

Stage pédagogique GFP
Sophia-Antipolis 3-5 Juin 2019



La Mécanique des Polymères Expliquée au Chimiste

***Rappeler les bases théoriques et les outils
pratiques de la Mécanique des Polymères***

Groupe
Stage pédagogique du GFP du 3 au 5 juin 2019
des

CEMEF, Mines Paristech, PSL Research University

UMR 7635 Sophia Antipolis



Programme





Stage pédagogique GFP
Sophia-Antipolis 3-5 Juin 2019

**MINES ParisTech, PSL - Research University, CEMEF - Centre de Mise en
Forme des Matériaux, UMR CNRS 7635, CS 10207, 1 rue Claude
Daunesse, 06904 Sophia Antipolis Cedex, France**



**Il réunit tous les acteurs du développement des polymères pour
rappeler les bases théoriques et les outils pratiques de la
Mécanique des Polymères, discipline aux interfaces de la chimie, de
la physique macromoléculaires et de la mécanique.**

Comité d'organisation local

Noëlle BILLON
Christelle Combeaud
Jean-Luc Bouvard

Comité Pédagogique

Thierry HAMAIDE
Université Claude Bernard Lyon 1-IMP, Lyon

Alba MARCELLAN
ESPCI-SIMM / Sorbonne Université, Paris

Noëlle BILLON
Mines Paristech / PSL Research Univ. CEMEF, Sophia Antipolis

Fabrice DETREZ
Université Paris-Est Marne-la-Vallée- MSME, Marnes La Vallée





9h30-10h30 : Accueil

10h30-11h15 : Introduction à la mécanique des matériaux

Alba Marcellan (alba.marcellan@espci.fr); ESPCI-SIMM / Sorbonne Université, Paris

Quelle forme et taille doit avoir mon échantillon pour le tester mécaniquement ? Quelle est la relation entre un module de cisaillement et un module d'Young ? Pourquoi les mécaniciens utilisent-ils des tenseurs ? Des questions qui se posent régulièrement dans les laboratoires de chimie des matériaux.

Parmi les sciences de la nature, la mécanique est désignée comme la plus ancienne, car la plus simple [1]. Ainsi bâtisseurs de pyramides ou artisans néandertaliens ont eu à résoudre, de manière empirique, des problèmes de mécanique. A l'interface de la physique et de la chimie, la mécanique des matériaux [2] reste aujourd'hui centrale pour la conception d'ouvrages de génie civil ou encore de structures industrielles. Nous verrons ici quels sont les comportements mécaniques idéaux et comment les identifier de manière rigoureuse.

[1] Mécanique des Milieux Continus, J. Croirier, C. Nadot-Martin, 3^{ème} Edition Dunod.

[2] De la macromolécule au matériau polymère, J. L. Halary, F. Lauprêtre, Edition Belin

11h15-12h00 : Conceptualisation des macromolécules dans un matériau polymère

Thierry Hamaide (thierry.hamaide@univ-lyon1.fr); Université Claude Bernard Lyon 1-IMP, Lyon

Les polymères sont très souvent utilisés en tant que matériaux devant répondre à des sollicitations mécaniques pour assurer les contraintes imposées par le milieu dans lequel ils sont utilisés. Le comportement mécanique d'un matériau polymère dépend en partie du degré de polymérisation et de l'aptitude des macromolécules qui le constituent à changer de conformations pour répondre à la sollicitation imposée.

Cet exposé à vocation strictement pédagogique a pour objectif de revenir aux notions de base qui président à la statistique conformationnelle des macromolécules. Il montrera comment sont calculées quelques grandeurs caractéristiques liées aux dimensions statistiques des macromolécules isolées, en relation avec leurs déterminations expérimentales. Il s'attachera à mettre en évidence certaines difficultés pédagogiques relatives à cet enseignement. Il essaiera enfin de faire part du souhait du chimiste de comprendre comment bougent les macromolécules face à une sollicitation mécanique (?).

12h00-13h45 : Repas sur place

13h45-14h30 : Relaxations mécaniques et caractérisation de la relaxation principale

Antoine Lonjon (antoine.lonjon@univ-tlse3.fr); Université Toulouse 3- CIRIMAT, Toulouse

L'Analyse Mécanique Dynamique (DMA) est une technique qui permet de sonder la matière polymère à l'échelle du nanomètre de l'état solide jusqu'au fondu. Une composante élastique du module mécanique en phase avec la déformation et une composante dissipative en quadrature de phase sont alors extraites.

La dynamique relaxationnelle des macromolécules est alors accessible à l'analyse. La détermination de la manifestation mécanique de la transition vitreuse (T_{α}), dite relaxation principale, est possible. Différents cas, i.e. architecture et structure physique, seront traités afin de caractériser le comportement anélastique des polymères.

LUNDI 3 JUIN

14h30-15h15 : Les viscoélasticités grandes déformations autour de $T\alpha$ en pratique

Noëlle Billon (noelle.billon@mines-paristech.fr); Mines Paristech / PSL CEMEF, Sophia Antipolis

Le comportement des polymères dépend à la fois de vitesse de sollicitation et de la température. Aux alentours de la transition α , il subit même une transition de comportement profonde rendant sa modélisation et sa caractérisation difficile. Pour autant, le principe dit d'équivalence temps-température introduit aux petites déformations peut être mis à profit aux grandes déformations aussi. Ceci permet de construire un protocole expérimental et une stratégie qui simplifient beaucoup la caractérisation expérimentale (en combinant les effets de la température et vitesse) et une modélisation plus robuste.

15h15-15h45 : Pause

15h45-16h30 : Description phénoménologique de la viscosité linéaire

Fabrice Détrez (fabrice.detrez@u-pem.fr) Université Paris-Est Marne-la-Vallée- MSME, Marnes La Vallée

La description phénoménologique de la viscoélasticité correspond à se donner une relation mathématique entre la déformation et la contrainte. Cette description a un intérêt pratique indéniable pour dimensionner les éléments amortissements. Elle a également un intérêt scientifique car elle permet d'étudier d'autres phénomènes mécaniques, tels que la plasticité et l'endommagement, en soustrayant la contribution viscoélastique. En effet, les effets viscoélastiques sont toujours présents et peuvent rendre l'interprétation des résultats d'essais mécaniques délicate.

Premièrement, la viscoélasticité linéaire sera introduite au travers des modèles rhéologiques classiques (modèle de Maxwell, de Kelvin-Voigt et de Zener). Leurs briques de base que sont les ressorts et les amortisseurs, seront définis. Puis, je présenterai la réponse de ces modèles aux sollicitations mécaniques usuelles.

Dans une seconde partie, un modèle viscoélastique de type Zener sera dérivé à partir d'une vision statistique de chaîne à maillons élastiques à deux états. Cette approche permet d'illustrer le lien entre le comportement viscoélastique et la cinétique du changement de conformation. De plus, ce modèle offre une nouvelle perspective pour interpréter l'origine physique des différents coefficients du modèle de Zener.

16h30-17h15 : L'élasticité caoutchoutique, $T \gg T_g$ – aspects moléculaires

Renaud Rinaldi (renaud.rinaldi@insa-lyon.fr); INSA Lyon-MATEIS, Lyon



8h30-9h15 : Propriétés ultimes et rupture (aspects théoriques)

Jean-François Gérard (jean-francois.gerard@insa-lyon.fr); INSA Lyon-IMP, Lyon

9h15-10h00: Modélisation de la réponse élastique des élastomères : approche de l'ingénieur

Erwan Verron (erwan.verron@ec-nantes.fr) Ecole Centrale de Nantes-Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique (GeM), Nantes

Les modèles hyperélastiques, qu'ils soient phénoménologiques ou physiquement motivés, constituent la base des modèles de comportement pour les élastomères. Pour les ingénieurs mécaniciens utilisant des logiciels éléments finis, le choix du modèle ainsi que l'identification des paramètres est un problème classique et récurrent.

Dans cette présentation, nous rappellerons en premier lieu les bases de la mécanique des milieux continus nécessaires : déformations, contraintes et hyperélasticité. L'accent sera mis sur le sens physique des différentes grandeurs, mais aussi sur l'importance de la 3D pour l'ingénieur. Dans un second temps, nous présenterons les modèles les plus classiques, leur lien avec la théorie de l'élasticité caoutchoutique, mais aussi le problème plus pratique de l'identification des paramètres.

10h00-10h45 : Processus de déformation des polymères semi-cristallins. Effets de mise en œuvre

Jean-Marc Haudin (Jean-marc.haudin@mines-paristech.fr); Mines Paristech / PSL –CEMEF, Sophia Antipolis

Les structures et les morphologies des polymères semi-cristallins peuvent être définies à différentes échelles d'observation :

- au niveau de la chaîne macromoléculaire,
- au niveau du cristal polymère, en général une lamelle de faible épaisseur,
- au niveau de l'arrangement local de ces lamelles, séparées par de la phase amorphe et connectées par des molécules de liaison,
- au niveau d'organisations à grande distance de lamelles cristallines et de zones interlamellaires amorphes, les plus classiques étant les sphérolites,
- au niveau de l'échantillon massif tout entier, qui peut présenter une microstructure soit homogène (sphérolitique, par exemple), soit hétérogène en raison de la mise en forme (morphologie coeur-peau des pièces injectées).

Il en résulte que la déformation de toute éprouvette polymère est susceptible de faire intervenir des mécanismes à ces différents niveaux, qui s'enchaînent selon une séquence déterminée par la microstructure locale et les conditions locales de sollicitation. Ainsi, de façon générale, on peut s'attendre à la séquence : mécanismes impliquant la phase amorphe, mécanismes cristallographiques, tels que glissement, maclage ou transformation martensitique, destruction des lamelles cristallines.

Le matériau polymère est aussi susceptible de s'endommager, ce qui se traduit par l'apparition de vides et une variation du volume de l'échantillon. C'est le phénomène de cavitation.

Le but de l'exposé est de présenter l'état des connaissances sur ces différents mécanismes et de l'illustrer par des exemples typiques.

10h45-11h15 : Pause

MARDI 4 JUIN

11h15-12h00 : Mécanique des semi-cristallins : phénoménologie macroscopique et enjeux du changement d'échelles

Sylvie Castagnet (sylvie.castagnet@ensma.fr); Institut P' / ENSM, Poitiers

En lien avec une autre présentation du stage sur les processus de déformation, cet exposé abordera dans un premier temps la phénoménologie de la réponse des polymères semi-cristallins et la formalisation des différentes contributions (viscoélasticité, viscoplasticité, endommagement) dans les modèles macroscopiques, en soulignant les enjeux liés à la multiaxialité du chargement mécanique. Certains exemples illustreront des effets liés à l'utilisation long terme de ces polymères (effets d'environnement, sollicitations mécaniques long-terme, tenue en fatigue).

L'exposé traitera ensuite des enjeux posés par cette classe de polymères à la modélisation par transition d'échelles, et en particulier ceux liés à la description de la morphologie semi-cristalline et à la détermination des lois de comportements des différentes phases.

12h00-12h45 : MSG : un cadre thermomécanique commode pour la modélisation des couplages et des effets dissipatifs accompagnant la déformation des polymères

André Chrysochoos (andre.chrysochoos@umontpellier.fr); Université Montpellier-LMGC, Montpellier

L'exposé débutera par une brève présentation du cadre des matériaux standards généralisés (MSG). Celui-ci permettra de définir la forme générale prise par le bilan d'énergie associée au processus de déformation et reliera les grandeurs énergétiques aux équations de comportement du matériau. Une fois les grandeurs énergétiques définies, il s'agira de voir, via quelques exemples comment les mesurer expérimentalement. L'exposé se focalisera ensuite sur l'analyse des sources de chaleur dites de couplage, symptomatiques d'interactions fortes entre états mécaniques, thermiques et microstructuraux. Le cas de la thermoélasticité classique sera évoqué, puis celui de l'inversion dite thermoélastique des élastomères. Nous verrons enfin que ces interactions thermomécaniques fortes en situation non adiabatique et certains mécanismes dissipatifs visqueux peuvent, dans certains cas, induire des réponses mécaniques similaires. Pour fixer les idées, nous étudierons le cas de matériaux thermoélastiques et viscoélastiques linéaires. Certaines conséquences en termes d'analyse viscoélastique (e.g. DMTA) des matériaux polymères seront évoquées, tout comme celles de l'introduction d'effets thermo-dilatant dans les modèles viscoélastiques.

12h45-14h00 : Repas sur place

MARDI 4 JUIN



14h00-17h15

Travail en ateliers

Caractériser la visco élasticité linéaire et l'équivalence temps – température

Fabrice Détrez-Noëlle Billon (fabrice.detrez@u-pem.fr) Université Paris-Est Marne-la-Vallée- MSME, Marnes La Vallée ; Mines Paristech / PSL –CEMEF, Sophia Antipolis



- Manipuler les résultats de la spectroscopie mécanique et la caractérisation des relaxations mécaniques ; visualiser les effets de structure (masse molaire, réticulation etc.);
- S'exercer à la construction des courbes maîtresses et se familiariser avec l'équivalence temps-température;
- Illustrer l'analyse mécanique de la visco élasticité et identifier les temps de relaxation dans le cadre d'une analyse de Maxwell.

L'essai mécanique de A à Z ; Les bons usages appliqués aux polymères

Jean-Luc Bouvard - Guillaume Corvec (jean-luc.bouvard@mines-paristech.fr); Mines Paristech / PSL –CEMEF, Sophia Antipolis



- Rappeler les différents essais de caractérisation mécanique d'un matériau et leur mise en œuvre dans le cas de matériaux polymères;
- Présenter les différentes méthodes de dépouillement d'un essai (intérêt de la corrélation d'image notamment);
- Illustrer les notions de contraintes et déformations ingénieurs ou vraies et nous réaliserons des comparaisons de dépouillement en utilisant des grandeurs observables globales ou locales.

Caractériser les grandes déformations et la cristallisation sous charge

Christelle Combeaud-Emilie Forestier (christelle.combeaudmines-paristech.fr); Mines Paristech / PSL –CEMEF, Sophia Antipolis



- Appliquer les usages sur un essai en très grande déformation et illustrer l'usage des courbes maîtresses pour optimiser la caractérisation du comportement des polymères;
- Illustrer le comportement « caoutchoutique » amorphes ;
- Illustrer la cristallisation induite par la déformation et son lien avec la sollicitation mécanique.

20h00 : Repas de gala à Antibes



9h15-10h00 : **Demythifier la transition vitreuse dans les polymères.**

François Lequeux (francois.lequeux@espci.fr); ESPCI-SIMM, Paris

La transition vitreuse est une question complexe dans les polymères a fait - et fait toujours - couler beaucoup d'encre. Néanmoins les bases peuvent être expliquées de façon très simple en combinant les divers aspects mis en évidence dans les années passées : la dynamique lente et le vieillissement physique, le volume libre, et les hétérogénéités dynamiques.

10h00-10h45 : **Matériaux composites "modernes", les ingrédients du succès**

Sébastien Joannes (sebastien.joannes@mines-paristech.fr); Mines Paristech/PSL Research University – Centre des Matériaux, Evry

Les matériaux composites s'utilisent aujourd'hui dans de très nombreux domaines et sont présents dans notre quotidien sans que nous en ayons nécessairement conscience. Transport, énergie, produits de loisirs et de grande consommation, implants médicaux, bâtiment, ... pas un domaine de semble épargné par la "révolution composite".

Si les matériaux composites naissent de "l'assemblage" de différents ingrédients, les performances sont davantage conditionnées par les interactions s'établissant entre ces derniers.

Un matériau composite c'est avant tout un duo à trois: deux têtes d'affiche - renfort et matrice - et un premier rôle tenu par l'interface entre ces deux acteurs principaux.

Cette présentation abordera les questions clefs régissant le fonctionnement mécanique des matériaux composites par une plongée à travers les différentes échelles du matériau.

Seront notamment abordés les questions relatives au renfort textile, la mise en forme et l'anisotropie induite mais également les enjeux industriels et sociétaux.

De nombreux exemples tirés d'applications récentes serviront de support aux explications.

10h45-11h15 : Pause

11h15-12h00 : **New impact modifiers modified PMMA**

Pierre Gérard (pierre.gerard@arkema.com); ARKEMA- Groupement de Recherches de Lacq

Rubber-toughened PMMA (RT-PMMA) has been the focus of commercial and scientific interest for many years. Besides improving the fracture resistance of the polymer, impact modifiers for PMMA must also maintain the high stiffness of the matrix as well as its optical properties. There has consequently been considerable effort to investigate toughening mechanisms in rubber-toughened PMMA with the long-term aim of maximizing the efficiency of the impact modifier. So far, for commercial materials, optimum toughening has been obtained by incorporating in the glassy matrix, either 3-layer particles that consist of a glassy core, an intermediate rubbery layer, and an outer glassy shell (3L particles) or acrylic block copolymers.

12h00 : Repas sur place ou à emporter