[ \frac{\eta_0 - \eta_s}{\eta_0} \right]^2 \quad (2.172)$$

$S_1$  et  $S_2$  sont des paramètres utilisés par Ferry [25] dans la description des fonctions viscoélastiques pour les différents modes de relaxation.

Les modules réduits  $[G']_R$  et  $[G'']_R$  peuvent se mettre aussi sous la forme :

$$[G']_R = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{\omega^2 \tau_p^2}{1 + \omega^2 \tau_p^2} \quad (2.173)$$

$$[G'']_R = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{\omega \tau_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2} \quad (2.174)$$

Dans une échelle de fréquence, les équations 2.173 et 2.174 donnent :

pour  $\omega \tau_1 \ll 1$

$$[G']_R = (\omega \tau_1)^2 \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^{2m}} \quad (2.175)$$

$$[G'']_R = \omega \tau_1 \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^m} \quad (2.176)$$

pour  $\omega \tau_1 \gg 1$

Les sommes sur  $p$  des équations 2.173 et 2.174, quand  $p \rightarrow \infty$ , peuvent être remplacées par des intégrales :

$$[G']_R = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{\omega^2 \tau_p^2}{1 + \omega^2 \tau_p^2} = \int_0^{\infty} \frac{\omega^2 \tau_1^2 p^{-2m}}{1 + \omega^2 \tau_1^2 p^{-2m}} dp = (\omega \tau_1)^{1/m} \frac{\pi}{2m \sin(\pi/2m)} \quad (2.177)$$

$$[G'']_R = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{\omega \tau_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2} = \int_0^{\infty} \frac{\omega \tau_1 p^{-m}}{1 + \omega^2 \tau_1^2 p^{-2m}} dp = (\omega \tau_1)^{1/m} \frac{\pi}{2m \cos(\pi/2m)} \quad (2.178)$$

Pour  $m = 2$ , on retrouve les modules réduits de Rouse. Pour de très faibles concentrations et une interaction hydrodynamique négligeable, Ferry [25] ainsi que Doi et Edwards [65] ont démontré que les modules intrinsèques réduits sont indépendants de la masse comme le montrent les expressions suivantes :

pour  $\omega\tau_1 \ll 1$

$$[G']_R = (\omega\tau_1)^2 \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^4} \quad (2.179)$$

$$[G'']_R = \omega\tau_1 \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^2} \quad (2.180)$$

Les modules  $[G']_R$  et  $[G'']_R$  sont proportionnels respectivement à  $\omega^2$  et  $\omega$ .

pour  $\omega\tau_1 \gg 1$

$$[G']_R = [G'']_R = 1.11(\omega\tau_1)^{1/2} \quad (2.181)$$

Les résultats de Ferry [25], confirmés par Doi et Edwards [65], sont illustrés sur la figure 2. 17. Pour des calculs détaillés le lecteur pourra se référer aux travaux de Rouse [75], Zimm[76], Bird et al [77], Osaki [78], Yamakawa et al.[79], Berry et Casassa [80]. Les deux traitements, de Rouse et Zimm, donnent les mêmes résultats pour un comportement viscoélastique linéaire tant que les interactions hydrodynamiques sont négligeables.

Pour les polymères amorphes et les solutions concentrées, la théorie de Rouse est modifiée par Ferry [25] comme suit :

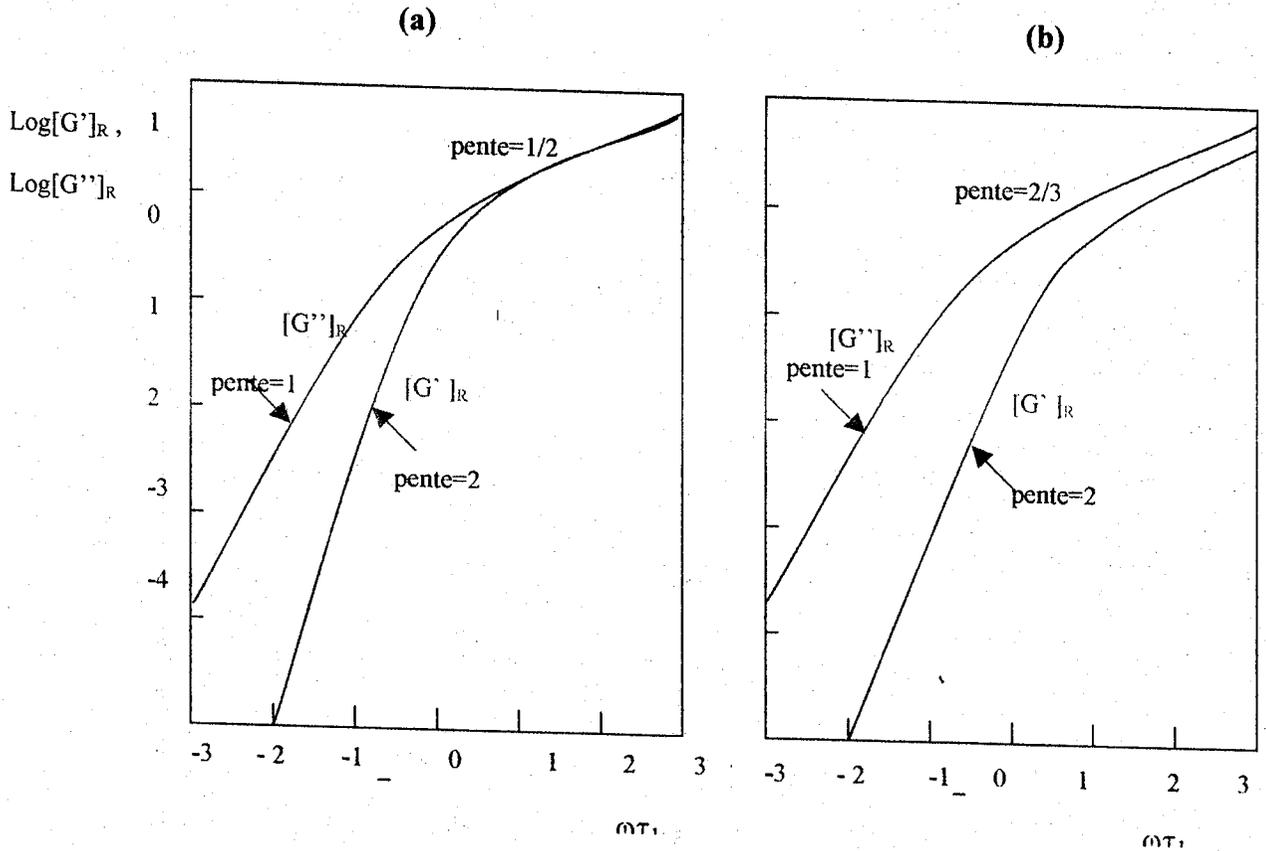
$$G' = \frac{\rho RT}{M} \sum_{p=1}^N \frac{\omega^2 \tau_p^2}{1 + \omega^2 \tau_p^2} \quad (2.182)$$

$$G'' = \frac{\rho RT}{M} \sum_{p=1}^N \frac{\omega \tau_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2} \quad (2.183)$$

$$G(t) = \frac{\rho RT}{M} \sum_{p=1}^N \exp(-t / \tau_p) \quad (2.184)$$

avec un spectre de temps de relaxation

$$\tau_P = \frac{6\eta_0 M}{\pi^2 P^2 \rho RT} \quad \text{avec} \quad P = 1, 2, \dots, N \quad (2.185)$$



**Figure. 2. 17.** Variations des modules réduits  $[G']_R$  et  $[G'']_R$  en fonction de  $\omega\tau_1$ . (a) : approche de Rouse ; (b) approche de Zimm.

Dans la zone terminale, les propriétés sont dominées par le plus long temps de relaxation

$$\tau_1 = \frac{6\eta_0 M}{\pi^2 \rho RT} \quad (2.186)$$

Le plus long temps de relaxation  $\tau_1$  est d'un intérêt pratique majeur puisqu'il représente le temps requis aux contraintes pour relaxer dans une expérimentation de relaxation ou le temps requis pour atteindre un état stationnaire dans un écoulement sous une contrainte constante.

Les parties terminales de  $G'$  et de  $G''$  en fonction de  $\omega$  sont décrites J. D. Ferry [25]:

$$G' = 1.08 \frac{\rho RT}{M} \omega^2 \tau_1^2 \quad (2.187)$$

$$G'' = \omega \eta_0 \quad (2.188)$$

Les effets du comportement viscoélastique dans la zone terminale sont décrits [25, 45] par la viscosité  $\eta_0$  et la complaisance  $Je^0$  par les relations suivantes :

$$\eta_0 = \frac{\rho RT}{M} \tau_1 S_1 \quad (2.189)$$

$$Je^0 = \frac{\rho RT}{\eta_0^2 M} \tau_1^2 S_2 = \frac{M}{\rho RT} \frac{S_1}{S_2^2} = 0.4 \frac{M}{\rho RT} \quad (2.190)$$

Dans l'approche de Rouse,  $S_1$  et  $\frac{S_1}{S_2^2}$  sont respectivement égaux à  $\pi/6$  et 0.4.

Pour des poids moléculaires proches de  $M_c'$ , la complaisance  $Je^0$  peut être exprimée [25] par la relation empirique :

$$Je^0 = \frac{0.4M / (\rho RT)}{[1 + (M / M_c')]^{1/2}} \quad (2.191)$$

Pour  $M \ll M_c'$  on retrouve la relation 2.190. Pour  $M \gg M_c'$  les résultats de Graessley [45] prédisant l'indépendance de la complaisance  $Je^0$  du poids moléculaire sont confirmés.

### 2.5.2 Approche de Zimm

La théorie de Zimm [76] tient compte des frottements dus aux mouvements des perles dans la chaîne et décrit la dynamique des solutions de polymères en tenant compte de l'interaction hydrodynamique. Cette interaction intramoléculaire est due à la variation de la vitesse du milieu près de chaque perle. L'approximation d'Oseen [81, 72, 73] est utilisée pour estimer les perturbations de la vitesse. Dans des conditions en solvant  $\theta$ , l'intensité de la perturbation dépend du paramètre  $h$

$$h = \frac{N^{1/2} \xi}{(12\pi^3)^{1/2} \eta_s \langle r^2 \rangle^{1/2}} \quad (2.192)$$

ou

$$h^* = \frac{h}{N^{1/2}} = \frac{\xi}{(12\pi^3)^{1/2} \eta_s \langle r^2 \rangle^{1/2}} \quad (2.193)$$

$N$  est le nombre de submolécules gaussiennes,  $\xi$ , le coefficient de frottement entre la submolécule et son environnement,  $\eta_s$ , la viscosité du solvant et  $\langle r^2 \rangle^{1/2}$  est la racine carrée de l'écart quadratique moyen entre les extrémités de la submolécule. Si  $h = 0$  (ou  $h^* = 0$ ), la perturbation de l'écoulement est nulle, la chaîne est dite en drainage libre ce qui correspond au modèle de Rouse. Si  $h \gg 1$  (ou  $h^* = 0.25$ ), l'écoulement est substantiellement réduit près des enroulements intérieurs et la chaîne est dite imperméable. Zimm a montré qu'en tenant compte de l'interaction hydrodynamique, les temps de relaxation des modes normaux deviennent pour une interaction hydrodynamique dominante :

$$\tau_p = \frac{\tau_1}{p^{3/2}} \quad (2.194)$$

avec

$$\tau_1 = \frac{M[\eta]_0}{2.37RT} \quad (2.195)$$

Pour les conditions en bon solvant, Ptitsyn et Eizner [82, 83] ainsi que Tschoegl [84] ont complété la théorie de Zimm [76] en introduisant un paramètre  $\varepsilon$  qui caractérise l'expansion des configurations moléculaires et qui varie entre 0 et 1/3. L'expression donnant  $h$ , pour différents  $\varepsilon$ , s'écrit pour des conditions de bon solvant :

$$h = \frac{2^{\varepsilon/2} N^{(1-\varepsilon)/2} \zeta}{(12\pi)^{1/2} \eta_s \langle r^2 \rangle^{1/2}} \quad (2.196)$$

L'interaction hydrodynamique intramoléculaire est bien établie dans les solutions très diluées. La viscosité dans la théorie de Zimm est exprimée à partir de la relation de Fox - Flory [85, 86] :

$$[\eta] = \frac{\Theta \langle r \rangle^{2.3/2}}{M} \quad (2.197)$$

La viscosité intrinsèque dépend des dimensions et du poids moléculaires pour des masses  $M > 10^6$ .

Pour des conditions de solvant  $\theta$ , le paramètre de Flory - Fox est

$\Theta = 0.425N_A = 2.56 \times 10^{23}$  ; le plus long temps de relaxation  $\tau_1$  satisfait à la relation :

$$\tau_1 = 0.325 \frac{\eta_s \langle r \rangle^{2.3/2}}{kT} \quad (2.198)$$

La complaisance en état stationnaire  $Je^0$  peut être calculée à partir de la relation

(II. 171) avec  $h^* = 0.25$ ,  $S_1 = 2.369$ ,  $S_2 = 1.156$  et  $\frac{S_2}{S_1^2} = 0.206$ , soit :

$$Je^0 = \frac{M}{cRT} \left[ \frac{\eta_0 - \eta_s}{\eta_0} \right]^2 \frac{S_2}{S_1^2} = 0.206 \frac{M}{cRT} \left[ \frac{\eta_0 - \eta_s}{\eta_0} \right]^2 \quad (2.199)$$

Pour les conditions de bon solvant, la valeur observée du paramètre de Flory – Fox est en très bon accord avec celle donnée par la théorie de Zimm ( $h \rightarrow \infty$ ) pour  $\Theta = 2.84 \times 10^{23}$  et avec celle de la théorie modifiée de Pyun-Fixman [87] dont  $\Theta = 2.68 \times 10^{23}$ . La viscosité intrinsèque  $[\eta]$  est alors :

$$[\eta] = 2.84 \times 10^{23} \frac{\langle r^2 \rangle^{3/2}}{M} \quad (2.200)$$

La complaisance en état stationnaire  $Je^0$  peut être également calculée à partir de la relation 2. 171, et on obtient :

d'après Zimm,

$$h^* = 0.10, S_1 = 2.066, S_2 = 1.139 \text{ et } \frac{S_2}{S_1^2} = 0.267$$

$$Je^0 = \frac{M}{cRT} \left[ \frac{\eta_0 - \eta_s}{\eta_0} \right]^2 \frac{S_2}{S_1^2} = 0.267 \frac{M}{cRT} \left[ \frac{\eta_0 - \eta_s}{\eta_0} \right]^2 \quad (2.201)$$

d'après Ptits-Eizner-Tsochoegl,

$$h \rightarrow \infty, \varepsilon = 0.33, S_1 = 2.003, S_2 = 1.123 \text{ et } \frac{S_2}{S_1^2} = 0.280$$

$$Je^0 = \frac{M}{cRT} \left[ \frac{\eta_0 - \eta_s}{\eta_0} \right]^2 \frac{S_2}{S_1^2} = 0.280 \frac{M}{cRT} \left[ \frac{\eta_0 - \eta_s}{\eta_0} \right]^2 \quad (2.202)$$

Les modules réduits  $[G']_R$  et  $[G'']_R$  sont calculés à partir des équations précédentes

pour  $\omega\tau_1 \ll 1$

pour un solvant  $\theta$ , ce qui correspond à  $m = 3/2$ , les équations 2. 162, 2. 173 et 2. 174 nous permettent d'écrire :

$$\tau_p = \frac{\tau_1}{p} \quad (2. 203)$$

$$[G']_R = (\omega\tau_1)^2 \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^3} \quad (2. 204)$$

$$[G'']_R = \omega\tau_1 \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^{3/2}} \quad (2. 205)$$

La proportionnalité des modules réduits  $[G']_R$  et  $[G'']_R$ , respectivement avec  $\omega^2$  et  $\omega$ , est toujours respectée.

Pour les conditions de bon solvant,  $m = 9/5$ , les équations 2. 162, 2. 173 et 2. 174 se réécrivent de la manière suivante :

$$\tau_p = \frac{\tau_1}{p} \quad (2. 206)$$

$$[G']_R = (\omega\tau_1)^2 \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^{18/5}} \quad (2. 207)$$

$$[G'']_R = \omega\tau_1 \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^{9/5}} \quad (2. 208)$$

avec toujours la même proportionnalité entre les modules réduits  $[G']_R$ ,  $[G'']_R$  et les fréquences.

pour  $\omega\tau_1 \gg 1$

pour un solvant  $\theta$ , ( $m = 3/2$ ), on retrouve d'après les équations 2.177 et 2.178 :

$$[G']_R = 1.21(\omega\tau_1)^{2/3} \quad \text{et} \quad [G'']_R = 2.09(\omega\tau_1)^{2/3} \quad (2.209)$$

et pour un bon solvant ( $m = 9/5$ ) :

$$[G']_R = 1.14(\omega\tau_1)^{5/9} \quad \text{et} \quad [G'']_R = 1.38(\omega\tau_1)^{5/9} \quad (2.210)$$

Les résultats correspondants aux modules réduits sont illustrés en figure 2.17.

### 2. 5. 3 Approche de RG. De Gennes : modèle de Reptation

Les modèles de Rouse et de Zimm décrivent la relaxation des mouvements d'une chaîne polymère linéaire en tenant compte de deux facteurs essentiels contrôlant les mouvements des macromolécules : leur frottement et leur élasticité. Cependant, ces deux approches ignorent l'impossibilité pour deux portions de chaînes de se croiser sans se couper. En effet, les approximations de Rouse et de Zimm sont toutes les deux basées sur des modèles de chaînes fantômes.

Le modèle de reptation proposé par de Gennes vise à combler cette lacune en se focalisant sur les enchevêtrements par les chaînes entre elles et qui restreignent leurs mouvements.

#### *Modèle Tube*

L'idée du modèle tube provient de la théorie de l'élasticité du caoutchouc qui est un réseau moléculaire, formé d'un liquide de polymère réticulé par des liaisons chimiques. L'espace entre les réticulations est occupé par des brins sous la forme de fils très fins comme le montre la figure 2. 18.

Les systèmes hautement enchevêtrés peuvent être représentés par un tube fictif, le modèle tube. Le modèle tube, à cause des obstacles appelés contraintes topologiques créées par d'autres chaînes polymères, assume que le mouvement de la chaîne est essentiellement confiné dans une région sous la forme d'un tube entaillé dans un environnement de polymères avoisinants comme le montre la figure II 19. Dans le cas de polymères linéaires, les contraintes topologiques n'affectent pas les propriétés statiques mais par contre les propriétés dynamiques le sont sérieusement.

Ce modèle originellement proposé pour les élastomères, offre une base théorique très consistante pour expliquer les propriétés dynamiques des chaînes dans un réseau. Les solutions semi diluées, concentrées et les polymères fondus peuvent trouver dans cette approche une réponse aux problèmes très complexes de la dynamique.

### Reptation

Dans les polymères linéaires flexibles le tube change dans le temps. Un nouveau concept est alors introduit par De Gennes qui proposa un modèle où la chaîne linéaire est libre à travers un réseau fixe d'obstacles. La chaîne de polymère est plus longue que la longueur de la chaîne primitive, longueur caractéristique du tube. Le mouvement de la chaîne est toujours confiné dans le tube qui, lui même, change dans le temps (figure 2. 19). Ce type de mouvement est appelé par De Gennes reptation.

Si on considère la fonction de corrélation en temps de la distance entre extrémité  $\mathfrak{R}(t) \equiv R(L,t) - R(0,t)$  où  $R$  est le vecteur position de la chaîne primitive. Au temps  $t = 0$ , la chaîne est piégée dans le tube. Avec le temps la chaîne repte et, à un certain moment, comme le montre la figure 2. 19, la partie  $CD$  de la chaîne reste dans le tube originale tandis que les autres parties  $AC$  et  $DB$  sont déjà dans un nouveau tube.

La fonction de corrélation  $\langle \mathfrak{R}(t) \cdot \mathfrak{R}(0) \rangle$  est donnée par Doi et Edwards [65] sous la forme :

$$\langle \mathfrak{R}(t) \cdot \mathfrak{R}(0) \rangle = \langle \overrightarrow{CD}^2 \rangle = a \langle \zeta(t) \rangle = La \sum \frac{8}{p \pi^2} \exp\left(\frac{-p^2 t}{\tau_d}\right) \quad (2. 211)$$

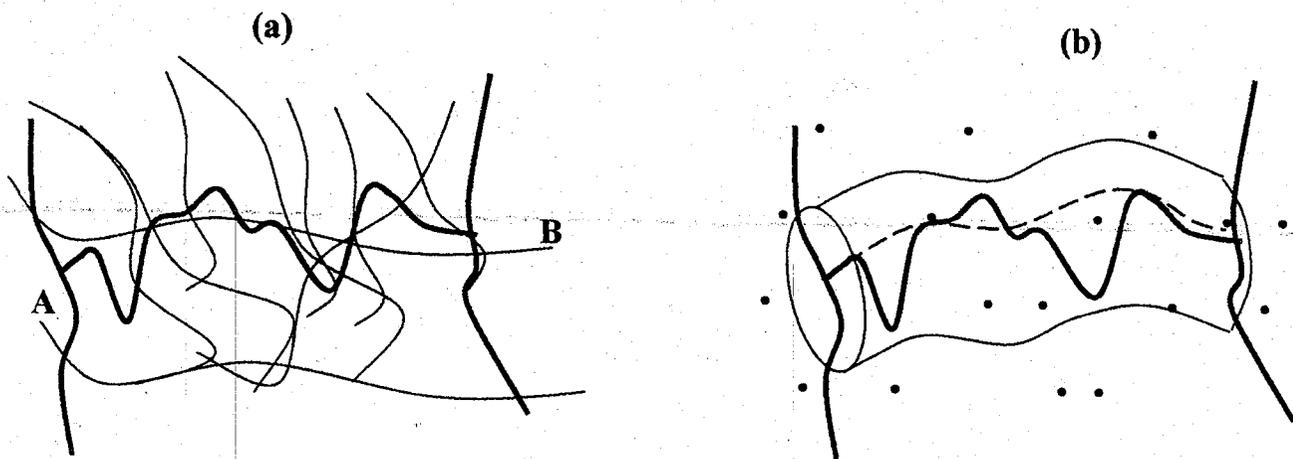
$\langle \zeta(t) \rangle$  est la longueur de contour de  $CD$ . Le nombre de segments  $N$  et la longueur de segment  $b$  sont liés à la longueur de contour  $L$  et au pas  $a$  de la chaîne primitive par :

$$L = \frac{Nb^2}{a} \quad (2. 212)$$

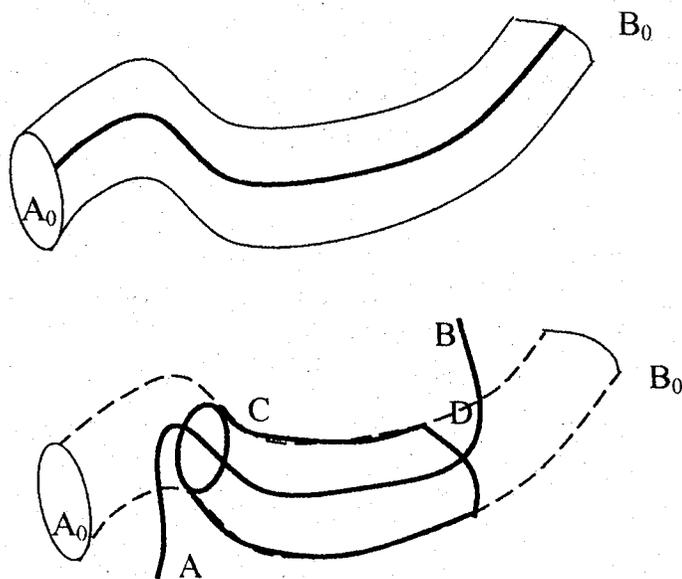
$a$  est souvent considérée comme la taille de la maille du réseau ou tout simplement le diamètre dans le modèle tube. Le diamètre  $a$  peut être calculé à partir des valeurs, théorique [65] ( $G_N^0 = \frac{\rho RT}{M} \frac{Nb^2}{a^2}$ ) et expérimentale ( $G_N^0 = \frac{\rho RT}{Me}$ ) du module plateau  $G_N^0$ . Ce qui donne :

$$a = \left( \frac{Me}{M} Nb^2 \right)^{1/2} = \overline{\mathfrak{R}_{Me}} \quad (2. 213)$$

$\overline{\mathfrak{R}_{Me}}$  est la moyenne de la racine carré de la distance entre extrémités du polymère pour un poids moléculaire  $Me$ .



**Figure. 2. 18.** Représentation d'un modèle tube. (a): chaîne réticulée (AB) dans un réseau d'obstacles (brins). (b) : chaîne confinée dans un tube, la courbe en pointillée est la chaîne primitive, les points, les brins.



**Figure. II 19.** Mouvement de la chaîne dans le modèle tube. (----): configuration initiale ( $t=0$ ) de la chaîne primitive avec le tube initiale ; (—) : configuration au temps  $t$  : seul CD est dans le tube original, AC et BD sont déjà dans un nouveau tube.

Le plus long temps de relaxation de  $\langle \mathfrak{R}(t).\mathfrak{R}(0) \rangle$  est  $\tau_d$  qui est le temps de reptation ou le temps nécessaire pour que la chaîne primitive se désengage du tube où elle était confinée au temps  $t = 0$ .  $\tau_d$  est trouvé égale à [65] :

$$\tau_d = \frac{1}{\pi} \frac{\zeta N^3 b^4}{k_B Ta^2} \quad (2.214)$$

Pour la relaxation de Rouse, la fonction de corrélation  $\langle \mathfrak{R}(t).\mathfrak{R}(0) \rangle$  est donnée par Doi et Edwards [65] :

$$\langle \mathfrak{R}(t).\mathfrak{R}(0) \rangle = Nb^2 \sum_p \frac{8}{\pi^2} \exp\left(\frac{-p^2 t}{\tau_R}\right) \quad (2.215)$$

avec

$$\tau_R = \frac{1}{3\pi^2} \frac{\zeta N^2 b^2}{k_B Ta^2} \quad (2.216)$$

On voit que  $\tau_d$  est proportionnel à  $N^3$  et pour un nombre élevé de  $N$  segments il devient très grand devant le temps de relaxation de Rouse  $\tau_R$  suivant le rapport (relation 2.217), calculé par Doi et Edwards [65] et confirmé par la simulation numérique.

$$\frac{\tau_d}{\tau_R} = 3 \frac{L}{a} \quad (2.217)$$

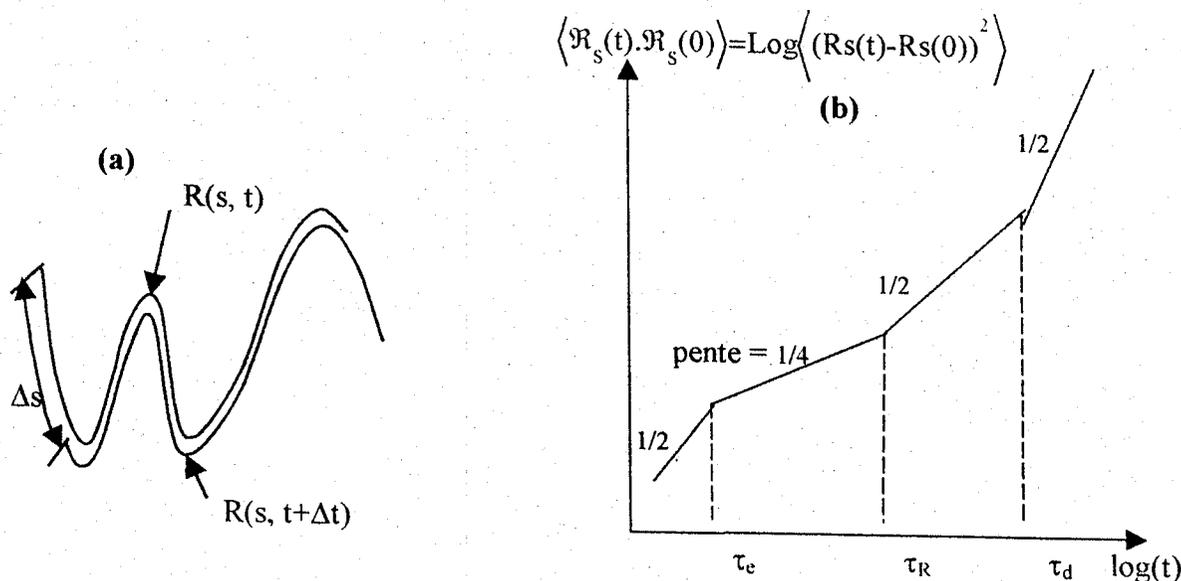
Le rapport  $z = L/a$ , le nombre de pas dans la chaîne primitive, est souvent assimiler au rapport des masses  $M/Me$ , le nombre d'enchêvements par molécule.

Pour le calcul des fonctions viscoélastiques des systèmes enchevêtrés, il est intéressant de voir leur évolution dans le temps et dans les limites des différents modes de relaxation. Pour cela, les mouvements au niveau des segments de la chaîne nous donnent une meilleure approche sur la dynamique de la chaîne. Si la chaîne primitive se déplace d'une distance curviligne  $\Delta s$  sur elle même, le segment de coordonnée curviligne  $s$  vient en  $(s+\Delta s)$  au temps  $t$  comme le montre le schéma de la figure

2. 20a. La fonction de corrélation au niveau segmental est calculée par Doi et Edwards [ 65] et confirmée par Green et Tobolsky [88] comme l'illustre bien la figure 2. 20b.

$$\langle \mathfrak{R}_s(t) \cdot \mathfrak{R}_s(0) \rangle = \begin{cases} Nb^2 (t/\tau_e)^{1/2} & t \leq \tau_e \\ Nb^2 (t/z\tau_R)^{1/4} & \tau_e \leq t \leq \tau_R \\ Nb^2 (t/\tau_d)^{1/2} & \tau_R \leq t \leq \tau_d \\ Nb^2 (t/\tau) & t \geq \tau_d \end{cases} \quad (2. 218)$$

Le temps  $\tau_e$  est le temps pour lequel le déplacement du segment devient comparable au diamètre  $a$  du tube.



**Figure. 2. 20.** Déplacement moyen d'un segment de chaîne en fonction du temps.  
 (a) déplacement d'un segment le long de sa chaîne primitive.  
 (b) temps caractéristique d'un mouvement segmental.

Ainsi pour des temps très courts ( $t \leq \tau_e$ ), la dynamique est régie par le modèle de Rouse,  $G(t)$  peut être trouvé à partir de l'expression 2. 164 et approximé par :

$$G(t) = \frac{\rho RT}{M} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{2tP^2}{\tau_R}\right) = \frac{\rho RT}{2\sqrt{2M}} \left(\frac{\tau_R}{t}\right)^{1/2} \quad (2. 219)$$

Pour des temps  $t \geq \tau_e$ , le comportement de Rouse est stoppé par les contraintes du tube et la reptation commence. Il se produit généralement deux processus, la relaxation du contour de la chaîne caractérisée par  $\tau_R$  et le désengagement du tube déformé caractérisé par  $\tau_d$ . En viscoélasticité linéaire, le premier processus est souvent négligé et à des temps  $t > \tau_e$  la relaxation est seulement due au désengagement.

Le module plateau peut être calculé en utilisant  $t = \tau_e$ ; ce qui donne :

$$G_N^0 = G(\tau_e) = \frac{\rho RT}{M} \left(\frac{\tau_R}{\tau_e}\right)^{1/2} \quad (2. 220)$$

Dans une échelle de fréquence, le module de stockage  $G'$  est donné par [65] :

$$G' = G_N^0 \left(\frac{\pi}{2} \omega \tau_e\right)^{1/2} \quad \text{pour } \omega \tau_e \geq 1 \quad (2. 221)$$

$$G' = G_N^0 \sum_p \frac{8}{\pi} \frac{1}{P^2} \frac{(\omega \tau_d / P^2)}{1 + (\omega \tau_d / P^2)^2} \quad \text{pour } \omega \tau_e \leq 1 \quad (2. 222)$$

Le module de relaxation  $G(t)$  montre un plateau pour des temps,  $\tau_e < t < \tau_d$  avec une largeur croissante avec le poids moléculaire et un temps de relaxation  $\tau_d$  proportionnel à  $M^3$ . Pour  $t < \tau_d$ ,  $G(t)$  est indépendant du poids moléculaire.

Le plus long temps de relaxation de  $G(t)$  est  $\tau_d$  qui est le temps requis à la chaîne de polymère pour se désengager complètement de son environnement et perd toute corrélation avec sa configuration d'origine. Il est donné par la relation 2. 214.

La viscosité et la complaisance en état stationnaire se calculent grâce aux relations classiques 2. 50 et 2. 51, elles sont :

$$\eta_0 = \int_0^{\infty} G(t) dt = \frac{\pi^2}{12} G_N^0 \tau_d = \frac{\pi^2 \rho RT}{12 Me} \tau_d \quad (2. 223)$$

$$Je^0 = \frac{\int_0^{\infty} t G(t) dt}{\left[ \int_0^{\infty} G(t) dt \right]^2} = \frac{6}{5 G_N^0} = \frac{6 Me}{5 \rho RT} \quad (2. 224)$$

$\tau_d$  devient alors :

$$\tau_d = \frac{15 Me \eta_0}{\pi^2 \rho RT} = \frac{10}{\pi^2} \eta_0 Je^0 \quad (2. 225)$$

Puisque le module plateau  $G_N^0$  est indépendant de la masse moléculaire du polymère, la viscosité  $\eta_0$  et le temps de relaxation  $\tau_d$  sont donc proportionnels à  $M^3$  au lieu de  $M^{3.4}$  observée expérimentalement. La complaisance  $Je^0$  est par contre indépendante du poids moléculaire. La proportionnalité de  $\tau_d$  à  $M^3$  est aussi trouvée par De Gennes. L'explication donnée par Graessley est que la proportionnalité à  $M^3$  est correcte pour les systèmes de très hauts poids moléculaires et que cette déviation est due aux mécanismes autres que la reptation tels que les effets de la distribution du poids moléculaire et des ramifications qui ne sont pas bien compris théoriquement dans une zone terminale dominée par des enchevêtrements.

## **Chapitre 3**

# **THERMODYNAMIQUE DES POLYMERES**

### 3. THERMODYNAMIQUE DES POLYMERES

#### 3. 1 GENERALITES

On peut étudier les phénomènes de transition de phases, en faisant intervenir les potentiels thermodynamiques. L'approche la plus simple est la thermodynamique classique.

##### 3. 1. 1 Potentiels thermodynamiques

Pour un changement infinitésimal d'état, le premier principe de thermodynamique s'écrit sous la forme

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + PdV + \delta W' = TdS \quad (3. 1)$$

La chaleur  $\delta Q$  apportée au système est dépensée pour accroître l'énergie interne  $dU$  et réaliser un travail  $\delta W$ . Ce travail peut être vu comme la somme d'un travail général  $PdV$  effectué pour surmonter la pression extérieure et d'un travail  $\delta W'$  effectué contre les forces électriques, magnétiques, élastiques et autres. On sait aussi que  $\delta Q$  et  $\delta W$  ne sont pas des différentielles totales.

En général, le choix des variables avec lesquelles on veut étudier un système, en particulier lorsqu'il subit une transition de phase, impose celui du potentiel thermodynamique.

Pour un volume ( $V$ ) et une entropie ( $S$ ) constants :

$$dW' = -dU \quad \text{ou} \quad -\Delta U = W' \quad (3. 2)$$

L'énergie interne est un potentiel isochore-isentropique

Pour une pression ( $P$ ) et une entropie ( $S$ ) constantes :

$$dW' = -d(U + PV) = -dH \quad \text{ou} \quad -\Delta H = W' \quad (3. 3)$$

L'enthalpie ( $H=U+PV$ ) est un potentiel isobare-isentropique

Pour un volume ( $V$ ) et une température ( $T$ ) constants :

$$dW' = -d(U - TS) = -dF \quad \text{ou} \quad -\Delta F = W' \quad (3.4)$$

L'énergie de Helmholtz ( $F=U-TS$ ) est un potentiel isocho-re-isotherme

Pour une pression ( $P$ ) et une température ( $T$ ) constantes :

$$dW' = -d(U + PV - TS) = -dG \quad \text{ou} \quad -\Delta G = W' \quad (3.5)$$

L'énergie de Gibbs ( $G=U+PV-TS=H-TS=F+PV$ ) est un potentiel isobare-isotherme.

En pratique dans la majeure partie des cas, on utilise les variables indépendantes  $P$  et  $T$  au lieu de  $V$  et  $T$  du fait qu'à l'équilibre  $P$  et  $T$  deviennent égales dans toutes les phases du système. C'est pourquoi, en général, on préfère utiliser la fonction de Gibbs  $G$  en qualité de critère d'équilibre et de spontanéité des transformations.

### 3. 1. 2 Potentiel Chimique

L'énergie totale d'un système est déterminée par son volume, son entropie et sa composition. Sa variation dépendra non seulement de la variation du volume et de l'entropie mais aussi de la quantité de substance introduite ou extraite de ce système. Si on admet que seule la pression extérieure agit sur le système, avec les variables indépendantes  $P, T$  et les nombres de molécules de chaque espèce  $n_1, n_2, n_3 \dots$  on aura :

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (3.6)$$

Il en résulte que la variation du potentiel chimique  $\Delta\mu$ , d'un composant  $i$  est définie par :

$$\Delta\mu = \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (3.7)$$

Comme la température joue un rôle moteur lors de la transition thermique, le potentiel chimique en est de même lors de la transition de masse.

### 3. 1. 3 Classification thermodynamiques des transitions de phases

L'ordre de la transition est déterminé par l'ordre des dérivées du potentiels thermodynamiques. Deux types de transitions de phases peuvent exister : les transitions avec chaleur latente et les transitions sans chaleur latente.

Selon le cas, une transition sera dite :

- du premier ordre si elle s'accompagne d'une discontinuité dans ses dérivées premières ;
- du deuxième ordre si elle s'accompagne d'une discontinuité dans ses dérivées secondes, et
- du  $n$ ème ordre si elle s'accompagne d'une discontinuité dans ses dérivées  $n$ èmes.

D'après la théorie thermodynamique, l'énergie libre de Gibbs se définit par :

$$dG = -SdT + Vdp \quad (3. 8)$$

avec

$$S = -\left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_p ; \quad V = \left(\frac{\delta G}{\delta P}\right)_T \quad (3. 9)$$

A la transition de phase, ces grandeurs correspondantes à des dérivées du premier ordre du potentiel G, sont discontinues. Cette transition est du premier ordre et associée à l'existence d'une chaleur latente.

Les dérivées secondes de l'énergie libre de Gibbs donnent :

$$\begin{aligned} -\left(\frac{\delta^2 G}{\delta T^2}\right)_p &= \left(\frac{\delta S}{\delta T}\right)_p = \frac{C_p}{T} \\ -\left(\frac{\delta^2 G}{\delta P^2}\right)_T &= \left(\frac{\delta V}{\delta P}\right)_T = -\beta V \\ \left(\frac{\delta}{\delta T}\left(\frac{\delta G}{\delta P}\right)_T\right)_p &= \left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_p = \alpha V \end{aligned} \quad (3. 10)$$

En passant par la température  $T_g$ , certaines grandeurs telles que :

- . le volume spécifique ;
- . la masse volumique ;
- . l'enthalpie ;
- . l'indice de réfraction

présentent un simple changement de pente dans leur évolution en fonction de la température. Par contre, des quantités dérivées, comme :

- le coefficient de dilatation ou d'expansion  $\alpha$  ;
- la chaleur spécifique à pression constante  $C_p$  ou
- la compressibilité isothermique  $\beta$

présentent une nette discontinuité en traversant la température  $T_g$ .

Ce sont ces discontinuités, prédites par la théorie thermodynamique au niveau de la transition vitreuse, qui se produisent dans les expérimentations.

Pour cela la  $T_g$  est souvent définie comme le point de transition du second ordre.

Il en résulte ainsi, que la transition vitreuse peut être déterminée par de nombreuses méthodes, comme la dilatométrie, la calorimétrie (DSC), la viscosimétrie, l'analyse dynamique mécanique (DMA)...etc.

### 3. 2 ASPECT STATISTIQUE DE L'ENTROPIE

#### *Solution idéale*

Une solution formée d'un mélange de deux ou plusieurs composants est dite idéale si son énergie libre est complètement déterminée par une entropie combinatoire, due au très grand degré de liberté de chaque composant. Par exemple le mélange de deux liquides A et B de bas poids moléculaire peut être décrit d'une façon assez simple si l'on se place sur un réseau. Les molécules sont supposées avoir le même volume. La loi de Boltzman donne :

$$\Delta S_M = K_B \ln \Omega \quad (3. 11)$$

où  $\Omega$  est le nombre total des complexions des  $n_1$  et  $n_2$  molécules sur un réseau régulier comprenant  $n = n_1 + n_2$  sites.  $\Omega$  est appelé aussi le nombre total de configurations du système, défini par :

$$\Omega = \frac{n!}{n_1! n_2!} \quad (3.11)$$

En utilisant l'approximation de Stirling pour le logarithme d'un factoriel ( $\ln n! = n \ln n - n$ ) on retrouve l'entropie :

$$\Delta S_M = -K_B (n_1 + n_2) (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (3.12)$$

où  $x_i$  est la fraction molaire du constituant  $i$ .

L'énergie libre du mélange que l'on nomme aussi densité d'énergie libre s'écrit :

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \Delta S_M \quad (3.13)$$

avec  $\Delta H_M = 0$  pour une solution idéale.

### ***Solution régulière***

Si les deux types de molécules du mélange sont de natures chimiques très différentes, il faut prendre en compte les interactions d'une molécule avec son voisinage. Une solution pour laquelle la densité d'énergie libre s'écrit comme la somme d'une entropie de mélange et une énergie d'interaction, est appelée solution régulière.

Si la partie entropique tend à favoriser le mélange, la partie enthalpique  $\Delta H_M$  (qui, à une pression et température constante, est équivalente à la chaleur dégagée) s'y oppose. L'énergie libre par unité de volume d'une solution de polymère se réécrit alors :

$$\frac{\Delta G_M}{V} = K_B T \left[ \frac{\phi_1}{V_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{V_2} \ln \phi_2 + \frac{z w \phi_1 \phi_2}{V_1 K_B T} \right] \quad (3.14)$$

$\phi_1$  et  $\phi_2$  sont les fractions volumiques du solvant et du soluté,  $V_1$ ,  $V_2$  et  $V$ , les volumes du solvant, du soluté et de la solution,  $z$ , le nombre de coordination.  $w$  représente l'énergie d'interaction qui est la somme des énergies de contacts entre les divers constituants.

La quantité  $\frac{z w}{K_B T}$  est souvent appelée paramètre d'interaction de Flory.

Dans le cas des mélanges de polymères l'équation 3.14 devient :

$$\frac{\Delta G_M}{V} = K_B T \left[ \frac{\phi_1}{V_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{V_2} \ln \phi_2 + \frac{z w \phi_1 \phi_2}{V_s K_B T} \right] \quad (3.15)$$

Les indices 1 et 2 s'appliquent aux polymères 1 et 2.  $V_s$  est le volume de segment. Les fractions volumiques sont exprimées en fonctions des  $n_i$  molécules par :

$$\phi_1 = \frac{n_1}{n_1 + m n_2} \quad \text{et} \quad \phi_2 = \frac{n_2}{n_1 + m n_2} \quad (3.16)$$

avec  $m = \frac{V_1}{V_2}$

### 3.3 Condition d'équilibre, stabilité et instabilité

Les équations 3.2-5 correspondantes aux potentiels thermodynamiques peuvent être généralisées pour la transformation irréversible puisque le travail lors de l'irréversibilité est toujours inférieur à celui de la transformation réversible. Si le système se trouve uniquement sous l'effet de la pression externe ( $w' = 0$ ), ces équations deviennent :

$$\Delta U < 0, \quad \Delta H < 0, \quad \Delta F < 0, \quad \Delta G < 0 \quad (3.17)$$

ce qui signifie que lors d'une transformation spontanée ou irréversible le potentiel thermodynamique diminue. Ceci reste valable aussi dans le cas où  $w' \neq 0$ . Il est clair que le potentiel thermodynamique atteint le minimum à l'équilibre ce qui permet d'écrire le critère d'équilibre :

$$\Delta U = 0, \quad \Delta H = 0, \quad \Delta F = 0 \quad \text{ou} \quad \Delta G = 0 \quad (3.18)$$

Les conditions d'équilibre, de stabilité et d'instabilité découlent directement du premier ( $dU = \delta q - \delta w$ ) et second principe de la thermodynamique ( $dS \geq \frac{\delta q}{T}$ ). On peut aisément déduire qu'un équilibre stable est caractérisé par un minimum des potentiels  $F$  (à  $T$  et  $V$  constants),  $G$  (à  $T$  et  $P$  constants),  $U$  (à  $S$  et  $V$  constants),  $H$  (à  $S$  et  $P$  constants) et un maximum de l'entropie  $S$  (à  $U$  et  $V$  constants). Autrement dit, une phase est stable si la dérivée seconde de l'énergie libre par rapport à la variable composition est positive, instable dans le cas contraire ce qui se traduit par une concavité positive de la courbe énergie libre – composition dans le premier cas et négative dans le second cas (ceci est vrai pour les quatre premiers potentiels et le cas opposé dans le potentiel entropie).

La condition d'équilibre d'un système biphasique dérive du critère général de l'équilibre, ce qui donne :

$$\begin{aligned} T^\alpha &= T^\beta = T \\ P^\alpha &= P^\beta = P \\ \Delta\mu_i^\alpha &= \Delta\mu_i^\beta = \Delta\mu_i, \quad i = 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (3.19)$$

Les deux premières équations décrivent les équilibres thermique et mécanique. Nous sommes particulièrement concernés par la troisième relation qui reflète l'équilibre lors du transfert de la matière et qui se traduit par le critère de stabilité.

### 3. 4 DIAGRAMME DE PHASES

Les diagrammes de phases sont utilisés pour la description de la séparation de phase liquide-liquide dans les solutions et mélanges de polymères. Pour un système binaire, comme le montre l'exemple de la figure 3. 1, tels diagrammes comprennent deux types de régions : le domaine de coexistence est limité par la courbe binodale et les limites de la métastabilité sont définies par la courbe spinodale. La courbe binodale délimite deux régions : la zone de miscibilité et celle de démixtion. Elle correspond à l'égalité des potentiels chimiques des constituants dans les deux phases à une température donnée et s'obtient par la construction de la tangente commune dans une représentation de l'énergie libre de mélange en fonction de la composition, à température donnée. La courbe spinodale, définie par les points d'inflexion, décrit les limites de stabilité et se déduit de la courbature de l'énergie libre :

$$\left( \frac{\delta^2 \Delta G}{\delta \phi_2^2} \right)_{T,P} = \left( \frac{\delta \Delta \mu}{\delta \phi_2} \right)_{T,P} = 0 \quad (3. 20)$$

La zone de démixtion se compose de deux domaines. Dans la partie métastable, entre  $\phi_1$  et  $\phi_2$ , et  $\phi_3$  et  $\phi_4$ , avec  $\frac{\delta^2 \Delta G}{\delta^2 \phi} > 0$ , les petites fluctuations sont estompées et la séparation de phase se fait par nucléation et croissance, nécessitant un apport d'énergie pour amorcer la démixtion. Le processus de la nucléation et croissance régit la séparation de phase dans le régime métastable.

La partie instable se situe entre  $\phi_2$  et  $\phi_3$  avec  $\frac{\delta^2 \Delta G}{\delta^2 \phi} < 0$ , où la séparation de phase appelée décomposition spinodale, se place dans le cadre plus large des phénomènes

critiques. Elle décrit le processus de démixtion dans le domaine instable du diagramme de phase où la séparation de phase est spontanée.

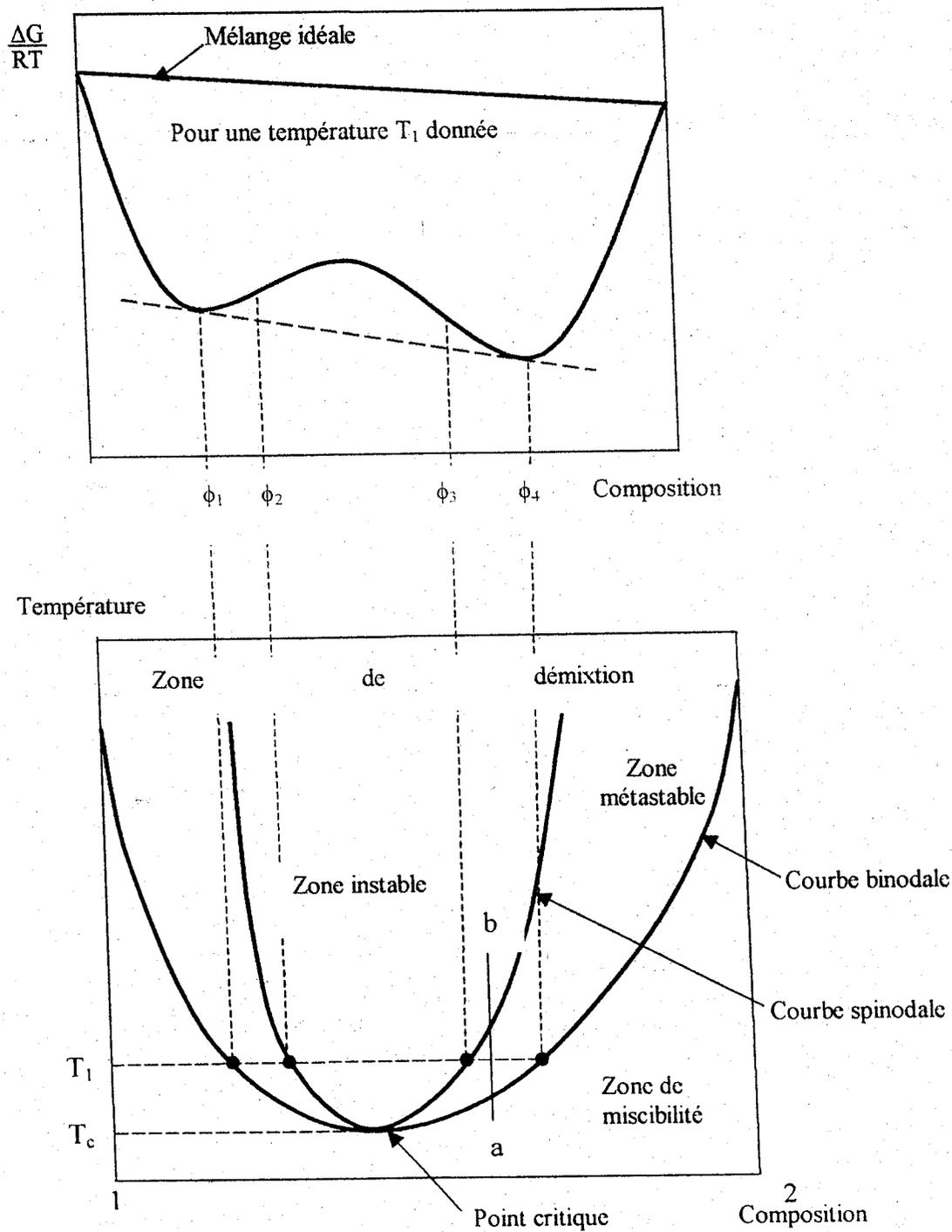


Figure. 3. 1. Construction du diagramme de phases d'un mélange de deux polymères.

Pour  $\phi < \phi_1$  et  $\phi > \phi_4$ , le système est stable et forme une seule phase.

Le point où la binodale et la spinodale se rencontrent est le point critique qui représente le point où l'inflexion de la courbe de l'énergie libre coïncide avec la double tangente définie, il est donné par :

$$\left( \frac{\delta^3 \Delta G}{\delta \phi_2^3} \right)_{T,P} = 0 \quad (3.21)$$

### 3.5 NUCLEATION ET CROISSANCE

La diffusion est un phénomène qui permet à un système physique d'atteindre un état d'équilibre à partir d'une situation initiale hors équilibre comme par exemple la diffusion de la matière dans une solution en présence d'un gradient de concentration.

Si  $C(r, t)$  est le nombre de particules par unité de volume et  $J$ , le flux de particules, on a alors la première loi de Fick pour la diffusion :

$$\vec{J} = -D \vec{\nabla} C \quad (3.22)$$

$D$  est le coefficient de diffusion.

L'équation de continuité :

$$\frac{\delta C}{\delta t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0 \quad (3.23)$$

permet d'aboutir à l'équation générale pour un phénomène diffusionnel appelé deuxième loi de Fick

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D \vec{\nabla}^2 C \quad (3.24)$$

Une transition de phase est souvent amorcée par un processus de nucléation qui se manifeste par l'apparition de germes ou de noyaux de la nouvelle phase. Ce processus est rendu possible par la diffusion des atomes ou molécules pour former les noyaux de

la nouvelle phase. La taille de ces noyaux croît avec le temps et à la fin du processus on aboutit à une nouvelle phase homogène.

Lors d'une transformation d'une phase, dans la plupart des matériaux, les transformations de phase s'effectuent grâce à deux processus successifs :

- la formation de germes ou de noyaux de la nouvelle phase : c'est la nucléation.
- la croissance des germes à partir des sites initiaux.

### 3. 6 DECOMPOSITION SPINODALE

Si on chauffe le mélange binaire homogène représenté sur la figure 3. 1 selon *a-b*, au-delà de la spinodale, le système devient instable. Celui-ci est le siège de fluctuations locales et spontanées de la concentration qui sont une source d'inhomogénéité au sein du mélange. Les fluctuations croissent dans le temps; elles ne sont pas amorties. Ainsi la caractéristique essentielle du mécanisme de la décomposition spinodale est que c'est un processus instable qui ne requies pas d'énergie d'activation.

Si on compare la situation dans un mélange (figure 3. 2) dans sa région instable et sa région métastable, on constate que dans le premier cas ( région instable, b), la composition varie régulièrement et de façon continue dans l'espace et dans le temps jusqu'à ce que la nouvelle phase se forme. Dans le second cas (région métastable, a), on a des discontinuités de concentrations correspondant à l'apparition des noyaux de la nouvelle phase dès le début de la transformation. Deux phases  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  se forment au sein du mélange initial homogène  $\alpha$  de composition  $C_B$ . Dans le cas de la nucléation (a) classique, les noyaux croissent au cours du temps, dans la décomposition spinodale (b), les fluctuations de concentration s'amplifient dans le mélange.

Beaucoup plus de détails sur la décomposition spinodale seront donnés au chapitre IV.

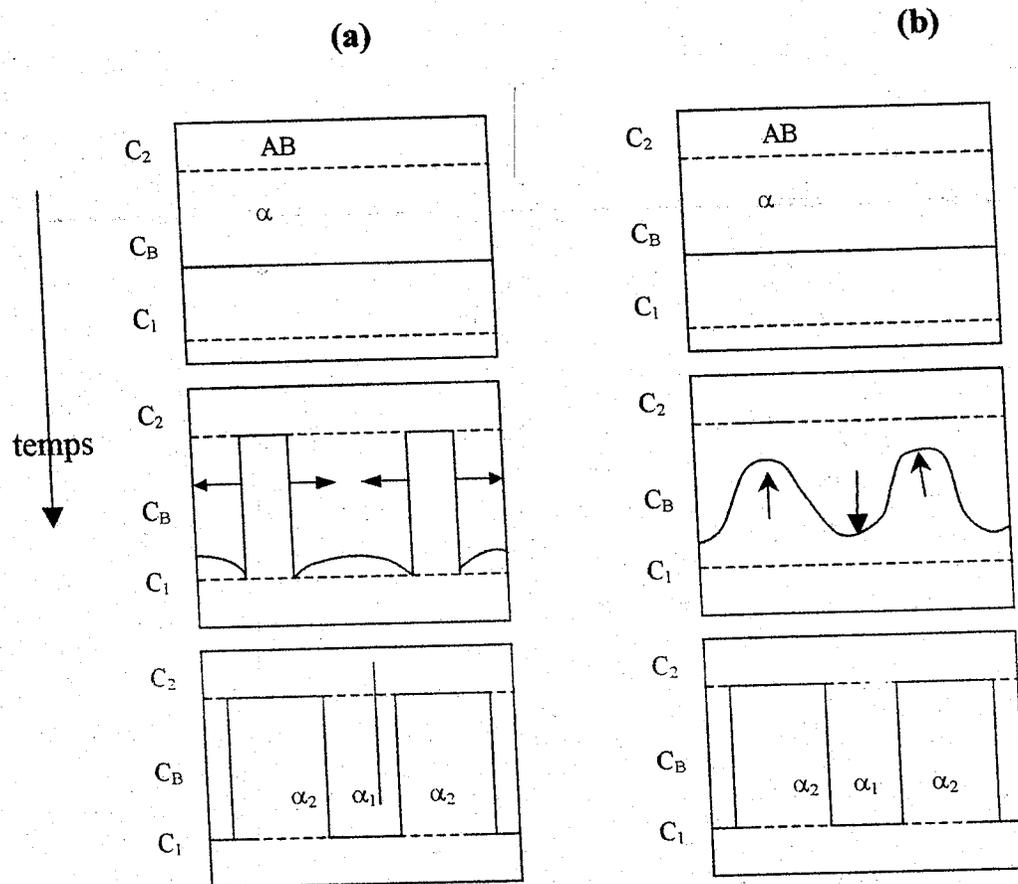


Figure. 3. 2. Nucléation (a) et décomposition spinodale (b) dans un mélange binaire AB.

### 3. 6 THÉORIE DE FLORY- HUGGINS

La théorie de Flory-Huggins [89] pour les polymères s'inspire de la théorie des solutions régulières et s'appuie sur une description de réseau. Elle est décrite par l'équation :

$$\frac{\Delta G}{RT} = \frac{\phi_1}{r_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{r_2} \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2 \quad (3. 25)$$

Les deux premiers termes du second membre représentent la contribution entropique, le troisième terme, la contribution enthalpique dans laquelle apparaît le paramètre d'interaction  $\chi$  de Flory-Huggins qui, à l'origine, est pris inversement proportionnel à la température et indépendant de la concentration. Cependant des évidences expérimentales ont montré que le paramètre  $\chi$  dépend de la température  $T$ , la composition  $\phi$  et des fois du nombre de segment  $N$ . La relation 3. 23 peut se mettre sous la forme :

$$\frac{\Delta G}{RT} = \frac{\phi_1}{N_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{N_2} \ln \phi_2 + g \phi_1 \phi_2 \quad (3. 26)$$

avec le paramètre  $g$  dépendant  $T$ ,  $\phi$  et  $N$ .

Pour le constituant 1 par exemple, le potentiel chimique sera :

$$\frac{\Delta \mu_1}{RT} = \ln \phi_1 + \phi_2 \left(1 - \frac{N_1}{N_2}\right) + \left(g - \phi_1 \frac{\delta g}{\delta \phi_2}\right) \phi_2^2 \quad (3. 27)$$

et selon la théorie de Flory-Huggins

$$\frac{\Delta \mu_1}{RT} = \ln \phi_1 + \phi_2 \left(1 - \frac{N_1}{N_2}\right) + \chi \phi_2^2 \quad (3. 28)$$

En comparant les équations 3. 27 et 3. 28 on aura :

$$\chi = g - \frac{\delta g}{\delta \phi_2} \quad (3. 29)$$

avec

$$g(T, \phi_2) = \frac{1}{1 - \phi_2} \int \chi(T, \phi) d\phi \quad (3. 30)$$

En général  $g$  n'est pas égal à  $\chi$ . D'autre part il n'existe pas de forme analytique décrivant convenablement  $\chi$ . Barton [90] a par exemple donné une forme dans laquelle le paramètre d'interaction  $\chi$  est le produit d'une fonction  $A(T)$  dépendante uniquement de la température et de  $B(\phi_2)$  uniquement de la composition, soit :

$$\chi = A(T) B(\phi_2) \quad (3.31)$$

La fonction  $B(\phi_2)$  est souvent prise comme une fonction du second ordre

$$B(\phi_2) = 1 + b_1 \phi_2 + b_2 \phi_2^2 \quad (3.32)$$

avec  $b_1$  et  $b_2$ , des constantes.

La fonction  $A(T)$  suit la relation expérimentale utilisée par Koningsveld [91]

$$A(T) = a_0 + \frac{a_1}{T} + a_2 T + a_3 \ln T \quad (3.33)$$

$a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  et  $a_3$  sont des constantes.

Quian et ses collaborateurs [4] ont appliqué ce formalisme à plusieurs mélanges de polymères et suggéré plusieurs formes du paramètre d'interaction comme par exemple :

pour LCST

$$\chi(T, \phi) = (1 + 0.01\phi + 0.001\phi^2) \left( 0.0013 - \frac{2.01}{T} \right) \quad (3.34)$$

pour UCST

$$\chi(T, \phi) = (1 + 0.01\phi + 0.001\phi^2) \left( \frac{2.01}{T} \right) \quad (3.35)$$

pour LCST et UCST combinés

$$\chi(T, \phi) = (1 + 0.01\phi + 0.001\phi^2) \left( -0.03487 + \frac{2.01}{T} + 0.006 \ln T \right) \quad (3.36)$$

On peut aussi citer la relation 3. 37 de Tompa [92] appliquée aux solutions de polymères et qui est très souvent utilisée

$$\chi = \chi_1 + \chi_2 \phi + \chi_3 \phi^3 + \dots \quad (3. 37)$$

Pour les mélanges de polymères, Clark et al.[93], ont proposé un paramètre d'interaction effectif dépendant aussi de la composition

$$\chi_{\text{eff}} = \chi - (1-2\phi) \frac{\partial \chi}{\partial \phi} - \frac{1}{2} \phi (1-\phi) \frac{\partial^2 \chi}{\partial \phi^2} \quad (3. 38)$$

où  $\chi$  est donnée par :

$$G'' = \frac{\partial^2 \Delta G}{\partial \phi^2} = (N_1 \phi_1)^{-1} + (N_2 \phi_2)^{-1} - 2\chi \quad (3. 39)$$

$G''$  étant la dérivée seconde de l'énergie de Gibbs.

### 3. 7 THERMODYNAMIQUE DES MELANGES SOUS L'EFFET D'UN ECOULEMENT

L'étude thermodynamique sur l'effet de l'écoulement, proposée par Ver Strate et Philipoff [94] et discutée par Wolf [95], consiste à utiliser l'énergie de Gibbs généralisée, dans laquelle le concept de l'énergie élastique emmagasinée est introduit. Plus tard Kammer [96] et ses collaborateurs suggèrent une étude plus raffinée qui est basée sur le concept de l'énergie d'excès accumulée  $\Delta E_s$ . L'énergie de Gibbs du mélange sous un écoulement se présente alors comme suit :

$$\Delta G_{\gamma} = \Delta G_M + \Delta E_s \quad (3. 40)$$

avec

$$\Delta E_s = E_s - (\phi_1 E_1 + \phi_2 E_2) \quad (3. 41)$$

$\Delta G_M$  est l'énergie de Gibbs par mole de segments du mélange à l'état stagnant,  $\Delta E_s$ , l'énergie d'excès stockée par mole de segments, représente la déviation de la linéarité de la loi de mélange.  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  sont les fractions volumiques des polymères. L'équation de la spinodale est :

$$\frac{\partial^2(\Delta G_M)}{\partial \phi_2^2} = \frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial \phi_2^2} + \frac{\partial^2 \Delta E_s}{\partial \phi_2^2} = 0 \quad (3.42)$$

### Energie accumulée

Marrucci [97] est le premier à calculer l'énergie emmagasinée lors d'un écoulement simple à état stationnaire

$$E_s = \frac{V_s}{2} \text{tr}(\sigma) = \frac{V_s N_1}{2} \quad (3.43)$$

$\text{tr}(\sigma)$  est la trace du tenseur des contraintes,  $V_s$ , le volume molaire d'un segment et  $N_1$ , la première différence des contraintes normales est donnée par la relation :

$$N_1 = 2 Je(\eta \gamma)^2 \quad (3.44)$$

L'énergie emmagasinée, sous la forme classique est obtenue à partir des équations 3.43 et 3.44.

$$E_s = V_s Je(\eta \gamma)^2 \quad (3.45)$$

$Je$  et  $\eta$  sont respectivement la complaisance à l'état d'équilibre et la viscosité dynamique du mélange.

Wolf [98] a suggéré une énergie élastique sous une forme de loi de puissance

$$E_s = V_s J_e (\eta \gamma)^2 (\eta \gamma)^{-2d} \quad (3.46)$$

où  $d$  est la pente négative de la courbe d'écoulement définie par :

$$d = - \left( \frac{\delta \ln \eta}{\delta \ln \gamma} \right) \quad (3.47)$$

et qui introduit le caractère non newtonien dans la résolution des problèmes de miscibilité des mélanges de polymères. Le caractère newtonien généralisé est retrouvé pour  $d=0$ .

La forme du diagramme de phases est gouvernée par la nature des fonctions  $\eta(\gamma, T, \phi)$ ,  $J_e(\gamma, T, \phi)$  et  $d(\gamma, T, \phi)$ .

## **Chapitre 4**

# **APPLICATIONS : EFFET DU CISAILLEMENT SUR LA MISCIBILITE DES SOLUTIONS ET MELANGES DES POLYMERES**

## 4. APPLICATIONS : EFFET DU CISAILLEMENT SUR LA MISCIBILITE DES SOLUTIONS ET MELANGES DES POLYMERES

### 4.1 INTRODUCTION

Depuis 40 ans, il a été reporté dans la littérature que l'écoulement peut induire un profond changement dans le degré de la dissolution ou dans l'état thermodynamique des systèmes à base de polymères. Une démixtion peut en effet se produire quand les composants diffèrent énormément dans leurs propriétés viscoélastiques, par exemple. Le cisaillement peut produire une migration du polymère dans les écoulements non homogènes, aux courbes d'écoulement curvilignes, tels que l'écoulement entre cylindres coaxiaux ou cône-plateaux. Il peut rendre turbides les solutions et mélanges de polymères au préalable transparents. Il peut aussi induire une gélification des solutions et influencer l'ordre des transitions des cristaux liquides et des blocks copolymères.

Un écoulement induisant une dissolution est le phénomène le plus naturellement observé. Si des gouttelettes d'une phase fluide sont dispersées dans une autre phase, les forces hydrodynamiques, pendant l'écoulement, peuvent d'une part, décomposer les gouttelettes de plus grandes dimensions, et d'autre part, provoquer des collisions. La théorie de Taylor [99, 100] prédit un équilibre entre ces deux effets et donne un rayon préférentiel à la gouttelette

$$R \sim \frac{\sigma_s}{\eta \dot{\gamma}} \quad (4.1)$$

où  $\sigma_s$  est la tension interfaciale entre la gouttelette et son environnement,  $\dot{\gamma}$  le taux de cisaillement et  $\eta$ , la viscosité du fluide. Beaucoup de travaux expérimentaux ont montré que le rayon critique  $R_c$  nécessaire pour rompre la gouttelette dépend non seulement du gradient de vitesse et de la viscosité de la phase du milieu externe mais aussi du rapport entre les deux viscosités (intérieure et extérieure à la gouttelette), du nombre de Reynolds, de la nature de l'écoulement et du temps. Pour les fluides à base

de polymères, Silberberg et Kuhn [101], et par la suite Wolf [102] prédisent que la miscibilité entre deux liquides à base de polymères est établie quand le rayon donné par l'équation 4. 1 est de l'ordre du rayon de giration  $R_G$  de la macromolécule.

### *Écoulement induisant une dissolution*

Un écoulement induisant une dissolution a été mis en évidence dans plusieurs mélanges de polymères, tels que le polystyrène-poly (vinylméthyléther) (PS / PVME) par Cheikh Larbi [103], Mazich et Carr [104]; Rector et al. [105] ...etc., le polystyrène-poly(isobutylène) (PS / PIB) par Wu et al. [106], le poly (styrène-co-acrylonitrile)-poly(méthylméthacrylate) (PSAN / PMMA) par Kammer et al.[96] et par Lyngæe-Jorgensen and Soodergaard [107] et le poly (éthylène-co- vinyle acétate) par Hindawi et al.[108].

Concernant les systèmes exhibant une dissolution induite par un écoulement de cisaillement, il est intéressant d'évoquer les travaux expérimentaux de Haschimoto et al.[109] sur une solution de polystyrène / polybutadiène dans du dioctyle phtalate (PS / PB / DOP). Au repos la solution est séparée en deux phases, l'une riche en polystyrène PS, l'autre riche en polybutadiène PB. Avec l'accroissement du taux de cisaillement, Haschimoto et ses collaborateurs [109], en utilisant la méthode de la diffusion de lumière sous de petits angles parallèlement et perpendiculairement à la direction de l'écoulement, ont montré que l'UCST de la solution PS / PB / DOP (wt =3% de DOP dans 50/50 de PS/PB) décroît d'environ 10 K pour des taux de cisaillement  $\dot{\gamma} > 1s^{-1}$  et l'homogénéisation croit avec  $\dot{\gamma}$  suivant la relation :

$$\frac{\Delta T_c(\dot{\gamma})}{T_c(0)} = (2 \pm 0.6) \times 10^{-3} \dot{\gamma}^{0.5 \pm 0.02} \quad (4. 2)$$

où  $\Delta T_c(\dot{\gamma}) = T_c(\dot{\gamma}) - T_c$ , est la variation entre la température critique au cisaillement donné et la température critique à l'état stagnant.

Une relation similaire a été trouvée pour les systèmes de petites molécules par Beysens et al.[110] mais avec un facteur multiplicateur 3000 fois plus petit.

Plus tard, Mani et al.[111] par des mesures in-situ de la fluorescence ont étudié les effets d'un écoulement de cisaillement sur un mélange PS / PVME dans un rhéomètre cône - plateau. La courbe de coexistence des températures, dans le domaine homogène ( $\dot{\gamma} > 4 \text{ s}^{-1}$ ) se présente sous la même forme de l'équation 4. 2, avec en plus une indépendance de la composition comme le montre la relation :

$$\frac{\Delta T(\dot{\gamma})}{T_s} = (0.015 \pm 0.02) \dot{\gamma}^{0.59 \pm 0.04} \quad (4.3)$$

où  $\Delta T(\dot{\gamma}) = T_s(\dot{\gamma}) - T_s$  est la variation entre la température spinodale au cisaillement donné et la température spinodale  $T_s$  à l'état stagnant.

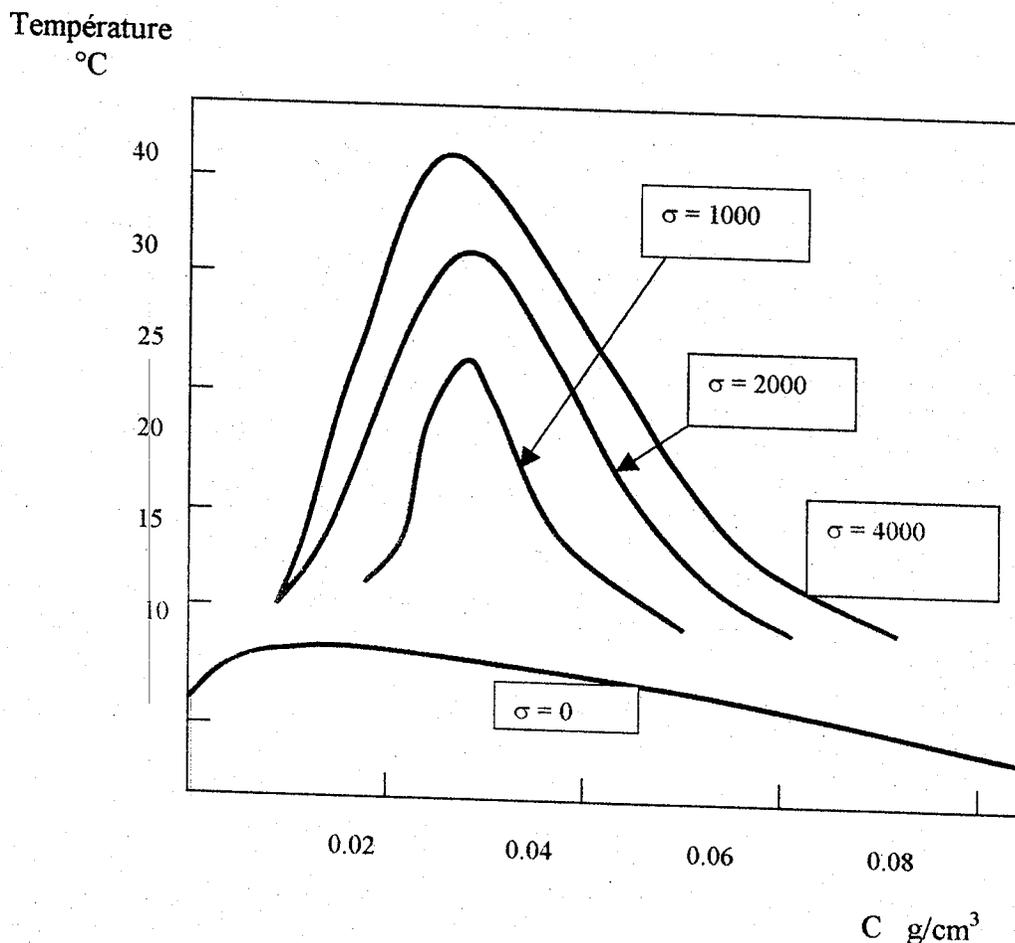
#### ***Ecoulement induisant une démixtion***

Si l'amélioration de la dissolution induite par un écoulement a une tendance naturellement observée dans les liquides en général, il n'en demeure pas moins que la démixtion est un phénomène très complexe. Beaucoup d'études ont été rapportées dans la littérature. Ainsi Rangel-Nafaile et al.[112], par des mesures rhéologiques (contraintes de cisaillement en fonction de la déformation et de la concentration du polymère) et des températures des points troubles d'une solution de polystyrène dans du dioctyle phtalate (PS / DOP), trouvèrent que les courbes de solubilité (figure 4. 1) s'écartent vers le haut pour une solution déformée par différentes contraintes de cisaillement par rapport à la solution au repos. A cet effet deux dispositifs, pour montrer l'indépendance du mode de cisaillement, ont été utilisés pour la détermination des paramètres rhéologiques et des points troubles : l'expérimentation de Poiseuille avec des tubes capillaires et celle de Couette avec une géométrie cône-plateau ont donnée des résultats très complémentaires confirmant une démixtion induite par le cisaillement.

De la même manière, Krämer-Lucas, Schenck et Wolf [113] ont utilisé deux méthodes expérimentales distinctes, la turbidimétrie et la viscosimétrie, pour montrer une démixtion induite par le cisaillement dans une solution du polystyrène dans du trans-décahydronaphthalène (PS / TD ). Les mesures de turbidité et de viscosité montrent une démixtion induite par le cisaillement qui dépend du poids moléculaire du polymère, de sa concentration et du taux de cisaillement.

Deux revues très qualitatives sur des mélanges et solutions de polymères présentant une démixtion sous l'effet d'un écoulement sont publiées par Rangel-Nafaile et al.[112] et Tirrel [114]. Ainsi, dans plusieurs systèmes, une turbidité est mise en évidence, spécialement dans les solutions de polymères, près de leur point critique. A la température ambiante, les solutions de polystyrène dans du dioctyle phtalate (PS / DOP) [112], de poly (méthyle méthacrylate ) dans du diméthyl phtalate (PMMA / DMP) [115], de polystyrène dans diméthyl phtalate (PS / DMP)[115], de polystyrène dans du ter-butyle acétate (PS / TBA) [116]...etc., montrent une démixtion induite par l'écoulement de cisaillement. Le comportement de démixtion sous l'effet d'un écoulement est souvent rencontré dans les solutions à un seul constituant et en particulier les solutions diluées.

Le cisaillement induisant une démixtion n'a été observé que sur très peu de mélanges de polymères à haut poids moléculaires. Des mesures de fluorescence, de turbidité, de diffusion de lumière ou de calorimétrie différentielle (DSC) ont montré ce comportement de séparation de phase dans le PS / PVME [117]. Gerard et al.[118] ont confirmé la démixtion induite par le cisaillement sur trois mélanges de PS / PVME de différentes polydispersités. Le dispositif expérimental utilisé est constitué de deux plaques circulaires, tournantes l'une contre l'autre et contenant entre elle le mélange cisailé. La lumière diffusée est appliquée suivant une seule direction (suivant la vorticité) perpendiculairement aux deux plaques circulaires. Les résultats montrent une forte dépendance de la démixtion induite par le cisaillement avec la température, le taux de cisaillement et la polydispersité du mélange.



**Figure. 4. 1.** Diagramme de solubilité de la solution (PS / DOP) à l'état stagnant et déformé. Les contraintes de cisaillement  $\sigma$  sont données en N / m<sup>2</sup>.

***Ecoulement induisant les deux effets inverses, de dissolution et de démixtion***

Par ailleurs, les deux effets inverses dus à l'écoulement de dissolution et de séparation de phases, ont été observés récemment par plusieurs chercheurs. A cet effet, Katsaros et al.[119], ont utilisé deux modes de cisaillement pour étudier la miscibilité dans le mélange PS / PVME : l'écoulement de cisaillement est généré entre deux plaques parallèles, circulaires simples, en torsion l'une contre l'autre avec une gamme de taux de cisaillement, le deuxième, l'écoulement extensionnel, est très important dans les processus de fabrication. Les deux effets inverses de miscibilité et de séparation de phase ont été observés dans les deux modes de cisaillement et dépendent de la contrainte, de la composition et de la déformation.

*polymères* *des solutions et mélanges de*  
Hindawi et al.[120] ont utilisé la diffusion de la lumière couplée avec un rhéomètre et la calorimétrie différentielle DSC pour observer l'effet de l'écoulement de cisaillement sur la miscibilité des mélanges : le poly ( butyle acrylate ) / polyéthylène chorinate PBA / SCPE, le poly (éthylène - co- vinyle acétate) / polyéthylène chorinate EVA / SCPE et le PS / PVME. Les trois mélanges exhibent un comportement LCST. Les deux effets inverses sont observés avec l'augmentation du taux de cisaillement. Pour les faibles taux, les courbes des points troubles se déplacent vers le bas par rapport à celles au repos, indiquant ainsi une séparation de phase induite par le cisaillement. Le comportement inverse se produit pour un taux de cisaillement critique, c'est à dire un déplacement des courbes des point troubles vers le haut avec l'augmentation du taux de cisaillement, donnant lieu donc à une dissolution qui se manifeste d'une façon naturelle pour des plus grands cisaillement. Cet effet inverse, dans le PS / PVME, n'est pas aussi évident et dépend de la finesse et la méthodologie expérimentale pour déceler ce comportement.

Quant à Mani et al.[121], par des mesures et des observations complémentaires aux travaux cités en référence [111], ils ont mis en évidence une démixtion induite par le cisaillement dans un domaine de taux de cisaillement allant de  $1.5$  à  $4 \text{ s}^{-1}$  avec des contraintes de cisaillement variant  $20$  à  $35 \text{ kPa}$  et des premières différences de contraintes normales de  $30$  à  $120 \text{ kPa}$ . Les auteurs ont montré que la démixtion dépend fortement du taux de cisaillement et de la contrainte. Un fort taux de cisaillement seul ou une grande contrainte seule, ne suffit pas pour engendrer une séparation de phase et il est d'usage de prendre le produit taux de cisaillement - contrainte de cisaillement pour l'analyse de ce comportement.

### ***Modélisation théorique de la miscibilité***

Très peu de modèles ont pu répondre aux aspirations très attendues des chercheurs et surtout des industriels où la réponse aux problèmes, liée au phénomène de séparation de phase ou à celui de dissolution, est très urgente.

Parmi les fondements utilisés, deux approches, la première pseudo-thermodynamique, la seconde basée sur la cinétique de séparation de phase et les fluctuations de la concentration, ont donné chacune de son côté des résultats très

intéressants. En effet, l'influence de l'écoulement sur le diagramme de phases des solutions de polymères est quantitativement analysée du point de vue équilibre thermodynamique par Ver Strate et Philipoff [94], Wolf [95] et Rangel-Nafaile et al.[112]. L'étude thermodynamique sur l'effet de l'écoulement, proposée par Ver Strate et Philipoff [94] et discutée par Wolf [95], consiste à utiliser l'énergie de Gibbs généralisée (équation 3. 40), dans laquelle le concept de l'énergie élastique emmagasinée est introduit

$$\Delta G_{\gamma} = \Delta G_M + \Delta E_s \quad (3. 40)$$

avec

$$\Delta E_s = E_s - (\phi_1 E_1 + \phi_2 E_2)$$

Dans le système trans-décalin / polystyrène (TD/ PS), les calculs de Wolf [95], confirmèrent l'apparition d'une dissolution induite par l'écoulement. Cependant, peu de travaux ont été faits sur les mélanges de polymères. Les binodales, calculées par Krammer et al.[96], en utilisant le modèle de l'énergie de Gibbs généralisée, montrent une dissolution induite par le cisaillement dans le système PSAN / PMMA, ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux réalisés par les mêmes auteurs. Les prédictions théoriques de Soontaranun et al.[122], sur le même système PSAN / PMMA, donnent des résultats très satisfaisants. Soontaranun et al.[122] ont lié le comportement de la phase à la nature de la concavité de la fonction viscosité - composition ; la relation  $\frac{\delta^2 \eta}{\delta^2 \phi} > 0$  est une condition nécessaire pour l'apparition d'une dissolution dans un mélange de polymères et  $\frac{\delta^2 \eta}{\delta^2 \phi} < 0$ , pour une démixtion. En terme d'énergie, pour  $\frac{\partial^2 E_s}{\partial \phi^2} < 0$ , l'effet du cisaillement provoque une séparation de phase, tandis qu'une dissolution se produit quand  $\frac{\partial^2 E_s}{\partial \phi^2} > 0$ . Il s'ensuit que l'énergie d'excès d'accumulation est dépendante de la courbature du graphe viscosité-composition. En

particulier, une valeur positive de  $\frac{\partial^2 \eta}{\partial \phi_2^2}$  apparaît comme une condition suffisante pour produire une dissolution du mélange.

Hors et Wolf [123], pour expliquer les deux effets inverses, de dissolution et de séparation de phase, ont utilisé un modèle où l'énergie accumulée est relatée sous la forme d'une loi de puissance (équation 3. 46). Leurs prédictions sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux de Hindawi al.[120] sur le système PS / PVME. Ce modèle a permis de mettre en évidence le double effet, de dissolution et de séparation de phase.

#### **4. 2 PREMIERE APPLICATION : SEPARATION DE PHASES DU MELANGE DE POLYMERES, PSAN / PMMA, SOUS L'EFFET D'UN CISAILLEMENT**

Dans une première application [124] nous avons déterminé le diagramme de phase du mélange PSAN / PMMA sous l'effet d'un cisaillement simple dont les propriétés sont données en tableau 4. 1. L'effet de l'écoulement sur la miscibilité du PSAN-PMMA a été étudié en utilisant le concept de l'énergie d'excès accumulée. A l'état stagnant ce système présente un diagramme de phases de type LCST. Dans le cas d'un écoulement simple, le diagramme de phases d'un mélange de polymères partiellement miscibles, tels que le PSAN / PMMA, montre une région homogène et une région biphasique suivant les domaines de température, de pression et de vitesse d'écoulement considérés. Nous étudions l'effet de la viscosité sur le diagramme de phases de mélange de polymères en essayant d'élucider la relation pouvant exister entre la forme de la courbe de viscosité en fonction de la composition et leur miscibilité.

Le diagramme de phases, représenté par la courbe spinodale (figure 4. 2 ), a été déterminé à partir de l'énergie de Gibbs généralisée du mélange (relation 3. 40).

Le diagramme de phases à l'état stagnant a été calculé sur la base de l'énergie de Flory- Higgins en se basant sur la courbe expérimentale des températures des points troubles en fonction de la composition.

La spinodale à l'état stagnant est obtenue à l'aide du paramètre d'interaction  $\chi$  suivant :

$$\chi = (6.8 \times 10^{-3} - \frac{2.94}{T})(1 - 1.77\phi_2 + 0.88\phi_2^2) \quad (4.4)$$

### Viscosité du mélange

La variation de la viscosité avec la température à une certaine composition est donnée par l'équation WLF.

$$\eta_{0,T} = C_1 \left[ \frac{C_2(T - T_s)}{C_3 + (T - T_s)} \right] \quad (2.77)$$

La variation avec le taux de cisaillement est exprimée par le modèle [124]:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = (1 + (\frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\sigma^*})^\mu)^{\frac{\nu-1}{\mu}} \quad (4.5)$$

$C_1, C_2, C_3, n, a$  et  $\tau^*$  sont des constantes (tableau 4.2) dépendant du système en question.

D'autre part, on suppose que la variation avec la composition suit la forme polynomiale [124]:

$$\ln \eta = A\phi_1^3 + B\phi_2^3 + C\phi_1^2\phi_2 + D\phi_1\phi_2^2 \quad (4.6)$$

où A, B, C et D sont des constantes caractéristiques du mélange.

La dépendance de la viscosité du taux de cisaillement et de la composition influe directement sur l'énergie élastique accumulée et par conséquent sur le diagramme de phases final. Les figures 4.3 montrent l'allure générale de la courbe viscosité-taux de cisaillement à la température 180 °C. Le caractère newtonien est plus remarqué vers les fortes compositions en PS et les hautes températures. La courbe viscosité-composition (figure 4.4) donne, pour les différents taux de cisaillement, une concavité positive.

### Module de cisaillement

Le module de cisaillement pour un polymère pur est donné par l'expression :

$$G_{ei} = \frac{\pi \rho_i RT}{6M_i} \quad (4.7)$$

$\rho_i$  est la densité du constituant pur  $i$ .

Le module de cisaillement du mélange dépend de la composition selon la relation :

$$G_e = (\varphi_1 G_{01}^{1/2} + \varphi_2 G_{02}^{1/2})^2 \quad (4.8)$$

Le diagramme de phases calculé, avec le modèle de l'énergie élastique classique (relation 3.45), pour différents taux de cisaillement, a montré qu'une dissolution est prédite indépendamment de la grandeur du cisaillement. Cette dissolution est d'autant plus appréciable vers les hauts taux de cisaillement. Ceci est en bon accord avec les résultats expérimentaux de Krammer et al.[96] et ceux de Soontaranun et al.[122], se rapportant au même système PSAN-PMMA. Le critère de la concavité de la courbe viscosité-composition, établi par Soontaranun et al.[122] est facilement vérifié par l'allure des courbes viscosité-composition (figure 4.1).

	PSAN	PMMA
$M_w$	187 000	89 000
$M_w / M_n$		1.96
$T_g$ (°C)	96	108

Tableau. 4. 1. propriétés caractéristiques du mélange

Blend PSAN / PMMA	WLF (Eq 6)				Yasuda (Eq 7)		
	$C_1 (\times 10^{-10})$	$C_2$	$C_3$	$T_s$	$\sigma^* (\times 10^{-6})$	$\mu$	$\nu$
PSAN	1.24	23.36	106.0	125.3	0.96	0.183	0.54
A8020	0.97	21.15	88.4	131.1	1.05	0.178	0.54
A6040	2.26	16.39	43.7	136.4	1.06	0.183	0.55
A4060	1.87	18.20	61.6	134.3	1.87	0.156	0.53
A2080	2.37	30.02	143.0	130.5	1.46	0.196	0.55
PMMA	2.49	25.19	99.6	138.5	1.53	0.205	0.54

Tableau. 4. 1. constantes des équations WLF et de Yasuda du mélange PSAN / PMMA.

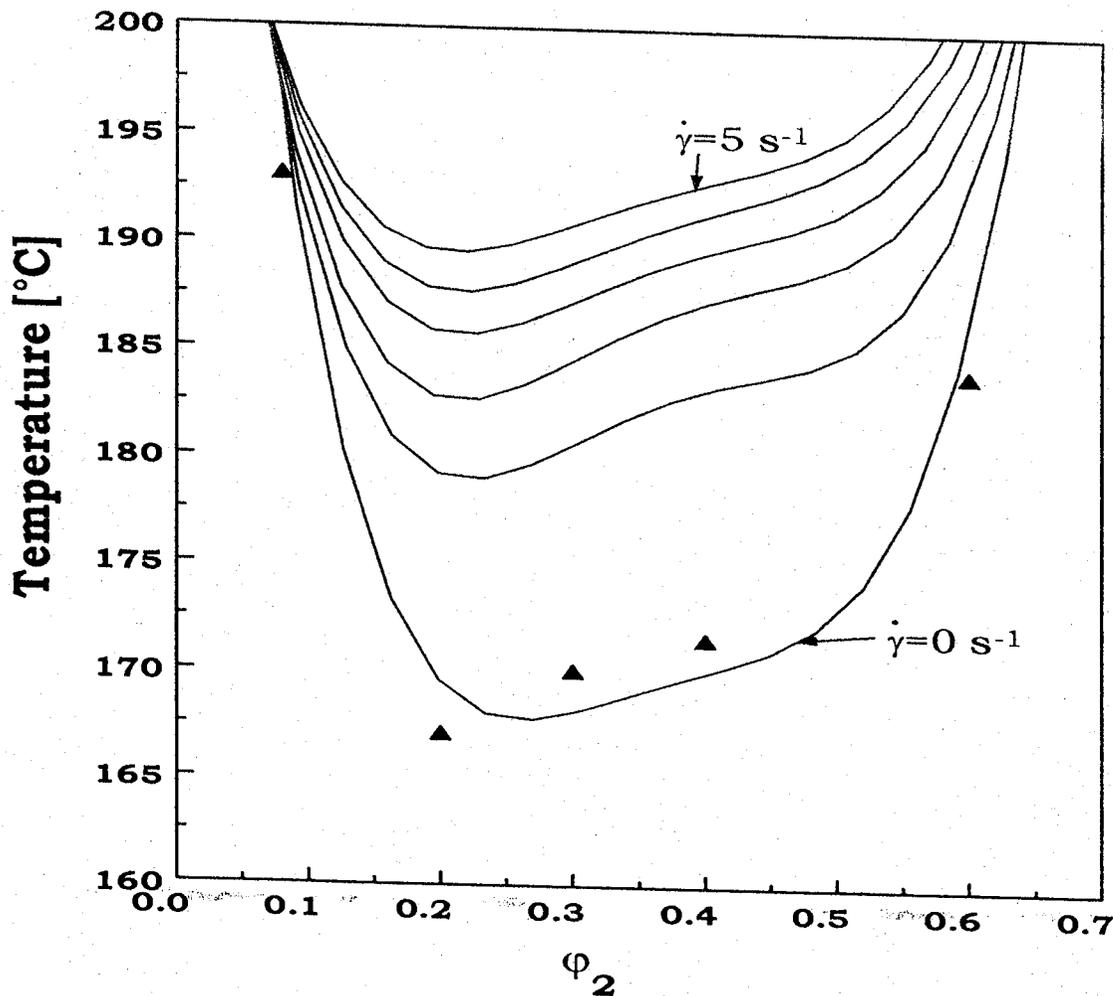


Figure. 4. 2. Effet du cisaillement sur le diagramme de phase du mélange de polymère PSAN / PS. Les spinodales calculées correspondent, respectivement, de bas vers le haut, aux taux de cisaillement 0, 1, 2, 3, 4 et  $5 \text{ s}^{-1}$ . Les symboles représentent la température des point troubles à l'état stagnant.

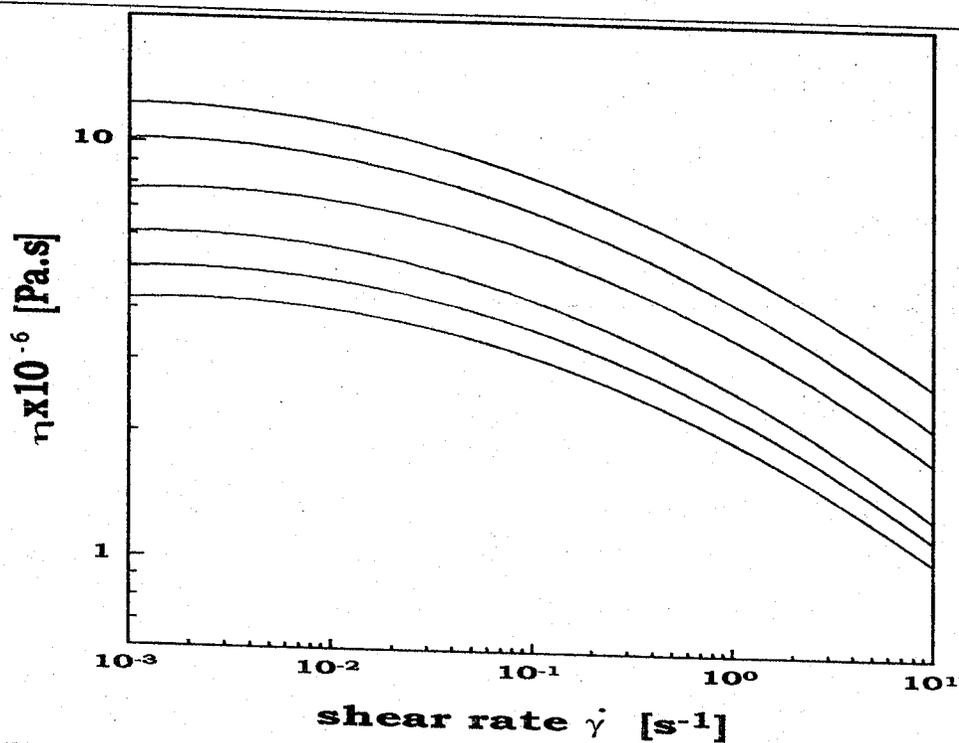


Figure. 4. 3. Viscosité du mélange de polymère PSAN / PS en fonction du taux de cisaillement, à la température de 180°C. Du haut vers le bas, les courbes correspondent à la fraction en volume du PSAN  $\varphi_2=0, 20, 40, 60, 80$  et 100 %.

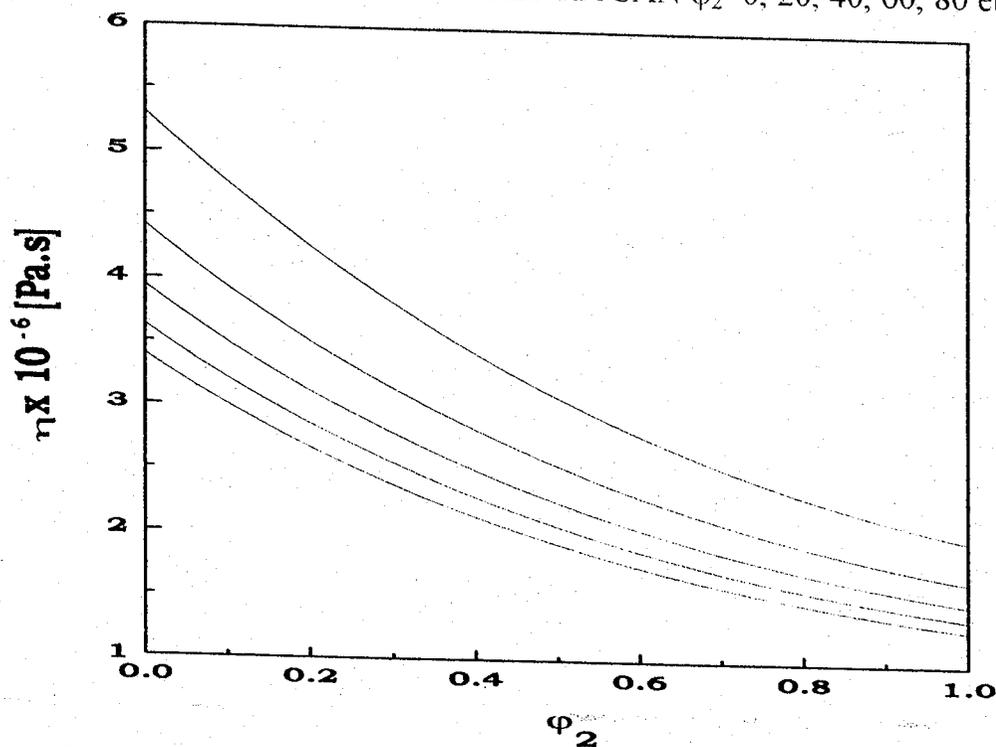


Figure. 4. 4. Viscosité en fonction de la composition du mélange de polymère PSAN / PS à la température de 180°C. De haut vers le bas, les courbes correspondent au taux  $\dot{\gamma} = 1, 2, 3, 4$  and  $5 \text{ s}^{-1}$ .  $\varphi_2$  est la fraction en volume du PSAN.

### **Conclusion**

L'effet de l'écoulement sur la miscibilité des mélanges de polymères a été étudié à l'aide du concept de l'énergie libre de Gibbs généralisée. A l'état stagnant, le modèle de Flory-Huggins est suffisant, à condition de connaître le paramètre d'interaction  $\chi$ . Ce paramètre est obtenu à l'aide d'un ajustement avec les données expérimentales. La variation de la viscosité et du module de cisaillement en fonction de la composition influence directement l'énergie élastique accumulée et, par conséquent, la miscibilité du mélange. La présence d'un cisaillement simple d'écoulement engendre soit la dissolution soit la séparation de phases du système, selon la forme de la courbe de variation de l'énergie libre accumulée, en fonction de la composition. Si la courbure est négative, le cisaillement provoque une séparation de phases. Dans le cas contraire on observe une homogénéisation du mélange. Une valeur positive de  $\chi$  apparaît comme une condition suffisante pour produire une dissolution du mélange, ce qui est observé dans tous les cas pour le système PSAN / PMMAA. Le diagramme de phases calculé à différents taux de cisaillement montre une dissolution du mélange d'autant plus importante que le taux de cisaillement est élevé.

### **4. 3 SECONDE APPLICATION : ETUDE DE LA MISCIBILITÉ DU MÉLANGE DE POLYMÈRES PS / PVME SOUS L'EFFET D'UN CISAILEMENT**

Dans une deuxième application nous avons déterminé théoriquement le diagramme de phase du mélange polystyrène / poly (vinylméthyléther) (PS-PVME) sous l'effet d'un écoulement simple. Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à des mélanges aux propriétés mécaniques très différentes : le (PS), polymère fragile et (PVME), polymère très visqueux. Ce système PS / PVME présente un comportement LCST (Lower Critical Solution Temperature) caractérisé par une température critique inférieure de démixtion. Nous utilisons à cet effet une méthode d'investigation, basée sur le concept l'énergie libre de Gibbs généralisée. La littérature montre que l'énergie élastique emmagasinée est en relation directe avec la viscosité et la complaisance du mélange. La viscosité est calculée et analysée dans un domaine

important de températures et de taux de cisaillement, pour différentes compositions du mélange PS-PVME. Les spinodales sont calculées pour différents taux de cisaillement d'après le modèle de l'énergie libre de Gibbs généralisée. Les deux formes de l'énergie libre emmagasinée, classique (équation 3. 45) et sous forme de loi de puissance (équation 3. 46) sont employées.

### **Energie accumulée**

L'énergie emmagasinée, sous la forme classique (équation 3. 45) est :

$$E_s = V_s J_e (\eta \gamma)^2 \quad (3. 45)$$

L'énergie élastique sous la forme d'une loi de puissance (équation 3. 46) se présente sous la forme :

$$E_s = V_s J_e (\eta \gamma)^2 (\eta \gamma)^{-2d} \quad (3. 46)$$

$d$  , la pente négative de la courbe d'écoulement est définie par la relation (équation 3. 47) :

$$d = - \left( \frac{\delta \ln \eta}{\delta \ln \gamma} \right) \quad (3. 47)$$

### **Viscosité**

La dépendance de la viscosité avec la température, pour chaque composition est exprimée par l'équation (équation 2. 77) WLF [27] (Williams, Landel et Ferry)

$$\log \frac{\eta_{0,T}}{\eta_{0,T_0}} = \exp \left[ - \frac{C_1 (T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \right] \quad (2. 77)$$

$\eta_{0,T}$ ,  $\eta_{0,T_0}$  sont respectivement les viscosités en cisaillement nul, aux températures T et  $T_0$ ;  $C_1$  et  $C_2$  sont les coefficients de l'équation WLF.

Une nouvelle approche sur la loi de mélange, pour la description des viscosités à différentes compositions, a été suggérée par Schnel et al.[125].

$$\ln \eta_0 = \phi_1 \ln \phi_1 + \phi_2 \ln \phi_2 + \ln \left( \frac{\phi_2}{\phi_1} \right) \left( \frac{\gamma_g \phi_1 \phi_2}{1 + \gamma \phi_2} \right) \quad (4.. 9)$$

$\gamma_g$  est un facteur géométrique.

Pour la dépendance de la viscosité avec le taux de cisaillement, nous avons utilisé le modèle de Greassley [45] donné par l'équation 2. 136

$$\frac{\eta}{\eta_{0,T}} = g^{1.5}(\theta) h(\theta)$$

$$\theta = \frac{\eta}{\eta_{0,T}} \frac{\gamma \tau}{2} \quad (2. 146)$$

$$g(\theta) = \frac{2}{\pi} \left[ \text{arc cot}(\theta) + \frac{\theta}{1 + \theta^2} \right]$$

$$h(\theta) = \frac{2}{\pi} \left[ \text{arc cot}(\theta) + \frac{\theta(1 - \theta^2)}{(1 + \theta^2)^2} \right]$$

$\eta$  est la viscosité dépendante du taux de cisaillement  $\gamma$ ,  $\tau$  étant le temps de relaxation.

### **Complaisance de cisaillement**

La complaisance de cisaillement pour un polymère pur est liée au temps de relaxation par :

$$Je = \frac{\tau}{\eta_0} \quad (4.10)$$

Pour les présents calculs le temps de relaxation est égal au temps de relaxation de Rouse [75] donné par l'équation 2. 186

$$\tau_R = \frac{6\eta_0 M_i}{\pi^2 \rho_i RT} \quad i=1,2 \quad (2.186)$$

La complaisance de cisaillement du mélange est donnée en fonction de la composition par la relation 2. 153 de Tsenoglou [71]

$$\frac{1}{Je} = [\phi_1 \left(\frac{1}{Je_1}\right)^{0.5} + \phi_2 \left(\frac{1}{Je_2}\right)^{0.5}]^2 \quad (2.153)$$

$Je_1$  et  $Je_2$  sont les complaisances de cisaillement des composants purs.

La dépendance de la densité  $\rho_i$  du polymère  $i$  avec la température est exprimée à partir des équations I4. 6 et 4. 7, formulée par Stadler et al.[126] pour le PVME ( $\rho_1$ ) et par Richardson et al.[127] pour le PS ( $\rho_2$ )

$$\rho_1 = 1.0717 - 7.67 \times 10^{-4}(T - 273) + 2.8 \times 10^{-7}(T - 273)^2 \quad (4.11)$$

$$\rho_2 = \frac{1}{0.9199 + 5.098 \times 10^{-4}(T - 273) + 2.354 \times 10^{-7}(T - 273)^2 + [32.46 + 0.1017(T - 273)]/M_2} \quad (4.12)$$

Les données de base sur le mélange PS / PVME proviennent des travaux de Kapnistos et al.[128] et figurent sur le tableau 4. 1. Les valeurs des paramètres entrant dans le calcul de la viscosité sont rapportées sur le tableau 4. 2. La viscosité en fonction du taux de cisaillement est calculée pour une gamme de température allant de 70 à 130°C. La figure 4. 5 donne une exemple de cette dépendance.

	PVME	PS
$M_w$	87 000	92 000
$M_w / M_n$	1.35	1.03
$T_g$ (°C)	-28	108
$r$	817	878
$V_s = 100 \text{ cm}^3 / \text{mol}$		

Tableau. 4. 1. données de bases du PS et du PVME

$\phi_2$	$C_1$	$C_2$	$\phi_2$	$C_1$	$C_2$
0	7.86	218.4	0.43	10.89	210.7
0.17	6.86	153.7	0.67	16.07	232.9
0.25	13.24	304.8	0.77	11.95	155.3
0.33	9.79	203.4	0.86	8.37	74.1

Tableau. 4. 2. Paramètres de l'équation WLF du PS / PVME à la température  $T_0 = 70^\circ\text{C}$

### Diagramme de phases du mélange PS / PVME à l'état stagnant

Le diagramme de phase du système considéré est déterminé expérimentalement à l'aide de la technique de la diffusion de la lumière par Kapnitos et al.[128]. La spinodale correspondante à la courbe des points troubles, est calculée à partir de l'équation de Flory-Huggins avec un paramètre d'interaction  $\chi$  égal à :

$$\chi = -4.0953 \times 10^{-3} + \frac{0.0164 - \frac{10}{T}}{1 - 0.36\phi_1} \quad (4. 13)$$

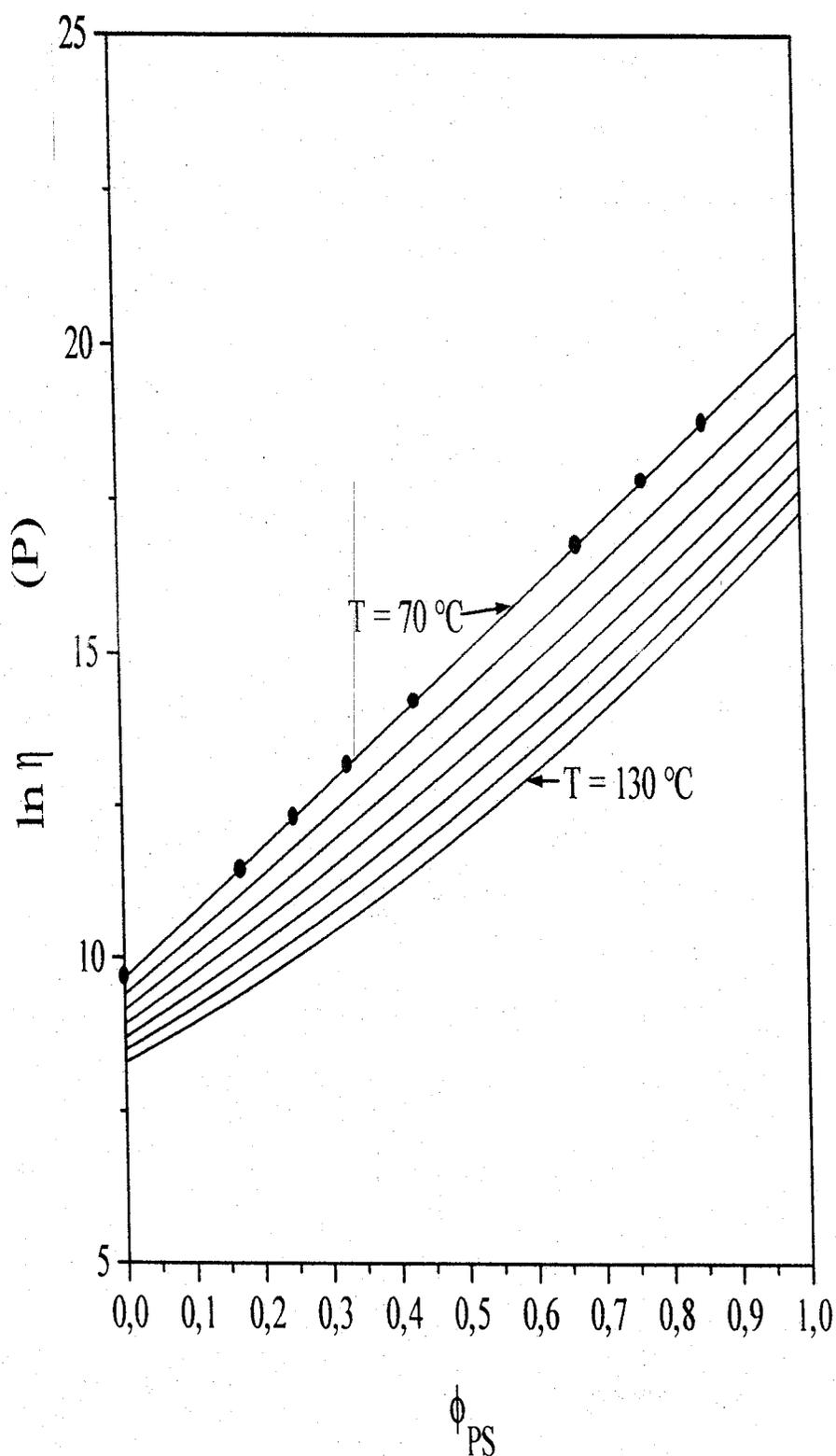
### Viscosité

A partir des données expérimentales, de l'équation WLF (équation 2. 77) et de la loi de mélange sur la viscosité (relation 4. 4), nous avons calculé la viscosité en

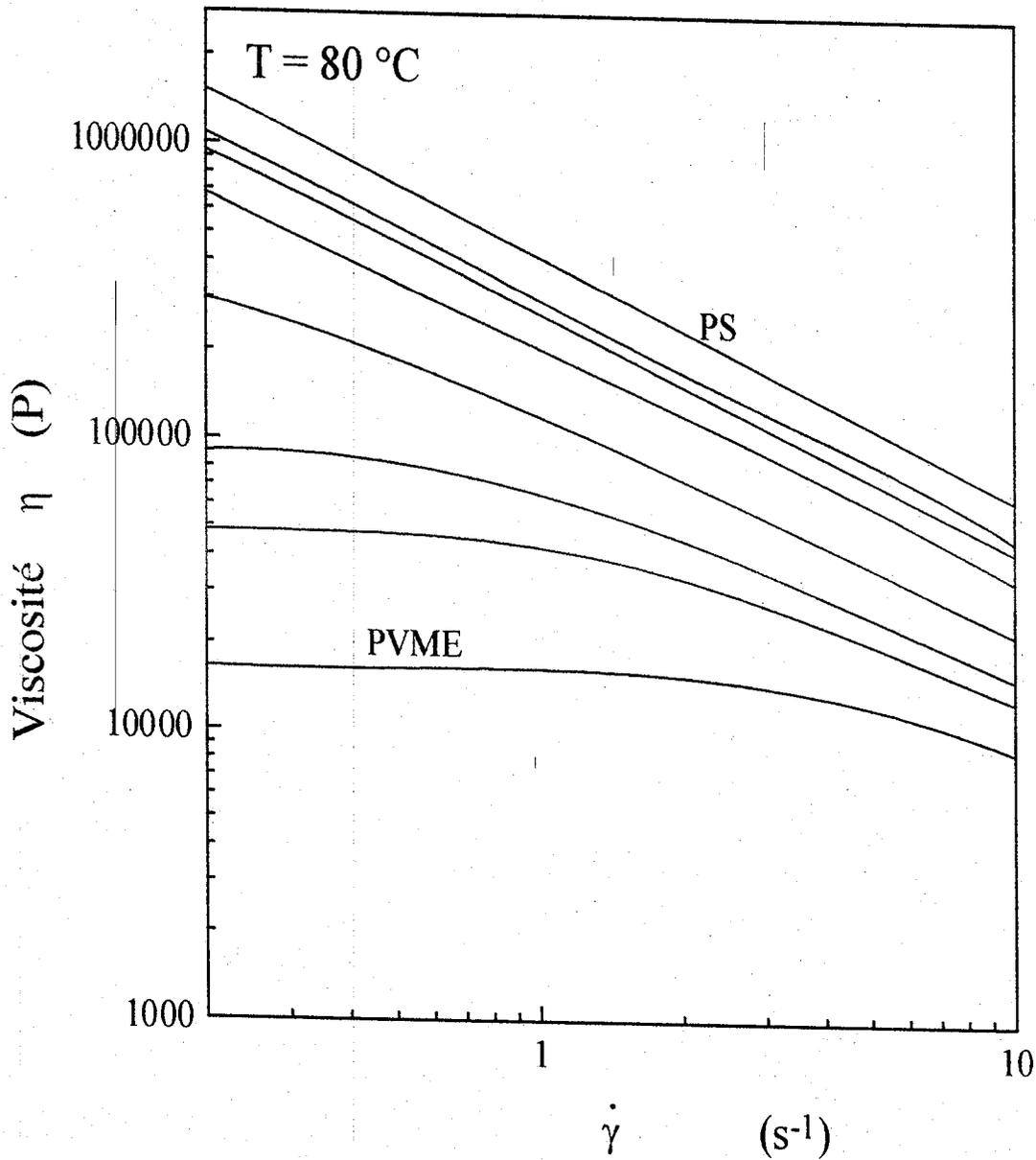
cisaillement nul dans tous les domaines de compositions et de température. La figure 4. 5 montre cette dépendance pour un intervalle de températures variant entre 70 à 130 °C.

La dépendance de la viscosité avec le taux de cisaillement est exprimée à partir du modèle de Greassley (équation 2. 136) pour chaque composition du mélange dans un intervalle de températures variant entre 70 à 130 °C. La figure 4. 6 montre un exemple de la dépendance de la viscosité en fonction du taux de cisaillement. La pente de la courbe viscosité-taux de cisaillement, caractéristique du comportement non newtonien, apparaît rapidement à des taux très faibles, augmente vers les fortes compositions en PS et diminue avec l'élévation de la température.

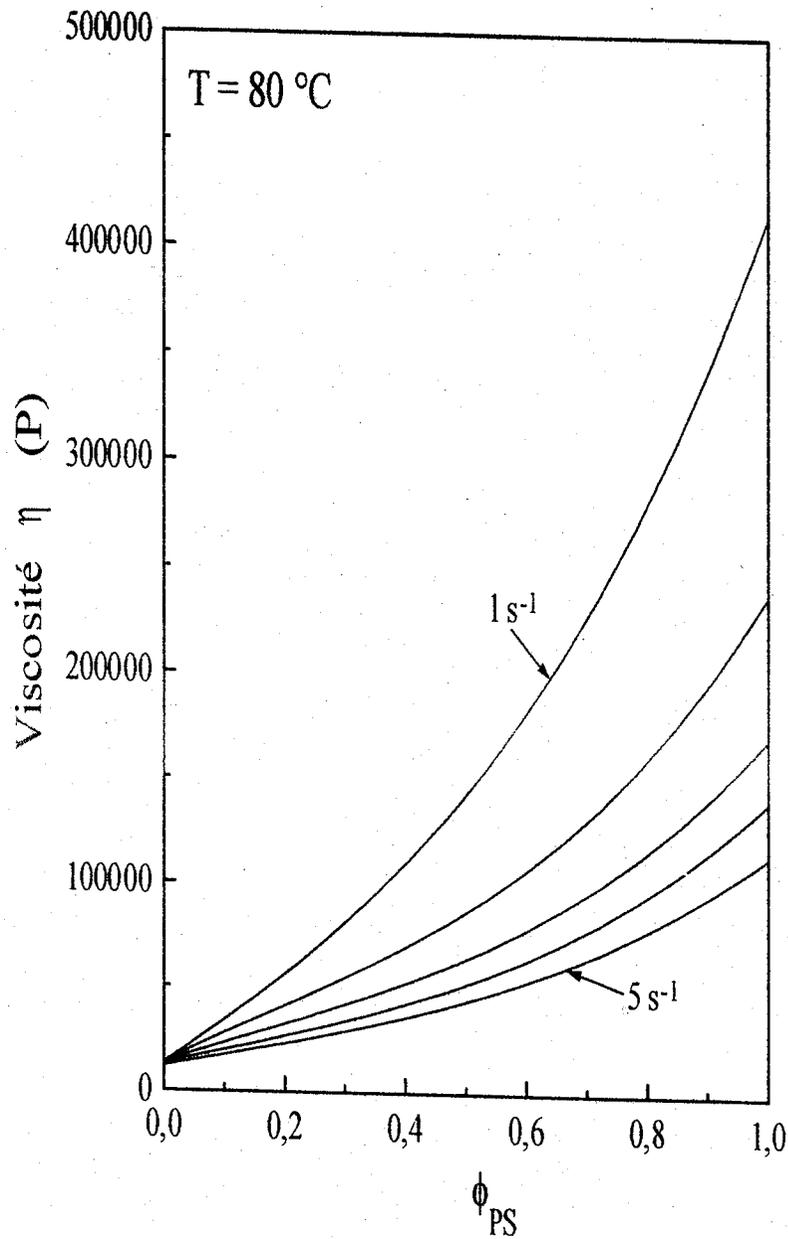
Les courbes des viscosités en fonction de la composition pour différents taux de cisaillement et différentes températures sont directement déduites des calculs précédents comme le montre la figure 4. 7. La principale remarque est que toutes les courbes présentent une concavité positive dans l'intervalle des températures considérées.



**Figure. 4. 5.** Viscosité du mélange PS / PVME en fonction de la température. De haut vers le bas, les courbes correspondent respectivement aux températures 70, 80, 90, 100, 110, 120 et 130 °C. Les cercles pleins représentent les viscosités mesurées.



**Figure. 4. 6.** Variation de la viscosité du mélange PS / PVME en fonction du taux de cisaillement. De haut vers le bas, les courbes correspondent respectivement aux compositions en PS, 1, 0.86, 0.77, 0.67, 0.43, 0.33, 0.25, 0.17 et 0.



**Figure. 4. 7.** Variation de la viscosité du mélange PS / PVME en fonction de la composition. De haut vers le bas, les courbes correspondent respectivement aux taux de cisaillement 1, 2, 3, 4 et  $5 \text{ s}^{-1}$ .

**Diagramme de phase du PS / PVME sous l'effet d'un écoulement simple avec une forme classique de l'énergie libre emmagasinée  $E_s$**

Les résultats expérimentaux et théoriques, ont montré que le système PS / PVME exhibe une déviation négative de la courbe viscosité-composition de la loi linéaire du mélange. Il en est de même pour l'énergie d'excès  $\Delta E_s$  qui présente une déviation négative dans le domaine des compositions et de températures. Une analyse mathématique de la relation  $\Delta E_s$ , nous emmène à dire que pour une valeur négative

de  $\Delta E_s$  impliquant  $\Delta E_s < 0$ , nous avons  $\frac{\partial^2 E_s}{\partial \phi_2^2} > 0$  et par la suite  $\frac{\partial^2 \eta}{\partial \phi_2^2} > 0$ . Cette valeur

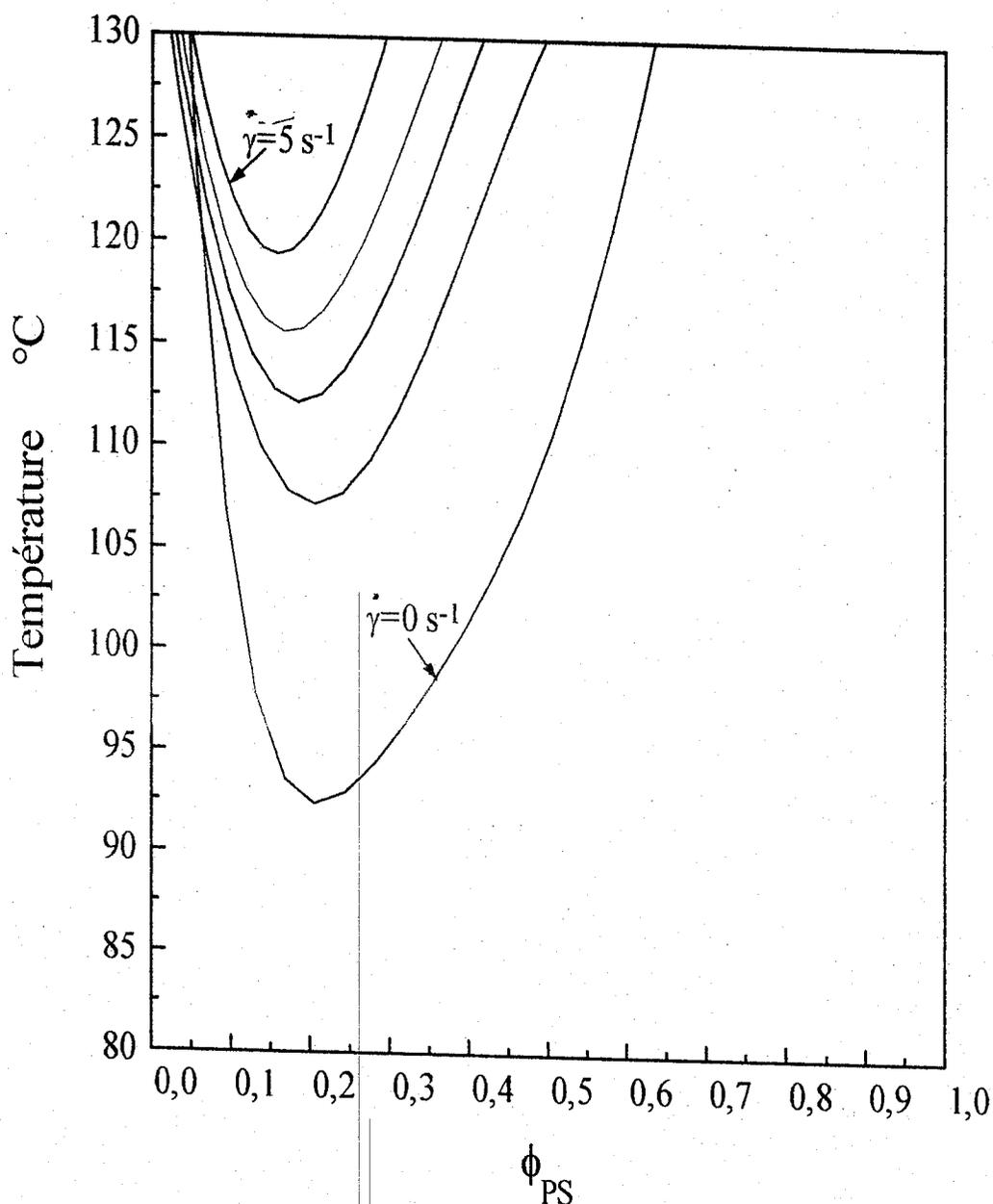
positive de la deuxième dérivée de la viscosité par rapport à la composition est une condition suffisante pour l'apparition d'une dissolution induite lors d'un écoulement simple.

Le diagramme de phase du mélange PS / PVME pour différents taux de cisaillement est montré sur la figure 4. 8. L'amélioration de la miscibilité du mélange est directement liée à l'accroissement du taux de cisaillement. Le principe de la déviation négative de  $\Delta E_s$  et de la viscosité de la loi linéaire du mélange est vérifié. Dans ce cas on peut affirmer qu'il existe une corrélation entre la concavité de la courbe viscosité – composition et la miscibilité du mélange.

**Diagramme de phase du PS / PVME sous l'effet d'un écoulement avec une énergie libre emmagasinée sous une forme de loi de puissance**

Les spinodales sont calculées pour des taux de cisaillement allant de 0 à  $10 \text{ s}^{-1}$ .

Pour des  $\dot{\gamma}$  faibles, inférieurs à  $2 \text{ s}^{-1}$ , on a une séparation de phase induite par le cisaillement. Au delà d'un taux de  $2 \text{ s}^{-1}$ , une dissolution apparaît jusqu'à la valeur de  $10 \text{ s}^{-1}$ , on assiste ensuite à une inversion d'effets comme le montre la figure IV 9. L'homogénéisation ( $2 \div 10 \text{ s}^{-1}$ ) est accompagnée d'îles d'immiscibilité et en même temps d'îles de miscibilité qui se creusent dans la partie hétérogène. Ceci confirme les prédictions de Hort et Wolf [123]. La figure IV 10 montre un exemple de diagramme de phases avec des îles d'immiscibilité et de miscibilité pour le cas de cisaillement considéré.



**Figure. 4. 8.** Diagramme de phase du mélange PS / PVME à l'état stagnant ( $\dot{\gamma}=0$ ) et à différents taux de cisaillement. De haut vers le bas, les spinodales correspondent respectivement aux taux de cisaillement 5, 3, 2, 1 et  $0 \text{ s}^{-1}$ .

***Domaine de validité des expressions de l'énergie libre emmagasinée***

Les deux énergies élastiques, sous la forme classique et modifiée sous une forme de loi de puissance, donnent toutes les deux une amélioration de la miscibilité à de très faibles taux de cisaillement. Si pour la première énergie, la miscibilité augmente toujours avec le taux de cisaillement, à partir d'un taux critique on assiste à l'effet inverse, c'est à dire une séparation de phase dans le second cas (avec la forme

modifiée de l'énergie emmagasinée). La première forme ne peut pas donc refléter les résultats expérimentaux de Katsaros et al.[119], Fernandez et al.[120] et de Mani et al.[121]. L'énergie élastique sous sa forme modifiée, par contre, met en évidence les inversions d'effets trouvés dans ces expérimentations.

Aussi, dans le cas de l'énergie emmagasinée sous la forme classique, le critère de la courbature de la courbe viscosité – composition, et en particulier une valeur positive

de  $\frac{\partial^2 \eta}{\partial \phi_2^2}$  apparaissant comme une condition suffisante pour produire une dissolution du

mélange, est largement vérifié. Dans le second cas, le critère n'est pas vérifié, ceci est du éventuellement à d'autres facteurs entrant en jeu dans la forme de l'énergie comme la complaisance, la première différence des contraintes et leur dépendance avec la composition.

D'autre part les prédictions théoriques de cette méthode, dans le domaine homogène, sont en bon accord avec les résultats expérimentaux de Mani et al.[121] pour le PS/PVME, et par la suite vérifient la théorie d'Onuki-Kawasak [129] où on retrouve la proportionnalité avec la racine carrée du taux de cisaillement. Cependant, pour les hauts taux de cisaillement, cette forme ne peut nous renseigner sur les déformations moléculaires.

### **Conclusion**

L'effet de l'écoulement sur la miscibilité du PS / PVME a été étudié en utilisant le concept de l'énergie d'excès accumulée. Le diagramme de phases, représenté par la courbe spinodale, a été déterminé à partir de l'énergie de Gibbs généralisée du mélange. Le diagramme de phases à l'état stagnant a été calculée sur la base de l'énergie de Flory- Higgins en se basant sur la courbe expérimentale représentant les températures des points troubles en fonction de la composition. La dépendance de la viscosité et de la complaisance de cisaillement avec la composition influe directement sur l'énergie élastique emmagasinée et par conséquent sur le diagramme de phases final. Les résultats expérimentaux ont montré que le système PS / PVME exhibe un comportement LCST et une déviation négative de la courbe de viscosité de la loi linéaire du mélange. L'énergie d'excès de stockage est dépendante de la courbature de

la courbe viscosité - composition et en particulier une valeur positive de  $\frac{\partial^2 \eta}{\partial \phi_2^2}$  apparaît comme une condition suffisante pour produire une dissolution du mélange. Ce critère est largement vérifié pour le système PS-PVME.

Le diagramme de phase calculé, avec le modèle de l'énergie élastique classique, pour différents taux de cisaillement a montré qu'une dissolution induite est prédite indépendamment de la grandeur du cisaillement. Quant à l'énergie élastique sous sa forme réduite, elle prédit un diagramme de phase avec des effets inverses de dissolution et de séparation de phase. L'autre fait marquant avec cette forme est l'apparition des îles d'immiscibilité et de miscibilité le long du domaine des taux de cisaillement.

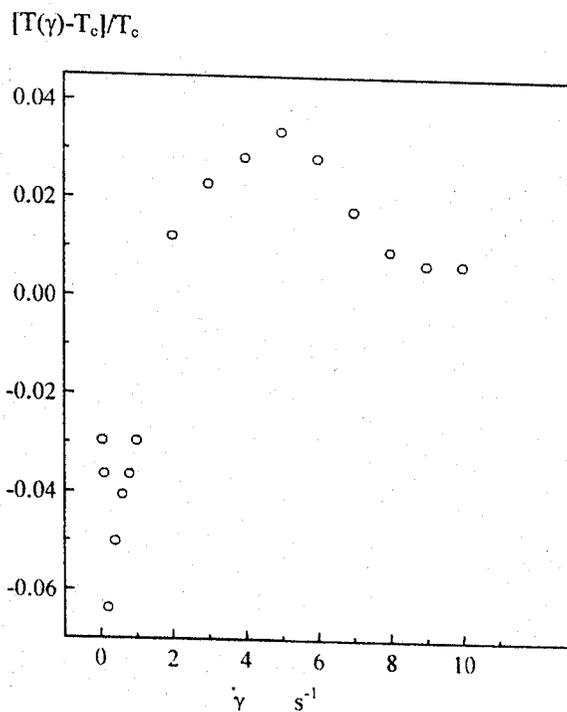


Figure. 4. 9. Miscibilité et séparation de phases en fonction du cisaillement.

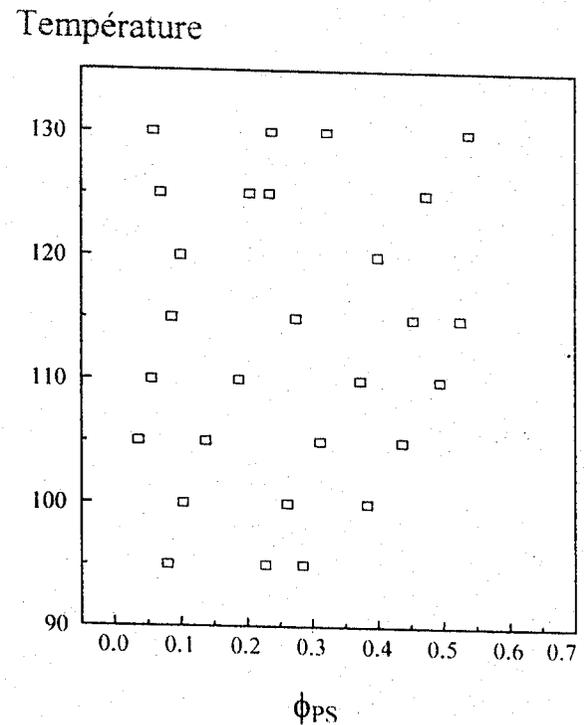


Figure. 4. 10. Diagramme de phases calculé par le modèle de Wolf. Mise en évidence d' îles d' immiscibilité et de miscibilité.

## Chapitre 5

# **COMPORTEMENT MECANIQUE DES POLYMERES EN TRACTION UNIAXIALE**

## 5. COMPORTEMENT MECANIQUE DES POLYMERES EN TRACTION UNIAXIALE

### 5. 1 COMPORTEMENT MECANIQUE

#### 5. 1. 1 INTRODUCTION

Comme pour la plupart des matériaux, une simple courbe traction-allongement constituera un élément de base pour connaître le comportement mécanique d'un matériau polymère. Cette courbe est habituellement obtenue à partir des mesures successives des forces exercées sur l'éprouvette dans une traction à vitesse d'allongement constante jusqu'à la rupture. Les différents domaines de la courbe (figure 5. 1) permettent de déterminer plusieurs grandeurs utiles. La pente initiale de la courbe permet de déterminer le module de Young (le module d'élasticité) qui est une mesure de la rigidité. La courbe montre qu'après un domaine élastique linéaire, dans lequel la contrainte est proportionnelle à la déformation et qui est caractérisé par une contrainte à la limite élastique  $\sigma_{LE}$ , on observe un comportement viscoélastique avec un accroissement légèrement non linéaire. La contrainte croît avec le taux de déformation jusqu'à la valeur maximale  $\sigma_y$ , appelée contrainte au seuil de plasticité, puis décroît quand la déformation augmente, jusqu'à la valeur minimale  $\sigma_p$  dite contrainte d'écoulement plastique. Cette décroissance est suivie d'un adoucissement. Aux fortes déformations, on observe un effet de consolidation lié à l'orientation des macromolécules.

La courbe contrainte – déformation peut aussi nous renseigner sur la résistance et le degré d'allongement à la rupture du matériau. L'aire située au dessous de la courbe représente l'énergie à la rupture. La contrainte au coude  $\sigma_y$ , contrainte nominale maximale, permet de mesurer la résistance du matériau et sa capacité de résister à la déformation permanente.

La figure 5. 2 donne le comportement contrainte-déformation pour différents types de matériaux polymères. La résistance aux choc donne une mesure de la tenacité.

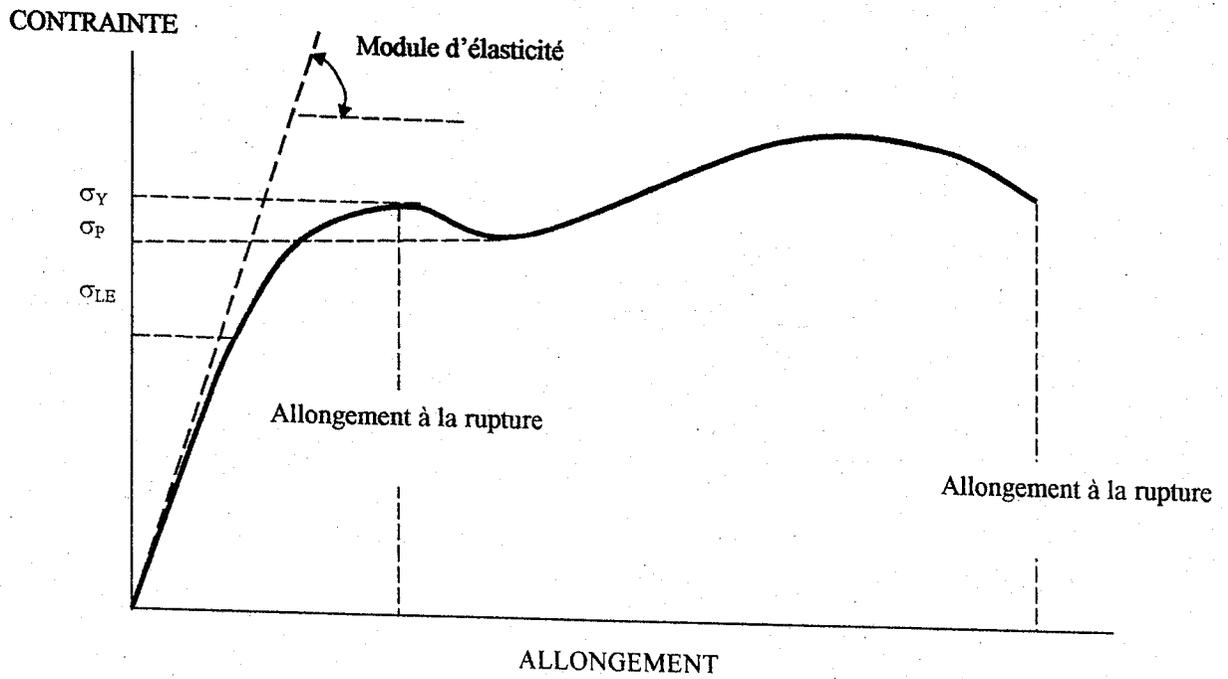


Figure. 5. 1. Courbe type traction-allongement des matériaux polymères.

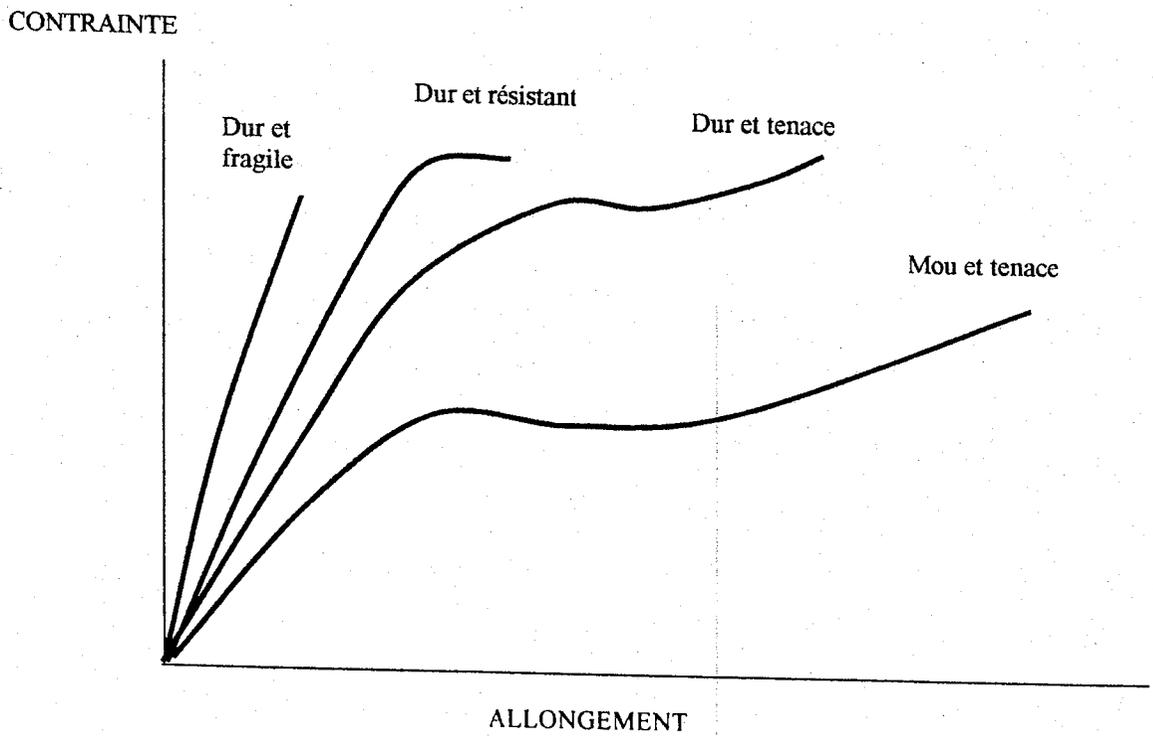


Figure. 5. 2. Courbes traction-allongement de quelques types de matériaux polymères.

Les polymères peuvent être soit fragiles soit tenaces. Le PS ainsi que le PVC non plastifié sont fragiles ; ils se cassent brusquement tandis que les PVC plastifiés sont considérés comme des matériaux tenaces. La résistance aux chocs des matériaux polymères et des plastiques correspondants dépend de l'écart entre leur température de transition vitreuse et celle de leur utilisation ainsi que de leur taux de cristallinité. En dessous de la  $T_g$  les polymères amorphes sont cassants mais deviennent plus tenaces à l'approche de la  $T_g$ . Au dessus de celle ci ils deviennent caoutchouteux et on ne peut plus parler de choc.

### 5. 1. 2 COMPORTEMENTS ELASTIQUE ET VISCOELASTIQUE LINEAIRE

Dans le cas de la déformation élastique, la densité d'énergie emmagasinée est une fonction d'état, c'est-à-dire qu'elle dépend uniquement de l'état initial et de l'état final et non du chemin parcouru. Cela implique que pour un cycle fermé (contrainte-déformation) on revient à l'état initial. Si on supprime la contrainte la déformation s'annule, ce que l'on peut formuler en disant qu'il y a une déformation résiduelle nulle. Il faut alors distinguer deux cas :

a) Il n'y a pas de dissipation d'énergie pendant le processus de déformation, c'est-à-dire que toute l'énergie dépensée a été emmagasinée dans le solide et est intégralement restituée si on supprime la contrainte : on dit alors que la déformation est élastique. Dans ce cas, la déformation est instantanée lors de l'application de la contrainte et le retour à l'état non déformé lors de la suppression de la contrainte est également instantané. En un mot, la déformation est indépendante du temps.

b) Il y a dissipation d'énergie pendant le processus de déformation. La déformation est alors dite anélastique. Ceci se traduit par le fait que la réponse est en retard sur la sollicitation : si on applique instantanément une contrainte  $\sigma$ , la déformation élastique correspondante n'est atteinte qu'au bout d'un temps qui peut être infini. Il est donc clair que la déformation dépend du temps, on a un comportement viscoélastique linéaire. Ces deux comportements peuvent être regroupés en un seul stade caractérisé par une augmentation de la contrainte nominale et une vitesse de déformation vraie sensiblement constante. La déformation correspondante est homogène et réversible.

Pour  $\sigma < \sigma_y$ , on a une déformation élastique  $\epsilon_E$  accompagnée éventuellement d'une déformation anélastique ou viscoélastique linéaire  $\epsilon_{AN}$ . La déformation totale revient à zéro, plus ou moins vite, lorsque la sollicitation est supprimée.

### **Module d'élasticité**

Le fait du comportement non linéaire des matériaux plastiques où la partie linéaire est très courte et se produit très rapidement, mène à ce que seule la pente initiale de la courbe contrainte-déformation constitue une mesure fiable pour le module d'élasticité des films plastiques. Cependant les valeurs mesurées du module peuvent varier avec la non uniformité de l'épaisseur, la cristallinité, l'ajustement du film, son alignement avec la machine ainsi que les conditions particulières de production. Des tests standardisés sont utilisés pour les mesures des caractéristiques mécaniques des films plastiques ; les plus employés sont ASTM D882 [130] où son équivalent ISO 527-3 [131].

## **5. 1. 3 COMPORTEMENT PLASTIQUE**

La densité d'énergie emmagasinée n'est pas une fonction d'état, on ne revient pas à l'état initial au bout d'un cycle fermé. Il en résulte que si on enlève la contrainte, il subsiste une déformation résiduelle appelée déformation plastique qui dépend de l'histoire de l'échantillon. Les caractéristiques essentielles de la déformation plastique sont :

- Ce stade est identifié par une chute de la contrainte nominale et une augmentation importante de la vitesse de déformation. C'est la formation de la striction.
- La déformation plastique a lieu à volume constant en une première approximation, c'est donc une déformation de cisaillement. Elle ne se produit que pour une contrainte excédant le seuil d'écoulement  $\sigma_y$ .

Pour  $\sigma > \sigma_y$ , à la déformation élastique et inélastique se superpose la déformation plastique  $\epsilon_p$ . Si la contrainte s'annule, seule subsiste la déformation plastique  $\epsilon_p$ .

Dans une sollicitation sous la forme d'une contrainte uniaxiale (traction ou compression) la déformation, appelée déformation vraie, est calculée à partir de l'élongation sous la forme :

$$\varepsilon = \ln \frac{L}{L_0} \quad (5.1)$$

La contrainte vraie correspondante est :

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \left(1 + \frac{\Delta L}{L_0}\right) \quad (5.2)$$

avec

$\Delta L = L - L_0$ ,  $L$  et  $L_0$  sont les longueurs après et avant la déformation.  $F$ , la force de traction et  $S_0$ , l'aire initiale de l'éprouvette.

La déformation nominale  $\varepsilon_n$  et la contrainte nominale  $\sigma_n$  s'expriment par :

$$\varepsilon_n = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (5.3)$$

$$\sigma_n = \frac{F}{S_0} \quad (5.4)$$

La déformation nominale peut être aussi rencontrée sous la forme d'un allongement relatif nominale  $\varepsilon_n = \frac{L}{L_0}$ .

La vitesse de déformation s'écrit :

$$\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (5.5)$$

En général, la déformation plastique d'un matériau est un processus thermiquement activé. En effet, les propriétés mécaniques sont très dépendantes de la température et de la vitesse de déformation. L'étude de l'activation thermique de la déformation, c'est à dire, de la dépendance en contrainte, de la température et de la vitesse, est d'une très

grande importance dans la compréhension du comportement des matériaux et des mécanismes élémentaires. En négligeant l'effet de la pression hydrostatique, pour un état stationnaire le fluage dépend de la température, de la contrainte et de la structure du matériau :

$$\varepsilon = f(T, \sigma, \text{str}) \quad (5.6)$$

Sous une contrainte appliquée constante, on pourra mesurer à chaque température, la vitesse de déformation en régime permanent. On obtient alors :

$$\dot{\varepsilon} = f(\sigma) \quad \text{à} \quad T = \text{Cte} \quad (5.7)$$

On définit la sensibilité à la contrainte par :

$$n = \left( \frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}}{\partial \ln \sigma} \right)_{T, \text{Str}} \quad (5.8)$$

et la sensibilité à la vitesse de déformation par :

$$m = \left( \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \dot{\varepsilon}} \right)_{T, \text{Str}} \quad (5.9)$$

La méthode de saut est souvent utilisée pour la détermination de  $n$ , la sensibilité à la contrainte : soit par un saut de contrainte durant l'essai de fluage, soit un saut de vitesse durant l'essai à vitesse de déformation constante. Dans le premier cas par exemple, à un instant donné pendant le régime stationnaire, on diminue brusquement de  $\Delta\sigma$  la contrainte et on mesure la variation  $\Delta\varepsilon$  résultante.

La sensibilité  $n$  à la contrainte peut être déterminée par des essais conventionnels, en traçant la contrainte d'écoulement plastique en fonction de la température.

### 5. 1. 3. 1 Approche thermodynamique

L'écoulement macroscopique est associé à la propagation de défauts de cisaillement. Cette propagation est décrite comme le mouvement de ces défauts sous l'action combinée de la contrainte et des fluctuations thermiques, les obstacles locaux étant caractérisés par une barrière d'énergie.

Une des caractéristiques les plus évidentes de la déformation plastique est le fait que la vitesse de déformation est thermiquement activée, donc suivant la loi d' Arrhenius :

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0(\sigma_y, T) \exp\left(-\frac{\Delta G_a(\sigma_y, T)}{kT}\right) \quad (5. 10)$$

où

$$\Delta G_a(\sigma_y, T) = \Delta H_a - T\Delta S_a = \Delta H_0 - \sigma V_a - T\Delta S_0$$

$\Delta H_a$ ,  $\Delta S_a$  et  $V_a$  sont respectivement, les paramètres d'activation d'enthalpie, d'entropie et de volume.  $\Delta H_0$  est la hauteur de la barrière d'enthalpie à franchir par l'activation thermique quand la microstructure reste inchangée.

L'énergie d'activation  $\Delta G_a$  est définie empiriquement par la pente de la droite qu'on peut obtenir en portant  $\ln(\dot{\epsilon})$  en fonction de  $\frac{1}{T}$ .

Les grandeurs accessibles à l'expérience sont l'enthalpie opérationnelle  $\Delta H_0$ , et le volume opérationnel  $V_0$  qui sont reliés aux paramètres d'activation par :

$$v_0 = kT \left( \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \sigma} \right)_{T, Str} = V_a + kT \left( \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_0}{\partial \sigma} \right)_{T, Str} \quad (5. 11)$$

$$\Delta H_0 = kT^2 \left( \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial T} \right)_{\sigma, Str} = \Delta H_a + kT^2 \left( \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_0}{\partial T} \right)_{\sigma, Str} \quad (5. 12)$$

La déformation plastique des polymères résulte de l'extension du réseau macromoléculaire et le franchissement de barrières d'énergie liées à la présence de

Comportement mécanique des polymères en traction uniaxiale

défauts. Cette démarche découle de concepts de métallurgie physique où les bandes de dislocations font office de sites localisés de déformation. Par analogie aux polymères on considère des noyaux de cisaillement qui germent et se propagent au cours de la déformation sous l'action conjuguée de la température et de la contrainte. L'analyse d'Eyring [132] a été la première approche pour rendre compte des écoulements thermomécaniques activés. Le formalisme aboutit à l'équation donnant la vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}$  :

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \sinh\left(\frac{\sigma v_a}{RT}\right) \quad (5.12)$$

Cette expression devient pour les contraintes élevées :

$$\dot{\epsilon} = \frac{\dot{\epsilon}_0}{2} \exp\left(\frac{\Delta H_a - \sigma v_a}{RT}\right) \quad (5.13)$$

Une telle analyse doit être appliquée sur le plateau d'écoulement plastique, parce qu'à cette contrainte, le matériau se déforme dans un état stationnaire. Cependant quand la contrainte devient hétérogène, elle est prise dans ce cas au maximum de la courbe contrainte-déformation.

### *Mesure des paramètres d'activation*

Pour mesurer  $\Delta H_a$ , l'enthalpie d'activation, deux méthodes sont possibles :

#### *- Essai de fluage : Sauts de températures*

Elle consiste à effectuer des sauts rapides de températures sur une même éprouvette ce qui permet d'éviter une perte de temps de travail sur machine et surtout de garder la même structure.

Un saut de températures de  $T_1$  à  $T_2$  change la vitesse de fluage de  $\dot{\epsilon}_1$  à  $\dot{\epsilon}_2$ . La structure est supposée constante si le saut est assez rapide. On mesure l'énergie d'activation à contrainte et à structure constantes :

$$\Delta H_a = kT \left[ \frac{\ln \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}}{T_2 - T_1} \right]_{\epsilon, str} \quad (5.14)$$

*Essai à vitesse de déformation constante*

Le volume d'activation, donné par :

$$v_a = kT \left( \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial \sigma} \right)_{T, Str} \quad (5.15)$$

peut être déterminé soit par un saut de contrainte d'écoulement durant l'essai de fluage, soit un essai à de vitesse de déformation constante. Le volume d'activation est estimé à partir de l'évolution de la vitesse de déformation en fonction de la contrainte au seuil de plasticité.

L'enthalpie d'activation est liée au volume d'activation par :

$$\Delta H_a = -T v_a \left[ \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right]_{\epsilon, str} \quad (5.16)$$

La pente  $(\partial \sigma / \partial T)_{\epsilon, str}$  peut être déterminée par des essais conventionnels, en traçant la contrainte d'écoulement plastique en fonction de la température pour un ensemble de courbes isothermes.

On peut noter qu'il existe une relation entre le volume d'activation et les sensibilités,  $n$  et  $m$ , à la contrainte et à la vitesse de déformation :

$$\begin{aligned} n &= \frac{v_a}{kT \sigma} \\ m &= \frac{kT}{v_a \sigma} \end{aligned} \quad (5.17)$$

Le terme pré-exponentiel  $\varepsilon_0$  dans l'équation 5. 10 tient compte de la taille et du nombre de défauts.

### 5. 1. 3. 2 Instabilité plastique, phénomène de striction

L'instabilité plastique en traction se traduit par l'apparition d'une déformation localisée appelée striction qui s'amplifie très rapidement et mène à la rupture. La formation de la striction est identifiée par le chute de la contrainte nominale et une augmentation importante de la vitesse de déformation. Ce phénomène correspond à une localisation de la déformation au niveau d'un défaut géométrique ou structural.

Les procédés de mise en œuvre industriels des polymères à l'état solide tels l'emboutissage, le forgeage, l'étirage des fibres et le biétirage des films sont affectés par le phénomène d'instabilité plastique. Il est, par conséquent, indispensable de bien comprendre les mécanismes de cette instabilité afin de contrôler les performances du produit fini. La croissance des instabilités plastiques dans les polymères est très différente de celle des métaux. En effet, la striction apparaît beaucoup plus tôt en terme de déformation dans les polymères que dans les métaux. A partir d'une certaine déformation critique appelée taux naturel d'étirage, l'instabilité plastique tend à se stabiliser à l'endroit de son amorçage et se propager tout le long de l'éprouvette au lieu de s'aggraver jusqu'à la rupture.

Les critères de stabilité sont assez différents et se ramènent en général à un critère unique dans les cas les plus simples, au critère d'instabilité de Hard [133] qui s'écrit :

$$g+m < 1 \quad (5. 18)$$

où  $g$  est le coefficient de durcissement et  $m$  le facteur de sensibilité à la vitesse de déformation. Ces deux paramètres sont définis par :

$$g = \left. \frac{\partial \text{Log} \sigma}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon, T} \quad m = \left( \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \dot{\varepsilon}} \right)_{\varepsilon, T} \quad (5. 19)$$

Souvent  $m$ , le facteur de sensibilité à la vitesse de déformation, est négligé devant le facteur de sensibilité à la vitesse de déformation et par conséquent, l'instabilité est jugée à partir de la simple relation  $g < 1$ .

La stabilisation de la striction est notamment produite par une forte augmentation de la contrainte vraie avec la déformation au delà de l'étirage naturel. L'origine de ce renforcement remarquable du matériau aux grandes déformations réside dans le dépliement et l'orientation des chaînes macromoléculaires dans la direction de la déformation, en l'occurrence l'axe d'étirage dans le cas de la traction.

## **5. 2 APPLICATION : ETUDE THERMOMECHANIQUE DE TROIS TYPES DE FILM PLASTIQUE A BASE DE POLYETHYLENE BASSE DENSITE UTILISES DANS LES SERRES AGRICOLES**

### **5. 2. 1 INTRODUCTION**

La quantité de plastique utilisée annuellement dans le monde, dans le domaine de l'agriculture, est d'environ deux millions de tonnes [134] dont 50% pour la couverture des serres agricoles et le paillage. Le polyéthylène à basse densité PEBD ou de dénomination anglo-saxonne LDPE (low density polyethylene) est le plastique le plus utilisé pour la couverture des serres agricoles dans le monde et particulièrement dans les pays méditerranéens. On assiste ces dernières années à une progression continue dans l'utilisation de ce matériau dans les pays méditerranéens, ceci est dû essentiellement au climat méditerranéen très doux et au rapport qualité / prix relativement intéressant par rapport aux verres et aux autres matériaux..

L'une des préoccupations des utilisateurs est le prolongement de la durée de vie des films PEBD qui n'est que de trois années au maximum dans les pays méditerranéens et de quatre années dans les pays froids. La durée de vie du film est souvent affectée par les conditions de l'environnement durant son utilisation. En effet le climat de la région, le design de la serre, le microclimat développé à l'intérieur de celle ci ainsi que la pollution environnante, agressent sévèrement le matériau de couverture et le vieillit. La longévité du film plastique dépend fortement des propriétés originelles du matériau

et des divers facteurs causant le vieillissement du matériau en service. Ainsi pour parer à ces effets néfastes, la plupart des films contiennent des additifs spéciaux pour augmenter les performances du film dans les conditions spéciales rencontrées dans la serre et de ce fait prolonger sa durée de vie.

## 5. 2. 2 DEGRADATION ET STABILISATION DES PEBD UTILISES DANS LES SERRES AGRICOLES

### 5. 2. 2. 1 Paramètres de dégradation du film plastique

Les paramètres environnementaux qui affectent la dégradation de la serre sont de trois sortes :

- le climat avec la radiation solaire, la température, le vent, l'humidité, la pluie, la grêle et la neige ;
- le design de la serre avec la structure, sa géométrie, sa fixation, le point de contact du film avec la structure et le microclimat dans la serre elle même ;
- les cultures pratiquées avec les pesticides utilisés, les agrochimiques et la pollution.

#### **Climat :**

- *radiation solaire* : Le domaine des longueurs d'ondes des radiations atteignant la terre est approximativement 290–1400 nm [135, 136]. La région des radiations dans l'ultraviolet UV (290-400 nm) est d'environ 2-4%, la région dans le visible (400-800nm) représente 43% et celle dans l'infrarouge IR (800-1400nm) 53% de la totalité des radiations. La région du visible (400-800nm) n'a pas d'effet direct sur la dégradation du polymère. La région des IR (800-1400nm) est la moins nuisible mais peut jouer un rôle dans la dégradation thermique. Par contre la région des UV (290-400nm), la plus faible fraction en radiation (2-4%), est entièrement responsable de la dégradation du matériau du fait des hautes énergies ; l'énergie dans le visible, d'une grande longueur d'onde est très petite pour endommager la structure du polymère. La radiation UV peut être absorbée par le plastique et mène à une dépolymérisation causant ainsi une photo-dégradation [137]. Les radicaux libres produits réagissent avec

l'oxygène de l'atmosphère et mènent à la dégradation du matériau qui est appelée photo-oxydation. Le processus de photo-vieillessement devient très complexe dans le cas où l'effet des UV est combiné avec d'autres facteurs tels que la température, les charges mécaniques, l'absorption de l'eau, l'abrasion etc.

Les additifs spéciaux pour la protection du film de la serre contre les radiations UV peuvent se mettre en deux classes : la classe des UV- stabilisateurs, les Ni- quencheurs, agissent par une désactivation des états excités des groupes chromophores responsables de la photo-initiation par transfert d'énergie au lieu de l'absorption direct de la radiation UV [138]. La deuxième classe des UV- stabilisateurs sont les HALS [138] de dénomination anglaise Hindered Amine Light Stabilisers, sont capables de piéger les radicaux produits par l'oxydation photochimique.

- *température* : les variations brusques de températures, entre le jour et la nuit en hiver et le fort ensoleillement en été, contribuent énormément à la dégradation du polymère. Les points de contact entre les parties métalliques de la serre et le plastique sont des problèmes supplémentaires de dégradation. Les additifs HALS agissent aussi comme des stabilisateurs de température et minimisent les effets des hautes températures [139].

- *humidité, pluie* : l'accroissement de l'humidité ainsi que les averses d'eau peuvent entraîner un lavage excessif du film et diminuer les effets des additifs, et par conséquent accélérer la dégradation [140].

- *Neige, vent, grêle* : l'accumulation de la neige sur le toit et les vents soufflant sur la serre imposent des charges supplémentaires sur le film qui peut se déchirer prématurément. Les contraintes de traction et de cisaillement, imposées par les vents, peuvent causer des fractures prématurées du plastique et des fois l'endommagement de toute la structure.

La grêle a un effet localisé sur le film avec des charges ponctuelles, ce qui entraîne parfois une rupture spontanée du matériau.

***Design et microclimat :***

Le comportement mécanique du film est directement associé à la structure de la serre, c'est à dire la fondation, le métal approprié de la charpente, l'installation de la serre, la peinture des parties métalliques etc.

Le microclimat dû à l'humidité interne et aux températures extrêmes agit sur les additifs par lavement et par conséquent accentue la dégradation.

***Agrochimiques et pollution :***

Les agrochimiques les plus rencontrés sont les sulfures et les halogènes. Ils attaquent sévèrement et causent une dégradation chimique du film plastique. Les polluants atmosphériques tels que  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , les hydrocarbures, surtout combinés avec d'autres paramètres comme la radiation UV contribuent beaucoup à la dégradation du matériau polymère [141, 142, 143].

**5. 2. 2 Mécanisme de dégradation**

La dégradation du film plastique est un processus très complexe, dépendant d'une manière non linéaire avec le temps et affecte directement ou indirectement les propriétés du matériau reliées par des fonctions caractéristiques comme par exemple le module d'élasticité, l'élongation à la rupture, la contrainte au seuil d'écoulement, la contrainte à la rupture, la viscosité du fondu, la flexibilité, le fluage ...etc. Les propriétés du matériau ne sont pas affectées de la même manière, d'où la difficulté de trouver un critère qui contrôle tous les facteurs du vieillissement. L'évolution des propriétés mécaniques en fonction du temps reste l'aspect le plus fiable pour l'étude du vieillissement des plastiques [141, 144]. Le critère le plus utilisé est la décroissance de l'élongation à la rupture avec le temps et l'accroissement du nombre des groupes carbonyles [144, 145].

Dans les serres agricoles, la dégradation des films PEBD est entièrement gouvernée par les effets thermique, mécanique, chimique et de radiation. La dégradation thermique n'est pas très importante dans le cas des serres agricoles parce que le PE est

pratiquement stable jusqu'à la température de 100 °C [142] et dans le pire des cas (contact du film avec les éléments de la serre) n'excède pas 80 °C, la température critique pour la scission des liaisons du polymère se trouve au delà de 600 °C. Néanmoins, les températures élevées peuvent créer une oxydation et mener à une photo dégradation.

La radiation UV absorbée par le matériau mène à la cassure des liaisons et à la dépolymérisation entraînant la photo dégradation. Les PE purs ne sont pas en principe affectés par la photo dégradation mais par contre les films PEBD commercialisés le sont énormément à cause des impuretés internes et externes [146, 147]. Plusieurs travaux [136, 148, 149] ont montré que l'accroissement des carbonyles coïncide avec la décroissance des propriétés mécaniques du plastique.

La dégradation mécanique est très variée et va de la fracture jusqu'aux contraintes mécaniques imposées par exemple par une réaction chimique. La rupture des liaisons, due à une charge mécanique, dépend de l'énergie élastique que la macromolécule est capable d'emmagasiner et du temps qu'elle peut passer sous cette charge. Une analyse spectroscopique montre facilement qu'un matériau PEBD s'oxyde et qu'il est sujet à des coupures de chaînes et de réticulations. L'incidence de ces réactions photochimiques sur les propriétés mécaniques se traduit par une grande rigidité identifiée par la mesure du module de Young. En effet les courts segments de chaîne issus de réaction d'oxydation diffusent pour augmenter la concentration cristalline et par conséquent augmenter la rigidité et la fragilité du matériau.

### **5. 2. 3 CARACTERISTIQUES DES FILMS EN POLYETHYLENE UTILISES DANS LES SERRES**

Le polyéthylène PEBD est un matériau avec un caractère semi cristallin où les régions cristallines appelées sphérellites (forme sphérique) sont séparées par des régions amorphes, le matériau exhibe donc des propriétés entre cristallin et amorphe. L'orientation des longues chaînes de polymères, due aux forces de cisaillement appliquées le long de l'extrudeuse, donne aux sphérellites une forme plus allongée qu'on appelle lamelle. Les propriétés mécaniques des plastiques ne sont pas tout à fait

les mêmes dans la direction de la machine qu'on appelle direction longitudinale, et la direction le long de la circonférence, direction transversale.

Actuellement les films LDPE commercialisés se présentent sous forme de film multicouches contenant 4-10 % d'acétate de vinyle éthylène (EVA). L'addition de l'EVA apporte une plus grande élasticité, une résistance mécanique et aux ultraviolets UV [150]. Une comparaison des propriétés avec et sans EVA est donnée dans le tableau V 1 [143]. En plus des additifs (HALS, Ni-quinchers et les antibrouillards), le film plastique est généralement conçu en trois couches et de cinq à sept pour des applications spéciales. L'additif EVA est utilisé dans la couche du milieu pour conforter les propriétés mécaniques du matériau. Les caractéristiques essentielles du LDPE sont données dans le tableau V 2 [143].

Film	Elongation à la rupture %		Résistance à la rupture kg/mm <sup>2</sup>		fluage %
	L	T	L	T	
Sans EVA	500	550	1.80	1.80	8
Avec EVA	600	650	2.50	2.55	24

**Tableau. 5. 1 :** Propriétés mécaniques du polyéthylène basse densité LDBD avec et sans l'éthylène vinyle acétate EVA.

Propriétés caractéristiques	LDPE
Densité, kg/m <sup>3</sup>	910 - 925
Température de fusion cristalline	95 - 130
Résistance à la traction, MPa	4.1 - 15.9
Module de traction, MPa	96.5 - 262
Elongation à la rupture, %	90 - 800
Durété, shore D	41 - 50

**Tableau. 5. 2 :** Propriétés du polyéthylène basse densité LDPE

Il est donc nécessaire de connaître les propriétés et les caractéristiques du matériau in situ et de voir leur évolution dans le temps et en fonction des additifs éventuellement préconisés. Le contrôle du vieillissement se fait soit d'une manière naturelle (vieillessement naturel) où des tests de contrôle des paramètres de vieillissement sont réalisés sur le matériau en temps réel et dans un environnement réel, soit d'une manière artificielle (vieillessement artificiel) qui consiste en une simulation d'une manière intense des paramètres qui mènent à une dégradation du matériau. Le vieillissement artificiel consiste généralement en l'application d'une source UV [148, 151, 152], des fois couplée avec un effet de pluie et de vent, et parfois de pesticides [153].

### *Caractérisation des propriétés mécaniques des films plastiques*

Des tests standardisés sont souvent utilisés pour la mesure des propriétés mécaniques des films plastiques utilisés en agriculture comme la densité (norme ISO 1183), la dimension (norme : ISO 4592), la résistance à la grêle (norme : NFU 54-406), le fluage (norme : ISO 899), la résistance à la dureté (norme : ISO 868) et la résistance à l'abrasion (norme : ASTM D 1242).

La résistance mécanique du film plastique est entièrement caractérisée par la résistance à la traction, standardisée par la norme ISO 527-3 équivalente à ASTM D882 où la courbe traction – élongation définit les paramètres essentiels. Par exemple, pour la mesure du module de Young des dispositions particulières sont suggérées comme l'utilisation des mors spéciaux pour éviter le glissement du film, l'assurance d'un bon alignement avec la machine etc. La contrainte maximale au seuil de l'écoulement est normalisée à 20 % de la déformation.

Parmi les autres techniques utilisées, la méthode spectroscopique à transformée de Fourier (FTIR) renseigne sur la structure chimique à l'intérieur du film. Elle détecte la création des carbonyles et l'incorporation de l'oxygène dans la structure chimique du plastique comme elle peut être aussi utilisée pour la détection de la dégradation des additifs et de la présence des agrochimiques dans le film.

L'analyse thermique DSC est fréquemment utilisée pour l'étude de l'évolution de la cristallinité due au vieillissement

## 5. 2. 4 PARTIE EXPERIMENTALE

Dans cette application on s'est intéressé à l'étude thermomécanique des films plastiques de couvertures de serres agricoles, vieillies naturellement. Le matériau composant est le polyéthylène à basse densité LDPE. Le premier plastique, qu'on appellera type A, se présente sous forme de film produit par la société ENIP Skikda (B24/2), extrudé par la société ENPC-Settif en 1997 et utilisé pendant trois années successives. Le deuxième, de type B, fabriqué en 1999 en Espagne suivant les normes espagnoles est aussi utilisé pendant une durée de trois années. Le troisième, de type C, produit et extrudé par la même firme algérienne que le type A, est neuf et n'a pas été soumis à l'ensoleillement. Les deux types de films, A et B, ont été utilisés dans la plaine de Remchi située au nord ouest algérien, à une trentaine de km de la mer, et qui est caractérisée par un climat typiquement méditerranéen.

Les essais de traction ont été réalisés au laboratoire Macromolécules de Lille, sur une machine de traction Instron 4466 de capacité 10 KN. La force est mesurée par une cellule de 1KN.

Les éprouvettes sont de forme plate. Les dimensions de la partie calibrée présentent une largeur de 5 mm et une longueur de 24 mm. L'épaisseur varie d'un échantillon à un autre (150 à 200  $\mu\text{m}$ ).

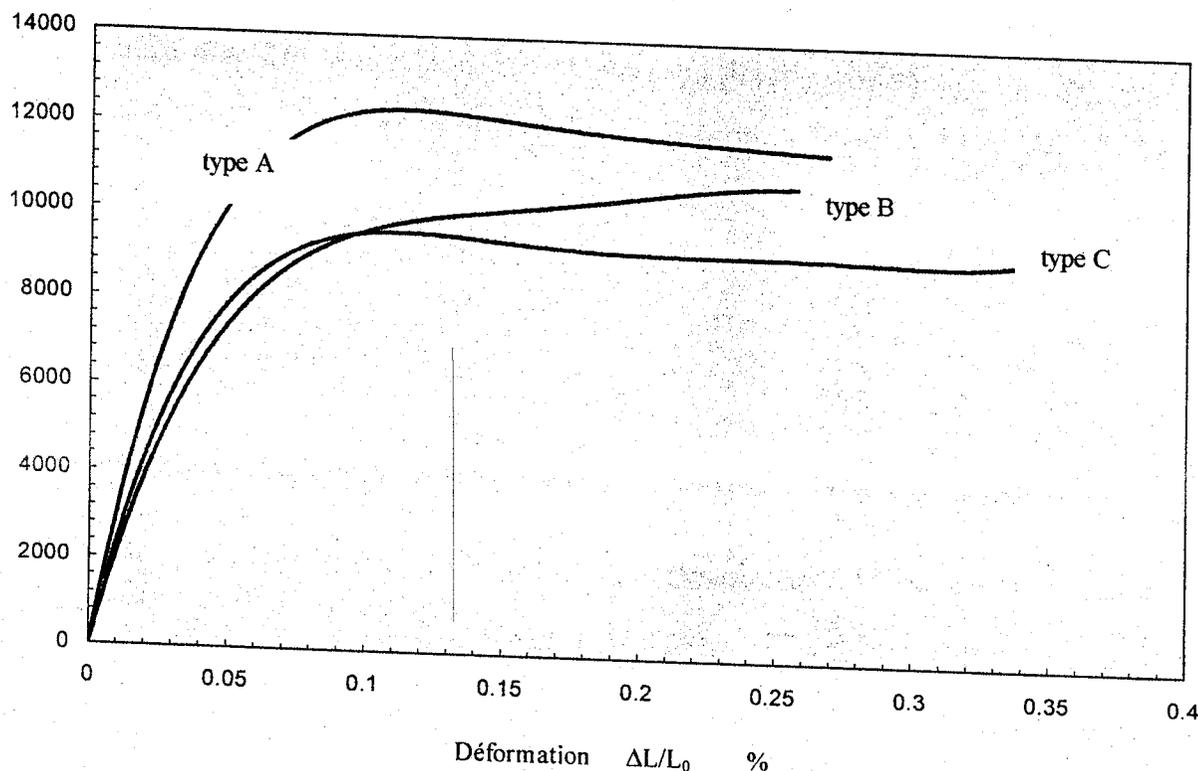
## 5. 2. 5 PROPRIETES MECANQUES DES TROIS DIFFERENTS TYPES DE PEBD

L'état de contrainte uniaxial, en traction, est le moins complexe des sollicitations courantes telles que la flexion, le cisaillement, la torsion ...etc. De plus, il est très bien adapté pour les matériaux se présentant sous forme de film épais.

Nous avons soumis ces matériaux à une traction uniaxiale et nous avons déterminé les courbes caractéristiques contrainte-déformation dans une gamme de température variant de l'ambiante (23°C) à 80°C.

La température de transition vitreuse a été mesurée par une DSC Perkin Emer au laboratoire Macromolécule de Lille et a été trouvée égale à 64 °C pour les trois types de film. L'évolution de la courbe contrainte-déformation à la température ambiante est donnée sur la figure 5. 3 pour les trois types de films considérés.

Contrainte  $\sigma \cdot 10^{-3}$  Pa



**Figure. 5. 3.** Evolution de la courbe contrainte-déformation à la température ambiante (23°C) pour les trois types de films considérés.

### *Module de Young*

Les pentes initiales des courbes, dans le domaine élastique, donnent directement le module de Young pour chaque température. La détermination du module de Young nécessite une certaine finesse d'ajustement des points au début de la courbe. La figure 5. 4 donne un exemple de détermination du module dans le cas des courbes contrainte-déformation à la température ambiante. Le module dans le cas de la courbe de type A est de 284.21 MPa, sa valeur moyenne calculée sur une dizaine d'échantillons est de 263 MPa. Pour le type B, il est de 194.60 MPa et a une valeur moyenne égale à 191.80 MPa. La courbe du type C donne un module de 211.48 MPa et une valeur moyenne de

213.96 MPa. Le domaine viscoélastique, où apparaît la courbure, s'élargie avec l'augmentation de la température.

Contrainte  $\sigma$   $10^3$  Pa

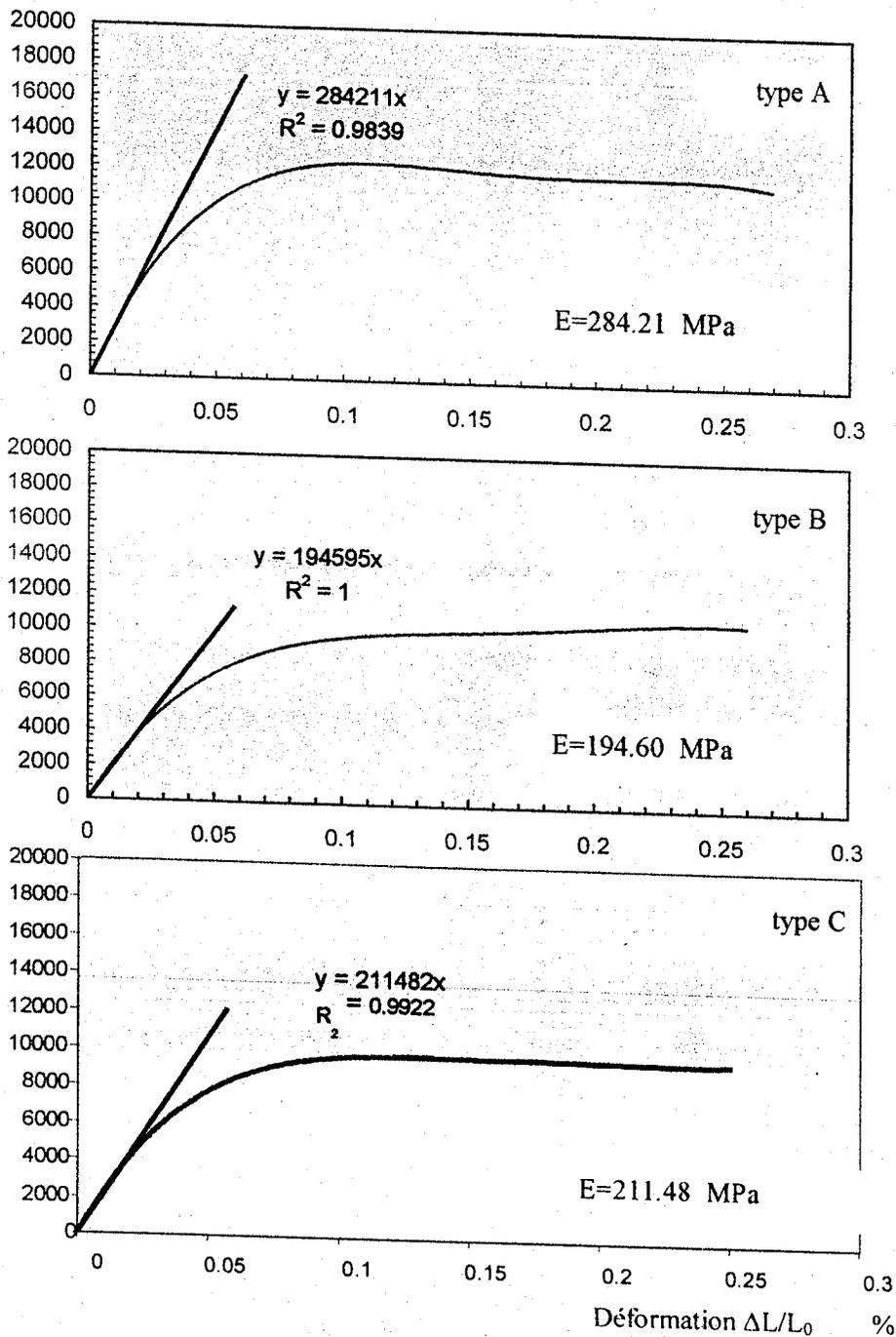
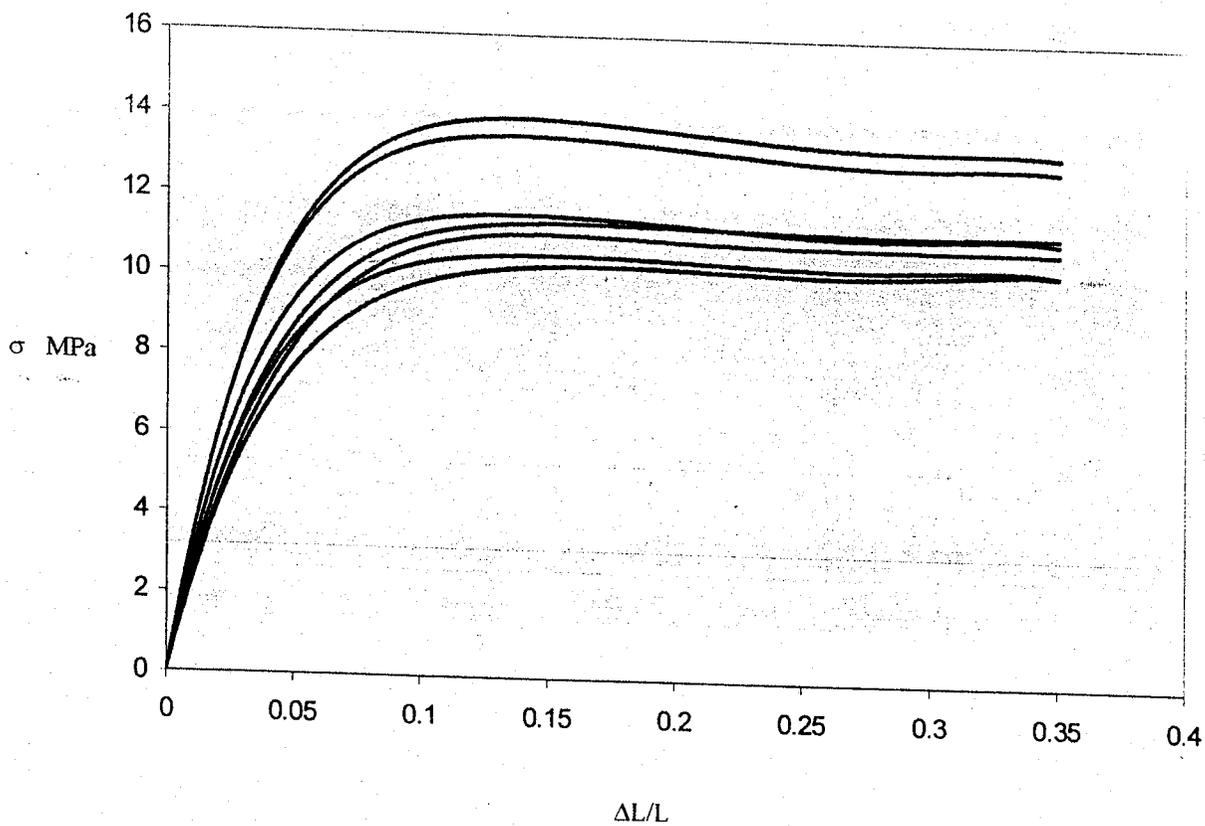


Figure. 5. 4. Module de Young déterminé à partir de le pente initiale pour les trois types de films à la température ambiante (23°C).

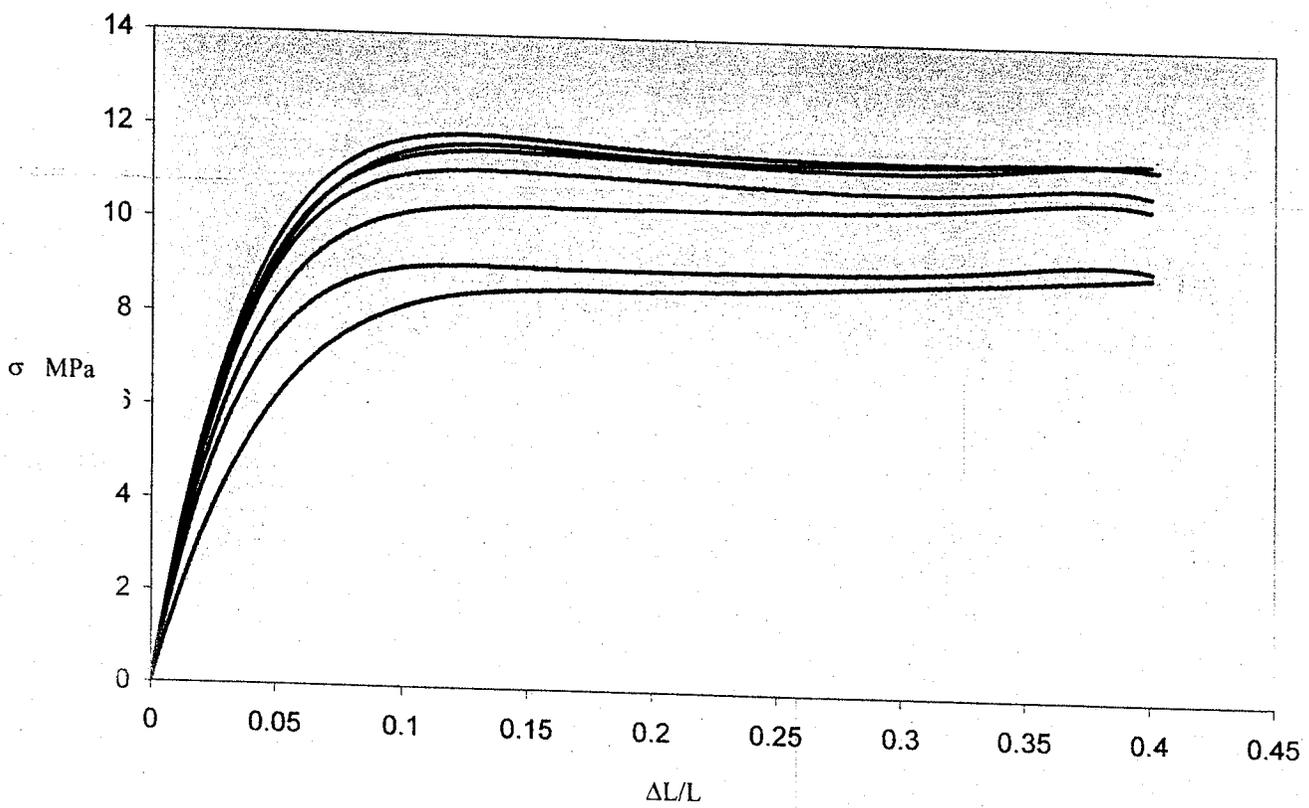
### *Influence de la vitesse de déformation*

On peut observer que la valeur de la contrainte au seuil de plasticité augmente avec la vitesse de déformation pour les deux LDPE de types A et B, figures 5. 5 et 5. 6. Ceci traduit parfaitement l'activation thermomécanique de la déformation plastique.

Lorsque le taux de cristallinité augmente, on observe que la contrainte au seuil  $\sigma_y$  augmente, le crocher de contrainte tend à disparaître et le matériau présente un comportement fragile. La figure 5. 3 prouve bien la nature semi cristalline des trois systèmes A, B et C. On peut dire aussi que le plastique de type A est le plus fragile.



**Figure. 5. 5.** Evolution de la contrainte au seuil de plasticité pour le LDPE de type A en fonction de la vitesse d'étirage à la température ambiante. De bas vers le haut les courbes correspondent respectivement aux vitesses 1.25, 2.5, 5, 10, 15, 20 et 25 mm/min.



**Figure. V 6.** Evolution de la contrainte au seuil de plasticité pour le LDPE de type B en fonction de la vitesse d'étirage à la température ambiante. De bas vers le haut les courbes correspondent respectivement aux vitesses 1.25, 2.5, 5, 10, 15, 20 et 25 mm/min.

### ***Influence de la température***

Les figures 5. 7, 5. 8 et 5. 9 montrent des courbes nominales contrainte-allongement des trois types de film plastique à différentes températures pour une même vitesse de la traverse égale à 20 mm/min.

On constate que dans tous les cas, le domaine élastique n'excède pas 2% de la déformation. C'est dans ce domaine où l'on détermine le module élastique. Le crochet de contrainte, existant bien au dessous de la  $T_g$ , tend à disparaître au voisinage de cette dernière et disparaît complètement à l'état caoutchouteux .

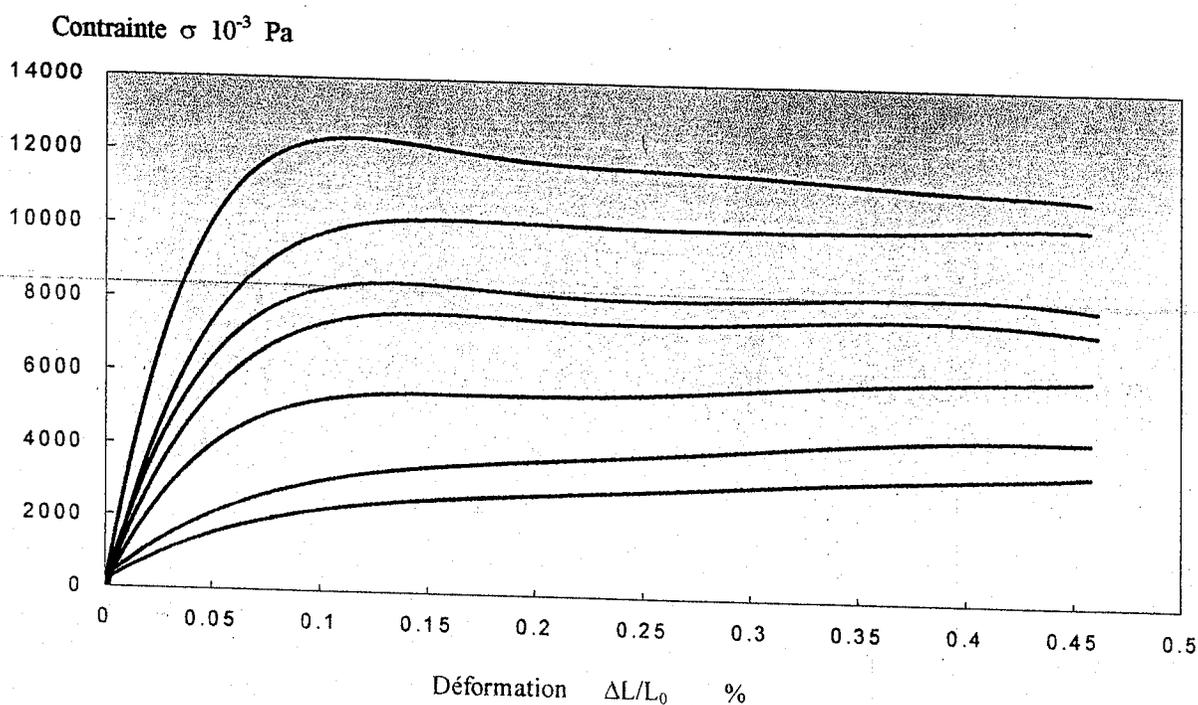


Figure. 5. 7. Evolution de la courbe contrainte-déformation en fonction de la température pour le type A . De haut vers le bas, les courbes correspondent à 23, 30, 40, 50, 60, 70 et 80°C.

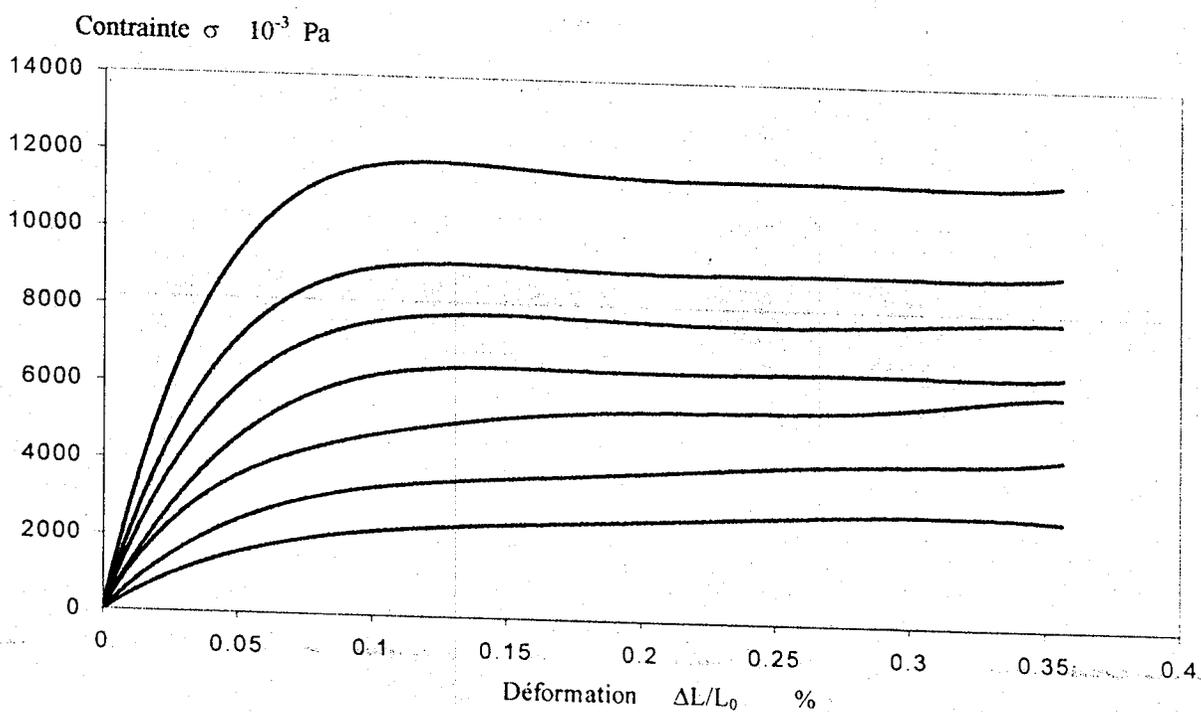
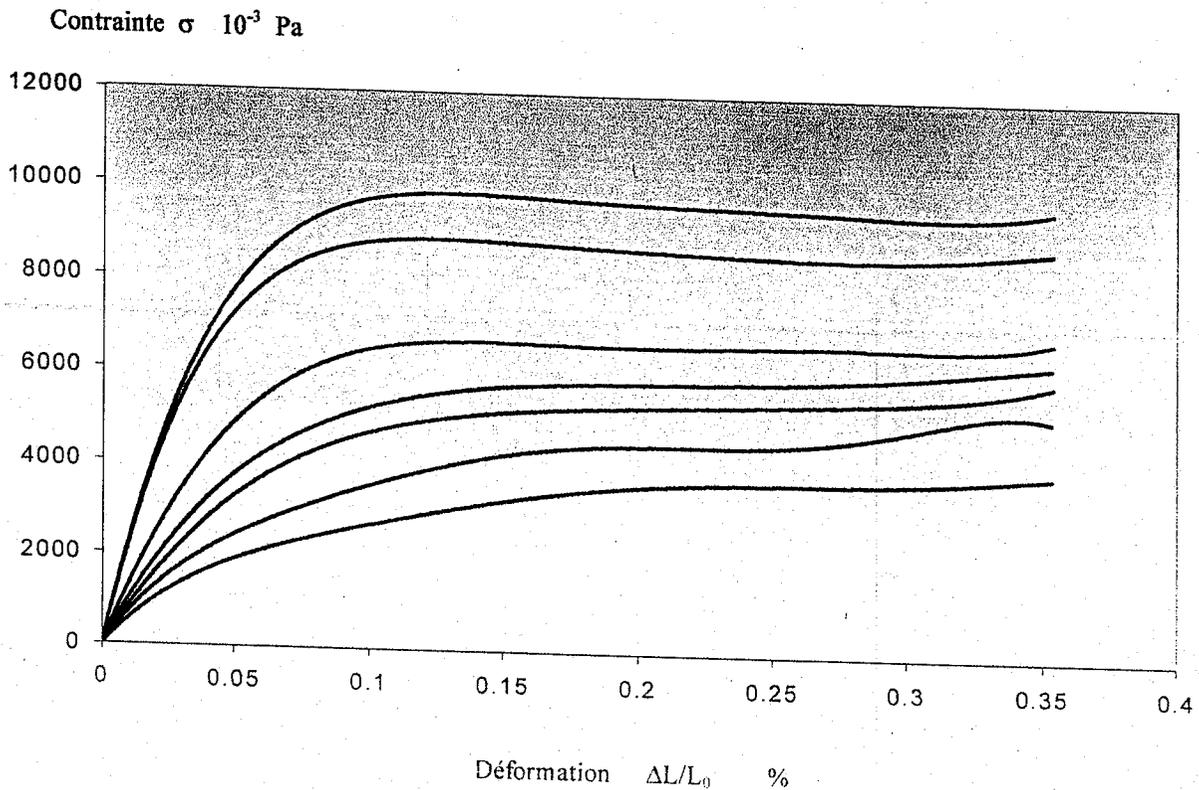


Figure. 5. 8. Evolution de la courbe contrainte-déformation en fonction de la température pour le type B . De haut vers le bas, les courbes correspondent à 23, 30, 40, 50, 60, 70 et 80°C.



**Figure. 5. 9.** Evolution de la courbe contrainte-déformation en fonction de la température pour le type C . De haut vers le bas, les courbes correspondent à 23, 30, 40, 50, 60, 70 et 80°C.

L' évolution du module d'élasticité en fonction de la température pour les trois types de plastique est donné sur la figure 5. 10. Au passage de la relaxation principale, on observe une chute des modules pour les trois matériaux.

La déformation de durcissement se produit rapidement après la contrainte au seuil d'écoulement  $\sigma_y$ , indiquant une déformation homogène pour une température supérieure à 50 °C pour le plastique type A et supérieure à 30°C pour les deux autres types B et C.

La contrainte au seuil  $\sigma_y$  et la déformation au seuil  $\epsilon_y$  décroissent avec l'augmentation de la température, montrant ainsi une activation plastique des trois matériaux. La déformation à la rupture, par contre croit rapidement avec la température comme le montre la figure 5. 11, le film plastique de type A est le moins résistant.

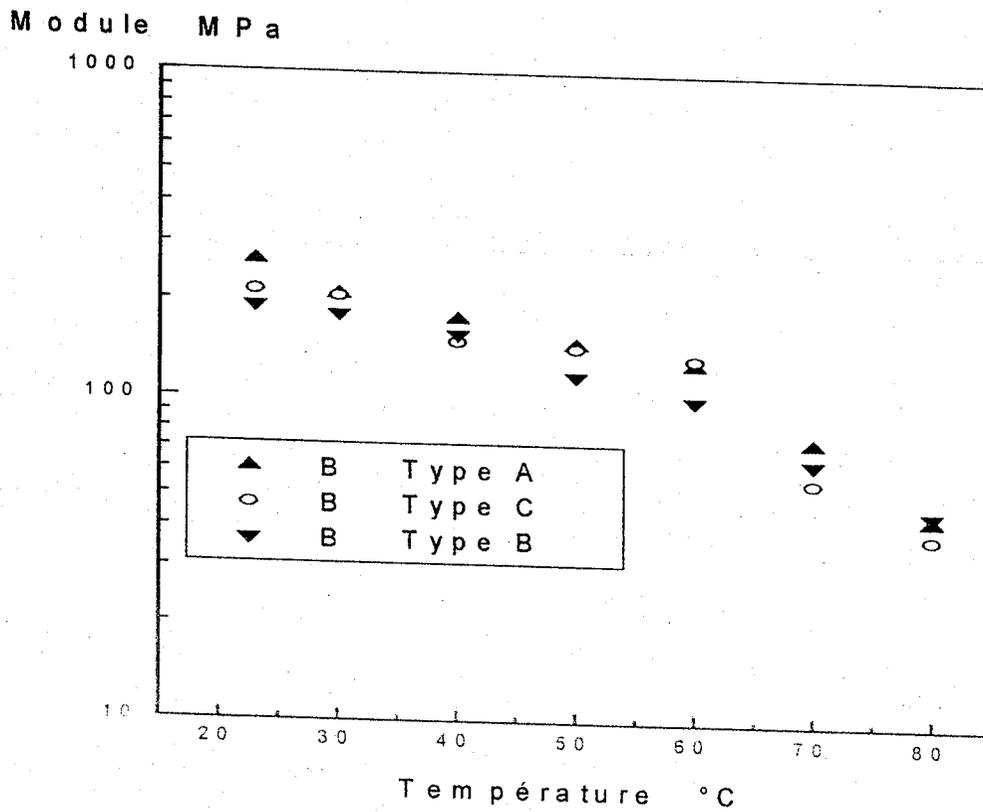


Figure. 5. 10. Evolution du module de Young en fonction de la température.

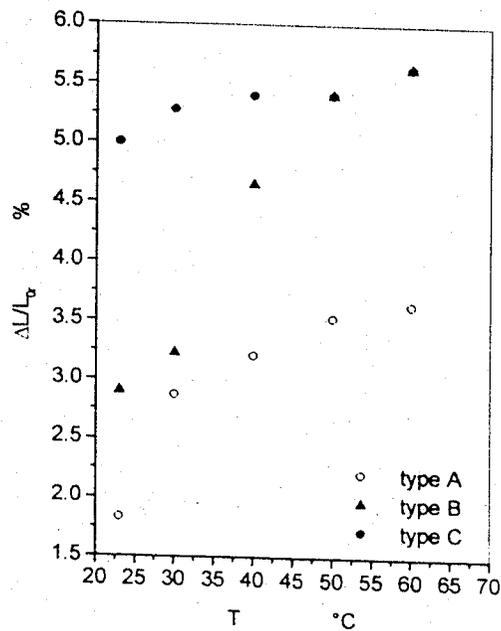


Figure. 5. 11. Evolution de la déformation à la rupture en fonction de la température pour les trois types .

**Chapitre 6**

**FLUCTUATIONS DE LA CONCENTRATION ET  
DECOMPOSITION SPINODALE DANS UN MELANGE  
DE POLYMERES A L'ETAT DE REPOS**

## 6. FLUCTUATIONS DE LA CONCENTRATION ET DECOMPOSITION SPINODALE DANS UN MELANGE DE POLYMERES A L'ETAT DE REPOS

### 6.1 GENERALITES

#### Fluctuations

Les systèmes en équilibre thermodynamique sont le siège de variations locales des variables thermodynamiques autour de leur valeur d'équilibre. Les grandeurs statistiques telles que la densité, la concentration, la température, la pression, etc. sont soumises à des écarts qu'on appelle fluctuations par rapport à leur valeur moyenne. Si l'on prend une configuration donnée, il est clair qu'il y a des régions du volume considéré où la densité des particules d'une espèce donnée est plus élevée que sa valeur moyenne. Au cours du temps, les mouvements microscopiques de diffusion des particules qui représentent une permutation aléatoire des molécules voisines, amènent le système d'une configuration à une autre. Ces mouvements microscopiques sont à l'origine de fluctuations d'origine thermique de la densité dans une région donnée du volume. Si  $\phi(r)$  est la fraction volumique locale,  $\langle \phi(r) \rangle$  sa valeur moyenne à  $T$  et  $P$  constant,  $\delta\phi(r) = \phi(r) - \langle \phi(r) \rangle$  représente la fluctuation de la variable fraction volumique. Nous avons, par définition,  $\langle \delta\phi(r) \rangle = 0$ . La fonction d'auto corrélation qui caractérise les fluctuations est définie par :

$$H(r) = H(r'-r'') = \frac{1}{N} \langle \delta\phi(r') \delta\phi(r'') \rangle \quad (6.1)$$

$N$  est le nombre total de molécules.

Les fluctuations locales de la compositions sont fortement corrélées et on peut les caractériser par une longueur de corrélation  $\zeta(T)$  qui est une fonction de la température et tend vers l'infini lorsque  $T \rightarrow T_c$ ,  $T_c$  étant la température critique. La longueur de corrélation est une traduction spatiale simple de la fonction de

corrélation ; elle exprime la portée dans le matériau des fluctuations d'une variable caractéristique.

On définit le facteur de structure  $S(q)$  par :

$$S(q) = \frac{1}{N} \langle \delta\phi_q \delta\phi_{-q} \rangle \quad (6.2)$$

où  $\delta\phi_q$  est la transformée de Fourier de  $\delta\phi(r)$ .

On remarque tout simplement que  $S(q) = H(q)$ ,  $H(q)$  étant la transformée de Fourier de  $H(r)$ . Puisque la fonction de corrélation  $H(r)$  peut être aussi définie par :

$$H(r) = C \exp(-r/\zeta)/r \quad (6.3)$$

$C$  étant une constante,  $S(q)$  pour un système dans un état stationnaire, prendra la forme classique d'Ornstein-Zernike [154] OZ :

$$S(q) = S(0) \frac{1}{1 + q^2 \zeta^2} \quad (6.4)$$

où

$$S(0) = \frac{1}{f''}$$

$f''$  est la dérivée seconde de l'énergie libre.

Le facteur de structure mesure la moyenne des interférences produites par les différents couples diffuseurs présents dans le système. La fonction de structure a l'avantage de pouvoir être accessible expérimentalement par la diffusion de la lumière ou de neutrons. En effet, l'intensité diffusée par un milieu dans lequel peut se propager une onde lumineuse est proportionnelle à  $S(q)$ .

## 6. 2 THERMODYNAMIQUE DE LA DECOMPOSITION SPINODALE DES MELANGES AU REPOS

Considérons un mélange hétérogène où la composition diffère légèrement de la composition moyenne. L'énergie libre du système peut être exprimée par celle de type Landau- Ginsburg [155] :

$$F = \int \left[ f(\phi) + \frac{1}{2} \kappa (\nabla \phi)^2 \right] dr \quad (6. 5)$$

$f(\phi)$  est la densité de l'énergie libre du mélange homogène de composition  $\phi$ .  $\kappa(\nabla\phi)^2$  est un terme énergétique additionnel qui tient compte de l'inhomogénéité du système et qui dépend du gradient de composition qui s'instaure au sein du système. Si  $\phi_0$  est la composition moyenne, on peut développer  $f(\phi)$  autour de la valeur moyenne  $\phi_0$ , ce qui donne :

$$f(\phi) = f(\phi_0) + (\phi - \phi_0) \frac{\delta f}{\delta \phi} + \frac{1}{2} (\phi - \phi_0)^2 \frac{\delta^2 f}{\delta \phi^2} + \dots \quad (6. 6)$$

La différence d'énergie libre entre la partie homogène et la partie inhomogène du système et qui correspond à l'énergie de formation de la nouvelle phase s'exprime à partir des équations 6. 5 et 6. 6 par :

$$\Delta F = \int \left[ \frac{1}{2} \frac{\delta^2 f(\phi)}{\delta \phi^2} (\phi - \phi_0)^2 + \frac{1}{2} \kappa (\nabla \phi)^2 \right] dr \quad (6. 7)$$

On assume que  $\kappa$  est positif. On voit que le mélange est stable pour toutes fluctuations infinitésimales si  $\frac{\delta^2 f(\phi)}{\delta \phi^2} > 0$ . Les fluctuations, qui sont dans ce cas associées à  $\Delta F > 0$ , tendront à s'amortir. En effet, la probabilité d'une fluctuation de composition est, d'après la loi de Boltzmann, proportionnelle à  $\exp(-\Delta F/k_B T)$ . En revanche si

$\frac{\delta^2 f(\phi)}{\delta\phi^2} < 0$ , ce qui correspond à un état thermodynamique instable (à l'intérieur de la spinodale), l'amplitude des fluctuations est suffisamment grande et le premier terme dans l'intégrale 6.7 domine. Les fluctuations de composition abaissent l'énergie libre et on peut avoir  $\Delta F < 0$  si bien que les fluctuations tendent alors à s'amplifier : c'est la décomposition spinodale qui est une séparation de phase spontanée, ne nécessitant, pour s'amorcer, aucune hétérogénéité comme des impuretés, gradient local de composition ou la présence d'une paroi.

La décomposition spinodale, dans le cas général, est décrite par le formalisme de Cahn-Hilliard [5], particulièrement dans les premiers stades qui sont accessibles expérimentalement. Ce formalisme s'appuie sur l'équation phénoménologique de diffusion :

$$\frac{\delta\phi}{\delta t} + \nabla \cdot J(r,t) = 0 \quad (6.8)$$

Dans un système binaire par exemple, le flux de l'espèce A dépend de la différence des potentiels chimiques  $\mu$  selon :

$$J_A = -J_B = M(\mu_A - \mu_B) \quad (6.9)$$

où  $M$  est la mobilité de l'espèce A. Dans le cadre de la thermodynamique classique, la différence des potentiels chimiques est obtenue par la dérivée variationnelle de l'énergie libre, ce qui donne :

$$(\mu_A - \mu_B) = \frac{\delta F}{\delta\phi} = \frac{\partial f}{\partial\phi} - 2\kappa \nabla^2 \phi \quad (6.10)$$

qui, avec la relation 6.8 conduit à l'équation 6.11

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = M \frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2} \nabla^2 \phi - 2M\kappa \nabla^4 \phi + \text{termes non linéaires} \quad (6.11)$$

qui représente le formalisme de Cahn-Hilliard. Pour la théorie dite linéaire, les termes d'ordres supérieurs à  $\nabla^4 \phi$  sont négligés ce qui est cohérent avec un développement d'ordre deux pour l'énergie libre. Cette troncature suppose que la composition locale est très peu différente de la composition moyenne. Comme nous l'avons dit précédemment cette approche linéaire ne s'applique qu'au stade initial de la démixtion.

Il est utile de décomposer en série de Fourier les fluctuations de la composition en tenant compte que celle ci n'est pas seulement une variable locale mais aussi une fonction du temps. On a donc :

$$\delta \phi_q(t) = \int \delta \phi(r,t) \exp(iq \cdot r) dr \quad (6.12)$$

avec

$$\delta \phi(r,t) = \int \delta \phi_q(t) \exp(-iq \cdot r) dq \quad (6.13)$$

où  $\delta \phi_q(t)$  est la transformée de Fourier des fluctuations de composition  $\delta \phi(r,t) = \phi(r,t) - \phi_0$ .

L'équation 6.11 admet, dans l'espace de Fourier, des solutions de la forme :

$$\delta \phi(r,t) = \phi(r,t) - \phi_0 = \sum_q \exp[R(q)t] [A(q) \cos(q \cdot r) + B(q) \sin(q \cdot r)] \quad (6.14)$$

avec

$$R(q) = Mq^2 \left( -\frac{\delta^2 f}{\delta \phi^2} - 2\kappa q^2 \right) \quad \text{et} \quad q = \frac{4 \pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (6.15)$$

où  $q$  le vecteur d'onde

$\lambda$  la longueur d'onde

$\theta$  l'angle de diffusion

$n$  l'indice de réfraction du milieu

L'analyse de la vitesse de croissance  $R(q)$  montre que celle-ci possède un maximum pour une valeur de  $q_m$ . En effet, si  $\Delta F_k$  est la transformée de Fourier de  $\Delta F$  et si l'on s'intéresse à un matériau unidimensionnel avec des fluctuations de mêmes amplitude  $A$ , sous la forme  $\delta\phi_q(t) = A \cos kx$

$$\Delta F_k = \frac{1}{4} V A^2 \left( \frac{\delta^2 f}{\delta \phi^2} + 2\kappa q^2 \right) \quad (6.16)$$

On voit directement de l'équation 6.16 que si l'on se trouve dans la région d'instabilité ( $\frac{\delta^2 f(\phi)}{\delta \phi^2} < 0$ ), les fluctuations de courtes longueurs d'onde, et par conséquent de  $q$  grand, tendent à augmenter l'énergie libre et par la suite stabiliser le mélange homogène. En revanche, les fluctuations de grande longueur d'onde ( $q$  petit) favorisent la transition de phase correspondant à la composition spinodale. Il y a démixtion pour  $\Delta F_k < 0$ , soit :

$$\frac{\delta^2 f}{\delta \phi^2} + 2\kappa q^2 < 0 \quad (6.17)$$

où  $q^2 < q_c^2$

avec

$$q_c^2 = - \frac{\delta^2 f}{2\kappa} \quad (6.18)$$

$q_c$  est un vecteur d'onde limite. Il s'ensuit :

- pour  $q > q_c$ , la solution homogène est stable :

- pour  $q < q_c$  ou  $\lambda > \lambda_c$ ,  $\lambda_c = 2\pi/q_c$  étant la longueur d'onde limite, la solution hétérogène est stable : on a une décomposition spinodale.

L'analyse de la vitesse de croissance  $R(q)$  donnée par l'équation 6. 15 montre que cette fonction possède un maximum pour une valeur  $q_m$  définie par les données thermodynamiques du système, soit :

$$q_m^2 = \frac{-\frac{\delta^2 f}{\delta \phi^2}}{4\kappa} \quad (6. 19)$$

et par la suite

$$R(q_m) = \frac{-M \frac{\delta^2 f}{\delta \phi^2}}{4\kappa} \quad (6. 20)$$

On remarquera que  $q_m$  est contrôlé seulement par la thermodynamique du système tandis que  $R(q_m)$  est lié aussi à la propriété de transport qui est la mobilité  $M$ . L'existence de  $q_m$  et de  $R(q_{max})$  implique l'existence d'une diffusion maximale sous un angle  $\theta_m$ .

On peut admettre que seules les fluctuations de composition de longueur d'onde proches de  $\lambda_m$  présenteront une vitesse de croissance suffisante et prédomineront sur les autres qui seront négligées.

Le calcul montre que :

$$q_c^2 = 2q_m^2 \quad (6. 21)$$

Le vecteur d'onde limite  $q_c$  est le vecteur d'onde de vitesse de croissance nulle,  $R(q_c) = 0$ . En régime instable où la dérivée seconde de l'énergie libre est négative, les fluctuations de longueurs d'onde supérieures à  $\lambda_c$  vont croître au cours du temps. D'une manière générale, à l'intérieur de la spinodale, un accroissement exponentiel

des fluctuations de concentration se produit dans le domaine de vecteur d'ondes  $0 < q < q_c$ .

### 6. 3 SUIVI DE LA CINÉTIQUE DE SÉPARATION DE PHASE

Le facteur de structure  $S(q,t)$  ou l'intensité diffusée  $I(q,t)$ , dans le domaine linéaire peuvent se mettre sous la forme :

$$S(q,t) = S(q,0) \exp[2R(q)t] \quad (6. 22)$$

$$I(q,t) = I(q,0) \exp[2R(q)t] \quad (6. 23)$$

La représentation logarithmique de  $I(q,t)$  en fonction du temps permet d'accéder à la vitesse de croissance  $R(q)$  qui peut être réécrite sous la forme :

$$R(q) = q^2(D_{ap} - 2M\kappa q^2) \quad (6. 24)$$

avec

$$D_{ap} = -M \frac{\delta^2 f}{\delta \phi^2} = \frac{2R(q_m)}{q_m^2} \quad (6. 25)$$

Le coefficient de diffusion apparent  $D_{ap}$  est obtenu en traçant  $\frac{R(q)}{q^2}$  et en faisant tendre ce rapport à  $q = 0$ . La mobilité  $M$  peut être assumée indépendante de  $q$ , ce qui est vrai dans la région  $R_g q < 1$  ( $R_g$  est le rayon de giration des molécules de polymère).

Les équations 6. 24 et 6. 25 permettent de déduire la température spinodale des mélanges. En effet  $D_{ap}$  tend vers zéro vers la température spinodale parce que la dérivée seconde de l'énergie libre est nulle en ce point.

### 6. 4 EXTENSION DU MODÈLE DE CAHN-HILLIARD

La théorie de Cahn-Hilliard repose sur une série d'approximations dont la validité est contestable au delà du stade initial du processus. En effet le modèle ne tient

pas compte dans l'énergie libre de la contribution des termes au delà de  $\nabla^2\phi$ , néglige le couplage de la composition avec d'autres facteurs telle que la relaxation structurale et suppose qu'il n'y a pas de fluctuations de concentration aléatoires d'origine thermique. L'effet des fluctuations thermiques était originellement développé par Cahn-hilliard-Cook [156] en ajoutant au modèle de Cahn-Hilliard, représenté par l'équation 6. 11, un terme sous une forme de bruit.

P.G de Gennes [157] a montré par ailleurs qu'il faut tenir compte dans l'expression de l'énergie interne de l'interpénétration des chaînes et modifier l'expression qui exprime le flux de concentration en introduisant un coefficient  $\Lambda(r,r')$ , appelé coefficient d'Onsager [ 158], que l'on écrira :

$$J_\phi(r,t) = -\frac{1}{V} \int \frac{\Lambda(r-r')}{K_\mu T} \nabla \mu(r,r') dr' \quad (6. 26)$$

L'équation de continuité deviendra alors :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\nabla \cdot J_\phi + \mathcal{G}(r,t) \quad (6. 27)$$

Le bruit thermique  $\mathcal{G}(r,t)$ , appelé aussi, force stochastique est liée au coefficient d'Onsager par la relation de la dissipation de fluctuation :

$$\langle \mathcal{G}_q(t) \mathcal{G}_{-q}(t') \rangle = 2\Lambda_q q^2 \delta(t-t') \quad (6. 28)$$

avec  $\mathcal{G}_q(t)$ , la transformée de Fourier de  $\mathcal{G}(r,t)$  et  $\Lambda_q$ , la transformée de Fourier du coefficient d'Onsager  $\Lambda(r,r')$ .

L'équation de continuité 6. 27, tenant compte de l'interdiffusion des molécules et du bruit thermique, se met dans l'espace de Fourier sous la forme :

$$\frac{\partial \delta \phi_q}{\partial t} = -R(q) \delta \phi_q(t) + \vartheta(r, t) \quad (6.29)$$

avec la vitesse de croissance égale à :

$$R(q) = \Lambda(q) q^2 \left( \frac{\delta^2 f}{\delta \phi^2} + 2Kq^2 \right) \quad (6.30)$$

et puisque le facteur de structure est défini par  $S(k) = \langle |\delta \phi_q(t)|^2 \rangle$ , l'équation VI 29 devient :

$$\frac{\partial S(q, t)}{\partial t} = -2R(q)S(q, t) + 2\Lambda_q q^2 \quad (6.31)$$

Binder [8] a trouvé une solution à cette équation sous la forme :

$$S(q, t) = S(q, 0) \exp[-2R(q)t] + \frac{K_B T}{f'' + Kq^2} \{1 - \exp[-r(q)t]\} \quad (6.32)$$

Le facteur de structure à l'état stationnaire se déduit de cette expression, ainsi :

$$S_{st}(q) = S(q, t \rightarrow \infty) = \frac{1}{f'' + Kq^2} = \frac{1}{(N_A \phi)^{-1} + (N_B \phi_B)^{-1} - 2\chi + \kappa q^2} \quad (6.33)$$

Avec  $f$  l'énergie libre de Flory - Huguins.

Sur la base de la théorie du champ moyen, appelée aussi théorie de la phase aléatoire (RPA) [158], il a été montré par plusieurs auteurs, Waerner et al. [159]; Shibayama et al. [160]; Lapp et al. [161], que :

$$\kappa = \frac{1}{6} \left[ \frac{R_{xA}^2}{\phi_A N_A} + \frac{R_{xB}^2}{\phi_B N_B} \right] \quad (6.34)$$

De la même manière Binder [8] trouva :

$$\kappa = \frac{1}{18} \left[ \frac{r_{gA}^2}{\phi_A} + \frac{r_{gB}^2}{\phi_B} = \frac{a^2}{18\phi_A\phi_B} \right] \quad (6.35)$$

A l'état de repos, le facteur de structure statique dépend uniquement de  $q = |\vec{q}|$  décrivant une diffusion des objets en moyenne sphérique, ayant un rayon de giration  $R_{gi}^2$  égale à  $Nr_i^2/6$  où  $r_i$  est la distance entre extrémité du polymère  $i$ .

L'énergie libre adaptée aux polymères est proposée par De Gennes [6] sous la forme générale :

$$F = \int \left[ f(\phi) + \frac{a^2}{36(1-\phi)} (\nabla\phi)^2 \right] dr \quad (6.36)$$

Cette formulation met en évidence la possibilité de relier aux paramètres thermodynamiques les paramètres moléculaires de la chaîne.

**Chapitre 7**

**DECOMPOSITION SPINODALE DES MELANGES EN  
PRESENCE D'UN ECOULEMENT SIMPLE**

## 7. DECOMPOSITION SPINODALE DES MELANGES EN PRESENCE D'UN ECOULEMENT SIMPLE

### 7.1 MESURES DE LA DIFFUSION DE LUMIERE DES POLYMERES SOUS UN ECOULEMENT DE CISAILLEMENT

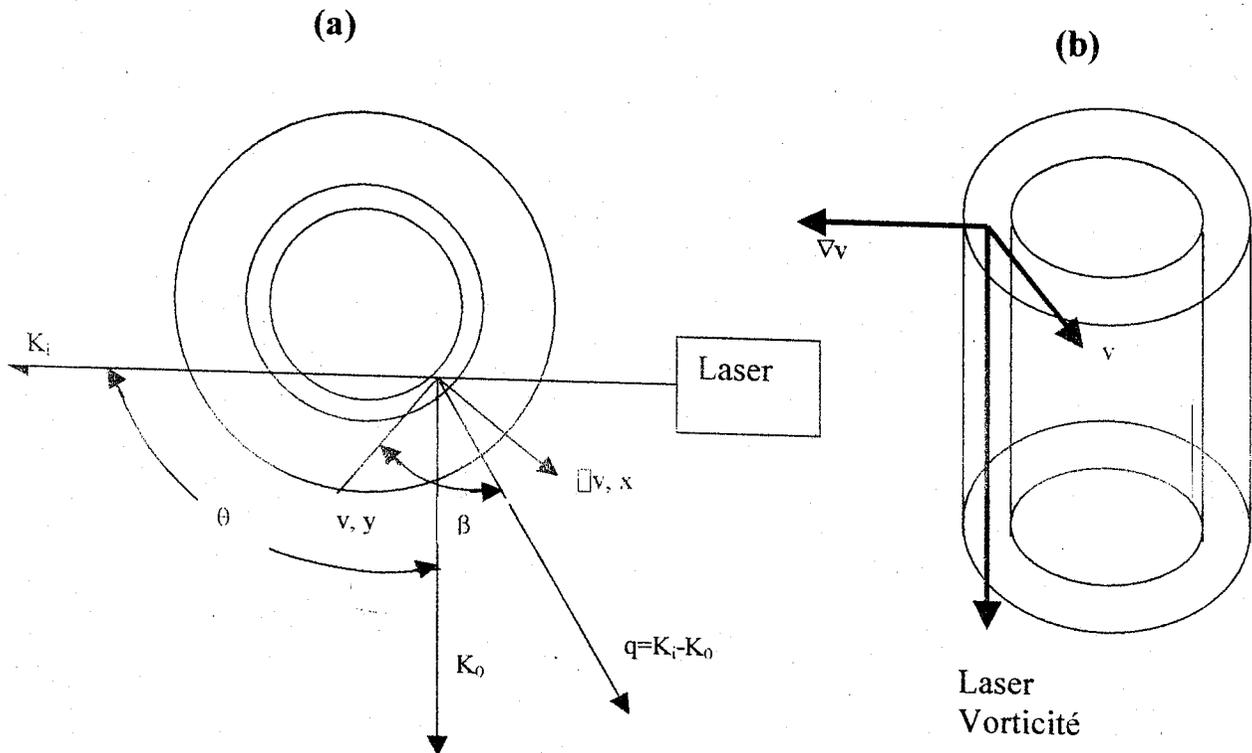
Les installations les plus courantes de diffusion de lumière, dans le cas d'un écoulement de cisaillement, reposent sur un rhéomètre avec toutes ses formes géométriques muni d'un dispositif optique approprié. Le couplage de la diffusion de la lumière avec la rhéologie permet d'étudier les fonctions de diffusion en même temps que les fonctions rhéologiques et viscoélastiques telles que la viscosité, la première différence des contraintes normales et le module de cisaillement. Le plan de cisaillement avec comme coordonnées la vitesse  $v$  de l'écoulement et le gradient de la vitesse  $\nabla v$ , est le plus souvent pris comme base de référence.

Le schéma donné sur la figure 7.1 a montre un dispositif de diffusion de lumière où l'échantillon est placé entre le cylindre fixe et le cylindre mobile. L'angle de diffusion  $\theta$  est défini par l'angle entre le vecteur d'onde de la lumière diffusée  $K_0$  et le vecteur d'onde de la lumière incidente  $K_i$ . Le vecteur de diffusion ou vecteur d'onde  $q$  est défini par  $q = K_0 - K_i$ . L'angle  $\beta$  est l'angle entre le vecteur de diffusion  $q$  et la vitesse  $v$ .

Dans d'autres expérimentations le vecteur d'onde incident  $K_i$  est placé parallèlement à la vortécité (dispositif de Couette) comme le montre le schéma de la figure 7.1b. A la place du dispositif de Couette, des dispositifs plan-plateau et plan-cône sont souvent utilisés.

Dans un écoulement uniforme les fluctuations de la composition deviennent anisotropes dans l'espace et se produisent dans le plan de cisaillement ( $v - \nabla v$ ) que l'on nommera ( $x - y$ ). Cette anisotropie des fluctuations imposent au facteur de structure  $S(q)$  une perturbation dans le même plan du fait de la symétrie de l'écoulement. Cette perturbation de  $S(q)$  (du premier ordre et proportionnelle au taux de cisaillement  $\gamma$ ) se produit dans le plan ( $q_x - q_y$ ) tandis que les effets d'ordres

supérieures (proportionnels à  $\gamma^2$  et plus) se manifestent dans les deux plans  $(x-y)$  et  $(x-z)$  simultanément.



**Figure. 7. 1.** Schémas de dispositifs de diffusion de lumière. Dans le cas (a) le vecteur incident  $K_i$  est disposé le long du cisaillement, dans le cas (b) le long de la vorticité.

Dans une expérimentation de diffusion à l'état stationnaire, on mesure l'intensité de diffusion relative  $\frac{I(q,\gamma)}{I(q,0)}$  où  $I(q,\gamma)$  est l'intensité diffusée à un taux de cisaillement constant  $\gamma$  et  $I(q,0)$  est l'intensité diffusée à l'état de repos. Cette mesure relative est d'une grande utilité puisqu'elle est indépendante de la taille du volume diffusant et facilite la comparaison des intensités diffusées à différents angles. Le facteur de

structure est facilement identifié à  $S(q, \gamma) = \frac{I(q, \gamma)S(q, 0)}{I(q, 0)}$ ,  $S(q, 0)$  étant le facteur de structure à l'état de repos qui est donnée par la relation 6. 4 de Orstein-Zenicke.

La dépendance du facteur de structure avec le temps est étudiée avec l'application du cisaillement. Ainsi, après l'application d'un taux de cisaillement  $\gamma$  constant, on mesure l'intensité diffusée en fonction du temps  $I(q, \gamma, t)$  ce qui permet de remonter au

$$\text{facteur de structure transitoire } S(q, \gamma, t) = \frac{I(q, \gamma, t) S(q, 0, 0)}{I(q, 0, 0)}$$

$S(q, 0, 0) = S(q)$  et  $I(q, 0, 0) = I(q)$  sont respectivement le facteur de structure et l'intensité diffusée à l'état de repos.

L'expérimentation de cessation de l'écoulement est souvent utilisée pour étudier la relaxation. Elle consiste comme on l'a déjà expliquée au chapitre (2. 2), à appliquer le cisaillement à l'échantillon jusqu'à l'état stationnaire et de le stopper brusquement ; ce qui permet de voir comment relaxe le système. La relaxation après la cessation de l'écoulement peut être relatée par :

$$\Delta S(q, t) = \frac{S(q, \gamma, t) - S_\infty}{S_i - S_\infty} = \exp[-2Mq^2(f'' + \kappa q^2)t] \quad (7. 1)$$

$S_i$  est le facteur de structure à l'état initial,  $S_\infty$ , celui du système complètement relaxé.

La théorie prédit que la taux de relaxation est de la forme  $\Gamma(q) = 2Mq^2(f'' + \kappa q^2)$ .

## 7. 2 ANISOTROPIE ET ORIENTATION DU DIAGRAMME DE DIFFUSION

Le tenseur des indices de réfraction a en général une forme complexe

$$n_{ij} = n'_{ij} + in''_{ij} \quad (7. 2)$$

L'anisotropie est caractérisée par deux anisotropies optiques, la biréfringence qui est due à l'anisotropie dans la partie réelle et définie par  $\Delta n'$ , la différence entre les deux valeurs principales de  $n'$  et le dichroïsme, causé par la partie imaginaire de l'indice de réfraction et donné par la différence entre les deux valeurs principales de  $n''$ .

Dans le plan  $(q_x - q_y)$  ou  $(v - \nabla v)$ , correspondant à la surface sur laquelle est défini  $S(q)$ , la différence entre les deux valeurs principales de  $n''$  donne le dichroïsme :

$$\Delta n'' = [(\langle n''_{xx} \rangle - \langle n''_{yy} \rangle)^2 + 4\langle n''_{xy} \rangle^2]^{1/2} \quad (7.3)$$

et l'angle d'orientation du dichroïsme :

$$\text{tg } 2\chi'' = \frac{2\langle n''_{xy} \rangle}{\langle n''_{xx} \rangle - \langle n''_{yy} \rangle} \quad (7.4)$$

L'angle du dichroïsme correspond à l'orientation moyenne de l'anisotropie des fluctuations de composition.

Une autre méthode qualitative pour examiner la structure et la dynamique des fluctuations est l'analyse de l'anisotropie en fonction du temps et de l'angle d'orientation du diagramme de diffusion. Ainsi on définit le degré d'anisotropie par le second moment du facteur de structure :

$$\varepsilon_s = [(\langle q_x q_x \rangle - \langle q_y q_y \rangle)^2 + 4\langle q_x q_y \rangle^2]^{1/2} \quad (7.5)$$

où  $\langle q_x q_x \rangle$ ,  $\langle q_y q_y \rangle$  et  $\langle q_x q_y \rangle$  sont les éléments du second moment du tenseur construit à partir du facteur de structure :

$$q_i q_j = \frac{\int S(q) q_i q_j dq}{\int S(q) dq} \quad (7.6)$$

L'angle d'orientation du diagramme de diffusion est défini par :

$$\operatorname{tg} 2\chi_s = \frac{2 \langle q_x q_y \rangle}{\langle q_x q_x \rangle - \langle q_y q_y \rangle} \quad (7.7)$$

L'axe, le long de l'angle d'orientation  $\chi_s$  est défini comme le grand axe du diagramme de diffusion. Il est perpendiculaire à l'axe le long de l'angle de l'anisotropie des fluctuations de composition qu'on appelle petit axe et qui correspond à l'axe d'orientation du dichroïsme.

Ainsi la biréfringence, le dichroïsme, le facteur de structure et leur relaxation sont des fonctions très regardées lors des études de la dynamique des fluctuations de la composition.

### 7.3 MODELES THEORIQUES DECRIVANT LES FLUCTUATIONS DE LA COMPOSITION EN PRESENCE D'UN ECOULEMENT DE CISAILLEMENT.

Le point de départ de cette théorie relève de l'équation de continuité qui englobe un flux additionnel, tenant compte de l'écoulement. Ainsi la relation 7.27 se transforme, en présence d'un écoulement en :

$$\frac{\partial \phi(r,t)}{\partial t} + \nabla \cdot [\phi(r,t)v(r,t)] = -\nabla \cdot J(r,t) + \mathcal{G}(r,t) \quad (7.8)$$

et dans l'espace de Fourier :

$$\frac{\partial \phi(q,t)}{\partial t} - \kappa q_x \frac{\partial}{\partial q_y} \phi(q,t) = -R(q)\phi(q,t) + \mathcal{G}(q,t) \quad (7.9)$$

ou

$$\frac{\partial S(q,t)}{\partial t} - \kappa q_x \frac{\partial}{\partial q_y} S(q,t) = -2R(q)\phi(q,t) + \mathcal{G}(q,t) \quad (7.10)$$

**Equation de diffusion des solutions sur la base du Modèle « deux fluides »**

Dans le modèle « deux fluides » [162] la contrainte totale est décomposée en deux contributions, celle du polymère  $\sigma^p$  et du solvant  $\sigma^s$  telle que :

$$\sigma = \sigma^p + \sigma^s \quad (7.11)$$

La vitesse moyenne  $v$  de la solution est trouvée à partir de la composition du flux massique de la même manière,

$$v = \phi v^p + (1 - \phi)v^s \quad (7.12)$$

$v^p$  et  $v^s$  sont respectivement les vitesses du polymère et du solvant.

La loi de continuité sous la forme la plus simple est :

$$\frac{\partial \phi(r,t)}{\partial t} + \nabla \cdot [\phi v] = 0 \quad (7.13)$$

Pour un polymère à l'état liquide, Doi [163] et Milner [164] ont obtenu :

$$v^p - v^s = \frac{1}{\xi(\phi)} \nabla \cdot \sigma^p \quad (7.14)$$

$\xi(\phi)$  est un coefficient de frottement. Larson et al.[165] ainsi que Bird et al.[166] ont trouvé théoriquement que la contrainte relative au polymère  $\sigma^p$  est une simple addition de la pression osmotique  $\pi(\phi)$  au tenseur mécanique  $\sigma^M$  dans le cas des solutions enchevêtrées, soit :

$$\sigma^p = \sigma^M - \pi(\phi)I \quad (7.15)$$

$I$  est un tenseur unité. La pression osmotique est exprimée à partir de l'énergie libre par unité de volume :

$$\pi = \phi \frac{\partial f}{\partial \phi} - f \quad (7.16)$$

### Modèle de Helfand et Fredrickson

Helfand et Fredrickson [12] ont proposé une théorie (HF) se basant sur le modèle « deux fluides » avec une équation de continuité établie à partir des équations 7.13 et 7.14. L'équation de diffusion établie à partir de la théorie HF est :

$$\frac{\partial \phi(r,t)}{\partial t} + \nabla \cdot [\phi v^s] + \nabla \cdot (\zeta^{-1} \nabla \cdot \sigma^M) - \nabla \cdot (\zeta^{-1} \nabla \pi) = \mathcal{G}(t) \quad (7.17)$$

et dans l'espace de Fourier :

$$\frac{\partial \phi(q)}{\partial t} + k k : \frac{\partial}{\partial \phi} \sigma^M \phi(q) - k^2 \frac{\partial \pi}{\partial \phi} \phi(q) = \mathcal{G}(t) \delta(q) \quad (7.18)$$

où  $\zeta = \xi / \phi$  et  $\mathcal{G}(t)$  est un bruit qui tient compte des forces browniennes produites par les fluctuations de la concentration.

L'analyse de cette équation de diffusion montre l'existence de plusieurs mécanismes par lesquels l'écoulement affecte les fluctuations de la composition. Ainsi le terme du à la contrainte (deuxième terme du premier membre) dans l'équation 7.17 peut changer la dépendance du degré d'anisotropie et de l'orientation de la lumière diffusée. Le terme osmotique (troisième terme du premier membre) cause une décroissance dans la lumière diffusée.

La théorie HF considère que les plus grandes fluctuations correspondant aux plus petits vecteurs d'onde sont les plus affectées par la convection due à l'écoulement (deuxième terme du premier membre de l'équation 7.17). C'est pour cette raison que le terme de convection correspondant à la vitesse est volontairement omis dans

l'équation 7. 18. La solution de l'équation 7. 17 a été prédite par Helfand et Fredrickson sous la forme :

$$S(q) \propto \frac{k_B T}{\frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2} - l l : \frac{\partial}{\partial \phi} \sigma^M \phi(q)} \quad (7. 19)$$

avec  $l = \overline{q}/q$

Le terme,  $\frac{\partial \sigma^M}{\partial \phi}$ , est la dérivée du tenseur mécanique par rapport à la composition pour un taux de cisaillement fixe. L'équation 7. 19 montre que le maximum de diffusion se produit quand  $l$  (ou  $q$ ) est orienté suivant l'axe principal du tenseur  $\frac{\partial \sigma^M}{\partial \phi}$  qui est l'axe correspondant à la plus grande valeur propre du tenseur. Pour un fluide du second ordre (existence de la première et deuxième différence des contraintes normales) le tenseur  $\sigma^M$  est relaté par l'équation 2. 125 donnée au chapitre 2. 3, ce qui donne :

$$\frac{\partial \sigma^M}{\partial \phi} = \begin{bmatrix} \left( \frac{d\Psi_1}{d\phi} + \frac{d\Psi_2}{d\phi} + \frac{d\Psi_0}{d\phi} \right) \gamma^2 & \frac{d\eta_p}{d\phi} \gamma & 0 \\ \frac{d\eta_p}{d\phi} \gamma & \left( \frac{d\Psi_2}{d\phi} + \frac{d\Psi_0}{d\phi} \right) \gamma^2 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{d\Psi_0}{d\phi} \gamma^2 \end{bmatrix} \quad (7. 20)$$

$\Psi_1 = N_1/\gamma^2$ ,  $\Psi_2 = N_2/\gamma^2$  sont les coefficients de la première et la seconde différence des contraintes normales,  $\Psi_0 = \sigma_{33}$ .

Le facteur de structure  $S(q)$ , d'après la théorie de Helfand et Fredrickson pour un écoulement de cisaillement peut être trouvé à partir de l'équation 7. 19 avec :

$$II : \frac{\partial}{\partial \phi} \sigma^M \phi(q) = 2l_x l_y \frac{d\eta}{d\phi} \gamma + l_x^2 \frac{d\Psi_1}{d\phi} \gamma^2 + (l_x^2 + l_y^2) \frac{d\Psi_2}{d\phi} \gamma^2 + \frac{d\Psi_0}{d\phi} \gamma^2 \quad (7.21)$$

Les vecteurs d'onde  $q$  sont dans le plan  $(x-y)$ ,  $x$  est la direction de l'écoulement et  $y$  la direction perpendiculaire comme dans le cas de la figure 6. 1a avec  $l_x = \cos \beta$  et  $l_y = \sin \beta$ ,  $\beta$  étant l'angle entre le vecteur de diffusion  $q$  et la direction de l'écoulement. Pour les faibles taux de cisaillement, le liquide devient newtonien et le tenseur des contraintes se limite uniquement à  $\sigma_{12}$  suivant la direction de l'écoulement  $x$ , tous les autres termes sont nuls. L'axe principal du tenseur  $\frac{\partial \sigma^M}{\partial \phi}$  est donc orienté à  $45^\circ$  de la direction de l'écoulement.

D'autre part, la diffusion est maximale pour un angle  $\beta_{\max}$  donné par :

$$\cot(2\beta_{\max}) = \frac{\delta N_1 / \delta \phi}{\delta \sigma_{12} / \delta \phi} \quad (7.22)$$

L'angle pour une diffusion maximale est l'angle que fait l'axe principal du tenseur  $\frac{\partial \sigma^M}{\partial \phi}$  avec la direction de l'écoulement. Ainsi quand le taux de cisaillement augmente,  $\delta N_1 / \delta \phi$  devient plus grand que  $\delta \sigma_{12} / \delta \phi$  et le grand axe tourne de  $45^\circ$  vers  $0^\circ$  autour de la direction de l'écoulement  $x$  et prend des valeurs négatives pour des taux de cisaillement plus importants. Les résultats prédits par la théorie HF ont été vérifiés expérimentalement par Wu et al.[167] et Edmod et al.[168] sur le système PS / DOP. La théorie HF est basée sur le modèle de Rouse et par conséquent ignore les interactions hydrodynamiques et les enchevêtrements comme elle néglige le terme convectif pour les plus faibles et les plus grands vecteurs d'ondes  $q$ . Ceci a emmené Onuki [169], Milner [170] et plus tard Doi et Onuki [171] à étendre cette théorie à des systèmes plus complexes.

### **Modèle d'Onuki**

Onuki [169] proposa une théorie phénoménologique qui s'applique aux solutions obéissant à la fois au modèle de Rouse et la reptation. Il a introduit une énergie libre phénoménologique sous la forme classique :

$$F = F_0 + F_{el} \quad (7.23)$$

L'équation de diffusion correspondante est :

$$\frac{\partial \phi(r,t)}{\partial t} + \nabla \cdot [\phi v] - \lambda \nabla^2 \left[ \frac{\delta F_0}{\delta \phi} + \frac{\delta F_{el}}{\delta \phi} \right] = \mathcal{G}(t) \quad (7.24)$$

La plus importante différence entre la théorie de Onuki [169] et celle de Helfand et Fredrickson [12] réside dans la forme de l'équation de diffusion.

### **Modèle de Milner**

Milner [170] s'est intéressé à ces deux précédentes théories, de HF et de Onuki, en se posant particulièrement la question si la théorie qui décrit l'interaction hydrodynamique proposée par Onuki [169] est correcte et comment le modèle est-il étendu à la cinétique de la reptation.

### **Modèle de Doi et Onuki**

Plus tard, Doi et Onuki [171], sur la base du concept de "deux fluides" et du concept de Brochard, ont étendu la théorie HF aux mélanges de polymères. Ainsi en appliquant le principe variationnel de Rayleigh, ils ont abouti à la même relation utilisée par Brochard et de Gennes [172, 173] dans le cas des fluctuations dans les solutions de polymères.

Dans le cas des systèmes enchevêtrés, le tenseur des contraintes provient des déformations du réseau. Pour une réponse viscoélastique linéaire il est généralement écrit sous la forme :

$$\sigma_{ij}^n = \int_{-\infty}^t G(t-t') \gamma_{ij}^p(t') dt' \quad (7.25)$$

avec

$$\gamma_{ij}^p = \frac{\partial}{\partial x_i} v_{pj} + \frac{\partial}{\partial x_j} v_{pi} - \frac{2}{3} (\nabla \cdot v_p) \delta_{ij} \quad (7.26)$$

Le tenseur des contraintes de réseau  $\sigma_{ij}^n$  est lié au tenseur total ou mécanique par :

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^n - (\pi + p) I \quad (7.27)$$

Dans la littérature il est assumé que :

$$\sigma_{ij}^n = \sigma_{ij} - \frac{1}{3} \text{tr} \sigma_{ij} \quad (7.28)$$

Les auteurs ont abouti à l'équation de diffusion qui a la même forme que les trois théories précédentes et qui se présente sous la manière suivante :

$$\frac{\partial \phi(r,t)}{\partial t} + \nabla \cdot [\phi v] = \left[ \zeta^{-1} \phi (1-\phi)^2 \left[ \phi \nabla \frac{\partial f}{\partial \phi} f - \nabla \cdot \sigma^n \right] \right] \quad (7.29)$$

Pour les mélanges enchevêtrés, les auteurs se sont intéressés aux polymères constitués de courtes et de longues chaînes ayant respectivement des degrés de polymérisation  $N_1$  et  $N_2$  avec  $N_1 \gg N_2$ . Ils ont abouti à l'équation de diffusion suivante :

$$\frac{\partial \phi_1}{\partial t} + \nabla \cdot [\phi_1 v] = \nabla \cdot \left( \frac{1}{\zeta} \phi_1^2 \phi_2^2 \right) \left[ \nabla \frac{\partial f}{\partial \phi_1} f - \alpha \nabla \cdot \sigma^n \right] \quad (7.30)$$

avec  $v_1 = v + \phi_2 (v_2 - v_1)$ ,  $v_1$  et  $v_2$  sont les vitesses moyennes des chaînes longues et courtes,  $v$ , la vitesse de l'écoulement. Le coefficient  $\alpha$  est donné par :

$$\alpha = \frac{N_1 - N_2}{\varphi_1 N_1 + \varphi_2 N_2} \quad (7.31)$$

Dans cette étude, Doi et Onuki assument que toute déviation de la contrainte  $\delta\sigma$ , pour un modèle convectif de Maxwell, est gouvernée par:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + v \cdot \nabla\right) \delta\sigma - (\nabla v) \cdot \delta\sigma - \delta\sigma \cdot \nabla v = Ge \gamma_{ij} - \frac{\delta\sigma}{\tau} \quad (7.32)$$

avec un seul temps de relaxation  $\tau$ .

Pour un écoulement de cisaillement simple, newtonien (faibles gradients de vitesse) la relation  $\gamma\tau \ll 1$  est satisfaite avec une déviation de la contrainte  $\delta\sigma = \eta\gamma$  et une viscosité  $\eta = Ge\tau$ .

Ainsi Doi et Onuki ont abouti à une équation de diffusion classique couplée avec une équation de rhéologie de la manière suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta\varphi_1 = - (v \cdot \nabla) \delta\varphi_1 + L_0 \left[ \nabla^2 \frac{\delta F}{\delta \varphi_1} - \alpha Z \right] \quad (7.33)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} Z = -v \cdot \nabla Z + \tau^{-1} \left( \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_1} \right) (\gamma : \nabla \nabla) \delta\varphi_1 - \left( \frac{4}{3} L_0 Ge \alpha \right) \nabla^2 \left( \nabla^2 \frac{\delta F}{\delta \varphi_1} - \alpha Z \right) - \tau^{-1} Z \quad (7.34)$$

avec  $L_0 = \frac{1}{\xi} (\varphi_1 \varphi_2)^2$

La fonction  $Z$  est définie à partir de la linéarisation de l'équation de diffusion

7.33 sans écoulement où on assume que toute déviation de l'état d'équilibre est proportionnel à  $\exp(iq \cdot r + i\omega t)$  tel que :

$$i\omega \delta\varphi_1 = -L_0 \left[ q^2 \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi_1^2} \delta\varphi_1 + \alpha Z \right] \quad (7.35)$$

où

$$Z = \nabla \nabla : \sigma^{(n)} = \sum_{ij} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \sigma_{ij}^{(n)} \quad (7.36)$$

et en viscoélasticité linéaire :

$$Z = -\frac{4}{3} [\varphi_1 \varphi \alpha \eta^*(\omega) q^2] i q \cdot \omega \quad (7.37)$$

La viscosité complexe est définie par :

$$\eta^*(\omega) = \int_0^{\infty} G(t) \exp(-i\omega t) dt = \frac{\eta}{1+i\omega\tau} \quad (7.38)$$

Les transformées de Fourier des équations 7.33 et 7.33 donnent :

$$\frac{\partial}{\partial t} \varphi_q = a_1 - h_{11} \varphi_q - h_{12} Z_q + \theta_1 \quad (7.39)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} Z_q = a_2 - h_{21} \varphi_q - h_{22} Z_q + \theta_2 \quad (7.40)$$

où

$$\begin{aligned} h_{11} &= L_0 K_B T q^2 / S(q,0) = \Gamma_q \\ h_{12} &= L_0 \alpha \\ h_{21} &= \frac{4}{3} G \alpha^2 \Gamma_q \\ h_{22} &= \tau^{-1} (1 + \xi_{ve} q^2) \end{aligned} \quad (7.41)$$

$a_1$ ,  $a_2$  décrivent l'écoulement et pour un cisaillement simple, sont données par :

$$\begin{aligned} a_1 &= \gamma q_x \frac{\partial}{\partial q_y} \varphi_q \\ a_2 &= \gamma \left[ q_x \frac{\partial}{\partial q_y} Z_q - \tau^{-1} \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_1} q_x q_y \varphi_q \right] \end{aligned} \quad (7.42)$$

$\xi_{vis}$  est définie comme une longueur caractéristique de la viscoélasticité, égale pour une viscoélasticité linéaire à :

$$\xi_{vis}^2 = \frac{4}{3} L_0 \alpha^2 \eta \quad (7.43)$$

Pour un écoulement à l'état stationnaire, le facteur de structure à l'état stationnaire peut être trouvé sous la forme :

$$\frac{S(q, t \rightarrow \infty)}{S(q, 0)} - 1 \cong \frac{1}{2\Gamma_q} \left( \sum_y \gamma_{ij} q_i q_j \right) \left[ -\frac{1}{\xi_{th}^{-2} + q^2} + A_{ve}(q) \xi_{ve}(q)^2 \right] \quad (7.44)$$

$\xi_{th}$  est la longueur de corrélation. Pour un cisaillement simple on a :

$$\sum_y \gamma_{ij} q_i q_j = 2\gamma q_x q_y \quad (7.45)$$

$\Gamma_q$  est le taux de décroissance usuel sans tenir compte des effets viscoélastiques et de l'écoulement, il est donné par :

$$\Gamma_q = k_n T L_0 q^2 / S(q, 0) \quad (7.46)$$

$A_{ve}$  provient des effets viscoélastiques

$$A_{ve} = \left[ \frac{-(q\xi_{th})^2}{1+(q\xi_{th})^2} + \frac{4}{3}(\alpha\eta)^{-1} \frac{\partial\eta}{\partial\varphi_1} + 2\tau\overline{\Gamma}_q \right] \frac{1}{1+\tau\overline{\Gamma}_q} \quad (7.47)$$

avec  $\overline{\Gamma}_q = (1 + \xi_{ve}^2 q^2)^{-1} \Gamma_q$

Par ailleurs, comme il a été rapporté par Amis et Han [174] et Adam et Delsanti [175] dans le cas des mélanges et solutions de polymères,  $S(q,t)$  peut être vu comme une superposition de deux fonctions exponentielles

$$\frac{S(q,t)}{S(q,0)} = A \exp(-\Gamma_L t) + (1-A) \exp(-\Gamma_R t) \quad (7.48)$$

Les deux taux de décroissances, rapide  $\Gamma_R$  et lent  $\Gamma_L$ , sont déterminés comme des valeurs propres de la matrice  $h_{ij}$ , soient :

$$\begin{aligned} \Gamma_R + \Gamma_L &= tr h_{ij} = \Gamma_q + \tau^{-1}(1 + \xi_{ve}^2 q^2) \\ \Gamma_R \Gamma_L &= Det h_{ij} = \Gamma_q \tau^{-1} \end{aligned} \quad (7.46)$$

et pour  $\Gamma_R \ll \Gamma_L$ ,  $\Gamma_R$  sera :

$$\Gamma_R \cong \frac{\Gamma_q}{\tau\Gamma_q + (1 + \xi_{ve}^2 q^2)} \quad (7.47)$$

### Modèle de Lai et Fuller

Lai et Fuller [176], quant à eux, ils se sont intéressés à la dynamique des systèmes à base de polymères et plus particulièrement à la solution PS / PB / DOP sous l'effet d'un écoulement simple. Ils ont, à cet effet, utilisé une expérimentation de diffusion de lumière couplée à un dispositif de cylindres concentriques de Couette avec un cylindre extérieur tournant à une vitesse constante et un cylindre intérieur fixe.

La lumière est propagée le long de l'axe de la vorticité comme dans le cas du schémas de la figure 6. 1b.

La technique de diffusion de lumière sous petits angles SALS a été employée pour explorer la région monophasique de ce système. Il a été observé que les fluctuations de la concentration s'accroissent avec le temps dans la direction de l'écoulement et leur orientation évoluent d'un angle 45 , que fait les fluctuations avec la direction de l'écoulement, vers la direction de l'écoulement, angle 0 .

A l'état de repos les diagrammes de diffusion sont isotropes montrant qu'il n'y a pas d'orientations préférentielles des fluctuations de la concentration. Une fois le cisaillement appliqué, ces diagrammes de diffusion évoluent dans le temps jusqu'à ce que l'état stationnaire soit atteint, dépendant du taux de cisaillement. Ils tournent et s'étirent vers la direction perpendiculaire à l'écoulement (c'est à dire de 135  vers 90  de la direction de l'écoulement) qui représente l'état stationnaire. Ceci est du   l'orientation et à l'élongation des fluctuations de la concentration sous l'écoulement. A partir de l'état stationnaire, si l'écoulement est arrêté brusquement, les diagrammes reprennent leur forme initiale de repos. Ainsi sous l'effet de l'écoulement les diagrammes de diffusion prennent une forme elliptique, due à l'élongation des fluctuations, avec une raie brillante au milieu.

Une méthode très qualitative pour l'analyse de la structure et des dynamiques des fluctuations de la concentration consiste à l'étude de l'anisotropie et l'orientation des diagrammes de diffusion en fonction du temps et du taux de cisaillement. Ainsi le degré d'anisotropie  $\varepsilon_s$  et l'angle d'orientation  $\chi_s$  du facteur de structure sont calculés par les équations 7. 5 et 7. 7 déjà citées plus haut :

$$\varepsilon_s = [(\langle q_x q_x \rangle - \langle q_y q_y \rangle)^2 + 4 \langle q_x q_y \rangle^2]^{1/2} \quad (7. 5)$$

avec :

$$q_x q_y = \frac{\int S(q) q_x q_y dq}{\int S(q) dq}$$

$$\lg 2 \chi_s = \frac{2 \langle q_x q_y \rangle}{\langle q_x q_x \rangle - \langle q_y q_y \rangle} \quad (7. 7)$$

$\varepsilon_s$  et  $\chi_s$  sont reproduits pour différents taux de cisaillement.  $\varepsilon_s$  est étudié en fonction du temps dans une expérimentation de cessation d'écoulement à l'état stationnaire (montée rapide en cisaillement jusqu'à l'état stationnaire, arrêt brusque de l'écoulement et relaxation) par contre  $\chi_s$ , représente uniquement la montée en cisaillement jusqu'à l'état stationnaire.

Les auteurs ont utilisé en un premier lieu le modèle de Cahn-Hilliard-Cook (CHC) [156] pour décrire la décomposition spinodale en présence d'un champ de vitesse

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta\varphi = -(\mathbf{v} \cdot \nabla) \delta\varphi - \frac{Da^3}{k_B T} \nabla^2 \frac{\delta F}{\delta \varphi_1} + \mathcal{G}(r, t) \quad (7.48)$$

où  $\frac{Da^3}{k_B T} = M$  est la mobilité du système avec  $a$  la taille d'un monomère.  $\mathcal{G}(r, t)$  est un bruit gaussien donné par la covariance suivante :

$$\langle \mathcal{G}(r, t) \mathcal{G}(r', t') \rangle = 2D \nabla^2 \delta(t - t') \quad (7.49)$$

$F$  est l'énergie libre du mélange décrite par :

$$F(\varphi) = \int \left[ f(\varphi) + \frac{1}{2} k (\nabla \delta\varphi)^2 \right]$$

L'évolution dans le temps du facteur de structure sous un écoulement de cisaillement simple peut être trouvée à partir de l'équation CHC de la manière suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} S(q, t) - \gamma q_x \frac{\partial}{\partial q_y} S(q, t) = - \frac{Da^3}{k_B T} q^2 (f''(\varphi) + k q^2) S(q, t) + 2D q^2 \dots \quad (7.50)$$

et sous une forme réduite :

$$\frac{\partial}{\partial t} S(\bar{k}, \tau) - \alpha k_x \frac{\partial}{\partial k_y} S(\bar{k}, \tau) = -Fk^2(1 + Lk^2)S(\bar{k}, \tau) + 2k^2 \quad (7.51)$$

où

deux longueurs d'échelles sont introduites : la longueur de corrélation des fluctuations de la composition  $\xi = (D\tau)^{1/2}$  avec  $D$ , le coefficient de diffusion,  $\tau$ , le temps de relaxation diffusif et  $\varepsilon$ , l'épaisseur de l'interface entre les différents domaines donnée

$$\text{par : } \varepsilon = \left( \frac{\kappa}{f''} \right)^{1/2}$$

$\alpha = \gamma\tau$  est le taux de cisaillement réduit ;  $t_R = \frac{t}{\tau}$ , le temps réduit ;  $F = \frac{\alpha^3 f''}{k_B T}$ , l'énergie

réduite et  $L = \frac{\varepsilon^2}{\xi^2}$ .

A l'état stationnaire l'équation 7.50 devient :

$$\left[ 2Fk^2(1 + Lk^2) - \alpha k_x \frac{\partial}{\partial k_y} \right] S(\bar{k}, \tau) = 2k^2 \quad (7.52)$$

qui a la même forme que celle prédite par le modèle HF (relation 7.19). Les effets viscoélastiques ainsi que le couplage entre les fluctuations de la composition et la contrainte sont négligés dans l'équation 7.51 où la solution peut être obtenue sous la forme :

$$S(\bar{k}, \tau) = \left[ \int_0^{t_R} 2Fk^2(t_R') [1 + Lk^2(t_R')] dt_R' \right] \times \left\{ \int_0^{t_R} 2k^2(t_R') \left( \exp \int_0^{t_R'} 2k^2(t_R'') \times [1 + Lk^2(t_R'')] dt_R'' \right) dt_R' + S_0(\bar{k}) \right\} \quad (7.53)$$

avec  $\bar{k}(t_R) = k_x e_x + (k_y - \alpha k_x t_R) e_y$  et  $S_0(\bar{k}) = \frac{1}{F + Lk^2}$ , le facteur de structure à l'état de repos sous la forme Ornstein-Zernike OZ.

Les expérimentations de diffusion de lumière sous des petits angles SALS indiquent que les diagrammes de diffusion deviennent très fortement alignés dans la direction perpendiculaire à l'écoulement avec l'accroissement du taux de cisaillement et que

l'angle d'orientation est complètement indépendant du vecteur d'onde  $q$ . Cependant les calculs théoriques, basés sur le modèle CHC, prédisent que les diagrammes de diffusion dans le domaine des faibles  $q$  sont alignés dans la direction perpendiculaire à l'écoulement indépendamment des taux de cisaillement et que dans le domaine des grands  $q$  ils ne sont pas complètement les mêmes pour les grands taux. Ainsi ces prédictions théoriques sont en contradictions avec les observations expérimentales.

Le modèle choisi est donc incapable de décrire les dynamiques des fluctuations de la concentration dans les mélanges sous l'effet d'un écoulement de cisaillement. Les auteurs ont apporté une modification au modèle CHC en ajoutant une contribution tenant compte de l'élasticité des chaînes macromoléculaires. Le modèle CHC modifié proposé est :

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta\varphi = -v \cdot \nabla \delta\varphi - \frac{K_R}{\zeta} r \cdot \nabla \varphi - \frac{Da^3}{k_B T} \nabla^2 \frac{\delta F}{\delta \varphi_1} + \mathcal{G}(r, t) \quad (7.54)$$

$K_R$  est une constante phénoménologique élastique et  $\zeta = \frac{k_B T}{D}$ , un coefficient de frottement. Une nouvelle échelle de temps est alors introduite  $t_s = \frac{\zeta}{K_R}$ .

En tenant compte que la contribution de l'énergie d'interface dans l'énergie libre est faible et que l'effet brownien est négligeable dans le domaine des  $q$  examinés, l'équation réduite du facteur de structure correspondante au modèle modifié est donnée par :

$$\frac{\partial}{\partial t} S(\bar{k}, \tau) - \alpha k_x \frac{\partial S}{\partial k_y} = - \left( k_x \frac{\partial S}{\partial k_x} + k_y \frac{\partial S}{\partial k_y} \right) - F k^2 S \quad (7.55)$$

qui admet pour solution :

$$S(\bar{k}, \tau) = S_0(\bar{k}) \exp \left\{ -F \left[ \frac{k_x^2}{2} \left( \left( 1 + \frac{\alpha^2}{2} \right) (1 - e^{-2t_R}) - \alpha^2 (t_R + t_R^2) e^{-2t_R} \right) + \frac{\alpha}{2} k_x k_y (1 - e^{-2t_R} - 2t_R e^{-2t_R}) + \frac{k_y^2}{2} (1 - e^{-2t_R}) \right] \right\} \quad (7.56)$$

avec  $S_0(\bar{k}) = \left[ -\frac{F}{2} (k_x^2 + k_y^2) \right]$  sous la forme d'une gaussienne. L'expression de l'angle d'orientation est donnée par :

$$\text{tg}(2\chi_s) = \frac{2}{\alpha} \left( \frac{1 - e^{-2t_R} - 2t_R e^{-2t_R}}{1 - e^{-2t_R} - 2(t_R + t_R^2) e^{-2t_R}} \right) \quad (7.57)$$

le modèle prédit que pour un état stationnaire, l'angle d'orientation dépend seulement du taux de cisaillement

$$\text{tg}(2\chi_s) = \frac{2}{\alpha} \quad (7.58)$$

Les auteurs ont montré ainsi que le modèle CHC modifié donne des résultats en bon accord avec les observations expérimentales pour le domaine des taux de cisaillement étudié  $0-10 \text{ s}^{-1}$ . La dépendance du temps de l'angle d'orientation des diagrammes de diffusion agréé fortement avec les observations expérimentales. De la même manière le temps de relaxation calculé est trouvé du même ordre que celui trouvé par la relaxation du degré d'anisotropie des fluctuations de la concentration.

### **Modèle de Pistor et Binder**

Pistor et Binder [10] se sont intéressés aux fluctuations de la concentration et à la décomposition spinodale des mélanges binaires de polymères en présence d'un écoulement simple. Leur but est de trouver un facteur de structure collectif du mélange facilement accessible aux expérimentations de diffusion de lumières et de neutrons. A cet effet ils ont calculé le facteur de structure d'une simple chaîne de Rouse en

présence d'un cisaillement simple et l'ont généralisé au mélange binaire sous les mêmes conditions.

En partant du modèle de Rouse qui consiste en une molécule formée de  $N$  sphères reliées entre elles par des ressorts d'une raideur constante. Le champ de vitesse dans un écoulement de cisaillement simple est décrit par :

$$v = \gamma y e_x \quad (7.59)$$

$e_x$  est le vecteur unité dans la direction  $x$  de l'écoulement,  $y$ , la direction perpendiculaire à l'écoulement ( $x$ - $y$  forme le plan de cisaillement).

Le facteur de structure  $S'(q)$  pour un enroulement de Rouse est trouvé, à partir de la théorie [10] sous la forme :

$$S(q) = N \left\{ 1 - \frac{1}{18} N \langle r^2 \rangle^2 \left[ q^2 + \frac{2\pi^2}{15} \tau_1 \gamma q_x q_y + \frac{4\pi^4}{315} (\tau_1 \gamma)^2 q_x^2 \right] + O(q^4) \right\} \quad (7.60)$$

$\tau_1 = \frac{\xi \langle r^2 \rangle N^2}{6\pi^2 k_B T}$  est le plus long temps de relaxation de Rouse.

La relation 7.60 peut être interprétée de la manière suivante : à l'état de repos, le facteur de structure statique dépend uniquement de  $q = |\vec{q}|$  décrivant une diffusion des objets en moyenne sphérique, ayant un rayon de giration  $R_{g,i}^2$  égale à  $N r_i^2 / 6$  où  $r_i$  est la distance entre extrémité du polymère  $i$ .

A l'état déformé ( $\gamma \neq 0$ ), les enroulements prennent des formes ellipsoïdales où le grand axe est orienté d'un angle  $\theta$  de la direction  $x$  de l'écoulement avec :

$$\theta = \frac{1}{2} \text{arctg} \left( \frac{21}{2\pi^2 \tau_1 \gamma} \right) \quad (7.61)$$

Les axes  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$  de l'ellipsoïde dans les direction  $x$ ,  $y$  et  $z$  sont trouvés par Pistoors et Binder [10] égaux à :

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{5}{18} N \langle r^2 \rangle \left\{ 1 + \frac{2\pi^4}{315} (\tau_1 \gamma)^2 \times \left( 1 + \sqrt{1 + \frac{441}{4\pi^4} (\tau_1 \gamma)^{-2}} \right) \right\} \\ b_0 &= \frac{5}{18} N \langle r^2 \rangle \left\{ 1 + \frac{2\pi^4}{315} (\tau_1 \gamma)^2 \times \left( 1 - \sqrt{1 + \frac{441}{4\pi^4} (\tau_1 \gamma)^{-2}} \right) \right\} \quad (7.62) \\ c_0 &= \frac{5}{18} N \langle r^2 \rangle \end{aligned}$$

Le facteur de structure collectif, du mélange de deux polymères A et B est obtenu par la RPA [158] en utilisant la relation 7.63 relative à un mélange au repos et dont  $S_A(q)$  et  $S_B(q)$  sont calculés à partir de l'équation 7.62 relative à une chaîne de Rouse sous un écoulement de cisaillement.

$$S_{coll}(q) = \left\{ \frac{1}{\phi S_A(q)} + \frac{1}{(1-\phi) S_B(q)} - 2\chi \right\}^{-1} \quad (7.63)$$

avec

$$\begin{aligned} S_A(q) &= N_A \left\{ 1 - \frac{1}{18} N_A \langle r_A^2 \rangle^2 \left[ q^2 + \frac{2\pi^2}{15} \tau_1 \gamma q_x q_y + \frac{4\pi^4}{315} (\tau_1 \gamma)^2 q_x^2 \right] + 0(q^4) \right\} \\ S_B(q) &= N_B \left\{ 1 - \frac{1}{18} N_B \langle r_B^2 \rangle^2 \left[ q^2 + \frac{2\pi^2}{15} \tau_1 \gamma q_x q_y + \frac{4\pi^4}{315} (\tau_1 \gamma)^2 q_x^2 \right] + 0(q^4) \right\} \end{aligned}$$

Ce qui donne :

$$S_{coll}^{-1}(q) = \left\{ \frac{1}{\phi N_A(q)} + \frac{1}{(1-\phi) N_B(q)} + \frac{a^2}{18(1-\phi)} \times \left( q^2 + \frac{2\pi^2}{15} \tau_1 \gamma q_x q_y + \frac{4\pi^4}{315} (\tau_1 \gamma)^2 q_x^2 \right) - 2\chi \right\} \quad (7.64)$$

avec :

$$\left( \frac{r_A^2}{\varphi} + \frac{r_B^2}{(1-\varphi)} \right) \tau_1 = \frac{r_A^2 \tau_1^A}{\varphi} + \frac{r_B^2 \tau_1^B}{(1-\varphi)}$$

et :

$$\left( \frac{r_A^2}{\varphi} + \frac{r_B^2}{(1-\varphi)} \right) \tau_1^2 = \frac{r_A^2 (\tau_1^A)^2}{\varphi} + \frac{r_B^2 (\tau_1^B)^2}{(1-\varphi)}$$

Le potentiel chimique dans l'espace de Fourier est donné par :

$$\frac{\mu(q,t)}{k_B T} = [S(q)]^{-1} \delta\varphi(q,t) \quad (7.65)$$

et dans l'espace réel :

$$\mu(r,t) = \frac{\delta\Delta F}{\delta\varphi(r,t)} \quad (7.66)$$

Ainsi, on peut déduire l'énergie libre en présence d'un cisaillement simple :

$$\frac{\Delta F}{k_B T} = \int \left\{ \frac{f(\varphi)}{k_B T} + \frac{a^2}{18(1-\varphi)} \left( (\nabla\varphi)^2 + \frac{2\pi^2}{15} \tau_1 \gamma \frac{\partial\varphi}{\partial x} \frac{\partial\varphi}{\partial y} + \frac{4\pi^4}{315} (\tau_1 \gamma)^2 \left( \frac{\partial\varphi}{\partial x} \right)^2 \right) \right\} dr \quad (7.67)$$

et le potentiel chimique en présence d'un cisaillement simple :

$$\mu(r,t) = \left\{ f''(\varphi) - \frac{a^2}{18(1-\varphi)} \left( \nabla^2 + \frac{2\pi^2}{15} \tau_1 \gamma \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} + \frac{4\pi^4}{315} (\tau_1 \gamma)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \right\} \delta\varphi(r,t) + cte \quad (7.68)$$

L'équation de continuité en présence d'un écoulement est :

$$\frac{\partial\phi(r,t)}{\partial t} + \nabla \cdot [\phi(r,t)v(r,t)] = -\nabla \cdot J(r,t) + \vartheta(r,t) \quad (7.69)$$

qui se met dans l'espace de Fourier :

$$\frac{\partial \phi(q,t)}{\partial t} - \gamma q_x \frac{\partial}{\partial q_y} \phi(q,t) = \Lambda(q) q^2 \frac{\mu(q,t)}{k_B T} = -R(q) \phi(q,t) + \mathcal{G}(q,t) \quad (7.70)$$

avec

$$R(q,t) = \Lambda(q) q^2 \left\{ \frac{f''(\varphi)}{k_B T} + \frac{a^2}{18(1-\varphi)} \left( q^2 + \frac{2\pi^2}{15} \tau_1 \gamma q_x q_y + \frac{4\pi^4}{315} (\tau_1 \gamma)^2 q_x^2 \right) \right\} \quad (7.71)$$

Pour la résolution de l'équation 7.70 les auteurs ont utilisé les changements de variables [10]

$$q' = q - \gamma t q_x e_y \quad \text{et} \quad \delta \phi'(q,t) = \delta \phi(q',t) \quad (7.72)$$

qui donnent :

$$\frac{\partial \phi'(q,t)}{\partial t} = \left( \frac{\partial \phi(q,t)}{\partial t} - \gamma q_x \frac{\partial}{\partial q_y} \phi(q,t) \right)_{q'} \quad (7.73)$$

l'équation 7.70 devient alors :

$$\frac{\partial \phi'(q,t)}{\partial t} = -R(q') \delta \phi'(q,t) + \mathcal{G}(q',t) \quad (7.74)$$

et a pour solution :

$$\delta \phi(q,t) = \delta \phi'(q + \gamma t q_x e_y, 0) \exp \left[ -\varphi(q + \gamma t q_x e_y, t) \right] + \int_0^t \exp \left[ \varphi(q + \gamma t q_x e_y, s) \right] \mathcal{G}(q + \gamma(t-s) q_x e_y, s) ds \quad (7.75)$$

la fonction auxiliaire est définie par :

$$\varphi(q, t) = \int_0^t \Gamma(q - \gamma s q_x e_y) ds \quad (7.76)$$

le facteur de structure devient :

$$S(q, t) = \exp[F(q, t)] \mathcal{F}(q + \gamma t q_x e_y, 0) + 2 \int_0^t \exp \left[ F(q, s) \Lambda_{q + \gamma t q_x e_y} (q + \gamma q_x e_y)^2 ds \right] \quad (7.77)$$

où :

$$F(t) = -2\varphi(q + \gamma t q_x e_y, t) \quad (7.78)$$

Cette théorie a été expérimentée dans les mélanges de polymères dans les conditions stationnaires dans la région monophasique ainsi que pour une trempe de la région monophasique à la région biphasique. L'extension de ce traitement à des modèles autres que celui de Rouse s'avère très intéressante.

### Modèle de Clark et Mcleish

Clark et Mcleish [177], quant à eux, ils ont mis au point une théorie se basant sur l'équation de continuité des fluctuations de la concentration dans la direction de la vorticité (direction z) de l'écoulement (comme dans le cas du schéma de la figure 7. 1b). Comme on l'a déjà vu, le taux de croissance d'un système à l'état de repos est de la forme :

$$R(q) = q^2 \left[ D_{app0} - 2M\kappa q^2 \right]$$

$D_{app0} = -M \frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi^2}$ , est le coefficient de diffusion apparent à l'état stagnant,  $M$  est la mobilité et  $\kappa$ , le coefficient associé avec la densité de l'énergie libre  $\kappa \nabla \phi^2$ .

En présence d'un écoulement à l'état stationnaire, l'équation de continuité est trouvée sous la forme :

$$\frac{\partial \delta\phi(q,t)}{\partial t} = q_z^2 \left[ (D_{app0} - M\kappa q^2) - A\gamma \right] \delta\phi(q,t) \quad (7.79)$$

avec un taux de croissance analogue à celui de Cahn-Hilliard :

$$R(q) = q_z^2 \left[ D_{app0} - 2M\kappa q^2 - A\gamma \right] = q_z^2 \left[ D_{app}(\gamma) - 2M\kappa q^2 \right] \quad (7.80)$$

Le coefficient  $A$  représente la contribution des paramètres viscoélastiques tels que le module, le temps de relaxation des composants du mélange ainsi que la contrainte normale. Ces paramètres sont fortement dépendants du temps.

Gérard et al.[118] ont utilisé le formalisme de Clark et Mcleish [177] pour investir l'effet du cisaillement induisant une démixtion dans les mélanges PS / PVME de différents poids moléculaires dans les mêmes conditions de diffusion de lumière. Le stade initial du processus de démixtion, observé le long de la vorticité, présente des effets similaires à la décomposition spinodale avec un accroissement exponentiel initial de l'intensité diffusée avec le temps et un taux de croissance maximum pour  $q=q_m$ . Pour chaque taux de cisaillement l'intensité diffusée croît de la manière suivante :

$$I(q,t) = I(q,t_r) \exp[2R(q)(t-t_r)] \quad (7.81)$$

Le temps de retard  $t_r$  pour atteindre le cisaillement à l'état stationnaire et le taux de croissance  $R(q)$  sont tous les deux dépendants de  $q$  et du taux de cisaillement  $\gamma$ .

Des tests préliminaire ont montré que  $D_{app}(\gamma)$  a une dépendance linéaire de  $\gamma^2$ . De la même manière le coefficient  $A$ , paramètre caractéristique de la rhéologie et la polydispersité du mélange, peut être extrait des équations 7.80 et 7.81.

## 7. 4 DISCUSSIONS ET PERSPECTIVES

Le comportement des solutions et mélanges de polymères sous l'effet d'un écoulement de cisaillement est un sujet d'un intérêt considérable tant du point de vue fondamental qu'industriel. Cette influence peut affecter la structure et la mésosstructure des systèmes considérés. Généralement deux effets différents sont observés, dépendants du taux de cisaillement, de la température et de la composition. Le premier effet fait croître la zone homogène, monophasique, appelé dissolution induite par cisaillement (rencontrée dans la littérature comme SIM, shear-induced mixing). Le deuxième effet crée une séparation de phase, appelée, séparation de phase induite par cisaillement, (rencontrée dans la littérature comme SID, shear-induced demixing).

L'étude de la décomposition spinodale repose essentiellement sur l'équation de continuité dans l'espace réel et dans l'espace réciproque de Fourier. Nous avons décrit plus haut quelques modèles. La première remarque générale repose sur la complexité de l'expérimentale à reproduire convenablement l'équation de continuité dans les mélanges à l'état stagnant et encore plus sous l'effet d'un écoulement. La maîtrise du terme convectif englobant la vitesse du fluide est primordiale, la vitesse qui est souvent assumée comme une moyenne constante, dépend en général de la géométrie du dispositif expérimental. Il est intéressant de se pencher sur une étude avec une variation linéaire de la vitesse entre la plaque mobile et fixe ; ce qui reflète mieux la réalité rhéologique.

Pour la théorie dite linéaire, les termes d'ordres supérieurs à  $\nabla^4\phi$  sont négligés dans le formalisme de Cahn-Hilliard ceci est cohérent avec un développement d'ordre deux de l'énergie libre. Cette troncature suppose que la composition locale est très peu différente de la composition moyenne. On peut éventuellement remédier à cela en allant vers des ordres supérieurs dans l'énergie libre puisque cette dernière, donnée en équation 7. 6, est le résultat d'une décomposition en série de Taylor autour d'une composition d'équilibre.

Aussi, l'utilisation d'un terme auxiliaire de type Marrucci, caractérisant l'élasticité des polymères, à l'énergie libre, pourrait éventuellement donner de meilleurs résultats.

Donc, d'une manière générale, l'équation de diffusion doit renfermer, en plus de la dynamique des fluctuations de la composition, la mobilité des chaînes, leur élasticité et leur interdiffusion. Ces effets ne sont pas facile à reproduire dans l'équation de continuité en raison de leur couplage dans les équations.

## Chapitre 8

# **MATERIAUX COMPOSITES A BASE DE POLYMERES DE TYPE PDLC SOUS L'EFFET DE CHAMPS EXTERIEURS**

## 8. MATERIAUX COMPOSITES A BASE DE POLYMERES DE TYPE PDLC SOUS L'EFFET DE CHAMPS EXTERIEURS

### 8. 1 GENERALITES

Les cristaux liquides sont des molécules de grand axe moléculaire de type cyanobiphenile, fortement polarisés, et qui présentent en fonction de la température des états physiques intermédiaires entre l'état cristallin et l'état liquide, appelé mésophase [178]. Ils se classent en trois principaux groupes :

- dans l'état nématique ou phase nématique, les molécules peuvent se déplacer et tourner librement autour de leur grand axe moléculaire tout en restant parallèles entre elles.
- dans l'état smectique, les molécules se placent sur des couches parallèles avec une orientation moyenne de leur axe moléculaire ou inclinée d'un certain angle par rapport à la normale aux couches.
- dans l'état cholestérique, les molécules définissent une structure hélicoïdale qui résulte de l'empilement de plans parallèles.

La forte anisotropie (géométrie des molécules, présences des groupements polaires) est à l'origine de l'anisotropie des propriétés physiques (anisotropie optique, diélectrique, magnétiques, etc.) des cristaux liquides.

Nous nous intéressons plus particulièrement à deux propriétés physiques des mésophases : l'anisotropie optique appelée biréfringence et l'anisotropie diélectrique.

En raison du caractère généralement uniaxial de certaines mésophases, on peut définir pour chacune des propriétés deux composantes : l'une parallèle et l'autre perpendiculaire au directeur qui est l'axe optique du milieu.

La biréfringence est définie par  $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$  où  $n_{\parallel}$  et  $n_{\perp}$  sont les indices de réfraction parallèle et perpendiculaire au directeur. La biréfringence est positive à cause de la forme allongée de la molécule du cristal liquide.

L'anisotropie diélectrique est définie par  $\Delta \epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$  où  $\epsilon_{\parallel}$  et  $\epsilon_{\perp}$  sont les composantes parallèle et perpendiculaire de la permittivité. L'anisotropie diélectrique est à l'origine de l'orientation des molécules sous l'effet d'un champ électrique.

Si  $\Delta\varepsilon > 0$  les molécules s'orientent parallèlement au champ électrique.

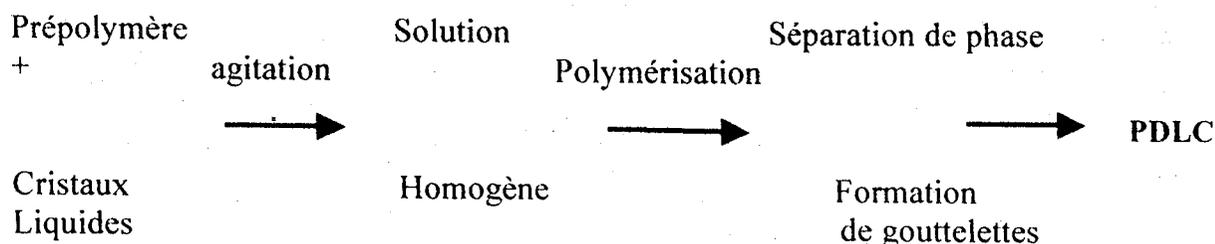
Si  $\Delta\varepsilon < 0$  les molécules s'orientent perpendiculairement au champ électrique.

## MATERIAUX PDLC

Les matériaux PDLC de dénomination anglaise Polymer Dispersed Liquid Cristal sont des matériaux composites à base de polymères constitués de gouttelettes de cristaux liquides de faible masse moléculaire dispersées dans une matrice de polymère [178, 179, 180, 181, 182] et se présentent sous forme d'un film mince de quelques dizaines de microns d'épaisseur. Les PDLC contiennent une proportion en masse de cristal-liquide variant de 50 à 90%.

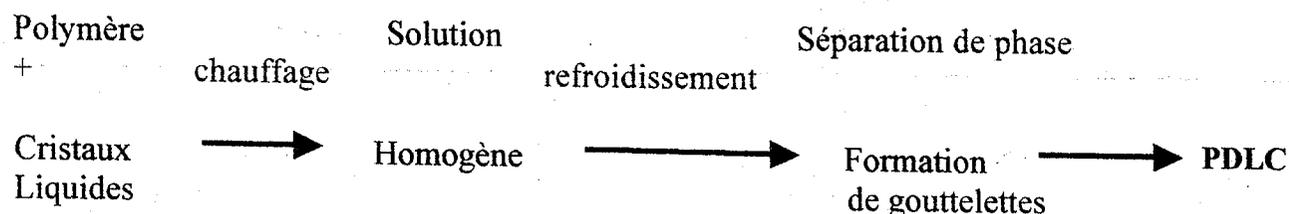
La méthode de préparation se fait par la séparation de phase. Il existe trois principales méthodes.

- (*Polymerization Induced Phase Separation, PIPS*) : c'est un mélange homogène de prépolymère et de cristaux liquides. La réticulation du prépolymère, sous rayonnement UV [183, 184] (nécessitant dans ce cas l'ajout d'un photo- amorceur) ou par bombardement électronique (EB) [185], aboutit à une séparation de phase qui se forme entre le liquide cristal et le polymère. La taille des gouttelettes dépend des caractéristiques physico-chimiques du matériau, de la vitesse de polymérisation et de la solubilité des cristaux liquides dans le polymère.

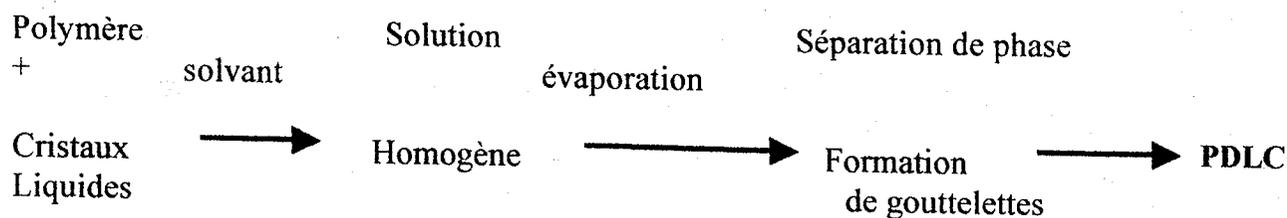


- (*Thermally Induced Phase Separation, TIPS*) : cette méthode est utilisée dans le cas où le polymère est un thermoplastique. Le mélange polymère-cristaux-liquides est réalisé à une température supérieure à la température de fusion du polymère. La

séparation de phases se produit lors du refroidissement du mélange. La taille de la gouttelette dépend ici de la vitesse de refroidissement.



- (*Solvent Induced Phase Separation, SIPS*) : cette méthode est utilisée dans le cas où la température de décomposition est inférieure à la température de fusion. La taille des gouttelettes dépend de la vitesse d'évaporation du solvant.



### **Effet électro- diffusif**

L'effet électrooptique des PDLC repose sur la diffusion de la lumière. Les gouttelettes de cristal liquide (nématique) de l'ordre du micron sont dispersées dans une matrice continue de polymère d'indice de réfraction  $n_m$ . Ces gouttelettes sont en moyenne équivalentes à un milieu uniaxial caractérisé par deux indices de réfraction : l'indice ordinaire  $n_o = n_{\perp}$  et l'indice extraordinaire  $n_e = n_{\parallel}$ .

Si l'indice lumineux arrive sur la gouttelette en faisant un angle  $\theta$  avec l'axe nématique de la gouttelette (figure 8. 1), son indice apparent  $n_{\theta}$  sera :

$$n(\theta) = \left( \frac{\cos^2(\theta)}{n_o^2} + \frac{\sin^2(\theta)}{n_e^2} \right)^{-1/2} \quad (8. 1)$$

Les molécules de cristal-liquide sont orientées en moyenne autour d'un vecteur, appelé vecteur directeur nématique de la gouttelette.

Le principe de l'opération est basé sur les propriétés de la transmission optique contrôlée par un champ électrique exercé sur le matériau composite PDLC pris en sandwich entre deux plaques conductrices transparentes.

Le principe de fonctionnement du mode électrooptique normal (nématique à anisotropie positive) correspond à un état non adressé diffusant (état OFF : absence du champ électrique) et un état adressé (état ON : champ électrique appliqué) comme le montre la figure 8. 2.

Dans l'état OFF (absence du champ électrique), les gouttelettes dispersées dans la matrice de polymère présentent des vecteurs nématiques orientés de façon aléatoire. Cette variation d'une manière discontinue de l'indice de réfraction au sein du film PDLC entraîne une importante diffusion de la lumière, le film paraît opaque. C'est l'opacité de la cellule.

Lors de l'application d'un champ électrique (état ON), les molécules s'orientent selon la direction du champ imposé. Les gouttelettes présentent alors principalement un indice ordinaire moyen par rapport à la lumière incidente. Il en résulte une transmission de lumière d'autant plus grande que la différence  $(n_m - n_0)$  est petite. C'est donc la transparence de la cellule.

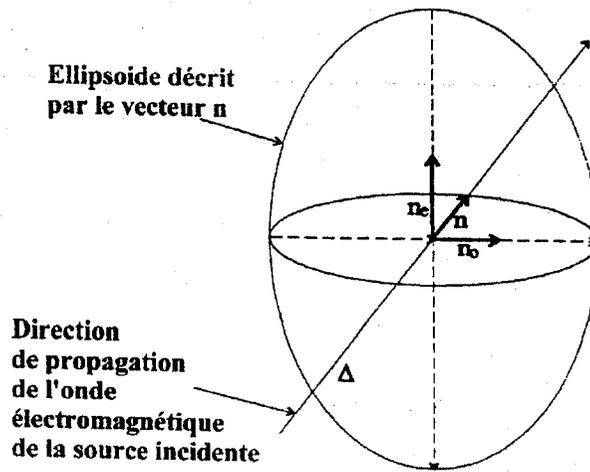


Figure. 8. 1. Ellipsoïde des indices de réfraction.

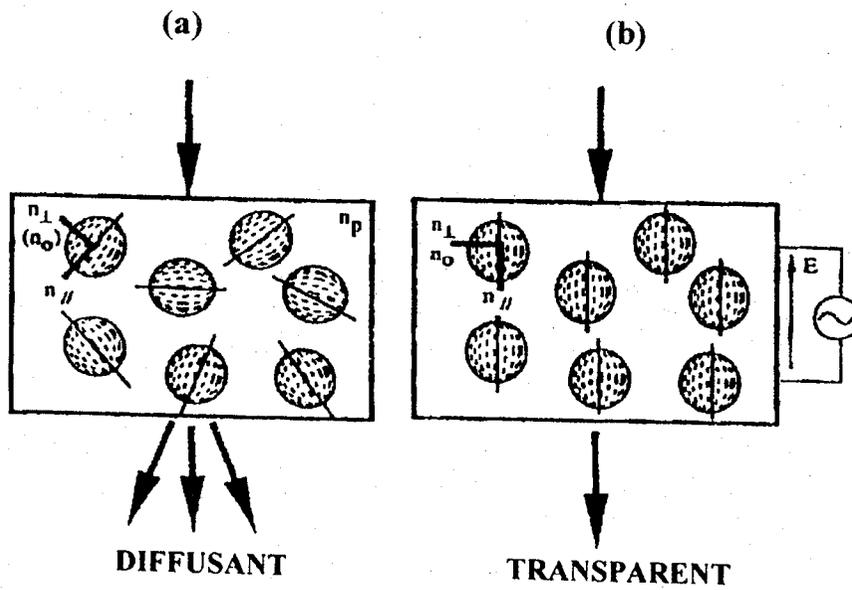


Figure. 8. 2. fonctionnement électrooptique d'une cellule PDLC :

(a) état OFF,

(b) état ON

### **Caractéristiques électrooptiques des PDLC**

Les trois principales caractéristiques sont : la tension de commande, le contraste de l'image et les temps de réponse.

La tension de commande ou tension de saturation est la tension qu'il faudrait fournir à l'écran pour assurer la commutation de l'état OFF (opacité) à l'état ON (transparent).

Le contraste de l'image est la différence visuelle entre les deux états optiques extrêmes, état opaque et transparent. Plusieurs définitions de contrastes sont utilisées dans la littérature, nous adopterons le rapport  $T_{on} / T_{off}$  où  $T_{on}$  et  $T_{off}$  sont les pourcentages de lumière transmise respectivement à l'état ON et OFF. Ce contraste doit être maximal afin d'assurer une bonne qualité visuelle de l'écran.

Le temps de réponse englobe le temps de montée,  $t_{on}$  qui est le temps mis par le cristal liquide pour s'orienter lorsqu'il est soumis au champ, et le temps de descente ou temps de relaxation,  $t_{off}$ , le temps mis par le cristal liquide pour reprendre sa forme initial lorsqu'on supprime le champ électrique.

Les caractéristiques électrooptiques dépendent de la méthode de préparation ainsi que de la taille des gouttelettes et de leur densité. En effet, le processus de la PIPS ne donne pas une séparation complète des cristaux liquides dans la matrice polymère. Une quantité de cristaux liquides reste dissoute dans le polymère de la matrice et agit comme plastifiant, abaissant ainsi la  $T_g$  de la matrice. L'indice de réfraction de la matrice peut donc changer et par conséquent perturber l'indice de réfraction regardé.

L'EB par contre offre plusieurs avantages :

- un contrôle précis des conditions de cuissons
- haute conversion possible des monomères
- initiation de la polymérisation à la température désirée
- taux de cuisson rapide sans activation thermique
- en comparaison avec l'UV, l'EB ne nécessite pas de photoamorceur qui peut être néfaste aux performances du film PDLC et à sa durée de vie.

### **Applications**

La plupart des applications des PDLC est basée sur leur réponse électrooptique [184, 186, 187, 188]. Les applications les plus recherchées sont la visualisation et les vitrages à opacité contrôlée. Il existe d'autres applications potentielles tels que les fibres optiques, les capteurs, l'holographie et le stockage optique.

L'aspect thermodynamique de séparation de phase (*PIPS*, *TIPS* et *SIPS*) des PDLC à l'état stagnant a fait l'objet de plusieurs travaux tant du point de vue expérimental que fondamental. Les techniques tel que la DSC, la microscopie, les rayons X, la SANS...etc. ont été d'un apport appréciable pour la compréhension et l'établissement des diagrammes de phases. Des approches théoriques tel que Mayer Saupe [189] ont donné des résultats en bonne agrément avec l'expérimentation. Malheureusement les travaux avec une perturbation tel un champ de cisaillement sont très rares.

La technique électrooptique a été souvent utilisée pour caractériser la tension de commande, le contraste de l'image et les temps de réponse. Beaucoup de travaux ont été fait dans ce sens [ 185, 190, 191]. Les études sur la relaxation de la transmission optique après la suppression du champ électrique sont d'une grande importance et restent un chantier ouvert tant sur le plan expérimental que fondamental.

D'autre part, on sait que les systèmes nématiques sont souvent soumis à des champs extérieurs en plus du champ contrôlé. On peut citer par exemple, le cisaillement et la pression lors de la manipulation des échantillons, la détermination des viscosités, la dilatation (champ de pression) des vitres commutables ou champ magnétique etc. La compréhension des phénomènes physiques passe impérativement par une bonne étude fondamentale et expérimentale des PDLC sous les effets couplés de champs. Les études sur la relaxation en champs couplés comme le champ d'écoulement et électrique ou magnétique restent aussi un domaine inexploré.

A cet égard nous donnons ici, en un premier lieu, une étude fondamentale sur l'hydrodynamiques des champs couplés, de cisaillement et électrique dans le cas des cristaux liquides nématiques. En un deuxième temps nous proposons une application

expérimentale sur la relaxation des PDLC et nous terminerons cette thématique par quelques perspectives.

## 8. 2 HYDRODYNAMIQUE DES LIQUIDES CRISTAUX NEMATIQUES

Dans les cristaux liquides, l'écoulement dépend des angles que fait le directeur nématique avec la direction de l'écoulement et du taux de cisaillement. Les mouvements translationnels sont alors couplés aux mouvements rotationnels des molécules et par conséquent l'écoulement perturbe l'alignement et force le directeur à tourner. Expérimentalement l'alignement peut être contrôlé et mesuré à l'aide d'un fort champ magnétique. C'est pour cette raison que les équipements conventionnels de mesure de la viscosité comme les capillaires, les cylindres coaxiaux etc. sont quelques fois contestés .

La théorie de l'hydrodynamique des cristaux liquides a été développée par Leslie [192], Ericksen [193] et Parodi [194]. Leur approche tient compte du gradient de la vitesse ainsi que de l'orientation et la rotation du directeur nématique. Le tenseur des contraintes est donné par :

$$\begin{aligned}\sigma_{\alpha\beta} = & \alpha_1 n_\gamma n_\delta A_{\gamma\delta} n_\alpha n_\beta \\ & + \alpha_2 n_\alpha n_\beta + \alpha_3 n_\beta n_\alpha \\ & + \alpha_4 A_{\alpha\beta} \\ & + \alpha_5 n_\gamma A_{\gamma\beta} + \alpha_6 n_\beta n_\gamma A_{\gamma\alpha}\end{aligned}\quad (8. 2)$$

où

$$A_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta} \right) \quad (8. 3)$$

Il faut noter que tous les termes à droite de l'équation 8. 2 contiennent le vecteur direction d'orientation  $n$ , sauf le troisième,  $\alpha_4 A_{\alpha\beta}$ , qui représente un état isotopique du fluide

$$\sigma_{\alpha\beta} = \alpha_4 A_{\alpha\beta} = \eta \left( \frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta} \right) \quad (8.4)$$

d'où

$$\alpha_4 = 2\eta \quad (8.5)$$

Cependant, dans ce formalisme, il y a 6 coefficients appelés coefficients de Leslie  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5, \alpha_6$  qui ont la dimension de la viscosité. Parodi [193] a montré que :

$$\alpha_2 + \alpha_3 = \alpha_6 - \alpha_5 \quad (8.6)$$

### 8. 2. 1 Ecoulement avec le directeur d'orientation fixé

Soit un cristal liquide nématique, confiné entre deux plaques parallèles dans le plan  $y$ - $z$  et soumis à un écoulement de cisaillement simple. L'orientation du directeur  $n$  peut être fixée par un champ de forces extérieures comme par exemple un fort champ magnétique. La vitesse est disposée le long de l'axe  $z$  et le gradient de la vitesse, le long de l'axe  $x$  comme le montre la figure 8. 3. En terme d'orientation du directeur, quatre cas limites peuvent se produire, et à chacun d'eux correspond un coefficient de viscosité (voir figure 8. 4) :

- 1-)  $\eta_1$  :  $n$  est parallèle au gradient de vitesse :  $\theta = 90^\circ, \varphi = 0^\circ$ ,
- 2-)  $\eta_2$  :  $n$  est parallèle à la direction de l'écoulement :  $\theta = 0^\circ, \varphi = 0^\circ$ ,
- 3-)  $\eta_3$  :  $n$  est normal au plan de cisaillement :  $\theta = 90^\circ, \varphi = 90^\circ$ ,
- 4-)  $\eta_{12}$  :  $n$  est dans le plan de cisaillement  $x$ - $z$ , faisant  $45^\circ$  avec la direction de l'écoulement  $z$  et  $45^\circ$  avec le gradient de vitesse  $x$ .

Les trois coefficients  $\eta_1, \eta_2$  et  $\eta_3$  sont souvent appelés coefficients de Miesowicz [195] et sont liés aux coefficients de Leslie par :

$$\begin{aligned}\eta_1 &= \frac{1}{2}(\alpha_4 + \alpha_5 - \alpha_2) \\ \eta_2 &= \frac{1}{2}(\alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_6) \\ \eta_3 &= \frac{1}{2}\alpha_4 \\ \eta_{12} &= \frac{1}{2}\alpha_1\end{aligned}\tag{8.7}$$

La viscosité mesurée pour un directeur fixé à des angles arbitraires  $\theta$  et  $\varphi$  est donnée par :

$$\eta = (\eta_1 + \eta_{12} \cos^2 \theta) \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + \eta_2 \cos^2 \theta + \eta_3 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi\tag{8.8}$$

et dans le plan de cisaillement elle devient :

$$\eta = \eta_1 + \eta_{12} \cos^2 \theta + \eta_2\tag{8.9}$$

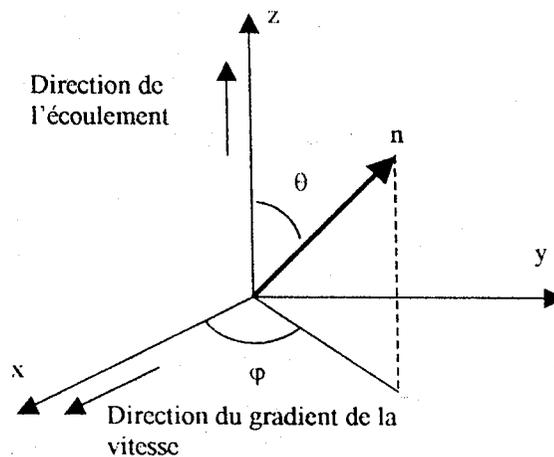


Figure. 8. 3. Directeur nématique dans un champ d'écoulement.

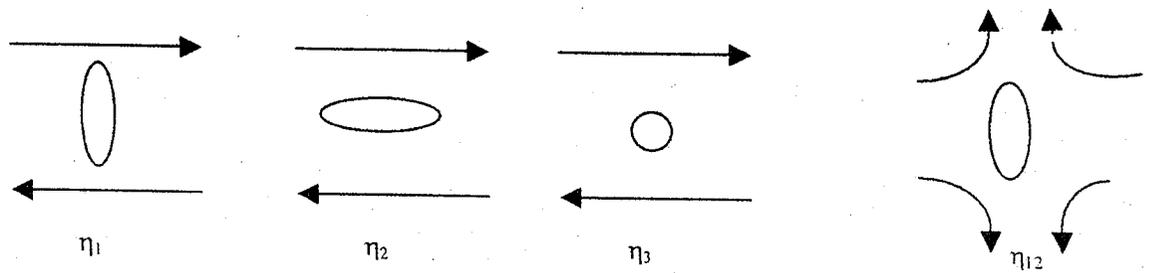


Figure. 8. 4. les coefficients de viscosité d'un liquide cristal nématique.

### 8. 2. 2 Réorientation du directeur nématique avec l'écoulement

Si le directeur  $n$  n'est pas fixé comme dans le cas précédant, il se réoriente souvent suivant l'écoulement. Pour un élément fluide, l'équation de mouvement du directeur se met sous la forme :

$$I \frac{\partial \Omega}{\partial t} = \Gamma_{el} + \Gamma_{vis} \quad (8. 10)$$

où

$I$  est le moment d'inertie par unité de volume,

$\Omega = n \times \frac{dn}{dt}$ , la vitesse angulaire du directeur,

$\Gamma_{el}$ , le moment élastique, par unité de volume, du directeur,

$\Gamma_{vis} = \gamma_1 n \times N + \gamma_2 n \times An$ , le moment du directeur du aux frottements (viscosité), le premier terme représente l'effet rotationnel pur ( sans le couplage avec l'écoulement du fluide), le second, tient compte du couplage avec le mouvement du fluide.

$N = \frac{dn}{dt} - \omega \times n$ , le taux de la variation du directeur par rapport à la rotation en bloc du liquide avec une vitesse angulaire  $\omega$ .

Les coefficients  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  sont trouvés par de Gennes [178] égaux à :

$$\gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2, \quad \gamma_2 = \alpha_2 + \alpha_3 = \alpha_6 - \alpha_5 \quad (8. 11)$$

Pour de faibles fréquences, le terme inertiel dans l'équation (8. 10) devient très faible devant  $\Gamma_{el}$  et  $\Gamma_{vis}$  et peut être négligé.

Considérant la configuration où le directeur  $n$  n'est pas fixé et se trouve dans le plan de cisaillement  $x$ - $z$ , soit :

$$\begin{aligned} v &= [0, 0, u(x)] \\ n &= [\sin \theta, 0, \cos \theta] \\ A_{xz} &= \frac{1}{2} \frac{du}{dx} \\ N_z &= \omega_y n_x = -A_{xz} n_x \\ N_x &= -\omega_y n_z = A_{xz} n_z \end{aligned} \quad (8. 12)$$

Le moment visqueux le long de l'axe  $y$  est donné par :

$$\Gamma_{vis} = -\frac{1}{2} \frac{du}{dx} [\gamma_1 + \gamma_2 (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta)] \quad (8. 13)$$

A l'état stationnaire, le moment disparaît, et une orientation stable du directeur  $n$  est induite par l'écoulement avec un angle  $\theta_0$ , appelé angle d'alignement de l'écoulement, donné par :

$$\text{tg} 2\theta_0 = -\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad (8. 14)$$

Cet angle est indépendant du taux de cisaillement et existe seulement si  $\left| \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right| < 1$

Dans les écoulements nématiques, les conditions aux limites aux parois ne sont pas convenablement contrôlées. Dans des expérimentations de cisaillement simple entre deux plaques parallèles, Fisher et Wahl [196] ont observé des distorsions induites par l'écoulement, dépendantes de l'angle  $\theta_0$ .

### 8. 3 RELAXATION DE LA TRANSMISSION OPTIQUE

Sous les conditions normales, comme il a été cité plus haut, les films PDLC sont opaques (sans champ électrique) et transparents quand ils sont soumis à un champ électrique. Le contraste  $T_{ON} / T_{OFF}$  doit être aussi grand que possible mais la commutation *on-off* doit être instantanée du moins pour la sensibilité à l'œil nue. C'est l'une des raisons qui a donné une grande importance à l'étude du temps de relaxation de la transmission optique des films PDLC.

#### *Matériaux et élaboration*

L'élaboration des échantillons et l'expérimentation électrooptique ont été faites au laboratoire de chimie macromoléculaire de Lille. Les cristaux -liquides nématiques E7 utilisés dans ce travail sont formés de quatre dérivées de cyanoparaphényle (MerckLtd, Poole, GB) et ont une température de transition nématique -isotrope égale à 61°C. Le monomère est un Tripropyleneglycoldiacrylate (TPGDA) (UCB, Belgium). Le mélange matériau composite PDLC est composé de 30% de monomère TPGDA et 70% de cristale- liquide E7.

Le générateur d'électrons utilisé dans la préparation des échantillons de PDLC par la méthode PIPS est un Electrocurtain Model CB (Energy Science Inc.) avec un voltage de 175 KV. Les supports de l'échantillon sont placés sur des rails qui passent dans l'atmosphère inerte de l'accélérateur d'électrons. L'échantillon est par la suite exposé à une dose de radiation exprimée en KGy avec  $\text{KGy}=1\text{J/g}$  pour une vitesse constante du convoyeur. Par exemple, la dose de 60 KGy est atteinte pour un courant de 4 mA et une vitesse du convoyeur de 0.22 m/s. Dans notre expérimentation, le courant est changé de 4 à 7 mA avec un pas de 1mA.

Dans la méthode de préparation PIPS sous UV, une source de lumière UV est utilisée dans un dispositif Minicure Model MCA-300 (Primac UV technology) équipé, avec milieu pressurisé, d'une lampe UV de 80 W / cm.

### **Mesures électrooptiques**

Les mesures électrooptiques sont faites à la température ambiante en utilisant la lumière non polarisée émise d'un laser HeNe ( $\lambda=632.8nm$ ). Les mesures de transmission optiques sont faites en fonction du temps, après la coupure soudaine d'un champ électrique suffisamment appliqué pour avoir le plateau de saturation.

Cette procédure est répétée sur des échantillons de différents épaisseurs préparés, soit par EB soit par UV. La fréquence est maintenue égale à 145 Hz tandis que l'amplitude varie de telle manière à avoir un maximum de transmission optique pour chaque épaisseur.

Les données sont prises à une température de 20°C pour différentes épaisseurs et différentes doses EB.

### **Résultats et discussions**

Lorsqu'on coupe spontanément le champ électrique, la transmission optique relaxe dans le temps. Plusieurs travaux sur le polyvinylacrylate / E7, élaborés par EB, ont montré qu'il existe deux processus lors de la relaxation des PDLC [184, 186, 187], une décroissance rapide suivie d'un processus lent. Les résultats expérimentaux sur le TPGDA / E7 [190, 191] montrent bien ces deux processus. La figure 8. 5 montre que la relaxation dépend fortement de la dose EB. Pour les doses importantes, 5 et 7 mA, la vitesse de la relaxation est modérée et le mode rapide domine. Par contre pour les doses faibles, 4 et 5 mA, la vitesse de relaxation croit remarquablement et le mode lent devient important.

On remarque aussi que la relaxation de la transmission optique est sensible à l'épaisseur, pour les courts temps, l'effet de l'épaisseur n'est pas évident mais pour des temps plus longs, la décroissance est rapide pour les plus grandes épaisseurs comme le montre la figure 8. 6.

### Transmission normalisée T/T<sub>ON</sub>

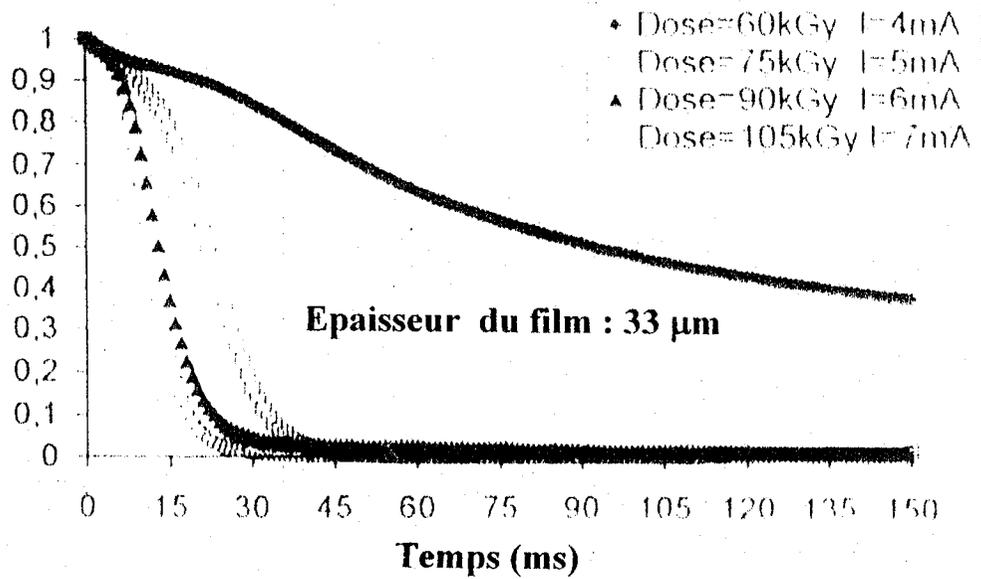


Figure. 8. 5. Transmission optique  $T/T_{ON}$  en fonction du temps à différentes doses, pour le matériau composite PDLC (30% Wt de TPGDA et 70% de E7), élaboré par EB et après un arrêt brusque du champ électrique.

### Transmission normalisée T/T<sub>ON</sub>

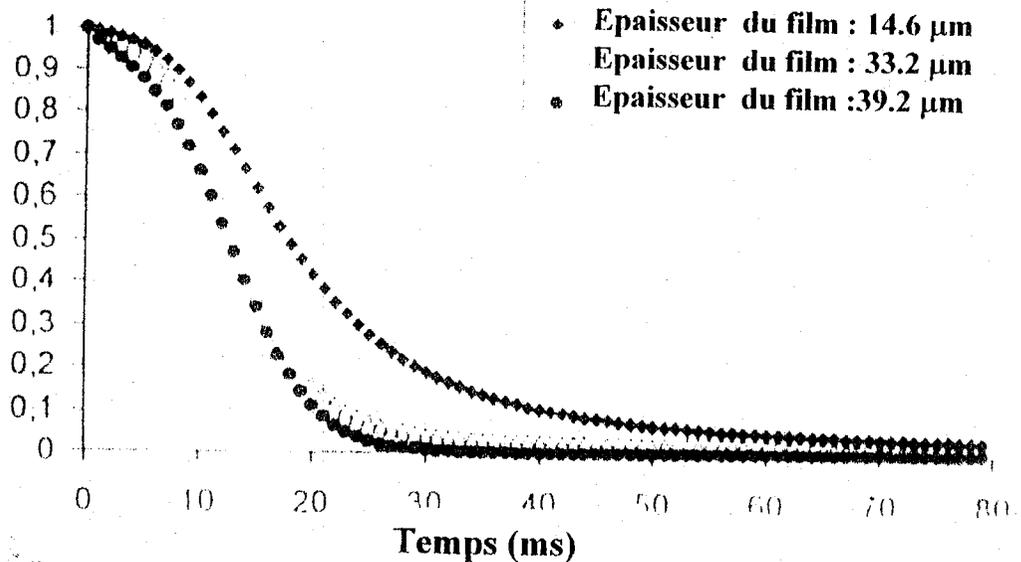


Figure. 8. 6. Transmission optique  $T/T_{ON}$  en fonction du temps à différentes épaisseurs, pour le matériau composite PDLC (30% Wt de TPGDA et 70% de E7), élaboré par EB et après un arrêt brusque du champ électrique.

Dans une autre étape le temps de la relaxation de la transmission optique est étudié en fonction de la méthode de préparation. Une première approche nous a permis de comparer cette relaxation d'après la méthode EB déjà analysée avec la méthode de séparation de phase par UV ce que montre la courbe 8. 7. Pour la même épaisseur et pour les conditions donnant une transmission maximale, la méthode EB montre une descente, de loin, la plus rapide ce qui est en bonne agrément avec les travaux de Gyselinck et al.[198] et Gyselinck [199]. Si le processus de la relaxation est de deux modes dans le cas EB, pour l'UV, la décroissance se met sous une simple exponentielle. Cette comparaison indique que l'option EB donne des gouttelettes avec des tailles uniformes caractérisées par des taux de relaxation rapides. On peut affirmer aussi que la séparation de phase des PDLC obtenue par la méthode EB est la plus adéquate pour les applications en électrooptiques.

Pour évaluer les performances des films PDLC en terme de réponse électrooptique, une étude [200] comparative plus détaillée entre la méthode de séparation de phase par EB et UV a été entreprise pour le même composite TPGDA / E7. La courbe donnée sur la figure 8. 8 représente deux courbes électrooptiques de films de même épaisseur, la première correspond à la méthode UV, la deuxième à EB. Ces résultats confirment les conclusions faites sur les films élaborés par l'EB, ayant les meilleurs réponses électrooptiques par rapport aux films fabriqués par UV. Elles montrent aussi les mêmes conclusions que les travaux précédents [197, 198, 201].

Transmission normalisée T/T<sub>ON</sub>

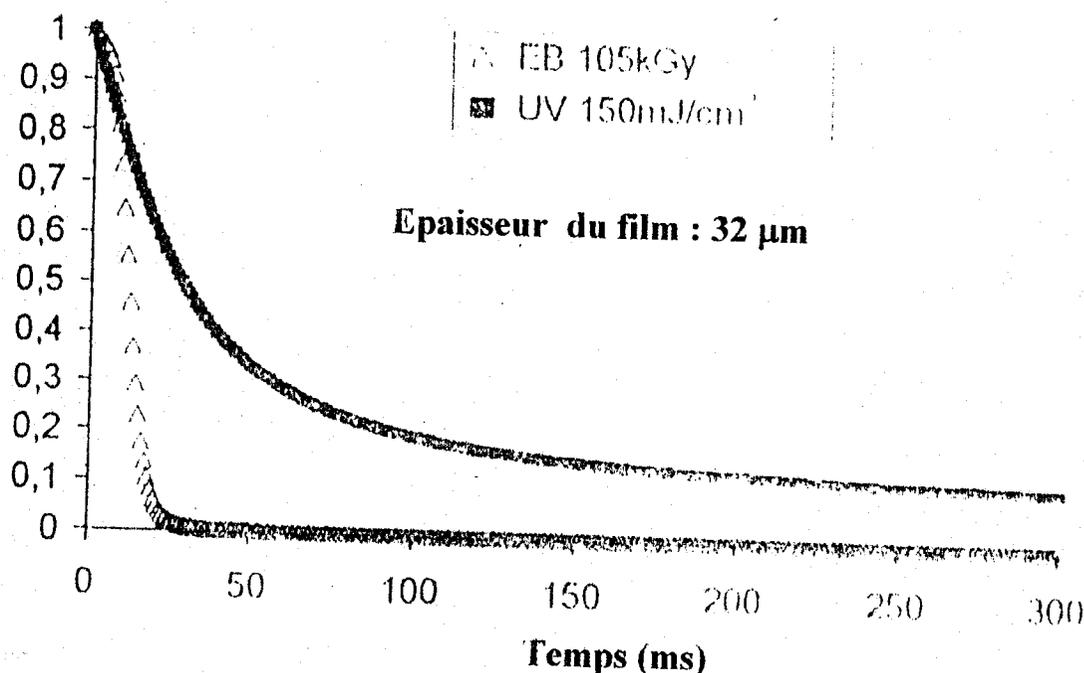


Figure. 8. 7. Transmission optique T/T<sub>ON</sub> en fonction du temps pour le matériau composite PDLC (30% Wt de TPGDA et 70% de E7) après un arrêt brusque du champ électrique. Comparaison entre les méthodes EB et UV.

Transmission %

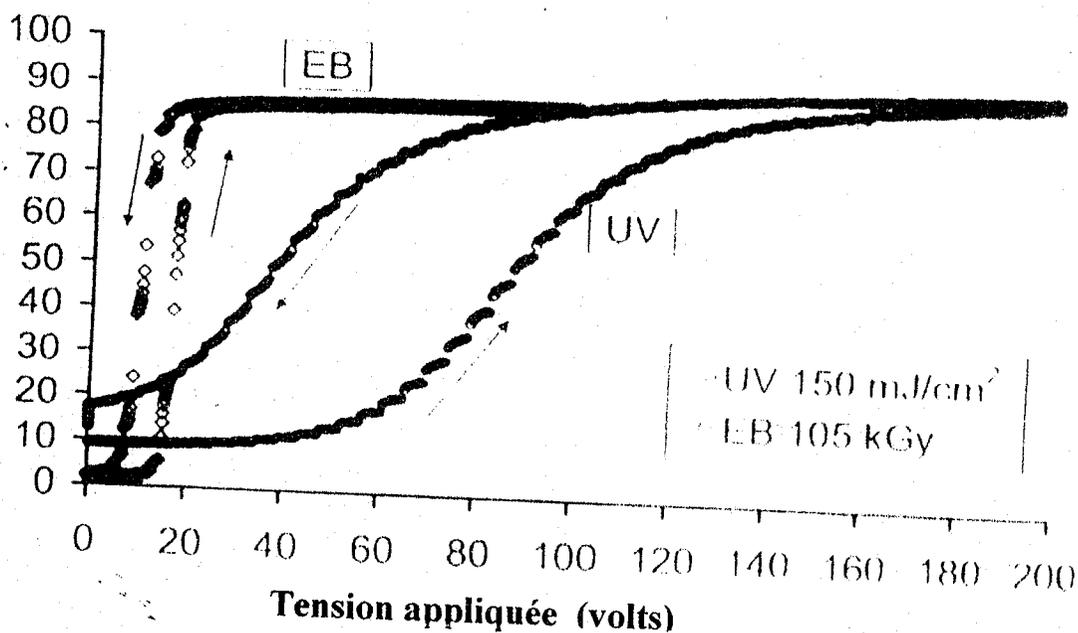


Figure. 8. 8. Transmission en fonction de la tension appliquée pour le matériau composite PDLC (30% Wt de TPGDA et 70% de E7). Comparaison des méthodes EB et UV pour une même épaisseur égale à 17 μm..

## **8. 4 CONCLUSION ET PERSPECTIVES**

Si le diagramme de phases des matériaux composites de type PDLC est convenablement étudié et beaucoup de travaux, confortés par des études fondamentales, ont été présentés sous divers aspects, microscopies, diffusion de lumière, SANS, etc., , la séparation de phase sous l'effet d'une perturbation mécanique de type cisaillement ou de pression n'a fait l'objet que de très rares approches.

L'approche hydrodynamique, qui vient d'être discutée, concerne uniquement les cristaux liquides. Pour les PDLC il va falloir adopter cette théorie au mélange polymère - cristaux liquides, ce qui n'est pas simple à notre humble avis. Dans ce cas on doit tenir compte des interactions mécaniques entre la matrice et les gouttelettes en plus des couches limites et des phénomènes transitoires.

L'étude électrooptique n'a été jusqu'à présent faite que pour la température ambiante, il serait donc intéressant d'étendre ce travail à une gamme appropriée de températures et voir de la même manière comment relaxe le système en fonction de la température. Dans le même contexte une étude de champs couplés (de cisaillement et électrique par exemple) serait d'un bon apport du point de vue fondamental et pratique.

## **CONCLUSION GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet d'un champ extérieur sur les mélanges de polymères et les matériaux composites à base de polymères de type PDLC. Nous avons commencé par introduire les concepts de la viscoélasticité ainsi que la thermodynamique et la dynamique de séparation de phases dans les solutions et mélanges de polymères, une description rigoureuse leur a été consacrée. En particulier, les fonctions viscoélastiques caractéristiques ont été explicitées dans les trois modes fondamentaux de la relaxation, Rouse, Zimm et de la Reptation (Doi). Ensuite, l'effet de l'écoulement de cisaillement sur la miscibilité des mélanges de polymères a été investi sur deux systèmes, le PSAN / PMMA et le PS / PVME pour lesquels nous avons calculé le diagramme de phases en utilisant le modèle de l'énergie de Gibbs généralisée où l'énergie emmagasinée a été utilisée sous la forme classique de Marrucci ou celle de loi de puissance de Wolf.

L'utilisation de la loi classique montre que le diagramme PSAN / PMMA exhibe une LCST et que la courbe spinodale calculée se déplace vers le haut avec l'augmentation du taux de cisaillement indiquant ainsi une diminution de la miscibilité ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux. Le deuxième modèle sous la forme de loi de puissance ne donne pas de résultats fiables pour le système considéré.

Le mélange PS / PVME exhibe une LCST. Les calculs, avec la loi classique, ont montré le même comportement que le système précédent qui est encore en bon accord avec les expérimentations classiques où on ne s'intéresse que grossièrement à la miscibilité. Par contre, des expérimentations très raffinées, avec l'utilisation d'équipements spéciaux tel que la diffusion de la lumière sous petit angles SALS, la SANS, la fluorescence... etc. et des dispositifs de rhéologie bien appropriés, ont montré, que pour de faibles taux de cisaillement, une amélioration de la miscibilité est observé. Les calculs par la loi classique ne montrent pas ce phénomène, par contre, le modèle de loi de puissance indique bien cet inversion d'effets.

Il est intéressant dans cette analyse de voir l'influence de la masse moléculaire des constituants sur la miscibilité des mélanges de polymères sous l'effet d'un écoulement

simple. La compréhension des effets de la polydispersité sur la miscibilité pourrait aussi éclairer l'expérimentateur sur ce changement d'effets. La formation d'îles de miscibilité dans les régions hétérogènes, prédite par Wolf et Higgins, et que nous avons pu calculer dans le système PS / PVME avec le deuxième modèle, n'a pas été jusqu'à présent, observée.

En ce qui concerne le comportement mécanique des films plastiques, nous avons, dans un premier temps, étudié la rigidité, caractérisée par le module de Young, en fonction de la température dans un intervalle compris entre 23 et 80°C. La représentation des modules en fonction de la température montre bien un comportement semi cristallin pour les trois types de film. La pente de la courbe au niveau de la transition vitreuse est relativement moins raide par rapport à celle prédite par les polymères amorphes. Les films de type A présentent une plus grande fragilité autour de la température de service.

Nous avons, par la suite, comparé les valeurs utiles, comme la contrainte au seuil d'écoulement plastique et la déformation à la rupture des différents matériaux. Celles-ci montrent que les films de type A sont les moins résistants.

Les courbes contraintes déformations ont été déterminées dans un domaine de températures variant entre 23 et 80°C et de vitesses de la traverse allant de 1.25 à 25 mm/min. La diminution de la valeur de la contrainte au seuil, en fonction de la température et son augmentation avec la vitesse, montrent bien le comportement thermiquement activé de la déformation.

Il serait intéressant d'étudier le phénomène de la striction et de voir l'influence de la cristallinité sur le comportement plastique ainsi que sur les mécanismes de déformation.

Dans la deuxième partie, nous avons présenté le formalisme général de la dynamique de la séparation de phase des solutions et des mélanges de polymères. Il est clair qu'une bonne compréhension de la dynamique des fluctuations et des mécanismes de la diffusion nécessite une bonne formulation de l'équation de diffusion sous l'effet d'un écoulement, dans l'espace réel et dans l'espace réciproque. Ainsi la finesse de l'expérimentation et le choix du dispositif couplé, de diffusion de lumière et

de rhéologie, seront d'un apport supplémentaire pour la compréhension des mécanismes de la séparation de phase.

Nous avons présenté quelques modèles, du moins les plus en vue dans la littérature. Une analyse préliminaire des ces modèles montre leur difficulté à surmonter les non linéarités au delà du stade initial de la décomposition spinodale.

On se limitera ici à donner quelques idées pouvant servir de point de départ à des réflexions constructives afin d'améliorer les modèles CH, CHC et autres. La première des choses est de confirmer la théorie correspondante au même système avec d'autres caractéristiques en masse, polydispersité ...etc. et de la vérifier à d'autres mélanges. L'utilisation, dans l'équation de diffusion, de l'énergie libre sous la forme généralisée avec une élasticité des polymères de type Marrucci sous ses différentes formes permettra aussi de répondre éventuellement à des questions relatives à l'élasticités des matériaux. Aussi, il serait intéressant d'aller au delà du terme d'ordre quatre dans le développement dans le modèle CH et de voir le comportement de la dynamique des systèmes déjà examinée.

Dans la troisième partie, nous avons considéré le phénomène de relaxation des gouttelettes nématiques d'un film PDLC. Après avoir orienté les gouttelettes sous un champ électrique suffisamment intense on a étudié la dynamique de relaxation après la coupure soudaine du champ. Les directeurs nématiques relaxent ainsi vers leurs orientation d'équilibre sous une certaine dynamique dépendant des paramètres viscoélastiques du système PDLC. Il serait ainsi intéressant de trouver le lien entre les temps de relaxation caractéristiques, la viscosité et l'élasticité du matériau utilisé.

## **BIBLIOGRAPHIE**

**BIBLIOGRAPHIE**

- 1- J. P. Flory, Principles of Polymer Chemistry; Cornell University Press: Ithaca, NY, 1969, 191-212.
- 2- B. E Eichinger, P. J. Flory, Trans. Faraday Soc. 64, 1968, 2035.
- 3- Isaac C. Sanchez and Robert H. Lacombe The journal of physical chemistry, vol. 80, No. 21, 1976, 2352.
- 4- Caiboa Qian, Stephen J. Mumbey, and B. E. Eichinger, Macromolecules, 24, 1991, 1655-1661.
- 5- J. W. Cahn and J. E. Hilliard, J. Chem. Phys., 28, 1958, 258.
- 6- P. G. De Gennes, J. Chem. Phys., 72, 1980, 4756.
- 7- P. Pincus, J. Chem. Phys., 75, 1981, 1996.
- 8- K. Binder, J. Chem. Phys., 79, 1983, 6387.
- 9- K. Binder, J. Chem. Phys., 24, 1991, 578.
- 10- N. Pistor and K. Binder, Colloid. Polym. Sci., 266, 1989, 132.
- 11- J. Lai and C. Fuller, J. Polym. Sci., 32, 1994, 2461.
- 12- E. Helfand and G. H. Fredrickson, Phys. Rev. Lett., 62, 1989, 2468.
- 13- E. C. Bingham, Fluidity and Plasticity, Mc Graw Hill, 1922.
- 14- W. H. Herschel, and R. Bulkley, Kolloid Z., 39, 291, 1926 ; W. H. Herschel, and R. Bulkley, Proc. ASTM, Part II, 26, 1926, 621.
- 15- W. Ostwald, Kolloid Z., 36, 99, 1925; , A. de Waele, Oil and Color Chem. Assoc. J., 6, 1923, 33.
- 16- W. Philippoff, Viskosität der Kolloid, Steinkopff, Leipzig, 1942.
- 17- M. M. Cross, Polymer systems. Deformation and flow, Mc Millan, 1968.
- 18- M. C. Williams , A. I. Ch. E. J., 12, 1964, 1064.
- 19- P. J. Carreau, Ph. D. Thesis, Univ. of Wisconsin, Madison, 1968.
- 20- J. F. Kincaid, H. Eyring, and , A. E. Stearn., Chem. Revs. 28, 1941, 301; F.H. Ree, T. Ree, and H. Eyring, Nature, 154, 1944, 427.
- 21- J. L. Le Blanc, Rhéologie expérimentale des Polymères à l'état fondu, CEBEDOC, Liège, 1974.

- 22-Sisko Sisko- Skelland , A. H. P., and A. R. H., *AICh J.* 75, 1963, 9
- 23-J. R. Van Wazer, *Viscosity and Flow measurement*, John Wiley and Sons, New York, 1963.
- 24-N., Casson, *Rheology of dispers systems*, Pergamon, 1959.
- 25-J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, Ed Wiley and sons 1980.
- 26-A. V. Tobolsky and J. R. McLoughlin, *J. Polym. Sci.*, 8, 1952, 543.
- 27-M. L. Williams; , R. F. Landel; J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 1955, 370.1.
- 28-D. W. Vlachopoulos, *Polym. Eng. Sci.*, 11, 1971, 1.
- 29-M. L. Huggins , *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 1942, 2716.
- 30-E. O. Kraemer, *Ind. Eng. Chem.*, 30, 1938, 1200.
- 31-S. H. Maron and R. B. Reznik, *J. Polym. Sci.*, 7, 1969, 309.
- 32-D. J. Streeter and F.F. Boyer, *Ind. Eng. Chem.*, 43, 1951, 1790.
- 33-A. K. Doolittle and D. B. Doolittle, *J. Appl. Phys.*, 31, 1959, 1164.
- 34-D. W. Van Krevelin *Properties of Polymers*, Elsevier Sciences, Amsterdam, 1990.
- 35-I. J. Duvani and I. Klein : *Analysis of Polymer Melt Flow in the Capillary Including Pressure Effects*, *SPE Journal*, 1967, 41-45.
- 36-E. B. Bagley, *End Correction in the Capillary Flow of Polyethylene*, *J. Appl. Phys.* 28, 1957, 624-627.
- 37-H. M. Laun: *Polymer Melt Rheology with a Slit Die*, *Rheol. Acta* 22 , 1983, 171-185.
- 38-L. Utracki: *Pressure Dependency of Newtonian Viscosity*, *Polym. Eng. Sci.*, 23, 1983, 446-451.
- 39-L. Utracki: *A Method of Computation of the Pressure Effect on Melt Viscosity*, *Polym. Eng. Sci.*, 25, 1985, 655-668.
- 40-W. W. Graessley, *Adv polym Sci*, 16 , 1974, 1.
- 41-P. E. Rouse, *J. Chem. Phys.* 12, 1953, 1272.
- 42-G. C. Berry, T. G. Fox, *Adv. Polymers Sci.* 5, 1968, 261 -357 .
- 43-F. Bueche, *J. Chem. Phys.* 25, 1956, 599-600.

- 44-S. Hayashi, Proceedings of the Fifth International Congress of Rheology, Vol. 4, 1969, 179-190. Baltimore: University Park Press.
- 45-W.W. Graessley, J. Chem. Phys. 54, 1971, 5143-5157.
- 46-S. Onogy, T. Masuda, Kitagawa, K., Macromolecules, 3, 1970, 109-116.
- 47-T. Affrey and P. Doty, J. Appl. Phys, 16, 1945, 700.
- 48-J. D. Ferry et M. L. Williams, J. Colloid. Sci., 7, 1952, 347.
- 49-F. Schwarzl and A. J. Straverman, Appl. Sci. Res., A4, 1953, 127.
- 50-N. W. Tschoegl, Rheol. Acta., 10, 1971, 582; 12, 1973, 82.
- 51-M. Baumgaerted, A. Schausberger, and H. Winter, Rheol. Acta, 29, 1990, 400.
- 52-A. S. Lodge, Rheol. Acta., 1, 1958, 158.
- 53-B. D. Coleman and W. Noll, Rev. Mod. Phys., 33, , 1961, 239.
- 54-K. Weissenberg, A Continium Theory of Rheological Phenomena, Nature, 159, 1947, 310.
- 55-F. Bueche, J. Chem. Phys. 22, 1954, 1570-1576.
- 56-Y. H. Pao, Chem. Phys. 25, 1956, 1294-1295.
- 57-A. Peterlin, J. Elastoplastics 4, 1972, 112-130.
- 58-W. P. Cox and E. H. Mers, J. Polym. Sci., 28, 1958, 619.
- 59-F. Bueche, J. Chem. Phys, 22, 1954, 1570.
- 60-W.W. Graessley, J. Chem. Phys. 47, 1967, 1942-1953.
- 61-V. Semjonow, Adv. Polym. Sci., 5, 1968, 387.
- 62-T. Ree, H. Eyring, J. Appl. Phys.26, 1955, 793-800.
- 63-B. D. Coleman and H. Markovitz, J. Appl. Phys.35, 1964, 1-9.
- 64-Y.Einaga, K. Osaki, , M. Kurata., S. Kimura, and M.Tamura, Polymer. J. 2, 1971, 550; M. Fukuda, K. Osaki and M. Kurata, J. Polymer. Sci. Phys. 12, 197, 5 1563.
- 65-M. Doi and S. Edwards, The theory of polymer Dynamics, Clarendon Press. Oxford, 1986.
- 66-, A. S. Lodge and J. Meissner, Rheol. Acta, 11, 1972, 351; A. S. Lodge. ibid. 14, 1975, 664.
- 67- J. P. Montford, G. Marin, J. Armand, P. Monge, Rheol Acta, 19, 1978 , 277.
- 68-J. P. Montford, G. Marin, J. Armand, P. Monge, Rheol Acta, 18, 1979, 623.

- 69- H. Schuch, *Rheol Acta*, 27, 1988, 384.
- 70- J.F. Carley, *Polym. Sci.*, 2.5 1985, 1017.
- 71- C. Tsenoglou, *J. Polym. Sci., Part B*, 26, 1988, 2329-233. Fluid phase
- 72- J. E. Hearts, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, 1062; 40, 1964, 1506.
- 73- J. E. Hearts et Y. Tagami, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, 4149.
- 74- J. G. Kirwood and J. Riesemann, *J. Chem. Phys.* 16, 1948, 565.
- 75- P. E. Rouse, *J. Chem. Phys.* 21, 1953, 1272.
- 76- B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.* 24, 1956, 269.
- 77- R. B. Bird, O. Hassager and C. F. Curtis *Dynamics of Polymeric Liquids*, Volume II, Wiley, New York, 1977.
- 78- K. Osaki, *Adv. Polym. Sci.*, 12, , 1973, 1.
- 79- H. Yamakawa, *Modern Theory of Polymer Solutions*, Herper and Row, New York, 1971.
- 80- G. C. Berry and E. F. Casassa, *Macromol. Rev.*, 4, 1970, 1.
- 81- C. W. Oseen, *Trans. Faraday Soc.* 29, 1933, 883; Zoucher, H., *Trans. Faraday Soc.*, 29, 1933, 945.
- 82- O. B. Ptitsyn and Yu. E. Eisner, *Zh. Fiz. Khim.*, 32, 1958, 2464.
- 83- O. B. Ptitsyn and Yu. E. Eisner, *Zh. Tekh. Fiz.*, 29, 1959, 1117.
- 84- N. W. Tschoegl, *J. Phys. Chem.*, 40, 1964, 473.
- 85- P. J. Flory and T. G. Fox, *J. Phys. Chem.*, 5, 1950, 745.
- 86- P. J. Flory and T. G. Fox, *J. Phys. Chem.*, 73, 1951, 1904.
- 87- C. W. Pyun, M. Fixman: Intrinsic viscosity of polymer chains. *J. Chem. Phys.* 42, 1965, 3838-3844.
- 88- M. S. Green, and A. V. Tobolsky, *J. Chem. Phys.*, 14, 1946, 80.
- 89- J. P. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press: Ithaca, NY, 1969, 191-212.
- 90- A. F. M. Barton, *Handbook of Solubility Parameters and other Cohesion Parameters*; CRC Press: Boca Raton, FL, 1983.
- 91- R. Koningsveld, L. A. Kleintjens, A. R. Schultz, *J. Polym. Sci., A-2* . 8, 1970, 1262.
- 92- H. Tompa, *Polymer solutions*, Butterworld, London, 1956.

- 93-J. N. Clark, , M. L. Fernandez, P. E. Tomlin And H. S. Higgins, *Macromolecules*, 26, 1993, 5897.
- 94-G. Ver Strate and W. Philipoff, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 12, 1974, 267-275.
- 95-B. A. Wolf, *Macromolecules*, 17, 1984, 615-618.
- 96-H.W. Kammer, , C. Krummerloewe, , J. Kessler, , J. P. Melior. *Polymer*. 32, 1991,1488.
- 97-G. Marrucci, *Trans. Soc. Rheo.*, 16, 1972, 321-330.
- 98-B. A. Wolf, *Makromo. Chem. Rapid Commun*, 8 , 1987, 461.
- 99- G. I. Taylor *Proc Roy Soc London Ser A* , 138, 1932, 41.
- 100- G. I. Taylor *Proc Roy Soc London Ser A* 146, 1934, 501.
- 101- A. Silberberg, W. Kuhn, *Nature* 170 , 1952, 450.
- 102- B. A. Wolf , *Makromol Chem Rapid Commun* 1, 1980, 231.
- 103- F.B.Cheikh Larabi, M.F. Malone, H.H.Winter, J.L.Halart, M.H.Leviet and L.Monnerie, *Macromolecules*. 21, 1988, 3534.
- 104- K. A. Mazich, , S. H. Carr, *J. Appl. Phys*, 51, 1983, 5511.
- 105- L. P. Rector, K. A. Mazich, S. H. Carr , *J. Macromol. Sci.*, 27, 1988, 421.
- 106- R. Wu, M.T. Shaw and R.A. Weiss, *J.Roheol.* 36, 1992,160.
- 107- J. Lyngaae-Jorgenson and K. Sondergaard,. *Polym. Eng.Sci.* 27, 1987, 351.
- 108- I. Hindawi, J. S. Higgins, A. F. Galanbos, R. A. Weiss, *Macromolecules* 23, 1990, 670.
- 109- T. Hashimoto, , T. Takebe, , S. Suehiro, *J. Chem. Phys.* 88, 1988, 5874.
- 110- D. Beysens, M. Gdamamassi, L. Boyer, *Phys. Rev. Lett.* 43, 1979, 1253.
- 111- S. Mani, M. F. Malone and H. H. Winter, *Macromolecules* 24, 1991, 5451.
- 112- C. Rangel-Nafaile,A. B. Metzner and, K. F. Wissbrun, *Macromolecules*, 17, 1984, 1187-1195.
- 113- H. Krämer-Lucas, , H. Schenck, B. A. Wolf, 169, 1988, 1613.
- 114- M. Tirell, *Fluid Phase Equilibria*. Elsevier, Amsterdam, p367.
- 115- A. S. Lodge, *Polymer*, 2, 1961, 195.
- 116- A. B. Wolf, *Makomol. Chem. Rapid Commun.*, 1, 1980, 231.

- 117- S. Mani, M. F. Malone and H. H. Winter, *Macromolecules* 25, 1992, 5671.
- 118- H. Gerard, , H. S. Higgins, N. Clarke, *Macromolecules*, 32, 1999, 5411-5422.
- 119- J. D. Katsaros, M. F. Malone and H. H. Winter, *Polym. Eng. Sci.* 29, 1989, 1434 .
- 120- I. Hindawi, J. S. Higgins, R. A. Weiss, *Polymer* 33, 1990, 12.
- 121- S. Mani, , M. F. Malone and H. H. Winter, *Macromolecules* 25, 1992, 5671.
- 122- J. S. Soontaranum, , T. D. Higgins, J. Papathanasiou, *Non-Newtonian Fluid Mech.* 67, 1996, 191.
- 123- R. Horst and B. A. Wolf, *Macromolecules.* 26, 1993, 5676.
- 124- A. Berrayah, , U. Maschke, , M. Benmouna, *Sciences & technologie* 14, 2000, 91-95.
- 125- M. Matthias Schnel, B A. Wolf, *J. Polym. Sci*, 37, 1999, 2221.
- 126- P. F. Stader, L. L. Feitas, , V. Kreiger, , S. Klotz, *Polymer*, 29, 1988, 1643.
- 127- M. J. Richardson, , N. G. Savil, *Polymer* 18, 1997, 3. Stader
- 128- M. Kapnistos, A. Hinrischs, D. Vlassopoulos, S. H. Anastasiadis, A. Stammer and B. A. Wolf, *Macromolecules* 29, 1996, 7155-7163.
- 129- A. Onuki, K. Yamazaki and K. Kawasaki, *Ann. Phys. (NY)* 131, 1981, 217
- 130- Standard test method for tensile proprieties of thin plastic sheeting. American Society of Testing and Materials, ASTM internatinal, USA.
- 131- ISO 527-3. Plastics – Détermination of tensile properties, Part 3: test conditionfor films and sheets. Internatinal Organization for Standardization.
- 132- H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, 4, 1936, 283.
- 133- E. W. Hard, *Theory of tensile test*, *Acta.Met.*, 15, 1967, 351.
- 134- J. C. Garnaud, *L'état de l'art de la plasticulture*. Proceedings of the 13th International Congress of C.I.P.A., Italy, March 1994, 8-11.
- 135- A. Davis, & D. Sims, *Weathering of Polymers*. Applied Sciences Publishers. London, 1983.
- 136- M. Amin, S. H. Hamid, J. H. Khan, *Photo-osydative degradation of Polyethylene greehouse film in harsh environment*. *Journal of Plymer Engineering.* 14, 1995, 253-267.

- 137- J. H. Khan, S. H. Hamid, Durability of HALS-stabilised Polyethylene film in greenhouse environment, *Polymer Degradation and stability*, 48, 1995, 137-142.
- 138- P. A. Dilara, , D. J. Briassoulis, *Agric. Engng Res.*, 76, 1999, 309-321.
- 139- F. Henniger, Aspects in greenhouse film stabilisation. In *Handbook of Polymer Degradation*, ed. S. H., Hamid et al. Marcel Dekker, New York, 1992, 411-431.
- 140- S. H. Hamid , A. G. Maadhah and M. B. Amin, Weathering degradation of polyethylene. In *Handbook of Polymer Degradation*, ed. S. H., Hamid et al. Marcel Dekker, New York, 1992, 219-259.
- 141- B. Rambli, J. F. Rabek, the effect of Hostile Environment on Coatings and Plastics, Garner DP; Stahl G A eds, 1983, 291-307.
- 142- W. Schnabel, *Polymer degradation Hanser Internationnal*, New York, 1981.
- 143- P. A. Dilara, D. Briassoullis, review of testing methods, *Polymer Testing*, 17, 1998, 549-585.
- 144- F. Henniger, , E. Pedrazetti, Aspects of greenhouse film stabilisation, *Plasticulture*, 80, 1988, 5-24.
- 145- F. Rull, J. Rodriguez, J. M. Alia, F. Arrayo, , H. Edwards, Evolution of cristallinity in photodegraded polyethylene film stried by FT-Raman spectroscopy, *Macromolecular Symposia*, 94, 1995, 189-200.
- 146- J. F. Rabek, *Polymer Photodegradation. Mechanisms and experimentals methods*, Chapman & Hall, London, 1995, 73..
- 147- F. Gugumus, Development in the UV- Stabilisation of polymers. *Development in Polymer Stabilisation of polymers-1*, Scott G ed, p 1 Applied Science Publishers, London 1979.
- 148- M. Liu, A. R. Horrocks, , E. M. Hall, Correlation of Physicochemical changes in UV-exposed LDPE films containing various UV sabilisers, *Polymer Degradation and Stability*, 49, 1995, 151-161.
- 149- F. S. Qureshi, , M. B. Amin, A. G. Maadhah, S. H. Hamid, Weather-induced-degradation of LLDPE. Mechanical properties, *Journal of Polymer Engineering*, 9, 1990, 67-84.

- 150- D. Briassoullis, D. Waayenberg, J. Grataud, B. von . Elsner, , Mechanic properties of covering materials for greenhouses, part II, *Journal of agricultural Engineering research*, 67, 1997b , 171-217.
- 151- P. G. Komotov, Ageing of LDPE : change in tensile properties. *Polymer Degradation and Stability*, 24, 1989, 313-318.
- 152- A. Ram, T. Meir, and J. Miltz, Durability of polyethylene films. *Int. J. Polymeric Mater*, 8, 1990, 323-336.
- 153- Ph. Desriac, , The effect of pesticide on life of greenhouse films. *Plasticulture*, 89, 1989, 9-16.
- 154- L. S. Ornstein and F. Zernike, *Proc. Akad. Sci. (Amsterdam)* 17, 1914, 783.
- 155- N. Goldenfeld, *Lectures on Phase Transitions and the Renormalisation Group*, Addison-Wesley, Massachusetts 1992.
- 156- H. E. Cook. *Acta. Metall.* 18, 297, 1970.
- 157- P.G de Gennes *Scaling Concepts in polymer physics*. Cornell University Press, Ithaca.
- 158- L. Onsager, *Ann.NY Acad. Sci.* 51, 627, 1949; Wadati, M. And Isihara, A. *Mol. Crist. Liquid Crist.* 17, 1972, 95.
- 159- Waerner M., Higgins, J. S., and Carter, A. J., *Macromolecules*, 16, 1983, 1931.
- 160- M. Shibayama, H. Yang, R. S. Stein, and C. C. Han, *Macromolecules*, 18, 1985, 2197.
- 161- A. Lapp, C. Picot and H. Benoit, *Macromolecules*, 18, 1985, 2437.
- 162- F. Brochard and P. R. De Gennes, *Macromolecules*, 10, 1977, 1157.
- 163- M. Doi, A. Onuki and K. Kawasaki, Eds. Springer, 1990, 10.
- 164- S. T. Milner, *Phys. Rev. Lett.* 66, 1991, 1477.
- 165- R. G. Larson, *Constitutive equations for polymer melts and solutions*, Butterworths, Boston 1988.
- 166- R. B. Bird, , C. F. Curtiss, R. C. Armstrong, O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids*, 2<sup>nd</sup> Ed, Vol 2. Wiley, Ney York, 1987.
- 167- X-L. Wu, D. J. Pine, P. K. Dixon, *Phys. Rev. Lett* 66, 1991, 2408.

- 168- J. Van Egmond, D. E. Werner , G. G. Fuller, *Macromolecules*, 96, 1992, 7742,.
- 169- A. Onuki, *Phys. Rev.lett.*, 62, 1989, 2472.
- 170- S. T. Milner, *Phys. Rev.lett*, 66, 1991, 1477.
- 171- M. Doi, A. Onuki, *J. Phys.*, 2, 1992, 1631.
- 172- F. Brochard and P. R. De Gennes, *Macromolecules*, 10, 1977, 1157.
- 173- F. Brochard, *J. Phys. France*, 44, 1983, 39.
- 174- E. J. Amis and C. C. Han, *Polymer*, 23, 1982, 1403.
- 175- M. Adams and M. Delsanti, *J. Phys. France*, 44, 1185, 1983; *ibid* 45, 1984, 1513.
- 176- J. Lai et G. Fuller, *J. Polym. Sci.*, Part B,32, 1994, 2461-2474.
- 177- N. Clark e, Mcleish, T. C. B., S, *Phys. Rev. E* 57, 1998, R3781.
- 178- P. G. de Gennes. *The Physics of Liquid Cristal*. Clarendo Press, Oxford 1979.
- 179- J. L. West. *Technological Applications of Dispersions*, Series: surfactant Science Series, 52 1994, 349-371.
- 180- G. P. Grawford and J. W. Doane, *Condensed Matter News*, 1, 1992, 5.
- 181- J. W. Doane, *MRS bulletin*, XVI, 1991, 22.
- 182- P. S. Drzaic, *J. Appl. Phys.* 60, 1986, 2142.
- 183- J. W. Doane, in *Liquid Cristal-Applications and Uses*, edited by B. Bahadur, World Scientific, Singapore , 1990.
- 184- P. S. Drzaic, *Liquid Cristal Dispersions*, World Scientific, Singapore , 1995.
- 185- U. Maschke, X. Coqueret, C. Loucheux. *J. Appl. Polym. Sci.* 56, 1995, 1547.
- 186- *Liquid Cristal in Complex Geometries*, edited by G. P. Grawford and S. Zumer, Taylor&Francis, London 1996.
- 187- D. Coates, *J. Mater. Chem.* 5, 1995, 2063.
- 188- a) N. A. Vaz, G. W. Smith, G. P. Montgomery, *Proc. SPIE* 1257, 1990, 9; b) *Mol. Crist. .Liq. Cryst.* 197, 1991, 83; c) N. A. Vaz, G. W. Smith. U. S. Patent Nov, 4, 971, 1990, 719.
- 189- Mayer Saupe
- 190- L. Benkhaled, L. Mechernene , M. Benmouna, X. Coqueret, U. Maschke, *Mol. Crist. .Liq. Cryst.* 376, 2002, 651.

- 191- A. Berrayah soumis *Mol. Cryst. liquid. Cryst.*
- 192- F. M. Leslie, *Quantum, J. Mech. Appl. Math.*, 19, 1966, 357.
- 193- J. L. Ericksen, *Phys. Fluids*, 9, 1966, 1205.
- 194- O. Parodi, *J. Phys.*, (Paris), 31, 1970, 581.
- 195- M. Miesowicz, *Nature*, (London), 17, 261, 1935; 158, 1946, 27.
- 196- J. Fisher and J. Wahl, *Mol. Cryst.* 22, 1973, 359; , J. Fisher and Wahl, *J. Opt. Commun.* 5, 1972, 341; Gahwiller, *J. Phys. Rev. Lett.*, 28, 1972, 1554; S. Meiboom and R. C. Hewitt, *Phys. Rev. Lett.* 30, 1973, 261.
- 197- I. Benkhaled, R. Benmouna., X. Coqueret, and U. Maschke; F. Z. Abdoun, A. Berrayah., and L. Mechernene, *Mol. Cryst. liquid. Cryst*, 412, 2004, 1087.
- 198- F. Gyselinck, U. Maschke, A. Traisnel, X..Coqueret,*Liq. Cryst.* 27, 2000, 421.
- 199- F. Gyselinck, PhD Thesis, University of Lille 1, 2000.
- 200- A. Berrayah soumis *Mol. Cryst. liquid. Cryst.*
- 201- L. Benkhaled, L. Mechernene , A. Traisnel, M. Benmouna, X., J.M. Gloaguen, M. Coqueret, U. Maschke, *Mol. Cryst. .Liq. Cryst*, 376, 2002, 651.

## RESUME

Ce travail est une contribution à l'effet d'un champ extérieur sur les mélanges de polymères et les matériaux composites à base de polymères de type PDLC. Nous avons commencé par introduire les concepts de la viscoélasticité, la thermodynamique et la dynamique de séparation de phases dans les solutions et mélanges de polymères, une description rigoureuse leur a été consacrée. En particulier, les fonctions viscoélastiques caractéristiques ont été explicitées dans les trois modes fondamentaux de la relaxation, de Rouse, de Zimm et de la reptation. Par la suite, l'effet de l'écoulement de cisaillement sur la miscibilité des mélanges de polymères a été investi sur deux systèmes, le PSAN / PMMA et le PS / PVME pour lesquels nous avons calculé le diagramme de phases en utilisant le modèle de l'énergie de Gibbs généralisée où l'énergie emmagasinée a été utilisée sous la forme classique de Marrucci ou celle de loi de puissance de Wolf. L'utilisation de la loi classique montre que le diagramme PSAN / PMMA exhibe une LCST et que la courbe spinodale calculée se déplace vers le haut avec l'augmentation du taux de cisaillement indiquant ainsi une augmentation de la miscibilité ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux. Le mélange PS / PVME exhibe une LCST. Les calculs, avec la loi classique, ont montré le même comportement que le système précédent qui est encore en bon accord avec les expérimentations classiques. Des expérimentations très raffinées, avec l'utilisation d'équipements spéciaux tel que la diffusion de la lumière sous petit angles SALS, la SANS, la fluorescence... etc. et des dispositifs de rhéologie bien appropriés, ont montré, que pour de faibles taux de cisaillement, une amélioration de la miscibilité s'observe. Les calculs par la loi classique ne montrent pas ce phénomène, par contre, le deuxième modèle sous la forme de loi de puissance indique bien cet inversion d'effets. La formation d'îles de miscibilité dans les régions hétérogènes, prédite par Wolf et Higgins, est mise en évidence par le deuxième modèle dans le système PS / PVME. En ce qui concerne le comportement mécanique des films plastiques, nous avons, en un premier temps, étudié la rigidité, caractérisée par le module de Young, en fonction de la température dans un intervalle compris entre 23 et 80°C. Les courbes contraintes déformations ont été déterminées dans un domaine de température variant entre 23 et 80°C et de vitesses de la traverse allant de 1.25 à 25 mm/min. Les films de type A présentent une plus grande fragilité autour de la température de service. Nous avons, par la suite, comparé les valeurs utiles, comme la contrainte au seuil d'écoulement plastique et la déformation à la rupture des différents matériaux. Celles-ci montrent aussi que les films de type A sont les moins résistants.

Dans la deuxième partie, nous avons présenté le formalisme général de la dynamique de la séparation de phases des solutions et des mélanges de polymères. Nous avons présenté quelques modèles, du moins les plus en vue dans la littérature. Une analyse préliminaire des ces modèles montre leur difficulté à surmonter les non linéarités au delà du stade initial de la décomposition spinodale.

Dans la troisième partie, nous avons examiné le phénomène de relaxation des gouttelettes nématiques d'un film PDLC. Après avoir orienté les gouttelettes sous un champ électrique suffisamment intense on a étudié la dynamique de relaxation après la coupure soudaine du champ. Les directeurs nématiques relaxent ainsi vers leurs orientation d'équilibre sous une certaine dynamique dépendant des paramètres viscoélastiques du système PDLC. Il serait ainsi intéressant de trouver le lien entre les temps de relaxation caractéristiques, la viscosité et l'élasticité du matériau.

**Mots clés :** mélange de polymères, viscoélasticité, décomposition spinodale, relaxation , PDLC, énergie libre élastique, plasticité.