



## LES EFFETS RHÉOLOGIQUES DE COUPLAGE DE CHAÎNES ISSU DU MODÈLE D'ÉCHELLE

M. BENELMOSTAFA,<sup>1\*</sup> P. MONGE<sup>1</sup> et J. DERKAOU<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Service Etudes et Réalisations Industrielles (S.E.R.I.), Hélioparc Pau Pyrénées-2, avenue du président Pierre Angot, 64000 Pau, France et <sup>2</sup>Université Mohammed 1er, Faculté des Sciences, Département de physique Oujda, Maroc

(Received 4 March 1994; accepted in final form 13 July 1994)

**Résumé**—Cette étude consiste à faire une comparaison entre les chaînes macromoléculaires couplées (suivant le modèle d'échelle) et les mêmes chaînes découplées et prouver ainsi que le modèle d'échelle rend bien compte des interactions moléculaires entre chaînes. Ce phénomène d'interaction est observé expérimentalement pour les hauts polymères.

**Abstract**—This study consists of a comparison between coupled macromolecular chains (following the ladder model) and the same uncoupled chains, to show that the ladder model reveals the molecular interactions between chains. This interaction phenomenon is experimentally observed for high polymers.

### 1. INTRODUCTION

La plupart des modèles rhéologiques issus de la théorie moléculaires [1-3], qui décrivent le comportement microscopique des matériaux viscoélastiques (spécialement les interactions intra et inter moléculaires), se basent essentiellement sur le mouvement d'une chaîne macromoléculaire avec son milieu environnant constitué par les chaînes voisines et aboutissent suivant des approches différentes à un spectre des temps de relaxations relatif à la chaîne étudiée. Ce spectre est alors représenté par le modèle analogique de Maxwell avec des temps de relaxations et des modules de rigidités spécifiques à chaque approche.

Ces modèles décrivent convenablement les interactions intra moléculaires entre les segments d'une chaîne, mais ils sont en revanche moins performants quant à la description des couplages entre mouvements de chaînes ou portions de chaînes différentes. C'est dans le souci d'améliorer l'analyse des telles interactions que nous proposons le modèle analogique d'échelle [4-6] déjà étudié sous plusieurs aspects pour modéliser les polymères à hauts poids moléculaires.

Rappelons les résultats généraux des modèles moléculaires de dynamique de grandes chaînes résumés par les approches de De Gennes et Doi-Edwards. L'idée d'un mouvement moléculaire, ressemblant au déplacement d'un serpent ou d'un verre de terre pour simuler les mouvements d'une macromolécule piégée à l'intérieur d'un tube fixe, a été émise d'abord par De Gennes [7].

Sur la base des modèles de reptation, Doi et Edwards [3] ont développé une théorie reliant la dynamique des chaînes en reptation aux propriétés viscoélastiques des polymères en phase fondue et en régime concentrée.

Les résultats du développement du modèle de Doi-Edwards aboutissent à un spectre de relaxation discret qui décroît très rapidement et dont le temps le plus dominant est le temps du désengagement de tube ou temps caractéristique de reptation. Par conséquent ce spectre est étroit.

La largeur du spectre peut être évaluée en considérant ses différents moments.

Rappelons que l'on définit des grandeurs limites,  $\eta_0, J_0, G_0$  [6] qui sont en fait des moments de la distribution des temps de relaxation de la façon suivante.

Si on pose

$$G(t) = \sum_{i=1}^n G_i \exp(-t/\tau_i) \quad (1)$$

$G(t)$  est la fonction de relaxation correspondant au modèle de Maxwell généralisé. Les  $G_i$  et  $\tau_i$  sont respectivement les modules de rigidités (amplitudes) et les temps de relaxations.

Les paramètres caractéristiques de la zone terminale de relaxation (aux temps très longs) sont [8]: la viscosité limite ou la viscosité newtonienne

$$\eta_0 = \sum_{i=1}^n G_i \tau_i \quad (2)$$

la complaisance limite ou la complaisance d'équilibre

$$J_0 = (1/\eta_0^2) \sum_{i=1}^n G_i \tau_i^2 \quad (3)$$

le module de rigidité limit

$$G_0 = \sum_{i=1}^n G_i \quad (4)$$

Pour un spectre continu, on aura [6, 9]

$$G(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) \exp(-t/\tau) d \log(\tau) \quad (5)$$

\*To whom all correspondence should be addressed.

$$\eta_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \tau H(\tau) d \log(\tau) \tag{6}$$

$$J_0 = (1/\eta_0^2) \int_{-\infty}^{+\infty} \tau^2 H(\tau) d \log(\tau) \tag{7}$$

$$G_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) d \log(\tau) \tag{8}$$

la fonction  $H(\tau)$  définit la distribution des temps de relaxation.

Les temps moyens de relaxation tirés des expériences sont définis soit par  $\tau_n = \eta_0/G_0$ , soit par  $\tau_w = J_0\eta_0$ , qui correspondent aussi à des moments de la distribution.

Le produit  $J_0G_0 = \tau_w/\tau_n$  est une mesure de la largeur de la distribution des temps de relaxation.

Le modèle développé par Doi-Edwards prévoit pour ce paramètre la valeur clé 6/5, alors qu'expérimentalement, on trouve pour les échantillons à distributions très étroites une valeur comprise entre 2 et 4. Ce désaccord peut être attribué au fait que les échantillons ne sont pas strictement monomoléculaires, mais il peut également avoir une origine beaucoup plus fondamentale.

Le concept du tube rigide ne permet pas de tenir compte des effets coopératifs des différentes chaînes qu'il faudrait considérer dans un modèle autocohérent. Des améliorations aux mécanismes de base de la reptation ont été proposées dans ce sens, notamment, le modèle de renouvellement de tube proposé par Graessley [10].

Dans le but de tenir compte des effets coopératifs entre chaînes, il paraît naturel de proposer un modèle analogue de couplage correspondant par exemple au modèle d'échelle étudié, entre autres, par Gross et Marvin [6].

Nous avons montré dans un premier article [4] que ce modèle était équivalent au modèle de Maxwell généralisé dans le cas où tous les éléments rhéologiques sont identiques. Nous avons généralisé ce résultat pour des constantes viscoélastiques quelconques dans une seconde publication [5]. Nous montrons dans cet article que l'effet de couplage décrit dans le modèle d'échelle, traduit dans le modèle de Maxwell généralisé équivalent un élargissement des temps en accord avec les observations expérimentales.

Le travail qui suit sera consacré à une étude dynamique (via les viscosités et les modules com-

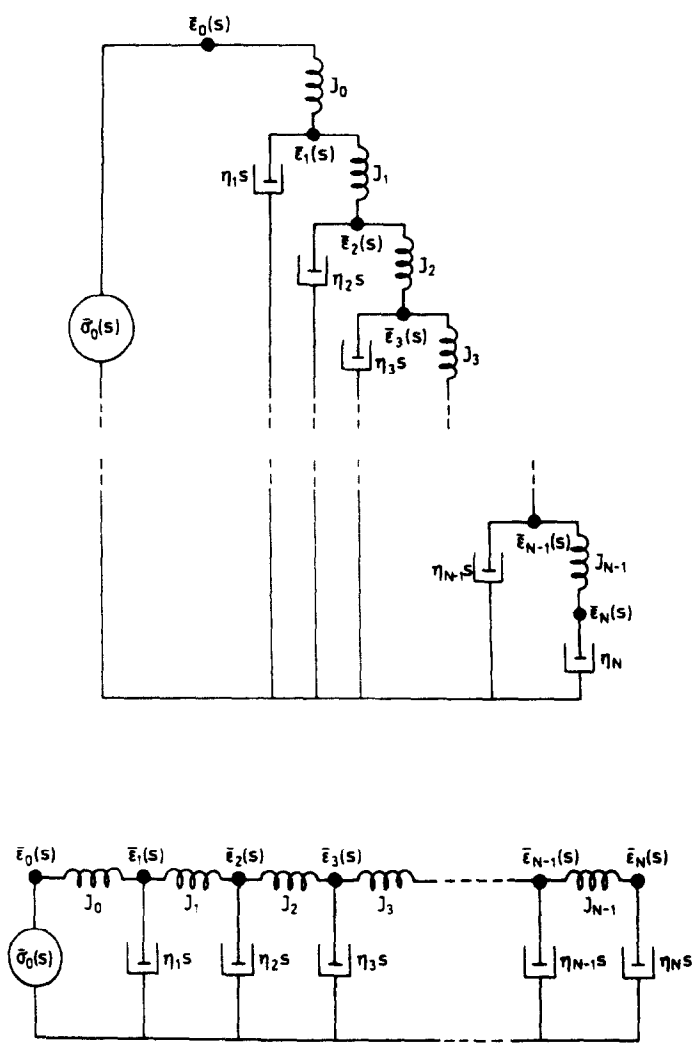


Fig. 1. Modèle analogique d'échelle d'après Gross et Marvin [6].

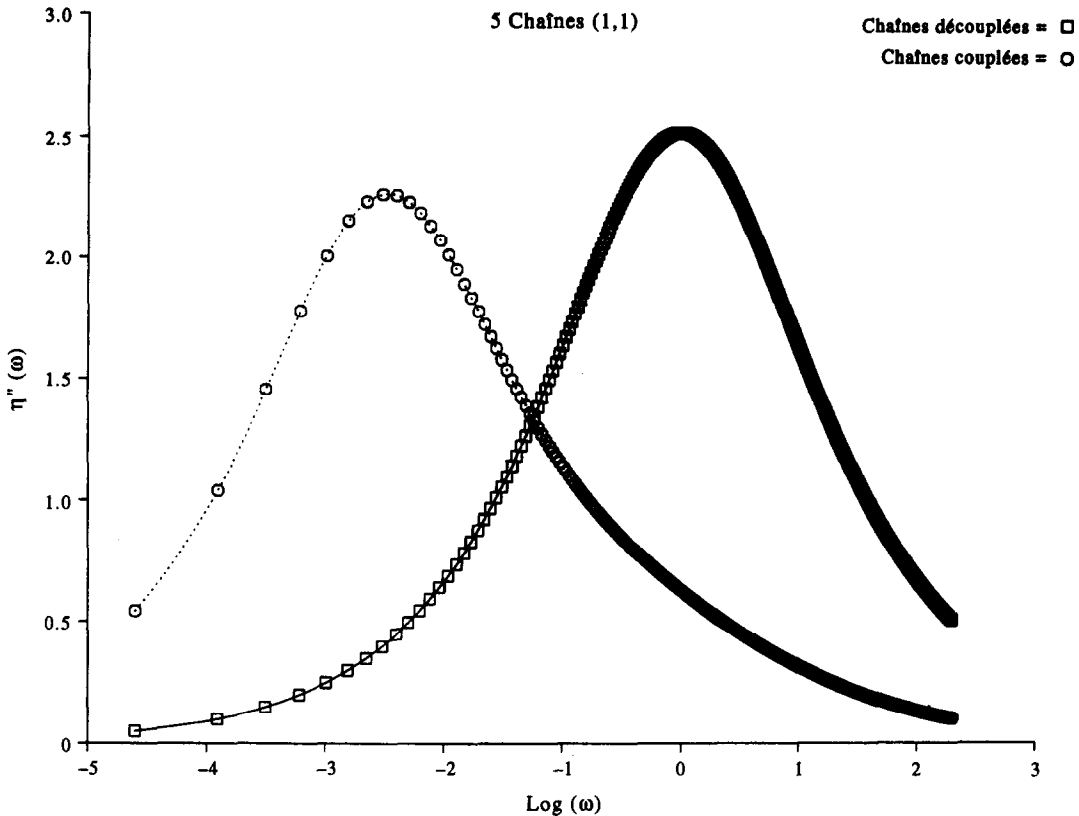


Fig. 2. Tracé de la partie imaginaire de la viscosité complexe  $\eta''(\omega)$  en fonction de  $\log(\omega)$  pour cinq chaînes couplées et découplées qui sont prises identiques  $(J_i, \eta_i) = (1, 1)$ ;  $i = 1, 2, 3, 4, 5$  en notation adimensionnelle.

plexes) appliquée d'abord à un certain nombre de chaînes découplées et couplées (en échelle) afin de montrer que l'effet de couplage joue un rôle important dans les mouvements réels des chaînes. Les temps moyens sont augmentés et la distribution du temps considérablement élargie.

## 2. RESULTATS

Le couplage entre différentes chaînes est conçu à travers le modèle d'échelle dont le schéma général est illustré dans la Fig. 1.

$\bar{\sigma}_0(s)$  et  $\bar{\epsilon}_i(s)$ ;  $i = 0, 1, \dots, N$  sont les transformées de Laplace de la contrainte d'entrée  $\sigma_0(t)$  et des déformations  $\epsilon_i(t)$ .

$J_i$ ;  $i = 0, 1, \dots, N - 1$  sont les complaisances élastiques.

$\eta_i$ ;  $i = 1, 2, \dots, N$  sont les coefficients de viscosité.

Nous donnons par le calcul direct les valeurs moyennes des temps de relaxations et les constantes viscoélastiques limites de cinq chaînes découplées dont on se donne les complaisances élastiques  $J_i$  et les viscosités  $\eta_i$ . Ces chaînes seront couplées par la suite suivant le modèle d'échelle. Les temps moyens et les valeurs limites seront comparés.

Les ensembles (ressort-amortisseur) seront d'abord pris identiques tels que les complaisances et les viscosités sont égales à l'unité, puis on les fera varier avec les données suivantes:

$$J_i = 1; 1; 1; 2; 2(m^2/N)$$

et

$$\eta_i = 1 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$$

$$i = 1, 2, 3, 4, 5.$$

Le choix de cinq chaînes se justifie par le fait que l'obtention de la mesure de la largeur de la distribution des temps de relaxation dans l'intervalle [5, 7] prévue par l'expérience, n'est possible que si le nombre des chaînes connectées en échelle est compris entre 5 et 10.

Tous les résultats sont groupés dans les tableaux suivants.

Avec les mêmes types de chaînes et le même assemblage (couplage et découplage), on donne le comportement dynamique (échelle des fréquences) car ce régime est plus utilisé pour caractériser les hauts polymères.

Nous rappelons qu'en régime dynamique, les parties réelle et imaginaire de la viscosité complexe  $\eta^*(\omega)$  s'écrivent dans le modèle de Maxwell généralisé comme suit [6]

$$\eta'(\omega) = \sum_{i=1}^n \frac{G_i \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (9)$$

$$\eta''(\omega) = \sum_{i=1}^n \frac{G_i \omega \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (10)$$

Notre but est de faire une étude comparative des courbes paramétrées  $\eta''(\omega)$  en fonction de  $\eta'(\omega)$  issues des chaînes couplées et découplées et voir l'effet de couplage sur les modifications de ces courbes.

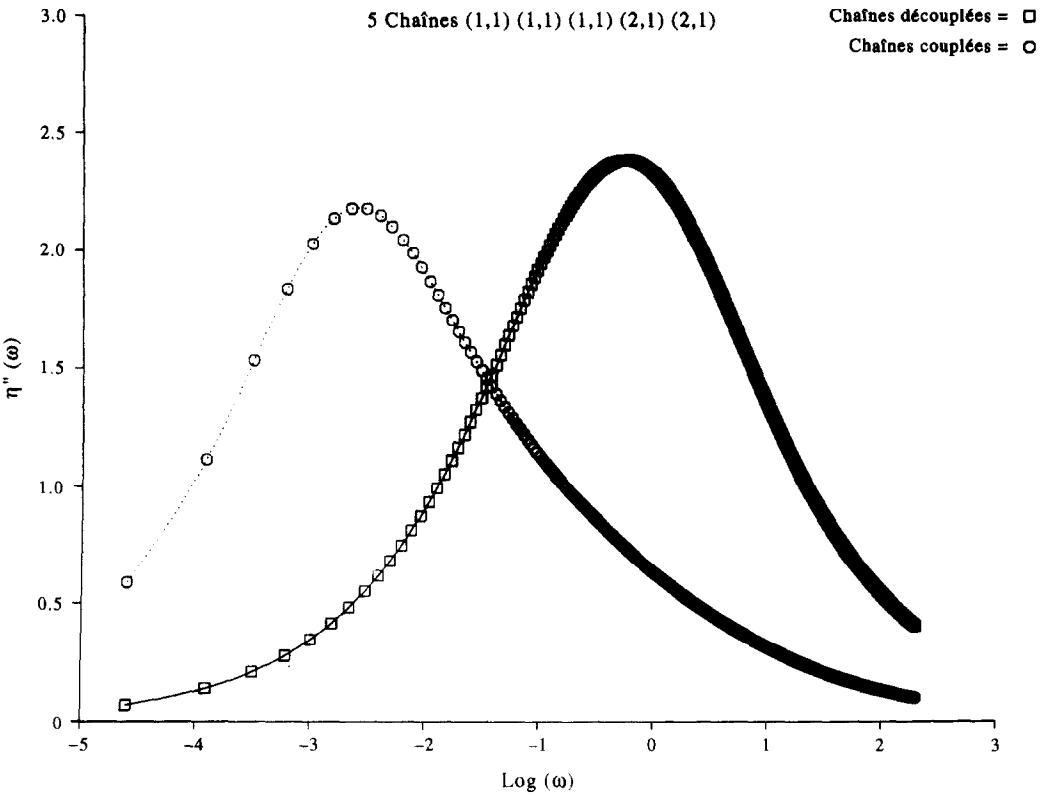


Fig. 3. Tracé de la partie imaginaire de la viscosité complexe  $\eta''(\omega)$  en fonction du logarithme de la fréquence  $\omega$  pour cinq chaînes couplées et découplées avec les paramètres viscoélastiques adimensionnels ( $J_e, \eta_i$ ) suivants: (1,1); (1,1); (1,1); (2,1); (2,1).

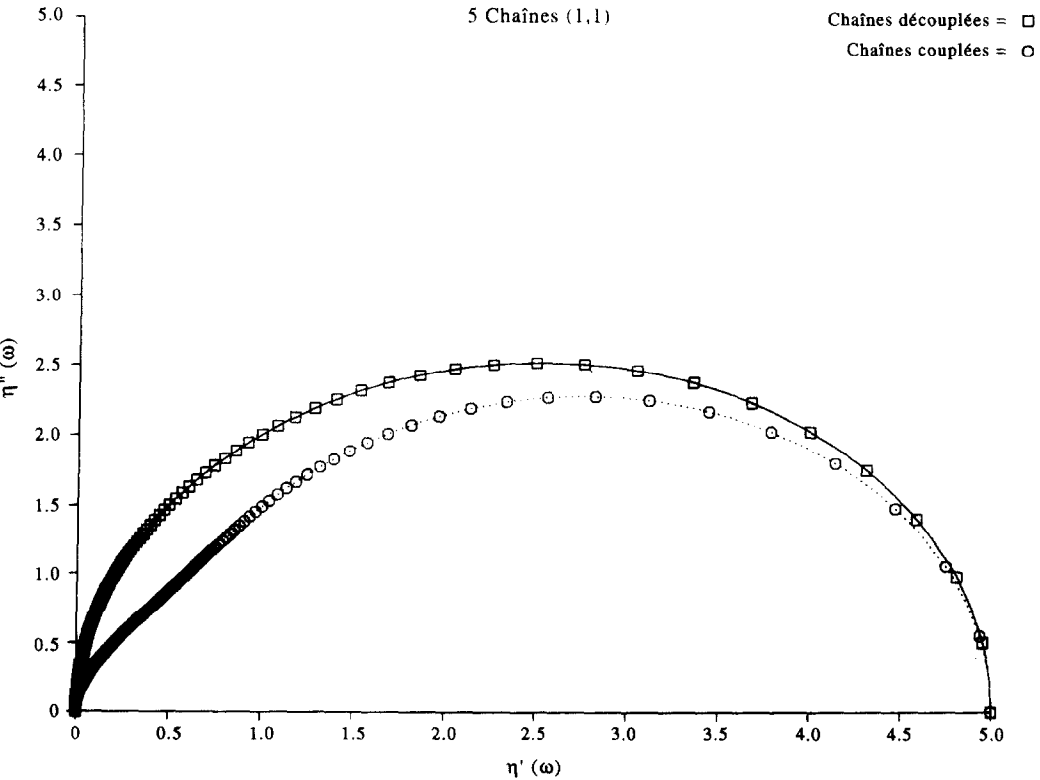


Fig. 4. Courbe  $\eta''(\omega)$  en fonction de  $\eta'(\omega)$  pour les mêmes chaînes identiques ( $J_e, \eta_i$ ) = (1,1) en notation adimensionnelle.

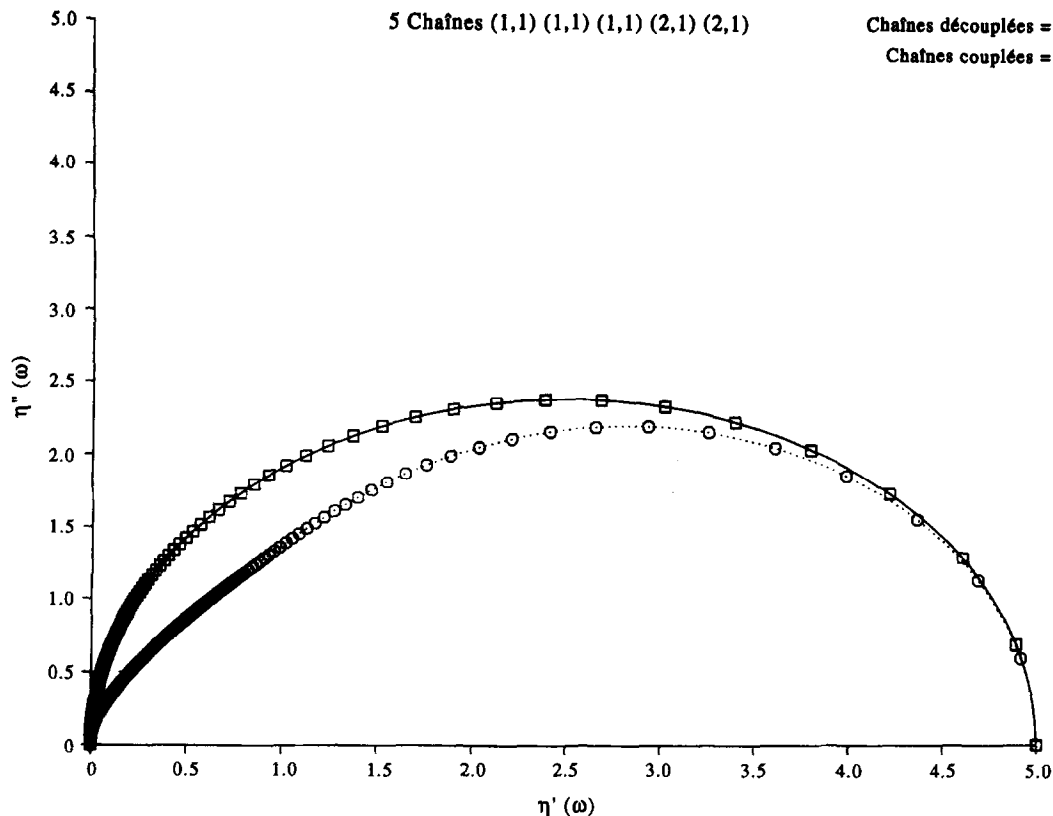


Fig. 5. Courbe  $\eta'(\omega)$  en fonction de  $\eta''(\omega)$  pour les chaînes: (1,1); (1,1); (1,1); (2,1); (2,1) en notation adimensionnelle.

En outre, du tracé de  $\eta''(\omega)$  en fonction du logarithme de la fréquence, on peut tirer un temps de relaxation caractéristique et observer l'effet de couplage sur ce temps.

3. DISCUSSION ET CONCLUSION

L'examen des tableaux donnant les constantes viscoélastiques limites et moyennes nous permet de faire deux constatations:

les temps de relaxations moyens ( $\tau_n$  et  $\tau_w$ ) augmentent avec le couplage des chaînes macromoléculaires. C'est un résultat prévisible dans la mesure où la relaxation des chaînes ne se fait pas indépendamment les unes des autres, mais au contraire leur relâchement dépend fortement des interactions intermoléculaires (entre chaînes différentes) et par conséquent la tendance vers l'équilibre est retardée par ce phénomène.

En revanche, le constat le moins évident est que le module de rigidité limite  $G_0$  diminue pour les chaînes couplées. Cela signifie que la distance moyenne entre deux enchevêtrements (représentés par le couplage en échelle) augmente à cause des interactions entre chaînes, car d'après la théorie de l'élasticité des caoutchoucs, le module de rigidité limite est inversement proportionnel à cette distance moyenne.

D'autre part l'analyse en régime dynamique des courbes en arc de cercle dans le plan de la viscosité complexe  $\eta^*(\omega)$  qui est la représentation la mieux adaptée à la description du comportement viscoélas-

tique basse fréquence, montre que si les chaînes sont découplées ces courbes sont symétriques de part et d'autre du maximum qui correspond à celui des tracés  $[\log(\omega), \eta''(\omega)]$ . Il n'en est rien par contre quand les chaînes sont connectées. En effet, le maximum des courbes de la partie imaginaire de la viscosité complexe est déplacé vers les fréquences décroissantes, c'est à dire les temps de relaxation croissants, et la courbe  $[\eta'(\omega); \eta''(\omega)]$  n'est plus symétrique autour de ce maximum. On observe un aplatissement de la courbe sur l'axe réel qui traduit un élargissement de la distribution des temps.

Ainsi, on peut conclure que le modèle analogique d'échelle serait mieux adapté pour traduire les interactions entre chaînes macromoléculaires d'un polymère de haut poids moléculaire. En particulier il permet de rendre compte de l'élargissement de la distribution des temps de relaxation des chaînes que l'on observe expérimentalement. Cette largeur ne serait pas attribuée à une polymolécularité résiduelle inévitable des échantillons, mais traduirait des effets

Tableau 1. Modèle de Maxwell généralisé équivalent au modèle d'échelle régulier, la tableau donne les temps de relaxation  $\tau_i$  et les modules de rigidité  $G_i$  à partir de l'équation (1) (tous les paramètres rhéologiques sont pris égaux à l'unité)

| Temps de relaxations (sec) | Modules de rigidités (Pa) |
|----------------------------|---------------------------|
| 1.44869                    | 0.30088                   |
| 12.34354                   | 0.35627                   |
| 0.35325                    | 0.10629                   |
| 0.58296                    | 0.20769                   |
| 0.27155                    | 0.02886                   |

Tableau 2. Constantes viscoélastiques limites et valeurs temporelles moyennes avec des chaînes identiques  $((J_i, \eta_i) = (1,1) \ i = 1, 2, 3, 4, 5 \text{ en notation adimensionnelle})$

| Paramètres limites                   | Chaînes couplées (échelle) | Chaînes découplées |
|--------------------------------------|----------------------------|--------------------|
| $\eta_0(\text{Pa} \cdot \text{sec})$ | 5.00000                    | 5.00000            |
| $J_0(1/\text{Pa})$                   | 2.20000                    | 0.20000            |
| $G_0(\text{Pa})$                     | 1.00000                    | 5.00000            |
| $\tau_n(\text{sec})$                 | 5.00000                    | 1.00000            |
| $\tau_w(\text{sec})$                 | 11.00000                   | 1.00000            |

Tableau 3. Modèle de Maxwell généralisé équivalent au modèle d'échelle tel que ses paramètres rhéologiques  $(J_i, \eta_i)$  valent (1,1); (1,1); (1,1); (2,1); (2,1) en notation adimensionnelle

| Temps de relaxations (sec) | Modules de rigidités (Pa) |
|----------------------------|---------------------------|
| 2.22098                    | 0.28227                   |
| 14.14365                   | 0.29223                   |
| 0.52120                    | 0.20876                   |
| 0.81405                    | 0.12857                   |
| 0.300122                   | 0.088163                  |

Tableau 4. Constantes viscoélastiques limites et moyennes temporelles pour des chaînes non toutes identiques  $((J_i, \eta_i) = (1,1); (1,1); (1,1); (2,1); (2,1) \text{ en notation adimensionnelle})$

| Paramètres limites                   | Chaînes couplées (échelle) | Chaînes découplées |
|--------------------------------------|----------------------------|--------------------|
| $\eta_0(\text{Pa} \cdot \text{sec})$ | 5.00000                    | 5.00000            |
| $J_0(1/\text{Pa})$                   | 2.40000                    | 0.28000            |
| $G_0(\text{Pa})$                     | 1.00000                    | 4.00000            |
| $\tau_n(\text{sec})$                 | 5.00000                    | 1.25000            |
| $\tau_w(\text{sec})$                 | 12.00000                   | 1.40000            |

coopératifs dans la dynamique des chaînes dont les modèles standards (reptation, renouvellement de tube) rendent difficilement compte.

Cet article qui présente l'aspect numérique du problème devrait inciter à une reconsidération des modèles de dynamique des chaînes. On devrait envisager de reprendre ces modèles en mettant l'accent d'emblée sur ces effets de couplage. Des tentatives dans ce sens semblent être conduites actuellement, notamment, par Des Cloiseaux sur le phénomène de double reptation.

BIBLIOGRAPHIE

1. P. E. Rouse. *J. chem. Phys.* **21**, 1272 (1953).

2. F. Bueche. *J. chem. Phys.* **20**, 1959 (1952); *ibid* **25**, 599 (1956).

3. J. Des Cloiseaux. *J. Europhys. Lett.* **437** (1988).

4. M. Benelmostafa et P. Monge. Etude du modèle d'échelle en rhéologie. *Eur. Polym. J.* **29**, 1457 (1993).

5. M. Benelmostafa et P. Monge. Généralisation du modèle d'échelle. *Eur. Polym. J.* **30**, 545 (1994).

6. N. W. Tschoegl. *The Phenomenological Theory of Linear Viscoelasticity. An Introduction.* Springer, Berlin (1989).

7. P. G. De Gennes. *J. chem. Phys.* **55**, 572 (1971).

8. M. Doi et S. F. Edwards. *J. chem. Soc. Farad. Trans. II* **74**, 1689, 1802, 1818 (1978); *ibid* **75**, 38 (1979).

9. J. D. Ferry. In *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd edn. Wiley, New York (1980).

10. W. W. Graessley. *Adv. Polym. Sci.* **47**, (1982).