

Table des matières

1	Modèles Mécanique Milieux Continus	5
1.1	Fluide simple	6
1.2	Différences entre comportement élastique et visqueux	7
1.3	Mesure des déformations	7
1.3.1	Gradient de déformation $\underline{\underline{F}}$	7
1.3.2	Tenseur gradient de vitesse	8
1.3.3	Relation entre $\underline{\underline{L}}$ et $\underline{\underline{F}}$	8
1.3.4	Relation entre $\underline{\underline{C}}$, $\underline{\underline{C}}^{-1}$ et $\underline{\underline{L}}$	9
1.3.5	Variation de Volume	9
1.3.6	Théorème du transport de Reynolds	10
1.3.7	Invariants et Théorème de Cayley-Hamilton	11
1.4	Élasticité théorique	12
1.5	Tensorialité, Objectivité, Indifférence matérielle	14
1.5.1	Changement de base	14
1.5.2	Objectivité	16
1.6	Classification des écoulements extensionnels	20
1.7	Modèles viscoélastiques quasi-linéaires	21
1.7.1	Modèle intégral de Lodge	21
1.7.2	Modèle différentiel de Maxwell	22
1.7.3	Modèle de Maxwell corotationnel	26
1.7.4	Modèle de Jeffreys corotationnel	29
1.7.5	Modèle d'Oldroyd à 8 constantes	31
1.8	Modèles Viscoélastiques intégraux	32
1.8.1	Modèle K-BKZ	32
1.8.2	Construction	32
1.8.3	Réponse en cisaillement	34
1.8.4	Cisaillement simple	36
1.9	Modèle de Leonov	37
1.9.1	Polymères fondus	37
1.9.2	Réponse du modèle en cisaillement simple	38
1.9.3	Réponse du modèle en élongation uniaxiale	39
1.9.4	Extension aux polymères chargés	39
1.9.5	Notations	40
1.9.6	Théorème	41
1.9.7	Exercices	42

2	Modèles Moléculaires	44
2.1	Chaîne idéale [1]	45
2.1.1	Effets à courte portée	46
2.1.2	Autre exemple d'effet à courte portée	48
2.2	Chaîne réelles	50
2.2.1	Effet de volume exclu/ Effet à longue portée	50
2.3	Configuration à l'équilibre	52
2.4	Elasticité des macromolécules	53
2.4.1	Calcul de la force d'étirement	53
2.4.2	Étirement maximal	54
2.4.3	Calcul des contraintes	56
2.5	Haltères élastiques	57
2.6	Modèle de Rouse	61
2.6.1	Fluctuation-Dissipation	61
2.6.2	Modes de Relaxation du modèle de Rouse	62
2.6.3	Transformation en mode normaux	63
2.7	Annexe : Mouvement Brownien	65
2.7.1	Equation de Langevin	65
2.7.2	Caractère statistique du mouvement Brownien	65
2.7.3	Mouvement Brownien d'une particule dans un potentiel	66
2.7.4	Relation d'Einstein	67
2.7.5	Force Brownienne	68
2.8	Modèle FENE	69
2.8.1	Modèle FENE-P	69
2.8.2	Réponse en cisaillement simple	70
2.8.3	Réponse du modèle FENE-P en élongation uniaxiale	73
2.9	Modèle de Giesekus	77
2.9.1	Introduction	77
2.9.2	Configuration moyenne à un seul mode	77
2.9.3	Réponse du modèle en cisaillement simple	79
2.9.4	Réponse du modèle en élongation uniaxiale	83
2.9.5	Annexes	84
2.10	Polymères enchevêtrés	86
2.11	Modèle des réseaux temporaires	86
2.11.1	Elasticité Caoutchoutique	86
2.11.2	Réseau Temporaire	88
2.12	Modèle Phan-Thien Tanner	88
2.13	Reptation	91
2.13.1	Introduction	91
2.13.2	Temps de reptation et spectre	92
2.13.3	Modèle de Doi-Edwards	93

Introduction

Le comportement observable, macroscopique des polymères à l'état fondu ou en solution diffère grandement des fluides courants. Ceci est dû à l'échelle moléculaire, à une dynamique complexe et propre, par exemple des macromolécules qui constituent les polymères, ou des particules dans le cas des colloïdes.

Le but de ce cours est l'étude des lois de comportement viscoélastiques non-linéaires, valables pour les polymères à l'état fondu et en solution.

Par loi de comportement (**constitutive equation**¹), on considère des relations générales entre les contraintes macroscopiques subies par le matériau et exprimées sous la forme d'un tenseur des contraintes (**stress tensor**) et des déformations macroscopiques mesurées sous la forme d'un tenseur des déformations (**strain tensor**) ou des vitesses de déformation (**strain rate tensor**)

Par viscoélasticité non-linéaire on comprend deux notions voisines :

- Le comportement étudié ici va au delà du régime de la viscoélasticité linéaire qui est celui des déformations de faibles amplitudes totales (celles-ci pouvant être obtenues à faible ou grande vitesse de déformation)
- On s'intéresse ici à des relations contrainte-déformation qui sont :
 - non-linéaires en déformations mais linéaire en contraintes
 - ou bien non-linéaires en contraintes et en déformation

Pour fixer les idées très sommairement : la viscoélasticité linéaire c'est ce que l'on cherche à mesurer en rhéométrie², la viscoélasticité non-linéaire c'est ce que l'on a dans les procédés de transformation des matières plastiques.

Deux courants marquent la recherche de lois de comportement représentatives du comportement observable des polymères à l'état fondu ou en solution, dans le domaine de la viscoélasticité non-linéaire.

Le premier, le plus ancien, est basé sur la mécanique rationnelle et culmine avec le concept de fluide simple, qui postule le déterminisme des contraintes et un principe d'action locale. Ce concept de fluide simple est si général que l'on doit le restreindre avec le principe de Boltzmann qui postule l'additivité des effets³ comme résultante de l'additivité des causes⁴. On doit aussi postuler le principe de mémoire évanescence qui énonce que les déformations subies dans un passé proche ont plus d'importance que celles produites dans un passé lointain, ce qui revient à introduire la notion capitale de temps de relaxation. Enfin, on doit adjoindre aux principes précédents, le principe d'indifférence matérielle (ou d'invariance) qui restreint l'expression analytique des lois de comportement à des tenseurs objectifs, c'est à dire des tenseurs qui obéissent aux règles tensorielles de changement de base, même lorsque cette base est en mouvement. Cette approche de mécanique rationnelle ne fournit pas de lois de comportement, car elle reste trop générale, mais seulement un cadre que les très⁵ nombreuses expressions "candidates" au titre de loi de comportement doivent nécessairement vérifier. Pourtant, cette approche "Mécanique rationnelle" ou "Mécanique des milieux continus" présente des limites. En effet elle ne prédit pas (mais n'exclut pas non plus) l'équivalence temps-température, ainsi que la règle Cox-Merz, deux

1. Throughout this course, english words may appear at random, do not try to tune or repair your TV set, there is nothing wrong with it

2. Parce que la réponse linéaire est suffisamment simple et riche pour caractériser le comportement du polymère

3. lire : contraintes

4. lire : déformations

5. "A thousand Prima Donnas" d'après Jim White

phénomènes largement observables pour les polymères. La pertinence des lois de comportement se détermine alors ensuite par la confrontation de leur prédiction aux observations expérimentales, ce qui introduit paradoxalement, via des paramètres ajustables, une mesure immense d'empirisme dans la discipline. Elle ne relie aucun des paramètres matériels comme la viscosité ou les temps de relaxation au caractère macromoléculaire des polymères.

Le second courant, plus récent, que l'on appelle modélisation moléculaire, consiste à exécuter deux étapes [2] : D'abord examiner la microstructure que constitue l'amas des chaînes polymères, modéliser sa cinématique et calculer son évolution au cours du temps et ensuite, en extraire selon les règles de la mécanique statistique, les forces et les contraintes qui s'exercent sur cette microstructure. le but ultime est de faire émerger de cette analyse une relation entre contraintes macroscopiques et déformation macroscopique.

Dans l'approche moléculaire, il nous faut distinguer entre le cas des polymères à l'état fondu ou en solutions concentrées, et celui des solutions diluées de polymère. Dans le premier cas, les polymères à l'état fondu, les interactions entre chaînes sont si importantes, que la microstructure doit être vue comme un réseau. Les interactions qui y règnent sont si complexes que l'on abandonne alors l'espoir de calculer l'évolution propre de la microstructure et l'on recourt à l'hypothèse que la microstructure se déforme de façon affine avec le milieu continu, c'est à dire qu'il n'y a pas de mouvement relatif entre la microstructure et le milieu continu. Dans le second cas, les polymères en solution, il n'y a pratiquement pas d'interactions entre les chaînes, et la microstructure s'identifie avec la distribution géométrique des macromolécules isolées.

Dans une première partie, le cours se focalise sur les lois de comportement macroscopique et sur une approche issue de la mécanique des milieux continus,

- formelle du point de vue de la mécanique des milieux continus et les lois de comportement seront exprimées suivant les règles rigoureuses de la MMC (⁶)
- et pragmatique car ces lois de comportement seront acceptée ou refusée sur la base de leur prédiction dans des écoulements simples (cisaillement et extension).

Dans une deuxième partie, nous tiendrons compte de la nature moléculaire du comportement des fluides viscoélastiques en cherchant à chaque fois, au prix d'approximations, à remonter au comportement observable, macroscopique donc.

6. sans abuser toutefois

Chapitre 1

Modèles Mécanique Milieux Continus

1.1 Fluide simple

Au centre de la viscoélasticité se trouve le concept théorique du fluide simple. Suit l'énoncé des principes gouvernant le fluide simple, par ordre croissant d'importance :

- Déterminisme des contraintes
- Principe d'action locale
- Indifférence matérielle - objectivité
- Objectivité des contraintes
- Principe de superposition de Boltzman
- Mémoire évanescence

Déterminisme des contraintes On ne remonte pas le temps

Principe d'action locale Les causes produisent leur effets dans leur voisinage immédiat¹, c'est à dire que quelle que soit l'histoire des déformations subies par un point matériel, au cours de son mouvement, il s'agit des des déformations survenues en ce point, et non en un point éloigné. En d'autres termes, il n'y a pas d'effet à longue portée possible.

Indifférence matérielle - objectivité Une propriété d'un matériau est objective lorsque sa "valeur" ne dépend pas du mouvement relatif de l'observateur. Par exemple, un module de Young, ou une viscosité. Nous verrons tout cela au §1.5.

Objectivité des contraintes Si on envisage le matériau comme un milieu continu, on doit poser que les contraintes sont objectives [3].

Principe de superposition de Boltzman Considérons une grandeur c_1 mesurable appelée cause produisant l'apparition d'une grandeur e_1 appelée effet, supposée également mesurable. Soit une maintenant une deuxième grandeur c_2 de même nature que c_1 et produisant un effet de même nature que e_2 . Le principe de superposition de Boltzman postule que si les deux causes c_1 et c_2 agissent ensemble elle produisent $e_1 + e_2$.

Rigoureusement, le principe de Boltzmann ne s'applique qu'à la viscoélasticité linéaire, où l'amplitude des déformations est faible. Or, nous visons les grande déformations et des mesures non-linéaires de celle-ci. Pour continuer à utiliser ce principe, nous nous placerons dans le cadre de la viscoélasticité linéaire finie de Coleman et Noll [4] qui propose de considérer des déformations d'amplitude quelconque pourvu qu'elles aient peu changées dans le passé récent. Ainsi les contraintes peuvent se calculer par une intégrale simple de la déformation lorsque celle ci est mesurée par rapport à la configuration actuelle.

Mémoire évanescence Les déformations subies dans le passé lointain produisent moins de contraintes que les déformations subies dans un passé proche. Conséquence : à faible vitesse de déformation le fluide simple se comporte comme un fluide Newtonien, alors qu'à grande vitesse de déformation c'est un solide élastique

1. Pas d'ouragan dans la baie de Sydney provoqué par un battement d'aile de papillon à l'autre bout du pacifique...pas de ça chez nous...

Élastique	Visqueux
Existence d'une configuration de référence au repos	Absence de configuration au repos
Mesure du présent par rapport à cette configuration	Configuration actuelle prise comme référence
Mesure des déformations	Mesure des vitesses de déformation
Mémoire parfaite	Pas de Mémoire
Temps de relaxation infini	Temps de relaxation nul
Déformation complètement Réversible	Déformation complètement irréversible
Viscoélasticité	
Configurations passées comparées au présent	
Mesure des déformations et des des vitesses de déformation	
Temps de relaxation fini	

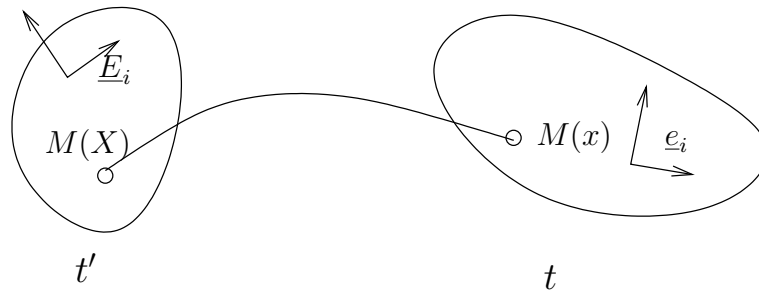


FIGURE 1.1 – Configurations du point matériel

1.2 Différences entre comportement élastique et visqueux

On peut mieux cerner le concept de viscoélasticité en observant les différences entre un fluide visqueux et un solide élastique du point de vue de la mécanique des milieux continus.

1.3 Mesure des déformations

1.3.1 Gradient de déformation $\underline{\underline{F}}$

Si l'on suit une particule matérielle dans son mouvement entre les instants du passé t' et l'instant actuel t on peut définir une configuration du passé à t' où M est repéré dans la base \underline{E}_i par X_i et une configuration actuelle de référence à t où le même point matériel est repéré cette fois dans la base \underline{e}_i par x_i (Fig. 1.1).

Le tenseur gradient des déformations $\underline{\underline{F}}$ en ce point matériel M entre l'instant t' du passé et l'instant actuel t actuel est défini ici de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
 \underline{\underline{F}}_t(t') &= \frac{\partial X_i}{\partial x_j} \underline{E}_i \otimes \underline{e}_j \\
 \underline{\underline{F}}_t^T(t') &= \frac{\partial X_i}{\partial x_j} \underline{e}_j \otimes \underline{E}_i \\
 \underline{\underline{F}}_t^{-1}(t') &= \frac{\partial x_l}{\partial X_k} \underline{e}_l \otimes \underline{E}_k
 \end{aligned} \tag{1.1}$$

Il s'agit d'une convention propre aux fluides qui ne présentent pas de configuration de

référence dans le passé, à laquelle on puisse tout ramener, comparer et mesurer.

Les tenseurs des déformations de Cauchy $\underline{\underline{C}}$ et de Finger $\underline{\underline{C}}^{-1}$ sont alors déduits :

$$\begin{aligned}\underline{\underline{C}}(t') &= \underline{\underline{F}}_t^T(t') \cdot \underline{\underline{F}}_t(t') \\ &= \frac{\partial X_k}{\partial x_i} \frac{\partial X_k}{\partial x_j} \underline{e}_i \otimes \underline{e}_j \\ \underline{\underline{C}}^{-1}(t') &= \underline{\underline{F}}_t^{-1}(t') \cdot \underline{\underline{F}}_t^{-1T}(t') \\ &= \frac{\partial x_i}{\partial X_k} \frac{\partial x_j}{\partial X_k} \underline{e}_i \otimes \underline{e}_j\end{aligned}\tag{1.2}$$

1.3.2 Tenseur gradient de vitesse

Le tenseur gradient des vitesses est défini ainsi :

$$\underline{\underline{L}} = \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \underline{e}_i \otimes \underline{e}_j\tag{1.3}$$

Il mesure la variation de vitesse entre deux points voisins, dans la même configuration actuelle C_t :

$$\begin{aligned}dv &= \underline{\underline{L}} \cdot dx \\ dv_i &= L_{ij} dx_j\end{aligned}\tag{1.4}$$

1.3.3 Relation entre $\underline{\underline{L}}$ et $\underline{\underline{F}}$

On calcule $\underline{\underline{F}}^{-1}$ de la manière suivante :

$$\begin{aligned}\frac{dF_{ij}^{-1}}{dt} &= \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial x_i}{\partial X_j} \right) \\ &= \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial X_j} \\ &= \frac{\partial v_i}{\partial X_j} \\ &= \frac{\partial v_i}{\partial x_k} \frac{\partial x_k}{\partial X_j} \\ &= L_{ik} F_{kj}^{-1} \\ \underline{\underline{F}}^{-1} &= \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{F}}^{-1}\end{aligned}\tag{1.5}$$

Il est essentiel ici de remarquer que la dérivation par rapport au temps t fait référence aux temps t de la configuration actuelle C_t et ne touche pas à la configuration passée $C_{t'}$.

En remarquant cette fois que :

$$\begin{aligned}\underline{\underline{F}}^{-1} \cdot \underline{\underline{F}} &= \underline{\underline{1}} \\ \underline{\underline{F}}^{-1} \cdot \underline{\underline{F}} &= 0 \\ \underline{\underline{F}}^{-1} \cdot \underline{\underline{F}} + \underline{\underline{F}}^{-1} \cdot \underline{\underline{F}} &= 0 \\ \underline{\underline{F}}^{-1} \cdot \underline{\underline{F}} &= -\underline{\underline{F}}^{-1} \cdot \underline{\underline{F}}\end{aligned}\tag{1.6}$$

On obtient que : $\underline{\underline{F}} = -\underline{\underline{F}} \cdot \underline{\underline{L}}$

1.3.4 Relation entre $\underline{\underline{C}}$, $\underline{\underline{C}}^{-1}$ et $\underline{\underline{L}}$

Sur notre lancée...

$$\begin{aligned}
 \underline{\underline{C}}^{-1} &= \underline{\underline{F}}^{-1} \cdot \widehat{\underline{\underline{F}}^{-1T}} \\
 &= \underline{\underline{F}}^{-1} \cdot \underline{\underline{F}}^{-1T} + \underline{\underline{F}}^{-1} \cdot \underline{\underline{F}}^{-1T} \\
 &= \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{F}}^{-1} \cdot \underline{\underline{F}}^{-1T} + \underline{\underline{F}}^{-1} \cdot (\underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{F}}^{-1})^T \\
 &= \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{C}}^{-1} + \underline{\underline{C}}^{-1} \cdot \underline{\underline{L}}^T
 \end{aligned} \tag{1.7}$$

$$\begin{aligned}
 \underline{\underline{C}} &= \underline{\underline{F}}^T \cdot \widehat{\underline{\underline{F}}} \\
 &= \underline{\underline{F}}^T \cdot \underline{\underline{F}} + \underline{\underline{F}}^T \cdot \underline{\underline{F}} \\
 &= (-\underline{\underline{F}} \cdot \underline{\underline{L}})^T \cdot \underline{\underline{F}} + \underline{\underline{F}}^T \cdot (-\underline{\underline{F}} \cdot \underline{\underline{L}}) \\
 &= -\underline{\underline{L}}^T \cdot \underline{\underline{C}} - \underline{\underline{C}} \cdot \underline{\underline{L}}
 \end{aligned} \tag{1.8}$$

Remarque Les relations que vous ne manquerez pas de trouver dans les livres anglo-saxons sont souvent les transposées de celles qui sont présentées ici car les définitions de $\underline{\underline{L}}$ et $\underline{\underline{F}}$ sont les transposées de celles adoptées ici.

1.3.5 Variation de Volume

Le tenseur d'orientation ϵ_{ijk} est défini de la façon suivante :

$$\epsilon_{ijk} = (\underline{e}_i \wedge \underline{e}_j) \cdot \underline{e}_k \tag{1.9}$$

- $\epsilon_{ijk} = 0$ si deux au moins des indices sont identiques,
- $\epsilon_{ijk} = 1$ si i, j, k est une permutation circulaire de 1, 2, 3,
- $\epsilon_{ijk} = -1$ sinon.

Le produit vectoriel de deux vecteurs est alors :

$$\begin{aligned}
 \underline{c} &= \underline{a} \wedge \underline{b} \\
 &= \epsilon_{ijk} a_i b_j \underline{e}_k \\
 c_k &= \epsilon_{ijk} a_i b_j
 \end{aligned} \tag{1.10}$$

Le volume du parallélépipède décrit par 3 vecteurs $\underline{a}, \underline{b}, \underline{c}$

$$\begin{aligned}
 V &= \underline{a} \cdot (\underline{b} \wedge \underline{c}) \\
 &= \epsilon_{ijk} a_i b_j c_k \\
 &= \det \begin{pmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{pmatrix}
 \end{aligned} \tag{1.11}$$

De même le déterminant d'une matrice $\underline{\underline{A}}$ s'écrit :

$$\begin{aligned}
 \det A &= \epsilon_{ijk} A_{i1} A_{j2} A_{k3} \\
 &= \epsilon_{ijk} A_{1i} A_{2j} A_{3k} \\
 \epsilon_{lmn} \det A &= \epsilon_{ijk} A_{il} A_{jm} A_{kn}
 \end{aligned} \tag{1.12}$$

Du coup un volume élémentaire dV_0 créé par les 3 vecteurs dX^1, dX^2, dX^3 dans la configuration à t' devient le volume dV décrit par les 3 vecteurs dx^1, dx^2, dx^3 dans la configuration de référence à t :

$$\begin{aligned}
dV_0 &= \epsilon_{ijk} dX_i^1 dX_j^2 dX_k^3 \\
&= \epsilon_{ijk} (F_{il} dx_l^1) (F_{jm} dx_m^2) (F_{kn} dx_n^3) \\
&= \epsilon_{ijk} F_{il} F_{jm} F_{kn} dx_l^1 dx_m^2 dx_n^3 \\
&= \det F \epsilon_{lmn} dx_l^1 dx_m^2 dx_n^3 \\
&= \det F dV \\
dV &= \det F^{-1} dV_0
\end{aligned} \tag{1.13}$$

Matériau incompressible Un matériau incompressible implique alors la conservation du volume qu'elle que soit la déformation qui lui est appliquée :

$$\det F = 1 \tag{1.14}$$

1.3.6 Théorème du transport de Reynolds

Tout d'abord, si on désigne par J le déterminant de $\underline{\underline{F}}^{-1}$ on aura

$$\frac{dJ}{dt} = J \nabla \cdot \underline{v} \tag{1.15}$$

qui se démontre de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
dJ &= \det (\underline{\underline{F}}^{-1} + d\underline{\underline{F}}^{-1}) - \det \underline{\underline{F}}^{-1} \\
&= \det [\underline{\underline{F}}^{-1} \cdot (\underline{\underline{1}} + \underline{\underline{F}} \cdot d\underline{\underline{F}}^{-1})] - J \\
&= J \det (\underline{\underline{1}} + \underline{\underline{F}} \cdot d\underline{\underline{F}}^{-1}) - J \\
&\approx J (1 + \text{tr} \underline{\underline{F}} \cdot d\underline{\underline{F}}^{-1}) - J \\
\frac{dJ}{dt} &= J \text{tr} \underline{\underline{F}} \cdot \frac{d}{dt} \underline{\underline{F}}^{-1}
\end{aligned} \tag{1.16}$$

Or selon éq. (1.5) :

$$\dot{\underline{\underline{F}}^{-1}} = \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{F}}^{-1} \tag{1.17}$$

$$\text{tr} [\underline{\underline{F}} \cdot \dot{\underline{\underline{F}}^{-1}}] = \text{tr} [\underline{\underline{F}} \cdot \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{F}}^{-1}] \tag{1.18}$$

$$= F_{ij} L_{jk} F_{ki}^{-1} \tag{1.19}$$

$$= \delta_{kj} L_{jk} \tag{1.20}$$

$$= L_{jj} \tag{1.21}$$

$$= \text{tr} \underline{\underline{L}} \tag{1.22}$$

$$= \nabla \cdot \underline{v} \tag{1.23}$$

Soit une fonction ϕ défini sur un volume V dans la configuration actuelle, V_0 dans la configuration passée. Les deux formes du théorème de transport de Reynolds sont alors :

$$\frac{d}{dt} \int_V \phi dV = \frac{d}{dt} \int_{V_0} \phi J dV_0$$

$$\begin{aligned}
&= \int_{V_0} \frac{d}{dt} (\phi J) dV_0 \\
&= \int_{V_0} \left(\frac{d\phi}{dt} J + \phi \frac{dJ}{dt} \right) dV_0 \\
&= \int_{V_0} \left(\frac{d\phi}{dt} J + \phi J \nabla \cdot \underline{v} \right) dV_0 \\
&= \int_V \left(\frac{d\phi}{dt} + \phi \nabla \cdot \underline{v} \right) dV \\
\frac{d}{dt} \int_V \phi dV &= \int_V \left(\frac{\partial \phi}{\partial t} + \nabla \cdot (\phi \underline{v}) \right) dV \tag{1.24}
\end{aligned}$$

$$\frac{d}{dt} \int_V \phi dV = \int_V \frac{\partial \phi}{\partial t} dV + \int_S \phi \underline{v} dS \tag{1.25}$$

Une conséquence du théorème de transport porte sur les équations de conservations d'une quantité quelconque ϕ :

$$\begin{aligned}
\int_V \phi dV &= \text{cte} \\
\frac{d}{dt} \int_V \phi dV &= 0 \quad \forall V \\
\frac{\partial \phi}{\partial t} + \nabla \cdot (\phi \underline{v}) &= 0 \tag{1.26}
\end{aligned}$$

1.3.7 Invariants et Théorème de Cayley-Hamilton

Pour un tenseur du deuxième ordre \underline{A} , on définit trois invariants scalaires I_{1A}, I_{2A}, I_{3A} que l'on peut voir comme étant une norme du tenseur.

$$\begin{aligned}
I_{1A} &= \text{tr}(\underline{A}) \\
I_{2A} &= \frac{1}{2} \left([\text{tr}(\underline{A})]^2 - \text{tr}(\underline{A}^2) \right) \\
I_{3A} &= \det(\underline{A})
\end{aligned}$$

Ces trois invariants apparaissent dans le théorème de Cayley-Hamilton :

$$0 = \underline{A}^3 - I_{1A} \underline{A}^2 + I_{2A} \underline{A} - I_{3A} \underline{1} \tag{1.27}$$

Ce qui donne une nouvelle définition de I_{3A} :

$$I_{3A} = \frac{1}{3} \left(I_{1A} I_{2A} - I_{1A} \text{tr}(\underline{A}^2) + \text{tr}(\underline{A}^3) \right) \tag{1.28}$$

La dérivée des invariants par rapport à un tenseur symétrique de déformation est utilisée dans les lois de comportement élastique :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial I_{1A}}{\partial A_{ij}} &= \frac{\partial A_{kk}}{\partial A_{ij}} \\
&= \delta_{ki} \delta_{kj} \\
&= \delta_{ij} \\
\frac{\partial I_{1A}}{\partial \underline{A}} &= \underline{1} \tag{1.29}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial I_{2A}}{\partial A_{ij}} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial (A_{kk})^2}{\partial A_{ij}} - \frac{\partial A_{kl} A_{lk}}{\partial A_{ij}} \right) \\
&= \frac{1}{2} \left(2A_{kk} \delta_{ij} - A_{kl} \frac{\partial A_{lk}}{\partial A_{ij}} - \frac{\partial A_{kl}}{\partial A_{ij}} A_{lk} \right) \\
&= \frac{1}{2} (2A_{kk} \delta_{ij} - A_{kl} \delta_{li} \delta_{kj} - \delta_{ki} \delta_{lj} A_{lk}) \\
&= \frac{1}{2} (2A_{kk} \delta_{ij} - A_{ji} - A_{ji}) \\
&= A_{kk} \delta_{ij} - A_{ji} \\
\frac{\partial I_{2A}}{\partial \underline{\underline{A}}} &= \text{tr}(\underline{\underline{A}}) \underline{\underline{1}} - \underline{\underline{A}}^T \tag{1.30}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{tr}(\underline{\underline{A}}^3) &= A_{mk} A_{kl} A_{lm} \\
\frac{\partial \text{tr}(\underline{\underline{A}}^3)}{\partial A_{ij}} &= \frac{\partial A_{mk}}{\partial A_{ij}} A_{kl} A_{lm} + A_{mk} \frac{\partial A_{kl}}{\partial A_{ij}} A_{lm} + A_{mk} A_{kl} \frac{\partial A_{lm}}{\partial A_{ij}} \\
&= \delta_{im} \delta_{jk} A_{kl} A_{lm} + \delta_{ik} \delta_{jl} A_{mk} A_{lm} + \delta_{il} \delta_{jm} A_{mk} A_{kl} \\
&= A_{jl} A_{li} + A_{jm} A_{mi} + A_{jk} A_{ki} \\
\frac{\partial \text{tr}(\underline{\underline{A}}^3)}{\partial \underline{\underline{A}}} &= 3 \underline{\underline{A}}^{2T} \tag{1.31}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial I_{3A}}{\partial \underline{\underline{A}}} &= \frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial \underline{\underline{A}}} \left(I_{1A} I_{2A} - I_{1A} \text{tr}(\underline{\underline{A}}^2) + \text{tr}(\underline{\underline{A}}^3) \right) \\
&= I_{2A} \underline{\underline{1}} - I_{1A} \underline{\underline{A}} + \underline{\underline{A}}^2 \tag{1.32}
\end{aligned}$$

1.4 Élasticité théorique

En anglais on parle de **finite elasticity** pour un équivalent en français de "grandes déformations"

La puissance des contraintes est égale à la dérivée de la densité d'énergie élastique W par rapport au temps :

$$S_{kl} L_{kl} = \frac{\rho}{\rho_0} \dot{W} \tag{1.33}$$

$$= \frac{\rho}{\rho_0} \frac{\partial W}{\partial F_{kj}^{-1}} \dot{F}_{kj}^{-1} \tag{1.34}$$

$$\underline{\underline{\dot{F}}}^{-1} = \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{F}}^{-1} \tag{1.35}$$

$$S_{kl} L_{kl} = \frac{\rho}{\rho_0} \frac{\partial W}{\partial F_{kj}^{-1}} L_{kl} F_{lj}^{-1} \quad \forall L_{kl} \tag{1.36}$$

$$S_{kl} = \frac{\rho}{\rho_0} \frac{\partial W}{\partial F_{kj}^{-1}} F_{lj}^{-1} \quad \forall L_{kl} \tag{1.37}$$

$$\underline{\underline{S}} = \frac{\rho}{\rho_0} \frac{\partial W}{\partial \underline{\underline{F}}^{-1}} \cdot \underline{\underline{F}}^{-1} \tag{1.38}$$

Cependant il est plus pertinent d'exprimer l'énergie élastique comme une fonction du tenseur des déformations $\underline{\underline{C}}$ plutôt que du tenseur gradient des déformations $\underline{\underline{F}}$. Dans ce cas nous avons :

$$\dot{W} = \frac{\partial W}{\partial C'_{ij}} \dot{C}'_{ij} \quad (1.39)$$

$$= \frac{\partial W}{\partial C'_{ij}} \left(\frac{\partial x_k}{\partial X_i} \frac{\partial x_k}{\partial X_j} \right) \quad (1.40)$$

$$= \frac{\partial W}{\partial C'_{ij}} \left(\frac{\partial v_k}{\partial X_i} \frac{\partial x_k}{\partial X_j} + \frac{\partial x_k}{\partial X_i} \frac{\partial v_k}{\partial X_j} \right) \quad (1.41)$$

$$= \frac{\partial W}{\partial C'_{ji}} \left(\frac{\partial v_k}{\partial X_j} \frac{\partial x_k}{\partial X_i} + \frac{\partial x_k}{\partial X_j} \frac{\partial v_k}{\partial X_i} \right) \quad (1.42)$$

$$= \left(\frac{\partial W}{\partial C'_{ji}} + \frac{\partial W}{\partial C'_{ij}} \right) \frac{\partial v_k}{\partial X_i} \frac{\partial x_k}{\partial X_j} \quad (1.43)$$

$$= \left(\frac{\partial W}{\partial C'_{ji}} + \frac{\partial W}{\partial C'_{ij}} \right) \frac{\partial v_k}{\partial x_l} \frac{\partial x_l}{\partial X_i} \frac{\partial x_k}{\partial X_j} \quad (1.44)$$

$$S_{kl} L_{kl} = \frac{\rho}{\rho_0} \left(\frac{\partial W}{\partial C'_{ji}} + \frac{\partial W}{\partial C'_{ij}} \right) L_{kl} F_{li}^{-1} F_{kj}^{-1} \forall L_{kl} \quad (1.45)$$

$$S_{kl} = \frac{\rho}{\rho_0} F_{kj}^{-1} \left(\frac{\partial W}{\partial C'_{ji}} + \frac{\partial W}{\partial C'_{ij}} \right) F_{li}^{-1} \quad (1.46)$$

$$\underline{\underline{S}} = 2 \frac{\rho}{\rho_0} \underline{\underline{F}}^{-1} \cdot \frac{\partial W}{\partial \underline{\underline{C}'}} \cdot \underline{\underline{F}}^{-1T} \quad (1.47)$$

Dans la suite on prendra en particulier $\underline{\underline{C}'} = \underline{\underline{F}}^{-1T} \cdot \underline{\underline{F}}^{-1}$ et $\frac{\rho}{\rho_0} = \sqrt{I_3}$.

L'énergie élastique W s'exprime comme une fonction scalaire des invariants I_1, I_2, I_3 du tenseur des déformations $\underline{\underline{C}}$. Dans ce cas nous avons en utilisant (1.29,1.30,1.32) :

$$\frac{\partial W}{\partial \underline{\underline{C}'}} = \frac{\partial W}{\partial I_1} \frac{\partial I_1}{\partial \underline{\underline{C}'}} + \frac{\partial W}{\partial I_2} \frac{\partial I_2}{\partial \underline{\underline{C}'}} + \frac{\partial W}{\partial I_3} \frac{\partial I_3}{\partial \underline{\underline{C}'}} \quad (1.48)$$

$$= W_1 \underline{\underline{1}} + W_2 (I_1 \underline{\underline{1}} - \underline{\underline{C}'}) + W_3 (I_2 \underline{\underline{1}} - I_1 \underline{\underline{C}'} + \underline{\underline{C}'^2}) \\ = \underline{\underline{1}} (W_1 + W_2 I_1 + W_3 I_2) + \underline{\underline{C}'} (-W_2 - W_3 I_1) + \underline{\underline{C}'^2} W_3 \quad (1.49)$$

On remarque que :

$$\underline{\underline{F}}^{-1} \cdot \underline{\underline{C}'} \cdot \underline{\underline{F}}^{-1T} = \underline{\underline{F}}^{-1} \cdot \underline{\underline{F}}^{-1T} \cdot \underline{\underline{F}}^{-1} \cdot \underline{\underline{F}}^{-1T} \\ = \underline{\underline{C}}^{-1} \cdot \underline{\underline{C}}^{-1} \\ = \underline{\underline{C}}^{-2}$$

Alors,

$$\underline{\underline{S}} = 2 \sqrt{I_3} \underline{\underline{F}}^{-1} \cdot \frac{\partial W}{\partial \underline{\underline{C}'}} \cdot \underline{\underline{F}}^{-1T} \\ = 2 \sqrt{I_3} \left[\underline{\underline{C}}^{-1} (W_1 + W_2 I_1 + W_3 I_2) + \underline{\underline{C}}^{-2} (-W_2 - W_3 I_1) + \underline{\underline{C}}^{-3} W_3 \right] \quad (1.50)$$

A noter que $\underline{\underline{C}'}$ et $\underline{\underline{C}}^{-1}$ ont les mêmes invariants. Dans ce cas, le théorème de Cayley-Hamilton peut s'écrire :

$$\underline{\underline{C}}^{-3} = I_1 \underline{\underline{C}}^{-2} - I_2 \underline{\underline{C}}^{-1} + I_3 \underline{\underline{1}} \quad (1.51)$$

Alors (1.50) devient

$$\underline{\underline{S}} = 2\sqrt{I_3} \left[\underline{\underline{C}}^{-1} (W_1 + W_2 I_1) + \underline{\underline{C}}^{-2} (-W_2) + \underline{\underline{1}} W_3 I_3 \right] \quad (1.52)$$

On élimine finalement $\underline{\underline{C}}^{-2}$ au profit de $\underline{\underline{C}}$ en utilisant encore une fois le théorème de Cayley-Hamilton :

$$\underline{\underline{C}}^{-2} = I_1 \underline{\underline{C}}^{-1} - I_2 \underline{\underline{1}} + I_3 \underline{\underline{C}} \quad (1.53)$$

Donc finalement (1.52) devient :

$$\underline{\underline{S}} = 2\sqrt{I_3} \left[\underline{\underline{C}}^{-1} (W_1) + \underline{\underline{1}} (W_3 I_3 + W_2 I_2) - \underline{\underline{C}} (W_2 I_3) \right] \quad (1.54)$$

Matériau incompressible Dans le cas d'un matériau incompressible on aura $I_3 = 1$ et $\frac{\partial W}{\partial I_3}$ n'est plus défini. l'énergie W doit alors s'écrire :

$$W = W(I_1, I_2) - \frac{P}{2}(I_3 - 1) \quad (1.55)$$

$$W_3 = -\frac{P}{2} \quad (1.56)$$

La pression P apparaît comme un multiplicateur de Lagrange.

On alors finalement a partir de (1.54)

$$\begin{aligned} \underline{\underline{S}} &= 2 \left(\underline{\underline{C}}^{-1} W_1 + \underline{\underline{1}} \left(-\frac{P}{2} + W_2 I_2 \right) - \underline{\underline{C}} W_2 \right) \\ \underline{\underline{S}} &= 2 \left(\underline{\underline{C}}^{-1} W_1 - \underline{\underline{C}} W_2 - \underline{\underline{1}} P^* \right) \end{aligned} \quad (1.57)$$

1.5 Tensorialité, Objectivité, Indifférence matérielle

Dans cette partie, nous allons distinguer le tenseur notion physique et intrinsèque, de sa représentation matricielle (ses coordonnées) qui dépend elle de la base utilisée.

Pour ce faire, les tenseurs physiques du premier ordre (vecteur) et deuxième ordre seront noté

$$\vec{\underline{\underline{A}}}, \vec{v} \quad (1.58)$$

Nous ferons ce distinguo le temps de démontrer les propriétés d'objectivité des tenseurs de déformations, mais ne continuerons pas plus là-dessus.

1.5.1 Changement de base

Le changement de base orthonormée :

$$\begin{aligned} \underline{e}'_1 &= \cos \theta \underline{e}_1 + \sin \theta \underline{e}_2 \\ \underline{e}'_2 &= -\sin \theta \underline{e}_1 + \cos \theta \underline{e}_2 \\ \underline{\underline{Q}} &= \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \\ \underline{e}'_i &= Q_{ij} \underline{e}_j \\ \underline{e}'_i &= \underline{\underline{Q}} \cdot \underline{e}_i \\ \underline{e}_i &= \underline{\underline{Q}}^T \cdot \underline{e}'_i \end{aligned} \quad (1.59)$$

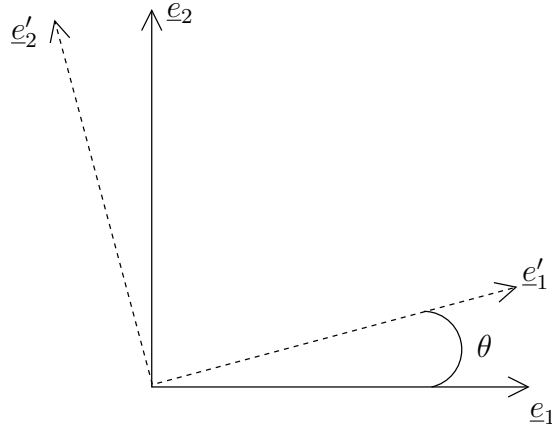


FIGURE 1.2 – Changement de base orthonormée

Q est la matrice de passage, telle que :

$$\underline{\underline{Q}} \cdot \underline{\underline{Q}}^T = 1 \quad (1.60)$$

Les composantes d'un vecteur se transforment alors :

$$\begin{aligned} \vec{u} &= u_j \underline{e}_j \\ &= u'_i \underline{e}'_i \\ &= u'_i Q_{ij} \underline{e}_j \\ u_j &= u'_i Q_{ij} \\ \underline{u} &= \underline{\underline{Q}}^T \cdot \underline{u}' \\ \underline{u}' &= \underline{\underline{Q}} \cdot \underline{u} \end{aligned} \quad (1.61)$$

De même, les composantes d'un tenseur du deuxième ordre se transforment de la façon suivante :

$$\begin{aligned} \vec{\underline{\underline{A}}} &= A_{ij} \underline{e}_i \otimes \underline{e}_j \\ &= A'_{kl} \underline{e}'_k \otimes \underline{e}'_l \\ &= A'_{kl} (Q_{ki} \underline{e}_i) \otimes (Q_{lj} \underline{e}_j) \\ &= A'_{kl} Q_{ki} Q_{lj} \underline{e}_i \otimes \underline{e}_j \\ \underline{\underline{A}} &= \underline{\underline{Q}}^T \cdot \underline{\underline{A}}' \cdot \underline{\underline{Q}} \\ \underline{\underline{A}}' &= \underline{\underline{Q}} \cdot \underline{\underline{A}} \cdot \underline{\underline{Q}}^T \end{aligned} \quad (1.62)$$

Toute entité matricielle qui obéit à la relation (1.62) est un tenseur du deuxième ordre.

Les scalaires qui sont des tenseurs d'ordre 0 sont aussi appelés invariant par exemple la trace, le déterminant et le deuxième invariant d'un tenseur d'ordre 2, car ils demeurent identiques après changement de base :

$$\begin{aligned} \text{tr} \underline{\underline{A}} &= A_{ii} \\ \text{tr} \underline{\underline{A}}' &= A'_{ii} \\ &= Q_{ik} A_{kl} Q_{li}^T \end{aligned}$$

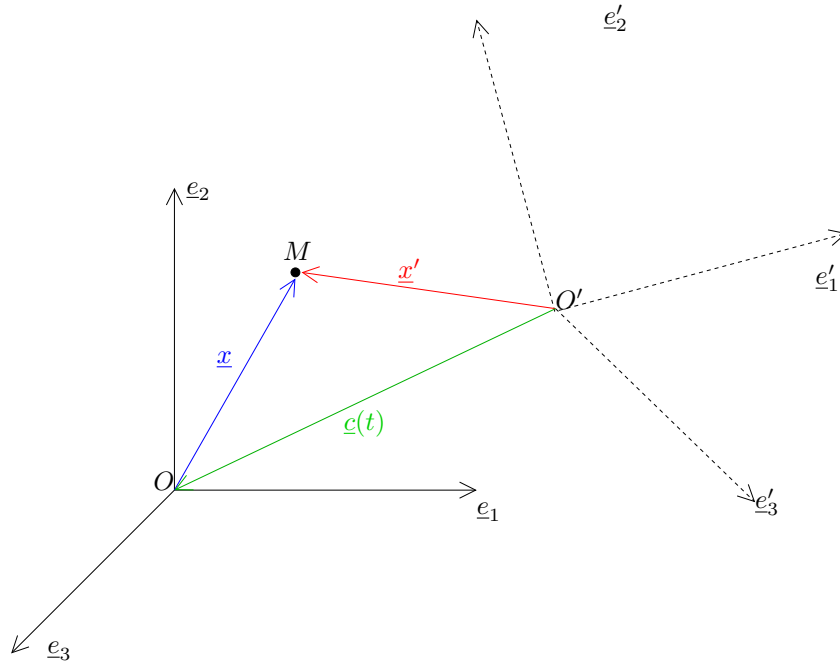


FIGURE 1.3 – Changement de repère orthonormée. Dans une même configuration, un même point matériel peut être repéré de façon différentes suivant les repères choisis qui peuvent être en mouvement relatif l'un par rapport à l'autre

$$\begin{aligned}
 &= (Q_{li}^T Q_{ik}) A_{kl} \\
 &= (\delta_{lk}) A_{kl} \\
 &= A_{kk} \\
 \text{tr} \underline{\underline{A'}} &= \text{tr} \underline{\underline{A}}
 \end{aligned} \tag{1.63}$$

1.5.2 Objectivité

Lorsque les tenseurs obéissent à la relation (1.62), ou à la relation (1.61) pour les vecteurs, même quand la matrice de passage dépend du temps $Q(t)$, le tenseur est dit objectif. On voit tout de suite que si la notion physique que représente le tenseur ne fait pas intervenir de dérivée par rapport au temps, le tenseur est forcément objectif. C'est le cas du tenseur des contraintes $\underline{\underline{S}}$ et du tenseur des déformations $\underline{\underline{C}}$. Par contre, la question se pose pour le tenseur gradient de vitesse $\underline{\underline{L}}$ et des taux de déformations $\underline{\underline{d}}$.

D'après le changement de repère illustré sur la Fig. 1.3 on voit que le vecteur position \vec{x} :

$$\begin{aligned}
 \underline{x'} &= \underline{Q} \cdot \underline{x} + \underline{c}(t) \\
 \underline{x} &= \underline{Q}^T \cdot (\underline{x'} - \underline{c}(t)) \\
 x_k &= Q_{kj}^T (x'_j - c_j)
 \end{aligned} \tag{1.64}$$

Le vecteur position n'est donc pas objectif

Le vecteur vitesse \vec{v} :

$$\vec{v} = \frac{d\vec{x}}{dt}$$

$$\begin{aligned}
\underline{v}' &= \frac{dx'}{dt} \\
&= \frac{d}{dt}(\underline{Q} \cdot \underline{x} + \underline{c}(t)) \\
&= \underline{Q} \cdot \underline{v} + \dot{\underline{Q}} \cdot \underline{x} + \dot{\underline{c}}
\end{aligned} \tag{1.65}$$

Le vecteur vitesse n'est donc pas objectif

Le tenseur gradient de vitesse $\overrightarrow{\underline{L}}$:

$$\begin{aligned}
\overrightarrow{\underline{L}} &= \nabla \underline{v}' \\
L'_{ij} &= \frac{\partial v'_i}{\partial x'_j} \\
&= \frac{\partial v'_i}{\partial x_k} \frac{\partial x_k}{\partial x'_j} \\
&= \frac{\partial Q_{il} v_l + \dot{Q}_{il} x_l}{\partial x_k} \frac{\partial x_k}{\partial x'_j} \\
&= (Q_{il} \frac{\partial v_l}{\partial x_k} + \dot{Q}_{il} \frac{\partial x_l}{\partial x_k}) \frac{\partial x_k}{\partial x'_j} \\
&= Q_{il} L_{lk} Q_{kj}^T + \dot{Q}_{ik} Q_{kj}^T \\
\underline{L}' &= \underline{Q} \cdot \underline{L} \cdot \underline{Q}^T + \dot{\underline{Q}} \cdot \underline{Q}^T
\end{aligned} \tag{1.66}$$

Le tenseur gradient de vitesse n'est donc pas objectif. Remarque : Dans le calcul on a $\underline{\nabla} \dot{\underline{c}} = 0$.

Le tenseur des taux de déformation $\overrightarrow{\underline{d}}$

$$\begin{aligned}
\overrightarrow{\underline{d}} &= \frac{1}{2}(\overrightarrow{\underline{L}} + \overrightarrow{\underline{L}}^T) \\
\underline{d}' &= \frac{1}{2}(\underline{L}' + \underline{L}'^T) \\
&= \frac{1}{2}(\underline{Q} \cdot \underline{L} \cdot \underline{Q}^T + \dot{\underline{Q}} \cdot \underline{Q}^T + \underline{Q} \cdot \underline{L}^T \cdot \underline{Q}^T + \underline{Q} \cdot \dot{\underline{Q}}^T) \\
&= \underline{Q} \cdot \underline{d} \cdot \underline{Q}^T + \frac{1}{2}(\dot{\underline{Q}} \cdot \underline{Q}^T + \underline{Q} \cdot \dot{\underline{Q}}^T)
\end{aligned} \tag{1.67}$$

En remarquant que :

$$\begin{aligned}
\underline{Q} \cdot \underline{Q}^T &= 1 \\
\underline{Q} \cdot \dot{\underline{Q}}^T &= 0 \\
\dot{\underline{Q}} \cdot \underline{Q}^T + \underline{Q} \cdot \dot{\underline{Q}}^T &= 0
\end{aligned} \tag{1.68}$$

On déduit que :

$$\underline{d}' = \underline{Q} \cdot \underline{d} \cdot \underline{Q}^T \tag{1.69}$$

et que le tenseur des taux de déformations est objectif.

La dérivée convectée supérieure :

$$\begin{aligned}
\underline{\underline{S}}' &= \underline{\underline{\dot{S}}} - \underline{\underline{L}}' \cdot \underline{\underline{S}}' - \underline{\underline{S}}' \cdot \underline{\underline{L}}'^T \\
\underline{\underline{S}}' &= \underline{\underline{Q}} \cdot \underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{Q}}^T \\
\underline{\underline{L}}' &= \underline{\underline{Q}} \cdot \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{Q}}^T + \underline{\underline{\dot{Q}}} \cdot \underline{\underline{Q}}^T \\
\underline{\underline{S}}' &= (\underline{\underline{Q}} \cdot \underline{\underline{\dot{S}}} \cdot \underline{\underline{Q}}^T) \\
&\quad - (\underline{\underline{Q}} \cdot \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{Q}}^T + \underline{\underline{\dot{Q}}} \cdot \underline{\underline{Q}}^T) \cdot (\underline{\underline{Q}} \cdot \underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{Q}}^T) \\
&\quad - (\underline{\underline{Q}} \cdot \underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{Q}}^T) \cdot (\underline{\underline{Q}} \cdot \underline{\underline{L}}^T \cdot \underline{\underline{Q}}^T + \underline{\underline{Q}} \cdot \underline{\underline{\dot{Q}}}^T) \\
&= (\underline{\underline{\dot{Q}}} \cdot \underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{Q}}^T + \underline{\underline{Q}} \cdot \underline{\underline{\dot{S}}} \cdot \underline{\underline{Q}}^T + \underline{\underline{Q}} \cdot \underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{\dot{Q}}}^T) \\
&\quad - \underline{\underline{Q}} \cdot \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{Q}}^T - \underline{\underline{\dot{Q}}} \cdot \underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{Q}}^T \\
&\quad - \underline{\underline{Q}} \cdot \underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{L}}^T \cdot \underline{\underline{Q}}^T - \underline{\underline{Q}} \cdot \underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{\dot{Q}}}^T \\
&= \underline{\underline{Q}} \cdot (\underline{\underline{\dot{S}}} - \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{S}} - \underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{L}}^T) \cdot \underline{\underline{Q}}^T
\end{aligned} \tag{1.70}$$

La dérivée convectée supérieure est donc objective.

La dérivée convectée inférieure :

$$\begin{aligned}
\underline{\underline{S}}' &= \underline{\underline{\dot{S}}} + \underline{\underline{L}}'^T \cdot \underline{\underline{S}}' + \underline{\underline{S}}' \cdot \underline{\underline{L}}' \\
\underline{\underline{S}}' &= (\underline{\underline{Q}} \cdot \underline{\underline{\dot{S}}} \cdot \underline{\underline{Q}}^T) \\
&\quad + (\underline{\underline{Q}} \cdot \underline{\underline{L}}^T \cdot \underline{\underline{Q}}^T + \underline{\underline{Q}} \cdot \underline{\underline{\dot{Q}}}^T) \cdot (\underline{\underline{Q}} \cdot \underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{Q}}^T) \\
&\quad + (\underline{\underline{Q}} \cdot \underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{Q}}^T) \cdot (\underline{\underline{Q}} \cdot \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{Q}}^T + \underline{\underline{\dot{Q}}} \cdot \underline{\underline{Q}}^T) \\
&= (\underline{\underline{\dot{Q}}} \cdot \underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{Q}}^T + \underline{\underline{Q}} \cdot \underline{\underline{\dot{S}}} \cdot \underline{\underline{Q}}^T + \underline{\underline{Q}} \cdot \underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{\dot{Q}}}^T) \\
&\quad + \underline{\underline{Q}} \cdot \underline{\underline{L}}^T \cdot \underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{Q}}^T + \underline{\underline{Q}} \cdot \underline{\underline{\dot{Q}}}^T \cdot \underline{\underline{Q}} \cdot \underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{Q}}^T \\
&\quad + \underline{\underline{Q}} \cdot \underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{Q}}^T + \underline{\underline{Q}} \cdot \underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{Q}}^T \cdot \underline{\underline{\dot{Q}}} \cdot \underline{\underline{Q}}^T \\
\underline{\underline{Q}} \cdot \underline{\underline{\dot{Q}}}^T \cdot \underline{\underline{Q}} \cdot \underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{Q}}^T &= -\underline{\underline{\dot{Q}}} \cdot \underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{Q}}^T \\
\underline{\underline{Q}} \cdot \underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{Q}}^T \cdot \underline{\underline{\dot{Q}}} \cdot \underline{\underline{Q}}^T &= -\underline{\underline{Q}} \cdot \underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{\dot{Q}}}^T \\
\underline{\underline{S}}' &= \underline{\underline{Q}} \cdot (\underline{\underline{\dot{S}}} + \underline{\underline{L}}'^T \cdot \underline{\underline{S}} + \underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{L}}) \cdot \underline{\underline{Q}}^T
\end{aligned} \tag{1.71}$$

La dérivée convectée inférieure est donc objective.

La dérivée corotationnelle (Jauman) qui utilise le tenseur antisymétrique des taux de rotations $\underline{\underline{W}} = -\underline{\underline{W}}^T$:

$$\begin{aligned}
\underline{\underline{\dot{S}}} &= \underline{\underline{\dot{S}}} + \underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{W}} + \underline{\underline{W}}^T \cdot \underline{\underline{S}} \\
&= \underline{\underline{\dot{S}}} - \underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{W}}^T - \underline{\underline{W}} \cdot \underline{\underline{S}} \\
&= \frac{1}{2}(\underline{\underline{\dot{S}}} + \underline{\underline{\dot{S}}})
\end{aligned} \tag{1.72}$$

La dérivée corotationnelle est donc objective puisque c'est un combinaison linéaire de dérivées convectées elles-mêmes objectives.

Plus généralement la dérivée de Gordon-Schowalter, qui est également objective :

$$\underline{\underline{\dot{S}}}^{\square} = \underline{\underline{\dot{S}}}^{\circ} - a(\underline{\underline{d}} \cdot \underline{\underline{S}} + \underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{d}}) \quad (1.73)$$

- $a = 0$ dérivée corotationnelle
- $a = 1$ dérivée convectée supérieure
- $a = -1$ dérivée convectée inférieure

1.6 Classification des écoulements extensionnels

Les écoulements extensionnels peuvent s'exprimer sous la forme générique du tenseur gradient de vitesse :

$$\underline{\underline{L}} = \begin{pmatrix} \dot{\epsilon} & 0 & 0 \\ 0 & m\dot{\epsilon} & 0 \\ 0 & 0 & -(1+m)\dot{\epsilon} \end{pmatrix} \quad (1.74)$$
$$-\frac{1}{2} < m < 1$$

où m est un paramètre qui peut prendre différentes valeurs caractéristiques :

- $m = -\frac{1}{2}$ Élongation uniaxiale (**simple elongation**)
- $m = 0$ Extension plane (**planar extension, pure shear**)
- $m = \frac{1}{2}$ Extension ellipsoïdale (**pure shear !!**)
- $m = 1$ Extension équi-biaxiale

1.7 Modèles viscoélastiques quasi-linéaires

1.7.1 Modèle intégral de Lodge

Un premier exemple de loi de comportement, dans le cas d'un cisaillement simple. Localement, on a un comportement élastique où l'incrément de déformation en cisaillement $d\gamma$ produit un incrément de contrainte dS_{12} :

$$dT_{12} = Gd\gamma \quad (1.75)$$

$$(1.76)$$

Cet incrément de déformation a été produit à une certaine vitesse de déformation, pendant un certain incrément de temps :

$$d\gamma = \dot{\gamma}(t')dt' \quad (1.77)$$

$$dT_{12} = G\dot{\gamma}(t')dt' \quad (1.78)$$

Selon le principe de la mémoire évanescence (**fading memory**), on accorde un poids plus faible aux déformations plus anciennes :

$$dT_{12}(t') = G \exp\left(\frac{t' - t}{\lambda}\right) \dot{\gamma}(t')dt' \quad (1.79)$$

$$t' < t \quad (1.80)$$

T_{12} est la somme des incréments de contraintes jusqu'à l'instant présent :

$$T_{12} = \int_{-\infty}^t G \exp\left(\frac{t' - t}{\lambda}\right) \dot{\gamma}(t')dt' \quad (1.81)$$

Intégration par parties :

$$u = \exp\left(\frac{t' - t}{\lambda}\right) \quad \left| \quad \frac{du}{dt'} = \frac{1}{\lambda} \exp\left(\frac{t' - t}{\lambda}\right)\right.$$

$$\frac{dv}{dt'} = \dot{\gamma}(t') \quad \left| \quad v = \int_t^{t'} \dot{\gamma}(s)ds = -\gamma(t', t)$$

Ce qui nous donne

$$T_{12} = \int_{-\infty}^t \frac{G}{\lambda} \exp\left(\frac{t' - t}{\lambda}\right) \gamma(t', t)dt'$$

$$- \left[G \exp\left(\frac{t' - t}{\lambda}\right) \gamma(t', t) \right]_{t'=-\infty}^{t'=t} \quad (1.82)$$

On généralise directement en posant la forme tensorielle :

$$\underline{\underline{T}} = \int_{-\infty}^t \frac{G}{\lambda} \exp\left(\frac{t' - t}{\lambda}\right) \underline{\underline{C}}^{-1}(t')dt' \quad (1.83)$$

Déformation très rapide Si $\underline{\underline{C}}^{-1}$ est appliqué à un instant très voisin de t , $\underline{\underline{C}}^{-1}$ qui est la déformation accumulée entre t' et t , est indépendante de t' et il reste à intégrer :

$$\int_{-\infty}^t \frac{G}{\lambda} \exp\left(\frac{t'-t}{\lambda}\right) dt' = G \left[\exp\left(\frac{t'-t}{\lambda}\right) \right]_{t'=-\infty}^{t'=t} \quad (1.84)$$

$$= G[1 - 0] \\ \underline{\underline{T}} = G \underline{\underline{C}}^{-1} \quad (1.85)$$

Il s'agit du comportement d'un solide élastique, de module G .

Déformation très lente Dans ce cas, la vitesse de déformation est très faible, on peut approcher le tenseur des déformations $\underline{\underline{C}}^{-1}$ au premier ordre en utilisant la relation (1.7)

$$\underline{\underline{C}}^{-1} \sim \underline{\underline{1}} \quad (1.86)$$

$$\dot{\underline{\underline{C}}}^{-1} \sim 2\underline{\underline{D}} \quad (1.87)$$

$$\underline{\underline{C}}^{-1} = \underline{\underline{1}} + 2(t-t')\underline{\underline{D}} \quad (1.88)$$

dans ce cas :

$$\underline{\underline{T}} = \int_{-\infty}^t \frac{G}{\lambda} \exp\left(\frac{t'-t}{\lambda}\right) (\underline{\underline{1}} + 2(t-t')\underline{\underline{D}}) dt' \quad (1.89)$$

$$s = t - t'$$

$$\underline{\underline{T}} = G\underline{\underline{1}} + 2\frac{G}{\lambda}\underline{\underline{D}} \int_0^\infty \exp\left(\frac{-s}{\lambda}\right) s ds \quad (1.90)$$

$$\underline{\underline{T}} = G\underline{\underline{1}} + 2G\lambda\underline{\underline{D}} \quad (1.91)$$

Il s'agit du comportement d'un fluide Newtonien de viscosité $G\lambda$.

1.7.2 Modèle différentiel de Maxwell

Définition

On passe facilement de la forme intégrale du modèle précédent (1.83) à sa forme différentielle :

$$\begin{aligned} \dot{\underline{\underline{T}}} &= \frac{d}{dt} \left[\int_{-\infty}^t \frac{G}{\lambda} \exp\left(\frac{t'-t}{\lambda}\right) \underline{\underline{C}}_t^{-1}(t') dt' \right] \\ &= \int_{-\infty}^t \frac{d}{dt} \left(\frac{G}{\lambda} \exp\left(\frac{t'-t}{\lambda}\right) \underline{\underline{C}}_t^{-1}(t') \right) dt' \\ &\quad - \frac{G}{\lambda} \exp\left(\frac{-\infty}{\lambda}\right) \underline{\underline{C}}_t^{-1}(-\infty) \end{aligned} \quad (1.92)$$

$$+ \frac{G}{\lambda} \exp\left(\frac{t-t}{\lambda}\right) \dot{\underline{\underline{C}}}_t^{-1}(t) \quad (1.93)$$

$$= \int_{-\infty}^t \left(-\frac{G}{\lambda^2} \exp\left(\frac{t'-t}{\lambda}\right) \underline{\underline{C}}_t^{-1}(t') \right) dt'$$

$$+ \int_{-\infty}^t \left(\frac{G}{\lambda} \exp\left(\frac{t'-t}{\lambda}\right) \dot{\underline{\underline{C}}}_t^{-1}(t') \right) dt'$$

$$+ \frac{G}{\lambda} \underline{\underline{1}}$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{1}{\lambda} \underline{\underline{T}} \\
&+ \int_{-\infty}^t \frac{G}{\lambda} \exp\left(\frac{t' - t}{\lambda}\right) (\underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{C}}^{-1} + \underline{\underline{C}}^{-1} \cdot \underline{\underline{L}}^T) dt' \\
&= -\frac{1}{\lambda} \underline{\underline{T}} + \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{T}} + \underline{\underline{T}} \cdot \underline{\underline{L}}^T + \frac{G}{\lambda} \underline{\underline{1}}
\end{aligned} \tag{1.94}$$

On obtient alors l'équation différentielle :

$$\underline{\underline{T}} + \lambda \overset{\nabla}{\underline{\underline{T}}} = G \underline{\underline{1}} \tag{1.95}$$

où figure la dérivée convectée supérieure.

Dans cette version du modèle, $\underline{\underline{T}} = G \underline{\underline{1}}$ lorsque l'on est à l'équilibre (pas de déformations). On lui préfère un version où les contraintes $\underline{\underline{S}}$ sont nulles lorsque l'on est à l'équilibre, il suffit de considérer que : $\underline{\underline{S}} = \underline{\underline{T}} - G \underline{\underline{1}}$. on aura alors dans (1.95) :

$$\underline{\underline{S}} + G \underline{\underline{1}} + \lambda (\overset{\nabla}{\underline{\underline{S}}} + G \overset{\nabla}{\underline{\underline{1}}}) = G \underline{\underline{1}} \tag{1.96}$$

$$\overset{\nabla}{\underline{\underline{1}}} = \dot{\underline{\underline{1}}} - \underline{\underline{L}} - \underline{\underline{L}}^T \tag{1.97}$$

$$= -2 \underline{\underline{D}} \tag{1.98}$$

$$\underline{\underline{S}} + \lambda \overset{\nabla}{\underline{\underline{S}}} = 2G \lambda \underline{\underline{D}} \tag{1.99}$$

$$= 2\eta_0 \underline{\underline{D}} \tag{1.100}$$

Il s'agit cette fois du modèle différentiel de Maxwell convecté supérieur (UCM).

Réponse du modèle en cisaillement simple

$$v_1 = \dot{\gamma} x_2$$

$$v_2 = 0$$

$$v_3 = 0$$

$$\underline{\underline{L}} = \begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{1.101}$$

$$\overset{\nabla}{\underline{\underline{S}}} = \frac{\partial}{\partial t} \underline{\underline{S}} + \nabla \underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{v}} - \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{S}} - \underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{L}}^T \tag{1.102}$$

Le champs de vitesse est en régime stationnaire, on cherche une solution en régime stationnaire et donc $\frac{\partial}{\partial t} \underline{\underline{S}} = 0$.

De plus comme $\underline{\underline{L}}$ est homogène, on peut commencer par chercher $\underline{\underline{S}}$ homogène également et donc $\nabla \underline{\underline{S}} = 0$

$$\underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{S}} = \begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} \\ S_{13} & S_{23} & S_{33} \end{pmatrix} \quad (1.103)$$

$$= \begin{pmatrix} \dot{\gamma}S_{12} & \dot{\gamma}S_{22} & \dot{\gamma}S_{23} \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.104)$$

$$\underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{L}}^T = (\underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{S}})^T \quad (1.105)$$

En assemblant toutes les contributions on obtient alors :

$$\begin{aligned} \underline{\underline{S}} + \lambda \underline{\underline{S}}^{\nabla} &= 2\eta_0 \underline{\underline{d}} \\ \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} \\ S_{13} & S_{23} & S_{33} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -\lambda\dot{\gamma}S_{12} & -\lambda\dot{\gamma}S_{22} & -\lambda\dot{\gamma}S_{23} \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ &+ \begin{pmatrix} -\lambda\dot{\gamma}S_{12} & 0 & 0 \\ -\lambda\dot{\gamma}S_{22} & 0 & 0 \\ -\lambda\dot{\gamma}S_{23} & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \eta_0\dot{\gamma} & 0 \\ \eta_0\dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} S_{11} - 2\lambda\dot{\gamma}S_{12} & S_{12} - \lambda\dot{\gamma}S_{22} & S_{13} - \lambda\dot{\gamma}S_{23} \\ S_{12} - \lambda\dot{\gamma}S_{22} & S_{22} & S_{23} \\ S_{13} - \lambda\dot{\gamma}S_{23} & S_{23} & S_{33} \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 0 & \eta_0\dot{\gamma} & 0 \\ \eta_0\dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Ce qui nous donne alors le système d'équations :

$$\begin{aligned} S_{11} - 2\lambda\dot{\gamma}S_{12} &= 0 \\ S_{12} - \lambda\dot{\gamma}S_{22} &= \eta_0\dot{\gamma} \\ S_{13} - \lambda\dot{\gamma}S_{23} &= 0 \\ S_{22} &= 0 \\ S_{23} &= 0 \\ S_{33} &= 0 \end{aligned} \quad (1.106)$$

et finalement les composantes des contraintes :

$$\begin{aligned} S_{11} &= 2\eta_0\lambda\dot{\gamma}^2 \\ S_{12} &= \eta_0\dot{\gamma} \\ S_{13} &= 0 \\ S_{22} &= 0 \\ S_{23} &= 0 \\ S_{33} &= 0 \end{aligned} \quad (1.107)$$

Le comportement rhéologique en cisaillement simple comprend :

— la viscosité en cisaillement :

$$\begin{aligned} \eta_S &= \frac{S_{12}}{\dot{\gamma}} \\ &= \eta_0 \end{aligned} \quad (1.108)$$

On constate que la viscosité en cisaillement reste constante et que ce modèle de Maxwell ne prédit pas de rhéofluidification (**shear-thinning**).

remarque : Pour calculer η_S , on utilise S_{12} puisque le plan de cisaillement est dans les directions x_1 et x_2 . Si la direction du cisaillement change, vous n'oublierez pas de changer de contraintes².

- La première différence des contraintes normales :

$$N_1 = S_{11} - S_{22} \quad (1.109)$$

$$= 2\eta_0\lambda\dot{\gamma}^2 \quad (1.110)$$

Le modèle de Maxwell prédit bien une première différence des contraintes normales, positive, ce qui est conforme et spécifique aux fluides viscoélastiques.

remarque : Pour calculer N_1 , on fait la différence de la contrainte normale qui est dans les sens de l'écoulement (x_1 ici) avec celle qui est dans le sens de la variation de la vitesse (x_2 ici)

- La deuxième différence des contraintes normales :

$$N_2 = S_{22} - S_{33} \quad (1.111)$$

$$= 0 \quad (1.112)$$

Le modèle de Maxwell ne prédit pas de deuxième différence des contraintes normales. Expérimentalement, pour les polymères à l'état fondu, on observe plutôt $N_2 \sim -\frac{N_1}{10}$.

Réponse en élongation uniaxiale

$$\underline{\underline{L}} = \underline{\underline{L}}^T = \begin{pmatrix} \dot{\epsilon} & 0 & 0 \\ 0 & -\dot{\epsilon}/2 & 0 \\ 0 & 0 & -\dot{\epsilon}/2 \end{pmatrix}$$

$$\underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{S}} = \underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{L}}^T = \begin{pmatrix} \dot{\epsilon}S_{11} & 0 & 0 \\ 0 & -\dot{\epsilon}/2S_{22} & 0 \\ 0 & 0 & -\dot{\epsilon}/2S_{33} \end{pmatrix}$$

$$S_{11} - 2\lambda\dot{\epsilon}S_{11} = 2\eta_0\dot{\epsilon} \quad (1.113)$$

$$S_{22} + \lambda\dot{\epsilon}S_{22} = -\eta_0\dot{\epsilon} \quad (1.114)$$

$$S_{33} + \lambda\dot{\epsilon}S_{33} = -\eta_0\dot{\epsilon} \quad (1.115)$$

$$S_{11} = \frac{2\eta_0\dot{\epsilon}}{1 - 2\lambda\dot{\epsilon}} \quad (1.116)$$

$$S_{22} = -\frac{\eta_0\dot{\epsilon}}{1 + \lambda\dot{\epsilon}} \quad (1.117)$$

$$S_{33} = -\frac{\eta_0\dot{\epsilon}}{1 + \lambda\dot{\epsilon}} \quad (1.118)$$

Le comportement rhéologique en élongation uniaxiale comprend :

2. "Quand ça change, ça change ; faut pas se laisser surprendre" d'après les tontons flingueurs

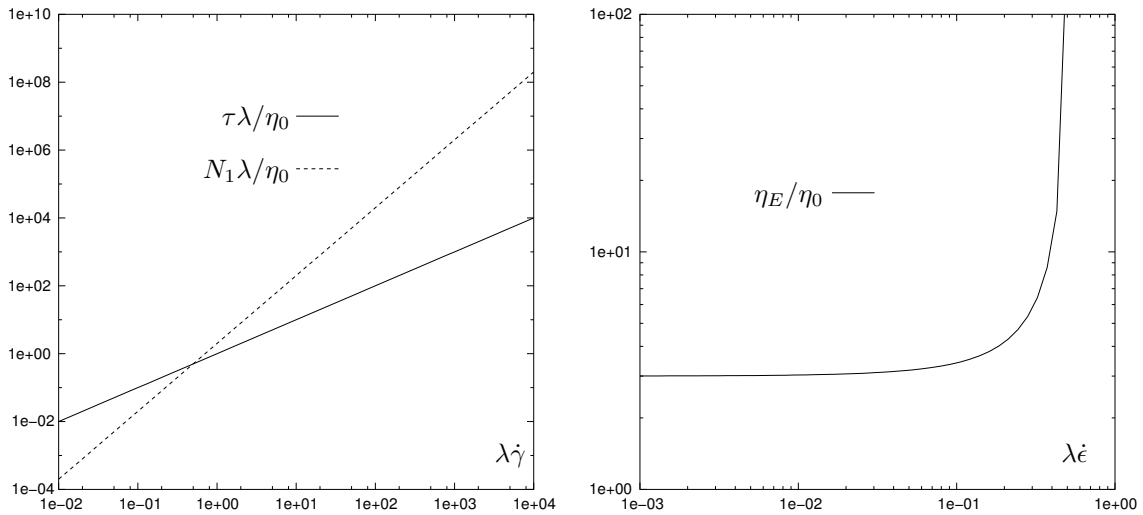
— La viscosité élongationnelle :

$$\eta_E = \frac{S_{11} - S_{22}}{\dot{\epsilon}} \quad (1.119)$$

$$= \frac{2\eta_0}{1 - 2\lambda\dot{\epsilon}} + \frac{\eta_0}{1 + \lambda\dot{\epsilon}} \quad (1.120)$$

$$= \frac{3\eta_0}{(1 + \lambda\dot{\epsilon})(1 - 2\lambda\dot{\epsilon})} \quad (1.121)$$

Lorsque le taux d'élongation tend vers 0, la viscosité élongationnelle atteint une limite $\eta_E = 3\eta_0$, il s'agit du rapport de Trouton, observé expérimentalement universellement. Par contre, la viscosité élongationnelle croît infiniment quand on atteint la valeur $\dot{\epsilon} = 1/(2\lambda)$ alors qu'en réalité il peut y avoir effectivement une croissance de la viscosité élongationnelle pour les polymères branchés, mais elle n'est bien évidemment pas infinie.



Réponse en cisaillement simple du modèle de Maxwell convecté inférieur

Même problème qu'au §1.7.2 mais cette fois avec la variante bâtie sur la dérivée convectée inférieure du modèle de Maxwell (**LCM : Lower Convected Maxwell**)

$$\underline{\underline{S}} + \lambda \underline{\underline{\overset{\Delta}{S}}} = 2\eta_0 \underline{\underline{D}} \quad (1.122)$$

$$\underline{\underline{\overset{\Delta}{S}}} = \frac{\partial}{\partial t} \underline{\underline{S}} + \nabla \underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{v}} + \underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{L}} + \underline{\underline{L}}^T \cdot \underline{\underline{S}} \quad (1.123)$$

Soumis à votre réflexion ... maintenant !

1.7.3 Modèle de Maxwell corotationnel

Définition

Le modèle de Maxwell corotationnel est similaire au précédent mais utilise la dérivée corotationnelle de Jauman (1.72) au lieu de la dérivée convectée :

$$\underline{\underline{S}} + \lambda \underline{\underline{\overset{\circ}{S}}} = 2\eta_0 \underline{\underline{D}} \quad (1.124)$$

Réponse du modèle en cisaillement simple

On reprend le cisaillement simple défini en §1.7.2. Le tenseur des taux de rotation (**vorticity**) est défini ainsi :

$$\underline{\underline{W}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ -\dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.125)$$

Comme précédemment on recherche une solution stationnaire et homogène à cet écoulement imposé stationnaire et homogène : La dérivée de Jauman se réduit à :

$$\overset{\circ}{\underline{\underline{S}}} = -\underline{\underline{W}} \cdot \underline{\underline{S}} - \underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{W}}^T \quad (1.126)$$

On calcule alors :

$$\underline{\underline{W}} \cdot \underline{\underline{S}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ -\dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} \\ S_{13} & S_{23} & S_{33} \end{pmatrix} \quad (1.127)$$

$$= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \dot{\gamma}S_{12} & \dot{\gamma}S_{22} & \dot{\gamma}S_{23} \\ -\dot{\gamma}S_{11} & -\dot{\gamma}S_{12} & -\dot{\gamma}S_{13} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.128)$$

$$\underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{W}}^T = (\underline{\underline{W}} \cdot \underline{\underline{S}})^T \quad (1.129)$$

En assemblant toutes les composantes on obtient :

$$\begin{aligned} \underline{\underline{S}} + \lambda \overset{\circ}{\underline{\underline{S}}} &= 2\eta_0 \underline{\underline{D}} \\ \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} \\ S_{13} & S_{23} & S_{33} \end{pmatrix} - \frac{\lambda}{2} \begin{pmatrix} \dot{\gamma}S_{12} & \dot{\gamma}S_{22} & \dot{\gamma}S_{23} \\ -\dot{\gamma}S_{11} & -\dot{\gamma}S_{12} & -\dot{\gamma}S_{13} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ - \frac{\lambda}{2} \begin{pmatrix} \dot{\gamma}S_{12} & -\dot{\gamma}S_{11} & 0 \\ \dot{\gamma}S_{22} & -\dot{\gamma}S_{12} & 0 \\ \dot{\gamma}S_{23} & -\dot{\gamma}S_{13} & 0 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 0 & \eta_0 \dot{\gamma} & 0 \\ \eta_0 \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Ce qui donne les équations suivantes :

$$S_{11} - \lambda \dot{\gamma} S_{12} = 0 \quad (1.130)$$

$$S_{12} - \frac{\lambda \dot{\gamma}}{2} S_{22} + \frac{\lambda \dot{\gamma}}{2} S_{11} = \eta_0 \dot{\gamma}$$

$$S_{13} - \frac{\lambda \dot{\gamma}}{2} S_{23} = 0$$

$$S_{22} + \lambda \dot{\gamma} S_{12} = 0$$

$$S_{23} + \frac{\lambda \dot{\gamma}}{2} S_{13} = 0$$

$$S_{33} = 0 \quad (1.131)$$

on voit rapidement que :

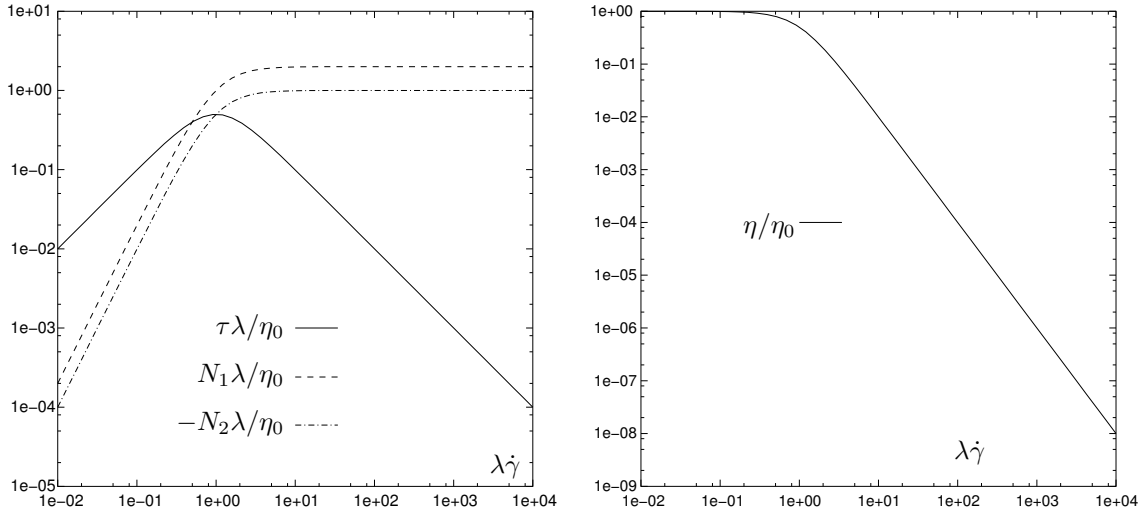
$$\begin{aligned}
 S_{12} &= \frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^2} \\
 S_{11} &= \frac{\eta_0 \lambda \dot{\gamma}^2}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^2} \\
 S_{22} &= -\frac{\eta_0 \lambda \dot{\gamma}^2}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^2} \\
 S_{13} &= S_{23} = S_{33} = 0
 \end{aligned} \tag{1.132}$$

La viscosité en cisaillement est alors :

$$\eta_S = \frac{S_{12}}{\dot{\gamma}} = \frac{\eta_0}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^2}$$

Les première et seconde différences des contraintes normales sont alors :

$$\begin{aligned}
 N_1 &= S_{11} - S_{22} = \frac{2\eta_0 \lambda \dot{\gamma}^2}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^2} \\
 N_2 &= S_{22} - S_{33} = -\frac{\eta_0 \lambda \dot{\gamma}^2}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^2}
 \end{aligned}$$



Réponse du modèle en élongation uniaxiale

Le tenseur gradient de vitesse $\underline{\underline{L}}$ est de la forme :

$$\underline{\underline{L}} = \underline{\underline{L}}^T = \begin{pmatrix} \dot{\epsilon} & 0 & 0 \\ 0 & -\dot{\epsilon}/2 & 0 \\ 0 & 0 & -\dot{\epsilon}/2 \end{pmatrix} \tag{1.133}$$

Dans ce cas, $\underline{\underline{W}} = 0$ et on a simplement :

$$\begin{aligned}
 S_{11} &= 2\eta_0 \dot{\epsilon} \\
 S_{22} &= -\eta_0 \dot{\epsilon} \\
 S_{33} &= -\eta_0 \dot{\epsilon} \\
 S_{ij} &= 0 \quad i \neq j
 \end{aligned} \tag{1.134}$$

La viscosité élongationnelle est alors simplement :

$$\begin{aligned}\eta_E &= \frac{S_{11} - S_{22}}{\dot{\epsilon}} \\ &= 3\eta_0\end{aligned}\quad (1.135)$$

La viscosité élongationnelle reste constante et égale au rapport de Trouton.

1.7.4 Modèle de Jeffreys corotationnel

Le modèle de Jeffreys corotationnel comprend deux modèles : Maxwell corotationnel et Newtonien :

$$\begin{aligned}\underline{\underline{S}} &= \underline{\underline{S}}_p + \underline{\underline{S}}_s \\ \underline{\underline{S}}_p + \lambda \overset{\circ}{\underline{\underline{S}}}_p &= 2\eta_p \underline{\underline{D}} \\ \underline{\underline{S}}_s &= 2\eta_s \underline{\underline{D}}\end{aligned}\quad (1.136)$$

La partie Newtonienne fait référence à un solvant ($_s$) dans lequel serait plongé des chaînes polymères : la partie Maxwell ($_p$)

On défini alors :

$$\eta_0 = \eta_p + \eta_s \quad (1.137)$$

$$r = \frac{\eta_s}{\eta_0} \quad (1.138)$$

$$\eta_s = r\eta_0 \quad (1.139)$$

$$\eta_p = (1 - r)\eta_0 \quad (1.140)$$

Autre écriture du modèle de Jeffreys

Si l'on souhaite exprimer le modèle de Jeffreys sous la forme d'une seule équation différentielle il suffit de poser :

$$\begin{aligned}\underline{\underline{S}}_p &= \underline{\underline{S}} - \underline{\underline{S}}_s \\ &= \underline{\underline{S}} - 2\eta_s \underline{\underline{D}} \\ (\underline{\underline{S}} - 2\eta_s \underline{\underline{D}}) + \lambda (\overset{\circ}{\underline{\underline{S}}} - 2\eta_s \overset{\circ}{\underline{\underline{D}}}) &= 2\eta_p \underline{\underline{D}} \\ \underline{\underline{S}} + \lambda \overset{\circ}{\underline{\underline{S}}} &= 2\eta_0 \underline{\underline{D}} + 2\eta_s \lambda \overset{\circ}{\underline{\underline{D}}} \\ \underline{\underline{S}} + \lambda \overset{\circ}{\underline{\underline{S}}} &= 2\eta_0 \left(\underline{\underline{D}} + r\lambda \overset{\circ}{\underline{\underline{D}}} \right)\end{aligned}\quad (1.141)$$

Prédiction du modèle en cisaillement simple

En s'appuyant sur les calculs précédents on recherche la fraction r de viscosité du solvant qui assurera que la contrainte de cisaillement reste croissante avec le taux de cisaillement.

$$\begin{aligned}
S_{12} &= \frac{\eta_p \dot{\gamma}}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^2} + \eta_s \dot{\gamma} \\
&= \frac{\eta_0(1-r)\dot{\gamma}}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^2} + \eta_0 r \dot{\gamma}
\end{aligned}$$

On définit de nouvelles variables et une contrainte de cisaillement adimensionnelle τ :

$$\begin{aligned}
x &= \lambda \dot{\gamma} \\
\tau &= \frac{S_{12} \lambda}{\eta_0} \\
\tau(x) &= \left(\frac{1-r}{1+x^2} + r \right) x \\
\frac{d\tau}{dx} &= \frac{1 + (3r-1)x^2 + rx^4}{(1+x^2)^2}
\end{aligned} \tag{1.142}$$

Pour vérifier que la contrainte de cisaillement reste croissante on doit rechercher les points où s'annulent la dérivée de $\tau(x)$, c'est à dire rechercher les racines du polynôme suivant en x :

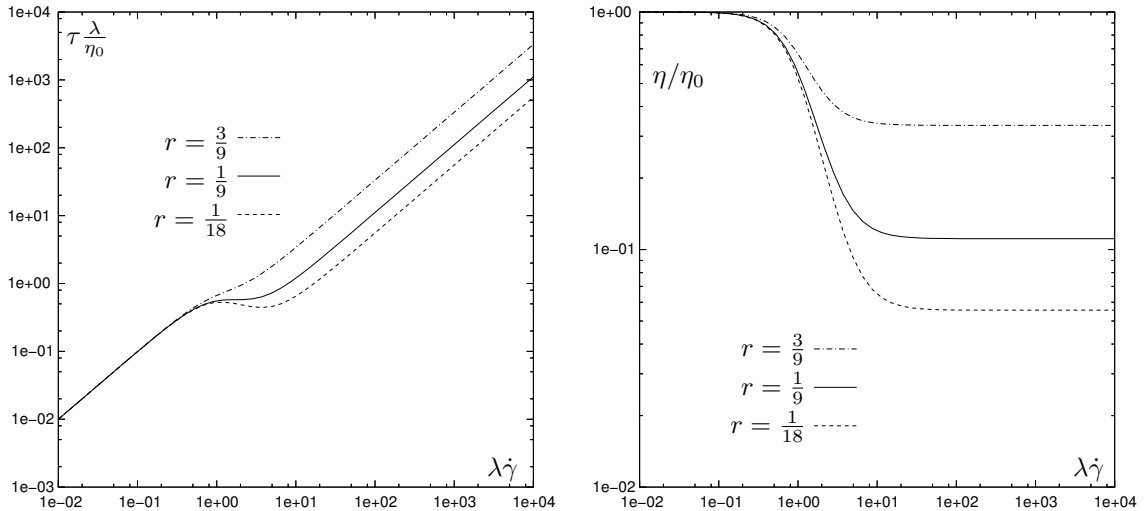
$$1 + (3r-1)x^2 + rx^4 = 0 \tag{1.143}$$

Le discriminant $P(r)$ de cette équation vaut : $P(r) = 9r^2 - 10r + 1$ et c'est Le signe de ce discriminant dépend lui aussi de ces racines :

$$\begin{aligned}
r &= 1 \\
r &= \frac{1}{9}
\end{aligned}$$

On peut alors discuter suivant les valeurs de r :

- Si $\frac{1}{9} < r < 1$ alors $P(r)$ est du signe opposé à 9, donc $P(r)$ est négatif.
- donc le discriminant est négatif et il n'y pas de racine x réelle à $\frac{d\tau}{dx}$
- donc $\frac{d\tau}{dx}$ ne s'annule pas
- donc $\frac{d\tau}{dx}$ ne peut pas changer de signe
- donc $\frac{d\tau}{dx}$ est du signe de $\frac{d\tau}{dx}(0) = 1$, c'est à dire positif
- donc $\tau(x)$ est toujours croissante



1.7.5 Modèle d'Oldroyd à 8 constantes

Ce modèle représente la loi de comportement objective la plus générale possible, avec des termes au plus linéaire en contrainte $\underline{\underline{S}}$ et quadratique en taux de déformation $\underline{\underline{d}}$.

$$\underline{\underline{S}} + \lambda_1 \overset{\nabla}{\underline{\underline{S}}} + \lambda_3 (\underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{d}} + \underline{\underline{d}} \cdot \underline{\underline{S}}) + \lambda_5 (\text{tr} \underline{\underline{S}}) \underline{\underline{d}} + \lambda_6 (\underline{\underline{S}} : \underline{\underline{d}}) \underline{\underline{1}} = 2\eta_0 (\underline{\underline{d}} + \lambda_4 \underline{\underline{d}} \cdot \underline{\underline{d}} + \lambda_2 \overset{\nabla}{\underline{\underline{d}}}) + \lambda_7 (\underline{\underline{d}} : \underline{\underline{d}}) \underline{\underline{1}} \quad (1.144)$$

où η_0 est une viscosité et les 7 autres constantes λ_i correspondent à des temps

Dans ce modèle il est inutile d'introduire des termes en $\underline{\underline{d}}^3$ car tous les tenseurs d'ordre 2 sont liés par le théorème de Cayley Hamilton 1.27.

1.8 Modèles Viscoélastiques intégraux

1.8.1 Modèle K-BKZ

Le modèle K-BKZ a été proposé quasi simultanément par d'un côté Kaye en 1962 [5] et de l'autre par Bernstein, Kearsley et Zappas [6].

1.8.2 Construction

Une façon simple de construire ce modèle viscoélastique est de considérer une déformation d'élongation uniaxiale d'un cube dont les côtés sont de longueur unité.

$$\begin{aligned}\underline{\underline{L}} &= \begin{pmatrix} \frac{dv_1}{dx_1} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{dv_2}{dx_2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{dv_2}{dx_2} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \dot{\epsilon} & 0 & 0 \\ 0 & -\dot{\epsilon}/2 & 0 \\ 0 & 0 & -\dot{\epsilon}/2 \end{pmatrix}\end{aligned}$$

En intégrant les vitesses de déformation on obtient le tenseur gradient des déformations $\underline{\underline{F}}$

$$\begin{aligned}\underline{\underline{F}}^{-1}(t') &= \left(\frac{\partial \underline{x}}{\partial \underline{X}} \right) \\ &= \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \\ \epsilon &= \dot{\epsilon}(t - t') \\ \lambda_1 &= \exp(\epsilon) \\ \lambda_2 &= \exp(-\epsilon/2) \\ \lambda_3 &= \exp(-\epsilon/2) \\ \epsilon_1 &= \epsilon \\ \epsilon_2 &= -\frac{\epsilon}{2} \\ \epsilon_3 &= \epsilon_2 \\ \epsilon_i &= \log(\lambda_i)\end{aligned}\tag{1.145}$$

ϵ_i représente la déformation de Hencky et les λ_i les étirements (**stretch**) représenté dans la Fig. 1.4. Pour un matériau incompressible on a bien évidemment : $\lambda_1\lambda_2\lambda_3 = 1$

Ensuite le tenseur des déformations de Finger $\underline{\underline{C}}^{-1}$:

$$\begin{aligned}\underline{\underline{C}}_t^{-1}(t') &= \underline{\underline{F}}^{-1}(t') \cdot \underline{\underline{F}}^{-1T}(t') \\ &= \begin{pmatrix} \lambda_1^2 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2^2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3^2 \end{pmatrix}\end{aligned}\tag{1.146}$$

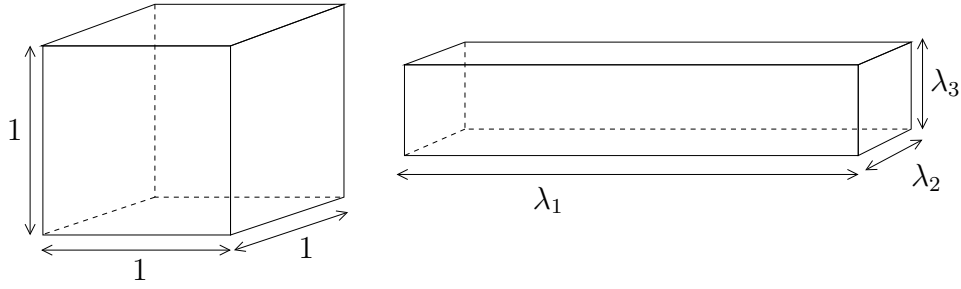


FIGURE 1.4 – Étirement d'une barre unité

Considérons maintenant le travail dW pour étirer de $d\lambda_1$ le barreau dans la direction 1 :

$$\begin{aligned} dW &= f_1 d\lambda_1 \\ f_1 &= \frac{\partial W}{\partial \lambda_1} \end{aligned}$$

où f_1 est la force de traction nécessaire. Dans ce cas, la contrainte de traction dans le matériau est :

$$\begin{aligned} S_{11} &= \frac{f_1}{\text{Surface}} \\ &= \frac{f_1}{\lambda_2 \lambda_3} \\ &= f_1 \lambda_1 \\ &= \frac{\partial W}{\partial \lambda_1} \lambda_1 \\ &= \frac{\partial W}{\partial [\log(\lambda_1)]} \\ &= \frac{\partial W}{\partial \epsilon_1} \end{aligned} \tag{1.147}$$

On généralise hardiment le résultat précédent (1.147) aux autres directions de l'espace

$$\underline{\underline{S}} = \frac{\partial W}{\partial \underline{\underline{\epsilon}}} \tag{1.148}$$

$$\underline{\underline{\epsilon}} = \begin{pmatrix} \log \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \log \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \log \lambda_3 \end{pmatrix} \tag{1.149}$$

où W représente l'énergie élastique par unité de volume et $\underline{\underline{\epsilon}}$ est le tenseur des déformations de Hencky Bien que le tenseur de Hencky soit parfaitement valide on préfère exprimer les contraintes en fonction des tenseurs $\underline{\underline{C}}$ et $\underline{\underline{C}}^{-1}$. et de leurs invariants :

$$\begin{aligned} I_1 &= \text{tr} \underline{\underline{C}}^{-1} \\ &= \exp(2\epsilon_1) + \exp(2\epsilon_2) + \exp(2\epsilon_3) \\ I_2 &= \text{tr} \underline{\underline{C}} \\ &= \exp(-2\epsilon_1) + \exp(-2\epsilon_2) + \exp(-2\epsilon_3) \\ I_3 &= \det \underline{\underline{C}}^{-1} \\ &= 1 \end{aligned} \tag{1.150}$$

On a dans le cas d'un matériau incompressible : $W(I_1, I_2)$.

On peut alors introduire ces relations dans (1.148)

$$\frac{\partial W}{\partial \epsilon_i} = \frac{\partial W}{\partial I_1} \frac{\partial I_1}{\partial \epsilon_i} + \frac{\partial W}{\partial I_2} \frac{\partial I_2}{\partial \epsilon_i} \quad (1.151)$$

Dans le cas de l'élongation uniaxiale

$$\begin{aligned} \frac{\partial I_1}{\partial \epsilon_i} &= 2 \exp(2\epsilon_i) \\ &= 2C_{ii}^{-1} \\ \frac{\partial I_2}{\partial \epsilon_i} &= -2 \exp(-2\epsilon_i) \\ &= -2C_{ii} \end{aligned}$$

On alors finalement en généralisant :

$$\frac{\partial W}{\partial \underline{\underline{\epsilon}}} = 2 \frac{\partial W}{\partial I_1} \underline{\underline{C}}^{-1} - 2 \frac{\partial W}{\partial I_2} \underline{\underline{C}} \quad (1.152)$$

Dans le modèle K-BKZ l'énergie élastique W est autorisée à relaxer et est prise sous la forme d'une intégrale en temps d'un potentiel $U(I_1, I_2)$

$$W = \int_{-\infty}^t U(I_1, I_2, t - t') dt' \quad (1.153)$$

Dans ce cas les contraintes définies par le modèle K-BKZ sont données par

$$\underline{\underline{S}} = \int_{-\infty}^t \left(2 \frac{\partial U}{\partial I_1} \underline{\underline{C}}^{-1}(t') - 2 \frac{\partial U}{\partial I_2} \underline{\underline{C}}(t') \right) dt' \quad (1.154)$$

1.8.3 Réponse en cisaillement

$$\begin{aligned} v_1 &= 0 \\ v_2 &= \dot{\gamma} x_1 \\ v_3 &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} v_1 &= \frac{dx_1}{dt} \\ v_2 &= \frac{dx_2}{dt} \\ v_3 &= \frac{dx_3}{dt} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} x_1 &= X_1 \\ x_2 &= X_2 + \dot{\gamma}(t - t')X_1 \\ x_3 &= X_3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
X_1 &= x_1 \\
X_2 &= x_2 + \dot{\gamma}(t' - t)x_1 \\
&= x_2 - \dot{\gamma}(t - t')x_1 \\
X_3 &= x_3
\end{aligned}$$

On notera $\gamma = \gamma(t', t) = \dot{\gamma}(t - t')$ et on a alors

$$\underline{\underline{F}}_t(t') = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -\gamma & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{1.155}$$

$$\underline{\underline{F}}_t^{-1}(t') = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ \gamma & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{1.156}$$

$$\begin{aligned}
\underline{\underline{C}}_t(t') &= \underline{\underline{F}}_t^T(t') \cdot \underline{\underline{F}}_t(t') \\
&= \begin{pmatrix} 1 + \gamma^2 & -\gamma & 0 \\ -\gamma & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{1.157}$$

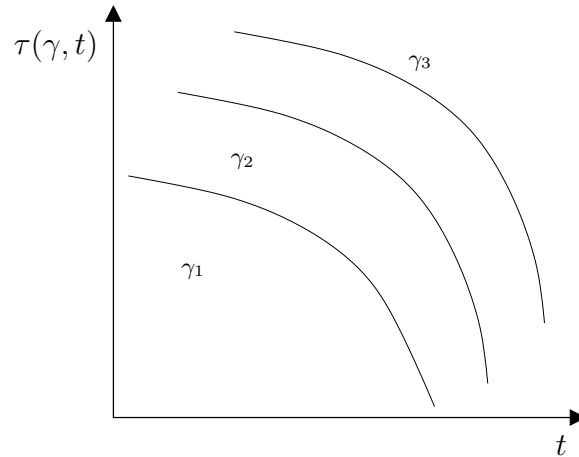
$$\begin{aligned}
\underline{\underline{C}}_t^{-1}(t') &= \underline{\underline{F}}_t^{-1}(t') \cdot \underline{\underline{F}}_t^{-1T}(t') \\
&= \begin{pmatrix} 1 & \gamma & 0 \\ \gamma & 1 + \gamma^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\
I_1 &= 3 + \gamma^2 \\
I_2 &= I_1
\end{aligned}$$

La contrainte de cisaillement devient :

$$\begin{aligned}
\tau &= \int_{-\infty}^t 2 \left(\frac{\partial U}{\partial I_1} + \frac{\partial U}{\partial I_2} \right) \gamma dt' \\
&= \int_{-\infty}^t \phi(\gamma, t - t') \gamma dt'
\end{aligned}$$

Relaxation des contraintes en cisaillement On peut déterminer la fonction ϕ par un créneau de cisaillement (croissance des contraintes) où un arrêt soudain (relaxation des contraintes)

$$\begin{aligned}
\gamma(t, t') &= \gamma \text{ si } t' < 0 \\
&= 0 \text{ si } t' > 0
\end{aligned}$$



Lorsque l'on obtient un graphe du type suivant on peut faire l'hypothèse de **séparation entre temps et déformation** (time strain separable) :

$$\tau(\gamma, t) = G(t)h(\gamma)\gamma \quad (1.158)$$

$G(t)$ est un (spectre de) module de relaxation linéaire qui ne dépend que du temps et h est une fonction d'amortissement **damping function** qui ne dépend que de la déformation via l'invariant généralisé :

$$I = \beta I_1 + (1 - \beta)I_2 \quad (1.159)$$

Comme I_1 et I_2 sont égaux en cisaillement, le paramètre matériel β ne se détermine qu'en élongation.

Différentes lois de comportement sont alors proposées suivant le choix de la fonction d'amortissement h :

— fonction de Wagner

$$h(I) = a \exp(-n_1 \sqrt{I-3}) + (1-a) \exp(-n_2 \sqrt{I-3}) \quad (1.160)$$

— fonction PSM (Papanastasiou Scriven Macosko)

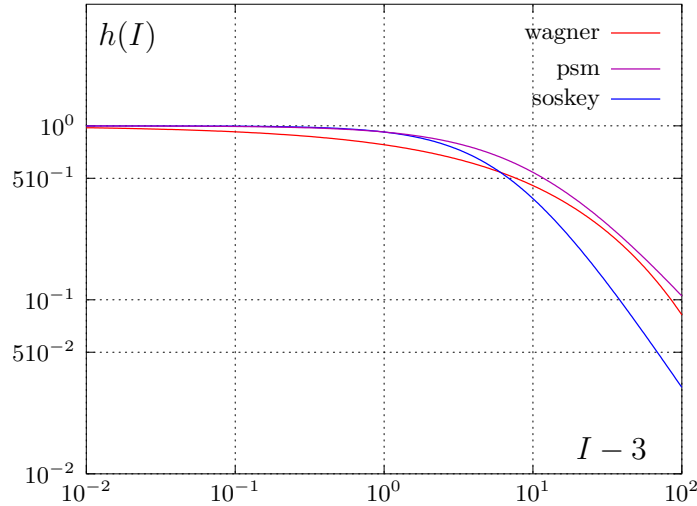
$$h(I) = \frac{1}{1 + \alpha(I-3)} \quad (1.161)$$

— fonction Soskey, Winter, Guillet

$$h(I) = \frac{1}{1 + \alpha(I-3)^{b/2}} \quad (1.162)$$

1.8.4 Cisaillement simple

On va considérer en détail la réponse du modèle dans le cas d'un cisaillement simple.
Exercice en TD



1.9 Modèle de Leonov

1.9.1 Polymères fondus

Le modèle de Leonov est basé sur le concept du tenseur de déformation recouvrable $\underline{\underline{C}}_e$, c'est à dire la déformation élastique que le fluide (le matériau) serait capable de récupérer (recouvrer) si l'on enlevait soudainement toute la charge qui lui est appliquée. C'est précisément ce qui se produit dans le cas du gonflement en sortie de filière, où l'extrudat soudainement libéré des contraintes liés à son écoulement forcé dans la filière, recouvre une forme très différente une fois à l'air libre.

Ce concept de déformation recouvrable est en fait la transposition au fluide viscoélastique de la décomposition des déformations en une partie élastique (réversible) et une partie plastique (irréversible) que l'on trouve en mécanique des solides.

On pose alors que :

$$\underline{\underline{\sigma}} = G\underline{\underline{C}}_e \quad (1.163)$$

où $\underline{\underline{C}}_e$ est ce tenseur des déformations recouvrables et la question est de savoir comment évolue $\underline{\underline{C}}_e$.

Si le matériau était purement élastique (hyperélastique pour être précis), $\underline{\underline{C}}_e$ correspondrait au tenseur de Finger et l'on aurait alors :

$$\begin{aligned} \underline{\underline{\overset{\nabla}{C}}}_e &= 0 \\ \underline{\underline{\overset{\circ}{C}}}_e - \underline{\underline{D}} \cdot \underline{\underline{C}}_e - \underline{\underline{C}}_e \cdot \underline{\underline{D}} &= 0 \end{aligned} \quad (1.164)$$

où $\underline{\underline{D}}$ correspondrait au tenseur des taux de déformations habituel. En fait, le tenseur des taux de déformations à utiliser n'est pas celui là mais prend en compte la part de la dissipation irréversible sous la forme d'un tenseur des taux de déformation effectif, diminué par l'irréversibilité comme dans le cas de la plasticité :

$$\underline{\underline{D}}_e = \underline{\underline{D}} - \underline{\underline{D}}_p \quad (1.165)$$

On reprend alors l'équation (1.164) :

$$\underline{\underline{\overset{\circ}{C}}}_e - \underline{\underline{D}}_e \cdot \underline{\underline{C}}_e - \underline{\underline{C}}_e \cdot \underline{\underline{D}}_e = 0$$

$$\begin{aligned} \overset{\circ}{\underline{\underline{C}}}_e - (\underline{\underline{D}} - \underline{\underline{D}}_p) \cdot \underline{\underline{C}}_e - \underline{\underline{C}}_e \cdot (\underline{\underline{D}} - \underline{\underline{D}}_p) &= 0 \\ \overset{\nabla}{\underline{\underline{C}}}_e + \underline{\underline{D}}_p \cdot \underline{\underline{C}}_e + \underline{\underline{C}}_e \cdot \underline{\underline{D}}_p &= 0 \end{aligned} \quad (1.166)$$

Il reste à définir plus précisément ce tenseur des taux de déformation $\underline{\underline{D}}_p$, qui découle d'un potentiel de la même forme qu'un potentiel élastique Ψ :

$$\underline{\underline{D}}_p = 2 \frac{\partial \Psi}{\partial I_1} \underline{\underline{C}}_e - 2 \frac{\partial \Psi}{\partial I_2} \underline{\underline{C}}_e^{-1} + \text{isotrop} \quad (1.167)$$

Comme il s'agit d'un fluide incompressible, on doit avoir $\text{tr} \underline{\underline{D}}_p = 0$ d'où :

$$\underline{\underline{D}}_p = 2 \frac{\partial \Psi}{\partial I_1} \left(\underline{\underline{C}}_e - \frac{I_1}{3} \underline{\underline{1}} \right) - 2 \frac{\partial \Psi}{\partial I_2} \left(\underline{\underline{C}}_e^{-1} - \frac{I_2}{3} \underline{\underline{1}} \right) \quad (1.168)$$

Reste à choisir la forme du potentiel irréversible ψ (ou potentiel hors équilibre), la plus simple étant celle d'un potentiel élastique "symétrisé" W_s :

$$\begin{aligned} W(I) &= \frac{G}{2} (I - 3) & (1.169) \\ W_s &= \frac{b}{2} (W(I_1, I_2) + W(I_2, I_1)) \\ W_s &= \frac{bG}{4} (I_1 + I_2 - 6) \\ \Psi &= \frac{W_s}{2G\lambda} \\ &= \frac{b}{8\lambda} (I_1 + I_2 - 6) \\ \underline{\underline{D}}_p &= 2 \frac{\partial}{\partial I_1} \left(b \frac{I_1 + I_2 - 6}{8\lambda} \right) \left(\underline{\underline{C}}_e - \frac{I_1}{3} \underline{\underline{1}} \right) \\ &\quad - 2 \frac{\partial}{\partial I_2} \left(b \frac{I_1 + I_2 - 6}{8\lambda} \right) \left(\underline{\underline{C}}_e^{-1} - \frac{I_2}{3} \underline{\underline{1}} \right) \\ \underline{\underline{D}}_p &= \frac{b}{4\lambda} \left(\underline{\underline{C}}_e - \underline{\underline{C}}_e^{-1} - \frac{1}{3} (I_1 - I_2) \underline{\underline{1}} \right) \end{aligned}$$

En reportant la définition de $\underline{\underline{D}}_p$ (1.170) dans (1.166) on obtient l'équation différentielle donnant l'évolution de $\underline{\underline{C}}_e$:

$$\overset{\nabla}{\underline{\underline{C}}}_e + \frac{b}{2\lambda} \left(\underline{\underline{C}}_e^2 - \underline{\underline{1}} - \frac{1}{3} (I_1 - I_2) \underline{\underline{C}}_e \right) \quad (1.170)$$

et toutes les contraintes par la relation(1.163).

Le paramètre b est pris constant égal à 1 dans le cas d'un polymère fondu, non chargé. On valide l'hypothèse d'un potentiel élastique Néo Hookéen.

1.9.2 Réponse du modèle en cisaillement simple

La réponse du modèle en cisaillement simple est la même que celle du modèle de Giesekus avec un paramètre $\alpha = \frac{1}{2}$

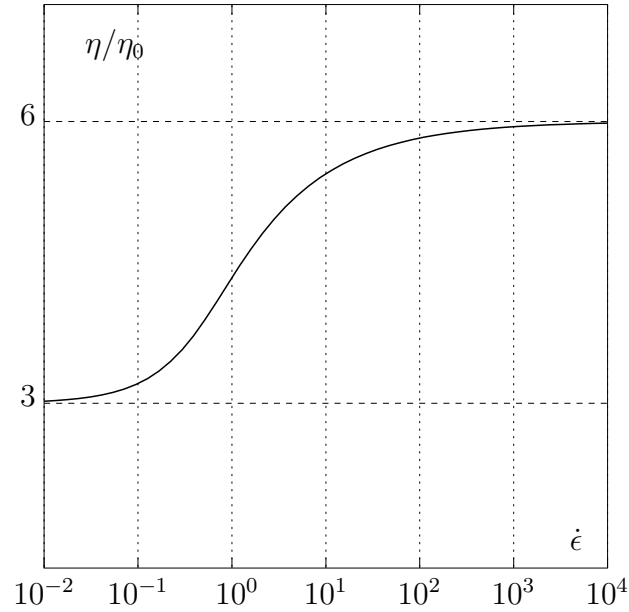


FIGURE 1.5 – Evolution de la viscosité élongationnelle en élongation uniaxiale pour le modèle de Leonov

1.9.3 Réponse du modèle en élongation uniaxiale

1.9.4 Extension aux polymères chargés

Le modèle de Léonov initialement développé pour les polymères à l'état fondu, non-chargés a pu être étendu aux polymères chargés (talc, noir de carbone etc) La contrainte totale est alors la somme de deux modes : la matrice viscoélastique indice "m" et l'interaction des particules formant des agrégats. Ces agrégats se brise et se reforme constamment Le mode particule (indice "p") est alors décrit spécifiquement par la fonction b_p qui cette fois est une fonction scalaire du temps de restauration :

$$b_p = \xi(\text{temps}) + \alpha \quad (1.171)$$

où ξ est le nombre moyen de particules d'un agrégat soumis des forces, α est une constante.

Le temps de relaxation effectif du mode particule est alors :

$$\lambda_p^{\text{eff}} = \lambda \quad (1.172)$$

en donnant un sens au paramètre b

On définit ici quelques notations et résultats généraux rappelés sans démonstration qui serviront tout au long du cours.

1.9.5 Notations

- les entiers placés en **exposants** désignent des quantités provenant d'une discrétisation (valeurs nodales, éléments, etc.) Dans le cas d'une sommation de ces quantités, on conservera explicitement le signe \sum .
- les entiers placés en **indices** désignent les composantes d'une quantité tensorielle (matrice, vecteur). On leur appliquera la convention d'Einstein sur les indices répétés/sommés
- les vecteurs sont notés soit \underline{v} soit \mathbf{v} . v_i désigne une composante quelconque de \underline{v} .
- les vecteurs d'une base orthonormée sont notés \underline{i} \underline{j} \underline{k} ou \underline{e}_1 \underline{e}_2 \underline{e}_3
- les matrices ou tenseurs sont notés \underline{a} ou \mathbf{A} . a_{ij} désigne une composante quelconque de \underline{a}
- la matrice unitaire est notée $\underline{1}$ et ses composantes δ_{ij} (symbole de Kronecker)
- le produit scalaire (ou produit contracté une fois) est noté " \cdot ".

$$\begin{aligned}\underline{a} \cdot \underline{v} &= f \\ f_i &= a_{ij} v_j\end{aligned}$$

- le produit contracté deux fois est noté ":".

$$\begin{aligned}\underline{a} : \underline{b} &= f \\ \text{trace}(\underline{a} \cdot \underline{b}) &= f \\ f &= a_{ij} b_{ji}\end{aligned}$$

- le symbole \otimes (ou pas de symbole du tout) désigne le produit tensoriel entre deux vecteurs, tenseurs et définit un nouveau tenseur dont l'ordre est la somme des ordres des tenseurs utilisés.

$$\underline{a} = \underline{u} \otimes \underline{v} \tag{1.173}$$

$$a_{ij} = u_i v_j \tag{1.174}$$

- le symbole $\underline{\nabla}$ désigne l'opérateur gradient :

$$\begin{aligned}\underline{\nabla} f &= \frac{\partial f}{\partial x_i} \underline{e}_i \\ &= f_{,i} \underline{e}_i \\ &= \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} \\ \frac{\partial f}{\partial y} \\ \frac{\partial f}{\partial z} \end{pmatrix}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\underline{\nabla} \underline{v} &= \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \underline{e}_i \underline{e}_j \\ &= v_{i,j} \underline{e}_i \underline{e}_j \\ &= \begin{pmatrix} \frac{\partial v_x}{\partial x} & \frac{\partial v_x}{\partial y} & \frac{\partial v_x}{\partial z} \\ \frac{\partial v_y}{\partial x} & \frac{\partial v_y}{\partial y} & \frac{\partial v_y}{\partial z} \\ \frac{\partial v_z}{\partial x} & \frac{\partial v_z}{\partial y} & \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{pmatrix}\end{aligned} \tag{1.175}$$

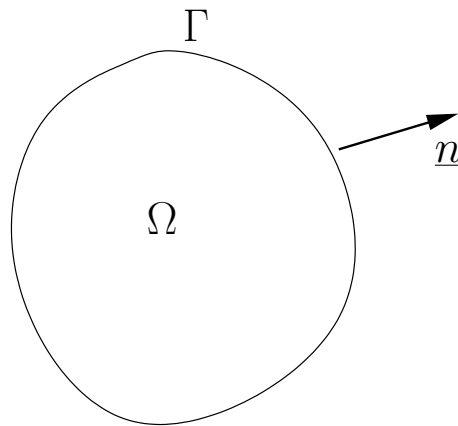


FIGURE 1.6 – Domaine d'intégration

— le symbole $\underline{\nabla} \cdot$ désigne l'opérateur divergence :

$$\begin{aligned} \underline{\nabla} \cdot \underline{v} &= \frac{\partial v_i}{\partial x_i} \\ &= \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{aligned} \quad (1.176)$$

— le symbole $\underline{\nabla}$ désigne la dérivée objective convectée supérieure :

$$\underline{\underline{\underline{\nabla T}}} = \frac{\partial \underline{\underline{T}}}{\partial t} + \underline{\underline{\underline{\nabla T}}} \cdot \underline{v} - \underline{\underline{T}} \cdot \underline{\underline{\nabla v}}^t - \underline{\underline{\nabla v}} \cdot \underline{\underline{T}} \quad (1.177)$$

Un tableau récapitulatif des notations tensorielles, en composantes et matricielles :

Tensoriel	Composantes	Matriciel
$\alpha = \underline{a} \cdot \underline{b}$	$\alpha = a_i b_i$	$\alpha = a^T b$
$\underline{\underline{A}} = \underline{a} \otimes \underline{b}$	$A_{ij} = a_i b_j$	$A = ab^T$
$\underline{b} = \underline{a} \cdot \underline{\underline{A}}$	$b_j = a_i A_{ij}$	$b^T = a^T A$
$\alpha = \underline{a} \cdot \underline{\underline{A}} \cdot \underline{b}$	$\alpha = a_i A_{ij} b_j$	$\alpha = a^T A b$
$\underline{\underline{C}} = \underline{\underline{A}} \cdot \underline{\underline{B}}$	$C_{ij} = A_{ik} B_{kj}$	$C = AB$
$\underline{\underline{C}} = \underline{\underline{A}} \cdot \underline{\underline{B}}^T$	$C_{ij} = A_{ik} B_{jk}$	$C = AB^T$
$\underline{\underline{\underline{D}}} = \underline{\underline{A}} \cdot \underline{\underline{B}} \cdot \underline{\underline{C}}$	$D_{ij} = A_{ik} B_{kl} C_{lj}$	$D = ABC$

1.9.6 Théorème

Le théorème de la divergence-Gauss-Ostrogradsky-à-tout-faire est présenté ici sous une forme légèrement plus générale :

Soit Ω un domaine de frontière Γ et de normale \underline{n} dirigée vers l'extérieur cf. Fig (1.6).

On a alors :

$$\int_{\Omega} \underline{\underline{\nabla v}} d\Omega = \int_{\Gamma} \underline{v} \otimes \underline{n} d\Gamma \quad (1.178)$$

Ce qui nous donne en pratique le théorème de la divergence habituel

$$\int_{\Omega} \underline{\underline{\nabla}} \cdot \underline{v} d\Omega = \int_{\Gamma} \underline{v} \cdot \underline{n} d\Gamma \quad (1.179)$$

et une formule d'intégration par partie qui servira constamment dans la suite du cours :

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} \underline{\nabla}(\psi\varphi) d\Omega &= \int_{\Omega} (\underline{\nabla}\psi)\varphi + \psi(\underline{\nabla}\varphi) d\Omega \\ &= \int_{\Gamma} (\psi\varphi)\underline{n} d\Gamma \\ \int_{\Omega} (\underline{\nabla}\psi)\varphi d\Omega &= - \int_{\Omega} \psi(\underline{\nabla}\varphi) d\Omega + \int_{\Gamma} (\psi\varphi)\underline{n} d\Gamma \end{aligned} \quad (1.180)$$

1.9.7 Exercices

Deux exercices pour faire passer le message :

Ex 1

Soit la fonction scalaire $f = \underline{A} \cdot \underline{x} \cdot \underline{x}$ où \underline{A} . Montrer que :

$$\underline{\nabla}(\underline{\nabla}f) = \underline{A} + \underline{A}^t \quad (1.181)$$

réponse

$$f = A_{ij}x_jx_i \quad (1.182)$$

$$\underline{\nabla}f = \frac{\partial f}{\partial x_k} \underline{e}_k \quad (1.183)$$

$$\frac{\partial f}{\partial x_k} = A_{ij}x_j \frac{\partial x_i}{\partial x_k} + A_{ij} \frac{\partial x_j}{\partial x_k} x_i \quad (1.184)$$

$$= A_{ij}x_j \delta_{ik} + A_{ij} \delta_{jk} x_i \quad (1.185)$$

$$= A_{kj}x_j + A_{ik}x_i \quad (1.186)$$

$$\underline{\nabla}(\underline{\nabla}f) = \frac{\partial^2 f}{\partial x_k \partial x_l} \underline{e}_k \otimes \underline{e}_l \quad (1.187)$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_k \partial x_l} = A_{kj} \delta_{jl} + A_{ik} \delta_{il} \quad (1.188)$$

$$= A_{kl} + A_{lk} \quad (1.189)$$

$$\underline{\nabla}(\underline{\nabla}f) = (A_{kl} + A_{lk}) \underline{e}_k \otimes \underline{e}_l \quad (1.190)$$

$$= (A_{kl} + A_{kl}^t) \underline{e}_k \otimes \underline{e}_l \quad (1.191)$$

Ex 2

Soit une surface Γ entourant un volume Ω . Montrer que :

$$\Omega = \frac{1}{6} \int_{\Gamma} \underline{\nabla}(\underline{x})^2 \underline{n} dS \quad (1.192)$$

réponse

$$\underline{x}^2 = \underline{x} \cdot \underline{x} \quad (1.193)$$

$$= x_i x_i \quad (1.194)$$

$$\underline{\nabla}(\underline{x})^2 = \left(\frac{\partial x_i}{\partial x_k} x_i + x_i \frac{\partial x_i}{\partial x_k} \right) \underline{e}_k \quad (1.195)$$

$$= (\delta_{ik}x_i + x_i\delta_{ik}) \underline{e}_k \quad (1.196)$$

$$= (2x_k) \underline{e}_k \quad (1.197)$$

$$= 2\underline{x} \quad (1.198)$$

D'après le théorème de Gauss :

$$\int_{\Gamma} \underline{\nabla}(\underline{x})^2 \underline{n} dS = \int_{\Omega} \operatorname{div}(\underline{\nabla}(\underline{x})^2) dV \quad (1.199)$$

$$= \int_{\Omega} \operatorname{div}(2\underline{x}) dV \quad (1.200)$$

$$= 2 \int_{\Omega} \operatorname{div}\left(\frac{\partial x_i}{\partial x_i}\right) dV \quad (1.201)$$

$$= 2 \int_{\Omega} \operatorname{div}(\delta_{ii}) dV \quad (1.202)$$

$$= 6\Omega \quad (1.203)$$

Chapitre 2

Modèles Moléculaires

2.1 Chaîne idéale [1]

Une macromolécule possède de nombreux degrés de liberté interne, par exemple la rotation autour de la liaison Carbone-Carbone dans le cas du polyéthylène, ce qui lui permet d'adopter de très nombreuses configurations différentes. Du fait de cette grande flexibilité nous pouvons représenter la macromolécule comme une très longue chaîne de billes (ou jonctions) liées par des barreaux (ou connecteurs) rigides. Pour étudier une telle chaîne, on peut commencer par considérer le modèle le plus simple, où la chaîne est disposée sur un réseau régulier (*lattice*) Fig. 2.1. Soit b la taille d'un connecteur et z le nombre de coordination du réseau (le nombre de plus proches voisins). On émet l'hypothèse qu'il n'y a aucune corrélation entre les directions que peuvent prendre les segments et que chaque direction est équiprobable. Dans ce cas, la configuration de la molécule correspond à une marche au hasard sur le réseau.

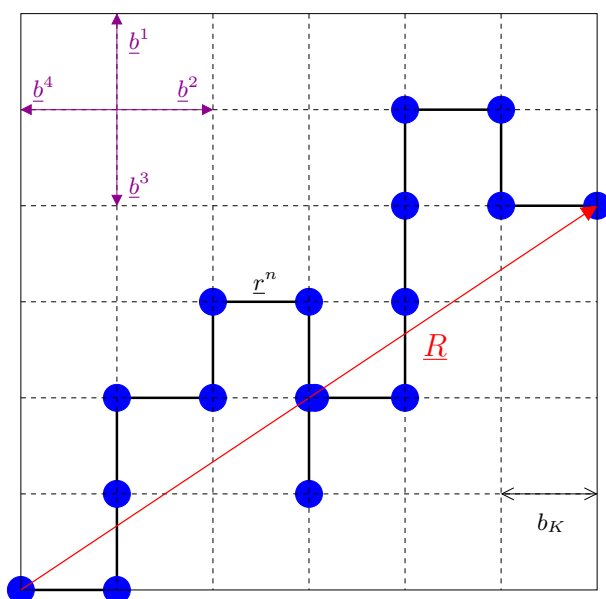


FIGURE 2.1 – Marche au hasard de la chaîne sur un réseau

Considérons maintenant le vecteur \underline{R} bout à bout qui joint une extrémité de la chaîne à l'autre extrémité. Sa longueur moyenne est un indicateur de la taille de la chaîne macromoléculaire. Si la chaîne est constituée de N segments, avec \underline{r}_n le vecteur d'un segment alors le vecteur bout à bout :

$$\underline{R} = \sum_{n=1}^N \underline{r}_n \quad (2.1)$$

La valeur moyenne sur les configurations possibles $\langle \underline{R} \rangle$ de \underline{R} est nulle car la probabilité de valoir \underline{R} est identique à celle de valoir $-\underline{R}$.

On considère maintenant $\langle R^2 \rangle$ la moyenne du carré de \underline{R} :

$$\langle R^2 \rangle = \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \langle \underline{r}_n \cdot \underline{r}_m \rangle \quad (2.2)$$

$$(2.3)$$

Comme il n'y a aucune corrélation entre les directions des différents connecteurs, si $n \neq m$

alors $\langle \underline{r}^n \cdot \underline{r}^m \rangle = \langle \underline{r}^n \rangle \cdot \langle \underline{r}^m \rangle = \delta^{mn}$

$$\langle R^2 \rangle = \sum_{n=1}^N \langle \underline{r}^{n2} \rangle \quad (2.4)$$

$$= Nb^2 \quad (2.5)$$

on constate alors que la taille du polymère est proportionnelle à \sqrt{N} .

Il est également possible de calculer la fonction de distribution de probabilité de \underline{R} . On pose qu'une extrémité de la chaîne comprenant N segments, est fixée à l'origine. Soit $P(\underline{R}, N)$ la probabilité que l'autre extrémité se trouve à la position \underline{R} . En posant $\underline{b}^i, i = 1, \dots, z$ les directions possibles pour le connecteur, on peut constater que si le polymère a atteint la position \underline{R} après N étapes, alors la position atteinte à l'étape $N - 1$ doit être une parmi $\underline{R} - \underline{b}^i$ chacune ayant une probabilité $1/z$ de se produire. Donc la probabilité de la chaîne de se trouver en \underline{R} peut être écrite :

$$P(\underline{R}, N) = \frac{1}{z} \sum_{i=1}^z P(\underline{R} - \underline{b}^i, N - 1) \quad (2.6)$$

Si la chaîne macromoléculaire est longue $N \gg 1$ et $\underline{R} \gg \underline{b}^i$ et on peut développer le membre de droite :

$$P(\underline{R} - \underline{b}^i, N - 1) = P(\underline{R}, N) - \frac{\partial P}{\partial R_j} b_j^i - \frac{\partial P}{\partial N} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial R_j \partial R_k} b_j^i b_k^i \quad (2.7)$$

En remarquant que :

$$\frac{1}{z} \sum_{i=1}^z \underline{b}^i = 0 \quad (2.8)$$

$$\frac{1}{z} \sum_{i=1}^z b_j^i b_k^i = \frac{1}{6} (b_j^1 b_k^1 + b_j^2 b_k^2 + b_j^3 b_k^3 + b_j^4 b_k^4 + b_j^5 b_k^5 + b_j^6 b_k^6) \quad (2.9)$$

$$= \frac{1}{3} \delta_{jk} b^2 \quad (2.10)$$

(la dernière proposition étant vraie en 3D). En reportant ces relations dans (2.6) on obtient finalement une équation aux dérivées partielles qui s'intègre avec la condition que $\underline{R} = 0$ quand $N = 0$ en une distribution Gaussienne :

$$\frac{\partial P}{\partial N} = \frac{b^2}{6} \frac{\partial^2 P}{\partial R^2} \quad (2.11)$$

$$P(\underline{R}, N) = \left(\frac{3}{2\pi N b^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{3R^2}{2N b^2} \right) \quad (2.12)$$

2.1.1 Effets à courte portée

Dans le modèle précédent (**freely jointed chain**), nous avons supposé que l'orientation de chaque segment était aléatoire et indépendante de l'orientation des segments précédents. Ceci implique que la chaîne macromoléculaire serait capable de se replier sur elle même en certains points, ce qui serait physiquement impossible, puisque deux morceaux de chaîne ne peuvent occuper simultanément le même espace. Pour y remédier considérons

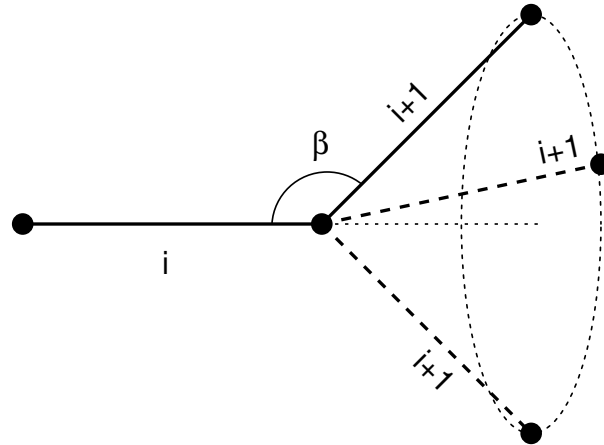


FIGURE 2.2 – Chaîne a rotation libre, angle β constant entre deux segments consécutifs

maintenant un modèle du polymère qui interdise un tel repliement pour deux chaînons consécutifs. Ces effets sont qualifiés de courte portée (ou à courte distance) en se référant à des distances mesurée le long de la chaîne macromoléculaire.

Par exemple, dans la chaîne à rotation libre, **freely rotating chain** Fig. 2.2 l'angle du cône entre deux segments consécutifs est défini, et laisse seulement une rotation libre autour de l'axe . Dans ce cas :

$$\begin{aligned}
 \underline{R} &= \sum_{i=1}^N \underline{r}^i \\
 \underline{R}^2 &= \left(\sum_{i=1}^N \underline{r}^i \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^N \underline{r}^j \right) \\
 &= \sum_{i=1}^N (\underline{r}^i)^2 + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \underline{r}^i \cdot \underline{r}^j \\
 \langle R^2 \rangle &= Nb^2 + 2b^2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \cos \theta_{ij} \tag{2.13}
 \end{aligned}$$

On remarque Fig 2.2 que :

$$\begin{aligned}
 \langle \underline{r}^i \cdot \underline{r}^{i+1} \rangle &= b^2 \cos(\pi - \beta) \\
 \langle \underline{r}^i \cdot \underline{r}^{i+2} \rangle &= b^2 \cos(\pi - \beta)^2 \\
 \langle \underline{r}^i \cdot \underline{r}^j \rangle &= b^2 \cos(\pi - \beta)^{|i-j|} \\
 &= b^2 \alpha^{|i-j|}
 \end{aligned}$$

On reprend alors le calcul (2.13) :

$$\langle R^2 \rangle = Nb^2 + 2b^2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \cos(\pi - \beta)^{|i-j|}$$

$$\begin{aligned}
&= Nb^2 + 2b^2 \sum_{i=1}^{N-1} [\alpha + \alpha^2 + \dots + \alpha^{n-i}] \\
&= Nb^2 + 2b^2 [\alpha + \alpha^2 + \dots + \alpha^{N-1} (i=1) \\
&+ \alpha + \alpha^2 + \dots + \alpha^{N-2} (i=2) \\
&\vdots \\
&+ \alpha^{N-N+1} (i=N-1)] \\
&= Nb^2 + 2b^2 [(N-1)\alpha + (N-2)\alpha^2 + \dots + (N-(N-1))\alpha] \\
&= Nb^2 + 2b^2 \sum_{k=1}^{N-1} (N-k)\alpha^k \\
&= Nb^2 + 2b^2 N \sum_{k=1}^{N-1} \alpha^k - 2b^2 \sum_{k=1}^{N-1} k\alpha^k \\
\sum_{k=1}^{N-1} \alpha^k &= \frac{\alpha^N - \alpha}{\alpha - 1} \\
\sum_{k=1}^{N-1} k\alpha^k &= \frac{N\alpha^N}{\alpha - 1} - \frac{\alpha^{N+1} - \alpha}{(\alpha - 1)^2} \\
\langle R^2 \rangle &= Nb^2 \left(1 - \frac{2\alpha}{\alpha - 1} + 2 \frac{\alpha^N - 1}{N(\alpha - 1)} \right) \\
&= Nb^2 \left(\frac{1 + \alpha}{1 - \alpha} \right) \text{ lorsque } N \gg 1
\end{aligned} \tag{2.14}$$

2.1.2 Autre exemple d'effet à courte portée

Dans le modèle précédent, chaîne libre, nous avons supposé que l'orientation de chaque segment était aléatoire et indépendante de l'orientation des segments précédents. Ceci implique que la chaîne macromoléculaire serait capable de se replier sur elle même en certains points, ce qui serait physiquement impossible, puisque deux morceaux de chaîne ne peuvent occuper simultanément le même espace. Pour y remédier considérons maintenant un modèle du polymère qui interdise un tel repliement pour deux chaînons consécutifs. Ces effets sont qualifiés de courte portée (ou à courte distance) en se référant à des distances mesurée le long de la chaîne macromoléculaire.

Dans ce modèle, considérons que le segment \underline{r}_{n+1} n'est pas autorisé à pointer sur l'étape précédente, c'est-à-dire qu'il ne peut pas prendre la valeur $-\underline{r}_n$ mais qu'il doit choisir une autre orientation parmi les $z - 1$ possibles. Dans ce modèle, la moyenne de \underline{r}_{n+1} ne sera pas nulle pour un \underline{r}_n donné. En notant cette moyenne $\langle \underline{r}_{n+1} \rangle_{\underline{r}_n}$ et en remarquant que :

$$0 = \sum_{i=1}^z b_i \tag{2.15}$$

$$= (z - 1) \langle \underline{r}_{n+1} \rangle_{\underline{r}_n} - \underline{r}_n \tag{2.16}$$

$$\langle \underline{r}_{n+1} \rangle_{\underline{r}_n} = \frac{1}{z - 1} \underline{r}_n \tag{2.17}$$

$$\tag{2.18}$$

On montre ainsi que :

$$\langle \underline{r}_{n+1} \cdot \underline{r}_n \rangle = \frac{b^2}{z - 1} \tag{2.19}$$

$$\langle \underline{r}_{n+2} \cdot \underline{r}_n \rangle = \frac{1}{z-1} \langle \underline{r}_{n+1} \cdot \underline{r}_n \rangle \quad (2.20)$$

$$= \frac{b^2}{(z-1)^2} \quad (2.21)$$

$$\langle \underline{r}_m \cdot \underline{r}_n \rangle = \frac{b^2}{(z-1)^{|n-m|}} \quad (2.22)$$

Dans ce modèle, $\langle R^2 \rangle$ la moyenne du carré de \underline{R} se calcule de la façon suivante :

$$\langle R^2 \rangle = \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \langle \underline{r}^n \cdot \underline{r}^m \rangle \quad (2.23)$$

$$= \sum_{n=1}^N \sum_{k=-n+1}^{N-n} \frac{b^2}{(z-1)^{|k|}} \quad (2.24)$$

$$= \sum_{n=1}^N \sum_{k=-\infty}^{\infty} \frac{b^2}{(z-1)^{|k|}} \quad (2.25)$$

$$= N_k b^2 \frac{z}{(z-2)} \quad (2.26)$$

avec $k = n - m$ et sous la condition que $N \gg 1$ et que $N - n = \infty$. On voit que le carré du vecteur bout-à-bout est néanmoins toujours proportionnel à N .

Remarque sur la pertinence de la chaîne idéale On vient de voir que les effets à courtes portée se ramènent à une relation simple sur le carré du vecteur bout à bout :

$$\langle R^2 \rangle = CNb^2 \quad (2.27)$$

avec la constante $C \geq 1$ ($C = 1$ dans le cas de la chaîne idéale, à enchaînement libre). Cependant si l'on envisage une subdivision $N' = N/C$ du nombre N de segments de longueur b de la chaîne, celle ci comptera donc N'/C segments de longueur $b' = Cb$ et le vecteur bout-à-bout deviendra :

$$\begin{aligned} \langle R^2 \rangle &= CNb^2 \\ &= C^2 N' \frac{b'^2}{C^2} \\ &= N' b'^2 \end{aligned} \quad (2.28)$$

Ce résultats est très important, car il indique qu'il existe toujours une échelle pour laquelle la chaîne peut être vue comme étant idéale Fig. 2.3.

Remarque sur l'état fondu La chaîne est dite idéale ou non-perturbée lorsqu'elle ne subit pas d'effets à longue à portée, c'est à dire qu'il n'y a pas d'interactions entre segments éloignés de la même chaîne. Ceci se produit lorsque la chaîne est plongé dans un solvant θ ou bien, de manière plus contre-intuitive, lorsqu'elle est à l'état fondu, c'est à dire dans un liquide qui ne contient **que** des chaînes polymères. En effet dans ce cas, tout effet qui tendrait à faire gonfler une chaîne en particulier serait contrecarré par l'effet réciproque des chaînes voisines (effet écran ou **screening**). Puisque nous nous intéressons plutôt à l'état fondu dans ce cours, nous partirons de l'hypothèse de chaîne idéale.

FIGURE 2.3 – Chaîne polymère vue à deux échelles différentes avec $N' = N/3$

2.2 Chaîne réelles

2.2.1 Effet de volume exclu/ Effet à longue portée

La chaîne idéale ne prend en compte que les effets à courte distance entre les segments consécutifs. Donc, selon ce modèle une chaîne peut parfaitement se replier sur elle-même et ainsi autoriser des jonctions très éloignées le long de la chaîne à occuper simultanément le même site sur le réseau. Ceci est physiquement impossible, puisque chaque jonction possède un volume propre. On doit donc imposer au modèle précédent l'impossibilité pour deux jonctions différentes d'occuper un même site du réseau, c'est à dire une marche auto-évitante (**self avoiding walk**). La chaîne polymère est alors dite non idéale et présente un "volume exclu". On peut d'ors et déjà prévoir que la taille moyenne d'une chaîne à volume exclu sera plus importante qu'une chaîne idéale. En effet pour une chaîne idéale il y a plus de possibilité de recouvrement des segments dans une pelote statistique compressée alors que si on exige qu'aucun recouvrement n'est permis on peut s'attendre à ce que la taille de cette pelote soit plus grande que pour la chaîne idéale de même longueur.

Estimons maintenant cet effet. On considère la quantité : $W(R)dR$ qui correspond au nombre total de chaîne avec effet de volume exclu dont la N ème bille se situe à une distance comprise entre R et $R + dR$ de l'origine. Comme tous les chemins sont équiprobables, $W(R)$ doit être proportionnel à la fonction de distribution de \underline{R} . Afin de calculer $W(\underline{R})$, commençons par ignorer les effets de volume exclu et calculons le nombre de chaînes idéales $W_0(R)dR$ qui se situent comme précédemment entre R et $R + dR$. Le nombre total de chaînes possibles avec N segments est z^N et la probabilité d'une chaîne idéale de se situer entre R et $R + dR$ est $P(\underline{R}, N)4\pi R^2 dR$ où $P(\underline{R}, N)$ a été calculée en (2.12). Dans ce cas nous avons donc :

$$W_0(R) = z^N 4\pi R^2 \left(\frac{3}{2\pi N b^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{3R^2}{2N b^2} \right) \quad (2.29)$$

Toutefois, dans le cas du volume exclu, un certain nombre de chaînes idéales ne pourront satisfaire à cette condition. Soit $p(R)$ la probabilité qu'une chaîne idéale satisfasse aussi à la condition de volume exclu. Pour estimer $p(R)$ nous supposons que les billes sont réparties uniformément dans un réseau cubique de volume R^3 . Si nous posons que le volume d'un site du réseau est ν_c le nombre total de sites disponibles dans le réseau sera

$\frac{R^3}{\nu_c}$. Nous allons estimer $p(R)$ qui est en fait la probabilité qu'il n'y ait pas de recouvrement quand on place N billes sur ces site. La probabilité qu'une bille ne va pas se placer sur une autre est $(1 - \nu_c/R^3)$. En effet plus le volume est grand ou plus le volume de site est petit plus le nombre de sites disponibles $\frac{R^3}{\nu_c}$ est grand, et plus la probabilité de se recouvrir $\frac{\nu_c}{R^3}$ est faible.

De plus, le nombre total de paires possibles avec N billes est $N(N - 1)/2$

Donc finalement,

$$p(R) = \left(1 - \frac{\nu_c}{R^3}\right)^{\frac{N(N-1)}{2}} \quad (2.30)$$

$$= \exp\left(\frac{N(N-1)}{2} \ln\left(1 - \frac{\nu_c}{R^3}\right)\right) \quad (2.31)$$

Comme le nombre de sites est grand ($R^3 \gg \nu_c$) et que $N \gg 1$ on peut approcher :

$$\ln\left(1 - \frac{\nu_c}{R^3}\right) \approx -\frac{\nu_c}{R^3} \quad (2.32)$$

$$N(N-1) \approx N^2 \quad (2.33)$$

alors :

$$p(R) \approx \exp\left(-\frac{N^2\nu_c}{2R^3}\right) \quad (2.34)$$

$$W(R) = W_0(R)p(R) \quad (2.35)$$

$$\propto R^2 \exp\left(-\frac{3R^2}{2Nb^2} - \frac{N^2\nu_c}{2R^3}\right) \quad (2.36)$$

Les nombres d'états $W_0(R)$ et $W(R)$ possèdent chacun un maximum, pour lequel la dérivée par rapport à R sera nulle :

$$R_0^* = \left(\frac{2Nb^2}{3}\right)^{1/2} \quad (2.37)$$

$$-\frac{3R^2}{2Nb^2} + \frac{3N^2\nu_c}{4R^3} + 1 = 0 \quad (2.38)$$

En combinant les deux relations précédentes, on obtient

$$\left(\frac{R^*}{R_0^*}\right)^5 - \left(\frac{R^*}{R_0^*}\right)^3 = \frac{9\sqrt{6}\nu_c}{16b^3}\sqrt{N} \quad (2.39)$$

Comme $N \gg 1$ on peut négliger le terme en puissance 3 dans le membre de gauche¹ et on trouve finalement que :

$$R^* \approx R_0^* \left(\frac{\sqrt{N}\nu_c}{b^3}\right)^{1/5} \quad (2.40)$$

$$\propto N^{3/5} \quad (2.41)$$

qui est différent de???? dans le cas d'une chaîne idéale.

Par simulation numérique on montre que R^* est en fait proportionnel à $N^{0.588}$

1. vérifier a posteriori que c'est bien vrai ce truc

Concentration critique On peut calculer la concentration critique à partir de laquelle les chaînes sont tellement nombreuses et proches qu'elles sont forcées d'interagir entre elles. Elles sont dites enchevêtrées (**entangled**)

Soit C^* le nombre de jonctions par unités de volume. Le nombre de chaînes polymères à N segments par unité de volume est alors $\frac{C^*}{N}$, et le volume d'une chaîne est de l'ordre de R^3 . Or à la concentration critique on aura :

$$\frac{C^*}{N}R^3 \approx 1 \quad (2.42)$$

Or on a vu que R était proportionnel à $N^{3/5}$ donc :

$$R^3 \approx N^{9/5} \quad (2.43)$$

$$C^* \approx N^{-4/5} \quad (2.44)$$

C^* est très faible si N est très grand. Par exemple, pour le polystyrène de poids moléculaire 10^6 atteint la concentration critique à seulement 0.5 % (en masse). Donc les polymères de haut poids moléculaires sont quasiment toujours à l'état enchevêtré et interagissent fortement.

2.3 Configuration à l'équilibre

Dans n'importe quel système polymère, dilué ou concentré, l'état de contraintes dépend de la configuration des macromolécules. Lorsque le degré d'orientation et d'étirement d'une macromolécule augmente, sa contribution à l'état des contraintes augmente d'autant. Les contraintes au sein d'une particule de fluide sont la résultante des contributions de chaque macromolécule présente au sein de cette particule, chacune de ces macromolécules possédant une configuration qui lui est propre. Les théories macromoléculaires des contraintes doivent donc rendre compte de la distribution de configuration qui résulte d'une déformation[7]. Le point de départ de ces théories consiste à déterminer la distribution des configurations des chaînes à l'équilibre (sans écoulement).

A l'équilibre, la distribution des configurations des macromolécules est décrite par celle de chaînes à enchaînements libres (**freely jointed chain**). Si une chaîne de ce type, composée de N segments de longueur b , possède une extrémité à l'origine du repère, la probabilité $\psi_0 dR^3$ que l'autre extrémité se situe entre les positions \underline{R} et $\underline{R} + d\underline{R}$ est donnée par une distribution Gaussienne

$$\psi_0(\underline{R}) = \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \exp(-\beta^2 R^2) \quad (2.45)$$

$$\beta^2 = \frac{3}{2Nb^2} \quad (2.46)$$

$$R^2 = \underline{R} \cdot \underline{R} \quad (2.47)$$

où \underline{R} représente le vecteur des extrémités de la chaîne (vecteur bout à bout ou **end-to-end vector**). On peut calculer la moyenne du carré du vecteur extrémité :

$$\langle R^2 \rangle = \int R^2 \psi_0 dR^3 \quad (2.48)$$

$$= \frac{3}{2} \beta^{-2} \quad (2.49)$$

$$= Nb^2 \quad (2.50)$$

En effet, ce résultat s'obtient en détail en coordonnées sphériques :

$$\begin{aligned}
\langle R^2 \rangle &= \int R^2 \psi_0 dR^3 \\
&= \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\infty R^2 \exp(-\beta^2 R^2) dR R \sin \theta d\phi R d\theta \\
&= \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 2\pi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^\infty R^4 \exp(-\beta^2 R^2) dR \\
&= \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 4\pi \int_0^\infty R^4 \exp(-\beta^2 R^2) dR \\
&= \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 4\pi \int_0^\infty R^4 \exp(-\beta^2 R^2) dR \\
u &= \beta R \\
\langle R^2 \rangle &= \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 4\pi \frac{1}{\beta^5} \int_0^\infty u^4 \exp(-u^2) du \\
&= \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 4\pi \frac{1}{\beta^5} \left(\frac{3}{8} \sqrt{\pi} \right) \\
&= \frac{3}{2} \beta^{-2}
\end{aligned}$$

De même, l'intégrale dans tout l'espace de la distribution est égale à un ².

$$\begin{aligned}
\langle 1 \rangle &= \int \psi_0 dR^3 \\
&= 1
\end{aligned} \tag{2.51}$$

2.4 Elasticité des macromolécules

2.4.1 Calcul de la force d'étirement

A partir de la fonction de distribution des configurations à l'équilibre $\psi_0(\underline{R})$ on peut prédire l'élasticité d'une chaîne. Supposons qu'une extrémité de la chaîne est maintenue à l'origine du repère de telle sorte que la position de l'autre extrémité soit donnée par le vecteur d'extrémité \underline{R} . Le nombre Ω de configurations internes de la chaîne qui satisfasse à cette condition est proportionnel la probabilité de la chaîne d'être en \underline{R} :

$$\Omega = c\psi_0(\underline{R}) \tag{2.52}$$

Une définition de l'entropie S est donnée par :

$$S = k_B \log(\Omega) \tag{2.53}$$

$$= k_B \left(\log c + 3 \log \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right) - \beta^2 R^2 \right) \tag{2.54}$$

$$k_B = 1.3806503 \cdot 10^{-23} \text{kgm}^2/\text{K/s}^2 \tag{2.55}$$

2. l'extrémité de la chaîne est forcément quelque part

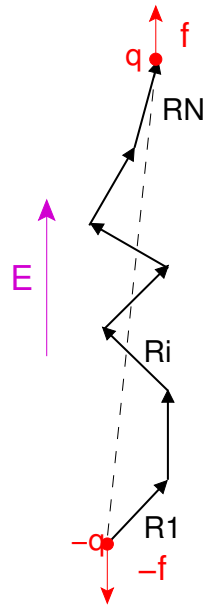


FIGURE 2.4 – Chaîne libre dans un champ

où k_B est la constante de Boltzmann et l'énergie libre de Helmholtz associée à cette entropie est alors $W = U - TS$, où T est la température absolue, et U l'énergie interne mais qui ne dépend pas du vecteur bout-à-bout.

Si l'on étire l'extrémité de la chaîne afin d'augmenter la longueur R de la chaîne, la force de résistance entropique qui s'exerce est donnée par :

$$\begin{aligned}
 \underline{F} &= \frac{\partial W}{\partial R} \\
 &= -T \frac{\partial S}{\partial R} \\
 &= 2k_B T \beta^2 R \\
 &= \frac{3k_B T}{Nb^2} R
 \end{aligned} \tag{2.56}$$

En fait une augmentation de la longueur R induit une diminution du nombre de configurations possibles, donc de l'entropie. La chaîne résiste à cela avec une force de rappel proportionnelle à R comme un ressort "entropique". La constante de raideur du ressort diminue avec un plus grand nombre N de monomères, une plus grande longueur de monomère b et, de manière contre-intuitive, une température absolue T **plus faible**. L'augmentation de la constante de raideur avec la température est la marque des polymères et de l'élasticité entropique.

2.4.2 Étirement maximal

Le calcul précédent fait apparaître une force F qui est linéaire suivant le déplacement R , et qui permettrait d'étirer indéfiniment la chaîne, au delà même de sa longueur maximale. On peut reprendre l'analyse et montrer qu'il n'en est rien. On suppose que la chaîne est en fait placée dans un champ, électrostatique par exemple $\underline{E} = E\mathbf{e}_z$, et que les deux extrémités de la chaînes portent des charges opposées. Ces extrémités sont alors soumises à une force électrostatique $f = qE$ et l'énergie électrostatique U est proportionnelle à la

distance entre les deux extrémités :

$$\begin{aligned} U &= -q\underline{E} \cdot \underline{R} \\ &= -fR_z \end{aligned} \tag{2.57}$$

Dans ce cas de figure, différentes configurations ne sont plus équiprobables car les configurations où R_z est plus faible possède une énergie plus faible. Donc, différentes configurations de chaîne entraînent différents facteurs statistiques de Boltzmann correspondant à leur état d'énergie U :

$$\exp\left(-\frac{U}{k_b T}\right) \tag{2.58}$$

On appelle fonction d'équipartition la somme des facteurs de Boltzmann selon toutes les configurations possibles.

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\text{etats}} \exp\left(-\frac{U}{k_b T}\right) \\ &= \sum_{\text{etats}} \exp\left(\frac{fR_z}{k_b T}\right) \end{aligned}$$

On passe de la somme (discrète) des états à une intégrale (continue) des états sur tout le volume³ :

$$\begin{aligned} Z(T, f, N) &= \int_{\text{vol}} \exp\left(\frac{fR_z}{k_b T}\right) \prod_{i=1}^N dV_i \\ &= \int_{\text{vol}} \exp\left(\frac{fb}{k_b T} \sum_{i=1}^N \cos \theta_i\right) \prod_{i=1}^N \sin \theta_i d\theta_i d\phi_i \\ &= \prod_{i=1}^N \left[\int \exp\left(\frac{fb}{k_b T} \cos \theta_i\right) \sin \theta_i d\theta_i d\phi_i \right] \\ &= \left[\int \exp\left(\frac{fb}{k_b T} \cos \theta\right) \sin \theta d\theta d\phi \right]^N \\ u &= \cos \theta \\ du &= -\sin \theta d\theta \\ Z(T, f, N) &= \left[2\pi \int_{-1}^1 \exp\left(\frac{fb}{k_b T} u\right) du \right]^N \\ &= \left[4\pi \frac{k_b T}{fb} \sinh\left(\frac{fb}{k_b T}\right) \right]^N \end{aligned}$$

L'énergie libre de Gibbs est construite de la manière suivante :

$$\begin{aligned} G(T, f, N) &= -k_B T \log Z \\ &= -k_B T N [\log(4\pi \sinh \beta) - \log(\beta)] \\ \beta &= \frac{fb}{k_b T} \end{aligned} \tag{2.59}$$

$$\tag{2.60}$$

3. NB ce n'est pas vraiment un volume, c'est une couronne d'orientation que chaque segment de longueur b peut décrire

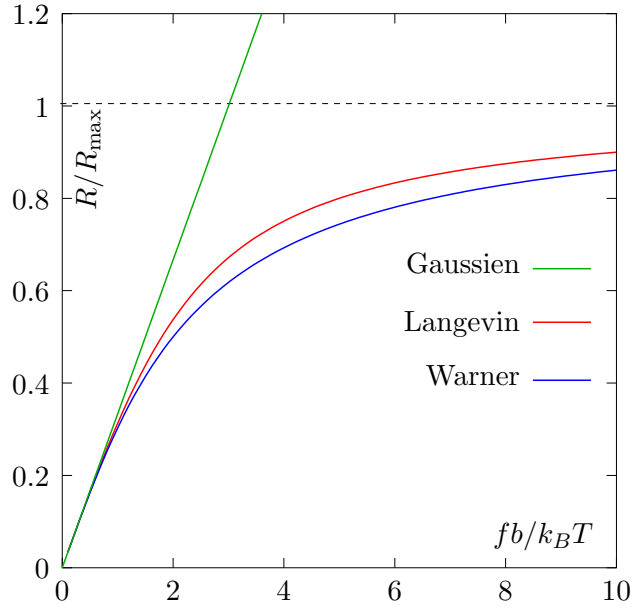


FIGURE 2.5 – Étirement selon la force appliquée. Modèle Gaussien, Langevin et Warner (FENE)

Le déplacement R moyen correspondant à une force f donnée s'obtient à partir de l'énergie libre de Gibbs :

$$\begin{aligned}
 R &= -\frac{\partial G}{\partial f} \\
 &= k_B T N \left[\frac{b}{k_B T} \frac{\cosh \beta}{\sinh \beta} - \frac{b}{k_B T} \frac{1}{\beta} \right] \\
 &= bN \left[\coth \beta - \frac{1}{\beta} \right] \\
 \beta &= \frac{fb}{k_b T} \\
 \frac{R}{R_{\max}} &= \mathcal{L}(\beta)
 \end{aligned} \tag{2.61}$$

La fonction $\coth \beta - \frac{1}{\beta}$ est la fonction de Langevin \mathcal{L} . Les prédictions de ce modèle sont décrites dans la Fig. 2.5

2.4.3 Calcul des contraintes

Pour calculer les contraintes contribuées par un grand nombre de chaînes polymères dans un fluide, on utilise la formule de Kirkwood : Celle ci suppose Fig. 2.6 que le polymère est une microstructure composé de points matériels situés en $\underline{r}^i, i = 1, 2, \dots, N$ et si en chacun de ces points matériels une force F^i est exercée par le reste de la microstructure alors le tenseur des contraintes s'obtient par :

$$\underline{\underline{\sigma}} = -\frac{1}{V} \sum_{i=1}^{i=N} \underline{r}^i \otimes \underline{F}^i \tag{2.62}$$

Dans le cas présent, les forces sont localisées sur les jonctions aux extrémités des segments. Si on appelle \underline{R}^i le vecteur bout à bout entre les deux extrémités i et $i + 1$ d'un

segment, et si la force de rappel élastique exercée par le segment sur la jonction i est \underline{F}^i , celle exercée sur la jonction $i + 1$ est $-\underline{F}^i$, alors la formule de Kirkwood (2.62)

$$\begin{aligned}\underline{\underline{\sigma}} &= -\frac{1}{V} \sum_{i=1}^{i=N} \underline{r}^i \otimes \underline{F}^i + \underline{r}^{i+1} \otimes (-\underline{F}^i) \\ &= \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{i=N} (\underline{r}_{i+1} - \underline{r}^i) \otimes \underline{F}^i \\ &= \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{i=N} \underline{R}^i \otimes \underline{F}^i\end{aligned}$$

Si le nombre de segment N est très grand la somme précédente peut être remplacée par une moyenne d'ensemble :

$$\underline{\underline{\sigma}} = \nu \langle \underline{R} \otimes \underline{F} \rangle \quad (2.63)$$

$$\nu = \frac{N}{V} \quad (2.64)$$

où ν est nombre de segments par unité de volume (**number density**), et la moyenne a été définie par exemple par (2.48). Finalement pour une chaîne Gaussienne, on obtient alors :

$$\underline{\underline{\sigma}} = 2\nu k_B T \beta^2 \langle \underline{R} \otimes \underline{R} \rangle \quad (2.65)$$

Il s'agit bien d'un tenseur symétrique.

On constate que les contraintes viscoélastiques sont dues alors à des distorsions dans la distribution des configurations des polymères. Les contraintes mécaniques peuvent être alors interprétées comme des anisotropies dans l'orientation moléculaire.

Déformation affine

Dans le cas particulier d'une déformation affine, c'est à dire lorsque la chaîne (micro) se déforme suivant le champ de déformation macroscopique (suivant l'écoulement) on aura : La position actuelle \underline{R} d'un vecteur bout à bout est reliée à sa position passée \underline{R}' par le tenseur gradient de déformation \underline{F}^{-1} :

$$\underline{R} = \underline{F}^{-1} \cdot \underline{R}' \quad (2.66)$$

$$\dot{\underline{R}} = \dot{\underline{F}}^{-1} \cdot \underline{R}' \quad (2.67)$$

$$= \underline{L} \cdot \underline{F}^{-1} \cdot \underline{R}' \quad (2.68)$$

$$= \underline{L} \cdot \underline{R} \quad (2.69)$$

où on a utilisé l'équation (1.5) obtenue en §1.3.3. Donc quand la macromolécule se déforme de façon affine on aura (2.69)

2.5 Haltères élastiques

Les macromolécules de polymères flexibles sont souvent représentées par des chapelets de billes connectées par des ressorts (**bead and springs**) Fig. 2.6. Les ressorts, lorsque

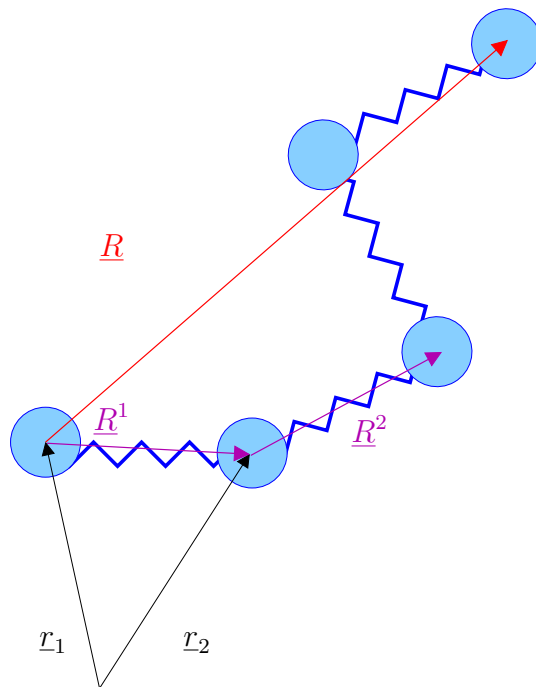


FIGURE 2.6 – Chaîne macromoléculaire

ils sont étirés, représentent les effets élastiques dans les macromolécules, tandis que les billes produisent des effets hydrodynamiques dus à l'écoulement du solvant dans lequel sont plongés les macromolécules. Le plus simple des modèles "billes ressort" est l'haltère élastiques (**elastic dumbbell**) qui comprend un ressort unique connectant deux billes Fig. 2.7. Ce modèle rend compte des aspects les plus simples des écoulements de polymères et est généralisable aux chaînes comprenant de multiples billes et ressorts [7].

Pour un haltère élastique dans un solvant en écoulement il y a trois types de forces exercées une sur bille quelconque par son environnement :

- le frottement visqueux,
- la force de rappel élastique,
- le mouvement Brownien,
- on néglige l'inertie des billes.

La configuration de l'haltère est décrite par un vecteur \underline{R} qui représente la différence de position des extrémités de l'haltère Fig. 2.7. L'équation de Langevin (2.108) qui traduit ce bilan des forces précédentes pour une bille nous donne alors :

$$\frac{\zeta}{2} (\dot{\underline{R}} - \underline{L} \cdot \underline{R}) + 2k_B T \beta^2 \underline{R} + k_B T \frac{\partial \log \psi}{\partial \underline{R}} = 0 \quad (2.70)$$

en outre, le barycentre de l'haltère se déplace à la même vitesse \underline{V}_b que l'écoulement en ce barycentre. Le premier terme dans l'équation représente alors la force de frottement visqueux directement proportionnelle à la différence entre la vitesse d'étirement du ressort $\dot{\underline{R}}$ et la vitesse de l'élément fluide contenant le ressort $\underline{L} \cdot \underline{R}$. Ce terme suppose que le gradient de vitesse est constant sur toute la longueur du ressort. Le facteur 1/2 intervient dans le terme car la vitesse de la bille 2 est $\underline{V}_b + 1/2 \dot{\underline{R}}$ et celle du fluide contenant cette bille 2 est $\underline{V}_b + \underline{L} \cdot \underline{R}/2$. Pour une bille sphérique, le coefficient de friction ζ est donné par la loi de Stokes :

$$\zeta = 6\pi\eta_s a \quad (2.71)$$

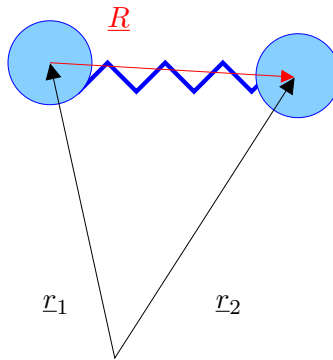


FIGURE 2.7 – Haltère élastique

où a est le rayon de la sphère et η_s la viscosité du solvant. On néglige ici les effets d'interaction hydrodynamique, c'est à dire les effets d'une bille sur le champ de vitesse du solvant dans le voisinage de l'autre bille⁴. Encore une fois, l'haltère n'interagit qu'avec le solvant qui l'entoure.

Le deuxième terme est la force de rappel élastique. Celle prend ici la forme linéaire (loi de Hooke), vue auparavant en §2.4 (2.56), valable quand la chaîne n'est pas étirée plus d'un tiers de son extension maximale.

Le troisième terme représente les effets du mouvement Brownien, c'est à dire la force moyenne exercée par la bille 2 suite au bombardement par les molécules du solvant environnantes.

De manière générale, on a une conservation du nombre de macromolécules qui se traduit par cette équation différentielle sur la conservation de la fonction de distribution de probabilité⁵. Dans l'espace décrit par \underline{R} , cette équation de Liouville s'écrit comme une équation de conservation (1.26) :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \underline{R}} \cdot \underline{J} &= 0 \\ \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \underline{R}} \cdot (\underline{\dot{R}}\psi) &= 0 \end{aligned} \quad (2.72)$$

où $\underline{J} = \underline{\dot{R}}\psi$ désigne le flux de probabilité.

Lorsque l'on exprime $\underline{\dot{R}}$ d'après (2.70) et que l'on remplace dans (2.72) on obtient l'équation de Smoluchowski :

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \underline{R}} \cdot \left(\underline{L} \cdot \underline{R}\psi - \frac{4k_B T \beta^2}{\zeta} \underline{R}\psi - \frac{2k_B T \beta^2}{\zeta} \frac{\partial \psi}{\partial \underline{R}} \right) = 0 \quad (2.73)$$

En multipliant (2.73) par $\underline{R} \otimes \underline{R}$ et en intégrant sur tout l'espace des configurations on aura terme à terme :

$$\begin{aligned} \int \frac{\partial \psi}{\partial t} \underline{R} \otimes \underline{R} d\underline{R}^3 &= \frac{\partial}{\partial t} \int \psi \underline{R} \otimes \underline{R} d\underline{R}^3 \\ &= \frac{\partial}{\partial t} \langle \underline{R} \otimes \underline{R} \rangle \end{aligned}$$

4. c'est l'objet du modèle de Zimm

5. comme la conservation de la masse

$$\begin{aligned}
\int \underline{R} \otimes \underline{R} \frac{\partial}{\partial \underline{R}} \cdot (\underline{R}\psi) dR^3 &= \int R_i R_j \frac{\partial}{\partial R_k} (R_k \psi) dR^3 \underline{e}_i \otimes \underline{e}_j \\
&= - \int \frac{\partial}{\partial R_k} (R_i R_j) R_k \psi dR^3 \underline{e}_i \otimes \underline{e}_j \\
&= - \int \psi (\delta_{ik} R_j + R_i \delta_{jk}) R_k dR^3 \underline{e}_i \otimes \underline{e}_j \\
&= - \int \psi (R_i R_j + R_i R_j) dR^3 \underline{e}_i \otimes \underline{e}_j \\
&= -2 \int \psi \underline{R} \otimes \underline{R} dR^3 \underline{e}_i \otimes \underline{e}_j \\
&= -2 \langle \underline{R} \otimes \underline{R} \rangle
\end{aligned} \tag{2.74}$$

$$\begin{aligned}
\int \underline{R} \otimes \underline{R} \frac{\partial}{\partial \underline{R}} \cdot (\underline{L} \cdot \underline{R}\psi) dR^3 &= \int R_i R_j \frac{\partial}{\partial R_k} (\psi L_{kl} R_l) dR^3 \underline{e}_i \otimes \underline{e}_j \\
&= - \int \frac{\partial}{\partial R_k} (R_i R_j) \psi L_{kl} R_l dR^3 \underline{e}_i \otimes \underline{e}_j \\
&= - \int (\delta_{ik} R_j + R_i \delta_{jk}) \psi L_{kl} R_l dR^3 \underline{e}_i \otimes \underline{e}_j \\
&= - \int \psi (\delta_{ik} R_j + R_i \delta_{jk}) L_{kl} R_l dR^3 \underline{e}_i \otimes \underline{e}_j \\
&= - \int \psi (L_{il} R_l R_j + R_i L_{jl} R_l) dR^3 \underline{e}_i \otimes \underline{e}_j \\
&= - \int \psi (L_{il} R_l R_j + R_i R_l L_{lj}^t) dR^3 \underline{e}_i \otimes \underline{e}_j \\
&= - \int \psi (\underline{L} \cdot \underline{R} \otimes \underline{R} + \underline{R} \otimes \underline{R} \cdot \underline{L}^t) dR^3 \\
&= -\underline{L} \cdot \langle \underline{R} \otimes \underline{R} \rangle - \langle \underline{R} \otimes \underline{R} \rangle \cdot \underline{L}^t
\end{aligned} \tag{2.75}$$

$$\begin{aligned}
\int \underline{R} \otimes \underline{R} \frac{\partial}{\partial \underline{R}} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial \underline{R}} dR^3 &= \int R_i R_j \frac{\partial}{\partial R_k} \frac{\partial \psi}{\partial R_k} dR^3 \underline{e}_i \otimes \underline{e}_j \\
&= - \int \frac{\partial}{\partial R_k} (R_i R_j) \frac{\partial \psi}{\partial R_k} dR^3 \underline{e}_i \otimes \underline{e}_j \\
&= - \int (\delta_{ik} R_j + R_i \delta_{jk}) \frac{\partial \psi}{\partial R_k} dR^3 \underline{e}_i \otimes \underline{e}_j \\
&= - \int \frac{\partial \psi}{\partial R_i} R_j + R_i \frac{\partial \psi}{\partial R_j} dR^3 \underline{e}_i \otimes \underline{e}_j \\
&= \int \psi \left(\frac{\partial R_j}{\partial R_i} + \frac{\partial R_i}{\partial R_j} \right) dR^3 \underline{e}_i \otimes \underline{e}_j \\
&= 2 \int \psi \delta_{ij} dR^3 \underline{e}_i \otimes \underline{e}_j \\
&= 2 \langle \underline{1} \rangle
\end{aligned} \tag{2.76}$$

Où on a utilisé une intégration par partie pour (2.75,2.74) et deux intégrations par partie successives pour (2.76). Dans ces intégrations par partie, les termes représentant l'intégrale à la frontière du domaine ont été négligés car l'intégration est faite sur tout l'espace et donc à l'infini, la probabilité de présence de l'extrémité d'une macromolécule est nulle.

On obtient alors :

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \underline{R} \otimes \underline{R} \rangle + \frac{8k_B T \beta^2}{\zeta} \langle \underline{R} \otimes \underline{R} \rangle - \underline{L} \cdot \langle \underline{R} \otimes \underline{R} \rangle - \langle \underline{R} \otimes \underline{R} \rangle \cdot \underline{L}^t - \frac{4k_B T \beta^2}{\zeta} \langle \underline{1} \rangle \tag{2.77}$$

Sachant que les contraintes viscoélastiques s'expriment par

$$\underline{\underline{\sigma}} = 2\nu k_B T \beta^2 \langle \underline{\underline{R}} \otimes \underline{\underline{R}} \rangle \quad (2.78)$$

on obtient alors :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \underline{\underline{\sigma}}}{\partial t} - \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{\sigma}} - \underline{\underline{\sigma}} \cdot \underline{\underline{L}}^t + \frac{1}{\lambda} (\underline{\underline{\sigma}} - G \underline{\underline{1}}) &= 0 \\ \underline{\underline{\nabla}} + \frac{1}{\lambda} (\underline{\underline{\sigma}} - G \underline{\underline{1}}) &= 0 \end{aligned} \quad (2.79)$$

$$\begin{aligned} G &= \nu k_B T \\ \lambda &= \frac{\zeta}{8k_B T \beta^2} \end{aligned} \quad (2.80)$$

On reconnaît le modèle de Maxwell convecté supérieur première manière (1.95) écrit dans le cas particulier d'un champs de vitesse de déformation homogène⁶

2.6 Modèle de Rouse

2.6.1 Fluctuation-Dissipation

Une particule colloïdale (c'est-à-dire de taille comprise entre 1nm et 1 μ m) diffuse sous l'effet du bombardement aléatoire des molécules de solvant (mouvement Brownien). Les particules colloïdales (par exemple , des chaînes polymères) sont beaucoup plus grandes que les molécules du solvant mais assez petites pour en subir les effets. La trajectoire d'une particule est un encore un exemple de marche au hasard avec cette fois une moyenne du carré du déplacement qui obéit à la relation :

$$\langle (\underline{r}(t) - \underline{r}(0))^2 \rangle = 6Dt \quad (2.81)$$

où D est un coefficient de diffusion⁷ en m²/s.

L'échelle de temps τ pour qu'une particule diffuse sur une échelle de distance caractéristique de sa taille R est donc :

$$\tau = \frac{R^2}{D} \quad (2.82)$$

Parallèlement, la particule colloïdale, plongée dans un solvant à qui une force f est appliquée se déplace à vitesse constante v , car il se crée une force de frottement visqueux, opposée à f . Pour une particule donnée, un solvant donné, le coefficient de friction ζ reliant la force appliquée à la vitesse de déplacement est :

$$f = \zeta v \quad (2.83)$$

Par exemple, si la particule est sphérique de rayon R et le fluide de viscosité constante η_0 :

$$\zeta = 6\pi\eta_0 R \quad (2.84)$$

6. mais on généralise sans inquiétude

7. La diffusion c'est l'aire de la surface que l'on remplit par unité de temps

En fait les deux notions diffusion/friction sont liées car elles proviennent du même phénomène physique. En effet le mouvement Brownien crée à la fois le phénomène observable de diffusion de la particule (mouvement aléatoire) **et** le phénomène de friction. Le théorème de fluctuation-dissipation (Einstein) indique que :

$$D = \frac{k_B T}{\zeta} \quad (2.85)$$

Dans le modèle de Rouse la chaîne est divisée en N billes et $N - 1$ ressorts. On pose que le coefficient de friction de la chaîne ζ_N est la somme des coefficients de friction des monomères ζ

$$\zeta_N = N\zeta \quad (2.86)$$

$$D_{\text{Rouse}} = \frac{k_B T}{N\zeta} \quad (2.87)$$

$$\begin{aligned} \tau_{\text{Rouse}} &\approx \frac{R^2}{D_{\text{Rouse}}} \\ &\approx \frac{\zeta}{k_B T} N R^2 \end{aligned}$$

Dans le cas d'une chaîne idéale (Gaussienne), $R^2 = Nb^2$, on aura alors

$$\tau_{\text{Rouse}} \approx \frac{\zeta b^2}{k_B T} N^2 \quad (2.88)$$

Le temps de relaxation de Rouse est donc proportionnel au carré de la masse molaire. Le temps de Rouse à une signification importante : en dessous, la chaîne est viscoélastique avec différents modes de relaxation que l'on va calculer. Au dessus de ce temps, la chaîne diffuse seulement.

2.6.2 Modes de Relaxation du modèle de Rouse

On revient au modèle originel billes chaînes de la Fig. 2.6 où dans ce cas l'équation de Langevin pour le vecteur bout-à-bout d'un segment donné est **couplée** à celles des segments voisins. L'équation de Langevin sur le segment i , dont le vecteur bout à bout est noté \underline{R}^i est alors :

$$\zeta \left(\dot{\underline{R}}^i - \underline{L} \cdot \underline{R}^i \right) + k_B T \sum_{j=i}^{j=N_s} A_{ij} \left[2\beta^2 \underline{R}^j + \frac{\partial \log \psi}{\partial \underline{R}^j} \right] = 0 \quad (2.89)$$

où on a utilisé la relation (2.105) dans le bilan des forces élastiques. où :

$$\begin{aligned} A_{ij} &= 2 \text{ si } j = i \\ &= -1 \text{ si } j = i + 1 \text{ ou } j = i - 1 \\ &= 0 \text{ sinon} \end{aligned}$$

L'équation (2.89) est une équation matricielle, puisque A est une matrice tri-diagonale.

2.6.3 Transformation en mode normaux

L'idée de Rouse est de diagonaliser cette matrice, transformant ainsi ce système d'équations différentielles en une série d'équation différentielles **découplées** :

$$\zeta \left(\dot{\underline{X}}^i - \underline{L} \cdot \underline{X}^i \right) + 4k_B T \sin^2 \left(\frac{i\pi}{2(N+1)} \right) \left[2\beta^2 \underline{X}^i + \frac{\partial \log \psi}{\partial \underline{X}^i} \right] = 0 \quad (2.90)$$

où \underline{X}^i est le vecteur bout-à-bout transformé. Le premier mode $i = 1$ correspond à une relaxation coopérative de toute la chaîne alors que les mode supérieur correspondent à des relaxations de portions de plus en plus petite de la chaîne⁸. Le flux de probabilité s'exprime désormais comme la somme des contributions de chaque mode :

$$\frac{J}{\psi} = \sum_{i=1}^{i=N} \dot{\underline{X}}^i \quad (2.91)$$

qui sera substituée dans l'équation de conservation de probabilité (2.72).

Comme chaque mode est indépendant la fonction de distribution de probabilité est factorisable entre chaque mode :

$$\psi(\underline{X}^1, \dots, \underline{X}^i, \dots, \underline{X}^N) = \prod_{i=1}^{i=N} \psi^i(\underline{X}^i) \quad (2.92)$$

Chaque distribution vérifie une équation de Smoluchowski :

$$\frac{\partial \psi^i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \underline{X}^i} \cdot \left(\underline{L} \cdot \underline{X}^i \psi^i - \frac{4k_B T}{\zeta} \sin^2 \left(\frac{i\pi}{2(N+1)} \right) \left(2\beta^2 \underline{X}^i \psi^i + \frac{\partial \psi^i}{\partial \underline{R}^i} \right) \right) = 0 \quad (2.93)$$

Les contraintes de la chaîne s'obtiennent comme la somme des contributions en contraintes de chaque ressort :

$$\underline{\underline{\sigma}}^p = 2\nu k_B T \beta^2 \sum_{i=1}^N \langle \underline{R}^i \otimes \underline{R}^i \rangle \quad (2.94)$$

Une propriété de la décomposition en mode est que :

$$\sum_{i=1}^N \langle \underline{R}^i \otimes \underline{R}^i \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \underline{X}^i \otimes \underline{X}^i \rangle \quad (2.95)$$

donc le tenseur des contraintes est la somme des tenseurs de s contraintes des modes :

$$\underline{\underline{\sigma}}^p = \sum_{i=1}^N \underline{\underline{\sigma}}^{pi} \quad (2.96)$$

$$\underline{\underline{\sigma}}^{pi} = 2\nu k_B T \beta^2 \langle \underline{X}^i \otimes \underline{X}^i \rangle \quad (2.97)$$

et comme chaque distribution de probabilité ψ^i vérifie une équation de Smoluchowski les contraintes $\underline{\underline{\sigma}}^{pi}$ obéissent à un modèle viscoélastique de Maxwell convecté supérieur (2.79) :

$$\frac{\nabla \cdot}{\lambda^i} \underline{\underline{\sigma}}^i + \frac{1}{\lambda^i} (\underline{\underline{\sigma}}^i - G \underline{1}) = 0 \quad (2.98)$$

$$\lambda^i = \frac{\zeta}{16k_B T \beta^2 \sin^2 \left(\frac{i\pi}{2(N+1)} \right)} \quad (2.99)$$

$$G = \nu k_B T \quad (2.100)$$

8. comme la vibration d'une corde

Ce qui constitue le modèle de Rouse [8]. Le temps de relaxation le plus grand est

$$\sin^2\left(\frac{i\pi}{2(N+1)}\right) \approx \frac{i^2\pi^2}{4(N+1)^2} \quad (2.101)$$

$$\lambda^i \approx \frac{\zeta(N+1)^2}{4\pi^2 i^2 k_B T \beta^2} \quad (2.102)$$

$$\lambda^1 \approx \frac{\zeta N^2 b^2}{6\pi^2 k_B T} \quad (2.103)$$

L'avantage du modèle de Rouse est qu'il prédit une distribution de temps de relaxation à partir d'argument moléculaire.

Domaine de validité du modèle de Rouse le Modèle de Rouse a été développé à l'origine pour les polymères en solution, où l'on prend en compte les interactions d'une chaîne polymère avec le solvant (fluide visqueux) qui l'entoure. De manière surprenante, ce modèle est aussi valable pour les polymères à l'état fondu, où pourtant il n'y a que des chaînes polymères, lorsque l'on se situe en dessous de la masse molaire critique⁹ M_c . L'explication ne peut être autre que la suivante : l'interaction d'une chaîne avec son environnement peut être encore modélisée par un solvant visqueux, c'est à dire qu'aucun effet particulier du milieu polymère environnant n'intervient à ce stade.

Energie élastique Lorsque la chaîne est représentée (Fig. 2.6) par une succession de billes connectées par des ressort "entropiques" (de longueur à vide nulle), l'énergie élastique de la chaîne est simplement la somme des énergie élastiques :

$$U = \sum_{i=1}^{i=N} \frac{k}{2} (\underline{r}^i - \underline{r}^{i-1})^2 \quad (2.104)$$

$$k = \frac{3k_B T}{b^2}$$

De ce fait, on peut calculer les efforts "élastiques" s'exerçant sur une bille i positionnée en \underline{r}^i en utilisant la définition de la force issue de l'énergie potentielle U :

$$\begin{aligned} \underline{F}^i &= -\frac{\partial U}{\partial \underline{r}^i} \\ &= \frac{-k}{2} \frac{\partial}{\partial \underline{r}^i} (\underline{r}^i - \underline{r}^{i-1})^2 \\ &\quad + \frac{-k}{2} \frac{\partial}{\partial \underline{r}^i} (\underline{r}^{i+1} - \underline{r}^i)^2 \\ &= k (-2\underline{r}^i + \underline{r}^{i+1} + \underline{r}^{i-1}) \end{aligned} \quad (2.105)$$

Diffusion du centre de Masse Si l'écoulement est négligeable, et si l'on passe de variables discrètes $R^i(t)$ à une variable continue $R(n, t)$, l'équation (2.89) prend la forme

$$\begin{aligned} \zeta \dot{\underline{R}}^i &= k_B T 2\beta^2 (\underline{R}^{i+1} - 2\underline{R}^i + \underline{R}^{i-1}) + \underline{g}_{\text{Brownien}} \\ \frac{\partial \underline{R}}{\partial t}(n, t) &= \frac{3k_B T}{\zeta b^2} \frac{\partial^2 \underline{R}(n, t)}{\partial n^2} + \underline{g}_{\text{Brownien}} \end{aligned} \quad (2.106)$$

9. Au delà, un autre phénomène est à prendre en compte, il s'agit des enchevêtrements

L'équation (2.106) est une équation de diffusion (comme la diffusion de la chaleur, ou de la concentration) donc le coefficient de diffusion est, pour le centre de masse :

$$C_{\text{diffusion}} = \frac{3k_B T}{\zeta N} \quad (2.107)$$

2.7 Annexe : Mouvement Brownien

2.7.1 Equation de Langevin

Une particule de masse m , plongée dans un liquide et soumise à un potentiel U subit également les effets d'un bombardement des molécules de liquide environnantes produit par l'agitation thermique. Le mouvement de cette particule est freiné par un frottement visqueux ζ proportionnel à la vitesse et de sens opposé à celle-ci. Par exemple, dans le cas d'une sphère rigide de rayon a , en translation dans un fluide viscosité η , la friction visqueuse est donnée par la loi de Stokes : $\zeta = 6\pi\eta a$. L'ensemble de ces contributions fait l'objet d'un bilan des forces classique :

$$\begin{aligned} m\gamma &= \sum F \\ m\ddot{x} &= -\zeta\dot{x} - \frac{\partial U}{\partial x} + g(t) \end{aligned} \quad (2.108)$$

où $g(t)$ représente une force aléatoire. Cette équation est celle de Langevin, mais le terme d'accélération (ou d'inertie) est négligeable dans le cas des macromolécules.

2.7.2 Caractère statistique du mouvement Brownien

Comme seules les caractéristiques statistiques de la force aléatoire sont spécifiées nous ne pouvons pas espérer avoir une solution déterministe de l'équation de Langevin, la solution doit elle aussi être décrite en termes probabilistes. Pour clarifier, on considère un grand nombre de particules Browniennes $x_j(t), j = 1 \rightarrow N$ qui n'interagissent pas entre elles. $g_j(t)$ est une fonction aléatoire dans le temps, qui fluctue rapidement. Formellement, $g(t)$ est alors une variable aléatoire et $g_j(t)$ est une réalisation de cette variable. D'après le théorème de limite centrale (**central limit**), si $N \gg 1$, $g(t)$ est représentable par une distribution Gaussienne dont la moyenne est définie par

$$\begin{aligned} \langle g(t) \rangle &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{j=N} g_j(t) \\ &= 0 \end{aligned}$$

$g(t)$ varie nettement plus vite que le déplacement de la particule, on donc peut toujours trouver un intervalle de temps Δt durant lequel $g(t)$ fluctue de nombreuses fois mais tel que le déplacement $x(t)$ reste constant pour l'essentiel. On définit l'impulsion de la façon suivante :

$$\begin{aligned} B(t, \Delta t) &= \int_t^{t+\Delta t} g(\tau) d\tau \\ &= \sum_{i=1}^{i=n} g_i(\tau) \delta t \\ \text{avec } \Delta t &= n\delta t \end{aligned}$$

Le processus étant stationnaire on pose $B(t, \Delta t) = B_{\Delta t}$.

De plus, si δt est commensurable avec le temps des fluctuations, chaque terme g_i est indépendant et aléatoire et peut être décrit par une distribution Gaussienne. On en conclut que $B_{\Delta t}$ est lui même décrit par une Gaussienne et on peut postuler que :

$$\begin{aligned}\langle B_{\Delta t} \rangle &= 0 \\ \langle B_{\Delta t}^2 \rangle &= q\Delta t\end{aligned}$$

le facteur q restant à déterminer.

2.7.3 Mouvement Brownien d'une particule dans un potentiel

Soit une particule Brownienne en mouvement dans un liquide et soumise à un potentiel harmonique $U = \frac{kx^2}{2}$. L'équation de Langevin est donc en négligeant le terme inertiel :

$$\zeta \dot{x} + kx = g(t) \quad (2.109)$$

qui s'intègre en :

$$x(t) = x_0 \exp(-\beta t) + \int_0^t g(\tau) \exp(-\beta(t-\tau)) d\tau \quad (2.110)$$

$$\beta = \frac{k}{\zeta} \quad (2.111)$$

Plus généralement on va étudier fonction

$$Y = \int_0^t g(\tau) \psi(\tau) d\tau \quad (2.112)$$

où ψ varie lentement avec le temps. On reprend le même découpage temporel que précédemment :

$$Y = \sum_{i=0}^{i=n-1} \psi(i\Delta t) \int_{i\Delta t}^{(i+1)\Delta t} g(\tau) d\tau \quad (2.113)$$

$$= \sum_{i=0}^{i=n-1} \psi(i\Delta t) B_{\Delta t} \quad (2.114)$$

avec $n\Delta t = t$.

De ce fait Y est vue comme la somme de n variables aléatoires indépendantes, chacune obéissant à une distribution Gaussienne de moyenne nulle et de variance :

$$\langle Y^2 \rangle = \langle B_{\Delta t}^2 \rangle \sum_{i=0}^{i=n-1} \psi_i^2 \quad (2.115)$$

$$= q\Delta t \sum_{i=0}^{i=n-1} \psi_i^2 \quad (2.116)$$

$$\approx q \int_0^t \psi^2 d\tau \quad (2.117)$$

$$W(Y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle Y^2 \rangle}} \exp\left(-\frac{Y^2}{2\langle Y^2 \rangle}\right) \quad (2.118)$$

Dans le cas de notre particule :

$$\begin{aligned}\psi(\tau) &= \exp(-\beta(t - \tau)) \\ \langle Y^2 \rangle &= \frac{q}{2\beta} (1 - \exp(-2\beta t))\end{aligned}\quad (2.119)$$

D'un autre côté d'après (2.110) : $Y = x(t) - x_0 \exp(-\beta t)$ et dans ce cas par substitution dans (2.118) :

$$W(x, t, x_0) = W(x(t) - x_0 \exp(-\beta t)) \quad (2.120)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi \frac{q}{2\beta} (1 - \exp(-2\beta t))}} \exp\left(-\frac{(x(t) - x_0 \exp(-\beta t))^2}{\frac{q}{\beta} (1 - \exp(-2\beta t))}\right) \quad (2.121)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi \sigma^2(t)}} \exp\left(-\frac{(x(t) - \bar{x})^2}{2\sigma^2(t)}\right) \quad (2.122)$$

$$\bar{x} = x_0 \exp(-\beta t) \quad (2.123)$$

$$\sigma^2(t) = \frac{q}{2\beta} (1 - \exp(-2\beta t)) \quad (2.124)$$

En particulier lorsque $t \rightarrow \infty$ on aura :

$$\begin{aligned}\bar{x}(\infty) &= 0 \\ \sigma^2(\infty) &= \frac{q}{2\beta} \\ W_\infty(x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi \frac{q}{2\beta}}} \exp\left(-\frac{x^2}{\frac{q}{\beta}}\right)\end{aligned}\quad (2.125)$$

2.7.4 Relation d'Einstein

Lorsque $t \rightarrow \infty$ on atteint un état d'équilibre et la distribution de probabilité du déplacement $x(t)$ est donnée par une distribution de Boltzmann :

$$\psi(x) \propto \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \quad (2.126)$$

Les deux distributions (2.126) et (2.125) coïncident si :

$$q = \frac{2k_B T}{\zeta} \quad (2.127)$$

Il s'agit de la relation d'Einstein qui nous indique qu'une quantité mesurant les fluctuations thermiques dans un système peut être calculée à partir de la température absolue T et d'une quantité décrivant la réponse du système sous l'action d'une force extérieure (le coefficient de friction visqueuse ζ). La généralisation de cette relation se nomme le théorème de fluctuation-dissipation.

L'ensemble de l'évolution de la probabilité de déplacement de $x(t)$, depuis $t = 0$ jusqu'à $t = \infty$ est donnée dans la Fig. 2.8.

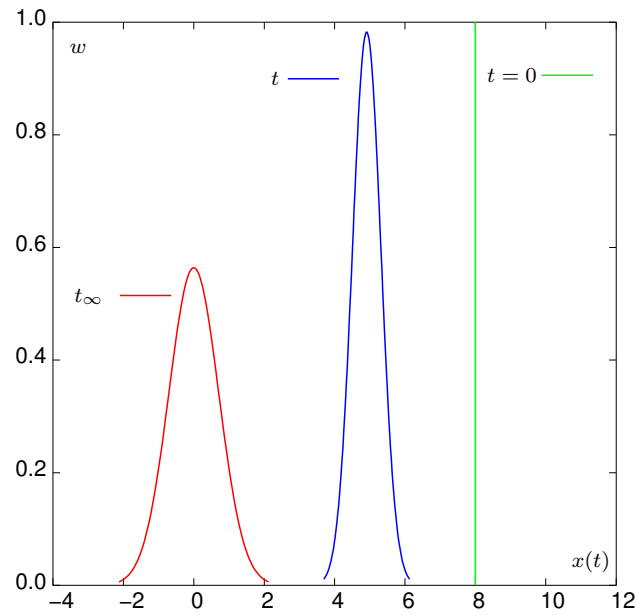


FIGURE 2.8 – Évolution de la probabilité W de déplacement $x(t)$ d'une particule Brownienne, situé en $x_0 = 8$ à $t = 0$

2.7.5 Force Brownienne

Sur la même base de raisonnement que §2.4, on déduit une nouvelle définition de la force Brownienne :

$$\underline{F}_b = \frac{\partial(-TS)}{\partial \underline{R}} \quad (2.128)$$

$$= -k_B T \frac{\partial \log \psi}{\partial \underline{R}} \quad (2.129)$$

2.8 Modèle FENE

Le modèle d'haltère précédent est basé sur une force de rappel linéaire entre les billes, ce qui revient à dire que les chaînes sont infiniment extensibles, ce qui n'est manifestement pas possible. FENE est l'acronyme de "Finitely Extensible Non Linear Elastic Dumbbell Model" et propose une forme non-linéaire avec une extension finie des chaînes macromoléculaires, grâce à loi de Warner :

$$\begin{aligned}\underline{F} &= \frac{2\beta^2 k_B T}{1 - \frac{R^2}{R_{\max}^2}} \underline{R} \\ &= 2\beta^2 k_B T f(R^2/R_{\max}^2) \underline{R} \\ R_{\max} &= Nb\end{aligned}$$

R_{\max} représente la longueur maximale de la chaîne macromoléculaire avec N le nombre de segments et b la longueur des segments. C'est cette longueur que l'on ne peut pas dépasser.

Le tenseur des contraintes devient alors :

$$\begin{aligned}\underline{\sigma} &= \nu \langle \underline{R} \otimes \underline{F} \rangle \\ &= 2\nu k_B T \beta^2 \langle \underline{R} \otimes f(R^2/R_{\max}^2) \underline{R} \rangle\end{aligned}$$

Lorsque l'on introduit cette forme dans l'équation (2.73) on ne peut plus directement obtenir d'expression pour les contraintes car cette fois la raideur du ressort n'est plus une constante mais une fonction de R^2 . L'approximation que l'on fait est de remplacer cette fonction de R^2 par la pré-moyenne $\langle R^2 \rangle$. De ce fait la force de rappel est linéaire¹⁰ en \underline{R} et les calculs précédent sont valides. Cette opération donne lieu au modèle FENE-Peterlin (FENE-P). On obtient alors :

$$\begin{aligned}\underline{\sigma} &= 2\nu k_B T \beta^2 \langle \underline{R} \otimes f(R^2/R_{\max}^2) \underline{R} \rangle \\ \underline{B} &= 2 \langle \underline{R} \otimes \underline{R} \rangle \\ \text{tr} \underline{B} &= 2 \langle R^2 \rangle \\ \underline{B} + \frac{1}{\lambda} \left(\frac{\underline{B}}{1 - \frac{\text{tr} \underline{B}}{2R_{\max}^2}} - \frac{1}{\beta^2} \underline{1} \right) &= 0\end{aligned}$$

Le tenseur des contraintes s'exprime par la relation

$$\begin{aligned}\underline{\sigma} &= \nu \langle \underline{R} \otimes \underline{F} \rangle \\ \underline{\sigma} &= \nu k_B T \beta^2 \frac{\underline{B}}{1 - \frac{\text{tr} \underline{B}}{2R_{\max}^2}}\end{aligned}\tag{2.130}$$

où ν représente le nombre de segments (entre deux billes) par unité de volume.

2.8.1 Modèle FENE-P

En introduisant le tenseur de configuration \underline{A} adimensionnelle :

$$\underline{A} = \frac{\langle \underline{R} \otimes \underline{R} \rangle}{N_K^2 b_K^2}\tag{2.131}$$

10. mais non-linéaire en norme

on obtient une définition du modèle FENE-P :

$$\underline{\underline{A}} + \lambda \left(1 - \frac{\text{tr}\underline{\underline{A}}}{L^2} \right) \underline{\underline{\nabla}} \underline{\underline{A}} = \left(\frac{1 - \frac{\text{tr}\underline{\underline{A}}}{L^2}}{1 - \frac{3}{L^2}} \right) \underline{\underline{1}} \quad (2.132)$$

$$\underline{\underline{S}} = \frac{\eta_0}{\lambda} \left(\frac{\underline{\underline{A}}}{1 - \frac{\text{tr}\underline{\underline{A}}}{L^2}} - \frac{\underline{\underline{1}}}{1 - \frac{3}{L^2}} \right) \quad (2.133)$$

avec L^2 un paramètre adimensionnel de l'extensibilité des chaînes macromoléculaires :

$$L^2 = 3 + 2\beta^2 R_{\max}^2 \quad (2.134)$$

$$= 3 + 2 \frac{3}{2} \frac{1}{Nb^2} R_{\max}^2 \quad (2.135)$$

$$L^2 = 3 + 3N \quad (2.136)$$

où β a été défini en 2.49

2.8.2 Réponse en cisaillement simple

Dans le cas d'un écoulement stationnaire, homogène on suppose que le tenseur de configuration $\underline{\underline{A}}$ est lui même homogène. Ce qui amène à une expression simplifiée de la dérivée convectée : $\frac{\partial \underline{\underline{A}}}{\partial t} = \underline{\underline{\nabla}} \underline{\underline{A}} = 0$.

Plus précisément on aura :

$$\begin{aligned} v_1 &= \dot{\gamma} x_2 \\ v_2 &= 0 \\ v_3 &= 0 \end{aligned}$$

$$\underline{\underline{L}} = \begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.137)$$

$$\underline{\underline{A}} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & 0 \\ A_{12} & A_{22} & 0 \\ 0 & 0 & A_{33} \end{pmatrix} \quad (2.138)$$

On anticipe un peu sur la forme de $\underline{\underline{A}}$ juste pour alléger les calculs...

$$\underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{A}} = \begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & 0 \\ A_{12} & A_{22} & 0 \\ 0 & 0 & A_{33} \end{pmatrix} \quad (2.139)$$

$$= \begin{pmatrix} \dot{\gamma} A_{12} & \dot{\gamma} A_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.140)$$

$$\underline{\underline{A}} \cdot \underline{\underline{L}}^T = (\underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{A}})^T \quad (2.141)$$

on pose que :

$$b = 1 - \frac{\text{tr}\underline{\underline{A}}}{L^2} \quad (2.142)$$

$$a = 1 - \frac{3}{L^2} \quad (2.143)$$

$$W_e = \lambda\dot{\gamma} \quad (2.144)$$

on a alors

$$\underline{\underline{A}} + \lambda b \underline{\underline{A}}^\nabla = \frac{b}{a} \underline{\underline{1}}$$

$$\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & 0 \\ A_{12} & A_{22} & 0 \\ 0 & 0 & A_{33} \end{pmatrix} + b \begin{pmatrix} -\lambda\dot{\gamma}A_{12} & -\lambda\dot{\gamma}A_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + b \begin{pmatrix} -\lambda\dot{\gamma}A_{12} & 0 & 0 \\ -\lambda\dot{\gamma}A_{22} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{b}{a} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{b}{a} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{b}{a} \end{pmatrix}$$

Ce qui donne 4 équations non-linéaires :

$$A_{11} - 2W_e b A_{12} = \frac{b}{a} \quad (2.145)$$

$$A_{12} - W_e b A_{22} = 0 \quad (2.146)$$

$$A_{22} = \frac{b}{a} \quad (2.147)$$

$$A_{33} = \frac{b}{a} \quad (2.148)$$

En conséquence, on peut déjà déduire que :

$$\text{tr}\underline{\underline{A}} = A_{11} + A_{22} + A_{33} \quad (2.149)$$

$$= A_{11} + 2\frac{b}{a} \quad (2.150)$$

$$A_{12} = W_e b A_{22} \quad (2.151)$$

$$= W_e \frac{b^2}{a} \quad (2.152)$$

$$A_{11} = 2W_e b A_{12} + \frac{b}{a} \quad (2.153)$$

$$= 2W_e^2 \frac{b^3}{a} + \frac{b}{a} \quad (2.154)$$

On va aboutir à une équation algébrique de degré 3 en b en remarquant, à l'aide de (2.150) et (2.142), que :

$$A_{11} = \text{tr}\underline{\underline{A}} - 2\frac{b}{a} \quad (2.155)$$

$$= L^2(1 - b) - 2\frac{b}{a} \quad (2.156)$$

En rassemblant (2.154) et (2.156) on obtient :

$$aL^2(b - 1) + 2W_e^2 b^3 + 3b = 0 \quad (2.157)$$

$$(L^2 - 3)(b - 1) + 2W_e^2 b^3 + 3b = 0 \quad (2.158)$$

$$2W_e^2 b^3 + L^2 b + 3 - L^2 = 0 \quad (2.159)$$

Cette équation du 3 degré peut facilement se résoudre une fois mise sous la forme suivante :

$$b^3 + 3qb - 2r = 0 \quad (2.160)$$

$$q = \frac{1}{3} \frac{L^2}{2W_e^2} \quad (2.161)$$

$$r = \frac{1}{2} \frac{L^2 - 3}{2W_e^2} \quad (2.162)$$

$$(2.163)$$

La solution a alors la forme :

$$b = s_1 + s_2 \quad (2.164)$$

$$s_1 = \left(r + \sqrt{\Delta} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.165)$$

$$s_2 = \left(r - \sqrt{\Delta} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.166)$$

$$\Delta = q^3 + r^2 \quad (2.167)$$

$$= \frac{L^6}{216W_e^6} + \frac{(3 - L^2)^2}{16W_e^4} \quad (2.168)$$

La contrainte de cisaillement, la viscosité en cisaillement et la première différence des contraintes normales sont alors données par

$$\begin{aligned} \tau &= S_{12} \\ &= \frac{\eta_0}{\lambda} \frac{A_{12}}{b} \end{aligned} \quad (2.169)$$

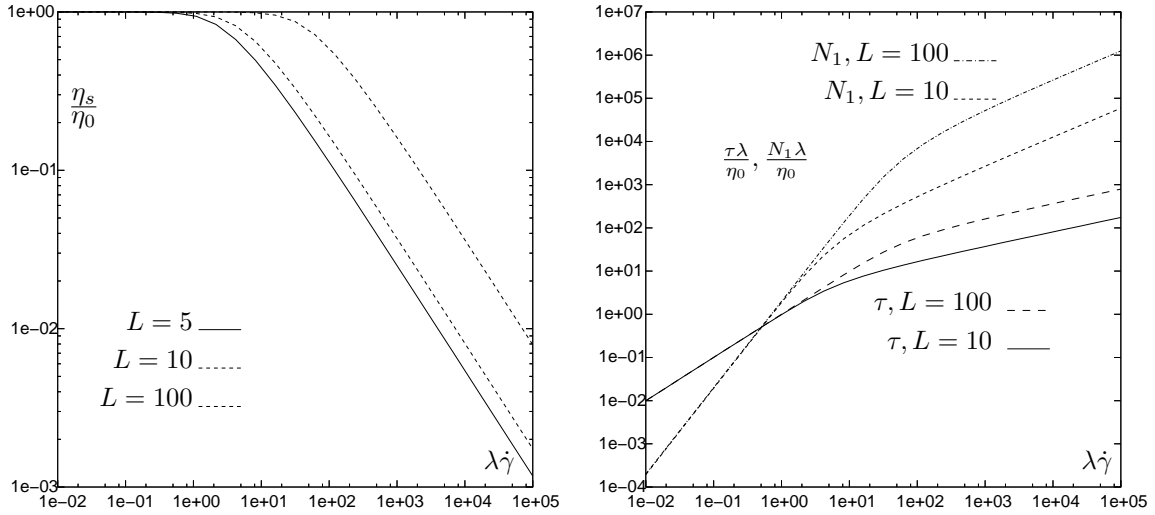
$$= \eta_0 \dot{\gamma} \frac{b}{a} \quad (2.170)$$

$$\eta_S = \eta_0 \frac{b}{a} \quad (2.171)$$

$$\begin{aligned} N_1 &= S_{11} - S_{22} \\ &= \frac{\eta_0}{\lambda} \frac{A_{11} - A_{22}}{b} \\ &= \frac{\eta_0}{\lambda} \frac{2W_e^2 \frac{b^3}{a} + \frac{b}{a} - \frac{b}{a}}{b} \\ &= \frac{\eta_0}{\lambda} 2W_e^2 \frac{b^2}{a} \\ &= 2\eta_0 \lambda \dot{\gamma}^2 \frac{b^2}{a} \end{aligned} \quad (2.172)$$

Le comportement asymptotique de la viscosité et de la différence des contraintes normales est lié à celui de b quand $W_e \rightarrow 0$ et $W_e \rightarrow \infty$.

$$\lim_{W_e \rightarrow \infty} b = W_e^{-\frac{2}{3}} \quad (2.173)$$



2.8.3 Réponse du modèle FENE-P en élongation uniaxiale

Dans le cas de l'élongation uniaxiale on a :

$$\begin{aligned}
 \underline{\underline{L}} &= \underline{\underline{L}}^T \\
 &= \begin{pmatrix} \dot{\epsilon} & 0 & 0 \\ 0 & -\dot{\epsilon}/2 & 0 \\ 0 & 0 & -\dot{\epsilon}/2 \end{pmatrix} \\
 \underline{\underline{A}} &= \begin{pmatrix} A_{11} & 0 & 0 \\ 0 & A_{22} & 0 \\ 0 & 0 & A_{22} \end{pmatrix} \\
 \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{A}} &= \underline{\underline{A}} \cdot \underline{\underline{L}}^T \\
 &= \begin{pmatrix} \dot{\epsilon}A_{11} & 0 & 0 \\ 0 & -\dot{\epsilon}/2A_{22} & 0 \\ 0 & 0 & -\dot{\epsilon}/2A_{22} \end{pmatrix} \\
 \underline{\underline{\dot{A}}} &= \begin{pmatrix} -2\dot{\epsilon}A_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \dot{\epsilon}A_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \dot{\epsilon}A_{22} \end{pmatrix}
 \end{aligned} \tag{2.174}$$

En posant que :

$$\begin{aligned}
 W_e &= \lambda \dot{\epsilon} \\
 b &= 1 - \frac{\text{tr} \underline{\underline{A}}}{L^2} \\
 a &= 1 - \frac{3}{L^2} \\
 \text{tr} \underline{\underline{A}} &= 3 \frac{1-b}{1-a}
 \end{aligned} \tag{2.175}$$

on obtient de que :

$$\begin{aligned}
 A_{11} - 2W_e b A_{11} &= \frac{b}{a} \\
 A_{22} + W_e b A_{22} &= \frac{b}{a}
 \end{aligned} \tag{2.176}$$

$$\begin{aligned}
A_{11} &= \frac{b}{a} \frac{1}{1 - 2W_e b} \\
A_{22} &= \frac{b}{a} \frac{1}{1 + W_e b} \\
\text{tr} \underline{\underline{A}} &= A_{11} + 2A_{22} \\
&= \frac{b}{a} \left(\frac{1}{1 - 2W_e b} + \frac{2}{1 + W_e b} \right) \\
&= 3 \frac{b}{a} \frac{1 - W_e b}{(1 - 2W_e b)(1 + W_e b)} \\
&= 3 \frac{1 - b}{1 - a} \text{ cf. (2.175)} \tag{2.177}
\end{aligned}$$

Ceci nous donne l'équation algébrique cubique en b :

$$1 - (1 + aW_e) \frac{b}{a} + W_e(1 - 2aW_e) \frac{b^2}{a} + 2W_e^2 b^3 = 0 \tag{2.178}$$

Il serait tout à fait possible de résoudre cette cubique suivant les formules analytiques de Cardan ... mais c'est l'occasion de faire quelque chose de beaucoup plus intellectuellement stimulant!! On va s'intéresser au développement asymptotique de b aux deux voisinages qui nous intéressent : quand W_e est très faible et quand W_e est très grand...

Développement asymptotique quand $W_e \rightarrow 0$ On pose alors que $b = b_0 + W_e b_1 + W_e^2 b_2$ et on cherche les valeurs de b_0, b_1, b_2 solutions de (2.178) à l'ordre correspondant 0, 1, 2.

— Ordre 0 :

$$\begin{aligned}
1 - \frac{b_0}{a} &= 0 \\
b_0 &= a
\end{aligned}$$

— Ordre 1 :

$$\begin{aligned}
-(1 + aW_e) \left(\frac{a + b_1 W_e}{a} \right) + W_e(1 - 2aW_e) \frac{(a + b_1 W_e)^2}{a} &= 0 \\
-\frac{(a^2 W_e + b_1 W_e)}{a} + \frac{a^2 W_e}{a} &= 0 \\
b_1 &= 0
\end{aligned}$$

— Ordre 2 :

$$\begin{aligned}
-(1 + aW_e) \left(\frac{a + b_2 W_e^2}{a} \right) + W_e(1 - 2aW_e) \frac{(a + b_2 W_e^2)^2}{a} + 2W_e^2 (a + b_2 W_e^2)^3 &= 0 \\
-\frac{b_2 W_e^2}{a} - \frac{2a^3 W_e^2}{a} + 2W_e^2 a^3 &= 0 \\
b_2 &= -2a^3(1 - a)
\end{aligned}$$

Développement asymptotique quand $W_e \rightarrow \infty$ On pose cette fois que $b = b_0 + W_e^{-1}b_1 + W_e^{-2}b_2$ car c'est $1/W_e$ qui tend vers 0, et on cherche les valeurs de b_0, b_1, b_2 solutions de (2.178) à l'ordre correspondant 0, 1, 2, 3. Pour ce faire, on va diviser (2.178) par le terme de plus haut degré W_e^2 :

$$W_e^{-2} - (W_e^{-2} + aW_e^{-1}) \frac{b}{a} + (W_e^{-1} - 2a) \frac{b^2}{a} + 2b^3 = 0 \quad (2.179)$$

— Ordre 0 :

$$\begin{aligned} -2b_0^2 + 2b_0^3 &= 0 \\ b_0(b_0 - 1) &= 0 \\ b_0 &= 0 \\ b_0 &= 1 \end{aligned}$$

On choisit $b_0 = 0$ comme racine valable du développement ¹¹

— Ordre 2 :

$$\begin{aligned} W_e^{-2} - W_e^{-2}b_1 - 2W_e^{-2}b_1^2 &= 0 \\ 1 - b_1 - 2b_1^2 &= 0 \\ b_1 &= -1 \\ b_1 &= \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (2.180)$$

On choisit $b_1 = \frac{1}{2}$ comme racine valable du développement (b doit être positif)

— Ordre 3 :

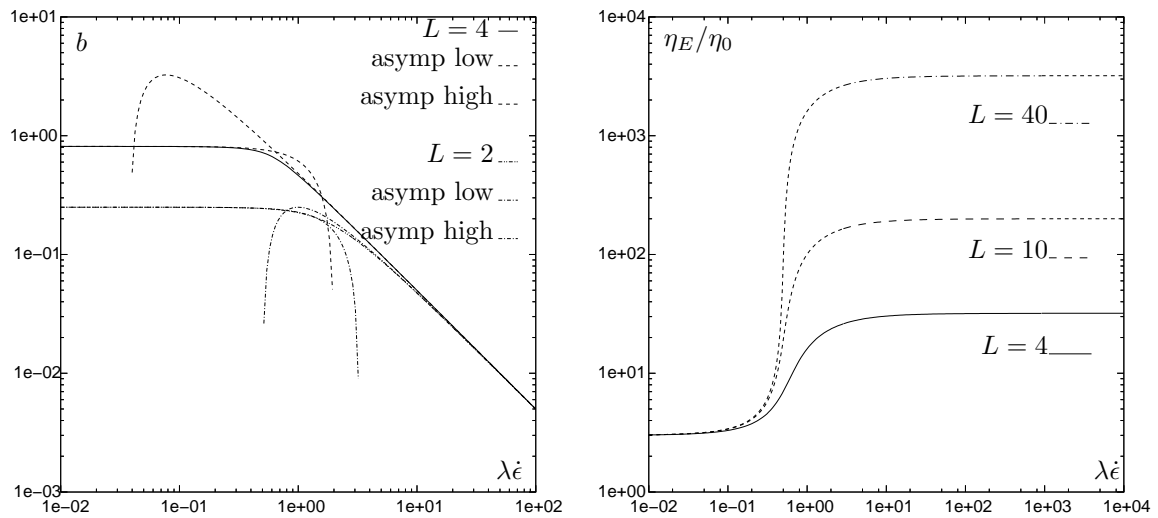
$$b_2 = \frac{a-1}{12a} \quad (2.181)$$

Viscosité élongationnelle Une fois la valeur de b connue, on peut exprimer la viscosité élongationnelle η_E :

$$\begin{aligned} \eta_E &= \frac{S_{11} - S_{22}}{\dot{\epsilon}} \\ &= \frac{\eta_0 A_{11} - A_{22}}{\lambda \dot{\epsilon} b} \\ &= \frac{\eta_0 b}{W_e b a} \left(\frac{1}{1 - 2W_e b} - \frac{1}{1 + W_e b} \right) \\ &= \frac{3\eta_0 b}{a} \frac{1}{(1 - 2W_e b)(1 + W_e b)} \end{aligned} \quad (2.182)$$

On voit que lorsque W_e est grand il faut que $0 < b < \frac{1}{2W_e}$ pour que la viscosité reste positive et ne diverge pas... d'où les choix précédent dans le développement asymptotique de b .

11. pour des raisons que je ne manquerais pas de vous expliquer



Sur la courbe de la viscosité élongationnelle on constate la présence de deux plateaux de viscosité : Celui de Trouton $\eta_E = 3\eta_0$ lorsque le taux d'élongation est faible, et un second plateau $\eta_E = 2\eta_0 L^2$ à fort taux d'élongation dont le niveau augmente avec le paramètre L^2 , le taux d'extensibilité des macromolécules. Les deux développements limités précédents, une fois insérés dans la définition de la viscosité élongationnelle permettent de calculer la valeur de ces deux plateaux.

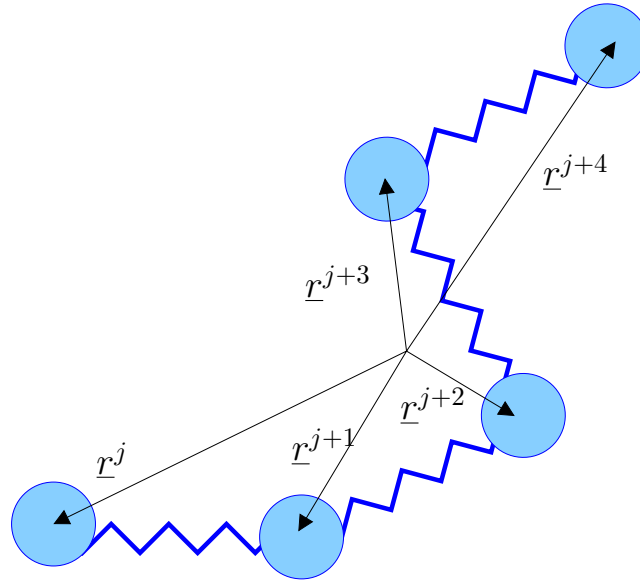


FIGURE 2.9 – Modèle Billes-ressort, avec repérage à partir du centre de gravité de la macromolécule

2.9 Modèle de Giesekus

2.9.1 Introduction

Cette classe de modèles est basée sur la notion de mobilité anisotrope (**anisotropic drag**), c'est à dire sur le lien que l'on peut faire entre la friction visqueuse que subit la macromolécule et sa conformation (ou son orientation).

Dans les modèles précédents, la friction visqueuse s'exerçait sur une bille sphérique représentant une partie de la chaîne polymère. On parle ici de **drag dependant conformation**. La particularité de ces types de modèles est qu'ils sont basés sur la notion d'une configuration **moyenne** des macromolécules [9].

2.9.2 Configuration moyenne à un seul mode

En se basant sur une représentation d'une macromolécule par une chaîne de billes liées par des ressorts (Fig. 2.9) on note \underline{r}^j les vecteurs positions des billes j , prises par rapport à la position moyenne de la macromolécule cette fois, c'est à dire le barycentre. Ce mouvement relatif est décrit par la dérivée convectée supérieure de ces positions :

$$\underline{\overset{\nabla}{r}}^j = \dot{\underline{r}}^j - \underline{\underline{L}} \cdot \underline{r}^j \quad (2.183)$$

L'hypothèse première de ce modèle est que ce mouvement est relié à la force de friction de type Stokes $f = 6\pi\eta aV$ par un coefficient tensoriel de frottement $\underline{\underline{\zeta}}^j$:

$$\begin{aligned} \underline{f}^j &= -\underline{\underline{\zeta}}^j \cdot \underline{\overset{\nabla}{r}}^j \\ &= -\underline{r}^j \cdot \underline{\underline{\zeta}}^{jT} \end{aligned} \quad (2.184)$$

Les contraintes macroscopiques associées sont données par la moyenne sur l'ensemble des configurations possibles :

$$\begin{aligned}\underline{S}^j &= n^j \langle \underline{r}^j \otimes \underline{f}^j \rangle \\ &= -n^j \langle \underline{r}^j \otimes \underline{r}^j \rangle \cdot \underline{\zeta}^{jT}\end{aligned}\quad (2.185)$$

où n^j désigne le nombre de billes de type j par unité de volume.

Une seconde hypothèse est que le coefficient de friction ne dépend pas directement de la configuration de la bille j mais de la configuration moyenne ce qui permet de sortir ce terme de la moyenne d'ensemble¹² :

$$\underline{S}^j = -n^j \langle \underline{r}^j \otimes \underline{r}^j \rangle \cdot \underline{\zeta}^{jT} \quad (2.186)$$

$$\underline{S}^j \cdot \underline{\zeta}^{jT-1} = -n^j \langle \underline{r}^j \otimes \underline{r}^j \rangle \quad (2.187)$$

Finalement on arrive à :

$$\underline{S}^{jT} \cdot \underline{\zeta}^{jT-1} + \underline{\zeta}^{j-1} \cdot \underline{S}^j = -n^j \langle \underline{r}^j \otimes \underline{r}^j \rangle \quad (2.188)$$

On s'intéresse désormais à une configuration d'équilibre isotrope et donc telle que : (cf. §2.9.5)

$$\langle \underline{r}^{j0} \otimes \underline{r}^{j0} \rangle = \frac{\langle \underline{r}^{j0} \cdot \underline{r}^{j0} \rangle}{3} \underline{\underline{1}} \quad (2.189)$$

Cette configuration d'équilibre peut être associée à la configuration déformée par le truchement¹³ d'un tenseur symétrique dit de configuration \underline{b}^j :

$$\langle \underline{r}^j \otimes \underline{r}^j \rangle = \underline{b}^j \cdot \langle \underline{r}^{j0} \otimes \underline{r}^{j0} \rangle \quad (2.190)$$

$$= \frac{\underline{r}^{j0} \cdot \underline{r}^{j0}}{3} \underline{b}^j \quad (2.191)$$

Le tenseur de configuration est aussi appelé tenseur de déformation recouvrable.

A ce stade on abandonne l'idée qu'il faille associer un tenseur de configuration à chaque bille de type j . Dans ce cas le plus simple, celui du modèle à un seul mode, on pose l'existence **d'un seul** tenseur de configuration \underline{b} . Il en va de même pour le coefficient tensoriel de friction $\underline{\zeta}$. L'inverse de ce tenseur de friction fait intervenir la notion de tenseur de mobilité \underline{B} définie de telle sorte que :

$$\underline{\zeta} = \underline{B} \cdot \underline{\zeta}^0 \quad (2.192)$$

A l'équilibre on a : $\underline{B}^0 = \underline{\underline{1}}$.

Dans ce cas eq. (2.188) peut se transformer en :

$$\frac{1}{2} \left(\underline{B} \cdot \underline{S}^T + \underline{S} \cdot \underline{B}^T \right) + \eta_0 \underline{b} = 0 \quad (2.193)$$

$$\eta_0 = \frac{1}{6} n \langle \underline{r}^0 \cdot \underline{r}^0 \rangle \zeta^0 \quad (2.194)$$

12. on a déjà vu cela pour Fene-P et PTT, c'est toujours pareil

13. le vrai nom du truchement c'est endomorphisme, je crois...mais j'aime mieux truchement

où n désigne la concentration de billes par unité de volume, tous types confondus ; et η_0 est une viscosité à l'équilibre.

Les trois tenseurs contraintes $\underline{\underline{S}}$, mobilité $\underline{\underline{B}}$, et configuration $\underline{\underline{b}}$, dépendent chacun de la structure macromoléculaire, mais on pose dans la suite que les contraintes et la mobilité sont des fonctions simples (linéaires) du tenseur de configuration $\underline{\underline{b}}$:

$$\underline{\underline{S}} = G(\underline{\underline{b}} - \underline{\underline{1}}) \quad (2.195)$$

$$\underline{\underline{B}} = \alpha(\underline{\underline{b}} - \underline{\underline{1}}) + \underline{\underline{1}} \quad (2.196)$$

Cette relation fait apparaître le paramètre **empirique** α appelé facteur de mobilité. On doit avoir $0 < \alpha < 1$ car il ne peut pas y avoir plus d'anisotropie que celle indiquée par les contraintes.

Dans ces conditions l'équation (2.193) devient :

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} (\alpha(\underline{\underline{b}} - \underline{\underline{1}}) + \underline{\underline{1}}) \cdot (G(\underline{\underline{b}} - \underline{\underline{1}}))^T \\ & + \frac{1}{2} (G(\underline{\underline{b}} - \underline{\underline{1}})) \cdot (\alpha(\underline{\underline{b}} - \underline{\underline{1}}) + \underline{\underline{1}})^T - \eta_0 \overset{\nabla}{\underline{\underline{b}}} = 0 \end{aligned} \quad (2.197)$$

$$(\alpha(\underline{\underline{b}} - \underline{\underline{1}}) + \underline{\underline{1}}) \cdot (\underline{\underline{b}} - \underline{\underline{1}}) - \lambda \overset{\nabla}{\underline{\underline{b}}} = 0 \quad (2.198)$$

$$\lambda = \frac{\eta_0}{G} \quad (2.199)$$

$$\lambda \overset{\nabla}{\underline{\underline{b}}} + \alpha \underline{\underline{b}}^2 + (1 - 2\alpha)\underline{\underline{b}} + (\alpha - 1)\underline{\underline{1}} = 0 \quad (2.200)$$

λ représentant un temps de relaxation à l'équilibre¹⁴

Forme alternative : On peut déduire¹⁵ (2.200) une formulation du modèle de Giesekus en contraintes uniquement le fait apparaître comme un modèle de Maxwell convecté supérieur, avec un terme non-linéaire en contrainte :

$$\underline{\underline{S}} + \lambda \overset{\nabla}{\underline{\underline{S}}} + \frac{\alpha}{G} \underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{S}} = 2\eta_0 \underline{\underline{d}} \quad (2.201)$$

2.9.3 Réponse du modèle en cisaillement simple

Les calculs sont tirés de la publication [10].

Calculs

$$\begin{aligned} v_2 &= \dot{\gamma} x_1 \\ \underline{\underline{L}} &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.202)$$

$$\underline{\underline{b}} = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & 0 \\ b_{12} & b_{22} & 0 \\ 0 & 0 & b_{33} \end{pmatrix} \quad (2.203)$$

14. ou autour de l'équilibre plutôt

15. Déduisez-y vous même

On calcule alors :

$$\begin{aligned}\underline{\underline{b}} \cdot \underline{\underline{L}}^t &= \begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma}b_{11} & 0 \\ 0 & \dot{\gamma}b_{12} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{b}} &= (\underline{\underline{b}} \cdot \underline{\underline{L}}^t)^t \\ \lambda \overset{\nabla}{\underline{\underline{b}}} &= \begin{pmatrix} 0 & -\lambda\dot{\gamma}b_{11} & 0 \\ -\lambda\dot{\gamma}b_{11} & -2\lambda\dot{\gamma}b_{12} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \alpha \underline{\underline{b}}^2 &= \begin{pmatrix} \alpha(b_{11}^2 + b_{12}^2) & \alpha b_{12}(b_{11} + b_{22}) & 0 \\ \alpha b_{12}(b_{11} + b_{22}) & \alpha(b_{22}^2 + b_{12}^2) & 0 \\ 0 & 0 & \alpha b_{33}^2 \end{pmatrix}\end{aligned}$$

On définit pour la suite le nombre adimensionnel de Weissenberg $\beta = \lambda\dot{\gamma}$ et on simplifie les calculs en posant $\alpha = \frac{1}{2}$. Les différents termes intervenant dans le modèle de Giesekus (2.200) sont alors :

(cij)	$\lambda \overset{\nabla}{\underline{\underline{b}}}$	$\alpha \underline{\underline{b}}^2$	$-\alpha \underline{\underline{1}}$
(c11)	0	$\frac{b_{11}^2}{2} + \frac{b_{12}^2}{2}$	$-\frac{1}{2}$
(c12)	$-\beta b_{11}$	$\frac{b_{12}}{2}(b_{11} + b_{22})$	0
(c22)	$-2\beta b_{12}$	$(\frac{b_{22}^2}{2} + \frac{b_{12}^2}{2})$	$-\frac{1}{2}$
(c33)	$b_{33} = 1$		

Afin de résoudre ces équations algébriques non-linéaires on doit poser des variables auxiliaires (qui n'ont pas de sens physique particulier).

$$u = b_{11} + b_{22} \quad (2.204)$$

$$v = b_{11} - b_{22} \quad (2.205)$$

$$b_{11} = \frac{u + v}{2} \quad (2.206)$$

$$b_{22} = \frac{u - v}{2} \quad (2.207)$$

Les composantes précédentes de (2.9.3) deviennent alors :

$$\frac{u^2 + 2uv + v^2}{8} + \frac{b_{12}^2}{2} = \frac{1}{2} \quad (2.208)$$

$$\frac{u^2 - 2uv + v^2}{8} + \frac{b_{12}^2}{2} - 2\beta b_{12} = \frac{1}{2} \quad (2.209)$$

$$u \frac{b_{12}}{2} - \beta \frac{u + v}{2} = 0 \quad (2.210)$$

En éliminant les carrés dans les 2 premières équations (2.208) et (2.209) on obtient :

$$\frac{4uv}{8} + 2\beta b_{12} = 0 \quad (2.211)$$

$$ub_{12} - \beta u - \beta v = 0 \quad (2.212)$$

$$\frac{u^2 + v^2}{4} + b_{12}^2 - 2\beta b_{12} = 1 \quad (2.213)$$

Les équations (2.211) et (2.212) peuvent être vues comme un système **linéaire** en v, b_{12} :

$$\begin{aligned} 2\beta b_{12} + \frac{uv}{2} &= 0 \\ ub_{12} - \beta v &= \beta u \end{aligned}$$

dont la solution est en considérant u comme un paramètre :

$$b_{12} = \frac{\beta u^2}{u^2 + 4\beta^2} \quad (2.214)$$

$$v = -\frac{4\beta^2 u}{u^2 + 4\beta^2} \quad (2.215)$$

on a alors :

$$\frac{v^2}{4} + b_{12}^2 = \frac{\beta^2 u^2}{u^2 + 4\beta^2}$$

Dans ce cas l'équation (2.213) s'exprime en fonction de u uniquement :

$$\begin{aligned} \frac{u^2}{4} - \frac{\beta^2 u^2}{u^2 + 4\beta^2} - 1 &= 0 \\ u^4 - 4u^2 - 16\beta^2 &= 0 \end{aligned} \quad (2.216)$$

Cette dernière¹⁶ équation (2.216) est une équation bicarrée dont on calcule le discriminant :

$$\Delta_u = 4(1 + 4\beta^2) \quad (2.217)$$

Ainsi que la seule solution positive :

$$u = \sqrt{2}\sqrt{1 + \chi} \quad (2.218)$$

$$\chi = \sqrt{1 + 4\beta^2} \quad (2.219)$$

On peut désormais reprendre les valeurs de b_{12} et de v :

$$\begin{aligned} b_{12} &= \frac{\beta u^2}{u^2 + 4\beta^2} \\ &= 2\beta \frac{1 + \chi}{1 + 2\chi + 1 + 4\beta^2} \quad \text{cf. (2.219)} \\ &= 2\beta \frac{1 + \chi}{1 + 2\chi + \chi^2} \\ &= \frac{2\beta}{1 + \chi} \end{aligned} \quad (2.220)$$

$$\begin{aligned} v &= -\frac{4\beta^2 u}{u^2 + 4\beta^2} \\ &= -\frac{4\beta^2 \sqrt{2(1 + \chi)}}{(1 + \chi)^2} \end{aligned}$$

16. façon de parler...

Pour simplifier plus on peut remarquer que :

$$\begin{aligned}\chi^2 - 1 &= 4\beta^2 \\ (\chi - 1)(\chi + 1) &= 4\beta^2\end{aligned}$$

et dans ce cas

$$v = -\frac{\sqrt{2}(\chi - 1)}{\sqrt{\chi + 1}} \quad (2.221)$$

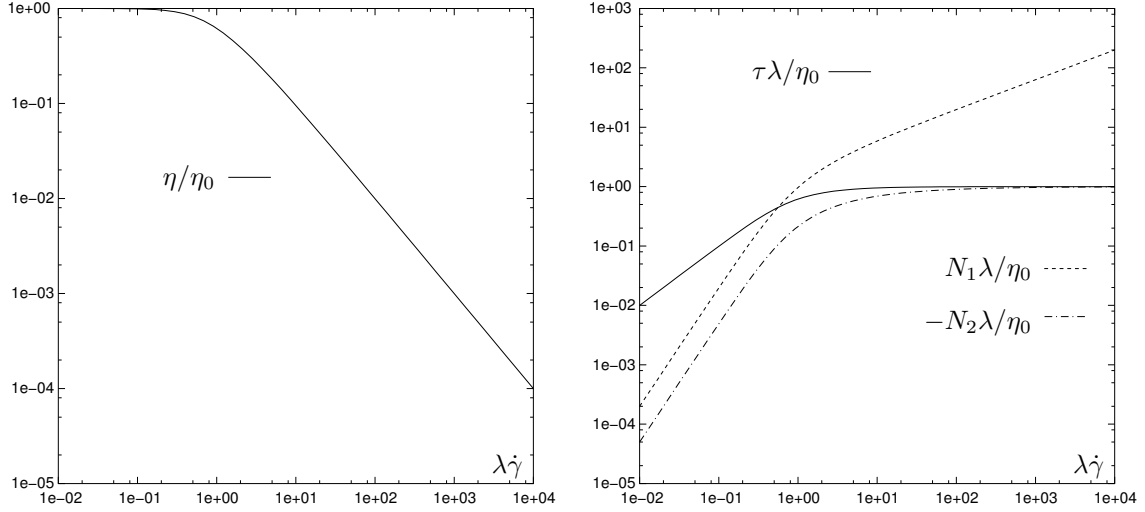
Fonctions viscosimétriques La contrainte de cisaillement τ et la viscosité en cisaillement (**shear viscosity**) s'obtiennent alors :

$$\begin{aligned}\tau &= S_{12} \\ &= Gb_{12} \\ &= \frac{2G\lambda\dot{\gamma}}{1 + \chi} \\ &= \frac{2\eta_0\dot{\gamma}}{1 + \chi} \\ \eta_s &= \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \\ &= \frac{2\eta_0}{1 + \chi}\end{aligned} \quad (2.222)$$

Tandis que la première des différences de contraintes normales :

$$\begin{aligned}N_1 &= G(b_{22} - b_{11}) \\ &= -Gv \\ &= \frac{\sqrt{2}G(\chi - 1)}{\sqrt{\chi + 1}}\end{aligned} \quad (2.223)$$

$$\begin{aligned}N_2 &= G(b_{11} - b_{33}) \\ &= G\left(\frac{u + v}{2} - 1\right) \\ &= G\left(\frac{u^3}{2} \frac{1}{u^2 + 4\beta^2} - 1\right) \\ &= G\frac{\sqrt{2}\sqrt{1 + \chi}^3}{(1 + \chi)^2} - G \quad \text{cf. (2.220)} \\ &= G\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{1 + \chi}} - G\end{aligned} \quad (2.224)$$



2.9.4 Réponse du modèle en élongation uniaxiale

Dans le cas de l'élongation uniaxiale on a :

$$\begin{aligned}
 \underline{\underline{L}} &= \underline{\underline{L}}^T \\
 &= \begin{pmatrix} \dot{\epsilon} & 0 & 0 \\ 0 & -\dot{\epsilon}/2 & 0 \\ 0 & 0 & -\dot{\epsilon}/2 \end{pmatrix} \\
 \underline{\underline{b}} &= \begin{pmatrix} b_{11} & 0 & 0 \\ 0 & b_{22} & 0 \\ 0 & 0 & b_{33} \end{pmatrix} \\
 \underline{\underline{L}} \cdot \underline{\underline{b}} &= \underline{\underline{b}} \cdot \underline{\underline{L}}^T \\
 &= \begin{pmatrix} \dot{\epsilon}b_{11} & 0 & 0 \\ 0 & -\dot{\epsilon}/2b_{22} & 0 \\ 0 & 0 & -\dot{\epsilon}/2b_{33} \end{pmatrix} \\
 \underline{\underline{b}}^2 &= \begin{pmatrix} b_{11}^2 & 0 & 0 \\ 0 & b_{22}^2 & 0 \\ 0 & 0 & b_{33}^2 \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

En posant $\beta = \lambda\dot{\epsilon}$, on obtient alors :

$$-2\beta b_{11} + \alpha b_{11}^2 + (1 - 2\alpha)b_{11} + (\alpha - 1) = 0 \quad (2.225)$$

$$\beta b_{22} + \alpha b_{22}^2 + (1 - 2\alpha)b_{22} + (\alpha - 1) = 0 \quad (2.226)$$

$$\beta b_{33} + \alpha b_{33}^2 + (1 - 2\alpha)b_{33} + (\alpha - 1) = 0$$

On déduit de suite que $b_{22} = b_{33}$

Les équations (2.227) et (2.228) sont du second degré en b_{11} et b_{22} :

$$\alpha b_{11}^2 + (1 - 2\alpha - 2\beta)b_{11} + (\alpha - 1) = 0 \quad (2.227)$$

$$\alpha b_{22}^2 + (1 - 2\alpha + \beta)b_{22} + (\alpha - 1) = 0 \quad (2.228)$$

Le discriminant et la solution de (2.227) sont alors :

$$\begin{aligned}\Delta_1 &= (1 - 2\alpha - 2\beta)^2 + 4\alpha(1 - \alpha) \\ b_{11} &= \frac{-(1 - 2\alpha - 2\beta) + \sqrt{\Delta_1}}{2\alpha}\end{aligned}\quad (2.229)$$

Tandis que pour (2.228) :

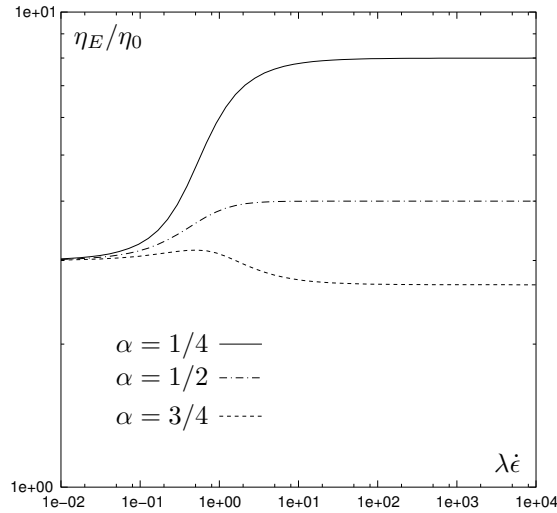
$$\begin{aligned}\Delta_2 &= (1 - 2\alpha + \beta)^2 + 4\alpha(1 - \alpha) \\ b_{22} &= \frac{-(1 - 2\alpha + \beta) + \sqrt{\Delta_2}}{2\alpha}\end{aligned}\quad (2.230)$$

La viscosité élongationnelle est alors :

$$\begin{aligned}\eta_E &= \frac{S_{11} - S_{22}}{\dot{\epsilon}} \\ &= \frac{G(b_{11} - b_{22})}{\dot{\epsilon}} \\ &= G \frac{3\beta + \sqrt{\Delta_1} - \sqrt{\Delta_2}}{2\alpha\dot{\epsilon}}\end{aligned}\quad (2.231)$$

$$= \eta_0 \frac{3\beta + \sqrt{\Delta_1} - \sqrt{\Delta_2}}{2\alpha\beta}\quad (2.232)$$

Remarque Lorsque $\beta \rightarrow 0$ montrer que $\eta_E \rightarrow 3\eta_0$. Pour ce faire, développer $\sqrt{\Delta_1}$ et $\sqrt{\Delta_2}$ jusqu'à l'ordre 1 en β



2.9.5 Annexes

Dérivée convectée d'un vecteur

La dérivée convectée supérieure, appliquée à un vecteur \underline{r} est définie par :

$$\underline{\nabla} \underline{r} = \dot{\underline{r}} - \underline{L} \cdot \underline{r}\quad (2.233)$$

Cette dérivée est également objective. En effet si \underline{r} est objectif, on aura :

$$\begin{aligned}
 \underline{r}' &= \underline{Q} \cdot \underline{r} \\
 \underline{\dot{r}}' &= \underline{\dot{r}} - \underline{L}' \cdot \underline{r}' \\
 &= \underline{Q} \cdot \underline{\dot{r}} + \underline{\dot{Q}} \cdot \underline{r} - (\underline{Q} \cdot \underline{L} \cdot \underline{Q}^T + \underline{\dot{Q}} \cdot \underline{Q}^T) \cdot (\underline{Q} \cdot \underline{r}) \\
 &= \underline{Q} \cdot \underline{\dot{r}} + \underline{\dot{Q}} \cdot \underline{r} - \underline{Q} \cdot \underline{L} \cdot \underline{r} - \underline{\dot{Q}} \cdot \underline{r} \\
 &= \underline{Q} \cdot (\underline{\dot{r}} - \underline{L} \cdot \underline{r})
 \end{aligned} \tag{2.234}$$

tenseur isotrope

\underline{A} est isotrope si :

$$\begin{aligned}
 A_{ij} &= a\delta_{ij} \\
 \underline{A} &= \frac{1}{3}\text{tr}(\underline{A})\underline{1}
 \end{aligned} \tag{2.235}$$

Dans le cas particulier où \underline{A} s'exprime comme le produit tensoriel de deux vecteurs identiques : si \underline{A} est isotrope, alors dans ce cas :

$$\begin{aligned}
 \underline{A} &= \underline{r} \otimes \underline{r} \\
 &= \frac{1}{3}\text{tr}(\underline{A})\underline{1} \\
 &= \frac{\underline{r} \cdot \underline{r}}{3}\underline{1} \\
 \text{tr}(\underline{A}) &= A_{ii} \\
 &= r_i r_i \\
 &= \underline{r} \cdot \underline{r}
 \end{aligned}$$

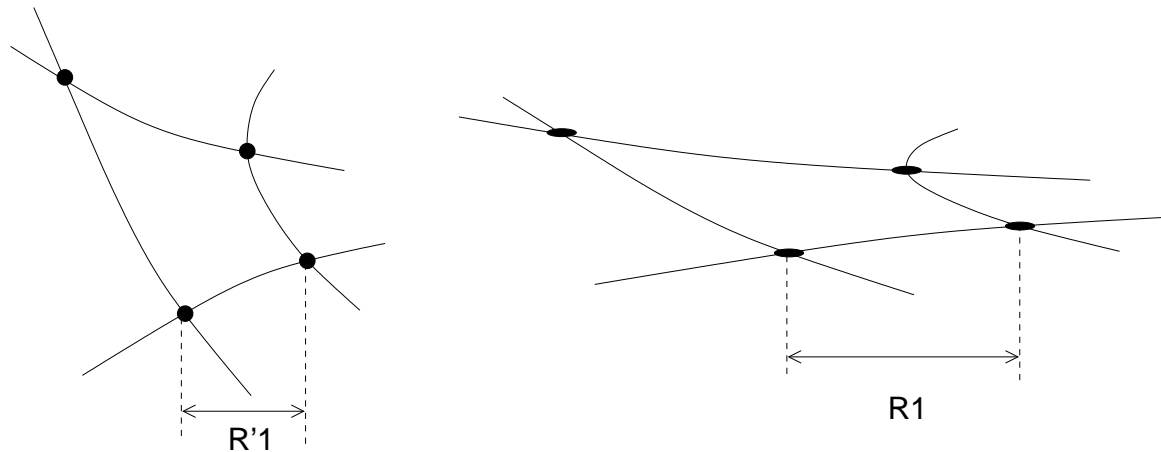


FIGURE 2.10 – Déformation affine des brins et des points de réticulation

2.10 Polymères enchevêtrés

2.11 Modèle des réseaux temporaires

Ces modèles développés pour les polymères à l'état fondu, donc enchevêtrés. On considère que ces enchevêtrements agissent comme des points de réticulations, temporairement, et que le comportement du polymère à l'état fondu est similaire à celui d'un caoutchouc (réticulé).

2.11.1 Elasticité Caoutchoutique

On s'intéresse ici à la théorie classique de l'élasticité des caoutchouc, qui sont des polymères réticulés. Supposons une distribution régulière des points de réticulations (**cross-link points**) le long d'une chaîne polymère. La portion de chaîne comprise entre deux points de réticulation est appelée un brin (**polymer strand**). Et supposons enfin que cette réaction de réticulation a été conduite de telle sorte que, en l'absence de déformation, la distribution de probabilité des brins est identique à celle des chaînes à l'équilibre (2.45), \underline{R}' désignant cette fois le vecteur bout à bout des brins.

$$\psi_0(\underline{R}') = \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 \exp(-\beta^2 R'^2) \quad (2.236)$$

Si l'on considère une déformation extensionnelle pure de tout le réseau, déformation décrite par des étirements $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ et si l'on suppose que les points de réticulation se déplacent suivant cette déformation macroscopique comme sur la Fig. 2.10 c'est à dire que les points de réticulation se déplace de façon affine, alors on aura

$$\underline{R}_i = \underline{R}'_i \lambda_i \quad (2.237)$$

Comme le nombre total de réticulation se conserve pendant la déformation, il y a le même nombre de brins entre \underline{R} et $\underline{R} + d\underline{R}$ après la déformation qu'il n'y en avait entre $\underline{R}' + d\underline{R}'$, avant la déformation. la fonction de distribution après la déformation $\psi(\underline{R})$ est

liée à celle d'avant :

$$\begin{aligned}\psi(\underline{R})dR^3 &= \psi_0(\underline{R}')dR'^3 \\ dR^3 &= dR'^3 \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \\ &= dR'^3\end{aligned}\tag{2.238}$$

par conservation du volume.

De ce fait :

$$\psi(\underline{R}) = \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \exp\left[-\beta^2 \left(\sum_{i=1}^{i=3} \frac{R_i^2}{\lambda_i^2}\right)\right]\tag{2.239}$$

L'expression des contraintes que l'on utilise est analogue à celle utilisée pour des chaînes Gaussiennes (2.65)

$$\begin{aligned}\underline{\underline{\sigma}} &= 2\nu k_B T \beta^2 \langle \underline{R} \otimes \underline{R} \rangle \\ \sigma_{ii} &= 2\nu k_B T \beta^2 \langle R_i^2 \rangle \\ &= 2\nu k_B T \beta^2 \int R_i^2 \psi(\underline{R}) dR^3 \\ &= 2\nu k_B T \beta^2 \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \int R_i^2 \exp\left[-\beta^2 \left(\sum_{j=1}^{j=3} \frac{R_j^2}{\lambda_j^2}\right)\right] dR^3 \\ &= 2\nu k_B T \beta^2 \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \\ &\quad \int R_i^2 \exp\left(-\beta^2 \frac{R_i^2}{\lambda_i^2}\right) dR_i \\ &\quad \int \exp\left(-\beta^2 \frac{R_j^2}{\lambda_j^2}\right) dR_j \\ &\quad \int \exp\left(-\beta^2 \frac{R_k^2}{\lambda_k^2}\right) dR_k \\ &= 2\nu k_B T \beta^2 \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \frac{\sqrt{\pi} \lambda_i^3}{2\beta^3} \frac{\sqrt{\pi} \lambda_j}{\beta} \frac{\sqrt{\pi} \lambda_k}{\beta} \\ &= \nu k_B T \lambda_i^2\end{aligned}\tag{2.240}$$

où ν est le nombre de brins par unité de volume. Dans ce qui précède on a utilisé la propriété de conservation du volume $\lambda_i \lambda_j \lambda_k = 1$ et on utilisé des résultats sur les lois normales :

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x^2) dx &= \sqrt{\pi} \\ \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \exp(-x^2) dx &= \frac{\sqrt{\pi}}{2}\end{aligned}$$

Ce qui finalement nous donne :

$$\begin{aligned}\underline{\underline{\sigma}} &= \nu k_B T \begin{pmatrix} \lambda_1^2 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2^2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3^2 \end{pmatrix} \\ &= G \underline{\underline{C}}^{-1} \\ G &= \nu k_B T\end{aligned}\tag{2.241}$$

où les déformations sont mesurées par le tenseur de Finger $\underline{\underline{C}}^{-1}$

2.11.2 Réseau Temporaire

La théorie de Green et Tobolsky propose de voir les polymères à l'état fondu comme un réseau de chaîne **temporairement réticulé**. Dans ce réseau temporaire, les brins ne sont pas attachés de façon permanente à des point de réticulation donnés, mais occasionnellement se libèrent et se reforment immédiatement après ailleurs. Ces points de réticulation sont causés par les **enchevêtrements** (**entanglement**) c'est à dire des contraintes topologiques créées par le fait qu'une chaîne ne peut pas se mouvoir à travers une autre¹⁷

On suppose que la probabilité par unité de temps qu'une jonction se détruise (pour se reformer ailleurs juste après) est $\frac{1}{\lambda}$, l'inverse d'un temps de relaxation. Soit $P_{t',t}$ la probabilité qu'un brin survive entre t' et t . Alors $P_{t',t}$ obéit à l'équation différentielle :

$$\begin{aligned}\frac{dP_{t',t}}{dt} &= -\frac{1}{\lambda}P_{t',t} \\ P_{t',t'} &= 1\end{aligned}\tag{2.242}$$

Ce qui donne simplement :

$$P_{t',t} = \exp\left(\frac{t' - t}{\lambda}\right)$$

Lorsque le polymère fondu subi une déformation macroscopique, il peut se passer deux choses différentes :

- Si le brin reste attaché au point de réticulation, il se déforme de façon affine (comme on l'a vu précédemment §2.11.1)
- Lorsque le brin se détache, le polymère fondu est dit **relaxé** et les brins adoptent la configuration d'équilibre, même en présence de déformation. Ils ne contribuent donc plus à l'état de contraintes observables.

La probabilité qu'un brin se reforme entre t' et $t' + dt'$ est $\frac{dt'}{\lambda}$. La probabilité qu'il survive entre t' et t est $P_{t',t}$. La probabilité qu'un brin réunisse ces deux conditions est alors le produit des probabilités précédentes et la contribution en contrainte de ce brin est donnée par :

$$\begin{aligned}d\underline{\underline{\sigma}} &= \frac{dt'}{\lambda} P_{t',t} G \underline{\underline{C}}^{-1}(t', t) \\ &= \frac{G}{\lambda} \exp\left(\frac{t' - t}{\lambda}\right) \underline{\underline{C}}^{-1}(t', t) dt' \\ \underline{\underline{\sigma}} &= \int_{-\infty}^t \frac{G}{\lambda} \exp\left(\frac{t' - t}{\lambda}\right) \underline{\underline{C}}^{-1}(t', t) dt'\end{aligned}$$

C'est le modèle de Lodge vu précédemment,

2.12 Modèle Phan-Thien Tanner

La théorie des réseaux temporaires de Green et Tobolsky supposent des chaînes Gaussiennes et une probabilité de destruction des jonctions constante. Il est nécessaire d'étendre

17. à la différence des polymères en solution diluée qui sont toutes seules dans leur solvant

le modèle aux chaînes non Gaussiennes et de faire dépendre la probabilité de destruction de l'extension des chaînes.

La fonction de distribution $\psi(\underline{R})$ obéit à l'équation d'évolution suivante :

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \underline{R}} \cdot (\underline{L} \cdot \underline{R} \psi) + g - h\psi \quad (2.243)$$

Le premier terme du second membre traduit la déformation affine $\dot{\underline{R}} = \underline{L} \cdot \underline{R}$, le second g est la probabilité de création d'une jonction (et donc d'un brin) et enfin $h\psi$ la probabilité de destruction cette jonction.

Initialement, les fonctions h et g dépendent de la norme du vecteur bout-à-bout \underline{R} . Lorsqu'il n'y a pas d'écoulement, $\underline{v} = 0$ on déduit de (2.243) que :

$$g(R) = h(R)\psi_0 \quad (2.244)$$

où ψ_0 est la fonction de distribution à l'équilibre. Ceci veut dire que g , le taux de création des brins à l'équilibre, doit être égal au taux de destruction des brins hors-équilibre. L'équation (2.243) se simplifie alors :

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \underline{R}} \cdot (\underline{R} \cdot \nabla \underline{v} \psi) = h(R)(\psi_0 - \psi) \quad (2.245)$$

Si on multiplie (2.245) par $\underline{R} \otimes \underline{R}$ et que l'on intègre sur toutes les configurations, comme en §2.5 on obtient :

$$\langle \underline{R} \otimes \underline{R} \rangle^\nabla = \langle h(R) \underline{R} \otimes \underline{R} \rangle_0 - \langle h(R) \underline{R} \otimes \underline{R} \rangle \quad (2.246)$$

Lorsque h dépend de R il n'est plus possible de faire émerger un tenseur des contraintes macroscopique de l'équation (2.246). L'idée de Phan-Thien et Tanner est alors d'appliquer une pré-moyenne sur $h(R)$ en posant¹⁸ que $h(\langle R^2 \rangle)$. Dans ce cas, h se comporte comme une constante dans l'intégration et on a :

$$\begin{aligned} \langle \underline{R} \otimes \underline{R} \rangle^\nabla &= h(\langle R^2 \rangle) (\langle \underline{R} \otimes \underline{R} \rangle_0 - \langle \underline{R} \otimes \underline{R} \rangle) \\ &= h(\langle R^2 \rangle) \left(\frac{1}{2\beta^2} - \langle \underline{R} \otimes \underline{R} \rangle \right) \end{aligned} \quad (2.247)$$

En utilisant dans (2.247) la définition des contraintes (2.65) :

$$\begin{aligned} \underline{\underline{\sigma}} &= 2\nu k_B T \beta^2 \langle \underline{R} \otimes \underline{R} \rangle \\ \text{tr} \underline{\underline{\sigma}} &= 2\nu k_B T \beta^2 \langle R^2 \rangle \end{aligned}$$

on parvient à :

$$\begin{aligned} \underline{\underline{\sigma}} + h(\text{tr} \underline{\underline{\sigma}}) (\underline{\underline{\sigma}} - G \underline{\underline{1}}) &= 0 \\ G &= \nu k_B T \end{aligned} \quad (2.248)$$

Pour un fluide incompressible, le tenseur des contraintes est défini à un tenseur isotrope "près", et on choisit cette définition des contraintes viscoélastiques :

$$\underline{\underline{S}} = \underline{\underline{\sigma}} - G \underline{\underline{1}} \quad (2.249)$$

18. de manière similaire à Peterlin pour le modèle FENE

que l'on substitue dans (2.248) pour obtenir l'expression usuelle du modèle de Phan-Thien Tanner :

$$\lambda \underline{\underline{\dot{S}}} + Y \underline{\underline{S}} = 2\eta_0 \underline{\underline{d}} \quad (2.250)$$

$$Y = \lambda h$$

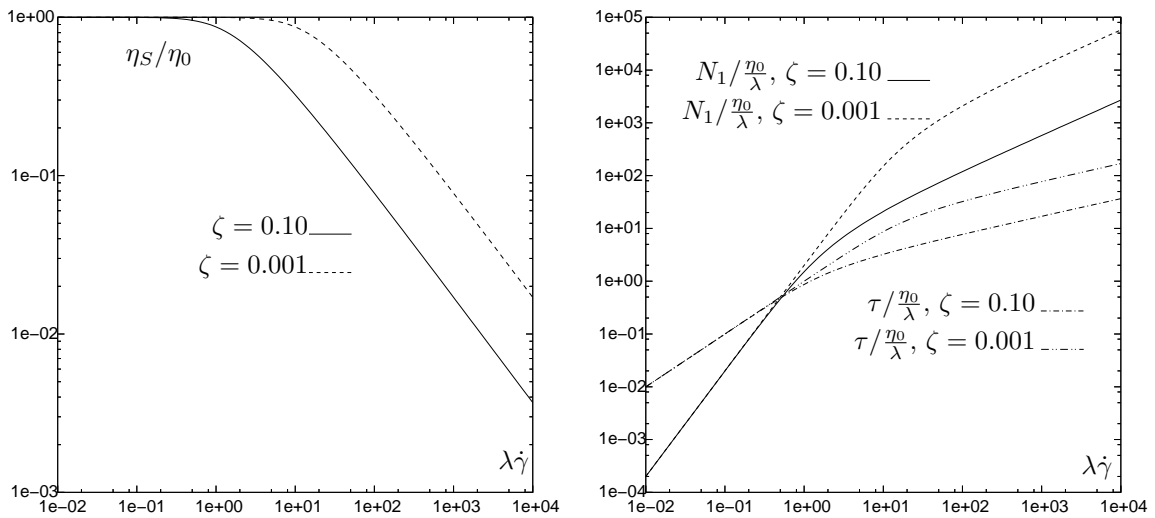
$$\eta_0 = \lambda G \quad (2.251)$$

A noter que h étant l'inverse d'un temps, Y est sans dimension. Il reste à préciser quelle forme particulière adopter pour la fonction Y : Deux variantes de ce modèle viscoélastique non-linéaire : PTT "linéaire" et PTT "exponentiel" :

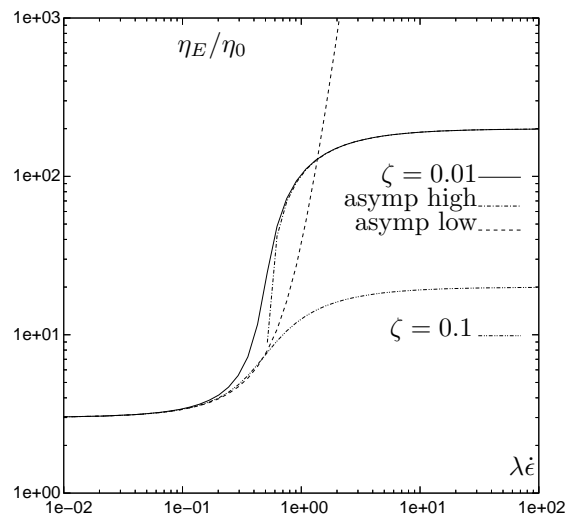
$$Y = \left(1 + \frac{\zeta \lambda}{\eta_0} \text{tr} \underline{\underline{S}} \right)$$

$$Y = \exp \left(\frac{\zeta \lambda}{\eta_0} \text{tr} \underline{\underline{S}} \right)$$

Réponse du modèle PTT linéaire en cisaillement simple



Réponse du modèle PTT linéaire en élongation uniaxiale



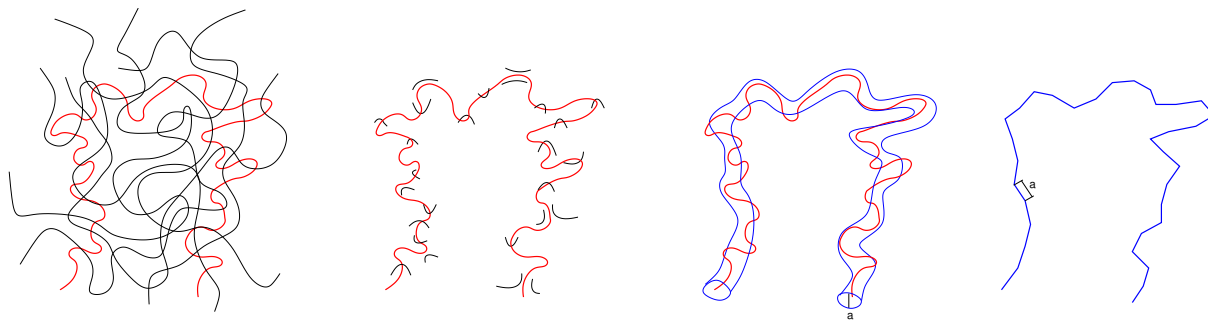


FIGURE 2.11 – Chaîne prise dans un réseau de chaînes voisines. Tube topologique enfermant cette chaîne

2.13 Reptation

2.13.1 Introduction

Les polymères à l'état enchevêtrés ou à l'état fondu (c'est à dire lorsque la masse moléculaire est supérieure à une masse critique) présente un comportement particulier dus à la présence des enchevêtrements. Les enchevêtrements sont des obstacles topologiques du à la présence de chaînes polymère dans le voisinage immédiat d'une chaîne qui en limitent le mouvement. En un sens ce comportement est plus simple que celui des polymères en solution car il n'y a plus, par effet d'écran du à la présence des autres chaînes, d'influence du solvant sur la chaîne, ni d'effet de volume exclu d'une portion de de la chaîne sur elle-même. Paradoxalement, la distribution de probabilité des chaînes enchevêtrées, au repos, est Gaussienne.

Différent mécanismes ont été envisagés pour décrire le comportement des polymères à l'état enchevêtrés :

- Réseau temporaire
- Reptation

Ces mécanismes contribuent aux comportement viscoélastique des polymères enchevêtrés sans le déterminer complètement.

La présence de très nombreuses chaînes voisines limite la liberté de mouvement d'une chaîne polymère et la confine à l'intérieur d'un **tube** Fig. 2.11, dans lequel elle ne peut effectuer librement que des mouvements latéraux de faible amplitude, de la taille du diamètre de ce tube topologique. A l'intérieur de ce tube, la chaîne décrit une marche au hasard dont les pas sont de longueur la taille du diamètre du tube a et la longueur totale $L_t = aM/M_e$, où M_e est la masse moléculaire entre enchevêtrements et M la masse moléculaire. La taille caractéristique de cette chaîne à l'intérieur de ce tube est donc :

$$a^2 = \frac{4}{5} \frac{M_e}{M} N b^2 \quad (2.252)$$

où N , b sont les caractéristiques de la chaîne considérée. Puisqu'elle ne peut traverser ce réseau, le seul moyen pour elle de se déplacer est d'effectuer des mouvements de reptation Fig. 2.12 : La chaîne "coulisse" le long du tube et par des mouvements de va et vient et finit par se libérer du tube originel.

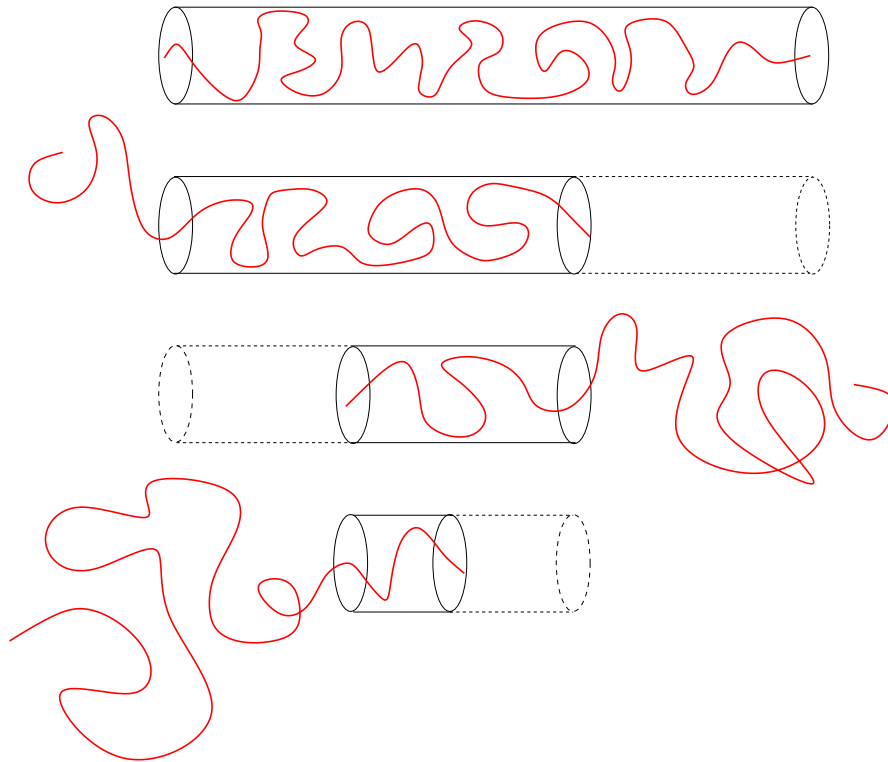


FIGURE 2.12 – Mécanisme de reptation

2.13.2 Temps de reptation et spectre

Si l'on considère que la chaîne est une chaîne de Rouse piégée dans le tube, le mouvement de son centre de masse est décrit par une équation de diffusion (2.106). Ce phénomène de reptation est lui aussi un processus diffusif, dont le temps caractéristique t_d , nécessaire à la chaîne pour se libérer du tube originel, est alors proportionnel au carré de la longueur totale L_t et inversement proportionnel au coefficient de diffusion $C_{\text{diffusion}}$. Comme L_t est proportionnel à M et que le coefficient de diffusion est inversement proportionnel à M , on en déduit que :

$$C_{\text{diffusion}} = \frac{a^2 k_B T}{3N^2 N \zeta} \quad (2.253)$$

$$\begin{aligned} t_d &\propto \frac{L_t^2}{C_{\text{diffusion}}} \\ &\propto M^3 \end{aligned} \quad (2.254)$$

L'exposant 3 étant assez proche de 3.4 observé expérimentalement.

En se basant que la chaîne se comporte comme une chaîne de Rouse piégée dans ce tube, de Gennes a décrit la dynamique de cette chaîne en calculant que la fraction du tube originel qui reste occupée par la chaîne est :

$$P(t) = \sum_{i \text{ impair}} \frac{8}{\pi^2 i^2} \exp\left(-\frac{i^2 t}{t_d}\right) \quad (2.255)$$

le module de relaxation $G(t)$, et donc la partie viscoélastique linéaire du comportement, est simplement le module plateau G_0 multiplié par cette fraction $P(t)$,

$$G(t) = G_0 P(t)$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{i \text{ impair}} G_i \exp\left(-\frac{t}{\lambda_i}\right) & (2.256) \\
G_i &= \frac{8G_0}{i^2\pi^2} \\
\lambda_i &= \frac{t_d}{i^2}
\end{aligned}$$

2.13.3 Modèle de Doi-Edwards

Lors d'une déformation macroscopique lors d'un écoulement par exemple, le tube se déforme affinement avec l'ensemble du réseau. Néanmoins, rien ne s'oppose au fait que la chaîne piégée dans le tube, puisse se rétracter le long du tube et reprenne rapidement sa longueur totale initiale. Ce mécanisme étant plus aisé que celui de la reptation, il est terminé au bout d'un temps t_r :

$$t_r = \frac{N_e}{3N} t_d \quad (2.257)$$

où N_e et N désignent respectivement le nombre de segment entre enchevêtrement et le nombre total de segments.

Le bilan est que la déformation et la rétractation rapide qui s'ensuit ont pour effet d'orienter seulement les segments de la chaîne sans les étirer. De plus, l'orientation du segment de chaîne reste celle produite par la déformation, pas celle acquise dans la configuration rétractée. Il s'agit de l'hypothèse d'alignement indépendante.

Cette orientation pure, sans étirement, se traduit par les relations suivantes :

$$\begin{aligned}
|\underline{U}| &= 1 \\
\underline{u} &= \frac{\underline{F}^{-1} \cdot \underline{U}}{|\underline{F}^{-1} \cdot \underline{U}|} \\
|\underline{u}| &= 1
\end{aligned} \quad (2.258)$$

Le temps très court de la rétractation implique une réponse élastique cf. (2.65) :

$$\begin{aligned}
\underline{\sigma} &= 3\nu k_B T \langle \underline{u} \otimes \underline{u} \rangle \\
&= \frac{3}{5} \nu k_B T \underline{Q}
\end{aligned} \quad (2.259)$$

$$\underline{Q} = 5 \left\langle \frac{\underline{F}^{-1} \cdot \underline{U} \otimes \underline{F}^{-1} \cdot \underline{U}}{|\underline{F}^{-1} \cdot \underline{U}|^2} \right\rangle_0 \quad (2.260)$$

Où la moyenne est prise sur une distribution isotrope (sphérique) de vecteur unité \underline{U} qui correspond à celle existant à l'état d'équilibre originel :

$$\langle \cdot \rangle_0 = \frac{1}{4\pi} \int \int du^2 \quad (2.261)$$

$$= \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\phi \sin \theta d\theta \quad (2.262)$$

c'est à dire avec $\underline{U} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta,)$ en coordonnées sphériques.

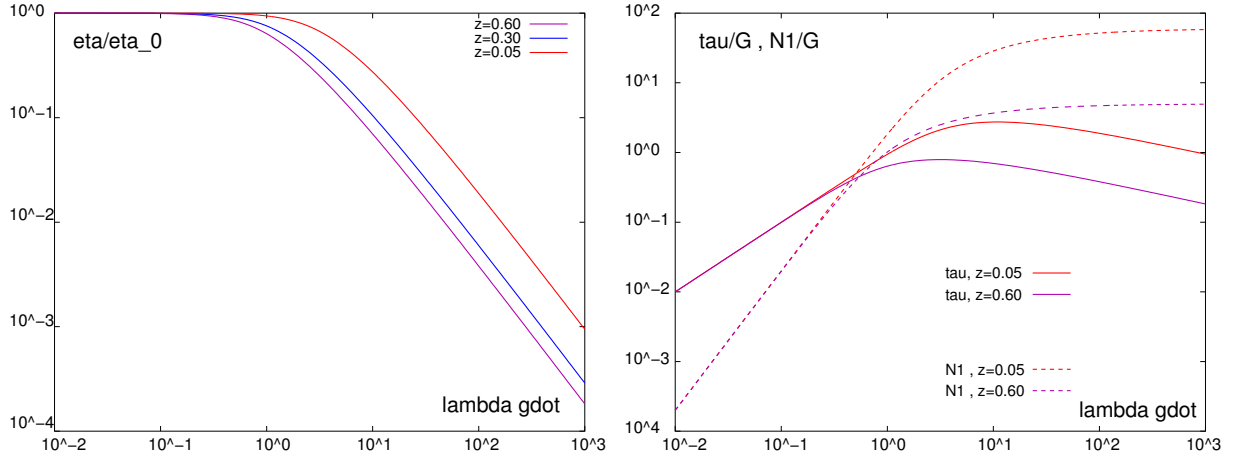


FIGURE 2.13 – Viscosité de cisaillement η_S , contrainte de cisaillement τ et première différence des contraintes normales N_1

L'ensemble des contraintes qui subsistent à un instant t est alors obtenu en sommant les réponses précédentes dans une intégrale de l'histoire des déformations :

$$\underline{\underline{\sigma}} = \int_{-\infty}^t m(t' - t) \underline{\underline{Q}}(t, t') dt' \quad (2.263)$$

$$m(t' - t) = \frac{dG(t - t')}{dt'} \quad (2.264)$$

(2.263) peut être posé sous la forme d'un modèle K-BKZ (2.265) en utilisant l'approximation de Currie :

$$\underline{\underline{\sigma}} = \int_{-\infty}^t \left(2 \frac{\partial U}{\partial I_1} \underline{\underline{C}}_t^{-1}(t') - 2 \frac{\partial U}{\partial I_2} \underline{\underline{C}}_t(t') \right) dt' \quad (2.265)$$

$$U(I_1, I_2) \approx \frac{5}{2} \log \left(\frac{J - 1}{7} \right) \quad (2.266)$$

$$J = I_1 + 2 \sqrt{I_2 + \frac{13}{4}}$$

De ce potentiel on obtient :

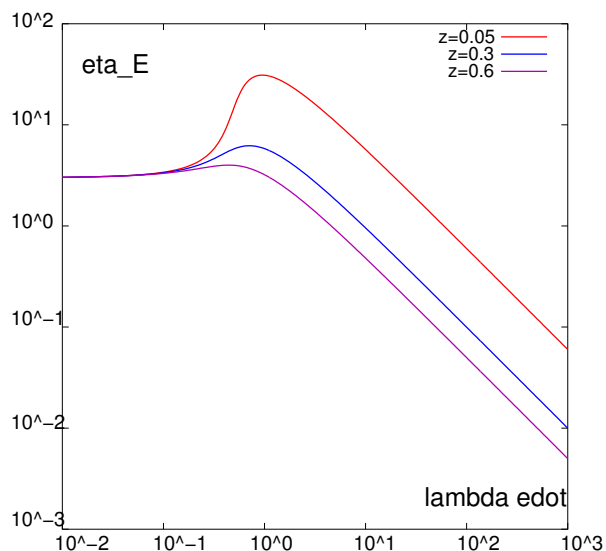
$$\underline{\underline{Q}} = \frac{5}{J - 1} \underline{\underline{C}}^{-1} - \frac{5}{(J - 1) \sqrt{I_2 + 13/4}} \underline{\underline{C}} \quad (2.267)$$

Modèle de Larson

Une approximation du modèle de Doi Edwards est aussi donnée par le modèle visco-élastique différentiel non-linéaire de Larson [11] :

$$\underline{\underline{\sigma}} + \lambda \underline{\underline{\dot{\sigma}}} + \frac{2\lambda z}{3G} (\underline{\underline{d}} : \underline{\underline{\sigma}}) \underline{\underline{\sigma}} = G \underline{\underline{1}} \quad (2.268)$$

Le Modèle de Doi-edwards correspond à la valeur du paramètre $z = 3/5$

FIGURE 2.14 – Viscosité élongationnelle η_E

Remarques La théorie de la reptation et le modèle de Doi-Edwards ont été établis pour les polymères linéaires (sans branchement) mono-disperses (une seule longueur de chaînes présentes). Pour mieux rendre compte des phénomènes observés on a dû émettre d'autres hypothèses qui complexifient l'approche initiale de la reptation :

- Fluctuation de la longueur totale du tube **tube contour length fluctuations**
- Relâchement des contraintes (topologiques) **constraint release**
- Déformation du tube **tube stretch**

De plus, dans le cas des polymères branchés, on comprend tout de suite que la mobilité des chaînes est forcément différente que dans le cas des polymères linéaires.

Bibliographie

- [1] M. Doi. *Introduction to polymer physics*. Oxford Science Publications, 1996.
- [2] G. Astarita. Three alternative approaches to the development of constitutive equations. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 5 :125–140, 1978.
- [3] N. Phan-Thien. *Understanding viscoelasticity*. Graduate Texts in Physics. Springer, 2013.
- [4] B. D. Coleman and W. Noll. Foundations of linear viscoelasticity. *Review of Modern Physics*, 33(2) :239–249, April 1961.
- [5] A. Kaye. Non newtonian flows in incompressible fluids. *CoA Notes*, 134, 1962.
- [6] B. Bernstein, E. A. Kearsley, and L. J. Zapas. A study of stress relaxation with finite strain. *Trans. Soc. Rheol.*, 7 :391–410, 1963.
- [7] R. G. Larson. *The structure and rheology of complex fluids*. oxford, 1999.
- [8] P. E. Rouse. A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers. *Journal of Chemical Physics*, 21(7) :1272–1280, july 1953.
- [9] H. Giesekus. Constitutive equations for polymer fluids based on the concept of configuration-dependent molecular mobility : A generalized mean-configuration model. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 17 :349–372, 1986.
- [10] M. A. Hulsen. Some properties and analytical expression for plane flow of leonov and giesekus models. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 30 :85–92, 1988.
- [11] R. G. Larson. A constitutive equation for polymer melts based on partially extending strand convection. *Journal of Rheology*, 28 :545–571, 1984.