

DETERMINATION DES PARAMETRES NON LINEAIRES CONSTITUTIFS DE LOIS DE COMPORTEMENT VISCOELASTIQUE PAR MESURES DE CHAMP DANS DES ECOULEMENTS COMPLEXES.

GHALIA OUKACI-BOUKELLAL, AUDREY DURIN, JEAN FRANÇOIS AGASSANT, RUDY VALETTE

Centre de Mise en Forme des Matériaux

MINES Paris Tech

Sophia Antipolis

ghalia.boukellal@ensmp.fr

Résumé : Les modèles de comportement issus des théories « moléculaires » permettent aujourd'hui de faire le lien entre structure moléculaire et comportement dans des écoulements rhéométriques [1, 2]. Cependant, ces modèles ne donnent plus les mêmes prédictions dès que l'écoulement est complexe ou fortement non-linéaire. Nous montrons à l'aide de mesures de champ de contraintes par biréfringence induite par écoulement et des mesures de champ de vitesses en utilisant la Vélocimétrie Laser Doppler, une méthode d'évaluation et d'identification de différentes lois de comportement viscoélastiques [2-4] en déterminant leurs paramètres constitutifs à partir de ces dernières. Dans ce travail nous confrontons ces modèles viscoélastiques aux résultats expérimentaux obtenus avec un polystyrène industriel.

Mots-clé : Polystyrène, viscoélasticité, lois de comportement, rhéologie, biréfringence, vélocimétrie laser Doppler.

1. Introduction

Dans le cadre de la mise en forme de matériaux polymères, on est amené à imposer des écoulements complexes et de grands taux de déformation à des fluides viscoélastiques. Or la prédiction de leurs comportements dans le domaine non linéaire est un problème difficile.

En effet, il existe de nombreux modèles, et tous ne sont pas prédictifs pour toutes les formes d'écoulements, en particulier ceux comportant une forte composante élongationnelle. En cherchant l'origine des phénomènes physiques régissant la dynamique des chaînes à l'échelle moléculaire, on devrait pouvoir prévoir le comportement macroscopique des polymères dans le domaine non linéaire. Nous nous sommes donc intéressés aux modèles existants dont les éléments et les paramètres cherchent à traduire de manière statistique à l'échelle macroscopique une réalité physique microscopique. A partir de mesures dans le domaine linéaire, on peut ajuster une partie des paramètres de ces modèles, mais certains nécessitent également des mesures dans le domaine non-linéaire. On cherche des modèles qui nécessitent l'ajustement d'un minimum de ces paramètres (gage de la pertinence du modèle) et donnant un maximum de prédiction, en particulier en élongation.

On prend en compte les phénomènes microscopiques pour appréhender le comportement des polymères à l'échelle moléculaire pour pouvoir comparer les prédictions du modèle à différents résultats de mesures rhéologiques pour un polymère réel (polystyrène) et proposons une première méthode d'ajustement de paramètres non-linéaire.

2. Modèles et prédictions théoriques

On cherche à construire une forme macroscopique des processus de relaxation en se basant sur l'expression du tenseur des conformations C . On exprime l'évolution de C en prenant en compte d'une part la déformation des chaînes

due à l'écoulement et d'autre part la relaxation des chaînes par différents processus. Ces phénomènes qui rentrent en jeu pour la construction de ces modèles sont donc:

- La déformation affine du tube.
- La reptation de la chaîne.
- Le convective constrain release (CCR) [3].
- La rétraction partielle du tube à temps de Rouse de la chaîne.

A partir des prédictions sur la conformation, on peut accéder à des quantités mesurables expérimentalement (contraintes, viscosité), et étudier les différences entre les modèles ainsi que l'action des paramètres sur la prédiction de ces grandeurs.

Nous allons ici prendre le cas simplifié d'un polymère n'ayant qu'un seul mode de relaxation θ ; G et voir quelles sont les prédictions des différents modèles en cisaillement et en élongation uniaxiale transitoire.

2.1 Modèle de Maxwell surconvecté

On peut généraliser au cas tensoriel l'écriture d'une loi de comportement viscoélastique. L'évolution du tenseur de conformation C fait intervenir le tenseur gradient F . On cherche à déterminer l'évolution de F (ou de C) avec l'écoulement. Si on se place dans le cas viscoélastique et en considérant que les chaînes se relaxent « en moyenne », on peut exprimer l'évolution de C par (1):

$$\dot{C} = \nabla \bar{V} C + C \nabla^T \bar{V} - \frac{1}{\theta} \left(C - \frac{1}{3} I \right). \quad (1)$$

Dans le domaine des petites déformations, à partir du modèle surconvecté (1), on obtient le modèle linéaire :

$$\dot{C} = \frac{1}{3} (\nabla \bar{V} + \nabla^T \bar{V}) - \frac{1}{\theta} \left(C - \frac{1}{3} I \right) \quad (2)$$

Où le premier terme exprime la déformation des chaînes dû à l'écoulement et le second terme exprime la relaxation avec un temps de caractéristique θ , qui dépend du modèle microscopique choisit (Rouse, reptation, CR, ...).

La contribution viscoélastique du tenseur des contraintes est alors donnée par :

$$\tau = 3G \left(C - \frac{1}{3} I \right). \quad (3)$$

2.2 Modèle de Larson,

Au delà d'une certaine déformation, les phénomènes de relaxations sont activés, dont la rétraction, qui est supposée infiniment rapide. Larson considère que la longueur quadratique moyenne des chaînes reste égale au cours de l'écoulement, afin de rendre compte de la rétraction. En retranchant le terme dynamique dû à l'élongation $\frac{d}{dt} trace(C) = 2(\nabla \vec{V} : C)$ de (1) on obtient le modèle de

Larson (4) :

$$\dot{C} = (\nabla \vec{V} C + C \nabla^T \vec{V}) - 2(\nabla \vec{V} : C) C - \frac{1}{\theta} \left(C - \frac{1}{3} I \right) \quad (4)$$

Avec θ le temps de relaxation par reptation.

2.3 Modèle de Marrucci et Ianniruberto [2001]

Ce modèle explique l'effet de la théorie de CCR sur les polymères enchevêtrés, leur idée est de concentrer tous les phénomènes suivant dans une expression complexe d'un temps caractéristique de relaxation : la reptation, CCR (thermique et convectif) et la relaxation de type Rouse. Ce modèle, dit DCR, (double-convection-reptation) prend en considération les phénomènes de CCR et de l'étirement de chaîne (notons qu'il existe dans leur article un raffinement du CCR par une extension dans le cas des polymères polydispersés en incluant la double reptation dans la limite des écoulement lents, ainsi on voit l'apparition d'un nouveau phénomène dit CCR 2).

Dans ce modèle, le tenseur des conformations est décomposé en une partie orientation (un tenseur C de trace unitaire) et une variable d'étirement λ (dont le carré représente le carré du vecteur bout-à-bout) qui ont leur dynamique propre.

Les paramètres constitutifs de ce modèle sont : le module de cisaillement G , le temps de reptation θ_d , le temps de

Rouse θ_R et une valeur d'extensibilité finie λ_{\max} . Les mécanismes sont modélisés de la manière suivante. Le tenseur des contraintes s'exprime par :

$$\tau = G \frac{\lambda_{\max} - 1}{\lambda_{\max} - \lambda} \left(\lambda^2 C - \frac{1}{3} I \right) \quad (5)$$

Le module plateau est alors conservé mais contient une partie non linéaire exprimée par la variable d'extension finie. On retrouve le tenseur des conformation dans le produit $\lambda^2 C$. La dynamique de C est de type « reptation », modélisée par :

$$\nabla^2 C + 2C^2(\nabla \vec{V} : C) + \frac{2}{\phi} C \left(C - \frac{1}{3} I \right) = 0 \quad (6)$$

tel que le premier terme décrit l'évolution temporelle de l'orientation de tube, le second la rétraction et la reptation.

Ici une équation d'évolution de C^2 (au lieu de C) est utilisée, cette équation est justifiée par le fait qu'elle rend aussi bien, voire mieux compte du modèle original intégral

de Doi et Edwards. ϕ est ici un temps de reptation équivalent, défini par :

$$\phi = \frac{1}{2 \left(\frac{1}{\theta_d} + |\nabla \vec{V} : C| \right)} + \theta_R \quad (7)$$

qui contient ainsi la dynamique de reptation, puis le CCR, puis tend vers la dynamique de Rouse. Il reste donc à activer la dynamique de l'étirement/rétraction, qui est un phénomène de type Rouse :

$$\frac{d\lambda}{dt} = \lambda \nabla \vec{V} : C - \frac{\lambda_{\max}}{\theta_R} \frac{\lambda - 1}{\lambda_{\max} - \lambda}. \quad (8)$$

2.4 Modèle de Marrucci avec élongation couplée

Marrucci [4] a cherché à réunir les expressions de l'évolution du tenseur des conformations et de sa trace en une seule équation :

$$\dot{C} = \nabla \vec{V} \cdot C + C \cdot \nabla V^T - \frac{1}{\Theta} \left(C - \frac{1}{3} I tr C \right) - \frac{1}{3\theta_R} (tr C - 1) I \quad (9)$$

Avec :

$$\frac{1}{\Theta} = \frac{1}{\theta} + \left(\frac{1}{\theta_R} - \frac{1}{\theta} \right) \frac{\beta(tr(c) - 1)}{1 + \beta(tr(c) - 1)} \quad (10)$$

$$\theta_R = \frac{\theta}{k}$$

Le premier terme de l'équation donne le taux de déformation affine de C , les deux termes suivant expriment la relaxation par reptation et par rétraction. On peut vérifier en posant $tr(C) = 1$, on obtient l'expression de l'évolution de la trace du tenseur de conformation :

$$tr(C) = 2(\nabla \vec{V} : C) - \frac{1}{3\theta_R} (tr C - 1) \quad (11)$$

Pour prendre en compte du caractère non gaussien des chaînes, responsable d'une non linéarité dans leurs réponses élastiques, il propose d'ajouter un terme laissant diverger leur raideur aux fortes élongations. Il ajoute alors à ce modèle un facteur $f = \frac{b-1}{b-tr(C)}$ où b est un nouveau

paramètres traduisant l'extensibilité finie des chaînes. On obtient

$$\dot{C} = \nabla \vec{V} \cdot C + C \cdot \nabla V^T - \frac{f}{\Theta} \left(C - \frac{1}{3} I tr C \right) - \frac{1}{3\theta_R} (f tr C - 1) I \quad (12)$$

$$\frac{1}{\Theta} = \frac{1}{\theta} + \left(\frac{1}{\theta_R} - \frac{1}{\theta} \right) \frac{\beta(f tr(c) - 1)}{1 + \beta(f tr(c) - 1)}$$

Ce modèle permet d'allonger les chaînes en élongation uniaxiale transitoire sans pour autant diverger la viscosité.

3 Matériaux et techniques expérimentales et résultats préliminaires

Le polystyrène est un polymère linéaire, qui est composé d'une succession de monomères de masse 104,2g/mol. C'est un polymère amorphe, dont les groupes phényles sont disposés de la part est d'autre d'une manière aléatoire de principale. La masse moléculaire et la densité de ce polymère figurent dans le tableau suivant :

Polymère	Densité à 23°C	Densité à 200°C	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	M _z (g/mol)	M _w /M _n	Masse volumique à 25°C (ρ) (g/cm ³)	T _g (°C)
PS	1.047	0.973	136100	295600	461500	2.17	1.05	100

3.1 Rhéométrie dynamique et continue :

Nous avons utilisé un rhéomètre ARES dans la géométrie cône plan pour effectuer les mesures de spectroscopie mécanique.

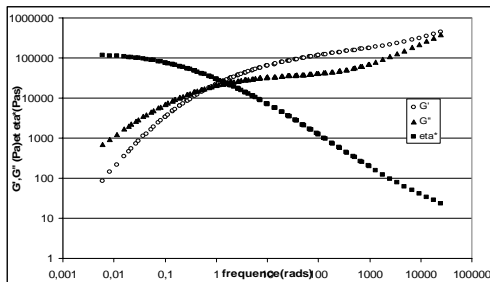


Fig.1 : Résultat de mesures de spectroscopie mécanique pour le PS 648 à Tref = 180°C avec 10% de déformation

Nous avons vérifié la loi empirique de Cox Merz à l'aide de mesures de viscosité en continu. Pour cet effet, nous avons utilisé un rhéomètre capillaire Gottfert à différentes vitesses imposées. Les résultats sont donnés Fig. 1 dans laquelle on observe que les zones terminales sont bien acquises et que le principe empirique de Cox-Merz est vérifié.

3.2 Rhéométrie élongationnelle

Cette expérience est faite sur le RME, développé par Meissner. Nous considérons les déformations dites HENCKY notées ϵ_0 . En traçant la viscosité élongationnelle en fonction du temps en suite, nous avons tracé sur le même graphique la viscosité élongationnelle et la prédiction linéaire. Ce qui présenté sur la (Fig.2). On remarque un effet rhéducrissant dans la gamme de taux d'élongation étudiée.

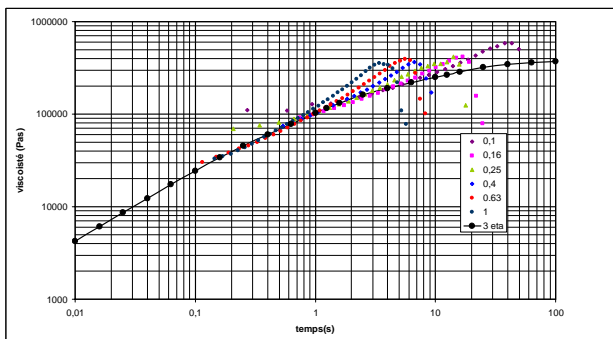


Fig.2 : Evolution de la viscosité élongationnelle uniaxiale en fonction du temps pour le PS 648 à T=180°C.

La Rhéométrie classique (en dynamique plan-plan, cône plan, capillaire et élongation uniaxiale « RME ») n'est pas suffisante pour déterminer tous les paramètres constitutifs non linéaires de lois de comportements viscoélastiques existants. Nous avons recours à des mesures de champs de contraintes en utilisant la biréfringence induite par

écoulement et de champ de vitesses en utilisant la Vélométrie Laser Doppler pour valider les prédictions du modèle et éventuellement en ajuster ses paramètres.

3.3 Biréfringence induite par écoulement (FIB)

Le champ de contrainte est déterminé à partir des bandes d'isochromes déduites par la FIB (les isochromes ne dépendent que de la différence de contraintes principales). Dans notre cas le polymère fondu devient anisotrope sous l'effet de l'orientation moléculaire dans le champ d'écoulement. λ est la longueur d'onde de la lumière monochromatique et W est la largeur de la filière. La Fig.3 présente un exemple d'un cliché de biréfringence obtenue pour le PS 648 utilisé.

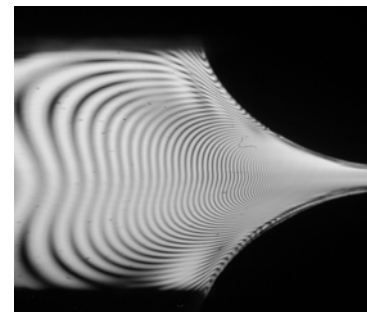


Fig.3: Clichés de biréfringence d'écoulement pour le Ps 648 dans la géométrie CD à 180°C pour Q=0.25g/s

Dans un écoulement plan, en négligeant les effets de bords, le niveau de l'anisotropie peut être mesuré selon les règles optiques en utilisant la loi tensio-optique (13):

$$\Delta\sigma = \sigma_I - \sigma_{II} = \frac{k\lambda}{CW} \quad (13)$$

Cette dernière relie la différence de contraintes principales au retardement relatif (ou ce que nous appelons l'ordre de la frange k) et au coefficient rhéo-optique de Brewster C qui est constant pour le même matériau à une température donnée.

3.4 Vélométrie Laser doppler

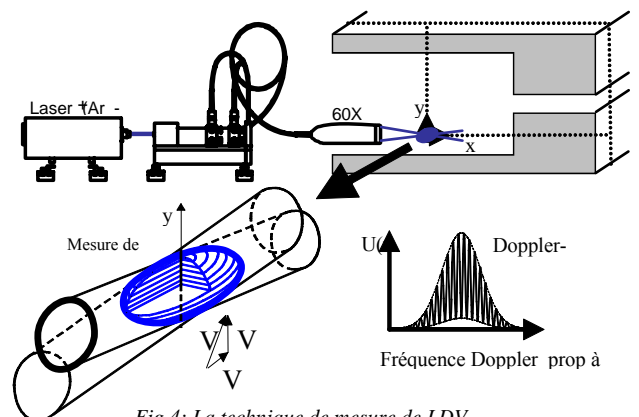


Fig.4: La technique de mesure de LDV

Le principe de mesure est basé sur l'effet Doppler. Deux faisceaux laser se focalisent dans le canal (Fig.4). Le point d'intersection de ces derniers est matérialisé par une tache dans l'écoulement. Le résultat est un modèle d'interférence spatiale. L'intensité mesurée correspond à la composante

normale de la vitesse dans le modèle des franges. Ces mesures de vitesses nous permettent aussi de déterminer le taux de déformation élongationnelle et la déformation par la relation :

$$\begin{aligned} \dot{\varepsilon}_{xx} &= \frac{dV_x(X)}{dX} \\ \varepsilon_{xx} &= \int_{x_1}^{x_2} \dot{\varepsilon}_{xx}(X) \frac{dt(x)}{dX} dX \end{aligned} \quad (14)$$

4 Ajustement des résultats théoriques aux courbes expérimentales

Nous disposons de mesures de viscosité en cisaillement η en fonction de taux de cisaillement en rhéologie capillaire, et en fonction du temps pour plusieurs taux de déformations en élongation uniaxiale transitoire.

Pour chaque modèle, on calcule une viscosité théorique en cisaillement et en élongation uniaxiale transitoire, en faisant varier le paramètre non linéaires β (et θ_R si il y a lieu), afin de chercher quel modèle et quels paramètres prédisent le mieux les mesures expérimentales.

En cisaillement simple, le modèle de Maxwell linéaire ne prévoit pas de variation de la viscosité en fonction du taux de déformation. Les modèles de Larson et de Marrucci prédisent bien une rhéofuidication pour les taux de cisaillement élevé. Cependant, en élongation uniaxiale transitoire, ces modèles saturent la viscosité trop rapidement et une augmentation du paramètre conduit à une saturation encore plus rapide.

Pour le modèle couplé de Marrucci, une approche manuelle des paramètres du modèle montre qu'un ajustement grossier est possible sans apparition du plateau (figure 6). En calculant ensuite une variance statistique définie à partir des courbes expérimentales en cisaillement, on parvient à approcher les paramètres β et θ_R , puis on cherche b en ajustant la courbe de viscosité théorique à la courbe de viscosité en élongation uniaxiale transitoire. On obtient au final un jeu de paramètres $b = 100, \theta_R / \theta = 0.06, \beta = 0.975$ coïncidant fortement avec l'expérience.

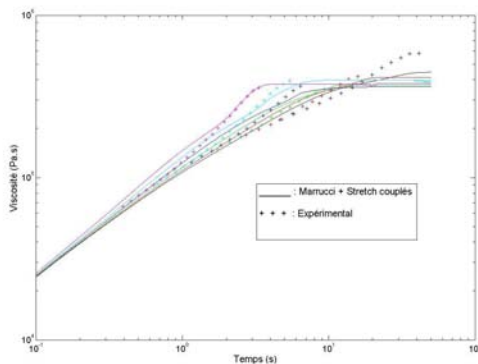


Fig.6 : prédiction et mesures expérimentales par modèle de Marrucci avec élongation couplée.

5. Conclusion et discussion

Nous avons vu qu'il n'est pas toujours possible d'ajuster un modèle à des valeurs expérimentales, et que le bon

comportement d'un modèle pour un écoulement donné ne garantit pas sa validité pour un autre écoulement. Dans le cas du modèle de Marrucci avec élongation des chaînes couplée, on parvient à un jeu de paramètres non linéaires qui permet d'approcher à la fois les courbes expérimentales en élongation uniaxiale transitoire et en cisaillement. Ce jeu de paramètres, appliqué à la mesure d'un champ de première différence de contraintes principales en élongation plane, donne aussi de bons résultats en comparaison des autres modèles (figure 7).

L'extension de la méthode à une optimisation multi-écoulements est donc une piste pour améliorer l'identification des paramètres. En outre, afin de rendre plus rapide cette détermination et d'éventuellement faire varier les paramètres linéaires (dans le but de varier si un changement dans le spectre de relaxation peut aider à ajuster les courbes dans le domaine non linéaire), il serait utile d'automatiser le procédé d'identification en utilisant une méthode de régression généralisée à toutes les mesures disponibles. Une fois les paramètres déterminés, on pourra tenter de faire le lien entre ceux-ci et la structure du polymère, en cherchant par exemple à retrouver la distribution de masses moléculaires. Il reste possible d'envisager la construction de nouveaux modèles, on pourra par exemple généraliser au cas non-linéaire les processus de double reptation en couplant deux à deux les relaxations de modes par l'intermédiaire du terme de CCR.

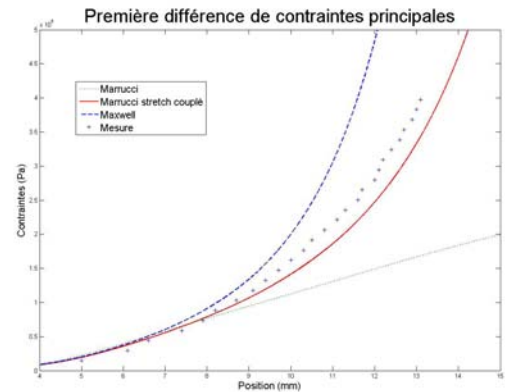


Fig.7 : Comparaison des prédictions de différents modèles en élongation plane pour les paramètres identifiés via les expériences en cisaillement et élongation

Références :

- [1] J. M. Dealy and R. G. Larson. Structure and rheology of molten polymers. *Hanser*, 2006.
- [2] R. Valette, M. R. Mackley, Gabriela Hernandez Fernandez del Castillo. Matching time dependent pressure driven flows with a Rolie Poly numerical simulation complexes. *J. of Non-New Fluid Mechanics*, Volume 136, Issues 2-3, 15 July 2006, Pages 118-125
- [3] G. Ianniruberto and G. Marrucci. A multi-mode CCR model for entangled polymers with chain stretch. *J. Non-Newt. Fl. Mech.*, 102 (2002):383-395.
- [4] G. Ianniruberto and G. Marrucci. Flow-induced orientation and stretching of entangled polymers. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 361(2003):677-688.