

Initiation à la Science des Polymères
Volume 16. Physique des polymères à l'état fondu

Chapitre 1 : PROPRIETES STATIQUES DES POLYMERES (Françoise Lauprêtre)		11
1	INTRODUCTION	11
2	STATISTIQUE CONFORMATIONNELLE DES CHAINES POLYMERES LINEAIRES ISOLEES	12
2.1	CHAINE A ARTICULATIONS LIBRES	12
2.2	CHAINE A ROTATIONS INTERNES LIBRES	13
2.3	CHAINE A ROTATIONS INTERNES GENEES SYMETRIQUES	13
2.4	CHAINE EQUIVALENTE DE KUHN	14
3	CALCULS D'ENERGIE CONFORMATIONNELLE ET SIMULATIONS NUMERIQUES	14
3.1	LA MACROMOLECULE ISOLEE OU DANS UN SOLVANT SANS INTERACTION	14
3.1.1	Modélisation des molécules modèles	14
3.1.2	Les cartes d'énergie conformationnelle : une description statique et un aperçu de la dynamique locale	16
3.2	LA MACROMOLECULE DANS LA MASSE D'UN POLYMERE CRISTALLIN	19
3.3	LA MACROMOLECULE DANS LA MASSE D'UN POLYMERE AMORPHE	20
4	PROPRIETES DYNAMIQUES DES CHAINES	22
4.1	DYNAMIQUE MOLECULAIRE DES CHAINES AMORPHES A $T > T_G$	22
4.2	DYNAMIQUE BROWNIENNE DES CHAINES EN SOLUTION	24
4.3	RESULTATS	24
5	CONCLUSIONS	28
Chapitre 2 : ENCHEVETREMENTS (Bruno Fayolle et Jacques Verdu)		31
1	INTRODUCTION	31
2	MISE EN EVIDENCE EXPERIMENTALE DU ROLE DES ENCHEVETREMENTS. CARACTERISTIQUES DU RESEAU D'ENCHEVETREMENTS	32
2.1	VISCOSITE A L'ETAT FONDU	32
2.2	PLATEAU CAOUTCHOUTIQUE	33
2.3	TENACITE (POLYMERES AMORPHES)	34
2.4	MASSE MOLLAIRE ENTRE ENCHEVETREMENTS	35
2.5	RELATIONS ENTRE LES DIVERSES VALEURS DE M_C ET M_E	36
3	DONNEES DE DEPART POUR L'ETUDE DES RELATIONS STRUCTURE-PROPRIETES. STRATEGIES DE RECHERCHE	37
3.1	DONNEES EXPERIMENTALES	37
3.2	CARACTERISTIQUES IMPORTANTES	37
3.3	STRATEGIE DE RECHERCHE	40
4	LES DIFFERENTES APPROCHES DE LA PREDICTION DE LA DENSITE D'ENCHEVETREMENT A PARTIR DES CARACTERISTIQUES LOCALES DE LA CHAINE	42
4.1	APPROCHES PAR LA TOPOLOGIE ET/OU LES LOIS D'ECHELLE	42
4.2	APPROCHES « VOLUMETRIQUES »	44
4.3	APPROCHE DE KAVASSALIS ET NOOLANDI	45
4.4	SYNTHESE	49
5	CONCLUSIONS	51
Chapitre 3 : VISCOÉLASTICITÉ LINÉAIRE : INFLUENCE DES PARAMETRES MOLECULAIRES (Jean-François Tassin)		55
1	INTRODUCTION	55
1.1	EXPERIENCE DU SILLY-PUTTY	55
2	APPROCHE PHENOMENOLOGIQUE	57
2.1	RELAXATION	58
2.2	FLUAGE - RECOUVRANCE	59
2.3	SOLLICITATION PERIODIQUE	61
2.4	LIEN ENTRE LES DEUX TYPES DE TESTS	63
2.5	PRINCIPE DE SUPERPOSITION DE BOLTZMANN	63
2.5.1	Lois de comportement linéaires	63
2.5.2	Application à une sollicitation dynamique	64
2.5.3	Application à un écoulement permanent	65
2.5.4	Application à la recouvrance	66
2.6	CALCUL DE LA PUISSANCE STOCKEE ET DE LA PUISSANCE DISSIPÉE	67
2.7	NOTATIONS COMPLEXES	68
3	DEPENDANCE EN FREQUENCE DE QUELQUES MATERIAUX TYPQUES	68
4	MODELES VISCOELASTIQUES ANALOGIQUES	71
4.1	LIQUIDE DE MAXWELL	71
4.1.1	Réponse en fluage	72
4.1.2	Réponse en relaxation	72
4.1.3	Réponse en dynamique	73

4.2	SOLIDE DE KELVIN VOIGT	75
4.2.1	Réponse à un test de relaxation	75
4.2.2	Réponse à un test de fluage	76
4.2.3	Réponse à un test dynamique	76
4.3	MODELES ANALOGIQUES GENERALISES	78
4.3.1	KELVIN VOIGT généralisé	79
4.3.2	MAXWELL généralisé	79
4.4	SPECTRES DE TEMPS DE RELAXATION ET DE TEMPS DE RETARD	80
4.4.1	Temps de relaxation	81
4.4.2	Temps de retard	81
5	SUPERPOSITION TEMPS – TEMPERATURE OU FREQUENCE – TEMPERATURE	81
5.1	RAISONS ET PRINCIPE	81
5.2	ILLUSTRATION	82
5.2.1	Dépendance des temps de relaxation avec la température	85
6	ILLUSTRATIONS DE LA VISCOELASTICITE LINEAIRE	86
6.1	COMPORTEMENT DES POLYMERES FONDUS DANS LA ZONE TERMINALE	86
6.1.1	Comportements limites à basse fréquence	86
6.1.2	Comportements et grandeurs caractéristiques dans les fréquences moyennes	88
6.1.3	Illustration des grandeurs G(t) et H(τ)	89
7	INFLUENCE DES PARAMETRES MOLECULAIRES SUR LE COMPORTEMENT VISCOELASTIQUE	90
7.1	INFLUENCE DE LA MASSE MOLAIRES	90
7.1.1	Allure des modules G' et G''	90
7.2	INFLUENCE DE LA LARGEUR DE LA DISTRIBUTION	95
7.3	INFLUENCE DE LA PRESENCE DE RAMIFICATIONS	99
7.3.1	Polymères en étoile	99
7.3.2	Polymères en H	102
7.3.3	Polymères ramifiés	103
8	CONCLUSIONS	103
Chapitre 4 : MODELES MOLECULAIRES DES PROPRIETES VISCOELASTIQUES LINEAIRES DES POLYMERES A L'ETAT FONDU. (Gérard Marin)		105
1	INTRODUCTION	105
2	LES POLYMERES A L'ETAT FONDU : UNE ELASTICITE ENTROPIQUE ET UNE FORTE VISCOSITE DUE AUX ENCHEVETREMENTS	106
2.1	DISTRIBUTION DES CONFORMATIONS ET ELASTICITE ENTROPIQUE	106
3	LES MODELES MOLECULAIRES DE BASE	111
3.1	LES MODELES DE RESEAU TEMPORAIRE	112
3.1.1	Tenseur des contraintes et distribution des conformations	112
3.1.2	Le tenseur des contraintes dans la théorie de l'élasticité des caoutchoucs	113
3.1.3	Les modèles de réseau temporaire	115
3.2	LES MODELES DE TYPE BILLE-RESSORT : LE MODELE DE ROUSE	116
4	MODELES MOLECULAIRES DES POLYMERES ENCHEVETRES LINEAIRES	119
4.1	LE MODELE DE REPTATION	120
4.2	FLUCTUATIONS DE LA LONGUEUR DU TUBE	124
4.3	RELACHEMENT DES CONTRAINTES TOPOLOGIQUES OU DOUBLE REPTATION (EFFETS DE POLYMOLECULARITE)	125
4.4	LES AUTRES PHENOMENES DE RELAXATION	128
4.4.1	La relaxation α (transition vitreuse)	129
4.4.2	Aspects prédictifs des modèles moléculaires pour les polymères linéaires	129
5	MODELES MOLECULAIRES DES POLYMERES RAMIFIES	132
5.1	CAS DES POLYMERES EN ETOILE	133
5.1.1	Relaxation des branches par fluctuations	134
5.1.2	Relâchement des contraintes dans les étoiles	136
5.1.3	Autres processus de relaxation et comparaison avec l'expérience	137
5.2	CAS DES POLYMERES EN H	138
5.3	CAS DES POLYMERES DENDRITIQUES ENCHEVETRES	140
5.3.1	Arbres de Cayley	140
5.3.2	Arbres stochastiques	141
Chapitre 5 : DETERMINATION DE LA DISTRIBUTION DES MASSES PAR SPECTROMETRIE MECANIQUE (Christian Carrot)		143
1	DISTRIBUTIONS DE MASSES MOLAIRES DANS LES POLYMERES	143
1.1	LES PARAMETRES D'UNE DISTRIBUTION	143
1.1.1	Courbe de répartition, courbe intégrale.	143
1.1.2	Masses moyennes et polymolécularité.	145
1.2	FORMES ELEMENTAIRES DE DISTRIBUTIONS	146
1.2.1	Exponentielle.	146
1.2.2	Log-normale.	147
1.3	RAPPEL SUR LES TECHNIQUES D'ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUES CLASSIQUES	147
1.3.1	Osmométrie.	148
1.3.2	Diffusion de la lumière.	148

1.3.3	Viscosimétrie.	149
1.3.4	Chromatographie d'exclusion stérique (CES).	149
2	CORRELATIONS EMPIRIQUES DDM/VISCOELASTICITE DES POLYMERES	151
2.1	RAPPEL: MODULES DYNAMIQUES COMPLEXES ET PARAMETRES CARACTERISTIQUES EN ZONE TERMINALE.	151
2.2	INFLUENCE DE LA MASSE MOLAIRE.	153
2.2.1	Modules dynamiques complexes	153
2.2.2	Viscosité limite	154
2.2.3	Complaisance d'équilibre	155
2.2.4	Temps de relaxation	155
2.3	INFLUENCE DE LA POLYMOLECULARITE.	156
2.3.1	Modules dynamiques complexes	156
2.3.2	Viscosité limite	156
2.3.3	Complaisance d'équilibre	156
2.3.4	Temps de relaxation	157
2.4	POINT DE CROISEMENT DES MODULES.	158
3	DETERMINATION DE LA DISTRIBUTION DES MASSES PAR SPECTROMETRIE MECANIQUE	159
3.1	PRINCIPE, STRATEGIE ET OBSTACLES	159
3.2	RELAXATION D'ESPECES MONOMOLECULAIRES ENCHEVETREES.	160
3.2.1	Fonction de relaxation	160
3.2.2	Relation temps-masse molaire.	162
3.3	LOI DE MELANGE ET POLYMOLECULARITE.	163
3.3.1	Double reptation	163
3.3.2	Polymolécularité et relation temps-masse	165
3.4	LES DIFFICULTES NUMERIQUES	165
3.5	EXEMPLE	166
3.6	LES LIMITES ET DIFFICULTES INHERENTES A LA METHODE	167
3.6.1	Cas des espèces monomoléculaires non-enchevêtrées	167
3.6.2	Déconvolution de la zone de transition	169
3.6.3	Les données incomplètes	169
3.7	LES LOGICIELS COMMERCIAUX.	170

Chapitre 6 : RHEOMETRIE DES POLYMERES FONDUS. VISCOELASTICITE NON LINEAIRE.

(Jacques Guillet et Christian Carrot)

		173
1	RAPPELS DE MECANIQUE :	173
1.1	TENSEUR DES CONTRAINTES, CONTRAINTE TANGENTIELLE, CONTRAINTES NORMALES.	173
1.2	DESCRIPTION DE LA DEFORMATION.	175
1.2.1	Notion de déformation	175
1.2.2	Tenseur des gradients de déplacements	176
1.2.3	Tenseur des déformations et des rotations	177
1.2.4	Tenseur des vitesses de déformation	178
2	LES MODES DE SOLLICITATION	178
2.1	EXPERIENCES EN REGIME TRANSITOIRE.	178
2.2	EXPERIENCES EN REGIME PERMANENT.	179
3	MOYENS EXPERIMENTAUX D'ETUDE DES LIQUIDES VISCOELASTIQUES EN CISAILLEMENT PERMANENT.	181
3.1	RHEOMETRE CONE-PLAN	181
3.2	RHEOMETRE PLAN-PLAN	182
3.3	RHEOMETRE A CYLINDRES COAXIAUX.	182
3.4	RHEOMETRE CAPILLAIRE	183
3.4.1	Principe	183
3.4.2	Corrections de Bagley en rhéométrie capillaire.	184
3.4.3	Procédure de Rabinovitch	185
3.4.4	Mesures indirectes d'élasticité en rhéométrie capillaire.	186
3.5	GRADEUR.	186
3.6	RHEOMETRIE CAPILLAIRE EN FILIERE PLATE	188
4	RHEOMETRIE NON LINEAIRE DES POLYMERES FONDUS EN ELONGATION	188
4.1	METHODES DIRECTES- MESURES A LONGUEUR VARIABLES.	188
4.2	METHODES DIRECTES- MESURES A LONGUEUR CONSTANTE.	189
4.3	METHODES INDIRECTES- ECOULEMENTS CONVERGENTS.	190
4.4	METHODES QUALITATIVES: FILAGE.	191
5	RHEOMETRIE NON-LINEAIRE DES POLYMERES FONDUS DANS LES AUTRES MODES DE DEFORMATION	192
5.1	ELONGATION BIAXIALE.	192
5.2	ELONGATION PLANAIRE.	193
6	EXPLOITATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX	193
6.1	RESULTATS EXPERIMENTAUX EN CISAILLEMENT	194
6.1.1	Viscosité et première différence de contraintes normales.	194
6.1.2	Domaine de mesures des rhéomètres.	195
6.1.3	Lien avec les mesures dynamiques en viscoélasticité linéaire.	195

6.1.4	Mesures en régime transitoire pendant la phase de démarrage	196
6.1.5	Origine physique du comportement pseudoplastique en cisaillement.	197
6.2	RESULTATS EXPERIMENTAUX EN ELONGATION	197
6.2.1	Viscosité en régime transitoire.	197
6.2.2	Viscosité élongationnelle en régime stationnaire.	198
7	CONCLUSION	198
Chapitre 7 : LOIS DE COMPORTEMENT NON LINEAIRES (Jacques Guillet et Christian Carrot)		201
1	LOIS DE COMPORTEMENT POUR FLUIDES VISQUEUX INDEPENDANTS DU TEMPS	201
1.1	FLUIDES NEWTONIENS	201
1.2	FLUIDES NON NEWTONIENS	201
1.3	FLUIDES SANS CONTRAINTE SEUIL.	202
1.4	FLUIDES AVEC CONTRAINTE CRITIQUE OU FLUIDES A SEUIL.	204
2	LOIS DE COMPORTEMENT VISCOELASTIQUES NON LINEAIRES	205
2.1	THEORIES DE RESEAU	205
2.1.1	Formes intégrales.	205
2.1.2	Formes différentielles	209
2.2	THEORIES MOLECULAIRES	211
2.2.1	Approche de Doi Edwards	211
2.2.2	Modification de la théorie DE	212
2.2.3	Approche de Marrucci et al : relâchement de contrainte convectif.	213
2.2.4	Approche de Wagner et al: fonction de contrainte moléculaire	215
2.2.5	Approche de McLeish et al: modèle POM POM	216
3	CONCLUSION	220
Chapitre 8 : RHEOLOGIE DES MELANGES DE POLYMERES A L'ETAT FONDU. (René Muller)		223
1	INTRODUCTION	223
2	LA VISCOELASTICITE LINEAIRE COMME UNE METHODE DE CARACTERISATION DE MELANGES HETEROGENES.	224
2.1	QUELQUES ORDRES DE GRANDEUR ASSOCIES A LA RELAXATION DE FORME D'UNE GOUTTE.	224
2.2	MODELES D'EMULSIONS.	225
2.3	APPLICATION DU MODELE DE PALIERNE AUX MELANGES DE POLYMERES.	229
2.4	LIMITATIONS DES MODELES D'EMULSIONS.	232
2.5	PERSPECTIVES POUR L'ETUDE DES MELANGES DE POLYMERES PAR VEL.	234
3	MODELISATION DU COMPORTEMENT D'UN MELANGE HETEROGENE SOUS ECOULEMENT.	236
3.1	DEFORMATION DE GOUTTES EN ECOULEMENT.	236
3.2	PHENOMENES DE RUPTURE.	240
3.3	COALESCENCE	243
3.4	EFFETS D'HYSTERESIS SUR LA MORPHOLOGIE	244
3.5	MODELE D'INTERFACE DE DOI-OHTA	246
Chapitre 9 : MATERIAUX POLYMERES STRUCTURES : MELANGES, ALLIAGES, COPOLYMERES A BLOCS (Michel Cloitre)		251
1	PROBLEMATIQUE ET OBJECTIFS	251
2	-MELANGES ET ALLIAGES DE POLYMERES	252
2.1	THEORIE DE FLORY-HUGGINS DES MELANGES DE POLYMERES	253
2.2	CALCUL DU PARAMETRE D'INTERACTION DE FLORY	254
2.3	CALCUL ET UTILISATION DES PARAMETRES DE SOLUBILITE	255
2.4	STABILITE, METASTABILITE, SEPARATION DE PHASE MACROSCOPIQUE	256
2.5	UTILISATION DE LA SEPARATION DE PHASE ENTRE DEUX POLYMERES	259
2.6	INTERFACE ENTRE DEUX POLYMERES INCOMPATIBLES	260
2.7	ALLIAGES DE POLYMERES	261
3	COPOLYMERES A BLOCS : ARCHITECTURE ET SYNTHESE	264
3.1	ARCHITECTURE ET COMPOSITION DES COPOLYMERES A BLOCS	264
3.2	SYNTHESE DES COPOLYMERES A BLOCS	266
3.2.1	Polymérisation anionique	266
3.2.2	Polymérisation radicalaire contrôlée	268
3.2.3	Polyaddition, condensation, greffage	269
4	THERMODYNAMIQUE DES COPOLYMERES A BLOCS	270
4.1	SEPARATION DE MICROPHASE	270
4.2	COPOLYMERES DIBLOCS DANS LA LIMITE DE SEGREGATION FORTE	273
4.2.1	Copolymères diblocs symétriques	273
4.2.2	Copolymères diblocs asymétriques	274
4.3	COPOLYMERES DIBLOCS DANS LA LIMITE DE SEGREGATION FAIBLE	275
4.4	DIAGRAMMES DE PHASE EXPERIMENTAUX DES COPOLYMERES DIBLOCS	277
4.5	DETERMINATION DE LA TRANSITION DE SEPARATION DE MICROPHASE	279
4.6	ANALOGIE AVEC LES MESOPHASES DE MOLECULES AMPHIPHILES	280
5	ELASTOMERES THERMOPLASTIQUES	283
5.1	DEFINITION	283
5.2	LES PRINCIPAUX ELASTOMERES THERMOPLASTIQUES	284

5.3	UTILISATION DES ELASTOMERES THERMOPLASTIQUES	284
5.3.1	Utilisation de la réticulation physique	285
5.3.2	Utilisation de la nanostructuration	286
5.3.3	Utilisation de l'ordre de position	288
Chapitre 10 : APPLICATION DE LA RHEOLOGIE DANS LE DOMAINE DES ADHESIFS		
(Costantino Creton)		295
1	INTRODUCTION	295
2	CAS I: MATERIAUX ELASTIQUES DE FAIBLE MODULE.	297
3	CAS II : MATERIAUX VISCOELASTIQUES LINEAIRES	300
4	CAS III : MATERIAUX VISCOELASTIQUES SE DEFORMANT DANS LE DOMAINE NON-LINEAIRE	302
5	MODELISATION PHENOMENOLOGIQUE	303
6	MECANISMES DE DECOLLEMENT	305
7	ROLE DE LA RHEOLOGIE ELONGATIONELLE SUR LES PROPRIETES ADHESIVES : EXEMPLE D'UN PSA A BASE DE COPOLYMERES A BLOC	308
8	EFFETS COUPLES SURFACE-VOLUME	313
9	CONCLUSION	317
Chapitre 11 : IMPLICATIONS DE LA RHEOLOGIE DANS LES PROCEDES DE TRANSFORMATION ET DE MISE EN FORME DES POLYMERES (Bruno Vergnes)		321
1	PRESENTATION GENERALE DES PROCEDES DE MISE EN FORME	321
1.1	LES ENJEUX ET LES ETAPES D'UNE OPERATION DE MISE EN FORME	321
1.2	PROPRIETES PHYSIQUES IMPLIQUEES DANS LA MISE EN FORME ET LEURS CONSEQUENCES SUR LES PROCEDES	321
2	PROCEDES D'EXTRUSION	323
2.1	PRESENTATION GENERALE	323
2.2	LES MECANISMES DE FUSION	325
2.3	LES ECOULEMENTS EN FILIERE : UN EXEMPLE DE COUPLAGE MECANIQUE/THERMIQUE	329
3	LES INSTABILITES D'ECOULEMENT	332
3.1	LES INSTABILITES D'ETIRAGE	332
3.2	LES INSTABILITES D'EXTRUSION	334
4	APPLICATIONS A LA TRANSFORMATION DE PRODUITS COMPLEXES	339
4.1	DEGRADATION PEROXYDIQUE DU POLYPROPYLENE	339
4.2	POLYMERISATION DE L' ϵ -CAPROLACTONE	342
5	CONCLUSIONS	344