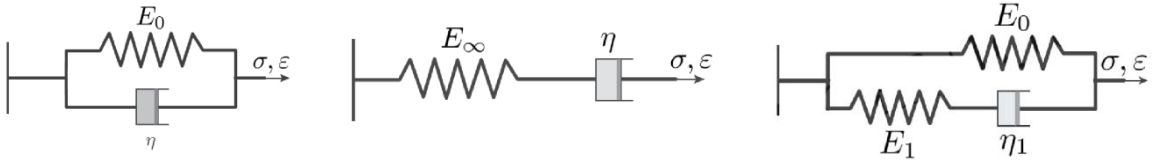
COURS DE MECANIQUE DU SOLIDE ET DES MATERIAUX (MSM2)

AMPHI 10:
4.2 – EXTENSIONS VISCOELASTICITE' ET VISCOELASTICITE' DES POLYMERES

Matteo Ciccotti
Professeur ESPCI
Laboratoire SIMM
Esc H – H3.08

ON A VU…

- Comportement viscoélastique linéaire
  - Matériau homogène, isotrope
  - Chargement uniaxial homogène, quasi-statique, isotherme
  - Relaxation, Fluage, Chargement cyclique
- Modèles rhéologiques pour les lois de comportement VE



etc..

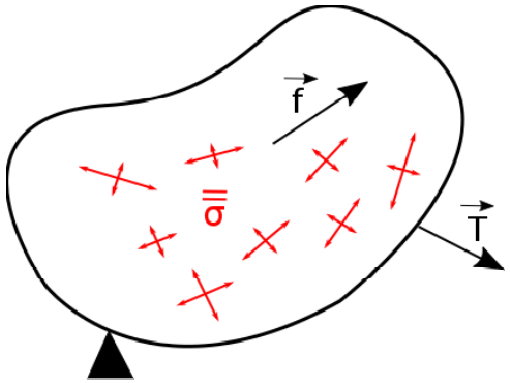
- Méthodes de solution et représentation
  - Domaine temporel: fonctions relaxation/fluage
  - Domaine fréquentiel: modules complexes
  - Principe de superposition (Boltzmann ou Fourier)
  - Energie dissipée et stockée

ON VA VOIR…

- Extensions du comportement viscoélastique
  - Champs spatialement inhomogènes
  - Champs tensoriels
  - Situation dynamique
- Comportement viscoélastique des polymères
  - Mécanismes de relaxation microscopiques
  - Transition vitreuse
  - Equivalence temps-température
  - Comportement non-linéaire
  - Elasticité caoutchoutique
  - Ramollir ou couler ?

Et si le champ n'est pas homogène?

4.2.1 PRINCIPE DE CORRESPONDENCE



Comment traiter un problème avec un champ de contrainte/déformations **spatialement inhomogène**?

Hypothèses:

- **Matériau homogène isotrope**

- **Chargement proportionnel**: tous les éléments du chargement suivent la même loi temporelle **f(t)**

- **Géométrie constante**: variations de géométrie négligeables pendant le chargement

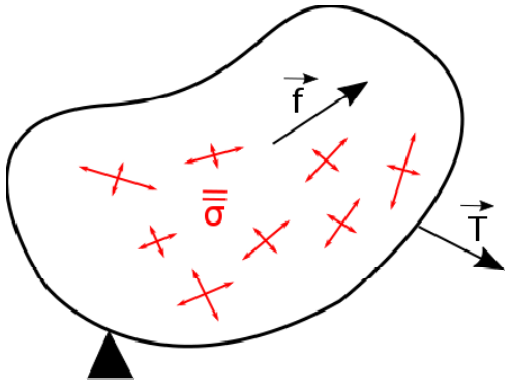
Solution:

- La solution du problème viscoélastique linéaire **se ramène à la résolution du problème élastique homologue:** même système constitué d'un **matériau élastique linéaire** soumis au **même chargement statique**.

- On doit simplement **substituer le module élastique** par les **fonctions de relaxation/fluage** ou par un **module complexe**

Et si le champ n'est pas uniaxial?

4.2.2 QUOI DES TENSEURS ?



Comment traiter un problème avec des **champs de contrainte/déformations tensoriels** (triaxiaux plutôt que uniaxiaux)?

Hypothèse 1: Matériau homogène isotrope

$$\overline{\overline{S}}_\sigma = 3K\overline{\overline{S}}_\varepsilon \qquad \overline{\overline{D}}_\sigma = 2\mu\overline{\overline{D}}_\varepsilon$$ **Hooke**

Solution: Deux modules viscoélastiques !!

$K_R(t)$ ou **$K^*(\omega)$** **$\mu_R(t)$** ou **$\mu^*(\omega)$**

Hypothèse 2: Matériau homogène isotrope et incompressible

Solution: Un seul module viscoélastique

$K>>\mu$ élastique **$\mu_R(t)$** ou **$\mu^*(\omega)$** viscoélastique

Traitement 1D !!

Et si le chargement n'est pas quasistatique?

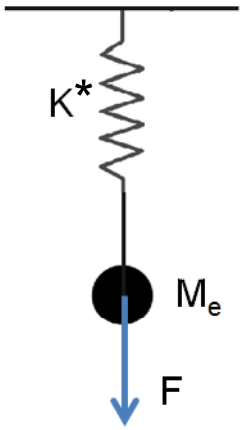
4.2.3 SITUATION DYNAMIQUE

I. Atténuation temporelle d'une vibration propre

Dans l'équation et solution pour un **mode propre vibratoire élastique** on **substitue un module élastique complexe E*(ω)**

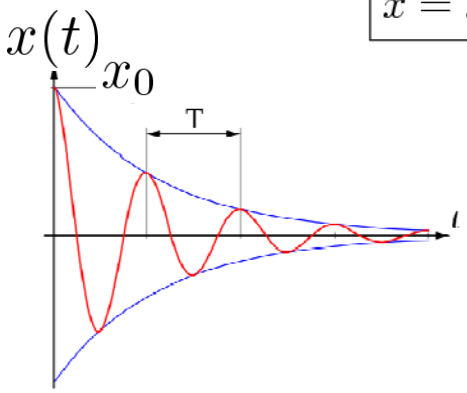
$$E^* = E' + iE'' \qquad K^* = \alpha E^* = K' + iK'' = |K| \exp(i\delta) \qquad \tan\delta = \frac{E''}{E'} = \frac{K''}{K'}$$

$$\boxed{\ddot{x} + \omega^{*2} x = 0} \qquad \omega^{*2} = \frac{K^*}{M_e} = \frac{K'}{M_e} + i\frac{K''}{M_e}$$



$$\boxed{\omega^* = \sqrt{\frac{K^*}{M_e}} = \sqrt{\frac{|K|}{M_e}} \exp\left(i\frac{\delta}{2}\right) = \sqrt{\frac{|K|}{M_e}} \left(\cos\frac{\delta}{2} + i\sin\frac{\delta}{2}\right) = \omega' + i\omega''}$$

$$\boxed{x = x_0 \exp i(\omega^* t) = x_0 \exp(i\omega' t) \exp(-\omega'' t)}$$



4.2.3 SITUATION DYNAMIQUE

II. Atténuation spatiale d'une onde élastique de volume

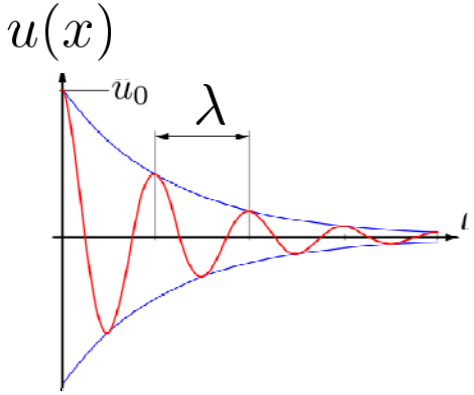
Dans l'équation et solution pour une **onde élastique de volume** on **substitue un module élastique complexe E*(ω)**

$$\boxed{E^* \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}}$$

$$E^* = |E| \exp(i\delta)$$

$$V^* = \sqrt{\frac{E^*}{\rho}} = \sqrt{\frac{|E|}{\rho}} \exp\left(i\frac{\delta}{2}\right)$$

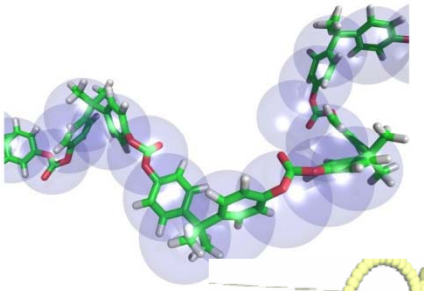
$$\boxed{k^* = \frac{\omega}{V^*} = \frac{\omega}{|V|} \exp\left(-i\frac{\delta}{2}\right)}$$

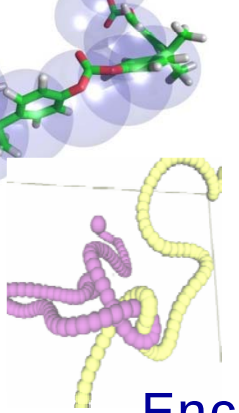


$$u^* = u_0 \exp i\left(k^* x - \omega t\right) = u_0 \exp\left(ik' x\right) \exp\left(-k'' x\right) \exp(i\omega t) = u_0 \exp\left(-k'' x\right) \exp i(k' x - \omega t)$$

LES POLYMERES: MECANISMES DE RELAXATION

Macromolécules en forme de longues **chaines**
Eventuellement en **réseau**







Enchevêtrements

Deux types de liaisons:

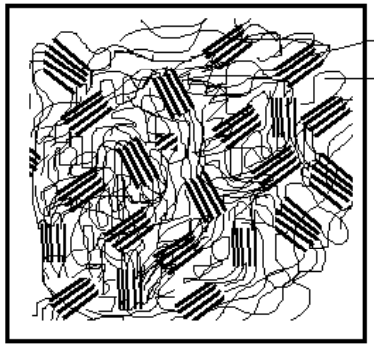
- Liaisons chimiques **fortes** le long des chaines et aux points de réticulation (U_b ~ 100-300 k_BT)

- Liaisons chimiques **faibles** entre chaines (U_b ~ 1-10 k_BT)

Les **enchevêtrement** ou des **domaines cristallins** peuvent jouer le rôle de points de réticulation transitoires



Points de réticulation



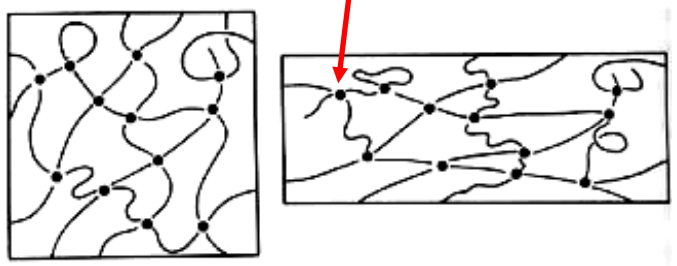
Domaines cristallins

LES POLYMERES: MECANISMES DE RELAXATION

Mécanismes de déformation

1) Mouvement des chaines principales (Relaxation α, ou **transition vitreuse: T_g**).

Points de réticulation
(fixes ou transitoires)



Les liaisons faibles sont:

- Gelées pour $T << T_g$
  Solide dur élastoplastique
  E ~ GPa

- Fondues pour $T >> T_g$
  Solide mou caoutchoutique
  E ~ MPa

NB: on parle de E mesuré sur
t_{exp} ~ 1s
ou **ω_{exp} ~ 1 Hz !!**

- Lentement mobiles pour $T \sim T_g$
  Solide viscoélastique (E intermédiaire et f(t))

LES POLYMERES: MECANISMES DE RELAXATION

Mécanismes de déformation

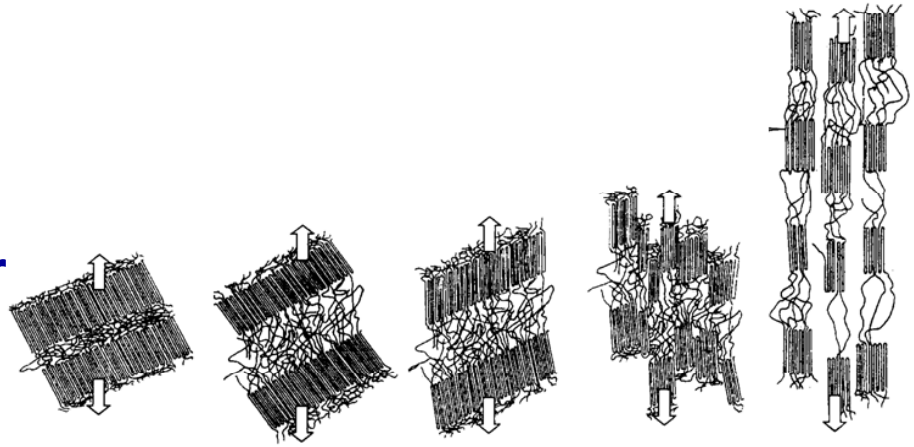
2) Désenchevêtrement / Reptation (thermoplastiques)

En l'absence de points de réticulation, les macromolécules se désenchevêtrent lentement sous contrainte et **le solide coule ! ($T > T_R$)**



3) Déroulement des domaines cristallins (sémicristallins)

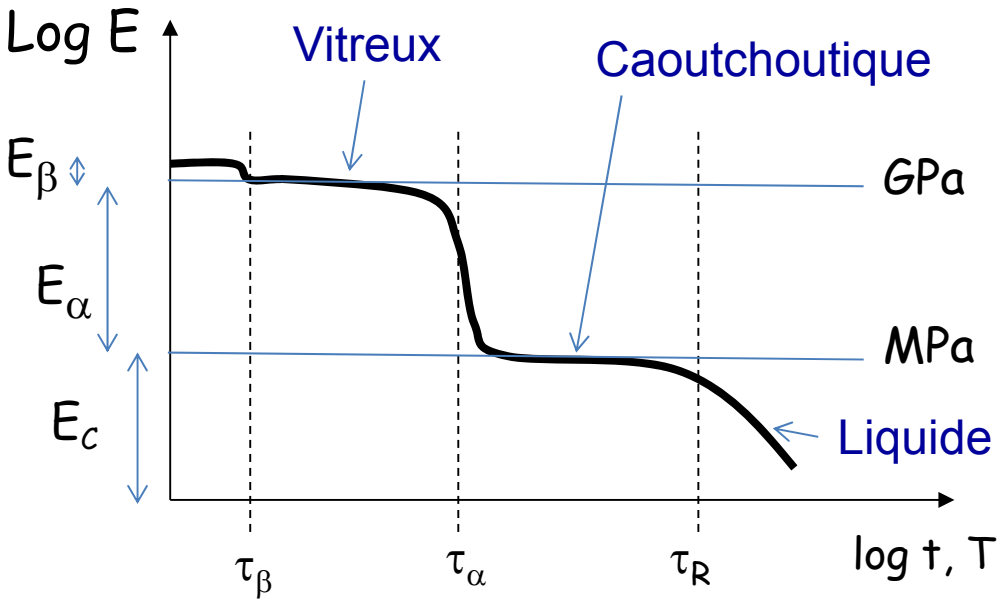
Les domaines cristallins tendent à se dérouler sous l'effet de fortes contraintes, ce qui permet une **forte extension sans couler**

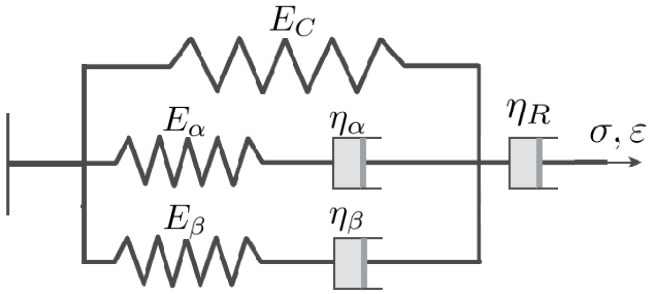


LES POLYMERES: MECANISMES DE RELAXATION

Lorsqu'on déforme un polymère de façon macroscopique, on observe un **réarrangement progressif des macromolécules** qui réduit l'énergie élastique stockée

Ce réarrangement **dépend du temps** et peut être caractérisé par des **temps de relaxation** qui sont très dépendants de la **température**





$$\tau_\beta = \frac{\eta_\beta}{E_\beta}$$ Relaxation β

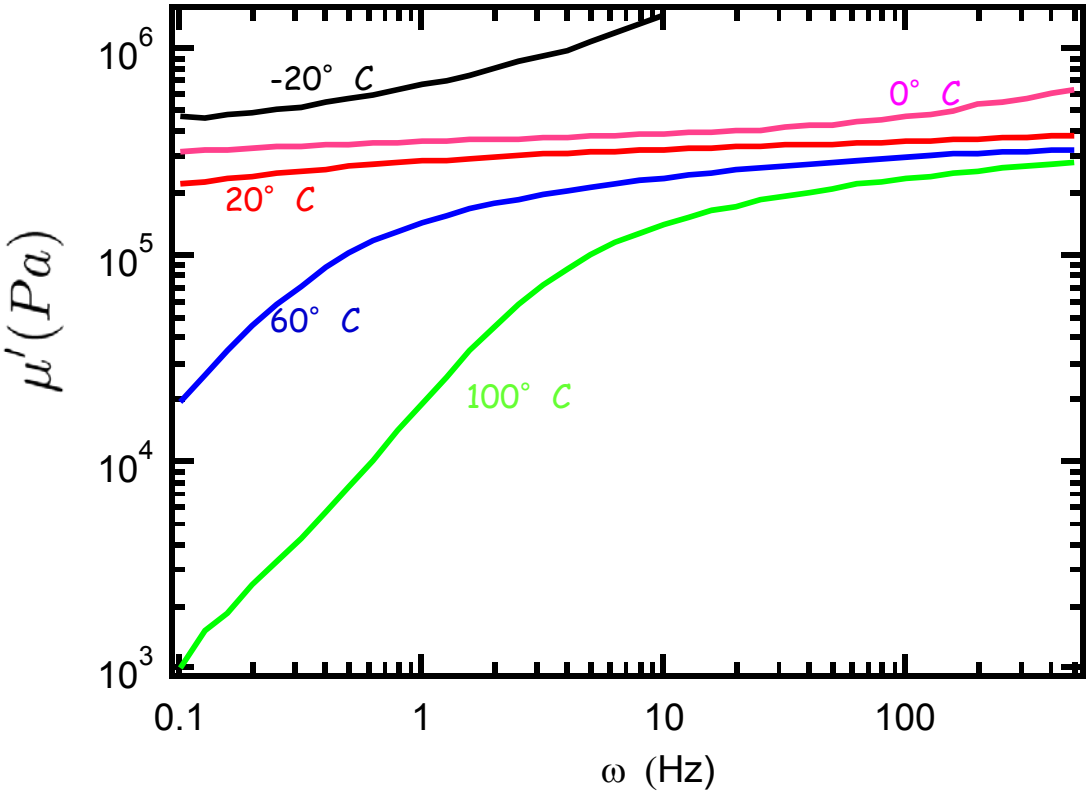
$$\tau_\alpha = \frac{\eta_\alpha}{E_\alpha}$$ Relaxation α

$$\tau_R = \frac{\eta_R}{E_C}$$ Reptation (écoulement)

Et si la température n'est pas constante?

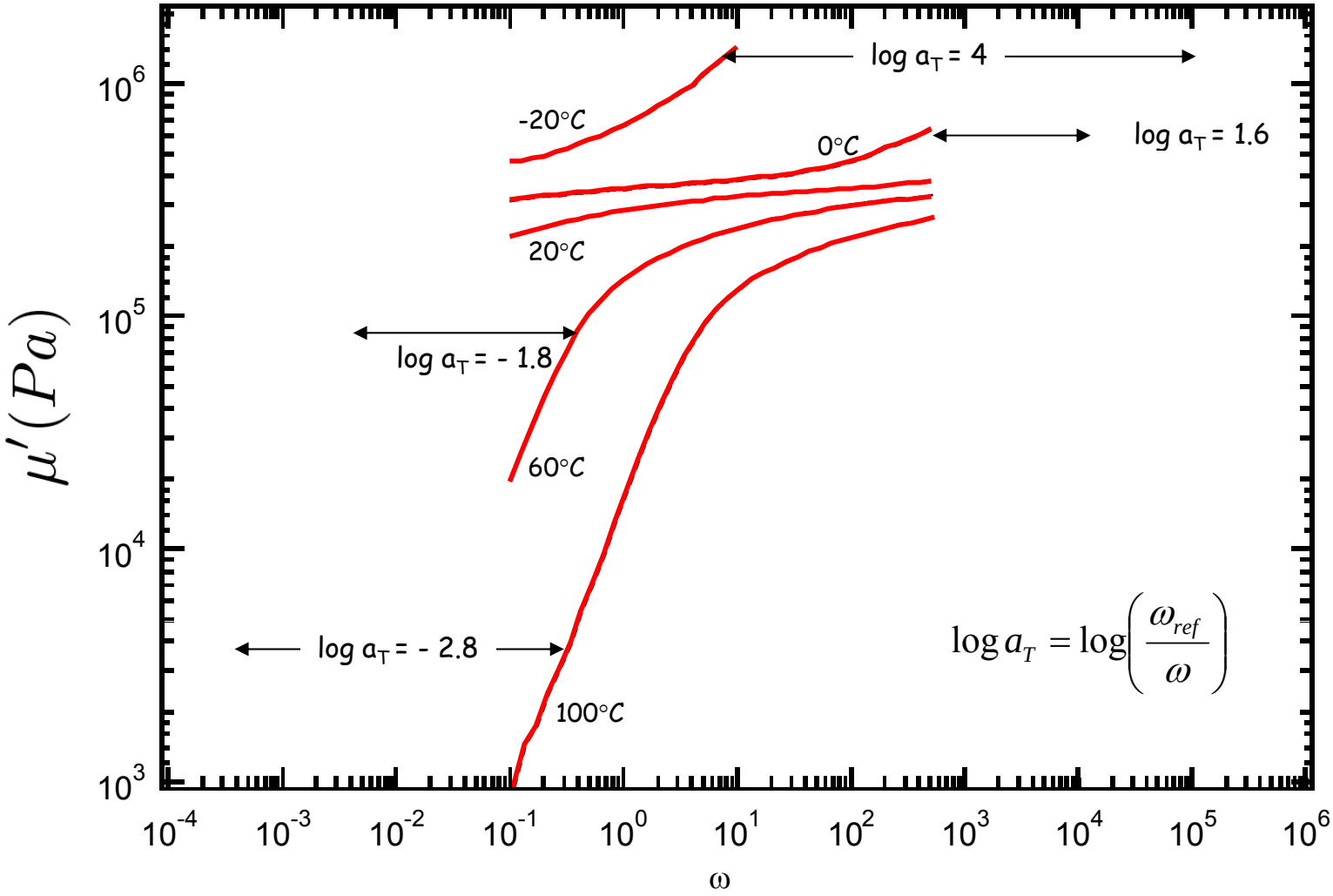
EQUIVALENCE TEMPS-TEMPERATURE

Mesure DMA des **modules complexes en fonction de ω et T**

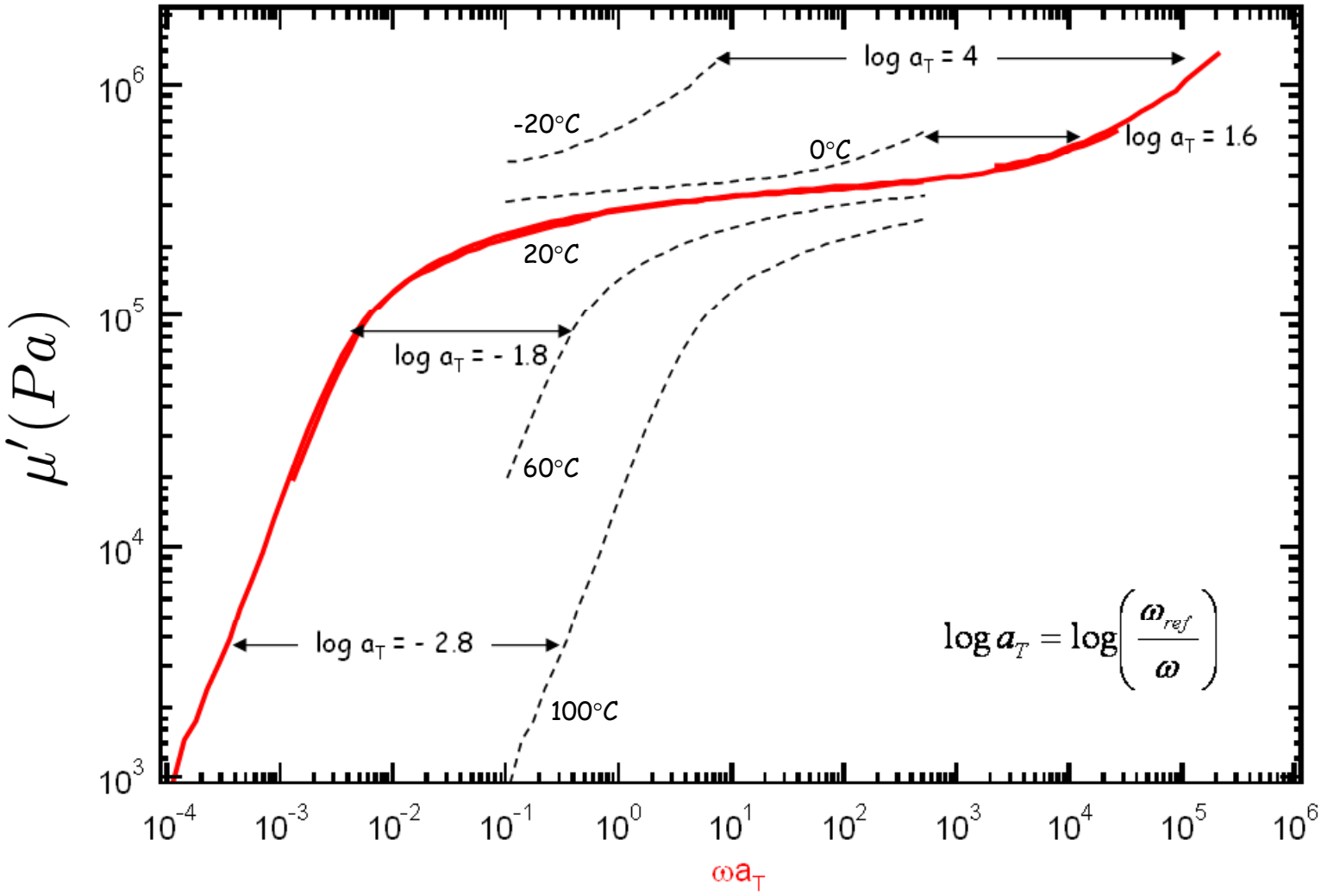


Exemple 1:
Fondu de polymères non réticulé (T_g<<20 °C)

EQUIVALENCE TEMPS-TEMPERATURE

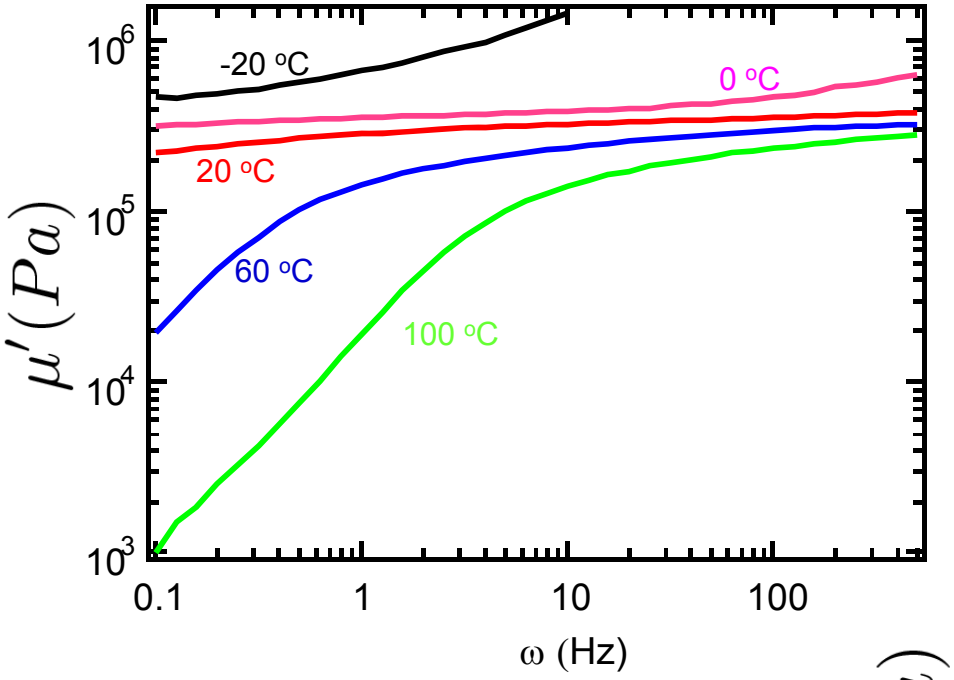


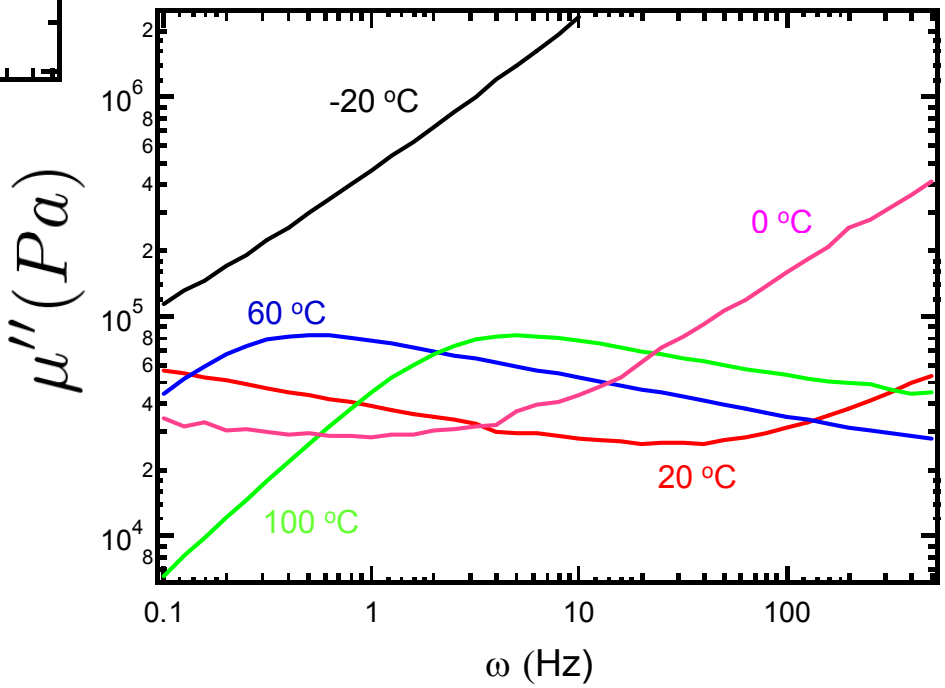
EQUIVALENCE TEMPS-TEMPERATURE



Courbe maîtresse à 20°C

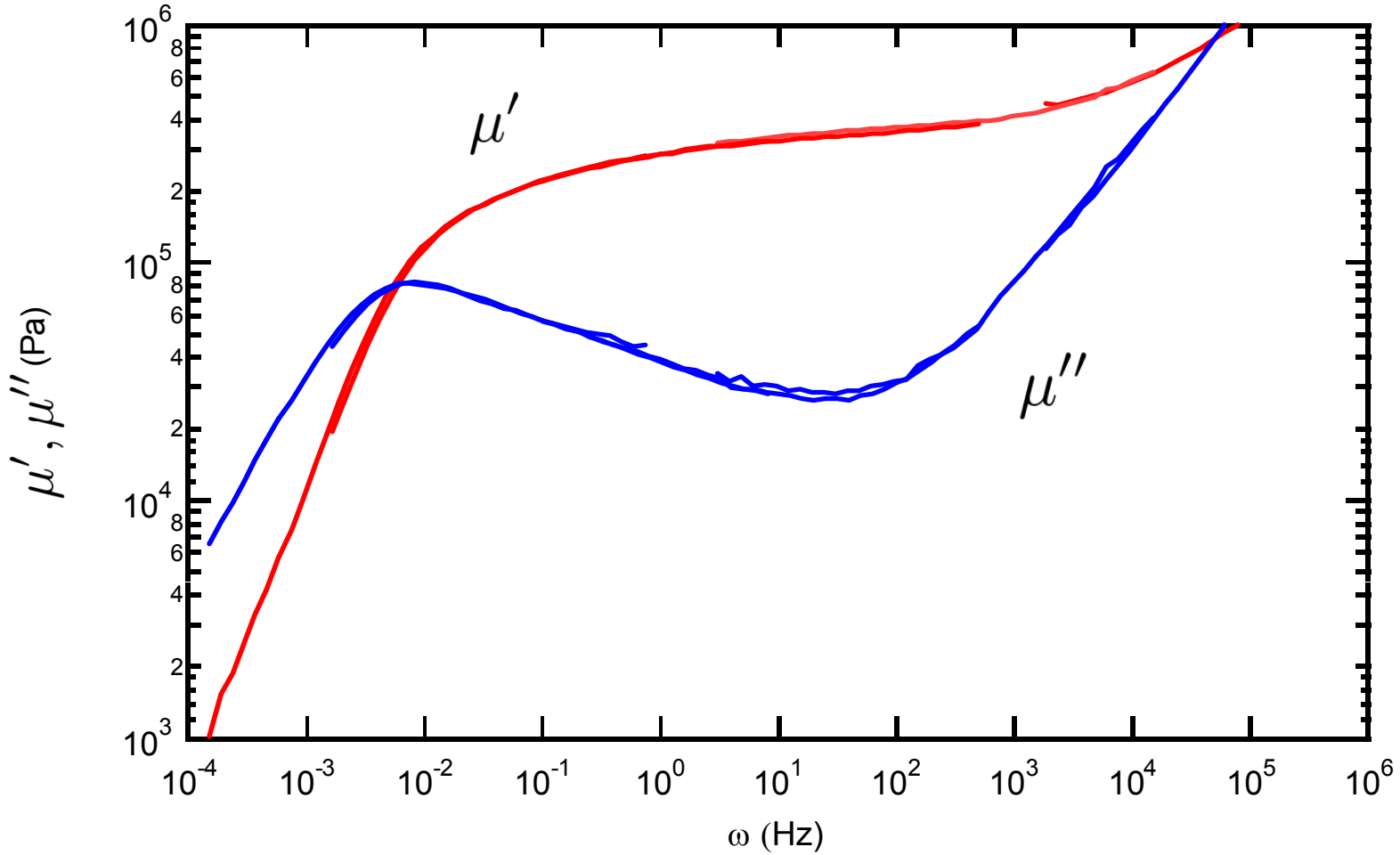
EQUIVALENCE TEMPS-TEMPERATURE





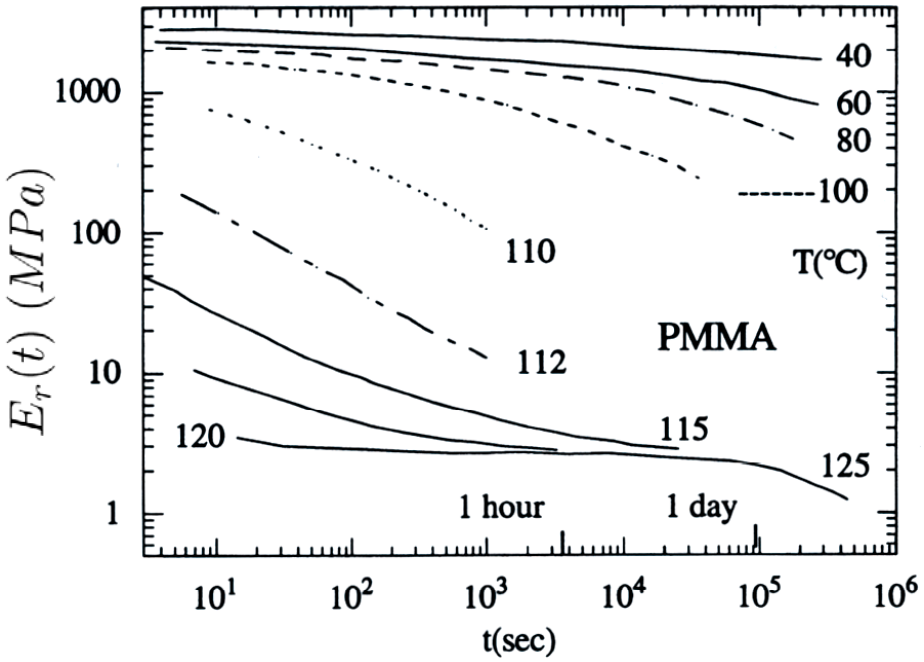
EQUIVALENCE TEMPS-TEMPERATURE

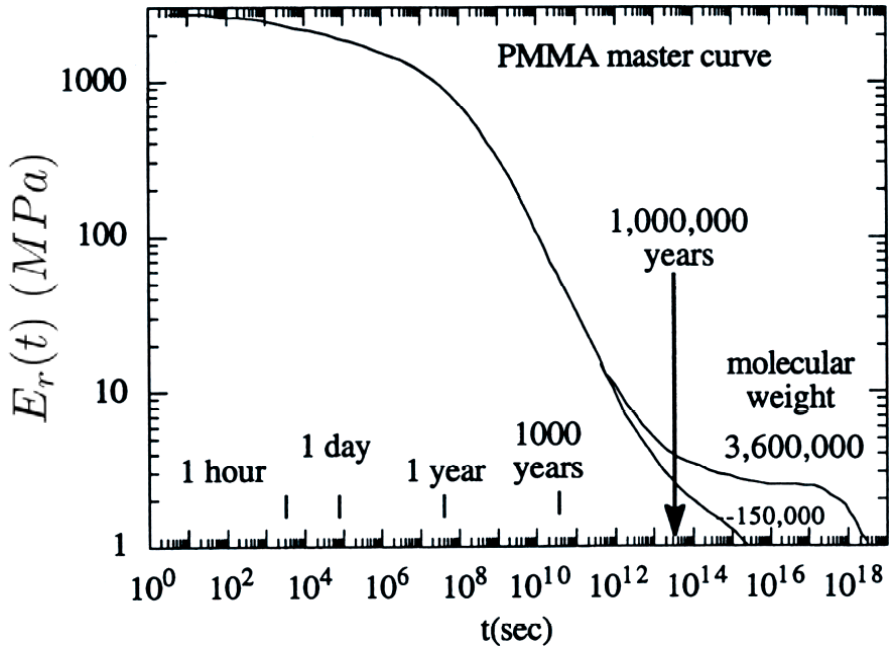
Courbe maîtresse à T_{ref} = 20 °C

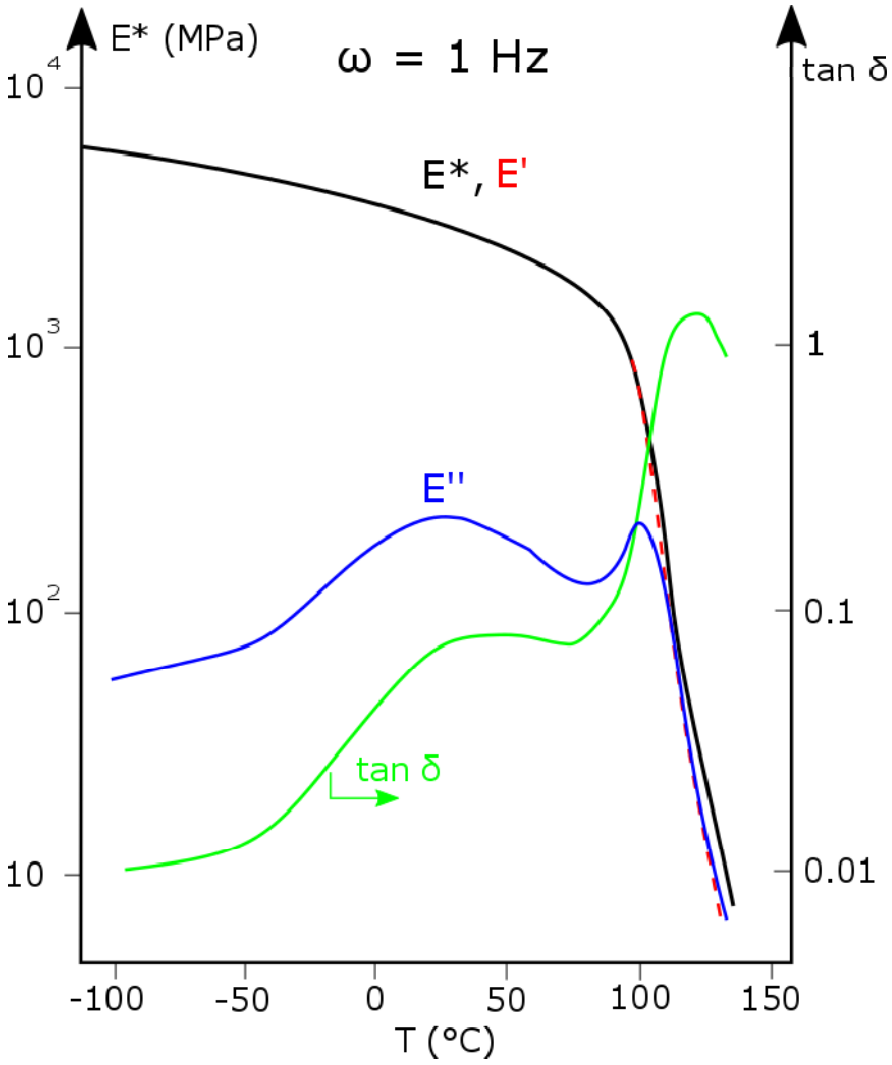


Principe de base: **tous les temps de relaxation dépendent de la température de la même façon** !

EXEMPLE 2: RELAXATIONS DU PMMA







CARTE DE RELAXATION

1) À proximité de la T_g **Loi de WLF** (Williams, Landel, Ferry)

$$\log a_T(T, T_g) = \log \frac{\omega_g}{\omega} = \log \frac{t^*}{t_g} = -\frac{C_1(T - T_g)}{C_2 - (T - T_g)}$$

Approximation: T ω t
+7K ~ 1/10 ~ x10 !

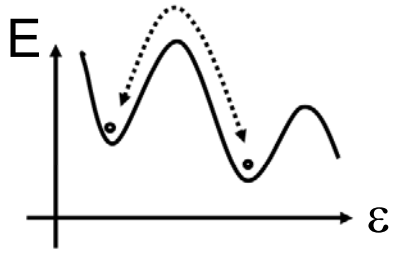
$$C_1 = 17.4 \quad C_2 = 51.6\ K$$

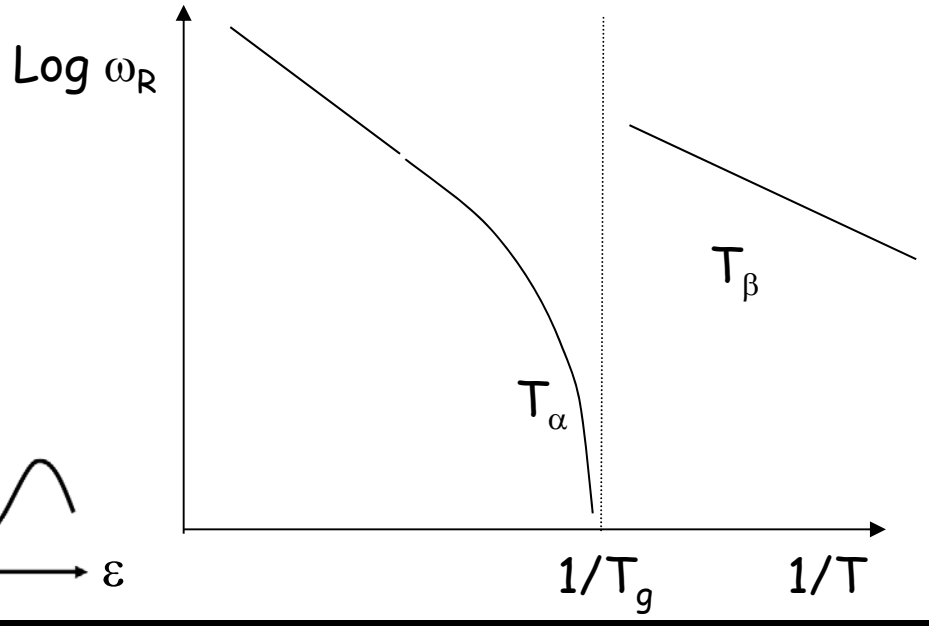
2) Relaxation β et partie haute température de la relaxation α :

Loi d'Arrhenius

$$\log a_T = \frac{E_a}{K_b}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)$$

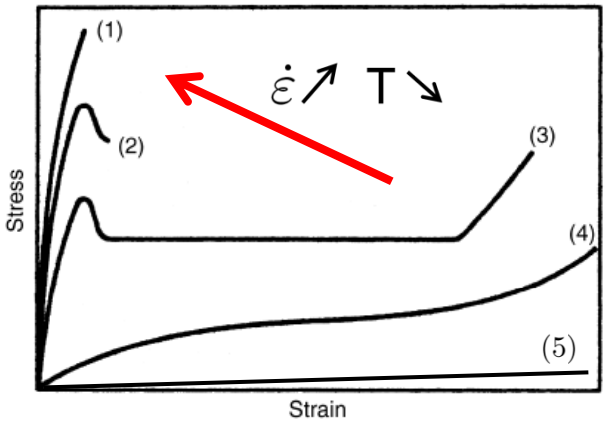
Activation thermique





Et si les déformations ne sont pas petites?

UN PEU DE NON LINEAIRE: TRANSITION DUCTILE/FRAGILE



Réponse à une **rampe de déformation** $\dot{\varepsilon}$

Temps caractéristique de charge: $t^* = \frac{1}{\dot{\varepsilon}}$

NB: la théorie VE linéaire décrit uniquement la phase initiale à petite déformation !!!

Nombre de Wissenberg: $Wi = \dot{\varepsilon}\tau \left(\simeq \frac{\tau}{t^*}\right) \ll 1$

1) Rupture **fragile**

$$\dot{\varepsilon} > \frac{1}{\tau_\beta}$$

2,3) Rupture de plus en plus **ductile**

$$\frac{1}{\tau_\beta} > \dot{\varepsilon} > \frac{1}{\tau_\alpha}$$

4) Etirement **caoutchoutique**

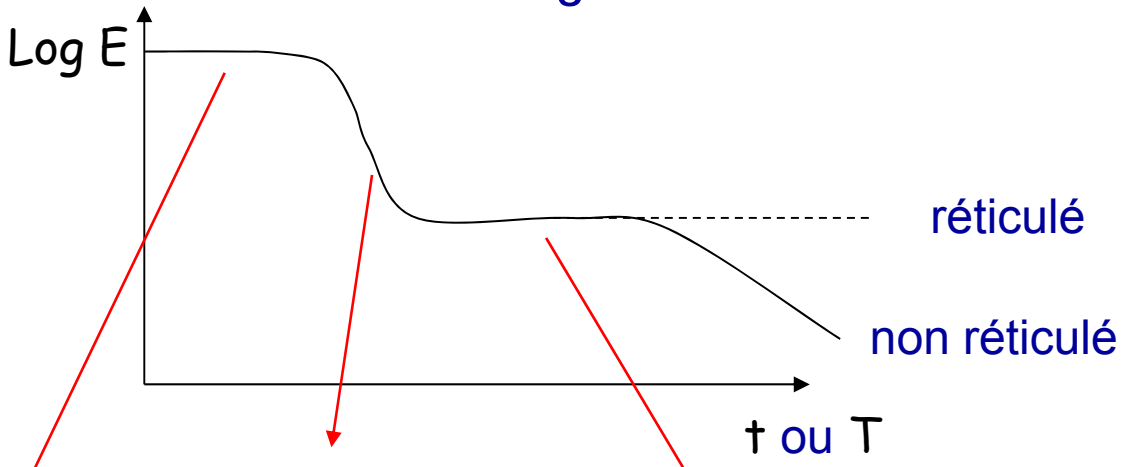
$$\frac{1}{\tau_\alpha} > \dot{\varepsilon} > \frac{1}{\tau_R}$$

5) Comportement **liquide**/moulage

$$\dot{\varepsilon} < \frac{1}{\tau_R}$$

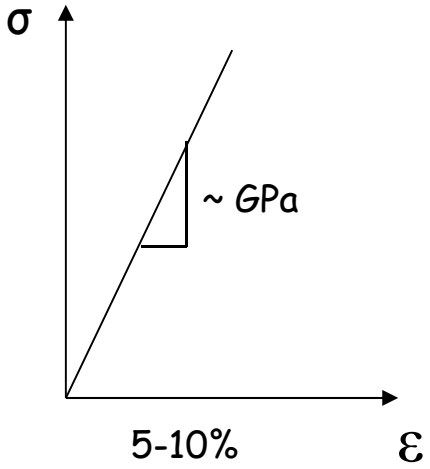
LES DEUX ELASTICITES

Fonctions fluage/relaxation

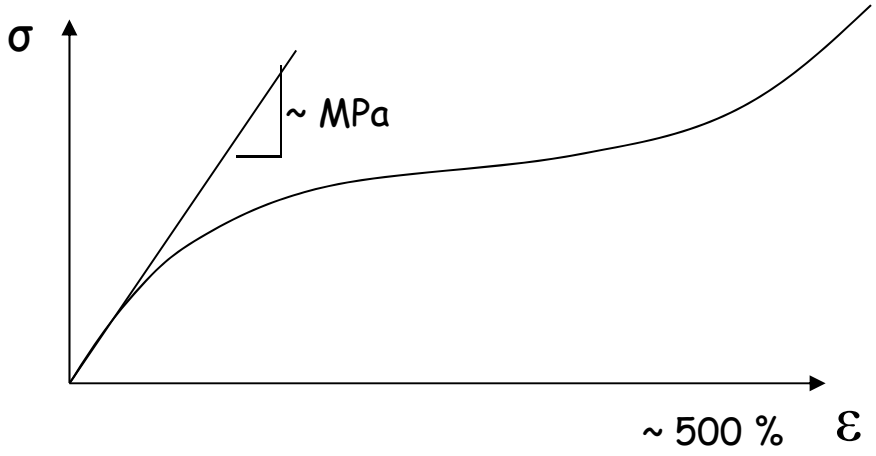


Viscoelastique

Vitreux



Caoutchoutique



THERMOMECHANIQUE DE L'ELASTICITE CAOUTCHOUTIQUE

Entropie d'une chaine:

$$S_1 = k_b \log N_c$$

Extension isotherme

Energie libre:

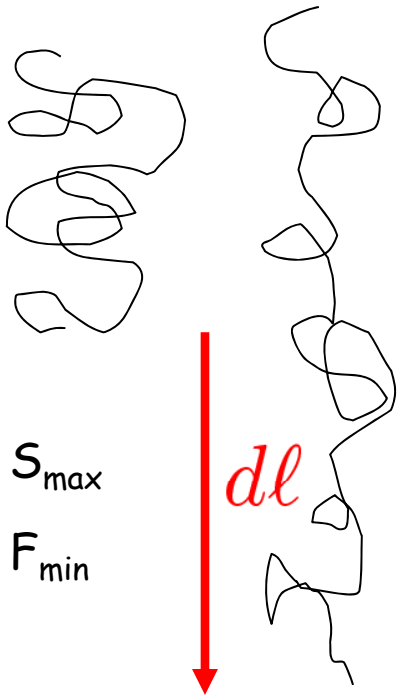
$$F = U - TS$$

Force de rappel:

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial \ell}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial \ell}\right)_T + T\left(\frac{\partial S}{\partial \ell}\right)_T$$

enthalpie **entropie**

Ressort entropique

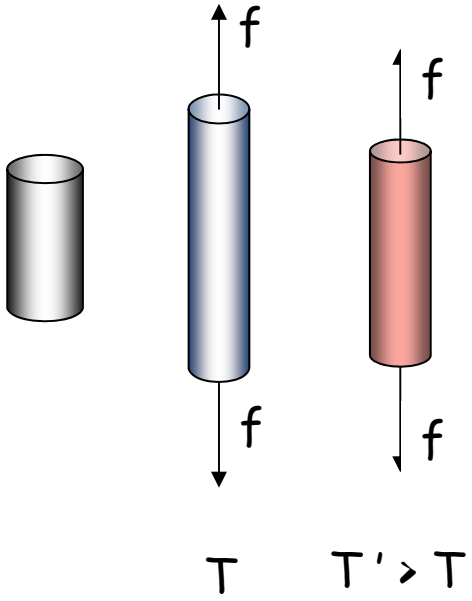


$S \ll S_{max}$

$F \gg F_{min}$

Conséquence:

contraction thermique sous charge



SOLIDE OU LIQUIDE?

(la rhéologie « panta rei » Héraclite)

Solide non déformable (pas ici)

Solide déformable élastique:
Admet état équilibre sous sollicitation

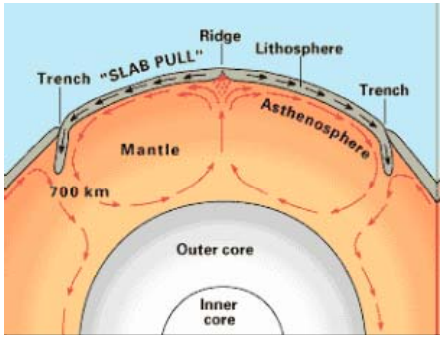
Fluide visqueux:
Subit écoulement pour toute sollicitation

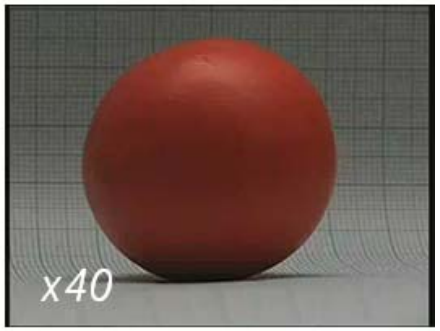
Dans la vraie vie?
Une question d'**échelle de temps**…

$$De = \frac{\tau}{t_{\exp}}$$

Nombre de Deborah

Markus Reiner depuis la Bible (Livre des Juges 5:5)
« Les montagnes coulèrent avant le Seigneur »





DoITPoMS, Univ Cambridge

…de **contraintes**!
La plasticité est l'écoulement de solides!

…et **de température!**

$$\mu, \eta, \sigma_y, \tau, k_B T$$

Et si ce n'est pas un polymère?

LE TEMPS DE LA MATIERE τ (temps de relaxation)

Matériau	τ_{rel}
Manteau terrestre à 20 °C	10^6 a
Verre à vitre à 400 °C	32 a
Verre à vitre à 500 °C	1 j
Verre à vitre à 600 °C	0,1 s
Glace à –98 °C	120 a
Glace à –5 °C	1 j
Eau à 20 °C	1 ps
Bitume à –5 °C	10 s
Bitume à 40 °C	1 ms



Université du Queensland (1927)
Une goutte tous les 10 ans…



ON A VU…

- Extensions du comportement viscoélastique
  - Champs spatialement inhomogènes
  - Champs tensoriels
  - Situation dynamique
- Comportement viscoélastique des polymères
  - Mécanismes de relaxation microscopiques
  - Transition vitreuse
  - Equivalence temps-température
  - Comportement non-linéaire
  - Elasticité caoutchoutique
  - Ramollir ou couler ?