

Loi de comportement viscoélastique pour les polymères fondus linéaires polymoléculaires, validation rhéométrique et par mesures de champs d'écoulement

R. VALETTE^a, G. BOUKELLAL^a, A. DURIN^a, J.-F. AGASSANT^a

a. Centre de Mise en Forme des Matériaux, Mines-ParisTech, UMR CNRS 7635, rue Claude Daunesse, 06904 SOPHIA ANTIPOLIS

Résumé :

On étudie le modèle de Ianniruberto et Marrucci [1], basé sur la théorie de la reptation et le modèle du tube [2] incluant : «constraint release» (thermique et convectif), rétraction partielle et extensibilité finie. Ce modèle est appliqué à un polystyrène en cisaillement (rhéométrie capillaire), élongation uniaxiale (rhéomètre extensionnel) et élongation plane (mesures de champ dans une contraction) pour différentes plages de taux de déformations. On montre que le modèle est capable de rendre compte des différents résultats expérimentaux uniquement pour des valeurs irréalistes des paramètres moléculaires régissant les phénomènes de rétraction et d'extensibilité finie, des valeurs réalistes surestimant fortement la réponse en contraintes. Ces résultats sont consistants avec la théorie de Marrucci et Ianniruberto [3-5] qui propose qu'un phénomène de relaxation supplémentaire (« interchain pressure effect ») régit la dynamique du diamètre du tube.

Abstract :

The model of Ianniruberto and Marrucci [1], based on reptation theory and tube model [2] and including constraint release, retraction and finite extensibility phenomena is studied. This model is applied to the flow of a polystyrene in rheometrical experiments (capillary rheometry, transient extensional rheometry) as well as a contraction flow in a slit, which is measured by means of laser Doppler velocimetry and flow induced birefringence for, respectively, velocities and stresses. It is shown that that this model can only predict all the set of experimental results for unrealistic values of molecular parameters. These results are consistant with the recent interchain pressure effect theory of Marrucci and Ianniruberto [3-5] that suggest an additional relaxation process for the tube diameter in strong flows.

Mots clefs : polystyrène, théorie du tube, biréfringence d'écoulement, vélocimétrie laser Doppler

1 Introduction

Les théories moléculaires [1-2] du comportement viscoélastique de polymères enchevêtrés ont connu récemment de fortes avancées et permettent aujourd'hui de décrire quantitativement les écoulements à taux de déformation modérés (c'est-à-dire entre l'inverse du temps de reptation et l'inverse du temps de rétraction) à l'aide de modèles macroscopiques « moléculaires » dont les paramètres sont en nombre réduit. Dans le cas d'écoulement « forts » (déformation grandes et rapides) ces modèles ne sont en revanche pas prédictifs pour tous les modes de sollicitation (cisaillement, élongation uniaxiale, plane et equibiaxiale). L'objectif de ces travaux est de vérifier si de tels modèles (en particulier celui de Ianniruberto et Marrucci [1]) peuvent prédire des phénomènes observés en élongation sous la contrainte de prédire la réponse observée en cisaillement, qui est le mode de d'écoulement majoritaire dans les procédés.

2 Modèle moléculaire de Ianniruberto et Marrucci [1]

Le modèle de Ianniruberto et Marrucci propose une expression « classique » du tenseur des contraintes de la forme :

$$\sigma = -pI + 3fG \left(C - \frac{1}{3}I \right), \quad (1)$$

$$f = \frac{b-1}{b - \text{tr}(C)}, \quad (1)$$

où p est la pression, $G = 4\rho RT/5M_e$ est le module élastique (ρ et M_e sont la densité et la masse molaire entre enchevêtrements du matériau), b le coefficient d'extensibilité finie (qu'on suppose égal au nombre de segments de Kuhn entre enchevêtrements) et C le tenseur des conformations. L'équation d'évolution du tenseur des conformations est donnée par :

$$\dot{C} = \nabla \vec{V} \cdot C + C \cdot \nabla \vec{V}^T - \frac{f}{\Theta} \left(C - \frac{1}{3} \text{tr} C \right) - \frac{1}{3\theta_R} (f \text{tr} C - 1) I, \quad (2)$$

$$\frac{1}{\Theta} = \frac{1}{\theta} + \left(\frac{1}{\theta_R} - \frac{1}{\theta} \right) \frac{\beta(f \text{tr}(C) - 1)}{1 + \beta(f \text{tr}(C) - 1)}, \quad (3)$$

où θ est le temps de reptation (réputé variant avec $\sim M^2$, M étant la masse moléculaire des chaînes), θ_R le temps de Rouse (variant avec $\sim M^2$) et β le paramètre de « convective constraint release ». Le paramètre β contrôle le taux de désenchevêtrement des chaînes sous l'effet de forts taux de déformation, eux-mêmes responsables de l'étirement des chaînes. Ce modèle prédit un effet rhéofluidifiant en cisaillement stationnaire au-delà d'un taux de déformation $\dot{\gamma}$ de $1/\theta$, β contrôlant la valeur de l'exposant en $\dot{\gamma}$ pour les valeurs modérées de l'étirement des chaînes (caractérisé par la trace du tenseur C). En écoulement transitoire, en particulier les écoulements élongationnels, θ_R contrôle la non-linéarité aux temps courts de la réponse. En élongation stationnaire, ce modèle prédit un durcissement par rapport à la règle de Trouton pour des taux de déformation supérieurs à $1/\theta_R$ pour finalement saturer par extensibilité finie (contrôlée par le paramètre b). Dans ces travaux on considèrera une extension multimode de ce modèle pour prendre en compte la polymolécularité du matériau étudié.

3 Matériau étudié : polystyrène DOW 648

Le matériau étudié est un polystyrène commercial, de masse moléculaire moyenne (en masse) $M_w = 295600$ g/mol et d'indice de polymolécularité $I_p = 2.17$. Le nombre réputé de segments de Kuhn entre enchevêtrements est 22 [5], la masse entre enchevêtrements du polystyrène étant d'environ 13000 g/mol, le nombre d'enchevêtrement moyen par chaîne est de 23 pour ce matériau.

La figure 1 montre la courbe maîtresse à 180°C des modules de viscoélasticité linéaire du matériau, on note que la zone terminale de relaxation est bien identifiable. En excluant la portion de la courbe présentant un comportement vitreux, on calcule un spectre à sept temps de relaxation, dont la valeur moyenne est 0.789 s.

La figure 2 montre la courbe de viscosité en cisaillement stationnaire à 180°C obtenue par rhéométrie capillaire, la gamme de taux de cisaillements atteints est comprise entre 10 s^{-1} et 1000 s^{-1} , on note que dans cette gamme le matériau présente un comportement en loi puissance d'indice ~ -0.75 . Cette courbe permet d'identifier le paramètre β de « convective constraint release », pris constant pour chaque mode.

La figure 3 montre la courbe de viscosité extensionnelle uniaxiale transitoire à 180°C obtenue par un rhéomètre de type Meissner, pour différents taux d'élongation de 0.1 s^{-1} à 1 s^{-1} . On remarque un durcissement transitoire par rapport à la prédiction linéaire pour tous les taux d'élongations imposés, et l'amorce d'un état stationnaire permet de vérifier que les viscosités stationnaires respectent la prédiction troutonienne. Ces courbes permettent d'identifier le temps de rétraction θ_{Ri} associé à chaque mode i , qu'on a pris proportionnel à $\theta_i^{2/3}$ pour respecter la loi d'échelle en masse moléculaire. On note ici que le meilleur ajustement des courbes est obtenu dans la zone de leur départ de durcissement par rapport à la prédiction linéaire, mais que la valeur de l'extensibilité finie (prise à la valeur 22) donne une valeur anticipée de la saturation stationnaire. Ce phénomène a été déjà évoqué par Dhole et al. [5], qui montrent qu'une prédiction correcte ne peut être obtenue qu'avec des valeurs irréalistes du paramètre d'extensibilité finie. Notons qu'ils proposent, pour remédier à ce problème, une correction des modèles à reptation/rétraction par l'ajout d'une

dynamique supplémentaire du diamètre du tube [3-5].

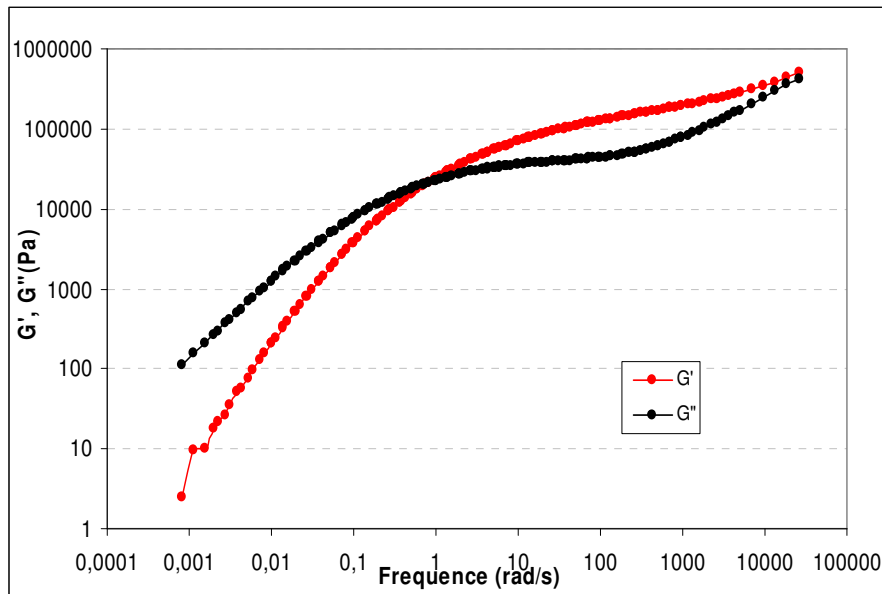


FIG. 1 –Mesures de spectroscopie mécanique pour le PS 648 à $T = 180^{\circ}\text{C}$ et 10% de déformation

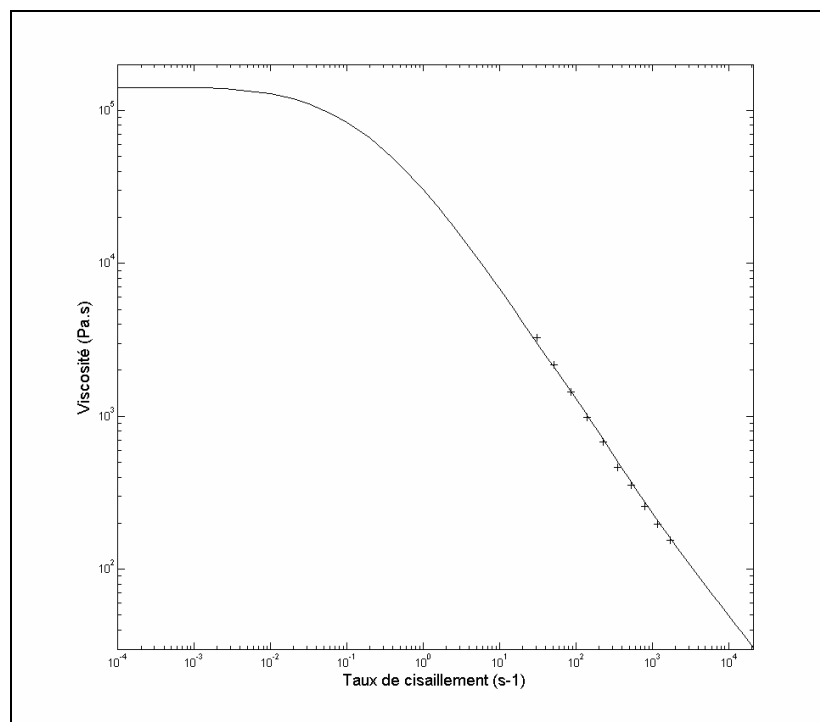


FIG. 2 –Mesures de viscosité en cisaillement stationnaire pour le PS 648 à $T = 180^{\circ}\text{C}$

4 Mesures de champ dans un écoulement de contraction plane

Une mesure complémentaire du comportement rhéologique du matériau considéré a été menée au moyen de mesures de champ dans une contraction plane dont la géométrie est donnée figure 4. Les techniques de mesures par vélocimétrie laser Doppler et biréfringence d'écoulement [6] permettent d'acquérir sur l'axe de symétrie de l'écoulement la composante axiale de la vitesse et la première différence de contraintes normales en utilisant la loi tensio-optique appliquée au polystyrène (figure 5).

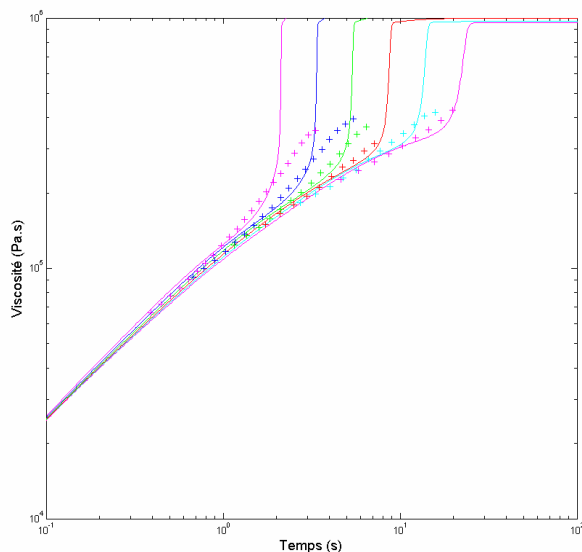


FIG. 3 –Mesures de viscosité en élongation uniaxiale transitoire pour le PS 648 à T = 180°C, taux de déformation de 1s⁻¹, 0.63 s⁻¹, 0.4 s⁻¹, 0.25 s⁻¹, 0.16 s⁻¹ et 0.1 s⁻¹ (de gauche à droite)

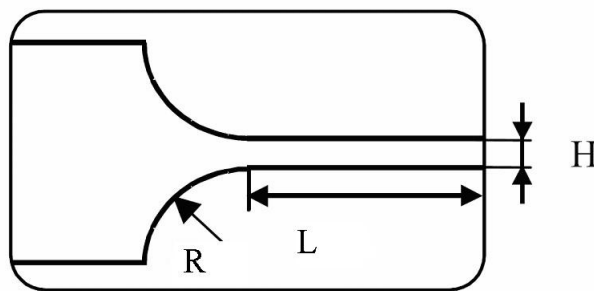


FIG. 4 –Géométrie de la cellule d'écoulement en contraction plane, R = 8.5 mm, L = 20.75 mm et H = 1 mm.

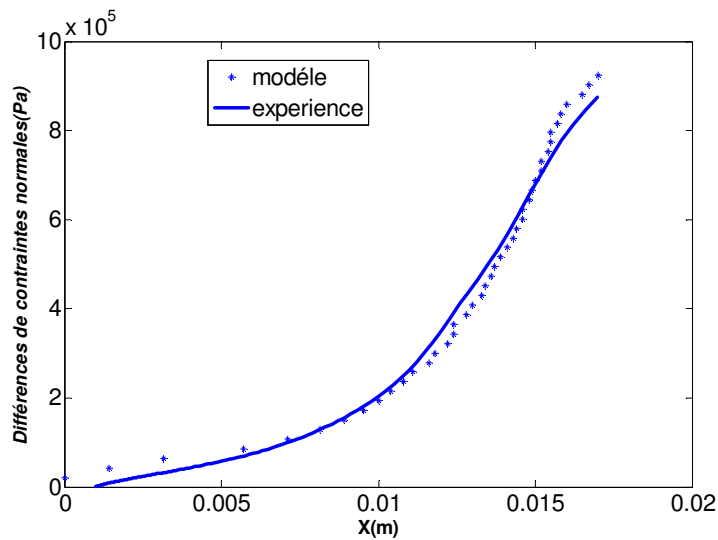


FIG. 5 –Géométrie de la cellule d'écoulement en contraction plane, R = 8.5 mm, L = 20.75 mm et H = 1 mm.

Trois mesures ont été effectuées pour différents débits d'écoulement correspondant à des taux d'élongation plane moyens (le taux d'élongation n'étant pas uniforme mais croissant de l'amont vers l'aval jusqu'à la contraction) de 4 s^{-1} , 7 s^{-1} et 10 s^{-1} . Le champ de vitesse ainsi mesuré est interpolé sur l'axe de l'écoulement et donne ainsi à une mesure du gradient de vitesse.

5 Prédiction du modèle en écoulement de contraction plane

Ces mesures sont alors utilisées comme données d'entrée pour résoudre le modèle [1] et comparer la prédiction de première différence de contraintes normales à la mesure de biréfringence. Un exemple de comparaison est donné à la figure 5. Il apparaît que le modèle est capable de prédire le comportement en élongation plane transitoire pour des taux de déformation non homogènes. Remarquons que la contrainte est toujours croissante, du fait que le taux de déformation est toujours croissant. La prédiction est donc conforme à la mesure tant que la relaxation n'est pas effective, comme observé à la figure 3. Le faible temps de séjour du matériau dans la zone de mesure ne permet d'accéder au comportement rhéologique quasi stationnaire et ne permet alors pas d'observer l'écart entre mesure et prédiction observé figure 3.

6 Discussion

Le modèle de Ianniruberto et Marrucci [1], développé et identifié ici à l'aide de théories moléculaires permet de prédire le comportement en cisaillement stationnaire d'un polystyrène polydisperse ainsi que le comportement en élongation instationnaire uniaxiale et plane pour des temps courts. Il ne permet en revanche pas de prédire le comportement rhéologique en élongation stationnaire. Cette faiblesse du modèle peut être expliquée par la récente théorie de Marrucci et Ianniruberto qui proposent d'inclure une dynamique supplémentaire pour le diamètre du tube, ralentissant alors la dynamique d'étirement des chaînes [3-5]. Une extension de modèle étudié dans ces travaux à cette théorie sera proposée lors de la conférence et confrontée aux résultats présentés dans cet article.

References

- [1] Ianniruberto G., Marrucci G., Flow-induced orientation and stretching of entangled polymers. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 361, 677-688, 2003.
- [2] Doi M., Edwards S.F., *The theory of polymer dynamics*, Oxford sciences publications, 1986.
- [3] Marrucci G., Ianniruberto G., Interchain pressure effect in extensional flows of entangled polymer melts, *Macromol.*, 37, 3934-3942, 2004.
- [4] Wagner M.H., Rolon-Garrido V.H., Nielsen J.K., Rasmussen H.K., Hassager O., A constitutive analysis of transient and steady-state elongational viscosities of bidisperse polystyrene blends, *J. Rheol.*, 52(1), 67-86, 2008.
- [5] Dhole S.D., Leygue A., Bailly C., Keunings R., A single segment differential tube model with inter-chain tube pressure effect, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, sous presse, 2009.
- [6] Combeaud C., Vergnes B., Merten A., Hertel D., Muenstedt H., Volume defects during extrusion of polystyrene investigated by flow induced birefringence and laser-Doppler velocimetry, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 145, 69:77, 2007.