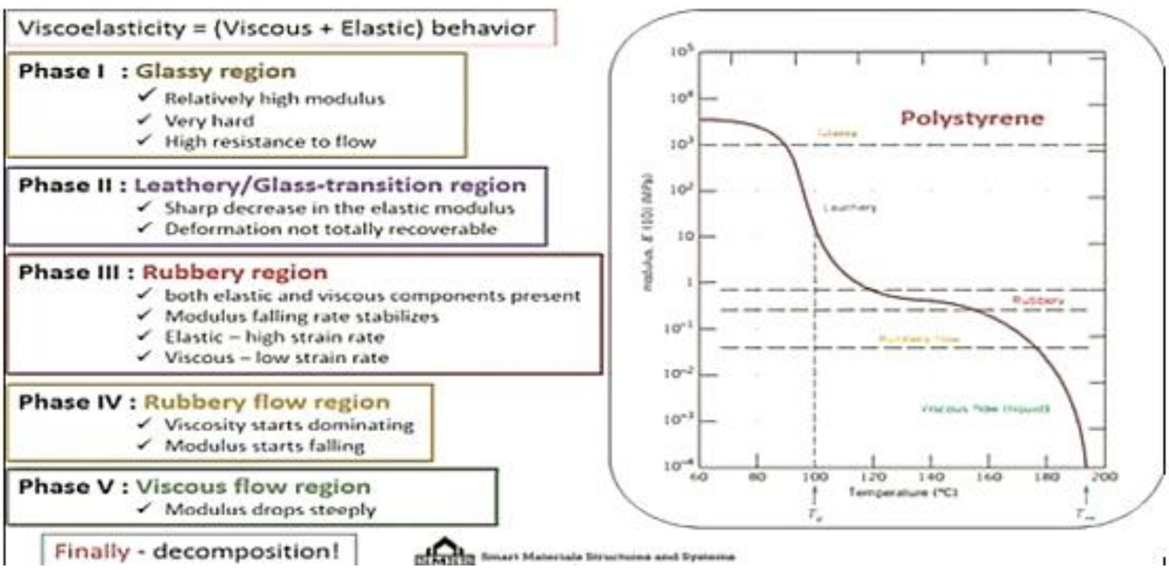
II. 1 Introduction :

Le changement d'état d'un polymère, sous l'action de la température, entraîne des variations importantes de ses propriétés mécaniques.
En dessous de la température Tg, le polymère est dit vitreux et il présente le comportement d'un corps solide élastique. Au-dessus de cette température, il présente un comportement de solide plastique (état viscoélastique). Lorsque le matériau a un comportement à la fois élastique et visqueux, on parle de visco-élasticité.

Les polymères ont un comportement viscoélastique qui passe par cinq phases :

- La phase vitreuse est caractérisée par une résistance élevée à l'écoulement. Dans cette phase, le module d'élasticité est relativement élevé.
- La phase de transition vitreuse voit une forte diminution du module d'élasticité et la présence d'une déformation qui n'est pas totalement élastique.
- Phase caoutchouteuse est caractérisée par la présence simultanée des composantes élastique et visqueuse. Le taux de chute du module d'élasticité se stabilise, le taux de déformation élastique est élevé et un faible taux de déformation visqueuse apparait.
- Phase d'écoulement caoutchouteuse : la viscosité commence à dominer, le module d'élasticité continue à baisser.
- Phase visqueuse : le module d'élasticité chute fortement.

<u>Exemple :</u> comportement viscoélastique du polystyrène.

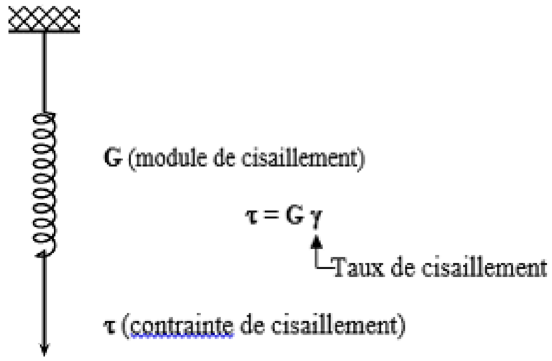


II. 2 Viscoélasticité linéaire :

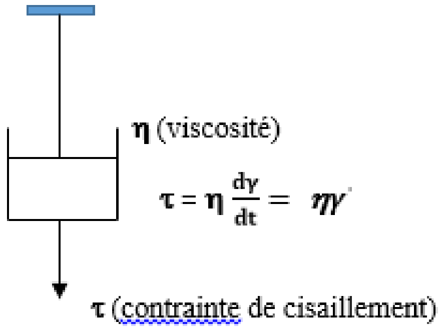
Pour les polymères, la courbe contraintes-déformations dépend de la vitesse de déformation. Dans les conditions d'usage courantes, ils sont sujets à deux phénomènes ; le fluage et la relaxation.

II. 2. 1 Réponse des modèles mécaniques à viscosité linéaire :

Les modèles ne sont pas relatifs aux matériaux mais, plutôt, à leur comportement. Les modèles mécaniques linéaires de base pour représenter des réponses viscoélastiques sont :



(ou $\sigma = \mathbf{E}\,\varepsilon$)



(ou $\sigma = \dot{\varepsilon}$)

Le ressort représente un solide élastique linéaire

L'amortisseur représente un élément linéaire visqueux (ou un fluide Newtonien)

La déformation est représentée par l'allongement du système.

Dans le régime Hookéen, la réponse linéaire est celle pour laquelle le rapport de la contrainte et de la déformation est une fonction uniquement du temps et non de l'amplitude de la déformation ou de la contrainte.

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

Si on applique une contrainte τ_0, la réponse n'est pas instantanée, la déformation γ atteint l'équilibre instantanément ensuite cette déformation est constante tant que τ_0 est maintenue (Fig.1). Si on relâche spontanément les contraintes, on observe un retour du ressort à son état initial (Fig. 2).

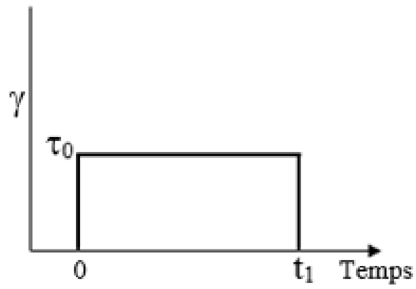


Figure 1

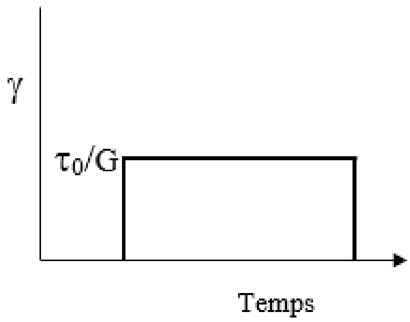


Figure 2

<u>Remarque :</u> Il n'y a pas un effet d'inertie dans le modèle de Hooke.

Pour l'amortisseur, si on applique une contrainte brutale τ_0, la déformation γ augmente avec le temps (on considère une déformation initiale nulle).

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

Si on double la contrainte τ_0, on double la pente de la courbe déformation-temps.

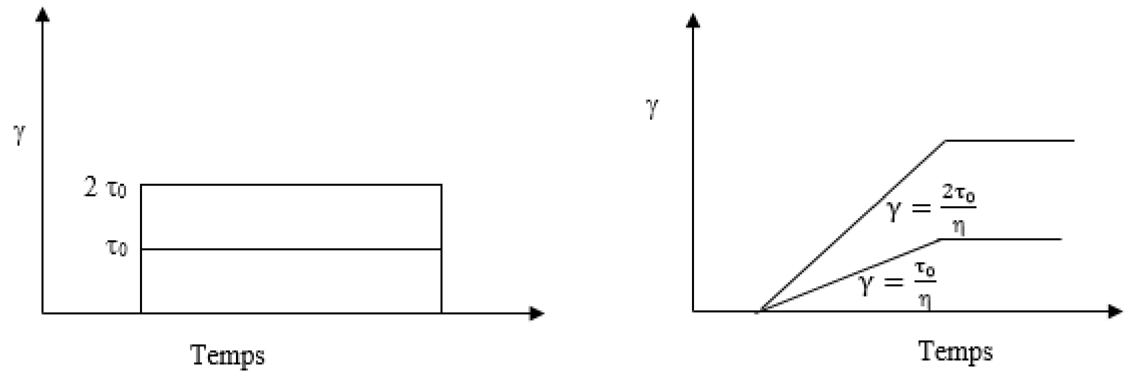


Figure 3 : Courbe déformation-temps

A tout moment, le module $G(t) \equiv \frac{\tau}{\gamma} = \frac{\eta}{t}$ ne dépend que de t ; l'amortisseur est linéaire.

Il peut être montré que la combinaison d'éléments linéaires conduit à un élément linéaire. Une combinaison des modèles tels que le ressort et l'amortisseur permet de donner une réponse au comportement des polymères. Cependant, l'approche linéaire n'est pas quantitative car, en général, les polymères sont déformés à une vitesse qui est supérieure à 0.1 s^{-1}.

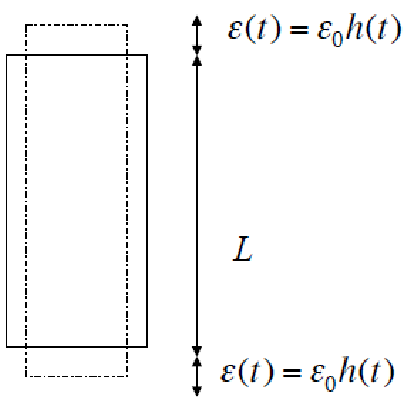
Le comportement visco-élastique linéaire d'un matériau dépend du temps lorsqu'il est soumis à une charge ce qui permet d'expliquer les phénomènes de fluage et de relaxation

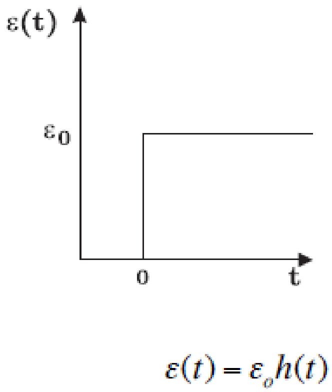
- Sous une charge constante, la déformation du matériau augmente dans le temps › › le fluage.

- Sous une déformation constante, la contrainte diminue dans le temps › › › la relaxation.

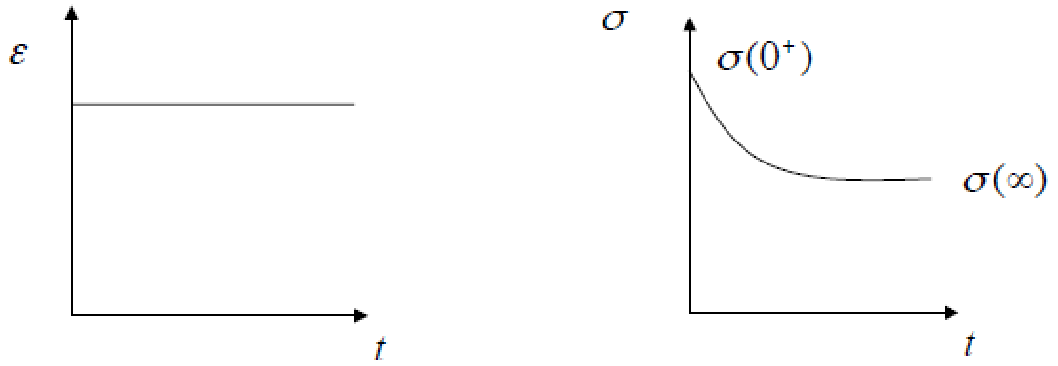
II. 2. 1. 1 Test de relaxation des contraintes :

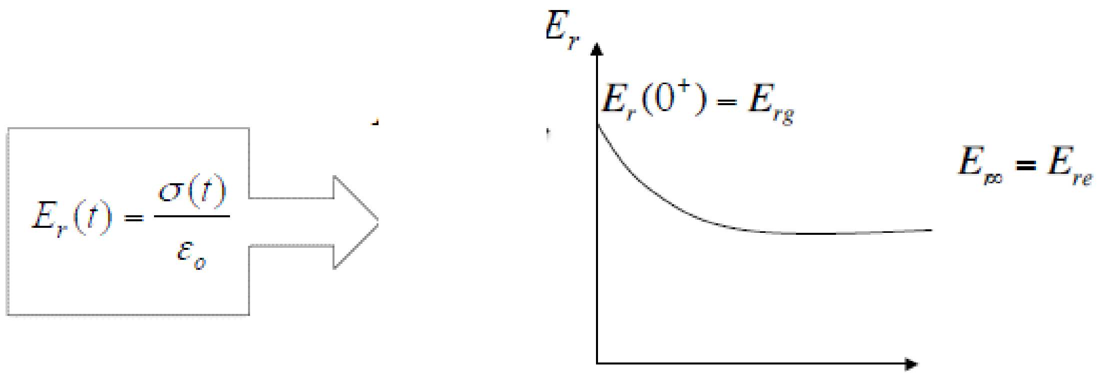
Application d'un déplacement uni-axiale et observation de l'évolution des contraintes en fonction du temps.





Sollicitation : $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \, h(t)$ Réponse : $\sigma(t)$





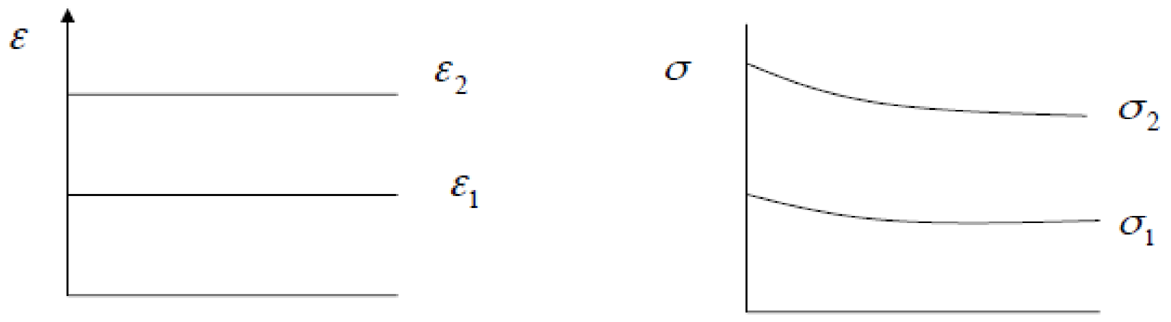
La valeur au temps court de cette fonction est appelée la valeur ‘vitreuse’

$$E_r\,(0^+) = E_{rg}$$

La valeur au temps long de cette fonction est appelée la valeur ‘à l’équilibre’

$$E_r\,(\infty) = E_{re}$$

Er (t) est une propriété du matériau qui ne dépend pas du niveau de déformations



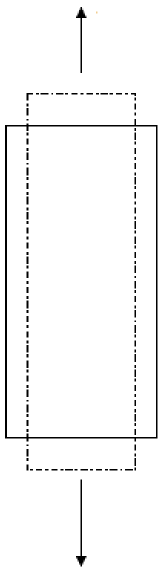
Les deux tests ε_1 ε_2 donnent le même $E_r(t)$.

$$E_r(t) = \frac{\sigma_1(t)}{\varepsilon_1} = \frac{\sigma_2(t)}{\varepsilon_2}$$

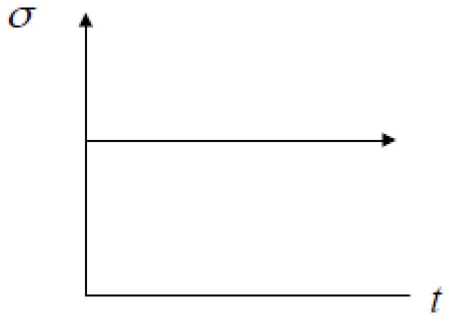
II. 2. 1. 2 Test de fluage :

Application d'une charge constante avec le temps et observation de la déformation en fonction du temps.

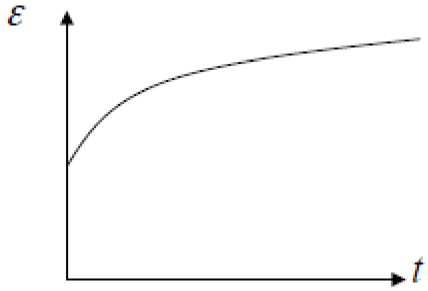
$F(t)=F \Rightarrow \sigma(t)=\frac{F}{S}$



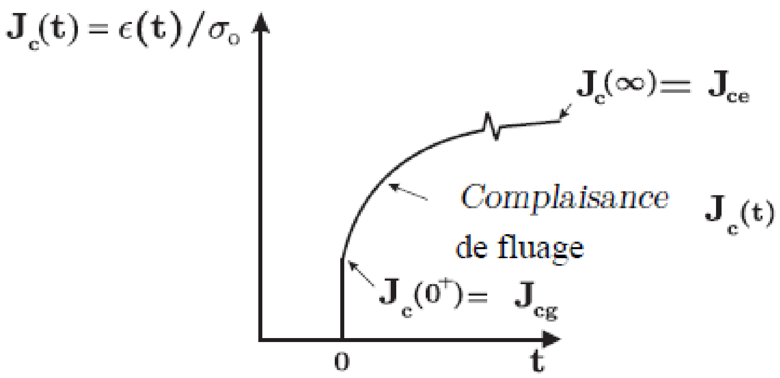
Sollicitation : $\sigma(t) = \sigma_0 h(t)$



Réponse : $\varepsilon(t)$



Complaisance de fluage : $J_c(t)$



La complaisance de fluage $J_c(t)$ et le module de relaxation $E_r(t)$ sont linéaires pour de petites déformations ($\varepsilon < 0.02$).

La valeur au temps court de cette fonction est appelée la valeur ‘vitreuse’

$$J_c\,(0^+) = J_{cg}$$

La valeur au temps long de cette fonction est appelée la valeur ‘à l’équilibre’

$$J_c\,(\infty) = J_{ce}$$

Jc (t) est une propriété du matériau qui ne dépend pas du niveau de contraintes

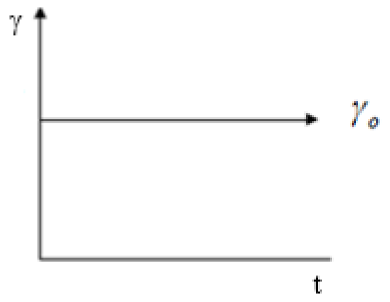
Donc : $J_{ce} = \frac{1}{E_{re}}$ et $J_{cg} = \frac{1}{E_{rg}}$

Cependant en règle générale $J_c(t) \neq \frac{1}{E_r(t)}$

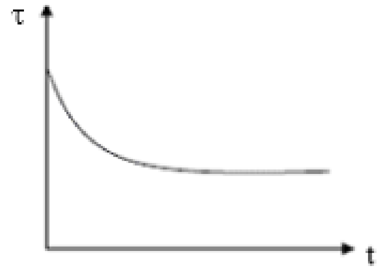
<u>II. 2. 1. 3 Cas d’un cisaillement :</u>

<u>a) Relaxation des contraintes :</u>

Sollicitation



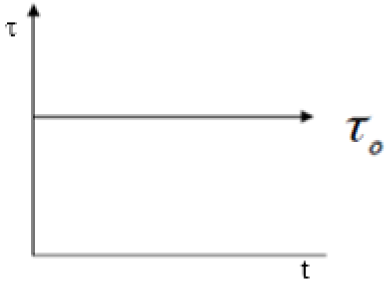
Réponse



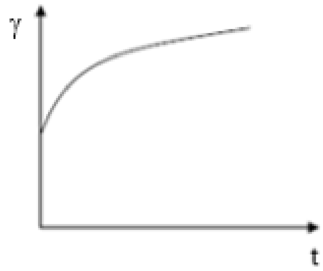
$$G(t) = \frac{\tau}{\gamma_0}$$

b) Fluage :

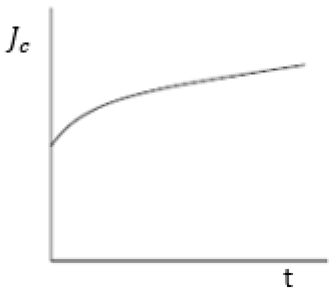
Sollicitation



Réponse



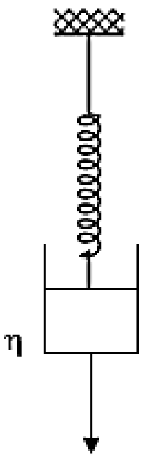
$$J_c(t) = \frac{\gamma}{\tau_0}$$



II. 2. 2 Modèles rhéologiques :

II. 2. 2. 1 Modèle de Maxwell :

Dans ce modèle, on met en série un ressort et un amortisseur tel que :



$\tau = \tau_{\text{ressort}} = \tau_{\text{amortisseur}}$ ou bien : $\sigma = \sigma_{\text{ressort}} = \sigma_{\text{amortisseur}}$

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

Donc :

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

$\rightarrow \dot{\gamma} = \dot{\gamma}_r + \dot{\gamma}_a$ $\rightarrow \dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_r + \dot{\varepsilon}_a$

Comme : $\dot{\gamma}_a = \frac{\tau}{\eta}$ et $\dot{\gamma}_r = \frac{\dot{\tau}}{G}$ alors : $\dot{\gamma} = \frac{\tau}{\eta} + \frac{\dot{\tau}}{G}$

ce qui donne: $\tau = \eta\dot{\gamma} - \frac{\eta\dot{\tau}}{G}$, $\tau = \eta\dot{\gamma} - \lambda\dot{\tau}$

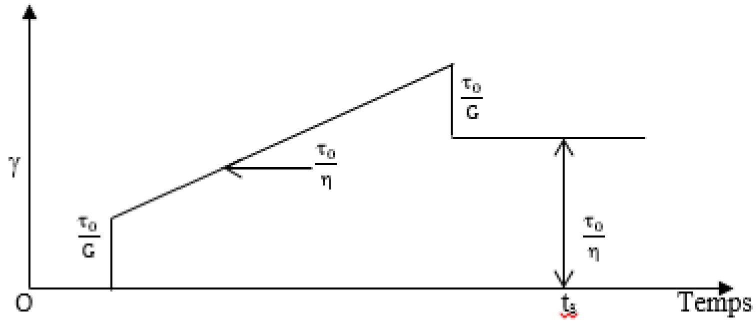
λ représente le temps de relaxation appelé, aussi, temps caractéristique et il est exprimé en secondes.

Examinons le comportement du modèle de Maxwell à travers les deux tests mécaniques appliqués aux polymères : le fluage et la relaxation.

a) Essai de fluage :

Une contrainte constante τ_0 est imposée entre l'instant initial t_0 et le temps d'observation ts.

Si on annule la contrainte, la déformation est rémanente



L'application de la contrainte τ_0 conduit à :

- Une extension instantanée du ressort jusqu'à $\frac{\tau_0}{G}$
- Un allongement linéaire de l'amortisseur au cours du temps avec une pente de $\frac{\tau_0}{\eta}$. Celui-ci continue à se déformer tant que la charge est appliquée.

Lorsqu'on annule la contrainte τ_0:

- le ressort se contracte instantanément (retour élastique)
- l'amortisseur conserve la déformation permanente $\frac{\tau_0}{\eta} t_s$ acquise pendant la sollicitation.

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

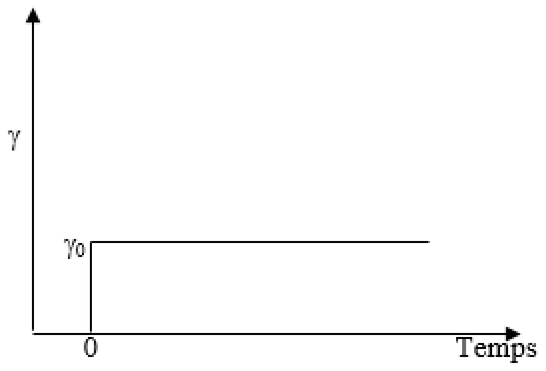
$$\gamma(t) = \tau_0 \left(\frac{1}{G} + \frac{t}{\eta}\right)$$

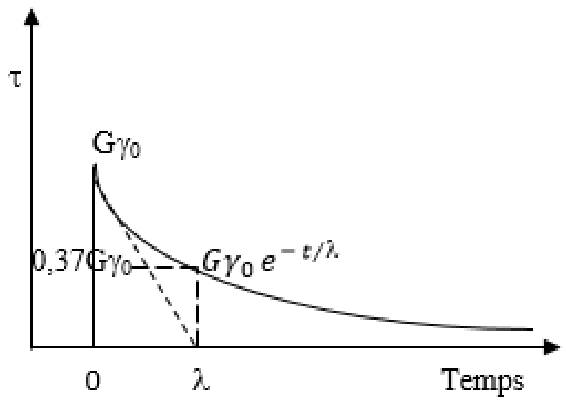
La grandeur qui permet de représenter la réponse au fluage est l'aptitude au fluage $J_c(t)$ appelée également complaisance au fluage. Elle est indépendante de la charge et elle est calculée par :

$$J_c(t) = \frac{\gamma(t)}{\tau_0}$$

b) Essai de relaxation :

Application d'une déformation γ_0 constante et observation de l'évolution de la contrainte au cours du temps.





L'application de la déformation γ_0 conduit à :

- une réponse instantanée du ressort avec une contrainte $G\gamma_0$ atteinte (loi de Hooke),
- un retour à l'équilibre par contraction du ressort qui sera freinée par l'amortisseur.

Plus le ressort se contracte, plus la force de rappel diminue et plus la vitesse de déformation du ressort chute rapidement.

On a une déformation imposée $\Rightarrow \gamma_r + \gamma_a = \gamma_0 \Rightarrow \dot{\gamma_r} + \dot{\gamma_a} = 0$

Comme : $\dot{\gamma_a} = \frac{\tau}{\eta}$ et $\dot{\gamma_r} = \frac{\dot{\tau}}{G} \Rightarrow \frac{\tau}{\eta} + \frac{\dot{\tau}}{G} = 0$: Equation différentielle linéaire et homogène dont la solution est :

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

λ = Temps de relaxation caractéristique
= Temps nécessaire pour que la contrainte diminue de $\frac{1}{e}$ (environ 37% de sa valeur).

On définit le module de relaxation $G_r(t)$ tel que $G_r(t) \equiv \frac{\tau(t)}{\gamma_0} = Ge^{-t/\lambda}$ et il ne dépend pas de la déformation imposée.

Réponse du modèle de Maxwell à un essai de traction :

On a: $\varepsilon = \varepsilon_r = \varepsilon_a$ et $\sigma = \sigma_r + \sigma_a$

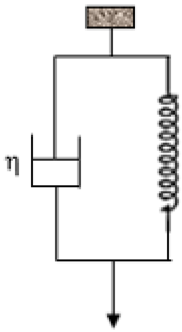
Comme : $\sigma_r = E\,\varepsilon_r$ et $\sigma_a = \eta\,\varepsilon_a$

alors : $\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{\sigma}}{E} + \frac{\sigma}{\eta}$ ce qui donne : $\sigma(t) = \dot{\varepsilon}_0\,\eta\,(1 - e^{-\frac{E}{\eta}t})$

La vitesse de déformation est constante $\Rightarrow$ $\dot{\varepsilon}_0 = \frac{\varepsilon}{t}$ $\Rightarrow \sigma(t) = \dot{\varepsilon}_0\,\eta\,(1 - e^{-\frac{E}{\eta\dot{\varepsilon}_0}\varepsilon})$

II. 2. 2. 2 Modèle de Kelvin-Voigt :

Dans ce modèle on met en parallèle un ressort et un amortisseur tel que :



$\gamma = \gamma_r = \gamma_a$

$\tau = \tau_r + \tau_a$

$\downarrow$

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

a) Essai de fluage :

Lorsque la charge est appliquée, l'amortisseur reprend l'essentiel de l'effort $\tau_a = \eta\dot{\gamma}$.
Le système s'allonge très peu et le ressort n'agit quasiment pas. Ensuite le ressort se tend peu à peu car l'effet de sa force de rappel augmente. Lorsque cette force interne équilibre la charge extérieure, la vitesse de déformation s'annule et le système reste dans sa position d'équilibre.

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

La solution homogène de l'équation est $\gamma_h = A\,e^{-\frac{G}{\eta}t}$ et la solution particulière est : $\gamma_p = \frac{\tau_0}{G}$

à t = 0 , $\tau = \tau_0$ et $\gamma(0) = \gamma_0$ et $\gamma_0 = A + \frac{\tau_0}{G}$ $\Rightarrow A = \gamma_0 - \frac{\tau_0}{G}$

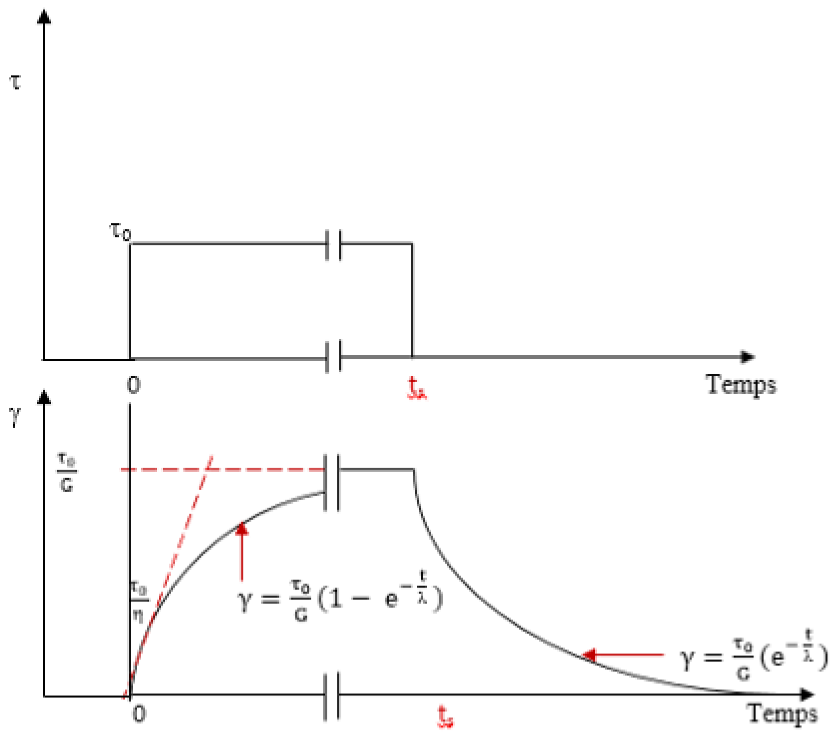
La solution générale de l'équation caractéristique prend donc la forme suivante :

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

Supposons que la déformation initiale est nulle $\gamma_0 = 0 \Rightarrow \gamma = \frac{\tau_0}{G}(1 - e^{-\frac{G}{\eta}t})$

On définit alors l'aptitude au fluage $J_c(t) = \frac{1}{G}\,(1 - e^{-\frac{t}{\lambda}})$ avec :$\lambda = \frac{\eta}{G}$

Si t tend vers l'infini pour une charge nulle , la déformation tends vers 0 et il n'y aura pas de déformation résiduelle après déchargement

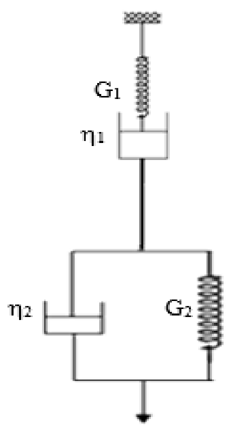


b) Essai de relaxation :

Le modèle de Kelvin-Voigt ne présente pas d'effet de relaxation (diminution de la contrainte nécessaire pour maintenir une déformation constante).

II. 2. 2. 3 Modèle à quatre paramètres :

Ce modèle est le mieux adapté pour prendre compte les deux deux modes de relaxation et de fluage. Pour le définir, on combine en série un élément de Maxwell et un élément de Kelvin-Voigt.



L'équation différentielle de ce modèle est donnée par :

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

En appliquant le principe de superposition, la réponse au fluage du modèle est la somme des réponses au fluage des éléments de Maxwell et de Kelvin-Voigt :

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

Donc :

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

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

- L'amortisseur 1 décrit le glissement de translation des molécules, ce qui permet l'écoulement visqueux η_1.
- Le ressort 1 représente la déformation élastique des angles et des longueurs de liaisons. G_1 caractérise la force de rappel qui s'exerce lors de leur modification par rapport à leur valeur d'équilibre. Comme ces modifications se produisent à l'échelle atomique, elles se produisent instantanément d'un point de vue macroscopique.

II. 2. 3 Le nombre de Deborah

Dans des conditions données, le nombre de Deborah permet de déterminer si un polymère adopte un comportement élastique ou visqueux.

$$De = \frac{\lambda}{t_s} = \frac{\text{Temps caractéristique}}{\text{Temps d'observation}}$$

Le temps caractéristique $\lambda = \frac{\eta}{G}$ est le temps qu'il faut au matériau pour atteindre $1 - \frac{1}{e}$ = 63.2% de sa déformation finale lors d'un changement brusque de charge.

- Si $\lambda >> t_s \Rightarrow De >> 1$ la réponse est élastique.
- Si $\lambda << t_s \Rightarrow De \cong 0$ la réponse est visqueuse.

Références

[1] J. Lecomte-Beckers, Cours Physique des Matériaux : Partie Polymères, 2009

[2] P. Coussot, J. L. Grossiort, eds, Comprendre la rhéologie, EDP Sciences, 2001

[3] M. Rubinstein and R. H. Colby, Polymer Physics, Oxford University Press, New York, 2003.