HAL
open science

Principes en rhéologie des polymères fondus

J. Des Cloizeaux

To cite this version:

J. Des Cloizeaux. Principes en rhéologie des polymères fondus. Cahiers de Rhéologie, 1993, Le Mans, France. hal-00155687

HAL Id: hal-00155687
https://hal.science/hal-00155687v1

Submitted on 19 Jun 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

PHYSIQUE THEORIQUE
SACLAY
CEA/DSM

T93/082

Principes en rhéologie des polymères fondus

J. des Cloizeaux
CEA/Saclay, Service de Physique Théorique
F-91191 Gif-sur-Yvette Cedex, FRANCE

En théorie des polymères, pour des temps suffisamment longs, on peut s'attendre à observer un comportement universel qui intègre le concept de reptation valide pour des temps très longs et la relaxation de Rouse qui s'applique aux temps moins longs. Nous discutons ici l'agencement de ces principes.

"Cahiers de Rhéologie"

1 Introduction

La théorie des polymères fondus est double. L'un de ses aspects concerne la microstructure et la notion de polymère n'est pas réellement fondamentale pour l'interprétation des résultats. L'autre au contraire, s'efforce essentiellement de tenir compte de la structure linéaire des polymères et des implications de cette structure. C'est à décrire cet aspect des choses que nous allons attacher ici.

On est alors amené à considérer de longs polymères pour lesquels la structure ne joue plus qu'à travers certains paramètres. Quels sont ces paramètres? On serait tenté de citer quelques grandeurs comme la viscosité mais ce sont là, non des paramètres mais plutôt des conséquences de la théorie. En fait la réponse, tout à fait essentielle, à cette question, n'est pas du tout simple et ne peut être trouvée qu'après des études expérimentales et théoriques approfondies.

Par ailleurs, l'effet de la microstructure pouvant, dans certaines conditions, être aboli, il faut s'interroger sur la possibilité de comportements critiques et l'existence de lois universelles, comme celles que l'on observe avec les solutions de polymères. Toutefois, comme cela a été le cas pour ces solutions, il faut s'attendre à ce que des concepts simples et signifiants ne se dégagent qu'avec beaucoup de peine.

2 Les outils

L'étude expérimentale de la fonction de relaxation des efforts $G(t)$ $(t > 0)$ et de ses transformées $G''(\omega)$ et $G'(\omega)$ est une des principales sources d'observation[1].

$$\begin{aligned} G''(\omega) &= \omega \int_0^\infty \mathrm{d}t \cos \omega t \; G(t) \\ G'(\omega) &= \omega \int_0^\infty \mathrm{dt} \sin \omega t \; G(t) \end{aligned} \tag{1}$$

Notons que ces deux fonctions ne définissent qu'une même réalité. En effet $G(t)$, défini pour $t > 0$, engendre $G''(t)$ et $G'(t)$ qui sont respectivement des fonctions symétrique et antisymétrique du temps

$$\begin{aligned} G''(t) &= G(t) \quad (t > 0) \quad G''(t) = G(-t) \quad (t < 0) \\ G'(t) &= G(t) \quad (t > 0) \quad G'(t) = -G(-t) \quad (t < 0) \end{aligned}$$

$G''(\omega)$ et $G'(\omega)$ sont les transformées de Fourier de ces fonctions et se déduisent l'une de l'autre par des relations de dispersion (relations de Kramers et Kronig[2]).

La fonction de perte $G''(\omega)$ est particulièrement intéressante pour des confrontations avec la théorie car elle possède une structure plus accusée (à condition de représenter $G''(\omega)$ et non $\ln G''(\omega)$!) et met les défauts de la théorie plus précisément en lumière (voir Figure 1).

Toutefois des méthodes très éloignées de la rhéologie, celles que la diffusion de neutrons par des polymères marqués, peuvent aussi être utilisés, et l'étude des fonctions de forme donnent, aux temps courts (1 ns), des résultats intéressants[3].

3 Les principes

Les polymères qui constituent un fondu sont soumis à des forces d'exclusion et à des attractions qui conduisent à un effet de saturation. L'on croit généralement[4] que, dans de telles conditions, l'orientation d'un maillon d'un polymère n'est pas du tout corrélée à l'orientation des autres maillons du même polymère. Ainsi le polymère, dans un fondu, se comporterait comme une chaîne isolée sans interaction, en dépit des contraintes, et cette hypothèse qui n'a jamais pu être réellement démontrée a été vérifiée par l'expérience[5]. Aussi, comme on a affaire à de longs polymères, nous pouvons supposer que ceux-ci ont la configuration de chaînes browniennes définies par les poids

$$W\{r\} = \exp\left[-\frac{1}{2}\int_0^S \mathrm{d}s \ \left(\frac{\mathrm{d}\vec{r}}{\mathrm{d}s}\right)^2\right] \tag{2}$$

avec $\left\langle [x(s) - x(s')]^2 \right\rangle = |s - s'|$.

Notons que, dans cette approximation, la longueur des courbes[6] est proportionnelle à s (tout en étant strictement infinie). D'autre part, s a la dimension d'une aire parce qu'une chaîne brownienne possède la dimensionalité deux[6].

Pour décrire les propriétés dynamiques de telles chaînes, on est alors amené à utiliser le modèle de Rouse qui s'écrit (pour x, y et z)

$$\frac{\mathrm{d}x(s,t)}{\mathrm{d}t} = \gamma \frac{\mathrm{d}^2 x(s,t)}{\mathrm{d}s^2} + f_x(s,t)$$

où $f_x(s,t)$ est la composante d'une force aléatoire gaussienne (indépendante de $f_y(s,t)$ et de $f_z(s,t)$) définie par

$$\langle f_x(s,t) f_x(s',t') \rangle = 2\gamma \ \delta(s - s') \, \delta(t - t')$$

Il s'ensuit qu'à l'équilibre, l'on retrouve la formule (2) qui s'écrit maintenant

$$\left\langle [x(s,t) - x(s',t')]^2 \right\rangle = |s - s'|$$

Cette formulation est valide tant qu'il n'y a pas d'enchevêtrements (voir Figure 2), c'est-à-dire, puisque S est proportionnel à la masse moléculaire M du polymère, pour $M < M_e$ où M_e est la masse moyenne entre enchevêtrements. Pour $M = M_e$, l'on observe une discontinuité dans les comportements, par exemple dans celui de la viscosité (voir Figure 3). Pour $M > M_e$, on s'accorde à penser qu'il y a N enchevêtrements par chaîne polymère qui la contraignent et la force à repter dans un tube formé par les autres polymères.

La nature de ces enchevêtrements est obscure; il s'agit sans doute d'étranglements dus à un entortillement local de deux polymères, mais le théoricien les considérera simplement comme des points de glissement situés sur deux polymères. On admettra en première approximation que ces enchevêtrements restent fixes par rapport au polymère, c'est-à-dire que si le fondu est déformé, ils suivent la déformation et maintiennent le polymère. Ainsi, les enchevêtrements sont "activés" et deviennent

des points d'effort. La reptation du polymère permet de désenchevêtrer ces points (c'est-à-dire de les désactiver), et les points d'efforts disparaissent.

Il existe deux temps, le temps de Rouse $\tau_R \propto M^2$ et le temps de reptation $\tau \propto M^3$. Pour $t = t_0$ ($\tau > t_0 > \tau_R$), les portions de chaînes situées entre enchevêtrements sont relaxées par le mécanisme de Rouse mais les enchevêtrements eux restent quasiment fixes et contraignent la chaîne.

La bosse que l'on observe dans $G''(\omega)$ en est la manifestation. Inversant (1), on trouve en effet d'une part

$$G(t_0) = \frac{1}{\pi}\int_0^{+\infty} \mathrm{d}\omega\ \frac{G''(\omega)}{\omega}\cos\omega t_0 \simeq \frac{1}{\pi}\int_0^{t_0} \mathrm{d}[\ln(\omega)]\ G'(\omega)$$

et d'autre part

$$\begin{aligned} G(t_0) &= \frac{1}{\pi}\int_0^{\infty} \mathrm{d}\omega\ \frac{G'(\omega)}{\omega}\sin\omega t_0 = \frac{1}{\pi}\int_0^{\infty}\frac{\mathrm{d}u}{u}\sin u\ G'\left(\frac{u}{t_0}\right) \\ &\simeq G'(1/t_0)\,\frac{1}{\pi}\int_0^{\infty}\mathrm{d}u\ \frac{\sin u}{u} = \frac{1}{2}G'(1/t_0) \end{aligned}$$

La hauteur du plateau de $G'(\omega)$ est donc proportionnelle à l'intégrale de la bosse de $G''(\omega)$.

Nous voyons aussi que cette bosse de $G''(\omega)$ est analogue à une bande d'énergie (caractérisée par une fonction de réponse $\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega)$ avec $G''(\omega) \propto \chi''(\omega)$). L'existence de la bosse provient de la localisation du polymère dans son tube et donc correspond à un état lié. La seule différence vient de ce que la nature d'une bande d'énergie dépend de fluctuations quantiques tandis que la bosse de $G''(\omega)$ est liée à des fluctuations aléatoires classiques.

4 Effet de la polydispersion. Système binaire

La considération de chaque polymère dans son tube (simple reptation) amène naturellement à décrire l'effet de la polydispersion en posant

$$G(t)/G_0 = \sum_A \varphi_A p_A(t) \tag{3}$$

où φ_A est la fraction en volume d'un polymère de masse moléculaire M_A et où $p_A(t)$ est une probabilité caractéristique du polymère A; G_0 est une constante.

$$p_A(0) = 1 \qquad\qquad \sum_A \varphi_A = 1$$

Pour un mélange binaire (3) de polymères longs et courts

$$G(t) = \varphi_L p_L(t) + \varphi_C p_C(t) \tag{4}$$

Une telle formule ne peut être rigoureusement exacte à cause du "renouvellement du tube" (tube release), mais la prise en compte de cet effet apparaît malaisée.

Or, on peut, au premier coup d'oeil, se rendre compte de l'inexactitude de la formule (3). En transformée de Fourier, elle s'écrit

$$G''(\omega) = \varphi_L p''_L(\omega) + \varphi_C p''_C(\omega)$$

Considérons alors la pulsation ω_0 telle que

$$p''_L(\omega_0) = p''_C(\omega_0) = p''(\omega_0)$$

nous voyons que

$$G''(\omega_0) = (\varphi_L + \varphi_C)\, p''(\omega_0) = p''(\omega_0)$$

Il s'ensuit que $G''(\omega_0)$ devrait être indépendant des fractions en volume et que les courbes de $G''(\omega)$, pour différentes fractions en volume, devraient toutes passer par le même point. On constate alors que cette conclusion est grossièrement inexacte. En fait, il faut écrire

$$G(t)/G_0 = \left[\sum_A \varphi_A p_A(t)\right]^2 \tag{5}$$

et cette formule dite de "double reptation" apparaît maintenant comme correcte[7].

On peut l'interpréter en utilisant le résultat classique[8]

$$G(t) = \beta^{-1} n(t)$$

où $n(t)$ est la densité de portions de polymères situés entre enchevêtrements et $\beta = 1/k_B T$. La validité de la double reptation résulte alors du fait que la fonction de relaxation des efforts dépend du nombre de portions entre enchevêtrements et non de la façon dont ceux-ci sont détruits. Plus explicitement, soient deux chaînes A et B qui sont enchevêtrées en E. (Voir Figure 2). Les contributions à G de A et de B sont respectivement proportionnelles à $N_A - 1$ et $N_B - 1$. Supposons alors que le point E soit désenchevêtré par reptation de A. Alors $N_A - 1$ devient $N_A - 2$, c'est le simple effet de reptation, et simultanément $N_B - 1$ devient $N_B - 2$, c'est l'effet de "renouvelement du tube".

Il en est de même si E est désenchevêtré par reptation de B. On peut exprimer ces faits en pondérant sur les fractions en volume et l'on obtient ainsi

$$\mathrm{d}G(t) = \beta^{-1}\mathrm{d}n(t) = G_0 \varphi_A \varphi_B \left[p_B(t)\mathrm{d}p_A(t) + p_A(t)\mathrm{d}p_B(t)\right]$$

où $p_A(t)$ ($p_B(t)$) est la probabilité pour qu'aucune extrémité de A (B) ne soit passée par E entre les temps 0 et t. En intégrant la formule précédente, on retrouve (5).

Ainsi, nous nous affranchissons de la notion de tube et nous évitons, en utilisant le concept de "double reptation", d'avoir à calculer péniblement le renouvellement du tube. Néanmoins, ce concept de double reptation ne semble être valide que pour des masses élevées ($M > M_e$) et la formule (3) devrait (sans doute) s'appliquer aux faibles masses ($M < M_e$).

5 Représentation de $G(t)$ (ou de $G''(\omega)$) pour toutes les échelles de temps: temps intermédiaire

La représentation de $G''(\omega)$ en fonction de $\ln \omega$ pour des temps allant de la nanoseconde jusqu'à la seconde se heurte à une difficulté majeure. Nous avons en effet attribué à chaque masse moléculaire (élevée) deux temps caractéristiques, le temps de Rouse $\tau_R = T_R M^2$ et le temps de reptation $\tau = T\ M^3$. En fait, pour représenter exactement les résultats expérimentaux, nous avons besoin d'introduire un troisième temps τ_i. Ceci est indispensable pour prendre en compte l'élargissement et l'aplatissement de la bosse de reptation dans $G''(\omega)$, lorsque la masse décroît, pour $M > M_e$.

Initialement, on pouvait penser que cet effet provenait de l'élasticité du polymère et s'arranger pour définir la reptation à partir d'une équation de Rouse[9] contenant τ_i. Malheureusement, dès que l'on cherche à décrire tout le spectre, et non pas seulement la bosse de reptation, une contradiction apparaît. Une représentation semi-phénoménologique de l'ensemble du spectre a pu être faite[10] en utilisant quatre constantes T, T_R, T_i et M_0 : ces constantes sont définies comme suit. La masse M_0 peut être interprétée comme la masse entre enchevêtrements; elle apparaît comme définissant la hauteur de la bosse de reptation. Les constantes T, T_R et T_i sont les coefficients des égalités

$$\begin{aligned} \tau &= T\ M^3 && \text{(temps de reptation)} \\ \tau_R &= T_R M^2 && \text{(temps deRouse)} \\ \tau_i &= T_i M^2 && \text{(temps intermédiaire)} \end{aligned}$$

Il apparaît que ce temps intermédiaire ne peut être identifié au temps de Rouse; nous avons néanmoins supposé (sans preuve) qu'il était proportionnel à M^2, peut-être à tort.

Ces constantes ont une dimension et l'on peut extraire de celles-ci, deux constantes sans dimension $\frac{T\ M_0}{T_R}$ et $\frac{T_i}{T_R}$.

Les résultats sont

	$T\ M_0/T_R$	T_i/T_R
polybutadiène (25°C)	0.95	12
polystyrène (160°)	1.62	34
poly(méthylméthacrylate) (220°)	1.02	12
polyisoprène (20°C)	0.54	1.7

(les expériences pour le polyisoprène sont douteuses).

On observe alors deux faits significatifs:

1) Le rapport $T\ M_0/T_R$ est voisin de l'unité. Autrement dit, pour une masse moléculaire de polymère égale à M_0 le temps de reptation et le temps de Rouse sont égaux. Ceci tend à montrer que le coefficient T_R du temps de Rouse est bien une constante et qu'il ne dépend pas du nombre d'enchevêtrements. Ainsi le rapport $T\ M_0/M_R$ pourrait être universel!

2) La dispersion des résultats est par contre plus grande en ce qui concerne T_i/T_R et en fait suggère une modification de la formule

$$\tau_i = T_i M^2 \qquad (\tau_i = T_i M^{2.3}?)$$

En bref, ceci montre que l'existence de ce temps intermédiaire est la manifestation d'un gros phénomène dont l'origine n'a pas été clairement élucidée.

Une approche phénoménologique différente a été conduite par H. Henning Winter et ses collaborateurs sur le polystyrène[11] et le polybutadiène[12]. Le but consistait à reproduire $G''(\omega)$ et $G'(\omega)$ au moyen de la représentation suivante

$$G(t) = \sum_i g_i \mathrm{e}^{-t}/\lambda_i$$

$$G''(\omega) = \sum_i g_i \frac{\lambda_i \omega}{1 + \lambda_i^2 \omega}$$

$$G''(\omega) = \sum_i g_i \frac{\lambda_i^2 \omega^2}{1 + \lambda_i^2 \omega}$$

Ils ont alors pu écrire $G(t)$ sous la forme de deux séries de contributions définissant ce qu'ils appellent le régime d'écoulement (temps longs) et le régime de transition vitreuse (temps courts), mais sans proposer d'interprétation.

Enfin tout récemment, K.S. Schweitzer[13] a souligné l'importance des corrélations interpolymères et montré que celles-ci pouvaient être calculées par la méthode des couplages de modes, initiée par K. Kawasaki[14]. Ceci conduirait alors à une redéfinition du temps intermédiaire.

Toutes ces approches montrent l'intérêt du problème et laissent présumer qu'une solution résultant d'une meilleure compréhension des faits sera assez rapidement trouvée. Ainsi la fonction de relaxation des efforts $G(t)$ pourra être fidèlement calculée pour un fondu, à toutes les échelles, en fonction d'un très petit nombre de paramètres. Ce calcul toutefois ne sera valide qu'en ce qui concerne les temps suffisamment longs pour éliminer les détails relevant d'une microstructure qui varie de polymère en polymère.

REFERENCES

[1] J.D. Ferry, Viscoelastic Properties of Polymers, 3ème Edition, Wiley 1980.

[2] C. Kittel, Elements de Physique Statistique, (traduit par A. Desprès), Dunod 1961, Section 4, p.217.
A. Isihara, Statistical Physics, Academic Press 1971, ch.13, p.364.

[3] J. des Cloizeaux, J. Phys. J. France **3** (1993) 1523.

[4] P. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, ch.XIV, p.602.

[5] J.P. Cotton, D. Decker, H. Benoit, B. Farnoux, J. Higgins, G. Jannink, R. Ober, C. Picot and J. des Cloizeaux, Macromolécules **7** (1974) 863.

[6] J. des Cloizeaux, G. Jannink, Les polymères en solution: leur modélisation et leur structure, Les Editions de Physique (1987), ch.II, p.39 (voir aussi traduction anglaise, Oxford University Press (1990)).

[7] J. des Cloizeaux, Europhys. Lett. **5** (1988) 437; Erratum Europhys. Lett. **6** (1988) 475.

[8] J. des Cloizeaux, J. Phys. J. (France) **3** (1993) 61.

[9] J. des Cloizeaux, Macromolécules **23** (1990) 4678.

[10] J. des Cloizeaux, Macromolécules **25** (1992) 835.

[11] M. Baumgaertel, A. Schausberger and H.H. Winter, Rheol. Acta **29** (1990) 400.

[12] M. Baumgaertel, M.E. de Rosa, J. Machado and H.H. Winter, Rheol. Acta **31** (1992) 75.

[13] K.S. Schweitzer, 2nd International Discussion Meeting, Alicante (juillet 1993); J. Chem. Phys. **91** (1989) 5802, 5822; J. Non Cryst. Sol. **131-133** (1991) 643; Physica Scripta (1993) in press.

[14] P.G. de Gennes, Scaling Concepts in Polymer Physics, Cornell University Press 1979, ch.VI, p.174.

LEGENDE DES FIGURES

Figure 1: Pour un fondu polymère (monodisperse) constitué par des polymères de masse moléculaire M_1 et M_2 ($M_2 > M_2$)
a) Valeur schématique de $G''(\omega)$
b) Valeur schématique de $G'(\omega)$, en fonction de $\ln \omega$.

Figure 2: Un enchevêtrement E.

Figure 3: Viscosité d'un fondu polymère en fonction de la masse moléculaire M. La pente change brutalement pour $M = M_e$, et passe approximativement de la valeur 1 à la valeur 3.4.