

CHAPTER I.2

PROPRIETES VISCOELASTIQUES LINEAIRES ET RELAXATION DES POLYMERES A L'ETAT FONDU

Ce chapitre préliminaire, essentiellement bibliographique, décrit brièvement les différentes notions et concepts intervenant dans ce travail.

2.1. PROPRIETES VISCOÉLASTIQUES LINÉAIRES D'UN POLYMÈRE À L'ÉTAT FONDU

2.1.1. Solides, fluides newtoniens et matériaux viscoélastiques

Le lien qui existe entre la déformation d'un matériau et la contrainte qui lui est appliquée varie selon sa nature. Trois catégories de matériaux peuvent être distinguées: les solides élastiques, les fluides newtoniens et les solides ou fluides viscoélastiques [40].

Les solides élastiques sont des matériaux capables de stocker l'entièreté de l'énergie de la déformation, ce qui leur permet de retrouver leur forme initiale lorsque la contrainte appliquée est retirée. Leur comportement mécanique est décrit par la loi de Hooke qui établit une relation proportionnelle entre la contrainte σ (Pa) et sa déformation infinitésimale en cisaillement γ (exprimée en %) [41]:

$$\sigma(t) = G \cdot \gamma(t), \quad (1)$$

où $G[\text{Pa}]$ est le module d'élasticité du solide.

Les fluides visqueux (ou Newtoniens) sont des matériaux qui dissipent leur énergie de déformation lors de leur écoulement. Lorsque la contrainte est enlevée, ils gardent donc leur état déformé. Dans ce cas, la contrainte de cisaillement est proportionnelle à la vitesse de déformation infinitésimale $\dot{\gamma}$ (1/s) :

$$\sigma(t) = \eta \cdot \dot{\gamma}(t) \quad (2)$$

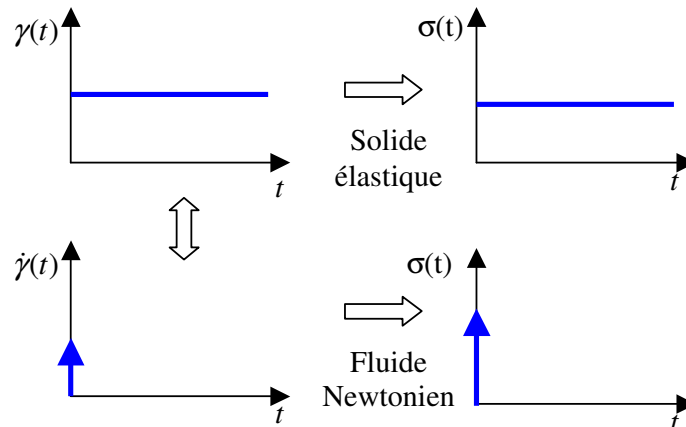
Le facteur de proportionnalité, η , représente la viscosité du fluide.

Les matériaux viscoélastiques, parmi lesquels se trouvent les polymères à l'état fondu, manifestent un comportement intermédiaire entre celui d'un solide élastique et celui du liquide newtonien. Leur comportement varie en fonction du temps: juste après leur mise sous contrainte, ils réagissent comme des solides élastiques. Ensuite, ils deviennent de plus en plus visqueux et finissent finalement par se comporter comme des fluides newtoniens. C'est pourquoi, pour des faibles déformations, leur viscosité doit être une fonction du temps :

$$\sigma(t) = \eta(t) \cdot \dot{\gamma}(t) \quad (3)$$

$$\sigma(t) = G(t) \cdot \gamma(t) \quad (4)$$

Ce phénomène est représenté à la Figure 1, qui compare les comportements d'un fluide viscoélastique, d'un solide élastique et d'un liquide newtonien, tous trois soumis à une déformation (en cisaillement) constante.



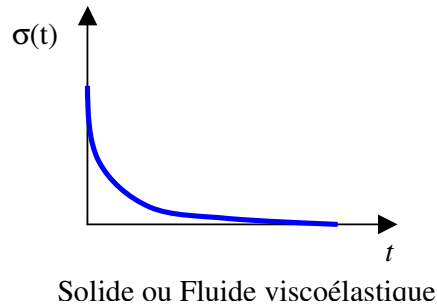


Figure 1 : Comparaison des contraintes qu'il faut appliquer à un solide élastique, un fluide Newtonien et à un solide ou fluide viscoélastique, afin d'avoir une déformation constante.

La viscosité d'un polymère peut aussi dépendre d'autres paramètres. Par exemple, lors de déformations plus importantes, c'est-à-dire lorsqu'on atteint le régime non-linéaire, elle variera en fonction de la vitesse de cisaillement. D'autre part, une augmentation de température entraînera une baisse de viscosité [1,3]. La Figure 2 illustre ces deux dépendances.

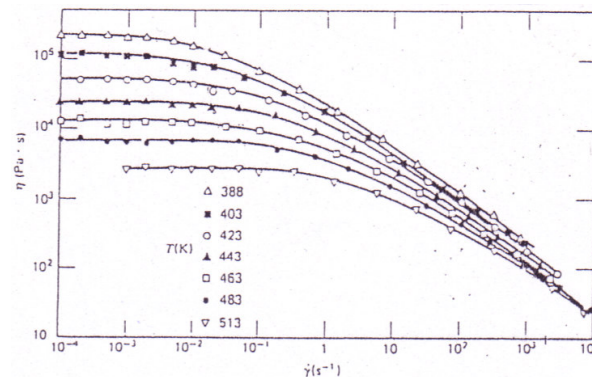


Figure 2 : Dépendance de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement et de la température.

Dans le cas illustré ci-dessus, la viscosité du polymère décroît en fonction de sa vitesse de cisaillement. Ce comportement, appelé *pseudoplasticité*, est le plus courant parmi les polymères. Dans le cas contraire, lorsque sa viscosité augmente avec la vitesse de déformation, l'on parlera d'un comportement *rhéoépaississant*. Mais, que ce soit dans l'un ou l'autre cas, à faibles $\dot{\gamma}$, la viscosité est constante. Elle définit le plateau newtonien du polymère. Cette région forme le régime linéaire du polymère, auquel nous nous sommes intéressés dans ce travail.

2.1.2. Fonction de relaxation d'un polymère à l'état fondu soumis à une déformation linéaire

Quand une déformation est appliquée à un polymère à l'état fondu, ses segments moléculaires s'orientent dans la direction de la déformation. Les molécules perdent donc leur forme initiale de pelote, connue pour être la forme la plus stable d'un point de vue entropique. Dans un premier temps, le polymère, réagira alors comme un solide élastique, capable de stocker de l'énergie et de l'utiliser pour retrouver sa forme initiale. Ensuite, les molécules vont peu à peu se réorganiser dans l'espace, en bougeant les unes par rapport aux autres et se libérant des contraintes créées lors la déformation. Ainsi, malgré que la déformation reste appliquée, elles retrouveront peu à peu leur forme stable de pelote et, comme les liquides Newtoniens, ne seront plus capables de retrouver leur état initial. C'est ce mécanisme qui est appelé relaxation du polymère. Il décrit le passage du polymère de l'état solide à l'état liquide [41].

Les différentes étapes de la relaxation d'un polymère sont représentées à la Figure 3, qui décrit la forme de son module de relaxation en fonction du temps.

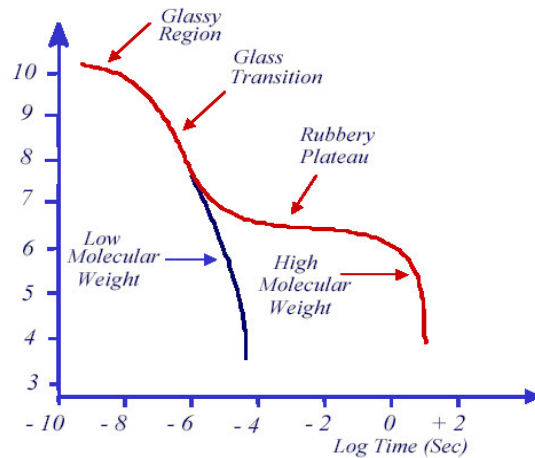


Figure 3: Module de relaxation d'un polymère en fonction du temps

La première région, à des temps très courts, est le plateau vitreux, qui persiste tant qu'aucun mouvement, même local, des chaînes ne peut avoir lieu.

La deuxième région décrit le premier processus de relaxation du polymère, qui ne permet sa relaxation qu'au niveau des sous-chaînes de ses molécules. C'est un processus de Rouse, généralement utilisé pour décrire la relaxation des molécules en solution [42]. Dans le cas d'un polymère fondu, ce processus aura lieu tant que les molécules n'interagissent pas avec leur environnement [2]. Au court du temps, il permettra la relaxation de sous-chaînes de plus en plus longues, jusqu'au moment où les chaînes ne pourront plus continuer à se relaxer, gênées par leurs voisines (qu'elles ne peuvent pas traverser). A ce moment, ce processus de relaxation stoppe et l'on arrive dans la troisième région du module. Cet état est semblable à celui des polymères réticulés. Les enchevêtrements entre les molécules réagissent en effet comme s'ils étaient permanents (à l'exemple des liaisons chimiques dans un réseau caoutchoutique). Dans cette région, le module est caractérisé par un plateau, nommé le plateau caoutchoutique, dont la valeur détermine un paramètre très important

dans la définition de la viscoélasticité d'un polymère: le module de plateau caoutchoutique, G_N^0 [43]. Un autre paramètre important découle de cet état d'équilibre: la masse des plus longues sous-chaînes ayant pu se relaxer selon le processus de Rouse. Cette masse représente donc la masse moyenne d'une sous-chaîne comprise entre deux enchevêtrements successifs. Elle est nommée M_e , et est liée au module de plateau caoutchoutique par [44]:

$$G_N^0 = \frac{4}{5} \frac{\rho RT}{M_e}, \quad (5)$$

où ρ représente la masse volumique du polymère, R , la constante des gaz parfaits et T , la température. D'autre part, les molécules suffisamment courtes ne sont pas enchevêtrées. Elles pourront dès lors, se relaxer complètement selon ce mécanisme (voir Figure 3).

La quatrième région du module de relaxation représente la zone d'écoulement du polymère. En effet, après un certain temps, les molécules se relaxeront grâce à de nouveaux processus de relaxation (par exemple, la reptation ou les fluctuations [2, 3]) et ce, malgré qu'elles continuent à sentir l'effet de leur environnement. Ces nouveaux processus permettront, petit à petit, la désorientation de tous les segments d'une molécule, de ceux proches de ses extrémités vers ceux situés en son centre.

Dans ce travail, nous avons étudié ces différents processus de relaxation, afin d'être capable de déterminer le module de relaxation, $G(t)$, de façon quantitative, pour différentes sortes de polymères. Son expression générale est décrite par [2]:

$$G(t) = G_N^0 \cdot \Phi(t), \quad (6)$$

où $\Phi(t)$ représente la fraction globale du polymère non relaxée au temps t , prenant des valeurs de 1 (en $t = 0$) à 0.

2.1.3. Déformation de type oscillatoire, modules de stockage et de perte.

Le mode de mesure le plus utilisé pour déterminer la viscoélasticité d'un polymère à l'état fondu est le calcul de ses modules de stockage et de perte, respectivement $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$, lorsque le polymère est soumis à une déformation en cisaillement de type oscillatoire [40]:

$$\gamma_{xy}(t) = \gamma_0 \cdot \sin(\omega t), \quad (7)$$

où ω représente la fréquence à laquelle l'échantillon est déformé, et γ_0 , l'amplitude de la déformation. Cette dernière ne peut pas prendre des valeurs trop élevées, afin de rester dans le régime linéaire de déformation. Alors que la contrainte qu'il faut appliquer à un solide élastique pour avoir une telle déformation aurait été en phase avec la déformation et, dans le cas d'un liquide newtonien, aurait montré un déphasage de 90° (pour être en phase avec la vitesse de déformation), un polymère fondu ne sera ni en phase avec $\gamma_{xy}(t)$, ni en phase avec $\dot{\gamma}_{xy}(t)$. L'expression de sa contrainte sera (voir Figure 4):

$$\sigma_{xy}(t) = \gamma_0 \cdot \sin(\omega t + \delta), \quad (8)$$

où δ représente ce déphasage.

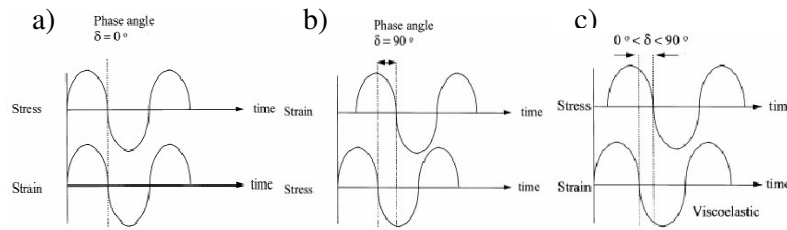


Figure 4: Contrainte liée à une déformation sinusoïdale dans le cas a) d'un solide élastique, b) d'un liquide Newtonien, c) d'un fluide viscoélastique.

L'Equation 8 se divise facilement en deux parties, l'une représentant la contribution élastique du polymère et l'autre, sa contribution visqueuse :

$$\begin{aligned}\sigma_{xy}(t) &= \gamma_0 \cdot \cos(\delta) \cdot \sin(\omega t) + \gamma_0 \cdot \sin(\delta) \cdot \cos(\omega t) \\ &= \gamma_0 \cdot G'(\omega) \cdot \sin(\omega t) + \gamma_0 \cdot G''(\omega) \cdot \cos(\omega t)\end{aligned}\quad (9)$$

Le module de stockage, $G'(\omega)$, est lié à l'énergie stockée par le polymère à chaque cycle. Il détermine donc l'importance de sa réponse élastique, tandis que le module de perte, $G''(\omega)$, est lié à l'énergie dissipée lors d'un cycle, et détermine l'importance de sa réponse visqueuse.

Le passage de $G(t)$ aux modules de relaxation découle des Equations 4 et 9 :

$$G'(\omega) = \omega \int G(t) \cdot \sin(\omega t) \, dt \quad (10)$$

$$G''(\omega) = \omega \int G(t) \cdot \cos(\omega t) \, dt \quad (11)$$

Les modules de stockage et de perte d'un polymère sont donc les transformées de Fourier de $G(t)$.

2.1.4. Relation de Cox-Merz

Cette loi, empirique mais très importante, permet de faire le lien entre la viscoélasticité linéaire d'un polymère et son comportement dans le régime non-linéaire. Cox-Merz a en effet établi une relation entre la viscosité linéaire d'un polymère, $\eta(\omega)$, (directement liée à $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$) et sa viscosité dans le régime non-linéaire, $\eta(\dot{\gamma})$, en partant du fait que ces deux courbes se ressemblent (voir Figures 2 et 5) [8]:

$$\eta' = G'' \omega,$$

$$\eta'' = G' \omega,$$

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta(\omega)|_{\omega=\dot{\gamma}} = \eta'(\omega) \cdot \left[1 + \left(\frac{\eta''}{\eta'} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

Etudier la réponse linéaire d'un polymère peut donc aussi nous fournir des indications sur son comportement non-linéaire.

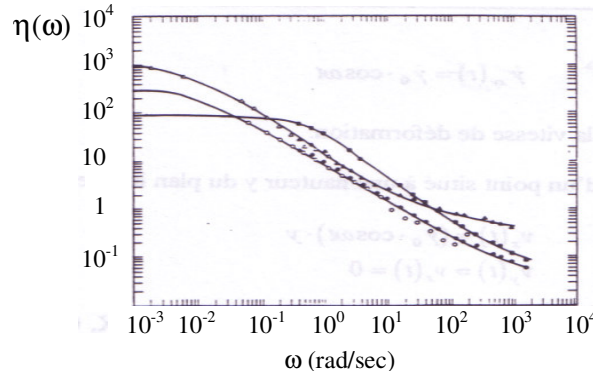


Figure 5: Viscosité $\eta(\omega)$ d'un polymère dans son régime linéaire.

2.1.5. Lien entre masse et viscosité newtonienne η_0 pour un polymère linéaire

La Figure 6 décrit la viscosité newtonienne de différents polymères linéaires en fonction de leurs masses, dans une échelle logarithmique. Dans tous les cas, le graphe obtenu se divise en deux parties. La première, durant laquelle la viscosité varie proportionnellement à la masse, décrit la viscosité des molécules de faibles masses. Ces molécules sont en effet trop courtes pour être enchevêtrées ($M < M_c$, la masse critique d'enchevêtrement [42]). Elles se relaxent donc selon le processus de Rouse, comme si elles étaient en solution.

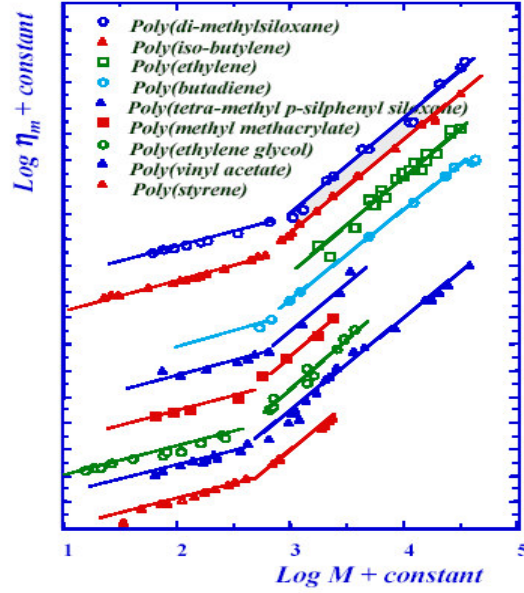


Figure 6: Viscosité Newtonienne de différents polymères en fonction du logarithme de leur masse.

Dans la deuxième partie, pour des masses plus élevées que M_c , la viscosité varie selon une certaine puissance de la masse :

$$\eta_0 \propto M^{3.2 \rightarrow 3.6} \quad (13)$$

Cette partie décrit la relaxation des molécules par reptation et fluctuations.

La masse critique M_c est généralement définie comme étant le double de la masse entre enchevêtrements, M_e [2].

2.2. PREMIER PROCESSUS DE RELAXATION: LE MÉCANISME DE ROUSE

2.2.1. Description du processus de Rouse en solution

Différents modèles ont été développés dans le but de prédire le module de relaxation d'un polymère en solution. Le plus approprié pour les solutions θ est le modèle de Rouse, qui représente une chaîne de polymère par une série de points de friction reliés entre eux par des ressorts. Si l'on simplifie ce modèle, en représentant chaque chaîne par une simple paire de points de friction reliés par un ressort [42], l'on peut facilement déterminer la fonction de distribution des configurations $\psi(\underline{R})$, qui représente la densité de probabilité de trouver la chaîne observée dans la position $\underline{R}$ [42].

Juste après la déformation, les chaînes sont en effet toutes orientées dans le sens de l'écoulement et étirées par une force visqueuse ou de convection (friction engendrée par le solvant). Ensuite, grâce à l'existence de forces Browniennes, elles pourront, petit à petit, reprendre une orientation aléatoire. Et grâce à leur nature entropique, qui tend à ramener chaque molécule sous sa forme stable de pelote, les chaînes retrouveront leur longueur d'équilibre. L'expression utilisée pour déterminer $\psi(\underline{R})$ sera donc :

$$\frac{\partial \psi(\underline{R})}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \psi(\underline{R})}{\partial \underline{R}^2} - \frac{\partial (\psi(\underline{R}) \cdot \underline{K} \cdot \underline{R})}{\partial \underline{R}} + D \frac{\partial \left(\psi \frac{\partial (E - kT)}{\partial \underline{R}} \right)}{\partial \underline{R}}, \quad (14)$$

où E est l'énergie libre d'une chaîne et $\underline{K}$, le tenseur des gradients de vitesse. Les trois termes de droite représentent, respectivement, la force Brownienne, la force de convection et la force entropique du polymère. En l'absence de sollicitation extérieure, la résolution de cette équation pour des chaînes représentées par deux points de friction reliés par un ressort, montre que $\psi(\underline{R})$ est une Gaussienne. La probabilité que le vecteur $\underline{R}_0$ reliant les extrémités d'une chaîne composée de n segments de Khun (qui, de longueur b , forme un

groupe de monomères pouvant être considéré comme une entité rigide,) soit égal à $\underline{R}$ vaut:

$$P_n(\underline{R}_0 = \underline{R}) = \left(\frac{2\pi n b^2}{3} \right)^{-\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{-3|\underline{R}|^2}{2nb^2} \right), \quad (15)$$

où b représente la longueur d'un segment de Khun. De cette équation, l'on détermine facilement l'énergie libre, $A_n(R)$ associée à une chaîne dont les extrémités sont reliées par le vecteur $\underline{R}_0$:

$$\frac{A_n(\underline{R}_0)}{kT} = cste + \frac{3}{2nb^2} |\underline{R}_0|^2, \quad (16)$$

où k est la constante de Boltzmann et T , la température. La forme la plus stable du polymère sera donc bien celle d'une pelote, qui assure une distance moyenne nulle entre les extrémités de la chaîne. Cette énergie libre correspond à l'énergie libre d'un seul ressort entre deux points de friction. Pour se rapprocher de la réalité, la chaîne doit être représentée comme un ensemble de points de friction reliés par des ressorts, chacun d'eux ayant un caractère Gaussien [42].

2.2.2. Temps caractéristique de Rouse en solution

Le temps de relaxation d'une sous-chaîne Gaussienne en solution dérive directement de l'équilibre entre deux forces: la première est créée par l'écoulement du solvant qui exerce sur la sous-chaîne, une force proportionnelle au coefficient de friction ζ entre la sous-chaîne et le solvant. La seconde est une force de rappel, qui tend à ramener la sous-chaîne à sa longueur d'équilibre, et qui découle directement de l'Equation 16. A partir de leurs expressions, l'on peut calculer l'évolution de ΔL , la variation de la longueur de la chaîne par rapport à sa longueur d'équilibre :

$$\zeta \frac{d(\Delta L(t))}{dt} = -\frac{3kT}{nb^2} \Delta L(t) \Rightarrow \Delta L(t) = \Delta L(0) \exp\left(\frac{-3kT}{nb^2 \zeta} t\right). \quad (17)$$

Comme le temps caractéristique de relaxation d'une sous-chaîne Gaussienne est égal au temps qui lui est nécessaire pour retrouver son état d'équilibre, dans ce cas, son expression sera:

$$\tau = \frac{\zeta_0 b^2}{3kT} n^2, \quad (18)$$

où n représente le nombre de segments de Khun de la chaîne et ζ_0 , le coefficient de friction d'un monomère ($\zeta = n\zeta_0$). Ce temps de relaxation varie donc en fonction du carré de la longueur de la sous-chaîne.

Si maintenant, l'on considère la chaîne entière en solution, formée de n segments de Khun, elle aura elle-aussi, un comportement Gaussien (comme n'importe laquelle de ses sous-chaînes d'ailleurs), et sera caractérisée par un ensemble de temps de relaxation τ_i correspondant à ses différents modes de relaxation (τ_i étant associé au temps de relaxation des sous-chaînes formées de n/i de segments de Khun) :

$$\tau_i = \frac{\zeta_0 b^2}{3\pi^2 kT} \left(\frac{n}{i}\right)^2 = \frac{\tau_{Rouse,chaîne}}{i^2}. \quad (19)$$

2.2.3. Description du processus de Rouse dans un polymère fondu

Dans un polymère à l'état fondu, les chaînes de faibles masses ($M < M_c$) ne sont pas enchevêtrées. Elle se relaxeront donc comme si elles étaient en solution (dans un solvant Θ). Par contre, les chaînes de longueur plus importantes ne pourront pas se relaxer complètement selon le processus de Rouse. En effet, seules les sous-chaînes de

masses inférieures à M_e se relaxeront comme si elles étaient dans du solvant. Comme il a été expliqué au point 1.2., la relaxation des plus longues sous-chaînes sera bloquée par leurs molécules voisines qu'elles ne peuvent traverser. Les modes de relaxation de Rouse qui traitent de la relaxation des sous-chaînes supérieures à M_e n'interviennent donc pas dans la relaxation d'un polymère à l'état fondu [2]:

$$G_{Rouse}(t) = \frac{\rho RT}{M} \sum_{i=N}^n \exp\left(\frac{-i^2 t}{\tau_{Rouse}(M)}\right), \quad (20)$$

où N représente le nombre de segments entre enchevêtrements de la chaîne observée et ρ , la masse volumique du polymère. (Comme il sera expliqué dans l'appendice II.1, nous avons par la suite modifié cette équation.)

Le phénomène de Rouse se marque très fort sur les données de $G(t)$. Dans la Figure 3, la pente de $-1/2$ observée dans cette région, en fonction du logarithme du temps, vient de l'approximation de l'Equation 20, pour $t < \tau_{Rouse}$:

$$G(t) \approx \frac{\rho RT}{\sqrt{2}M} \left(\frac{\tau_{Rouse}}{t}\right)^{1/2} \quad (21)$$

Similairement, c'est cette équation qui explique le pente de $1/2$ observée dans graphe de $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$, à hautes fréquences.

2.3. ETAT D'ÉQUILIBRE D'UN POLYMÈRE

2.3.1. Modèle du tube

Lorsque les chaînes ne peuvent plus se relaxer selon le processus de Rouse, gênées par leur voisines, le polymère se trouvera dans un état important, dit d'équilibre, comparable à celui d'un réseau caoutchoutique (voir la troisième région de la Figure 3). Chaque interaction entre deux molécules forme alors un enchevêtrement.

A ce moment, la chaîne ne peut plus bouger librement dans l'espace. Elle réagit comme si elle était confinée dans un tube représentant les contraintes topologiques venant des autres chaînes, et qui définit le seul espace dans lequel elle est libre de se mouvoir [1,2]. Ce phénomène est décrit à la Figure 7.

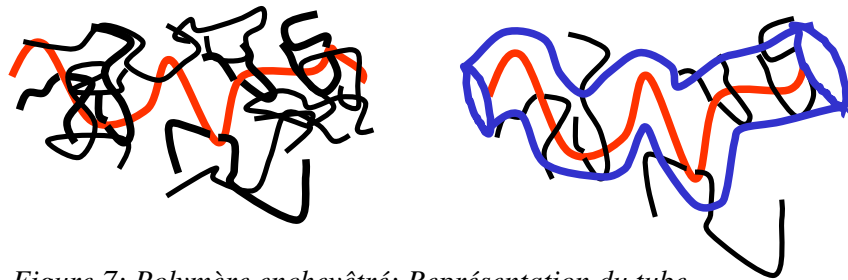


Figure 7: Polymère enchevêtré: Représentation du tube.

Toutes les sous-chaînes de masses M_e , appelées « segments entre enchevêtrements » sont relaxées par le processus de Rouse. La molécule peut donc être vue comme un ensemble de $N (=M/M_e)$ segments entre enchevêtrements, orientés les uns par rapport aux autres, qui forment le chemin primitif de la chaîne, comme le montre la Figure 8. Celui-ci représente la plus petite distance qu'une extrémité doit parcourir pour que la molécule soit complètement sortie de son tube orienté.

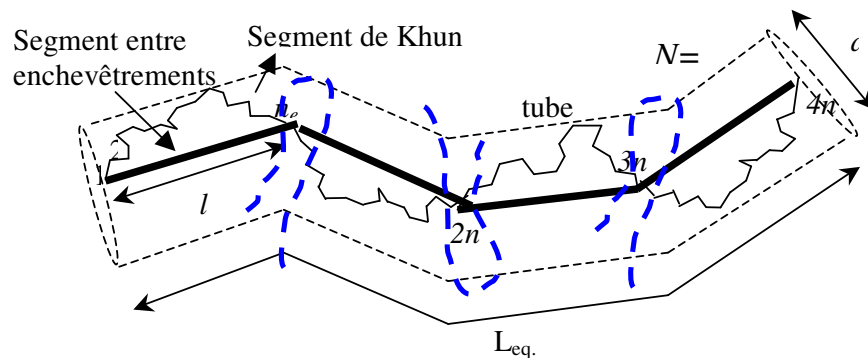


Figure 8: Chaîne dans son état d'équilibre

La longueur d'un segment entre enchevêtrement (composé de n_e segments de Khun) est appelée l , le diamètre du tube, a , et la longueur totale de la chaîne à l'équilibre (càd de son chemin primitif), L_{eq} . Ce dernier paramètre vaut:

$$L_{eq} = N \cdot l = \left(\frac{M}{M_e} \right) l, \quad (22)$$

où N représente le nombre de segments de la chaîne.

2.3.2. Longueur d'un segment, l

Un segment entre enchevêtrement est composé de n_e ($= M_e/m_0$, m_0 étant la masse d'un segment de Khun) segments de Khun non-orientés (puisque'il est complètement relaxé par le processus de Rouse). De ce fait, la distance quadratique moyenne qui sépare ses extrémités (càd l) dérive directement des statistiques sur une chaîne Gaussienne:

$$l^2 = n_e \cdot b^2, \quad (23)$$

où b représente la longueur d'un segment de Khun.

2.3.3. Lien entre le diamètre du tube et la longueur d'un segment.

Cette relation a été étudiée par Doi et Edwards, qui ont déterminé l'énergie libre associée à une chaîne Gaussienne confinée dans un tube de diamètre a et de longueur l [2]. En partant de l'Equation 14 et en considérant des conditions aux frontières supplémentaires (le tube a été approximé par un parallélépipède de largeur a) :

$$\text{En } x=0, x=a, y=0 \text{ ou } y=a : \psi_x = \psi_y = 0, \quad (24)$$

où x et y représentent les coordonnées de la fonction de densité de probabilité, l'énergie libre devient:

$$\frac{A_n(L_{chaîne})}{kT} = -\frac{3nb^2}{a^2} + \frac{3}{2nb^2} L_{chaîne}^2. \quad (25)$$

L'énergie libre d'une chaîne Gaussienne confinée dans un tube de diamètre a , composée de n segments de Khun et de longueur $L_{chaîne}$, est donc la somme de l'énergie libre associée à une chaîne Gaussienne libre de se mouvoir (voir Equation 16), et de l'énergie due à la contrainte qu'exerce le tube sur la chaîne. Dans ce cas, son état le plus stable ne correspond plus à une distance nulle entre ses fins de chaîne (forme de pelote). En effet, l'énergie sera minimum lorsque [29, 45]:

$$\frac{n}{L_{chaîne}} \approx \frac{a}{b^2}. \quad (26)$$

Associée à l'Equation 23, cette équation montre que la longueur l d'un segment entre deux enchevêtrements, composée de n_e segments de Khun, est égale au diamètre du tube :

$$l = a. \quad (27)$$

2.3.4. Module de plateau caoutchoutique

Ce paramètre matériel, introduit au point 1.2., est sans doute le plus important pour décrire l'état d'équilibre d'un polymère à l'état fondu [43]. Il représente la valeur du module de relaxation dans sa région d'équilibre, qui est supposée constante. Celle-ci est calculée à partir de la théorie des réseaux caoutchoutiques. Elle dépend de l'énergie thermique, kT , et du nombre de sous-chaîne élastiquement actives par unité de volume, ν_0 . Elle est généralement exprimée en fonction de la masse volumique ρ du polymère [6]:

$$G_N^0 = \nu_0 kT = \frac{\rho RT}{M_e} \quad (28)$$

Le rapport entre la masse entre enchevêtrement, M_e , et le module de plateau caoutchoutique donné par l'Equation 5 diffère de cette Equation, d'un facteur (4/5). Celui-ci provient des différences de définitions de G_N^0 , d'un modèle à l'autre.

Afin d'arriver à la quatrième région de la Figure 3, qui décrit l'écoulement du polymère, les molécules devront mettre en œuvre de nouveaux processus de relaxation, différents de celui de Rouse, qui peuvent prendre place malgré le confinement de la chaîne dans son tube. Ceux-ci sont décrits dans la Section 4.

2.4. SECONDE RÉGION DE RELAXATION DES MOLÉCULES: Désorientation des segments ou libération de contraintes

Avant de décrire de façon détaillée les différents processus de relaxation, il importe de bien différencier ceux qui sont associés à la désorientation des segments des molécules (reptation ou fluctuations), de celui associé à la libération de contrainte (traduit, par exemple, par la dilatation des tubes).

A partir de leur état d'équilibre décrit à la Figure 8, les molécules vont, peu à peu, se relaxer par reptation [2] ou par fluctuations [2, 3] de leur longueur d'équilibre (voir Sections 4.2 et 4.3). Que ce soit par l'un ou l'autre de ces mécanismes, chaque chaîne va pouvoir se libérer petit à petit de ses segments de tube initiaux, orientés, pour en créer de nouveaux, non orientés, déterminés de manière aléatoire. Elle pourra ainsi perdre peu à peu la mémoire de sa déformation, en commençant par désorienter ses segments externes, pour terminer par la relaxation de ses segments centraux (voir Figure 9).

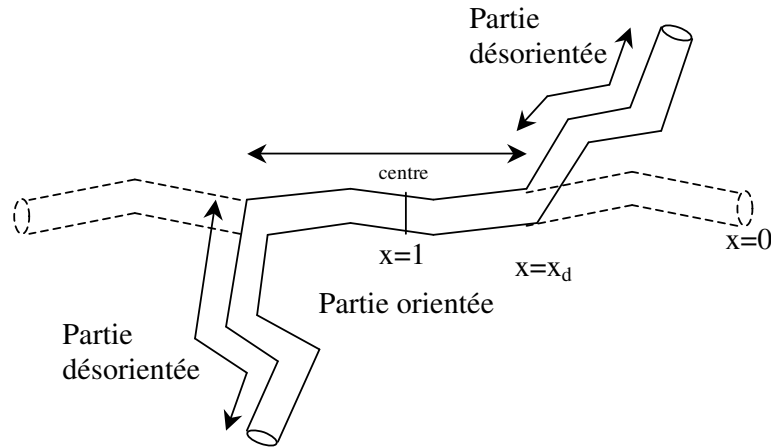


Figure 9: Chaîne en partie désorientée par reptation ou fluctuations.

Comme le module de relaxation, $G(t)$, comptabilise la fraction totale du polymère encore orientée à l'instant t par rapport à son état d'équilibre, celui-ci devra logiquement être proportionnel à la fraction de segments encore orientés en t , nommée $\phi_{orienté}(t)$. Il faut remarquer que les segments de chaîne choisis pour calculer $\phi_{orienté}(t)$ ne doivent pas obligatoirement être les segments entre enchevêtrements. Ils doivent simplement être choisis de même longueur pour toutes les molécules du polymère.

La relaxation par reptation ou fluctuations des molécules va engendrer un autre processus important de relaxation, totalement différent des premiers : la relaxation par libération de contraintes (voir Section 4.1) [27,28]. Celle-ci vient du fait qu'un enchevêtrement implique obligatoirement deux segments différents (appartenant ou pas à la même chaîne). La relaxation de l'un permettra donc la relaxation de l'autre. La Figure 10 illustre ce phénomène.

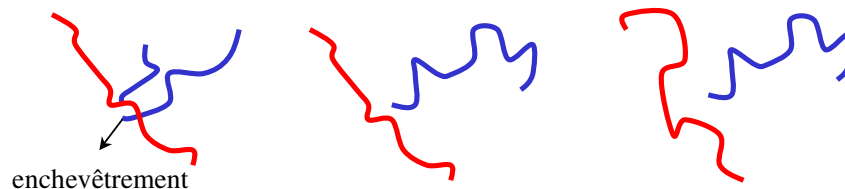


Figure 10 : processus de libération de contraintes.

Ce mécanisme est un processus global, qui permet à n'importe quel segment de chaîne –orienté ou pas- d'être moins contraint par son tube, et qui autorise donc des sous-chaînes de masse plus grande que M_e à se comporter comme des chaînes gaussiennes libres de se mouvoir. Ce mécanisme de relaxation peut être traduit par la dilatation des tubes dans lesquels les chaînes sont confinées [28]. Puisque l'environnement autour d'une molécule ne dépend pas de son architecture mais dépend seulement de la composition globale du polymère, les diamètres des différents tubes autour des molécules doivent toujours être identiques. Comme l'illustre la Figure 11, chaque segment de chaîne, défini comme ayant un nombre fixe de segments de Khun, pourra occuper un tube plus large que son tube initial et sera donc partiellement relaxé ou dilaté. Leur nombre de monomères ne variera pas, mais leur longueur d'équilibre diminuera (voir Section 4.1).

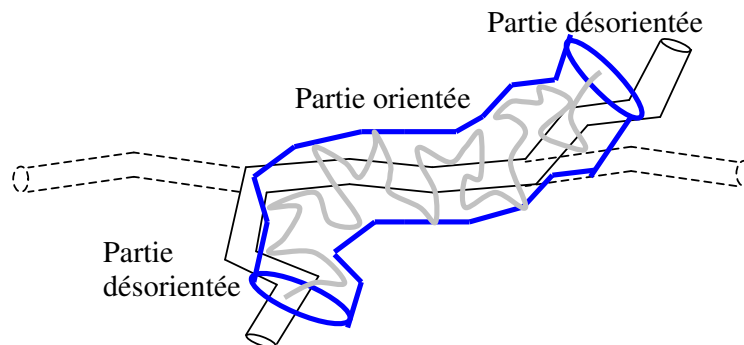


Figure 11 : Dilatation des tubes.

Si un segment était déjà désorienté (par reptation ou fluctuation), sa dilatation ne modifiera en rien le module de relaxation du polymère. Par contre, la relaxation par libération de contraintes (ou dilatation) de segments encore orientés permettra de réduire le module à un pourcentage $\phi_{non\ dilaté}(t)$ de son ancienne valeur. Ce pourcentage est, dans la plupart des cas, égal à $\phi_{orienté}(t)$.

Pour la suite de ce chapitre, il est important de remarquer que la libération de contraintes, étant un phénomène global qui agit de la même façon sur tous les segments (orientés ou non), ne modifie en rien la fraction de segments désorientés dans le polymère, ($1 - \phi_{orienté}(t)$), après la reptation ou les fluctuations.

En résumé, le module de relaxation, $G(t)$, initialement égal au module de plateau caoutchoutique, diminuera tout au long de la relaxation du polymère, proportionnellement à la fraction non relaxée par libération de contrainte des segments encore orientés (après reptation et fluctuations):

$$G(t) = G_N^0 \cdot \phi_{non\ dilaté}(t)^\alpha \cdot \phi_{orienté}(t), \quad (29)$$

où le paramètre α représente le coefficient de dilution. Sa valeur est comprise entre 1 et 4/3 [46,47].

Les Sections 4.1., 4.2. et 4.3. décrivent ces différents mécanismes de relaxation, afin de déterminer l'expression du module de relaxation. Comme le mécanisme de libération de contrainte influence les temps caractéristiques de reptation et fluctuations, il est plus facile d'étudier cette notion avant celle de reptation et de fluctuations.

2.4.1. Libération de contrainte

A. Double reptation ou dilution dynamique

Comme le montre la Figure 10, la relaxation d'un segment par libération de contrainte vient de la relaxation (par reptation ou fluctuation) de ses molécules voisines. Différentes approches ont été proposées pour décrire ce phénomène. L'une des premières, qui s'adresse aux polymères linéaires, est l'idée de la double reptation, introduite par Tsenoglou [26,48] et par des Cloizeaux [27]. Selon ce dernier, le module de relaxation est proportionnel à la fraction d'enchevêtrements initiaux encore présents au temps t . Si on ignore les fluctuations, celle-ci se comptabilise facilement à partir des probabilités $p_{rept,i}(t)$ (voir Section 4.2.) qu'un segment de chaîne de masse M_i ne soit pas encore désorienté par reptation au temps t . En effet, il suffit de considérer, l'un après l'autre, tous les enchevêtrements possibles entre deux chaînes (identiques ou différentes): la probabilité que cet enchevêtrement existe au départ, est égale au produit $\phi_i \phi_j$ des fractions volumiques associées aux chaînes qui forment l'enchevêtrement. D'autre part, la probabilité que, s'il existe, cet enchevêtrement ne soit pas encore relaxé au temps t , sera simplement égale à la probabilité que ni la première chaîne formant l'enchevêtrement, ni la deuxième ne soient déjà relaxées: $p_{rept,i}(t) \cdot p_{rept,j}(t)$. Le module de relaxation sera donc décrit par:

$$\begin{aligned} G(t) &= G_N^0 \sum_{i,j} \phi_i \phi_j \cdot p_{rept,i}(t) p_{rept,j}(t) \\ &= G_N^0 \left(\sum \phi_i \cdot p_{rept,i}(t) \right)^2 = G_N^0 \phi_{orienté}(t)^2 \end{aligned} \quad (30)$$

Une autre approche du processus de libération de contraintes est celle de la dilution dynamique ou dilatation du tube, développée en partie dans la Section précédente [6]. Selon celle-ci, l'effet de la relaxation d'une partie du polymère se traduit par une dilatation du tube autour des molécules. Ceci s'explique par le fait que les enchevêtrements qui empêchaient la chaîne de se relaxer ont partiellement disparu. De ce fait, les chaînes se sentent moins contraintes dans leurs mouvements.

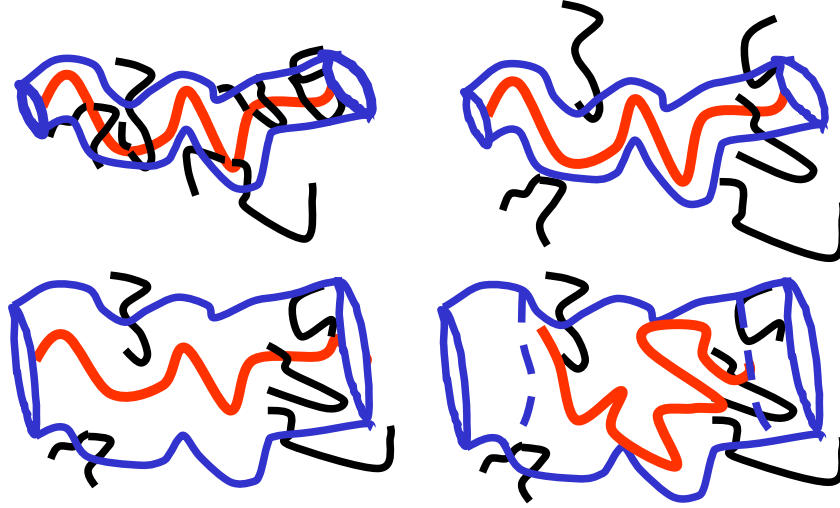


Figure 12: Principe de la dilution dynamique ou de la dilatation du tube.

Le principe de la dilution dynamique, illustré à la Figure 12, est donc une façon de redéfinir constamment les grandeurs à l'équilibre: lorsque le nombre d'enchevêtrements contraignant la chaîne dans son tube diminue, la masse entre deux enchevêtrements, M_e , et le diamètre du tube, a , augmentent, tandis que la longueur de la chaîne à l'équilibre, L_{eq} , diminue. La partie relaxée du polymère agira donc exactement comme du solvant.

Les nouvelles grandeurs d'équilibre se calculent facilement à partir de leurs grandeurs initiales (voir Equations 22, 23, 27) et de la fraction encore orientée du polymère, $\phi_{orienté}(t)$:

$$M_e(t) = \frac{M_{e,0}}{\phi_{orienté}(t)^\alpha} \quad (31)$$

$$a(t) = \frac{a_0}{\phi_{orienté}(t)^{\alpha/2}} \quad (32)$$

$$L_{eq}(t) = L_{eq,0} \phi_{orienté}(t)^{\alpha/2} \quad (33)$$

A partir de ces équations, l'expression du module de relaxation devient:

$$G(t) = \frac{\rho RT}{M_e(t)} \phi_{orienté}(t) = \frac{\rho RT}{M_{e,0}} \phi_{orienté}(t)^{\alpha+1} \quad (34)$$

où α , compris entre 1 et 4/3, représente l'exposant de dilution [46,47]. Le fait que la masse entre deux enchevêtrements varie au court de la relaxation peut sembler ne pas être physique. En fait, elle n'est pas réellement modifiée, ne dépendant que de la nature du polymère et de sa densité (constante durant toute la déformation). Pour être précis, il faudrait donc plutôt parler de masse entre enchevêtrements « actifs » ou de diamètre de tube « actif », qui empêchent réellement les molécules de se relaxer.

Ces deux approches, sur lesquelles notre travail est basé, mènent donc au même résultat (au coefficient α près).

B. Libération de contrainte gouvernée par le processus de Rouse

En comparant les nouvelles expressions de $G(t)$ avec l'équation 29, l'on remarque qu'elles deviennent identiques si $\phi_{dilaté}(t)$ est égal à $\phi_{orienté}(t)$, c'est-à-dire si chaque molécule occupe, à tout instant, l'espace libre qui lui est donné, ou encore: si chacune d'elle se dilate de façon instantanée. Mais ce ne sera pas toujours le cas. En effet, si une trop grande fraction du polymère se relaxe en peu de temps, les molécules se trouvent brusquement dans un tube beaucoup plus large, qu'elles ne peuvent pas explorer instantanément. Elles ne peuvent pas, en effet, se relaxer plus vite que ce que leur permet le processus de Rouse, utilisé pour décrire la relaxation des molécules dans un solvant. Cette condition nous contraints donc à mettre une borne inférieure à la fraction non relaxée par libération de contrainte, $\phi_{non\ dilaté}(t)$, en fonction du temps [48]:

$$\phi_{non\ dilat\acute{e}}(t_i) \geq \phi_{non\ dilat\acute{e}}(t_{i-1}) \cdot \sqrt{\frac{\Delta t}{t_i}}. \quad (35)$$

2.4.2. Reptation des molécules

La reptation représente le mécanisme principal de relaxation (désorientation) d'une chaîne linéaire. Elle se base sur le fait que, confinée dans son tube, la chaîne ne pourra bouger que par diffusion curvilinéaire le long de l'axe de son tube. Comme le représente la Figure 13, chaque mouvement de diffusion de la chaîne lui permet de perdre un morceau de son tube initial, orienté, pour le remplacer par des nouveaux segments de tube non orientés, déterminés de façon aléatoire.

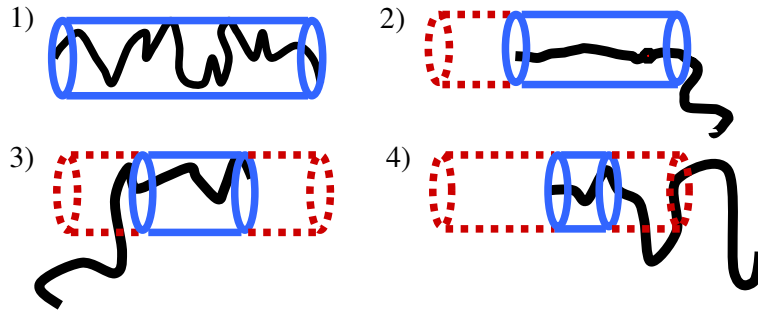


Figure 13: Reptation des molécules linéaires.

Ainsi, petit à petit, par des mouvements de va-et-vient le long de l'axe du tube, la chaîne va se libérer complètement de son tube initial et va oublier son orientation. Comme le montre la Figure 13, ce processus de relaxation permettra d'abord aux segments externes de se désorienter, avant la relaxation des segments internes.

Introduit par de Gennes [1], Doi et Edwards ont étudié ce mécanisme [2]. Leur approche est basée sur l'équivalence entre la diffusion d'un segment de chaîne le long de l'axe du tube et la diffusion d'un segment de tube le long de la chaîne qui, dans cette situation, est

considérée fixe. Sous cette hypothèse, un segment de tube n'existera plus quand il atteindra une des extrémités de la chaîne.

Si $p(s,t)$ représente la probabilité de survie d'un segment de tube situé à une distance s ($0 < s < L$) d'une des extrémités de la chaîne, l'on peut facilement déterminer sa valeur en considérant qu'elle suit une équation de diffusion à une dimension :

$$\frac{\partial p(s,t)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 p(s,t)}{\partial s^2}, \quad (36)$$

où D représente le coefficient de diffusion d'un segment de chaîne dans un polymère enchevêtré. Cette équation, associée aux conditions initiales:

$$\begin{aligned} p(0,t) &= p(L,t) = 0 \\ p(x,0) &= 1, \quad \forall x \in (0, L) \end{aligned} \quad (37)$$

est résolue par séparation de variables. Son résultat est:

$$p(s,t) = \sum_{i \text{ odd}} \frac{4}{p\pi} \cdot \sin\left(\frac{i\pi s}{L_{eq}}\right) \cdot \exp\left(\frac{-i^2 \pi^2 D t}{L_{eq}^2}\right). \quad (38)$$

A partir du calcul de $p(s,t)$, l'on peut aussi déterminer la probabilité qu'un segment de chaîne choisi au hasard sur la molécule observée soit relaxé par reptation, en calculant une moyenne sur les probabilités de survie de chaque segment :

$$p_{rept}(t) = \int_0^L p(s,t) ds = \frac{8}{\pi^2} \sum_{i \text{ odd}} \frac{1}{p^2} \exp\left(\frac{-i^2 D t}{L_{eq}^2}\right). \quad (39)$$

Dans ces expressions, le coefficient de diffusion, D , doit être une mesure de la facilité avec laquelle un segment bouge. Il est proportionnel à la température, qui apporte de l'énergie à la molécule, et inversement proportionnel à son coefficient de friction [29,45]:

$$D = \frac{kT}{\zeta} = \frac{kT}{n\zeta_0}, \quad (40)$$

où ζ est le coefficient de friction de la chaîne entière, ζ_0 , celui d'un monomère, et n représente le nombre de segments de Khun de la chaîne.

A. Temps caractéristique de reptation

Molécules linéaires

Le temps de reptation d'une chaîne représente le temps qui lui est nécessaire pour parcourir son chemin primitif, de longueur L_{eq} . Ainsi, la chaîne sera complètement relaxée. Sachant qu'elle diffuse selon le coefficient de diffusion D ,

$$\tau_{rept} \propto \frac{L_{eq}^2}{D} \propto \frac{M^2}{M^{-1}} = M^3 \Rightarrow \tau_{rept} = K_{rept} \cdot M^3. \quad (41)$$

Le temps de reptation d'une molécule linéaire varie en fonction du cube de sa masse. Son expression exacte est directement calculée à partir des équations 18, 40 et 41:

$$\tau_{rept}(M) = \frac{\zeta_0 n_e^2 b^2}{\pi^2 kT} \left(\frac{M}{M_e} \right)^3 = 3 \tau_e \left(\frac{M}{M_e} \right)^3, \quad (42)$$

où τ_e représente le temps de Rouse d'un segment entre deux enchevêtrements successifs et n_e , le nombre de segments de Khun qu'il contient.

Ce résultat important explique pourquoi le graphe logarithmique de la viscosité newtonienne en fonction de la masse des molécules, présenté à la Figure 6, montre une pente proche de 3 dans la zone de reptation

($M > M_c$). Sa valeur, légèrement supérieure à 3 (égale, généralement, à 3.4) s'explique par l'effet supplémentaire provenant des fluctuations.

Etoiles asymétriques

La reptation d'une étoile composée de trois (ou plus) bras de même longueur n'est pas possible. En effet, comme le montre la Figure 14, la reptation d'une partie de l'étoile (représentée par la chaîne continue sur la figure) ne peut pas prendre place puisque son point de branchement agit comme un point d'ancrage. La chaîne est incapable de diffuser hors de son tube initial. Son seul processus de relaxation (mis à part le mécanisme de libération de contrainte) sera le processus de fluctuations de la longueur de son tube, expliqué au point 4.3.

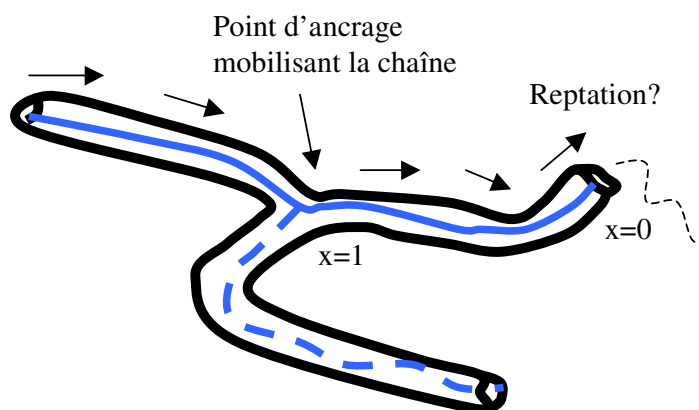


Figure 14: Étoile symétrique: la reptation d'une telle molécule est impossible.

Par contre, une étoile asymétrique (composée de deux longs bras de masse identique M_l et d'un petit bras de masse M_s) pourra se relaxer en partie par reptation. En effet, comme l'illustre la Figure 15, lorsque le plus petit bras de l'étoile sera complètement relaxé par fluctuation, sa chaîne principale (backbone) pourra se déplacer dans son tube.

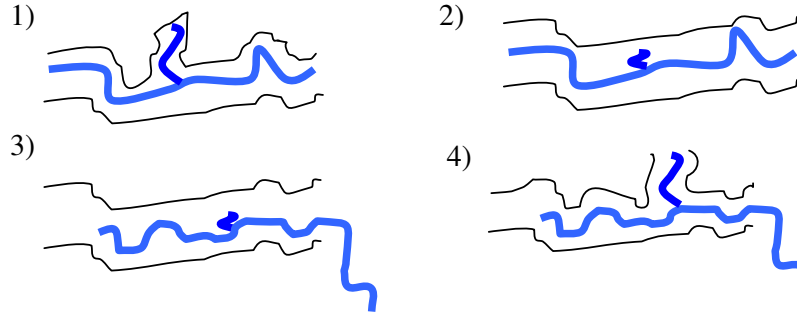


Figure 15: reptation d'une étoile asymétrique.

Le petit bras de l'étoile agit donc comme un point de friction supplémentaire, qu'il faut inclure dans la détermination du temps de reptation [25]:

$$\zeta_{tot} = \zeta_{lin} + \zeta_{arm} = \frac{kT}{\frac{a^2}{\pi^2 \tau_e}} \cdot N + \frac{kT}{\frac{a^2}{\pi^2 \tau_{fluc, small\ arm}}}, \quad (43)$$

$$\Rightarrow \tau_{rept,0}(M_l) = 3 \cdot N^3 \cdot \tau_e \cdot \left(1 + \frac{\tau_{fluc, small\ arm}}{N \cdot \tau_e} \right), \quad (44)$$

où N représente le nombre de segments entre enchevêtrements de la chaîne principale de l'étoile, $\tau_{fluc, small\ arm}$, le temps de fluctuation du petit bras et τ_e , le temps de Rouse d'un segment entre deux enchevêtrements. Le coefficient de friction de la chaîne principale, ζ_{lin} , est déterminé en partant du fait qu'il faut un temps τ_e pour qu'un de ses segments puisse parcourir une distance égale à a , tandis que le coefficient de friction lié au petit bras est calculé en partant du fait qu'il faut un temps $\tau_{fluc, small\ arm}$, pour que la chaîne principale puisse se déplacer de cette même distance a .

B. Effet du solvant de relaxation sur le temps de reptation

Comme le décrit l'Equation 41, le temps de reptation d'une molécule varie en fonction du carré de sa longueur d'équilibre, L_{eq} . Puisque celle-ci diminue lors de la relaxation du polymère (voir Equation 33) à cause du processus de libération de contraintes, le temps de reptation devra, lui aussi, être une fonction de la fraction du polymère encore orientée au temps t :

$$\tau_{rept}(t) = \tau_{rept,0} \phi_{non\ dilaté}^{\alpha}(t) \quad (45)$$

Dans cette expression, la fraction $\phi_{non\ dilaté}(t)$ est utilisée au lieu de $\phi_{orienté}(t)$ car, dans le cas où ces deux valeurs ne sont pas égales (voir Section 5.2), la longueur réelle de la chaîne n'est pas celle qu'elle aurait dû avoir si elle pouvait se dilater instantanément, mais bien celle liée à $\phi_{non\ dilaté}(t)$.

La plupart des auteurs imposent, en plus de cette modification, que seule la partie de la chaîne non relaxée par fluctuations soit prise en compte dans le calcul de τ_{rept} [29,24,25]:

$$\tau_{rept,fluc}(t) = \tau_{rept}(t) (1 - x_d), \quad (46)$$

où x_d représente la coordonnée normalisée du dernier segment relaxé par fluctuation (voir Figure 9).

C. Inclusion des effets de fluctuations dans le temps de reptation

Comme il sera expliqué dans l'appendice II.1, d'autres modèles basés sur le modèle de Doi et Edwards ont été proposés afin d'inclure directement l'effet de fluctuations des chaînes linéaires dans l'expression de leur temps de reptation. Doi et Edwards ont, dans ce but, proposé une autre expression de τ_{rept} , ainsi que des Cloizeaux. Dans l'appendice II.1, nous avons comparé ces différentes approches.

2.4.3. Fluctuations de la longueur d'un tube

A. Mécanisme et temps de fluctuations

Bien que la relaxation par fluctuations de la longueur des tubes soit le principal processus de relaxation d'un polymère branché, elle intervient aussi dans la relaxation des chaînes linéaires. Ce processus vient du fait que, comme il a été expliqué dans la Section 3, chaque bras d'une étoile a une longueur d'équilibre, L_{eq} (voir Equations 22, 25 et 26), qui représente sa longueur la plus probable. Mais la longueur réelle d'un bras d'étoile (un chaîne linéaire étant vue comme une étoile à deux bras) n'est pas constante. Elle fluctue autour de L_{eq} . Ainsi, comme le décrit la Figure 16, en se rétractant dans son tube, même un court instant, la chaîne va perdre une partie de son tube initial, orienté. Lorsqu'elle reprendra sa longueur d'équilibre, de nouveaux segments non orientés seront alors formés.

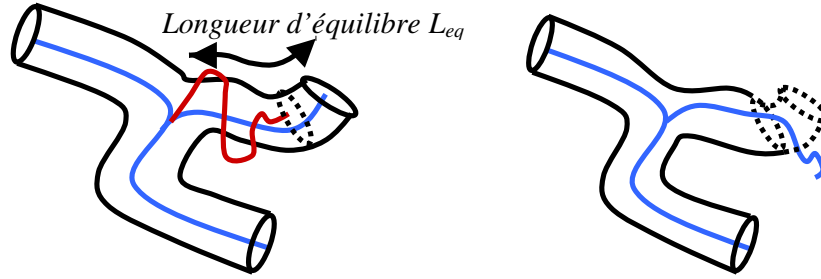


Figure 16: Relaxation d'un bras par fluctuations de sa longueur d'équilibre.

Plus un segment de chaîne est localisé près du point de branchement, plus sa relaxation par fluctuations sera lente. Pour quantifier ce temps de fluctuation, il faut repartir de l'Equation 25, qui exprime l'énergie libre ou le potentiel associé à une chaîne composée de n segments de Khun et de longueur $L_{chaîne}$, confinée dans un tube de diamètre a :

$$\frac{A_n(L_{chaîne})}{kT} = -\frac{3nb^2}{a^2} + \frac{3}{2nb^2} L_{chaîne}^2 \quad (25)$$

Exprimée en fonction du paramètre s , qui représente la position de l'extrémité du bras par rapport à son état d'équilibre (donc: $L_{chaîne}=L_{eq}-s$), et se basant sur les Equations 22, 23 et 27, l'on retrouve l'expression habituellement utilisée pour définir le potentiel U dans lequel un bras se trouve ($U=A_n$) [3,29]:

$$U(s) = \frac{3kT}{2nb^2}(L_{eq} - s)^2 - \frac{3kT}{a}(L_{eq} - s) = \frac{3kT}{2nb^2}s^2 + const., \quad (47)$$

Ce potentiel vient donc de l'équilibre entre une force entropique qui tend à ramener la molécule sous sa forme initiale de pelote, et une force topologique, qui représente l'emprisonnement de la molécule dans son tube. Le temps de fluctuations d'un segment est lié à son potentiel par:

$$\tau_a(x_i) = \tau_0 \exp(U(x_i)/kT), \quad (48)$$

$$\text{ou:} \quad \frac{\partial \ln \tau_a(x_i)}{\partial x_i} = 3 \cdot \left(\frac{M_i}{M_{e0}} \right) \cdot x_i, \quad (49)$$

où la variable normalisée x_i ($x = s/L_{eq}$) représente la localisation du segment, tandis que τ_0 est un temps caractéristique d'attente avant le début du processus de fluctuations, introduit par Milner et McLeish [3]. Le temps de fluctuations des segments augmentent donc exponentiellement avec leur profondeur. Cette grande séparation dans l'échelle des temps entre le début (pour $x=0$) et la fin ($x=1$) de la relaxation d'un bras par fluctuations explique la différence de formes observée dans le modules de relaxation d'un polymère branché et dans celui d'un polymère linéaire. Comme l'illustre la Figure 17, un polymère linéaire monodisperse montrera un bosse bien marquée dans la courbe de G'' , correspondant à la relaxation de ses molécules, tandis qu'un polymère étoile monodisperse aura une courbe de G'' beaucoup plus plate, les temps de relaxation étant beaucoup plus étalés dans le temps.

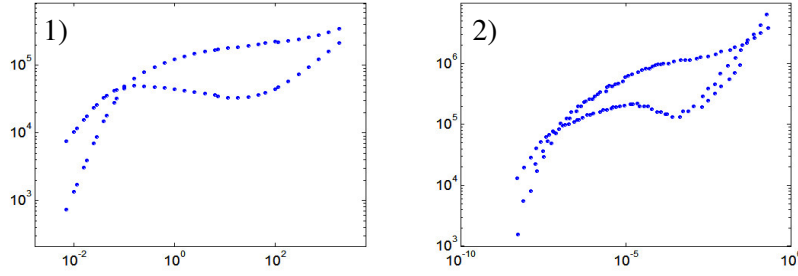


Figure 17 : Modules de relaxation de 1) un polymère linéaire monodisperse, 2) un polymère étoile monodisperse.

La relaxation par fluctuations des segments situés près de l'extrémité d'un bras ne suivent cependant pas l'Equation 48. En effet, lorsque la variation du potentiel engendrée est plus petite que kT , le bras ne ressent ni l'effet de sa force entropique, ni l'effet de la force exercée sur lui par le tube. Son extrémité bougera donc de façon aléatoire, modélisée par un processus de Rouse [2,3]:

$$\tau_{early}(x_i) = \frac{9\pi^3}{16} \cdot \left(\frac{M_a}{M_{e,0}} \right)^2 \cdot \tau_{R,chain} \cdot x_i^4, \quad (50)$$

où $\tau_{R,chain}$ représente le temps de Rouse du bras entier. Pour calculer la valeur finale du temps de fluctuation, Milner et Mcleish utilisent une fonction qui fait la transition entre ses deux processus (Equations 49 et 50) [3]:

$$\tau_{fluc}(x) = \frac{\tau_a(x) \cdot \tau_{early}(x)}{\tau_a(x) \cdot \exp\left(\frac{-U(x)}{kT}\right) + \tau_{early}(x)}. \quad (51)$$

Comme il sera expliqué dans l'appendice II.4, nous utilisons une méthode tout à fait différente pour établir cette transition.

B. Effet du solvant de relaxation sur le temps de fluctuation

Comme le processus de reptation, les fluctuations sont influencées par la fraction du polymère, déjà relaxée, qui agit comme du solvant lors de la relaxation par fluctuations des segments orientés restant [17]. La masse entre enchevêtrement (actifs) doit donc être modifiée selon l'Equation 31. Par contre, la valeur de $x_i (= s/L_{eq})$, qui représente la position normalisée d'un segment sur un bras, ne variera pas. Le solvant modifie en effet la valeur de s et la valeur de L_{eq} de la même manière (x_i devient égal à $s_0 \cdot \phi^{\alpha/2} / L_{eq,0} \cdot \phi^{\alpha/2}$). Lorsque l'on tient compte de l'influence du solvant sur M_e , l'Equation 49 devient:

$$\frac{\partial \ln \tau_{fluc}(x_i)}{\partial x_i} = 3 \cdot \left(\frac{M_i}{M_{e0}} \right) \cdot x_i \cdot \phi_{non\ dilat\acute{e}}(x_i, t)^\alpha, \quad (52)$$

où $\phi_{non\ dilat\acute{e}}(x_i, t)$ tient compte du solvant venant de la reptation, mais aussi du solvant venant des fluctuations des segments de chaîne extérieurs au segment x_i . En effet, puisque leurs temps de fluctuation sont séparés de manière exponentielle sur l'échelle des temps, un segment relaxé joue directement le rôle de solvant dans la relaxation des segments suivants. Cette idée, qui est un effet de la dilution dynamique, a été développée par Ball et McLeish pour la relaxation d'étoiles monodisperses [17]. La figure 18 illustre la différence entre la courbe des temps de fluctuation des segments x calculés en tenant compte du solvant de fluctuation et celle des temps de fluctuation calculés sans intégrer ce solvant.

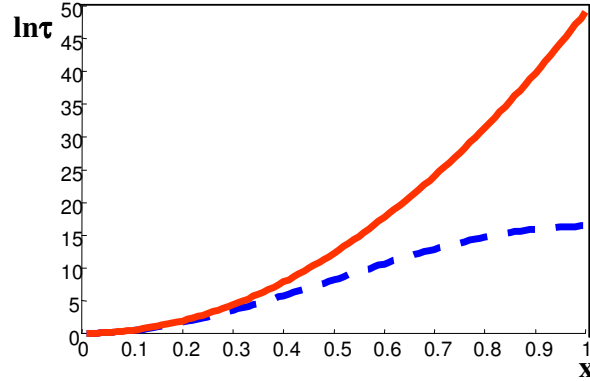


Figure 18: Temps de fluctuations des segments d'une étoile monodisperse, en intégrant (---) ou pas (___) le solvant de fluctuation.

Dans le cas d'étoiles symétriques monodisperses, si l'extrémité d'un bras « i » a eu le temps d'explorer un segment x_i , l'on peut supposer que les extrémités de tous les autres bras (ayant tous la même masse M_i) ont aussi eu le temps de fluctuer jusqu'à leur segment x_i . La fraction totale du polymère encore orientée si l'on sait qu'un de ses bras est relaxé jusqu'en x_i sera donc (il n'y a pas reptation):

$$\phi_{\text{orienté}}(x_i) = (1 - x_i). \quad (53)$$

Dans le cas des mélanges d'étoiles symétriques, $\phi_{\text{orienté}}(x_i)$ doit représenter la fraction non relaxée du polymère si le bras « i » observé, de masse M_i , s'est relaxé par fluctuation jusqu'au segment x_i . Afin de calculer cette valeur, il importe donc de pouvoir déterminer l'état de relaxation des autres bras, de masses différentes, à partir de l'état de relaxation du bras observé. Pour cela, Milner et McLeish [23] ont proposé une relation qui se base sur la séparation des échelles de temps entre la relaxation des différents segments : considérons une chaîne de masse M_I dont l'extrémité a pu atteindre un segment x_I par fluctuation. A cette fluctuation est associée une différence de potentiel ΔU par rapport à la situation d'équilibre de la chaîne. Grâce à la

séparation des échelles de temps de fluctuation, on peut alors supposer que n'importe quel extrémité de bras de masse quelconque M_2 a pu, elle aussi, franchir une différence de potentielle égale à ΔU . Ceci nous permet de déterminer la position x_2 atteinte par son extrémité à l'aide des Equations 48 et 49:

$$x_2 = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}} \cdot x_1. \quad (54)$$

$\phi_{\text{orienté}}(x)$ peut dès lors être calculé :

$$\phi_{\text{orienté}}(x_i) = \phi_1(1 - x_1) + \phi_2(1 - x_2), \quad (55)$$

où ϕ_1 et ϕ_2 sont les fractions volumiques associées aux bras de masses M_1 et M_2 . Ce processus peut être étendu à un nombre quelconque d'étoile différentes.

Comme il sera expliqué dans l'appendice II.4, les modèles proposés jusqu'à présent ne permettaient pas d'intégrer l'effet du solvant venant de la reptation de façon continue dans le temps. Notre modèle, basé sur une approche évolutive à travers le temps, permet d'en tenir compte.

2.4.4. Critère de Graessley

Si l'on considère le cas limite d'une très longue chaîne linéaire de masse M_2 , plongée dans un environnement constitué de chaîne très courtes de masse M_1 (voir Figure 19), il est intéressant de calculer le temps nécessaire à la longue chaîne pour se relaxer si son seul moyen de relaxation est basé sur la relaxation des courtes chaînes.

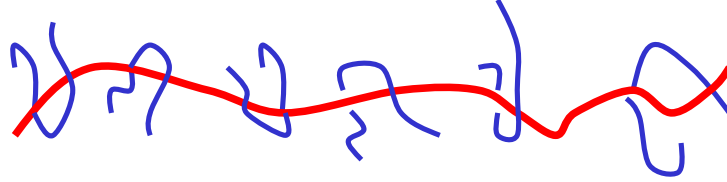


Figure 19: Représentation d'une longue chaîne linéaire enchevêtrée avec des molécules très courtes.

Le temps de reptation des petites molécules est supposé proportionnel au cube de sa masse :

$$\tau_{rept}(M_1) = K_{rept} \cdot M_1^3. \quad (56)$$

Cela signifie que la durée de vie moyenne d'un enchevêtrement (ou d'un segment) est égale à $\tau_{rept}(M_1)$. Après ce temps, la longue chaîne pourra bouger, en moyenne, d'une distance égale à la longueur d'un de ses segments, l . Son coefficient de diffusion sera donc:

$$D = \frac{l^2}{\tau_{segment}} = \frac{l^2}{\tau_{rept}(M_1)} \quad (57)$$

Puisque, pour être relaxée, la longue molécule doit complètement sortir de son tube initial, de longueur $L_{eq,2}$, son temps de relaxation total sera proportionnel au carré de son nombre de segments, N_2 :

$$\tau_{CRRouse}(M_2) = \frac{L_{eq,2}^2}{D} = \frac{l^2 \cdot N_2^2}{D} = \tau_{rept}(M_1) \cdot N_2^2, \quad (58)$$

Cette expression, dans laquelle le temps de relaxation varie selon le carré de la longueur de la chaîne, décrit un processus de Rouse.

Selon le critère de Graessley [4,48], le temps de reptation de la longue chaîne, $\tau_{rept}(M_2)$, ne pourra réellement bénéficier du solvant venant de la reptation des chaînes courtes (selon l'Equation 45) que si son temps

de reptation $\tau_{rept}(M_2)$ est plus important que son temps de relaxation par libération de contraintes, $\tau_{CR,Rouse}(M_2)$:

$$Gr = \frac{\tau_{rept}(M_2)}{\tau_{CR\ Rouse}(M_2)} = \frac{KM_2^3}{KM_1^3 \cdot N_2^2} > 1, \quad (59)$$

Ce critère demande donc que le temps de reptation des courtes chaînes et celui de la longue chaîne soient vraiment bien séparés dans l'échelles des temps. Sans cela, la longue chaîne continuera à se relaxer par reptation dans un tube non dilaté, même si elle a eu le temps d'occuper son nouveau tube, plus large (voir Figure 20), suite à la relaxation des courtes chaînes.

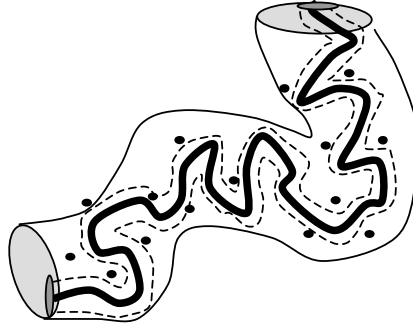


Figure 20: Après la relaxation des courtes chaînes, si le critère de Graessley n'est pas respecté, la longue molécule occupe un tube plus large mais sa reptation se fait le long du tube plus fin.

Comme il sera expliqué dans l'appendice II.4, nous avons étendu ce phénomène à d'autres sortes de polymères.

2.5. EXPRESSION DE $G(T)$

L'expression générale de $G(t)$ a été présentée aux Equations 29, 30 et 34. Pour calculer $\phi_{orienté}(t)$, il faut pouvoir déterminer la probabilité qu'un segment ne soit pas relaxé, ni par reptation ni par fluctuation. Pour les chaînes linéaires, leur probabilité de survie après reptation a été déterminée par les Equations 38 et 39. Celle liée aux fluctuations d'un segment découle directement de son temps caractéristique de relaxation [3]:

$$p_{fluc}(x_i, t) = \exp\left(\frac{-t}{\tau_{fluc}(x_i, t)}\right). \quad (60)$$

Le calcul de $G(t)$ d'un polymère étoile n'est cependant pas aussi évident que les expressions présentées aux Equations 30 ou 34. En effet, il faut tenir compte du fait que le solvant de fluctuation ne cesse d'évoluer avec la profondeur du segment considéré (voir le point 6.3.2.). Pour cette raison, Milner et Mcleish ont proposé une nouvelle expression dans laquelle $G(t)$ est calculé à partir de sa dérivée. Le facteur de correction $\phi_{non\ dilaté}(x)$ permet ainsi d'inclure graduellement l'effet du solvant [3,23]:

$$G(t) = (G_N^0 (1 + \alpha)) \cdot \left[\varphi_1 \int_0^1 \phi_{non\ dilaté}(x_1)^\alpha \exp\left(\frac{-t}{\tau(x_1)}\right) dx_1 + \varphi_2 \dots \right]. \quad (61)$$

Nous avons proposé une autre expression de $G(t)$, décrite dans l'appendice II.4. Elle se base sur la même physique que l'Equation 61, mais permet d'inclure facilement la contribution de la reptation, ce qui s'avère utile pour traiter des mélanges polydisperses de chaînes linéaires et étoiles.

2.6. DE $G(T)$ À $G'(\omega)$ ET $G''(\omega)$

Les Equations 10 et 11 décrivent le lien entre le module de relaxation, $G(t)$, et les modules de stockage et de perte: G' et G'' sont les transformées de Fourier de la fonction $G(t)$. Cependant, afin que cette transformation soit moins lourde numériquement, nous avons utilisé les fonctions de Schwarzl pour effectuer cette transformation [49]. Celles-ci, en partie phénoménologiques, se basent sur le fait que $G'(\omega)$ ressemble au module de relaxation calculé au temps $t=1/\omega$. En rajoutant une série de termes de la forme « $cste \cdot (G(t_k)-G(2t_k))$ », il est parvenu à déterminer les valeurs des constantes afin de minimiser l'erreur par rapport à $G'(\omega)$:

$$\begin{aligned}
 G'(\omega) = & G(t) - 0.142 \cdot (G(4t) - G(8t)) + 0.717 \cdot (G(2t) - G(4t)) + \\
 & 0.046 \cdot (G(t) - G(2t)) + 0.099 \cdot (G(t/2) - G(t)) + 0.103 \cdot (G(t/4) - \\
 & G(t/2)) + 0.001 \cdot (G(t/8) - G(t/4)) + 0.00716 \cdot (G(t/16) - G(t/8)) \\
 & + 0.000451 \cdot (G(t/64) - G(t/32)).
 \end{aligned}
 \tag{62}$$

Cette approximation est représentée à la Figure 21.

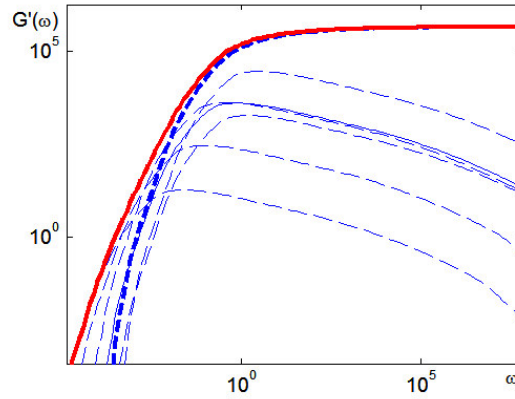


Figure 21: Approximation de $G'(\omega)$ (en ligne continue) comme étant une somme de $G(t=1/\omega)$ et fonctions de la forme « $cste \cdot (G(t_k)-G(2t_k))$ ». Le terme « $G(t)$ » est représenté en traits plus épais.

Le calcul de $G''(\omega)$ se fait de façon semblable :

$$G''(\omega) = -0.47*(G(2t)-G(4t)) + 1.674*(G(t)-G(2t)) + 0.198*(G(t/2)-G(t)) + 0.62*(G(t/4)-G(t/2)) + 0.012*(G(t/8)-G(t/4)) + 0.172*(G(t/16)-G(t/8)) + 0.0433*(G(t/64)-G(t/32)) + 0.0108*(G(t/256)-G(t/128)). \quad (63)$$

Mais cette approximation est moins précise que celle de G' , surtout à basses fréquences. En effet, contrairement à G' , il n'est pas possible de réduire cette somme à une somme finie de termes.

2.7. PROBLÈME INVERSE

Ayant étudié les différents mécanismes qui permettent de prédire la viscoélasticité de mélange de polymères linéaires et étoiles, l'on peut se demander s'il est possible de résoudre le problème inverse: partir des modules de relaxation d'un polymère, afin de prédire sa structure. Bien que mal-posé, ce problème possède une solution dans le cas des polymères linéaires. Cette question est traitée dans l'appendice II.2, où l'on a imposé une forme a priori à la distribution de masses moléculaires, définie par seulement trois ou sept paramètres, afin de réduire au maximum l'effet mal-posé du problème.

Dans le cas des polymères branchés, au contraire, il existe une trop grande variété de molécules, variant selon leur taille ou leur architecture, qui peuvent donner les mêmes propriétés viscoélastiques, pour être capable de déterminer la composition d'un polymère à partir de G' et G'' .

2.8. QUELQUES REMARQUES SUR LA PARTIE EXPÉRIMENTALE

Afin de comparer nos résultats théoriques aux résultats expérimentaux, nous avons besoin, d'une part, de connaître la structure du polymère (ou sa MWD si le polymère est linéaire) et d'autre part, de connaître ses mesures rhéologiques ($G'(\omega)$ et $G''(\omega)$). Dans le cas des polymère branchés, nos prédictions sont principalement basées sur des données disponibles dans la littérature. Nous avons par contre généré la plupart des données liées aux polymères linéaires. Ci-dessous, les deux techniques expérimentales utilisées (SEC et rhéologie) sont présentées brièvement.

2.8.1. Chromatographie par exclusion stérique

Le principe de base de cette technique est très simple: les molécules, mises en solution, vont traverser des colonnes contenant des billes poreuses. Celles-ci, constituant le gel, forment un réseau tridimensionnel. Leur accès est déterminé par la taille de leurs pores. L'encombrement stérique des molécules et les mailles du réseau déterminent donc l'exclusion ou non des molécules. Les molécules exclues traversent la colonne directement entre les billes alors que les autres sont retardées par leur passage à l'intérieur des billes. Un système de détection, placé en ligne, permet alors d'enregistrer la quantité de matière qui passe à intervalles de temps réguliers et ainsi, de construire un graphe de l'intensité du signal enregistré en fonction du temps d'élution. Comme chaque temps d'élution correspond à une masse précise pour une chaîne linéaire (déterminée par calibration), l'on pourra ainsi déterminer la distribution de masses molaires du polymère entier. Ce principe de mesure, basé sur la taille des molécules, dépendra donc directement du rayon de giration des molécules.

Alors que la distribution de masses de polymères linéaires peut être calculée de façon précise, la chromatographie par exclusion stérique ne permet pas de connaître la structure d'un polymère branché. Comme, généralement, pour une même masse donnée, le rayon de

giration d'un polymère branché est plus petit que la molécule linéaire correspondante, il est néanmoins possible de caractériser les molécules contenant des longues ramifications, en couplant ces mesures (qui nous donne la masse apparente du polymère branché) à celles réalisées par un viscosimètre (qui détermine la masse molaire réelle d'un polymère). Dans l'appendice II.6, nous avons comparé ces techniques de caractérisation en solution de polymère faiblement branchés (réalisée par A. Kaivez) avec leur caractérisation rhéologique.

Lors de l'utilisation des données SEC dans les modèles rhéologiques, un aspect très important est le traitement et la signification des données fournies par l'appareil expérimental. En effet, le signal brut mesuré par l'instrument représente une quantité de matière enregistrée à un moment précis. Au moyen d'une courbe de calibration universelle, l'on peut alors facilement faire la correspondance entre le temps auquel la mesure a été faite, et la masse à laquelle il correspond [50]. Ainsi, l'on obtient une distribution de masses (M_i, w_i) telle que les signaux normalisés w_i représentent la fraction volumique de molécules i dans le polymère. Les masses moyennes seront donc :

$$M_w = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i}, \quad (64)$$

$$M_n = \frac{\sum_i \frac{w_i}{M_i} M_i}{\sum_i \frac{w_i}{M_i}} = \frac{\sum_i w_i}{\sum_i \frac{w_i}{M_i}}. \quad (65)$$

Mais, généralement, le signal W_i qui nous est fourni a été traité afin de mettre la distribution de masses molaires sous sa forme canonique: l'aire sous la courbe du signal en fonction du logarithme de la masse doit être égal à l'unité (voir Figure 22). Dans ce cas, ce n'est donc plus la hauteur du signal qui représente la fraction volumique de la masse associée mais plutôt, sa surface.

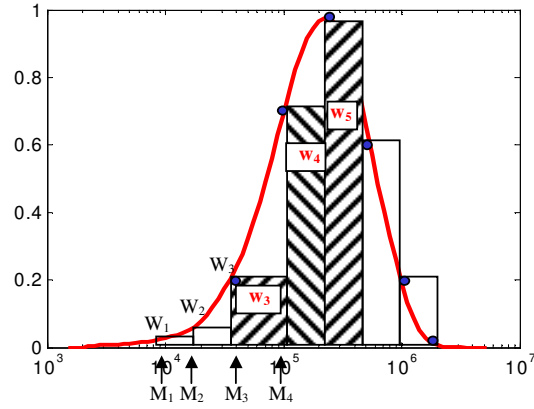


Figure 22: Distribution de masses molaires normalisée ($\sum(w_i) \cong 1$).
Le nouveau signal associé à chaque masse M_i , W_i , se calcule facilement à partir des anciens w_i :

$$W_i = \frac{w_i}{(\log(M_{i+1}) - \log(M_i))} = \frac{w_i}{\Delta \log(M_i)}. \quad (66)$$

La SEC nous donne, en général, suffisamment de point pour que l'approximation faite à l'Equation 66 soit précise. Dans cette représentation, les masses moyennes seront donc:

$$M_w = \frac{\sum_i W_i \cdot \Delta \log(M_i) \cdot M_i}{\sum_i W_i \cdot \Delta \log(M_i)}, \quad (67)$$

$$M_n = \frac{\sum_i W_i \cdot \Delta \log(M_i)}{\sum_i \frac{W_i \cdot \Delta \log(M_i)}{M_i}}. \quad (68)$$

Les modèles rhéologiques doivent considérer les fractions volumiques des différentes molécules présentes dans le polymère. Il est donc important de travailler avec le signal « w_i » et non avec le signal

« W_i » qui nous généralement est donné par la SEC. Une autre solution est de choisir de nouvelles masses M_k séparées par un pas constant en ($\log(M)$). Les signaux normalisés correspondant, W_k , (trouvés par interpolation) seront alors aussi une mesure de la fraction volumique associée à chaque masse.

2.8.2. Données rhéologiques

Il existe deux catégories de rhéomètres: ceux qui imposent une différence de pression et mesurent la vitesse de l'écoulement du polymère étudié, à travers une section (par exemple: le rhéomètre capillaire) et ceux qui mesurent la résistance du polymère à la déformation [40]. Ces derniers sont souvent basées sur un mouvement de rotation, et emploient l'une des trois géométries suivantes : deux cylindres concentriques, un cône sur un plan ou deux disques parallèles (voir Figure 23). L'écoulement peut y être créé de deux manières différentes: soit une déformation est imposée à l'un des deux plateaux ou cylindres et le couple nécessaire pour obtenir cette déformation est mesuré (strain controlled), soit un couple constant est appliqué et l'on mesure la déformation qui s'en suit (stress controlled).

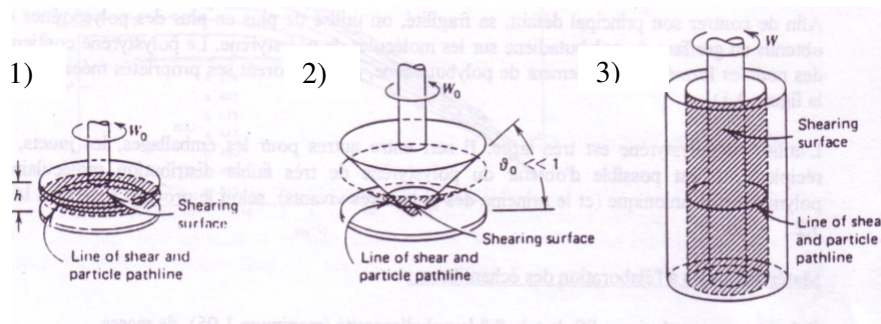


Figure 23: Illustration des différents rhéomètres basés sur un mouvement de rotation de géométries 1) plan-plan, 2) cône-plan, 3) formée de deux cylindres concentriques.

Pour nos mesures rhéologiques, nous avons utilisé un rhéomètre ARES. Il se classe parmi la deuxième catégorie de rhéomètres. Afin d'obtenir une mesure de la relaxation du polymère, nous avons travaillé en «strain controlled». Nous avons utilisé une géométrie «plan-plan» qui, malgré le fait que son écoulement ne soit pas homogène, est beaucoup plus simple d'utilisation que la géométrie «cône-plan». Nos mesures ont été faites pour des déformations (de faibles amplitudes) oscillatoires en cisaillement (voir équations 7), selon un balayage en fréquences, à différentes températures (voir Appendices II.1, II.3 et II.6). Nous avons utilisé l'équivalence temps-température de Williams, Landel et Ferry pour construire la courbe maîtresse de chaque échantillon. Celle-ci part du fait que la variation du temps de relaxation d'un segment de Khun, τ_0 , lors d'un changement de température est similaire à celle de la viscosité limite, η_0 . Ces deux grandeurs sont en effet reliées de la même façon à l'énergie d'activation du polymère, E_a :

$$\tau_0(T) \propto \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right), \quad (69)$$

$$\eta_0(T) \propto \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right). \quad (70)$$

Un changement de température va donc se répercuter sur la distribution des temps de relaxation ainsi que sur la viscosité. Cette variation peut s'exprimer sous la forme d'un facteur de glissement noté $a(T)$:

$$a(T) = \frac{\tau_0(T)}{\tau_0(T_0)} = \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_0)} = \exp\left(\frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right]\right). \quad (71)$$

Dans la littérature, le facteur de glissement est souvent calculé grâce à la relation suivante :

$$\log(a(t)) = \frac{-c_1(T - T_0)}{c_2 + (T - T_0)}, \quad (72)$$

qui découle de l'Equation précédente. c_1 et c_2 sont deux constantes dépendant de la nature du polymère et de la température de référence, T_0 . Cette loi est respectée par les polymères linéaires et par les polymères branchés montrant un comportement thermorhéologiquement simple [37]. Dans l'appendice II.3, nous analyserons le comportement du polyéthylène branché pour lequel cette loi ne peut être appliquée, étant un polymère thermorhéologiquement complexe.