Modélisation de l'effet de la microstructure sur le comportement rhéologique de polymères fondus

Sandrine Lamaison, Ahmed Allal, Frédéric Leonardi, Gérard Marin

Laboratoire de Physique des Matériaux Industriels (UMR 5067), Université de Pau et des Pays de l'Adour, Avenue de l'Université, BP 1155, 64013 Pau Cedex (France)

Reçu le 2 aout 2002 – Version finale acceptée le 22 janvier 2003

Résumé : L'objectif de ce travail est de quantifier et de modéliser l'effet de la microstructure sur les propriétés viscoélastiques linéaires des polybutadiènes. Nous présentons un modèle dont l'originalité est de faire le lien entre la structure locale (microstructure) et les propriétés rhéologiques des polymères linéaires à l'état fondu. Nous montrons que ces propriétés sont gouvernées par les dimensions de l'unité monomère et par l'énergie d'interaction.

Mots-clé : polybutadiène, viscoélasticité, microstructure, énergie d'interaction, analyse thermomécanique.

1. Introduction

Le comportement viscoélastique des polymères thermoplastiques conditionne leur aptitude à la mise en œuvre. Il est lié d'une part à la distribution des masses molaires (DMM), à leur topologie et d'autre part à leur microstructure. Les théories majeures de la reptation et de la double reptation [1-5] donnent une explication physique de l'influence de la masse molaire, de la DMM et de la topologie sur le comportement viscoélastique des polymères. Toutes ces théories sont gérées par des lois d'échelle qui locale masquent la structure des chaînes macromoléculaires. également appelée microstructure. La microstructure est un terme très général souvent employé pour définir la composition des copolymères, la tacticité, la stéréoisomérie, les anomalies structurales, la nature des extrémités de chaîne, etc. Elle décrit la structure des chaînes de polymère à l'échelle de quelques unités monomères, c'est-à-dire des séquences de l'ordre de grandeur du nanomètre. Un grand nombre des propriétés chimiques et physiques des polymères (masse volumique, température de transition vitreuse, morphologie cristalline, etc...) est conditionné par la microstructure, la distribution des masses molaires ne suffisant pas à décrire de façon complète la structure d'un polymère. La détermination de la microstructure des polymères s'avère ainsi être indispensable pour l'étude des relations structure/propriétés.

Dans ce travail, nous allons examiner l'influence de la microstructure sur le comportement rhéologique

de polymères linéaires. Nous allons tout d'abord présenter les relations entre la microstructure et les propriétés rhéologiques utilisées dans notre modèle. Puis, nous confronterons la modélisation aux résultats expérimentaux (analyse spectromécanique et analyse thermomécanique) obtenus pour des polybutadiènes à taux de vinyle variable.

2. Modélisation

2.1. Fondements

a) Modélisation du module complexe de cisaillement

En s'appuyant sur la théorie de Doi et Edwards [2], Benallal et *al.* [6] ont modélisé la variation du module de cisaillement complexe de polymères linéaires monomoléculaires à l'état fondu sur un large domaine de fréquences. Ces auteurs considèrent que la fonction de relaxation G(t) est la somme de quatre processus de relaxation hiérarchisés et indépendants :

$$G(t) = G_C(t) + G_B(t) + G_A(t) + G_{HF}(t).$$

La variation du module de cisaillement complexe avec la fréquence de sollicitation $G^*(\omega)$ s'obtient par transformée de Fourier inverse de la fonction de relaxation G(t).

Les trois premiers processus $(G_A(t), G_B(t) \text{ et } G_C(t))$ sont issus de la théorie de Doi-Edwards et ils nécessitent la connaissance du temps élémentaire τ_o , du module de plateau caoutchoutique G_N^o et de la masse molaire entre enchevêtrements M_e . La fonction de relaxation $G_{HF}(t)$ associée à la zone vitreuse et au début de la transition vitreuse est représentée par la fonction de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) [7,8] : elle est caractérisée par un temps moyen de relaxation τ'_o , le module du plateau vitreux G_{∞} et la largueur de la distribution des temps de relaxation définie par le paramètre de couplage β .

Ainsi, pour décrire complètement le comportement rhéologique d'un polymère, il faut connaître deux temps élémentaires (τ_o, τ'_o) , deux modules (G_N^o, G_∞) , la masse molaire entre enchevêtrements M_e et le paramètre de couplage β .

b) Relations entre la microstructure et les paramètres rhéologiques

En régime concentré, la chaîne est supposée gaussienne. Elle est constituée de No unités monomères de masse molaire Mo et de volume « dur » v_o . La masse molaire de la macromolécule est donnée par : $M = N_{o} M_{o}$. Le squelette de l'unité monomère est constitué de j liaisons de covalence de longueur moyenne l_o . Le rayon de giration du polymère est donné par la relation : $R_g^2 = N_o b^2 / 6$. La longueur *b* est définie par : $b = \sqrt{jC_{\infty}} l_o$ où C_{∞} est le rapport de Flory qui caractérise la raideur locale de la molécule (voir appendices I et II). Doi et Edwards relient d'une part, le temps élémentaire τ_o à la longueur b et au coefficient de friction par unité monomère $\zeta_o (\tau_o = \zeta_o b^2 / \pi^2 k_B T)$ et d'autre part, le module de plateau caoutchoutique à la masse volumique ρ et à la masse molaire entre enchevêtrements M_e ($G_N^o = \rho RT/M_e$). Benallal et

al. [6] ont relié le temps moyen τ'_{a} à une longueur caractéristique de l'unité cinétique dans le domaine des hautes fréquences l_{hf} ($\tau'_o = \zeta_o l_{hf}^2 / \pi^2 k_B T$). k_B est la constante de Boltzmann et R la constante des gaz parfaits. Les deux temps élémentaires sont pilotés par le même coefficient de friction car ils se réfèrent à la même unité cinétique. Ces deux temps élémentaires sont donc gouvernés par la même énergie d'activation via le coefficient de friction et le volume libre. Ceci est nécessaire pour que le principe de superposition temps-température s'applique dans le domaine de fréquences allant de la zone d'écoulement au plateau vitreux.

Enfin, Allal et *al.* [9] ont déterminé le coefficient ζ_o à partir des caractéristiques de l'unité monomère et de l'énergie d'interaction E_o , en s'appuyant sur les résultats de Doolittle [10] et le concept du volume libre.

$$\zeta_o = \frac{E_o}{N_a b_o} \sqrt{\frac{M_o}{3 R T}} \exp\left(\frac{0.467}{f_v}\right) \tag{1}$$

où b_o est le rayon de la sphère associée au volume v_o par unité monomère et f_v la fraction de volume libre. Le coefficient de Doolittle (0.467) a été obtenu par ajustement de notre modèle sur les données expérimentales de polybutadiène, polystyrène et polyméthylméthacrylate. Il semble être une constante universelle.

Pour déterminer le volume dur par unité monomère v_o , nous faisons l'hypothèse classique que v_o varie linéairement avec la température. Nous pouvons alors écrire la relation suivante: $v_o = v_{VdW} k_w (1 + \alpha_o T)$. Nous avons calculé le volume de van der Waals v_{VdW} en utilisant une méthode de contribution de groupe [11,12]. Cette méthode ne permet pas de distinguer les formes cis, trans et vinyle. D'où un volume de van der Waals indépendant de la microstructure et égal à 62.1 Å³. Les constantes k_w et α_o sont déterminées à partir de la variation de la masse volumique avec la température dans l'état vitreux. Pour nos échantillons k_w est indépendant de la microstructure égal à 1.45. Seul α_{0} varie avec et microstructure(voir Tableau II). Par conséquent, pour faire le lien entre la microstructure et les propriétés rhéologiques, il faut déterminer : la fraction de volume libre f_v , le rapport caractéristique C_{∞} , la masse volumique ρ , la longueur l_{hf} , la masse molaire entre enchevêtrements Me, le paramètre de couplage β et le module vitreux G_{∞} .

2.2 Modèle

Nous allons maintenant présenter les relations originales que nous avons établies dans le cadre de ce travail entre f_{ν} , C_{∞} , ρ , M_e , G_{∞} et les dimensions de l'unité monomère, l'énergie d'interaction E_o et le nombre de coordination \tilde{N} .

2.2.1. La fraction de volume libre f_v

La fraction de volume libre est le rapport du volume libre v_f sur le volume total v_t par unité monomère. A partir des définitions de la masse volumique, du nombre de molécules contenues dans la sphère de rayon R_g et de l'expression du rapport caractéristique de Flory, la fraction de volume libre est donnée par (voir appendice IV):

$$f_{v} = \left[l - exp\left(-\frac{E_{o}}{RT} \right) \right]^{-3/2} - l$$
(2)

2.2.2. La masse volumique ρ

Les définitions de la fraction de volume libre et du volume dur par unité monomère donnent l'expression de la masse volumique (voir appendice IV):

$$\rho = \frac{M_o(1 - f_v)}{N_a v_o} \tag{3}$$

2.2.2. Le rapport caractéristique de Flory C_{∞}

A partir de la fraction de volume libre, en supposant que celle-ci tende vers zéro à l'état solide et que $\sqrt{jl_o} \approx l_m$ nous montrons que le rapport de Flory est roportionnel à $(b_o/l_m)^2$. De plus en faisant l'hypothèse que C_{∞} est aussi thermiquement activé en accord avec de Gennes [13], nous proposons (voir appendice IV):

$$C_{\infty} = 6 \left[\frac{b_o}{l_m} \right]^2 \left[l - exp \left(-\frac{E_o}{RT} \right) \right]$$
(4)

Pour qu'il y ait une meilleure adéquation entre le rapport caractéristique de Flory donné par l'équation (4) et les données de la littérature, la longueur de l'unité monomère l_m est calculée en ne prenant en compte que les liaisons virtuelles (Wu [14], voir également l'appendice I). L'équation (4) permet de calculer la longueur *b* définie par : $b = \sqrt{j C_{\infty}} l_o$.

2.2.4. La masse molaire entre enchevêtrements M_e

Dans notre modèle, la masse molaire entre enchevêtrements est obtenue par résolution de l'équation de Kavassalis et *al.* [15] (voir appendice V):

$$\widetilde{N} + l = \frac{\pi N_a \rho (j C_{\infty})^{3/2} l_o^3}{6 M_o} \left(l - \frac{N_e}{N_o} \right) \sqrt{N_e}$$
(5)

où N_e est le nombre d'unités monomères entre enchevêtrement défini par : $N_e = M_e/M_o$.

Le nombre de coordination \tilde{N} (ou de plus proches voisins d'une unité monomère) est donné par la relation empirique suivante [16] :

$$\widetilde{N} + l = \left(\frac{1.5196 \ l_{hf}}{l_m}\right)^6 \tag{6}$$

L'équation (6) a été testée sur de nombreux polymères (polybutadiène, polyméthyl méthacrylate,

polystyrène, polypropylène et polyéthylène). Elle semble universelle.

La connaissance de la masse molaire entre enchevêtrement et de la masse volumique (respectivement les équations (5) et (3)) permet de déterminer le module G_N^o .

2.2.5. Le paramètre de couplage β

Le paramètre de couplage β détermine la largeur de la distribution des temps de relaxation : β est d'autant plus petit que le spectre des temps de relaxation est large. De plus, il peut être relié à la structure locale du polymère, notamment à son indice de fragilité *m*, par l'intermédiaire du modèle de couplage proposé par Ngai *et al.* [17-19].

$$m = \frac{d \log \tau_{KWW}}{d \left(T_g / T\right)}\Big|_{T = T_a}$$
(7)

$$\beta = \frac{250 - m}{320} \tag{8}$$

où τ_{KWW} est le temps de relaxation de la fonction KWW qui est relié dans notre modèle au temps de relaxation moyen aux hautes fréquences (paragraphe 2.2.) par la relation :

$$\tau_{KWW} = \frac{\beta \tau'_o}{\Gamma(1/\beta)} \tag{9}$$

L'équation 8 a été obtenue par Böhmer *et al.* [20] pour une série de polymères amorphes.

D'après le modèle de Ngai, le paramètre β nous renseigne d'une part sur le degré de coopérativité associé au processus de relaxation et d'autre part, sur l'intensité des interactions intermoléculaires.

2.2.6. Le module vitreux G_{∞}

Le modèle d'Eyring [21] donne une expression de G_{∞} :

$$G_{\infty} = \frac{k_B T}{v_o} exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)$$
(10)

où ΔG est l'énergie libre de Gibbs qui peut s'exprimer en fonction de l'énergie d'interaction. Pour déterminer ΔG , nous avons supposé que : $\Delta G = E_o - RT$. Cette hypothèse semble donner de très bon résultats (voir Figure 3a).

3. Partie expérimentale

Notre étude porte sur une série de polybutadiènes à taux de vinyle variable et de masse molaire identique. Les échantillons ont été synthétisés par la

société Michelin. Le Tableau I regroupe les différentes caractéristiques physico-chimiques des échantillons : la microstructure (déterminée par Infra-Rouge), la masse molaire moyenne en masse (déterminée par GPC) et la température de transition vitreuse (déterminée par DSC à une vitesse de chauffe de 20°C/min).

	1,2	cis	trans	M _w	Ip	Tg
	(%)	(%)	(%)	(kg/mol)		(°Č)
PB1	79	8.2	12.8	115	1.09	-21
PB2	55	17.5	27.5	105	1.09	-52
PB3	44	21.8	34.2	100	1.1	-63
PB4	24	29.5	46.5	100	1.1	-81
PB5	7	36.2	56.8	110	1.09	-94

Tableau I : Caractéristiques physico-chimique des échantillons

Le comportement rhéologique des échantillons a été déterminé en utilisant un rhéomètre à déformation imposée (RDA 700, Rheometrics) en configuration plateaux parallèles sur une large gamme de température (de T_g+110°C à T_g-5°C). L'azote liquide est utilisé comme agent thermique de régulation aux basses températures. Le diamètre des plateaux est variable selon le domaine en température étudié : pour la zone d'écoulement et la zone caoutchoutique, le diamètre est de 25 mm et pour la zone de transition et la zone vitreuse, les plateaux ont un diamètre de 5 mm et ils sont striés pour éviter le glissement de l'échantillon sur les parois des plateaux aux basses températures. Malgré ces précautions, il faut noter que l'obtention de valeurs expérimentales fiables du module de cisaillement complexe $G^*(\omega)$ dans la zone de transition vitreuse avec la géométrie plan-plan est délicate en raison de risques de glissement et de problèmes de complaisance de l'appareil. La torsion rectangulaire aurait été la configuration idéale, mais la mise en place des échantillons sur les équipages est délicate : à température ambiante, les polybutadiènes sont à l'état fondu et ils n'ont pas de tenue mécanique suffisante.

4. Confrontation du modèle aux résultats expérimentaux

4.1. Analyse spectromécanique



PB5 : \blacklozenge , PB1 : \bigtriangleup , modèle : —

Dans cette partie, nous présentons la confrontation de notre modèle aux résultats expérimentaux (échantillons PB1 et PB5, Figure 1). Nous pouvons voir qu'elle est satisfaisante sur l'ensemble du domaine fréquentiel (de la zone d'écoulement à la zone vitreuse). La modélisation de $G^*(\omega)$ à 10°C a été faite en ajustant le module vitreux G_{∞} , le paramètre de couplage β , l'énergie d'interaction E_o et la longueur hautes fréquences l_{hf} (Tableau II).

	E _o (J/mol)	$\alpha_{o} x 10^{4}$ (K ⁻¹)	l _{hf} (Å)	$G_{\infty} \times 10^{-8}$ (Pa)	m
PB1	9070	2.3	2.57	5.3	94
PB2	8350	1.8	2.70	6.6	90
PB3	8130	1.6	2.76	9.5	86
PB4	7780	1.3	2.87	9.5	82
PB5	7590	1.1	2.96	8.0	75

Tableau II : Paramètres ajustables et facteur de fragilité des polybutadiènes ($T_0=10^{\circ}C$)

Les principaux résultats sont les suivants :

1) Le paramètre de couplage β est égal à 0.4±0.05 pour tous nos échantillons. Aux incertitudes expérimentales près, il semble être indépendant de la microstructure, en accord avec les résultats de la littérature [22-24].

En considérant que β est indépendant de la température, les équations (7) et (8) permettent d'écrire :

$$m = \frac{d \log \tau_o'}{d \left(T_g / T\right)}\Big|_{T = T_o}$$
(11)

Le facteur de déplacement horizontal a_T déterminé lors de la construction des courbes maîtresses est le rapport des temps de relaxation pris à la température T et à la température de référence T_o [25]. Par conséquent, l'équation précédente devient :

$$m = \frac{d \log a_T}{d \left(T_g / T\right)}\Big|_{T = T_g}$$
(12)

Nous avons tracé sur la figure 2 la variation de $d(loga_T)/d(T_g/T)$ en fonction du rapport T_g/T : nous obtenons une courbe unique pour toutes les échantillons.



Figure 2 . Variation de $d(loga_T)/d(T_g/T)$ en fonction du rapport T_g/T pour l'ensemble des polybutadiènes

Aux incertitudes près, le facteur de fragilité *m* (obtenu pour $T=T_g$) peut être considéré comme indépendant de la microstructure et égal à 84.5±10, ce qui implique un paramètre de couplage unique d'après l'équation (8) et égal à 0.47±0.03; compatible avec la valeur ajustée.

2) Les valeurs expérimentales de G_{∞} sont difficiles à exploiter à cause d'erreurs importantes qui proviennent des mesures expérimentales dans la zone de transition et de la construction des courbes maîtresses. Par conséquent, nous n'avons pas pu conclure sur la dépendance de G_{∞} avec la microstructure (Figure 3a) ni complètement valider l'expression de Eyring.

3) La longueur l_{hf} dépend uniquement de la longueur de l'unité monomère l_m : elle augmente avec la longueur de l'unité monomère (Figure 3b). Le nombre de coordination \tilde{N} calculé à partir de l_{hf} (Eq. 6) varie de 8.1 à 5.8 quand le pourcentage de vinyle diminue de 79% à 7%. L'augmentation du nombre de coordination avec le pourcentage de vinyle est conforme aux résultats de Kavassalis *et al.* [15] bien que nos valeurs soient légèrement inférieures.



Figure 3 . a) Variation du module vitreux avec le pourcentage de vinyle, b) Variation de la longueur hautes fréquences avec la longueur de l'unité monomère $(T_o=10^\circ\text{C})$

4) L'énergie d'interaction E_o dépend à la fois de la microstructure et de la température. A l'image de l'énergie de Lennard-Jones, elle peut être vue comme la somme de deux contributions : une contribution attractive (T>T_g+30) et une contribution répulsive (T<T_g). La Figure 4 montre la variation de E_o avec la température pour l'échantillon PB1 (ronds vides sur la Figure 4).



Figure 4 . Variation de l'énergie d'interaction avec la température pour le PB1 : \bigcirc énergie ajustée à partir des courbes maîtresses à différentes températures ; — énergie calculée avec les coefficients WLF hautes températures ; — énergie calculée avec les coefficients WLF basses températures

Pour déterminer la variation de l'énergie d'interaction en fonction de la température $E_o(T)$, nous avons procédé de deux manières : (1) - nous

avons modifié la température de référence des courbes maîtresses et cherché la valeur de Eo donnant un bon accord entre théorie et expérience. (2) - nous avons calculé la fonction $E_o(T)$ à partir de la loi WLF. En effet, notre modèle permet de calculer le facteur de déplacement horizontal défini par : $a_T = \tau_o(T)/\tau_o(T_o)$. Connaissant la valeur de l'énergie $E_o(T_o)$, on peut calculer $\tau_o(T_o)$. Puis, l'énergie $E_o(T)$ est déterminée à partir du temps élémentaire $\tau_o(T)$ défini de facon à ce que le facteur de déplacement horizontal a_T calculé soit égal à celui donné par la loi WLF (log $a_T = -C_1 (T-T_0)/(C_2+T T_o$). Comme Plazek et al [26] et Palade et al [27], nous avons montré pour tous les polybutadiènes, qu'il existe deux jeux de coefficients WLF : le couple (C_1^{BT}, C_2^{BT}) aux basses températures et le couple (C_1^{HT} , C_2^{HT}) aux hautes températures. Ceci se traduit par un changement de pente dans la variation de $(T-T_o)/log a_T$ en fonction de $(T-T_o)$ comme le montre la figure 4. Par conséquent, la dépendance de E_o avec la température est différente selon le couple utilisé : les traits en pointillés et le trait continu sur la figure 4 sont obtenus respectivement avec les couples (C_1^{BT}, C_2^{BT}) et (C_1^{HT}, C_2^{HT}) . La loi WLF est donc représentative de l'énergie d'interaction : les couples (C_1^{BT}, C_2^{BT}) et (C_1^{HT}, C_2^{HT}) de la loi WLF permettent d'accéder respectivement à l'énergie d'interaction répulsive et attractive.

Enfin, nous avons constaté que, comme Miller [28], l'énergie d'interaction déterminée à la température de transition vitreuse est proportionnelle à cette même température selon la relation : $E_o(T_g) = 4.48RT_g$.

4.2. Analyse thermomécanique

Pour modéliser la variation du module de cisaillement complexe avec la température à une fréquence de sollicitation et une rampe de température données, nous avons utilisé les relations structure/propriétés précédentes qui décrivent la variation des paramètres du modèle avec la température. Nous avons utilisé les paramètres ajustables issus de la modélisation des analyses spectromécaniques et nous avons également pris en compte la dépendance de l'énergie d'interaction avec la température.

4.2.1. Modélisation de la cinétique de refroidissement

Ce modèle repose sur le concept de volume libre et par conséquent, il faut déterminer la variation de la fraction de volume libre avec la température. Lors du passage de la transition vitreuse, la fraction de volume libre dépend fortement de la rampe en température : si le refroidissement est trop rapide, les changements conformationnels ne peuvent plus se faire et le système ne se trouve plus dans un état d'équilibre. La fraction de volume libre f_v est alors plus importante que la fraction de volume libre à l'équilibre f_{veq} (obtenue par un refroidissement infiniment lent). L'expression de la fraction de volume libre à l'équilibre est donnée par l'équation (2). Pour rendre compte de l'aspect cinétique de la transition vitreuse, la fraction de volume libre est calculée à chaque température par résolution de l'équation différentielle [29] :

$$\frac{d f_{v}(T)}{d T} = -\frac{f_{v}(T) - f_{veq}(T)}{q \tau'_{o}(T)}$$
(13)

où q est la vitesse de la rampe en température et τ'_o le temps de relaxation moyen aux hautes fréquences. Nous avons comparé les résultats expérimentaux aux résultats du modèle dans le cas des échantillons PB1 et PB5 sur la Figure 5.



-2°C/min) : PB5 : \blacklozenge , PB1 : \triangle , modèle : —

Nous constatons que le modèle décrit correctement le module complexe de cisaillement sur l'ensemble du domaine en température étudié. Mais, un léger décalage en température est observé entre l'expérience et le modèle. Ceci nous a amené à pousser plus loin notre analyse.

4.2.2. Analyse de la relaxation α

4.2.2.1. Sa position

Nous avons déterminé, pour chaque microstructure, la position de la température correspondant au maximum de tan δ de la relaxation α notée T_{α} . L'accord entre la température associée à la relaxation α obtenue expérimentalement et par le modèle est très satisfaisant (Figure 6) : l'écart maximum est de l'ordre de 4°C.

4.2.2.2. Sa largeur

L'analyse du pic de la courbe tan δ associé à la relaxation α (Figure 7) montre que l'amplitude et la

largeur du pic sont indépendantes de la microstructure. Nous savons que la largueur du pic est décrite par le paramètre β de KWW. Par conséquent, le fait que la largueur du pic associé à la relaxation α soit indépendante de la microstructure implique un paramètre β indépendant de la microstructure ; ce qui vient étayer le résultat obtenu en spectroscopie mécanique.



Figure 6 . Comparaison des valeurs de T_{α} expérimentales avec celles obtenues par le modèle à 1 rad/s et -2°C/min

(l'incertitude expérimentale est de l'ordre de 2°C)



Figure 7 . Variation de tanδ des polybutadiènes avec la température (1 rad/s, -2°C/min)

4.2.2.3. Effet de la fréquence de sollicitation et de la vitesse de refroidissement sur la relaxation α

Pour clore ce travail de validation du modèle, il nous reste à montrer l'aptitude du modèle à tenir compte d'une part, des effets de la fréquence de sollicitation et d'autre part, des effets de la vitesse de refroidissement sur la relaxation α .

En effet, la position en température du pic α (T_{α}) dépend de la fréquence de sollicitation ω . De nombreux auteurs associent à cette variation de T_{α} avec la fréquence une énergie d'activation devant décrire les interactions subies par les unités cinétiques à T_{α} . L'effet de la fréquence de sollicitation sur la température T_{α} est bien représenté par le modèle (Figure 8a) : la fréquence est d'autant plus importante que la température T_{α} est décalée vers les hautes températures. Le modèle détermine également de façon correcte l'énergie d'activation associée à la relaxation α : par exemple, dans le cas de l'échantillon PB1, la valeur expérimentale est 280±30 kJ/mol et la valeur issue de la modélisation est 330±30 kJ/mol.

La vitesse de refroidissement provoque un changement des contraintes résiduelles au sein du matériau qui sont à l'origine de la fragilisation des polymères vitreux et du vieillissement physique. Plus la vitesse est importante, plus le système quitte rapidement son état d'équilibre, ce qui entraîne une augmentation de la température de transition vitreuse. Le modèle décrit convenablement la variation de la température de transition vitreuse avec la vitesse q. Par contre, d'après le modèle, la température T_{α} n'est pas influencée par la rampe en température, comme le montre la Figure 8b alors que nous avons montré expérimentalement que la température T_{α} varie avec la rampe de température pour des vitesses de refroidissement supérieures ou égales à 12.5°C/min [30]. Cette dernière vitesse correspond à la vitesse de refroidissement lors d'une trempe. Le modèle ne prédit pas cette variation y compris pour des vitesses théoriques de l'ordre de 100°C/min. Industriellement des vitesses de cet ordre sont atteintes dans les moules lors de l'injection au contact moule/polymère (effet de peau). Il devra donc être amélioré pour tenir compte de l'effet de la rampe en température sur T_{α} .



Figure 8 . a) Effet de la rampe en température sur T_{α} (échantillon PB5), b) Effet de la fréquence de sollicitation sur la position de la relaxation α (données expérimentales et modèle pour l'échantillon PB1)

5. Conclusion

Nous venons de présenter un modèle capable de déterminer les propriétés rhéologiques d'un polymère sur une large gamme de fréquence (ou de température) à partir de la connaissance des dimensions de l'unité monomère (V_{vdw} , α_o , k_w , l_m) de l'énergie d'interaction intermoléculaire et de la variation de cette énergie avec la température $E_o(T)$. Le nombre de paramètres ajustables est réduit à 3 (α_o , k_w et $E_o(T)$) et ils ont tous une signification physique. Outre le caractère prédictif du comportement viscoélastique linéaire des polymères, il permet d'accéder à des informations concernant :

1 – la mise en forme du matériau à travers les paramètres limites (la viscosité limite, le module de plateau caoutchoutique, les temps de relaxations, la complaisance limite et la masse volumique).

2 – la thermodynamique du milieu grâce à la détermination de l'énergie de cohésion, la solubilité, la miscibilité et enfin l'énergie d'interaction

3 - la structure locale des molécules avec le paramètre de Flory, le coefficient de diffusion et le nombre de coordination.

L'ensemble de ces propriétés dérivées qui sont déterminées uniquement à partir des paramètres physiques ajustés sur les propriétés rhéologiques des polymères, montrent tout l'intérêt de notre approche.

Appendice I : longueur du monomère en Å

La longueur moyenne des liaisons de covalence dépend de la microstructure par l'équation :

$$l_{o} = 1.47(\phi_{c} + \phi_{t}) + 1.54\phi_{v}$$
(A1)

Le nombre moyen de liaisons de covalence de longueur l_o par unité monomère est calculé à partir de la relation :

$$j = 4^* (\phi_c + \phi_t) + 2\phi_v \tag{A2}$$

La longueur du monomère l_m a été déterminée en adoptant la démarche de Wu[14] qui considère que seules les liaisons simples participent aux rotations de la chaîne sur elle-même. Ainsi les longueurs des unités cis et trans sont données par $l_m = l_{mon} - 1.33$. Où 1.33Å est la longueur de la double liaison (voir Tableau III). L'expression de la longueur du monomère avec la microstructure est alors :

$$l_m = 2.97\phi_c + 3.57\phi_t + 2.54\phi_v \tag{A3}$$

Appendice II : Rayon de giration

A l'état fondu, les chaînes polymères ont une conformation gaussienne. Dans ce cadre le rayon de giration de la molécule est donné par :

$$R_g^2 = \frac{l}{6} n_k l_k^2 \tag{B1}$$

 l_k est la longueur du segment de Kuhn et n_k leur nombre dans la molécule. La longueur du segment de Kuhn est liée à la raideur locale de la molécule, représentée par le rapport de Flory C_{∞} et à la longueur moyenne des liaisons de covalence entre les atomes du squelette du monomère l_a . Soit :

$$l_k = C_{\infty} l_o \tag{B2}$$

Pour déterminer le nombre de segments de Kuhn constituant la chaîne, il suffit de se référer à la longueur curviligne de la chaîne polymère. Soit :

$$L = n_k l_k \tag{B3}$$

On peut encore écrire cette longueur en se référant au nombre de monomères formants la chaîne N_o et au nombre de liaison de covalence constituant le squelette d'un monomère j. Soit :

$$L = jN_o l_o \tag{B4}$$

En égalant les équations (B3 et B4) on obtient :

$$n_k = \frac{jN_o}{C_{\infty}} \tag{B5}$$

Les relations B1, B2 et B5 nous permettent d'écrire le rayon de giration en fonction de N_0 :

$$R_g^2 = \frac{1}{6} N_o \left[j C_\infty l_o^2 \right] \tag{B6}$$

Si on pose
$$b = \sqrt{jC_{\infty}}l_o$$

L'expression du rayon de giration devient :

$$R_g^2 = \frac{l}{6} N_o b^2 \tag{B7}$$

Appendice III : Temps de relaxation

Dans la théorie de la reptation la molécule diffuse dans un réseau fixe dans la taille de la maille **a** est égale à la distance entre deux points d'enchevêtrement. Le brin de molécule pris entre ces deux points d'enchevêtrement est supposé avoir une conformation gaussienne. Ainsi pour les raisons présentées dans l'appendice II la taille de la maille est donnée par :

$$a^2 = N_e b^2 \tag{C1}$$

Où Ne est le nombre de monomères entre points d'enchevêtrement.

Le temps caractéristique de relaxation par reptation de la molécule est donné par la relation :

$$\tau_{rep} = \frac{\zeta_o a^2}{\pi^2 k_B T} N_e \left[\frac{N_o}{N_e}\right]^3 \tag{C2}$$

En remplaçant **a** par son expression en fonction de N_e et b, on obtient :

$$\tau_{rep} = \frac{\zeta_o b^2}{\pi^2 k_B T} \frac{N_o^3}{N_e} \tag{C3}$$



Tableau III : longueurs caractéristiques des unités structurales des polybutadiènes

Appendice IV : Fraction de volume libre

Notre modélisation s'appuie sur des concepts de champs moyens. Dans ce cadre la fraction de volume libre que nous calculons est une moyenne. La fraction de volume libre est le rapport du volume libre v_f sur le volume total v_t par unité monomère. $f_v = v_f / v_t = l - v_o / v_t$. Dans cette relation, il reste à déterminer l'expression du volume total par unité

monomère v_t . Le volume v_o étant défini au paragraphe (2.1 b)).

A l'état fondu, chaque molécule gaussienne est inscrite dans une sphère de rayon R_g . Alors v_t est donné par : $v_t = 4\pi R_g^3 / (3N_o)$. Où N_o est le nombre de monomères par chaîne. Malheureusement, cette expression donne une masse volumique très inférieure à la masse volumique expérimentale. Par conséquent, à l'état fondu dans le volume occupé par la molécule considérée, il y a Λ molécules. Ce nombre Λ , de molécules de masse M contenues dans le volume $4\pi R_g^3 / 3$, est donné par la relation suivante: $\Lambda = \rho N_a 4\pi R_g^3 / (3M)$.

Sachant que $R_g^2 = N_o b^2 / 6$, on obtient :

$$\Lambda = \frac{4\pi}{3} \frac{\rho N_a b^3}{6^{3/2} M_o} N_o^{1/2} = \lambda N_o^{1/2}$$
(D1)

Cette expression montre Λ est proportionnel à la racine carrée du nombre de monomères par chaîne, comme l'avaient montré Klein [31].

Dans l'équation (C1), il reste à déterminer λ . Connaissant les définitions de la masse volumique et de la fraction de volume libre, nous pouvons écrire que : $\rho = M_o (1 - f_v)/(N_a v_o)$. En faisant apparaître $b_o (v_o = 4\pi b_o^3/3)$ dans la relation précédente et en portant celle-ci dans l'expression (D1), nous obtenons :

$$\lambda = \left(1 - f_v\right) \left(b / \left(\sqrt{6} b_o\right)\right)^3 \tag{D2}$$

Hypothèse 1 : nous allons supposer que :

$$\left(b/\left(\sqrt{6}b_o\right)\right)^3 \approx (1 - f_v)$$
 (D3)

Dans le cas d'un polystyrène de grande masse (200 kg/mol): $b = 7\text{\AA}$ [25] et $b_0 = 3.45\text{\AA}$ (déterminé avec une masse volumique de 1000 kg/m³). La relation précédente donne une fraction de volume libre de 0.12. A titre comparatif, nous avons calculé la fraction de volume libre en utilisant la relation $f_v = \alpha_f (T - T_\infty)$ [25]. Pour une température de 160°C (polymère à l'état fondu) et pour $\alpha_f = 6.2 \times 10^{-4} (K^{-1})$ et $T_{\infty} = 49$ °C [32], nous obtenons une fraction de volume libre de 0.068. Ainsi les fractions de volume libre sont du même ordre de grandeur. Donc l'hypothèse 1 est acceptable. Elle permet d'aboutir à deux résultats importants: (1) Le facteur de proportionnalité λ est uniquement fonction de la fraction de volume libre par la relation suivante : $\lambda = (l - f_v)^2$. (2) Le rapport caractéristique de Flory C_{∞} est fonction des

dimensions du monomère. En effet, sachant que $b = \sqrt{j C_{\infty}} l_o$, l'expression (D3) devient :

$$(1 - f_v) = \left(\sqrt{jC_\infty} l_o / \left(\sqrt{6} b_o\right)\right)^3 \tag{D4}$$

A l'état solide, à l'équilibre, pour des températures inférieures à la température de transition vitreuse $f_v \rightarrow 0$. A ces températures la molécule a

sa raideur maximale. L'équation (D4) donne:

$$C_{\infty}^{Max} \approx 6 \left(b_o / \sqrt{j} l_o \right)^2$$
 (D5)

Hypothèse 2 : En accord avec les travaux de de Gennes [13], nous proposons une variation de C_{∞} avec la température (c'est-à-dire une forme énergétiquement activée) de la forme :

$$C_{\infty} = C_{\infty}^{Max} \left[l - exp\left(-\frac{E_o}{RT} \right) \right]$$
(D6)

Dans la description de de Gennes, l'énergie E_o correspond à la différence d'énergie entre les différentes conformations (trans, gauche⁺, gauche⁻) que peuvent prendre les chaînes macromoléculaires.

Hypothèse 3 : Nous supposons que E_o est l'énergie d'interaction intermoléculaire. Cette hypothèse n'est pas en contraction avec ce qui est écrit plus haut; car si dans le cas d'une molécule isolée la raideur locale est conditionnée par les énergies intermoléculaire. Dans le fondu, la conformation des chaînes est gouvernée par les énergies inter et intra moléculaires. Mais comme l'énergie intermoléculaire est dominante, notre hypothèse revient à simplifier le problème.

Revenons maintenant à l'expression de la fraction de volume libre. f_v s'écrire en fonction de λ :

$$f_{v} = l - \lambda \frac{N_{o}^{3/2} b_{o}^{3}}{R_{g}^{3}}$$
(D7)

Hypothèse 4 : la fraction de volume libre est petite devant l'unité. A partir de cette hypothèse, des expressions de λ et C_{∞} , la relation précédente devient :

$$f_{v} = \left[I - exp\left(-\frac{E_{o}}{RT} \right) \right]^{-3/2} - I$$
 (D8)

Dans les mêmes conditions, l'équation D3 donne la même fraction de volume libre. L'expression de la fraction de volume libre donnée par l'équation D8 respecte les deux conditions aux limites suivantes :

(1) A l'état solide l'énergie d'interaction E_o est très grande devant l'énergie thermique d'où une fraction de volume qui tend vers zéro à l'état solide.

(2) A l'état gazeux l'énergie d'interaction E_o est égale au travail de la pression P. Ainsi l'énergie d'interaction est égale à l'énergie thermique ce qui donne une fraction de volume libre qui tend vers l'unité.

Appendice V : Equation de Kavassalis et al

L'équation de Kavassalis et al est basée sur le calcul du nombre de brins de masse M_e pris dans un blob de diamètre a (taille de la maille du réseau d'enchevêtrement). Le volume du blob est:

$$V_e = \frac{4\pi}{3} \left[\frac{a}{2} \right]^3 = \frac{\pi}{6} a^3$$
(E1)

En remplaçant a par son expression en fonction de b et de N_e (Eq. B1), on obtient :

$$V_e = \frac{\pi}{6} N_e^{3/2} b^3$$
(E2)

Le nombre de brin de masse Me dans le blob est déterminé par la relation :

$$\widetilde{N} + l = \frac{\rho V_e}{Me} = \frac{\pi \rho N_e^{3/2} b^3}{6M_o N_e} = \frac{\pi \rho N_e^{1/2} b^3}{6M_o}$$

$$\widetilde{N} + l = \frac{\pi \rho N_e^{1/2} [jC_\infty]^{3/2} l_o^3}{6M_o}$$
(E3)

 ρ étant la masse volumique du matériau. Le terme (1-N_e/N_o) reflète l'effet diluant des bouts de chaîne.

Références

- [1] De Gennes P.G., J. Chem. Phys., 55 (1971) 572.
- [2] Doi M., Edwards S.F., J. Chem. Soc.Faraday Trans II, 74 (1978) 1689.
- [3] Des Cloizeaux J., J. Europhys., Lett., 5 (1988) 437
- [4] Pearson D.S., Helfand E., Macromolecules, 17 (1984) 888.
- [5] Ball R.C., McLeish T.C.B., Macromolecules, 22 (1988) 1911.
- [6] Benallal A., Marin G., Montfort J.P., Derail C., Macromolecules, 36 (1993) 7229.
- [7] Kohlrausch F., Pogg. Ann. Phys. Chem., 119 (1863) 337.
- [8] Williams G., Watts D.C., Trans. Faraday Soc., 66 (1970) 80.
- [9] Allal A., Boned C., Baylaucq A., Physical Review E, 64 (2001) 011203.
- [10] Doolittle A.K., J. Appl. Phys., 22 (1951) 1471.
- [11] Bondi A., J. Physic. Chem., 68 (1964) 441.

- [12] Bondi A., "Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses", Wiley, New York (1968).
- [13] De Gennes P.G., "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell University Press (1979).
- [14] Wu S., J. Polym. Sci., Part B : Polymer Physics, 27 (1989) 723.
- [15] Kavassalis T.A., Noolandi J., Macromolecules, 22 (1989) 2709.
- [16] Lamaison S., Thèse de Doctorat, Université de Pau (2002).
- [17] Ngai K.L., Plazek D.J., J. Polym. Sci. : Part B : Polym. Phys., 24 (1986) 619
- [18] Plazek D.J., Ngai K.L., Macromolecules, 24 (1991) 1222
- [19] Roland C.M., Ngai K.L., Macromolecules, 24 (1991) 5315
- [20] Böhmer R., Ngai K.L., Angell C.A., Plazek D.J., J. Chem. Phys., 99 (1993) 4201
- [21] Eyring H., Ree T., Hirai N., Proc. N. A. S., 44 (1958) 1213.
- [22] Hofmann A., Alegria A., Colmenero J., Willner L., Buscaglia E., Hadjichristidis N., Macromolecules, 29 (1996) 129.
- [23] Roland C.M., Ngai K.L., Macromolecules, 24 (1991) 5315.
- [24] Zorn R., Mc Kenna G.B., Willner L., Richter D., Macromolecules, 28 (1995) 8552.
- [25] Ferry J.D., "Viscoelastic properties of polymers", J. Wiley&SONS, INC. (1980)
- [26] Plaezk D.J., Zheng X.D, Ngai K.L., Macromolecules 25 (1992) 4920
- [27] Palade L.I., Verney V, Attané P., Macromolecules 28 (1995) 7051
- [28] Miller A.A., Macromolecules, 11 (1978) 859.
- [29] Cohen M.H., Grest G.S., Physical Review B, 21(1980) 4113
- [30] Desplan L., rapport de stage ingénieur, université de Pau et des Pays de l'Adour (2000)
- [31] Klein J., Macromolecules, 19 (1986) 118
- [32] Majeste J.C., Rheol. Acta, 37 (1998) 486