

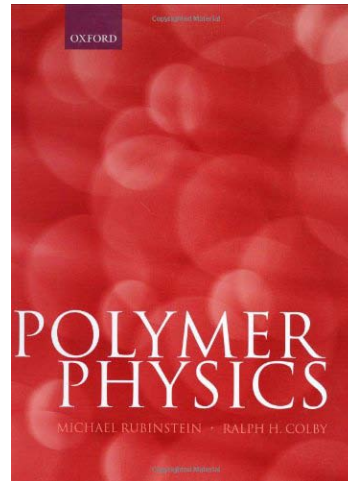


Domaine disciplinaire

Physique des polymères solides :
transition vitreuse, mécanique et
fracture



Le cadre conceptuel quantitatif (venant pour beaucoup de *de Gennes*) est contenu dans le livre de R. Colby et M. Rubinstein



Ce qui n'y est pas (la transition vitreuse et l'état solide - fracture) est ce qui n'est pas encore suffisamment établi dans un cadre complet :

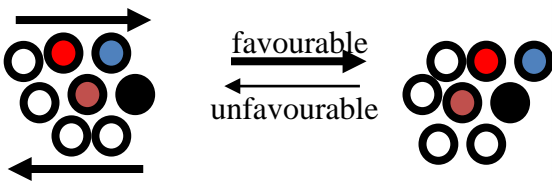
c'est ce qui bouge en ce moment

- Transition vitreuse
- Elastomères renforcés
- Fracture et frottement

La transition vitreuse : le renouveau conceptuel

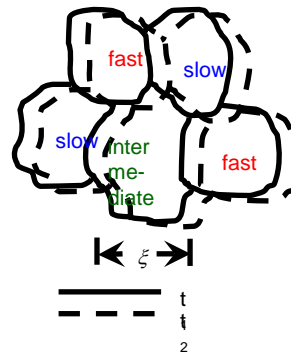
Eyring

Volume libre



Sillescu, Ediger (1996)

Hétérogénéités dynamiques



Caractérisé par des fonctions de corrélations à 4 points $\chi(\tau, x) = \langle \rho(r, t), \rho(r, t + \tau) \rho(r + x, t), \rho(r + x, t + \tau) \rangle_{r, t}$

Long et al (2001)

Thermodynamique des Hétérogénéités dynamiques: Equation d'état pour la densité ρ

$$F_0(\rho) = -\Phi C \rho^2 - T \log(\rho_0 - \rho)$$

Hamacker Entropy

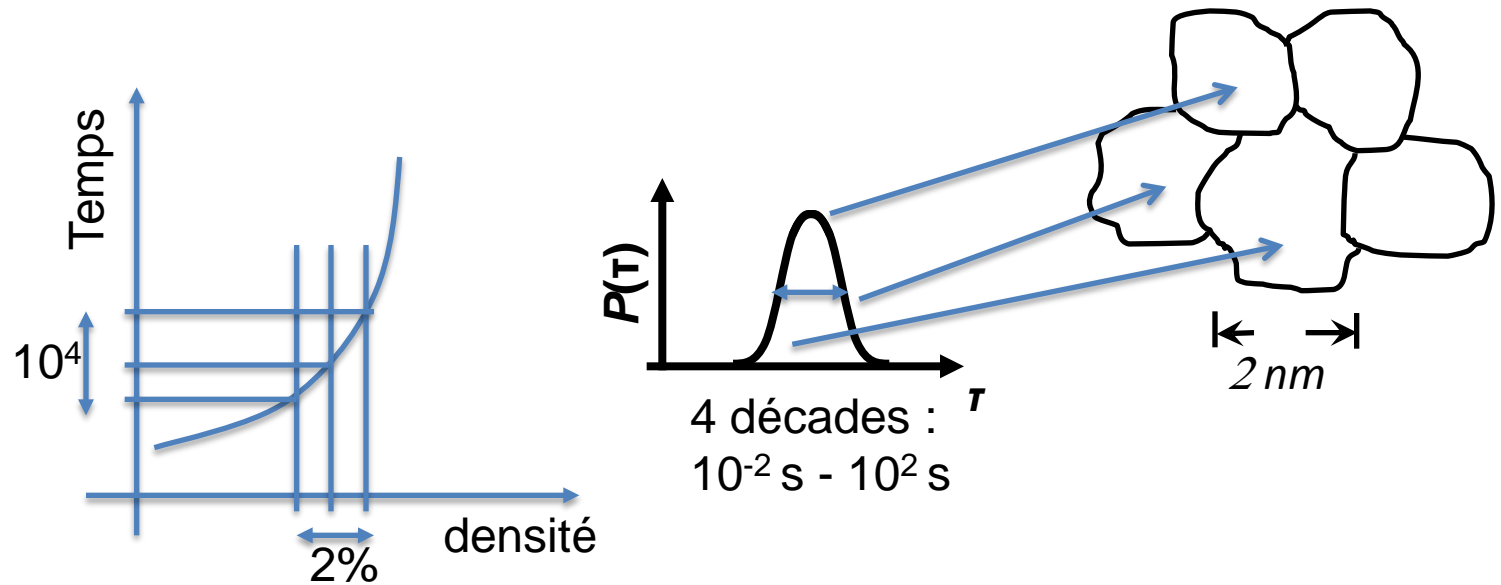
Fluctuations de densité:

$$P(\delta\rho) \propto \exp\left(\frac{-\delta\rho^2 KN}{2\rho_{eq}^3 T}\right)$$

K = compressibilité
N = nombre de monomères dans un domaine

Les hétérogénéités dynamiques ont un rôle central dans la physique des polymères vitreux

La transition vitreuse : le renouvelé conceptuel



A ces échelles (temps, espace) : difficile de faire des simulations
dynamique moléculaire : temps < 10⁻⁶s et espace < 10nm

→ Nécessité d'une Approche mésoscopique à l'échelle des domaines



La transition vitreuse : le renouveau conceptuel

Hétérogénéités : où et comment jouent-elles ?

-Exemples

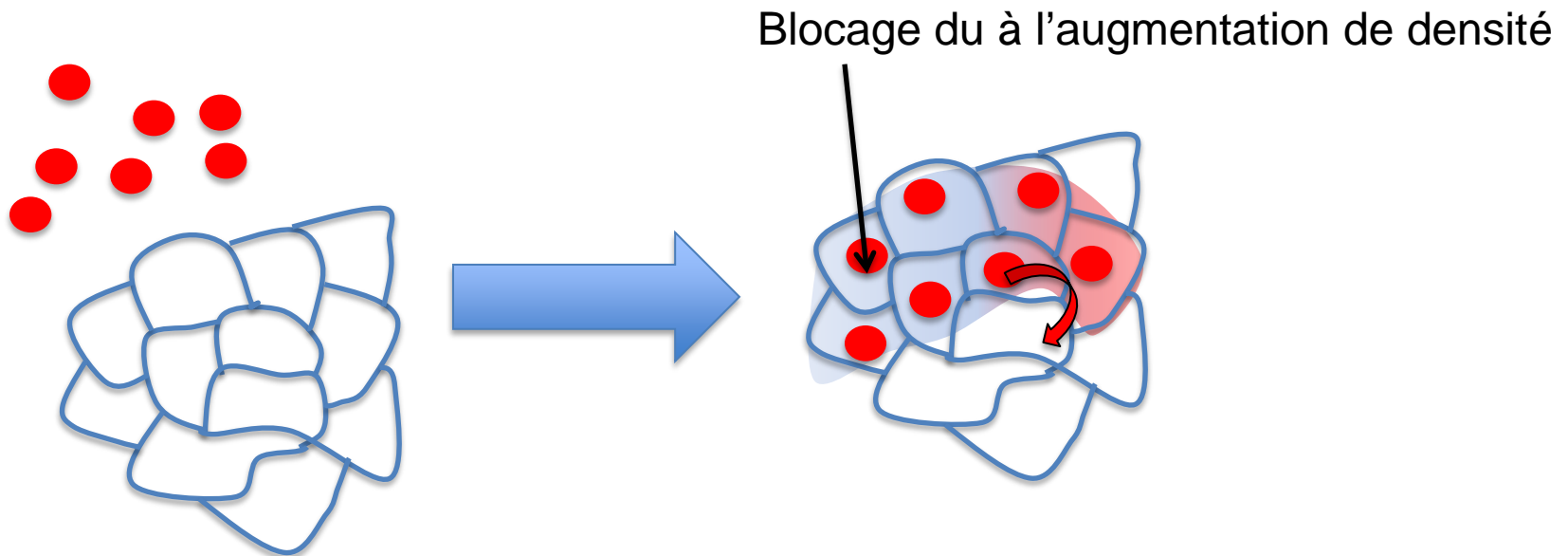
-Diffusion de solvant et Mélanges

-Confinement

-Mécanique et Fracture

La transition vitreuse : le renouvellement conceptuel

→ Diffusion de solvant: couplage densité/diffusion
génère une diffusion non Fickéenne (*case II*)



La transition vitreuse : le renouveau conceptuel

→ Confinement / hétérogénéités

comment les domaines lents, même très rares contrôlent la rigidité?

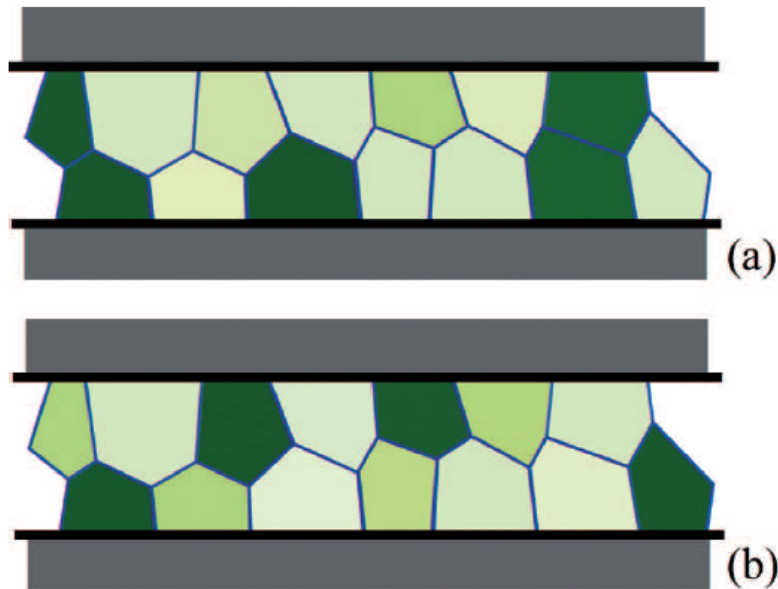
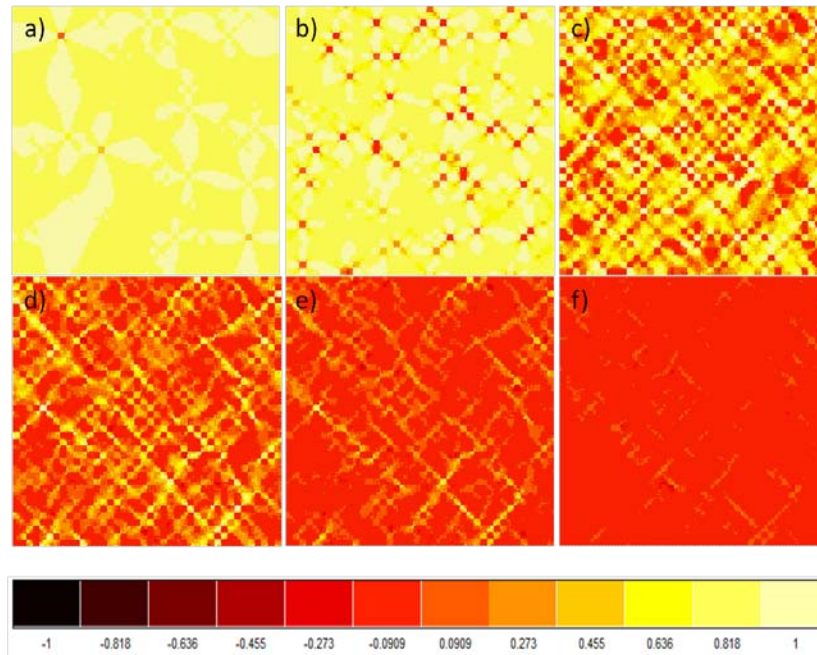


Fig. 16. The high elastic modulus at high temperature, as well as the wide scattering of the mechanical data, are the consequence of rare events, in which a few slow subunits connect both substrates (as illustrated in (a), in which slow subunits are in dark). With a high frequency modulus more than 10^3 times larger than the rubbery modulus, these rare events can give a modulus ten times larger than in the pure rubber, even at temperatures larger than $T_g + 60$ K.

La transition vitreuse : le renouveau conceptuel

→ Mécanique: hétérogénéités/viscoélasticité et plasticité des polymères dans le régime de la relaxation α



Injecter les hétérogénéités dans les codes Elements Finis



La transition vitreuse : le renouveau conceptuel

Résumé:

Une approche cohérente nouvelle développée en France

(reprise au US)

Ouvre la voie à la rationalisation de nombreux phénomènes,
et à des nouvelles approches Eléments Finis

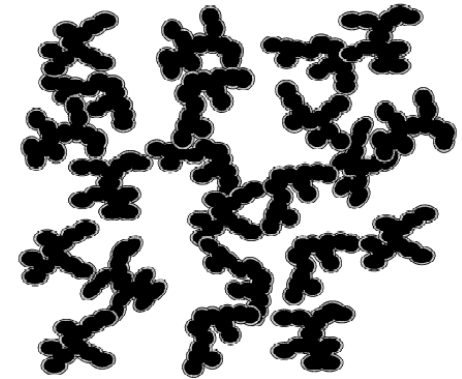
Les élastomères chargés : une modélisation difficile

→ Systèmes très importants industriellement (tous les « élastomères »)

→ Systèmes très complexes (particules très polydisperses, interaction polymère/particules mal contrôlées)

→ Avec des propriétés « universelles » (élargissement de la T_g apparente; non-linéarités à petite (Payne) et grande (Mullins) déformation)

→ Avec des dynamiques vitreuses au dessus de T_g



Les rôles respectifs de la dispersion des charges et de la physico-chimie des interfaces pour les propriétés mécaniques restent confus.

→ Travailler sur des systèmes modèles :
Observés aux neutrons et en X (SIMM,
LCC, LLB)

Caractérisés par
RMN, Diélectrique, Mécanique

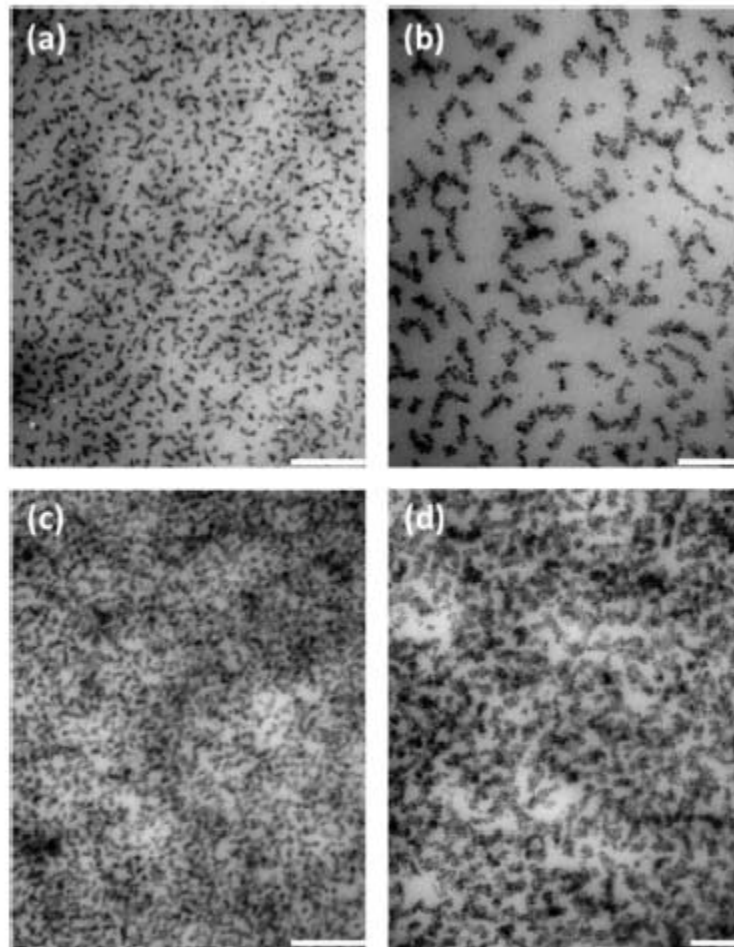


Figure 6. TEM images for the sample LS-O₂ at low filler concentration 4.7% v/v at low magnification scale bar = 500 nm (a) and high magnification scale bar = 200 nm (b) and large filler concentration 16.7% v/v at low magnification scale bar = 500 nm (c) and high magnification scale bar = 200 nm (d).

Les élastomères chargés : une modélisation difficile

Relaxation α

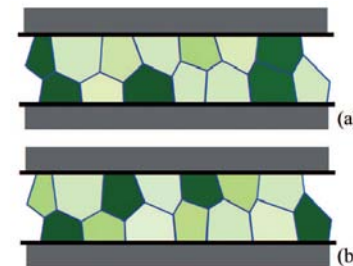
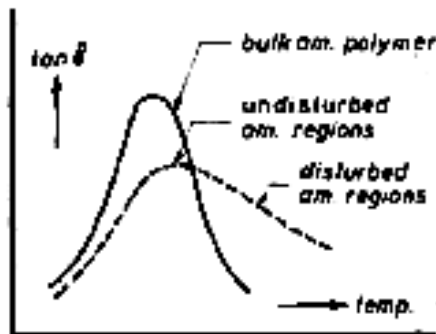
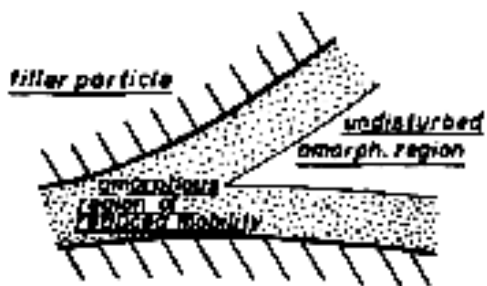
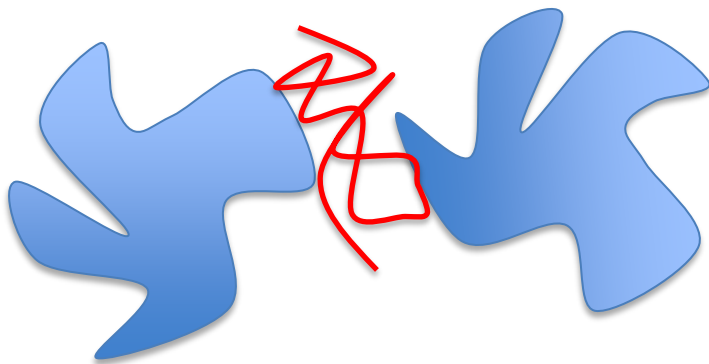


Fig. 16. The high elastic modulus at high temperature, as well as the wide scattering of the mechanical data, are the consequence of rare events, in which a few slow subunits connect both substrates (as illustrated in (a), in which slow subunits are in dark). With a high frequency modulus more than 10^9 times larger than the rubbery modulus, these rare events can give a modulus ten times larger than in the pure rubber, even at temperatures larger than $T_g + 60$ K.

Fig. 46. The broadened glass-transition of filled rubbers (am. or amorph. means amorphous).

Echelle de la chaîne



Adsorption/Désorption de chaînes sous contrainte

Extensibilité limite

Dynamique des Chaines (Rouse, reptation)

Les élastomères chargés : une modélisation difficile

Non-linéarité aux petites déformations, responsables de la dissipation dans les pneus

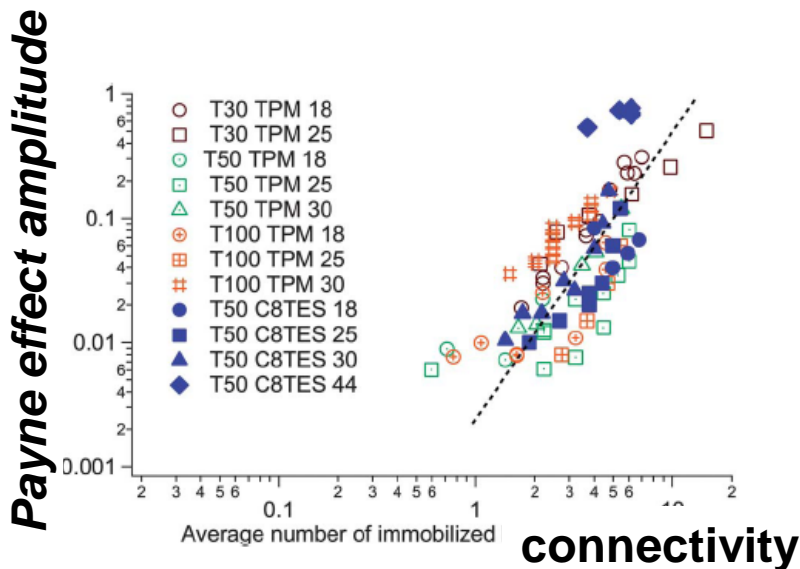
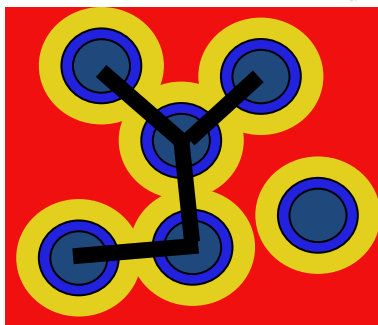


Fig. 6 Amplitude of the Payne effect as a function of the average number of immobilized bridges in various samples and several temperatures between 6 °C to 70 °C. The line is a guide for the eyes.



Connectivité du réseau de particules pontées par du polymère confiné (RMN+SANS)

Des systèmes modèles : synthétisés, caractérisés chacun par neutrons, RMN, mécanique → 15 ans de travail

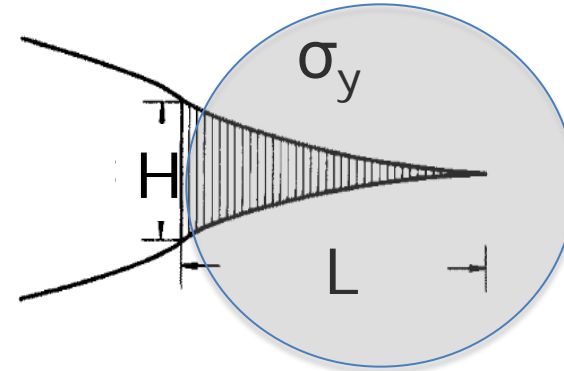
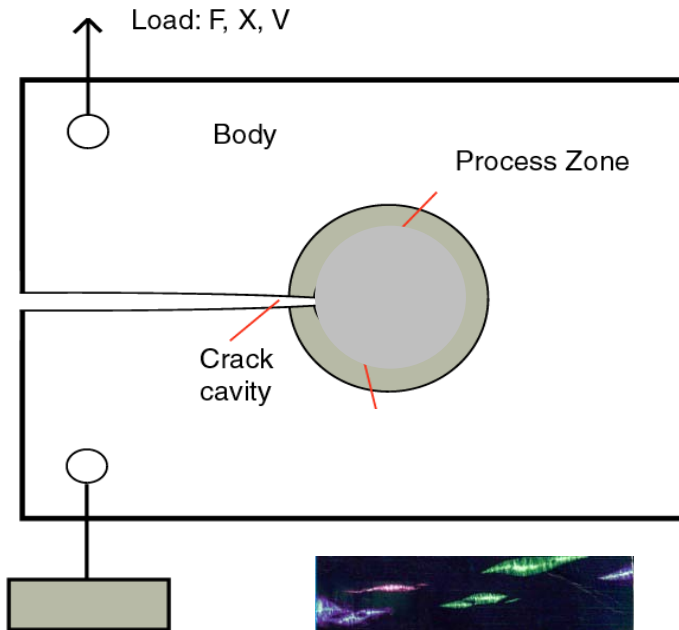


Les élastomères chargés : une modélisation difficile

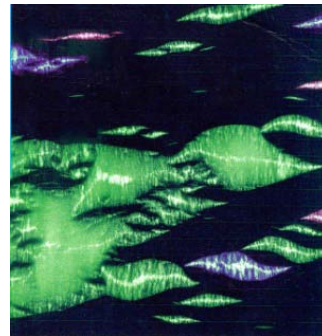
Un sujet difficile d'actualités
(Allemagne/France/US)

A la croisée des chemins entre les sciences
pour l'ingénieur, la physique et la physico-chimie

La fracture : de l'imagerie à la maîtrise



La « process zone » contrôle en grande partie la résistance mécanique du matériau

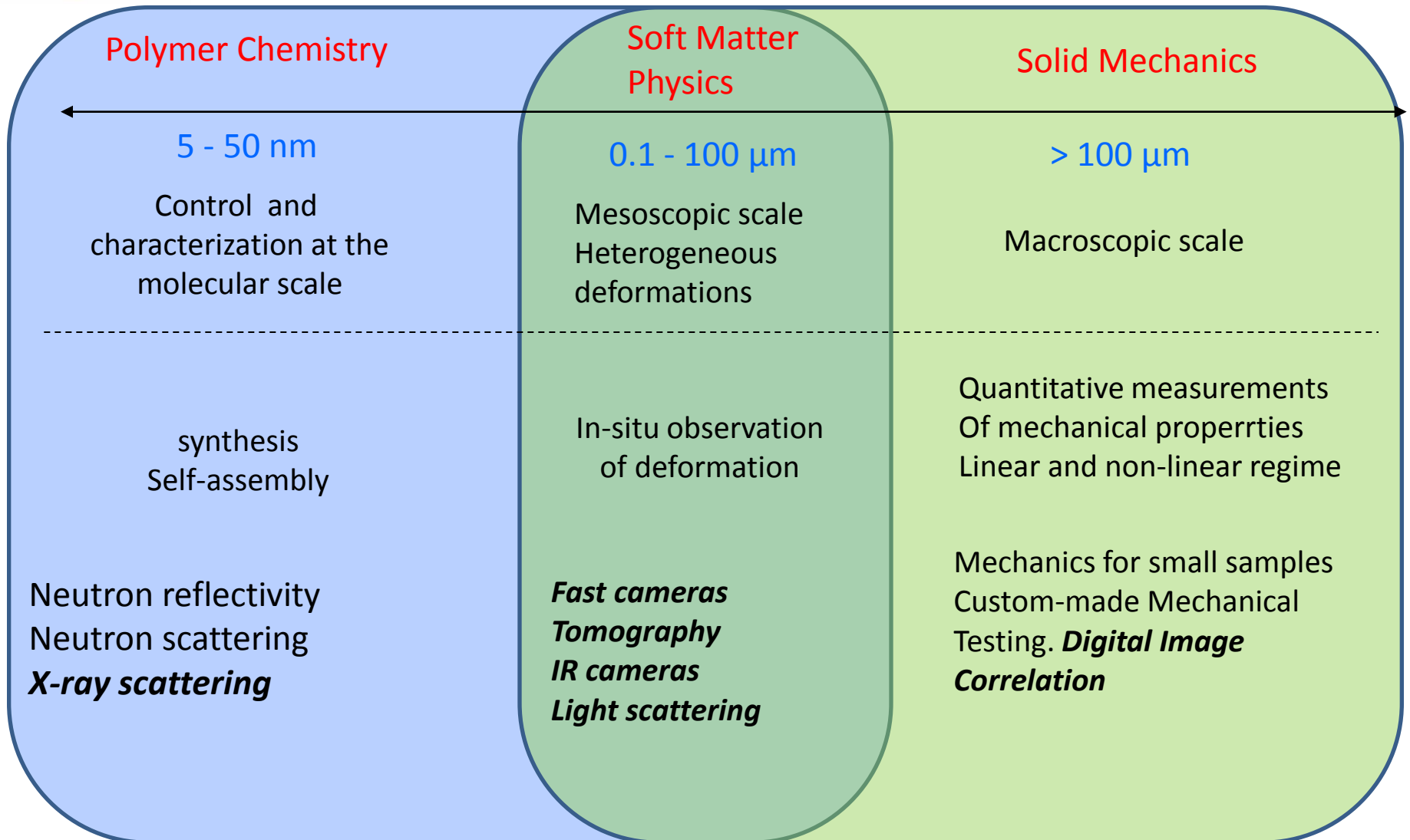


En cas de désordre fort, la process zone devient macroscopique → on passe de fragile à ductile

Le comportement aux grandes déformations et le désordre (à toutes les échelles) contrôlent la fracture mais sont difficiles à caractériser et à modéliser

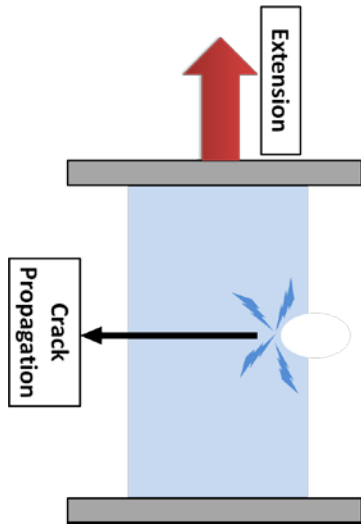


La fracture : de l'imagerie à la maîtrise

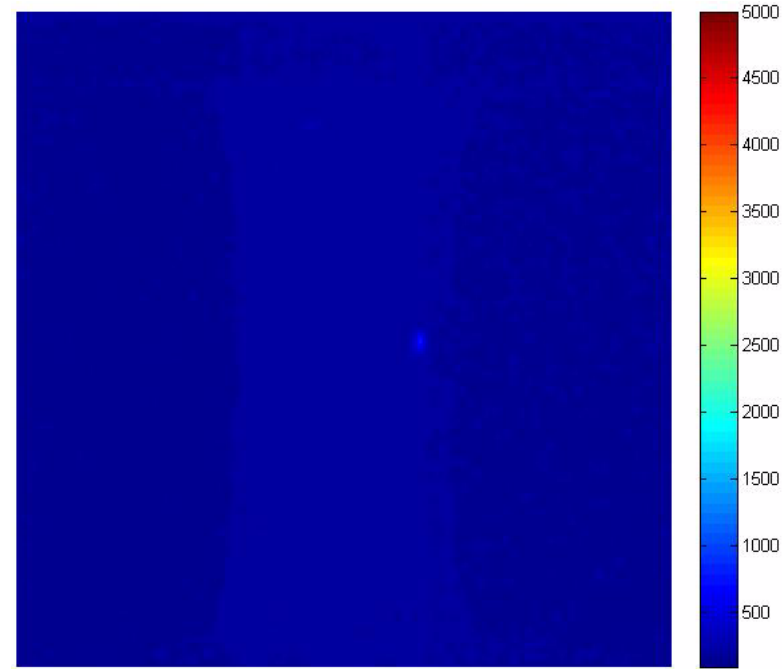


La fracture : de l'imagerie à la maîtrise

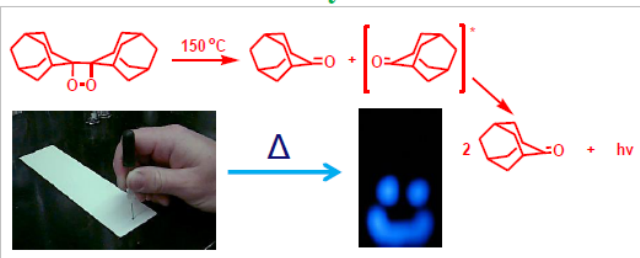
Mechanoluminescence and Process Zone

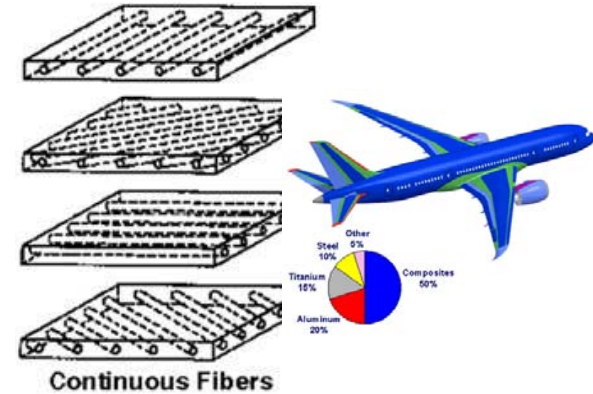


FILM



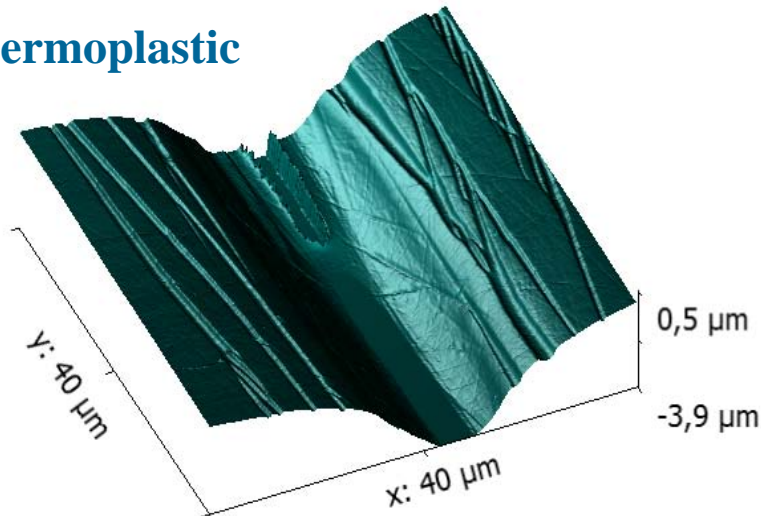
Thermally induced chemiluminescence of bisadamantyl dioxetane



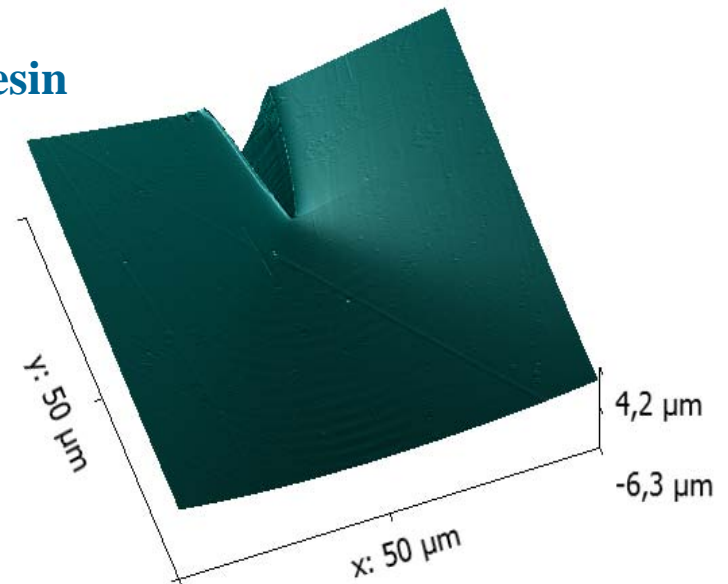


AFM in-situ investigations of the process zone

Thermoplastic



Epoxy resin





La fracture : de l'imagerie à la maîtrise

De nouvelles techniques d'imagerie (AFM, Montpellier/ESPCI) (X, Grenoble) (DLS, LCC)

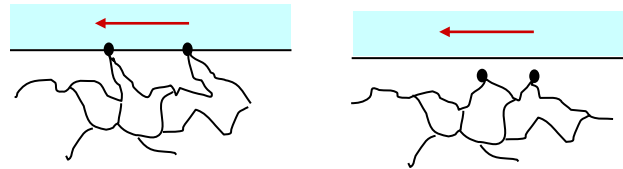
Des Modèles Mécaniques non-linéaires disponibles (H. Hoy)

Une puissance en physique statistique (Lyon) pour résoudre les problèmes de désordres

Le frottement : de l'imagerie à la maîtrise

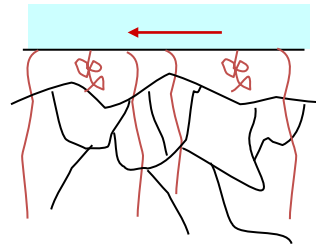
Pinning / depinning

Echelle monomère

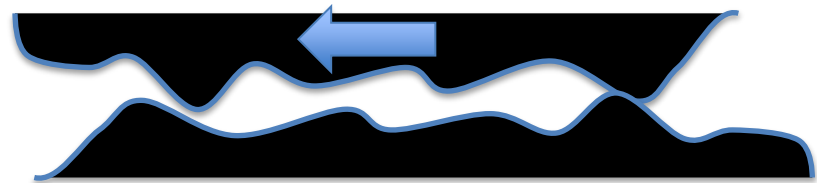


Entanglement / disentanglement

Echelle chaines



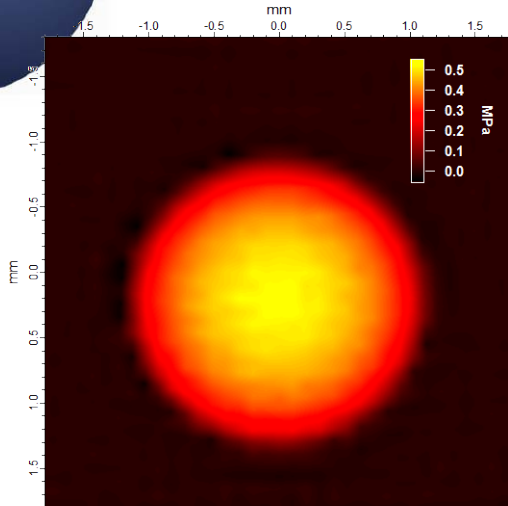
Echelle mésoscopique



Le couplage entre les stick/slip détermine le champ de contrainte macroscopique, mais il est très difficile à observer

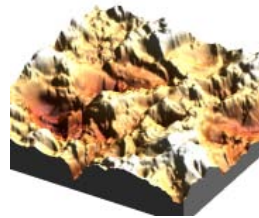
Le frottement : de l'imagerie à la maîtrise

Contact pressure



Gaussian roughness

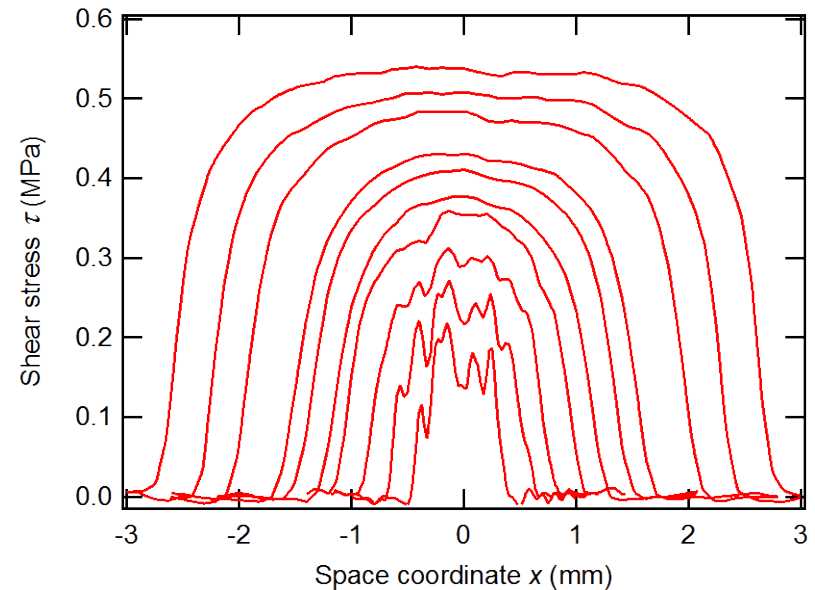
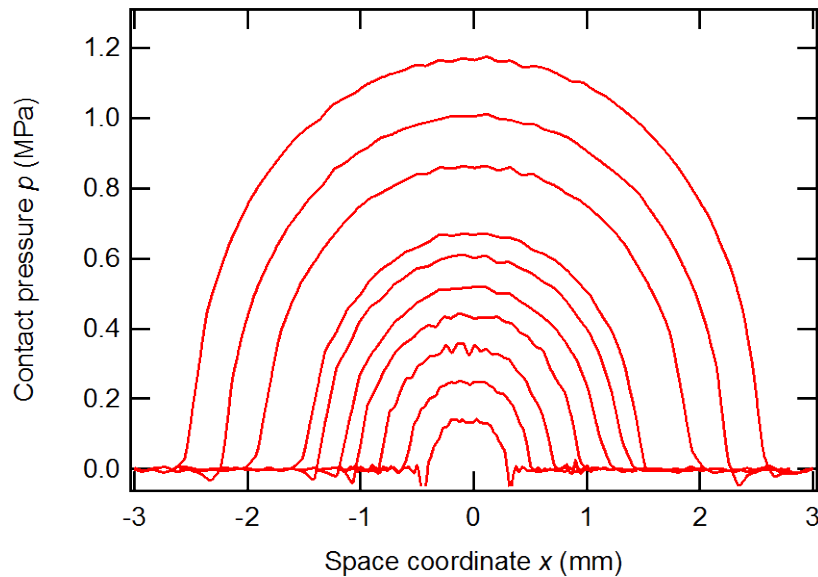
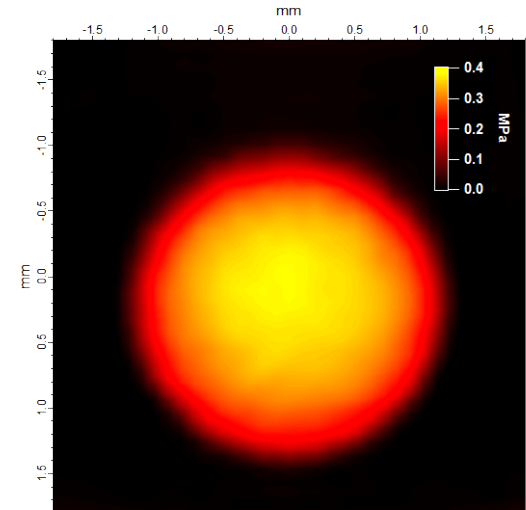
r.m.s roughness $\sim 1 \mu\text{m}$



20 μm

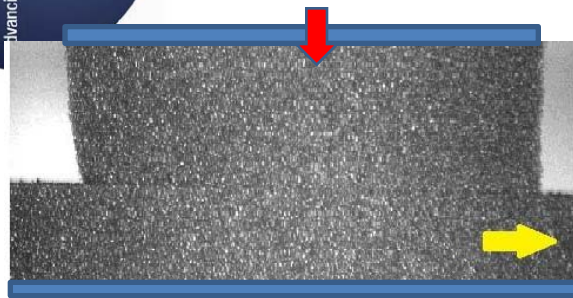
Sand blasted glass lens

Shear stress

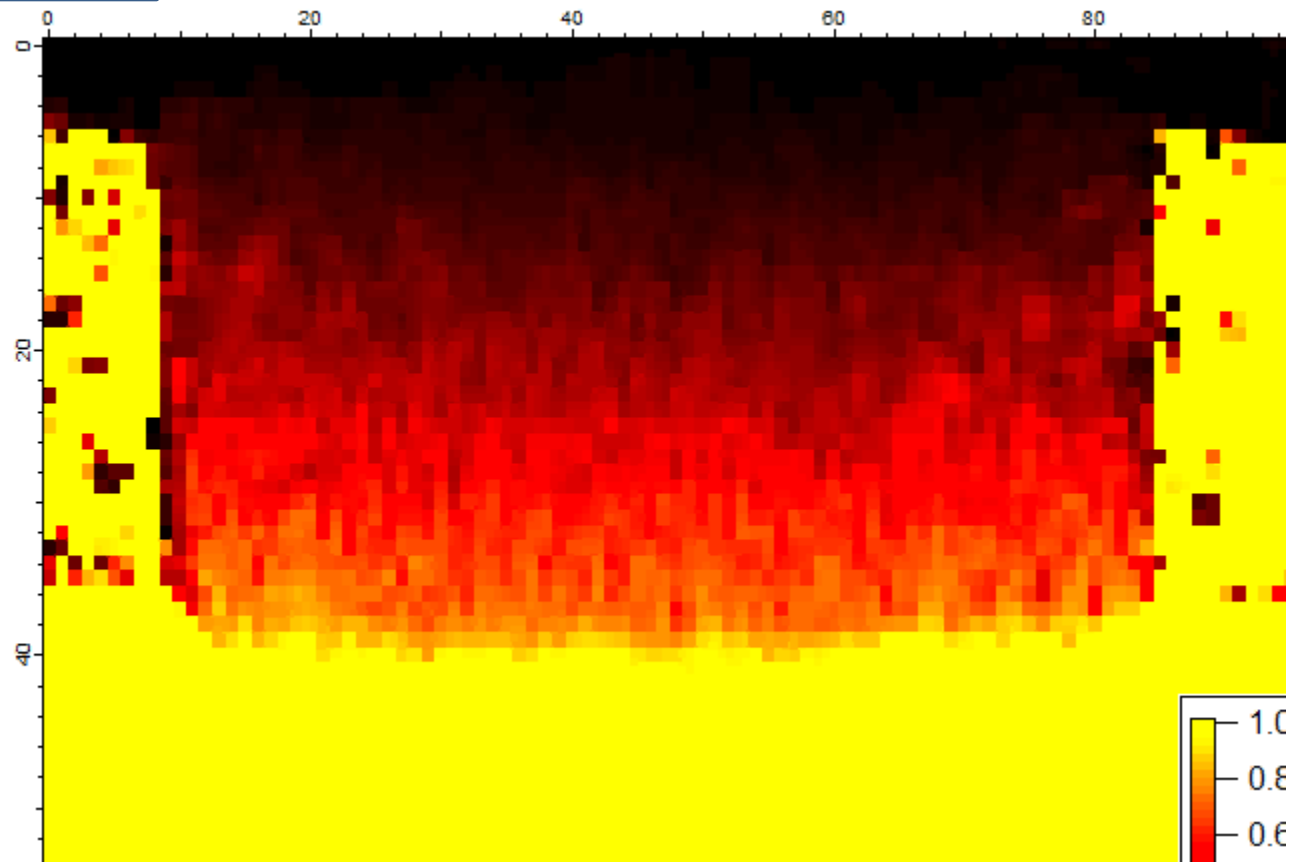


Stress profiles at increasing applied normal load

Le frottement : de l'imagerie à la maîtrise



Frottement mousse/mousse



FILM

Les forces nationales



- Les piliers nationaux : *Labos avec estimation du nombre de permanents impliqués*
 - LPMA(Lyon/solvay) = 3.5 chercheurs
 - LCC(Montpellier)= 5 chercheurs
 - SIMM(ESPCI) = 8 chercheurs
 - LLB(Saclay) = 4 chercheurs
 - LPS (Orsay) (2)

Les forces nationales



- Les autres sites
 - Labos avec estimation du nombre de permanents impliqués
 - ➔ Approche Matière Molle (pas spécifiquement polymère)
 - PMMH (2), Jean Perrin(2), INSP(2), Gulliver(3)
 - ➔ Approche « mécanicienne » des polymères :
 - CEMEF(11), ICS (5), CDM(4), ENSAM (12), MATEIS(6),ECN(3),

Les forces nationales



- Les piliers nationaux

- Les thématiques différentiantes

- ➔ Physique de la transition vitreuse :

- Une avance conceptuelle claire et un soutien industriel fort

- ➔ Physique des Elastomères renforcés

- Une force en diffusion de neutrons, en élaboration de systèmes modèles, et un soutien industriel fort

- ➔ Fracture et Mécanique des Polymères

- Une force traditionnelle en physique statistique et en instrumentation, et un déblocage théorique récent

Les forces nationales



- Les autres sites
 - Les thématiques différentiantes
- ➔ Simulation (voir J. Baschnagel)

Les compétiteurs internationaux



- Les labos/personnes de référence à l'étranger:
- Chercheurs isolés:
- M. Ediger, S.Milner, G.A. Medvedev
- *H. Hui, M. Chaudhury*, (collaborent avec les Français) B.J. Pearson, F.Bates, G. Fredrickson, Zhigang Suo, Al Crosby, Jian Ping Gong

Les thématiques phares actuelles (international)



- Thématiques bien installées:
- Couches minces et transition vitreuse
- Elastomères renforcés
- Fracture gels, élastomères
- Copoblock , Auto-cicatrisant

Les thématiques phares actuelles (international)



- Thématiques en émergence / tendances
 - ➔ Transition vitreuse
 - ➔ Fracture
 - ➔ Mechanochimie
 - ➔ Matériaux adaptatifs, auto-cicatrisants

Les thématiques phares actuelles



- *Domaines non travaillés en France*
- Polymères branchés
- Copolymères à bloc
- Polymères pour électrodes et électrolytes
- Conductivité ionique des polymères
- Mécanochimie

Faits marquants récents (France)



- → Modèle mésoscopique de la transition vitreuse
- → approche « systèmes modèles » des élastomères renforcés
- → Imagerie et physique de la Fracture et du Frottement

- Futur: semi-cristallins

Faits marquants récents (Etranger)



- Fracture des réseaux interpénétrés (suo, gong, creton, brown)
- Élastomères diélectriques, actuateurs (suo)
- Mobilité de surfaces des verres polymères (raphael, dalnoki-veress)

Collaborations France/Etranger



- Celles dont l'installation serait une plus-value

UCSB,
U Minnesota,
Max Planck Polymer Mainz,

Point de vue sur la situation en France



Force

Une forte tradition à la fois en théorie, en expériences, et en développement expérimental

Un soutien industriel important

Une pression de productivisme scientifique relative

Opportunité

Appuyer la synergie industrie/académie pour exploiter les avancées actuelles (type DPI)

Faiblesse

Difficulté de recrutement
(attractivité par l'entreprise, niveau des dossiers relatifs aux champs plus « à la mode »)

Faible financement public pour les sujets exploratoires

Menace

Petite communauté

Fragilisée par l'attractivité pour les sciences du vivant

Remarques



- La physique des polymères → une discipline qui se situe de plus en plus en lien direct avec l'ingénierie
- Une richesse de la France, pour des raisons historiques (Benoit, De Gennes etc...), et de force d'innovation conceptuelle à maintenir
- Lien avec la mécanique ?