

LA VISCOELASTICITE LINEAIRE

A-) GENERALITES

Lorsqu'on applique une contrainte à un matériau élastique idéal, celui-ci revient instantanément à sa forme initiale lorsqu'on annule cette contrainte. On dit que la déformation élastique est instantanée et recouvrable et le travail fourni est stocké sous forme d'énergie élastique. La loi de Hooke décrit le comportement d'un solide idéal purement élastique :

$$\sigma = G_0 \gamma$$

σ [Pa] est la contrainte de cisaillement et γ [-] la déformation. G_0 [Pa] est le module de rigidité, de Coulomb ou de cisaillement, ne dépendant pas de la déformation.

La viscosité est une mesure de la résistance d'un matériau à l'écoulement et reflète le taux de dissipation de l'énergie de déformation du matériau dans l'écoulement. Après cessation de contrainte, la déformation est permanente et l'énergie de déformation a été dissipée. Dans ce cas, c'est la loi de Newton qui décrit ce type de comportement : la contrainte nécessaire à la déformation est proportionnelle à la vitesse de déformation.

$$\sigma = \eta_0 \dot{\gamma}$$

σ [Pa] est la contrainte de cisaillement, $\dot{\gamma}$ [s⁻¹], la vitesse de déformation ou taux de cisaillement. La viscosité newtonienne η_0 [Pa.s] ne dépend pas du taux de cisaillement.

Lorsqu'on applique une vitesse de déformation à un matériau purement visqueux, la déformation de celui-ci est irréversible, et l'énergie fournie est entièrement dissipée sous forme de chaleur.

Les polymères à l'état fondu ont un comportement viscoélastique car ils présentent à la fois un caractère visqueux et un caractère élastique, et selon l'échelle de temps de l'expérience, c'est l'un ou l'autre qui domine. L'énergie fournie par les contraintes n'est ainsi ni complètement dissipée, ni complètement conservée. Aux petites déformations, la relation entre la contrainte et la déformation est linéaire : on est dans le cadre de la viscoélasticité linéaire. Il existe différents tests pour décrire ce comportement viscoélastique.

- Essais statiques

Relaxation de la contrainte : une déformation constante est appliquée à l'échantillon et l'évolution de la contrainte est mesurée dans le temps.

$$\sigma(t) = G(t)\gamma_0$$

$G(t)$ est le module de relaxation.

Fluage : la contrainte est maintenue constante et la déformation est mesurée dans le temps.

$$\gamma(t) = J(t)\sigma_0$$

$J(t)$ [Pa^{-1}] est la fonction de fluage ou complaisance

- Essais dynamiques

Le matériau est soumis à une déformation sinusoïdale $\gamma^*(t)$, d'amplitude γ_0 . Si cette amplitude est suffisamment faible pour que la réponse soit linéaire, la contrainte résultante $\sigma^*(t)$ est également sinusoïdale d'amplitude σ_0 et de même pulsation que la déformation.

B-) DYNAMIQUE DES POLYMERES FONDUS EN VISCOELASTICITE LINEAIRE

Les temps de relaxation, parfois courts, sont difficilement mesurables par les expériences de relaxation et de fluage. Pour l'étude des phénomènes viscoélastiques, les sollicitations dynamiques sont utilisées dans le domaine fréquentiel plutôt que dans le domaine temporel. La méthode consiste à appliquer au matériau une déformation sinusoïdale de faible amplitude et à mesurer la contrainte sinusoïdale résultante.

Soit une déformation sinusoïdale γ de pulsation ω et d'amplitude γ_0 notée :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin \omega t$$

correspondant à une vitesse de déformation :

$$\dot{\gamma}(t) = \omega \gamma_0 \sin(\omega t + \pi/2)$$

de même fréquence, d'amplitude $\omega \gamma_0$, mais déphasée de $\pi/2$.

Si le matériau a un **comportement purement élastique** (de module G_0), la contrainte résultante est aussi sinusoïdale et de même fréquence :

$$\sigma(t) = G_0 \gamma = G_0 \gamma_0 \sin \omega t$$

Elle est en phase avec la déformation mais en quadrature de phase avec la vitesse de déformation.

Si le matériau a un **comportement purement visqueux** (de viscosité newtonienne η_0), la contrainte résultante est aussi sinusoïdale et de même fréquence :

$$\sigma(t) = \eta_0 \dot{\gamma} = \eta_0 \omega \gamma_0 \sin(\omega t + \frac{\pi}{2})$$

Elle est en quadrature de phase avec la déformation mais en phase avec la vitesse de déformation.

Pour un **matériau viscoélastique**, la contrainte présente un déphasage δ compris entre 0 et $\pi/2$ par rapport à la déformation, on peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) = \sigma_0 \sin\omega t \cos\delta + \sigma_0 \cos\omega t \sin\delta \\ &= G' \gamma_0 \sin\omega t + G'' \sin(\omega t + \frac{\pi}{2}) \end{aligned}$$

avec $G'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos\delta$ et $G''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin\delta$

$G'(\omega)$ est la composante du module en phase avec la déformation, appelé **module de conservation**, car il caractérise l'énergie emmagasinée dans l'échantillon sous forme élastique, $G''(\omega)$ est la composante du module en quadrature de phase avec la déformation, appelé **module de perte**, car il caractérise l'énergie dissipée dans l'échantillon sous forme visqueuse.

On pose :

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

où δ est l'**angle de perte**.

Modules et viscosités complexes

On utilise plus couramment les notations complexes pour décrire les variations sinusoïdales :

$$\gamma^*(t) = \gamma_0 e^{i\omega t}$$

$$\sigma^*(t) = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)}$$

$\sigma^*(t)$ et $\gamma^*(t)$ sont la contrainte et la déformation complexe.

On définit ainsi un module dynamique complexe $G^*(\omega)$:

$$G^* = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} e^{i\delta} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} (\cos\delta + i\sin\delta)$$

d'où
$$G^*(\omega) = G'(\omega) + i G''(\omega)$$

On peut de même définir une complaisance dynamique complexe $J^*(\omega)$, rapport de la déformation à la contrainte :

$$J^*(\omega) = \frac{1}{G^*(\omega)} = J'(\omega) - iJ''(\omega)$$

et une viscosité dynamique complexe $\eta^*(\omega)$, rapport de la contrainte à la vitesse de déformation :

$$\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega)$$

On montre aisément que :

$$\eta^*(\omega) = \frac{G^*(\omega)}{i\omega} \quad \eta'(\omega) = \frac{G''(\omega)}{\omega} \quad \eta''(\omega) = \frac{G'(\omega)}{\omega}$$

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

L'équation constitutive de la contrainte, dans le cas d'un polymère viscoélastique est donnée par :

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

A partir de cette équation on peut définir $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ par la relation suivante entre le module dynamique complexe et module de relaxation :

$$G'(\omega) = \omega \int_0^\infty G(s) \sin(\omega s) ds \quad G''(\omega) = \omega \int_0^\infty G(s) \cos(\omega s) ds$$

Les modules complexes sont le résultat de la transformée de Fourier du module de relaxation et l'inversion de cette opération permet d'écrire :

$$G(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{G'(\omega)}{\omega} \sin(\omega t) d\omega = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{G''(\omega)}{\omega} \cos(\omega t) d\omega$$

C-) COURBES MODULES-FREQUENCE

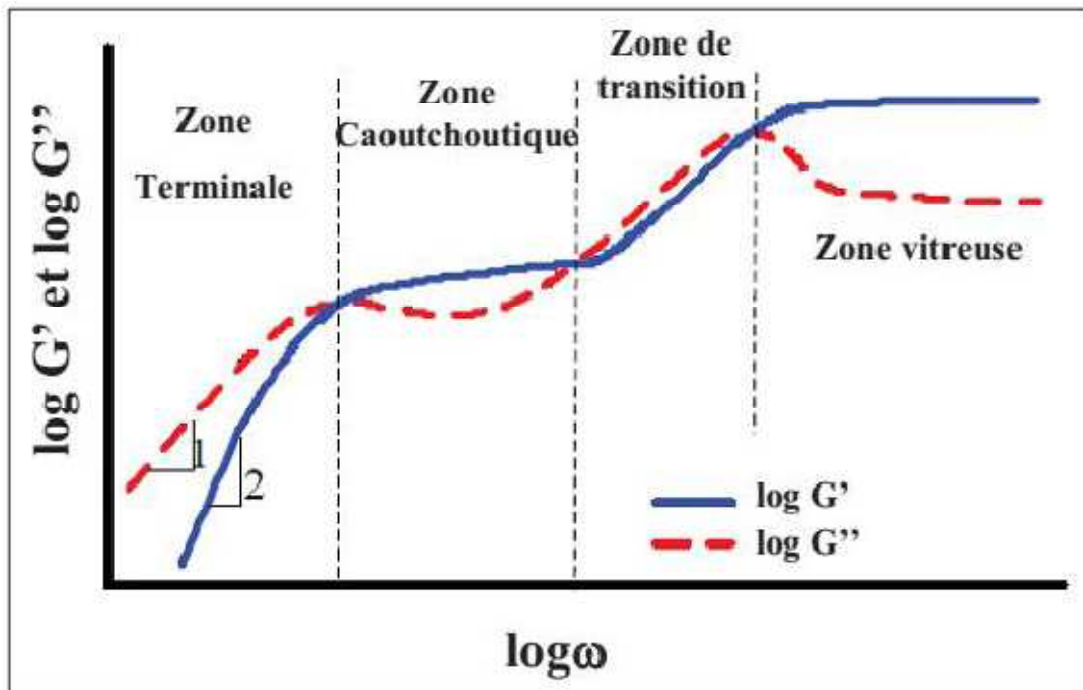
La détermination des modules $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ d'un milieu macromoléculaire en fonction de la fréquence de sollicitation permet de caractériser le comportement viscoélastique du milieu et renseigne sur sa structure moléculaire. La figure ci-dessous montre un exemple de résultats obtenus sur un polymère thermoplastique où la variation des composantes viscoélastiques du module complexe d'un matériau polymère G' et G'' est observée en fonction de la fréquence angulaire de sollicitation ω à une température donnée. Quatre zones sont alors déterminées :

- **Zone terminale ou zone d'écoulement** : à basse fréquence, la composante visqueuse G'' l'emporte sur la composante élastique G' : le comportement du polymère est proche de celui d'un liquide. Les pentes double-logarithmiques à basse fréquence des modules de conservation et de perte sont respectivement de 2 et de 1. Paramètres : viscosité newtonienne η_0 et J_0^e complaisance à l'état stationnaire

- **Plateau caoutchoutique** : à plus haute fréquence, la situation s'inverse au-delà d'un point de croisement des modules, le polymère se comporte d'avantage comme un matériau élastique. Le module de conservation G' tend vers un plateau dont la valeur est celle du plateau caoutchoutique qui caractérise le degré d'enchevêtrements des chaînes. Paramètres : module plateau $G_N^0 \sim 10^9$ Pa

- **Zone de transition** : les modules se croissent à nouveau avec de petites variations en fréquence. Paramètres : températures de transition vitreuse T_g

- **Zone vitreuse** : décrit le comportement du matériau aux fréquences élevées, le milieu devient un solide élastique dont le mouvement moléculaire est très lent : le système semble quasi figé. Paramètres : module vitreux $G_g \sim 10^5-10^6$ Pa



Superposition temps-température (TTS)

L'expérience à temps fixe et température variable permet d'obtenir la courbe de variation du module de relaxation en fonction de la température. Cette variation présente la même allure que celle obtenue dans une expérience à température fixe en faisant varier le temps. Ainsi, cette similitude de comportement amène à postuler une équivalence du temps et de la température. Dans ces conditions, un phénomène se produisant en un temps donné à une température donnée se produira nécessairement en un temps plus court à une température plus élevée : les temps de relaxation (ou de retardation) diminuent lorsque la température augmente. Ainsi, la donnée d'une caractéristique viscoélastique d'un polymère nécessite l'indication des paramètres temps et température ou fréquence et température, par exemple $G(t,T)$, $G'(\omega,T)$, $\eta^*(\omega, T)$...

Dans cette situation, l'équivalence temps-température se traduit par la possibilité de superposer les courbes à différentes températures T sur une des courbes choisie comme référence (température de référence T_0) par une translation horizontale d'un facteur a_T , appelé **facteur de translation horizontale** qui dépend seulement de la température T et de la température de référence T_0 .

La procédure de superposition conduit à l'obtention d'une courbe unique à la température de référence appelée **courbe maîtresse**. Cette opération permet d'obtenir les caractéristiques viscoélastiques du polymère sur une gamme de temps (ou de fréquence) considérablement élargie par rapport aux possibilités de mesure des rhéomètres.

Il se trouve qu'il existe une correspondance remarquable entre le temps et la température. Sans rentrer dans le détail, disons que l'« état » (ω_0, T_0) est équivalent à l'état ($\omega_0/a_T, T$). C'est la correspondance des états.

On peut montrer que les facteurs de translation obtenus sont les mêmes quelle que soit la quantité rhéologique considérée. Il convient toutefois d'être prudent quant à l'application du principe de superposition temps-température dans le cas de matériaux non homogènes (mélanges, copolymères, polymères chargés) pour lesquels d'éventuelles modifications de morphologie avec le temps ou la température peuvent rendre caduques les notions précédentes.

Loi d'Arrhenius ; Loi de Williams, Landel et Ferry (WLF)

La viscosité dépend fortement de la température et suit dans le cas des polymères semi-cristallins une relation exponentielle d'Arrhenius entre la viscosité limite et la température ($T > T_g + 100^\circ\text{C}$) (Morrison, 2001) :

$$\eta_0 = Ae^{B/T}$$

où T est la température en Kelvin, et A et B sont des constantes qui varient pour différents matériaux. La linéarisation de cette équation fournit une méthode pour déterminer A et B :

$$\ln \eta_0 = \ln A + \frac{B}{T}$$

Le paramètre B est lié à l'énergie d'activation (E_a) pour l'écoulement visqueux d'un matériau par la relation $B = E_a/R$, où R est la constante des gaz parfaits égale à $8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$.

Le facteur a_T se met alors sous la forme :

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

Pour des températures proches de la T_g du polymère ($T_g < T < T_g + 100^\circ\text{C}$), a_T suit l'équation Williams-Landel-Ferry (WLF) (Williams et al., 1955) :

$$\log a_T(T) = \frac{-C_1(T - T_{ref})}{C_2 + T - T_{ref}}$$

où C_1 et C_2 sont des paramètres du modèle..

Cette équation peut s'appliquer directement à la viscosité permanente η_0 :

$$a_T = \frac{\eta_T}{\eta_{T_g}}$$

EXERCICE

Dans le cas d'un polymère viscoélastique retrouver les expressions de $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$:

$$G'(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(s) \sin(\omega s) ds \quad G''(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(s) \cos(\omega s) ds$$

à partir de l'équation constitutive de la contrainte donnée par :

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

On pose $t-t'=s$ et $\gamma^* = \gamma_0 \sin \omega t$

Pr Berrayah Abdelkader