AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

**I**nstitut **N**ational **P**olytechnique de Lorraine

Ecole Doctorale E.M.M.A

THESE

présentée par

**HAZEG Nadim Ahmed**

pour l'obtention du grade de
**Docteur de l'INPL**
Spécialité : Mécanique et Energétique

# CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PHENOMENES DE RELAXATION ET DE VIEILLISSEMENT DANS LES POLYMERES AMORPHES

soutenue publiquement le 3 Mars 2006 devant le jury constitué de :

| | | |
|---|---|---|
| **J.Rault** | Rapporteur | Directeur de recherche CNRS-LPS, Paris Sud 11 |
| **L.David** | Rapporteur | Professeur, Université Lyon I |
| **S.Etienne** | Examinateur | Professeur, EEIGM, Nancy |
| **C.Cunat** | Examinateur | Professeur, ENSEM, Nancy |
| **Z.Fakhfakh** | Examinateur | Professeur, Université Sfax(Tunisie) |
| **S.André** | Examinateur | Maître de conférence, EEIGM, Nancy |

**L**aboratoire d'**E**nergétique et de **M**écanique **T**héorique et **A**ppliquée.

# Remerciements

Cette étude a été réaliser dans le groupe de Solide du Laboratoire d'Énergétique et de Mécanique Théorique et Appliquée.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à **Monsieur L.David** Professeur à l'Université Lyon I, qui a accepté de juger ce travail et d'en établir un rapport. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

**Monsieur J.Rault**, Directeur de recherche CNRS-LPS, Paris sud 11, a également été rapporteur de ce travail et a bien voulu honorer de sa présence ce jury de thèse. Je tiens à l'assurer de ma profonde gratitude.

Je suis très sensible à la présence dans ce jury de **Mr Z.Fakhfakh**, Professeur à l'Université de Science de Sfax (Tunisie), qui m'a accordé sa confiance à l'issue de ce travail et m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse.

**Monsieur S.André**, Maître de conférence à l'EEIGM, Nancy pour ses conseilles et qui m'a fait bénéficier de ses larges compétences dans le domaine de simulation et de ça bonne maîtrise du logiciel Matlab.

J'exprime mes sincères remerciements à **Monsieur C.Cunat**, Professeur à l'ENSEM Nancy, pour m'avoir accueilli dans son groupe de recherche, qui a initié et suivi ce travail et pour ces conseils avisés et son aide précieuse pour la rédaction de ce mémoire.

Il m'est agréable de remercier **Monsieur S.Etienne**, Professeur à l'EEIGM pour son suivie apporté à ce travail et qui ma fait bénéficier de ses compétences et connaissances incontestables dans le domaine du vieillissement physique des polymères, ainsi que pour m'avoir facilité l'accès aux différentes dispositifs expérimentaux nécessaire à la réalisation de l'ensembles de mes expériences.

Merci à tous les membres du laboratoire, techniciens et secrétaires et particulièrement à **D.Simonigh** , dont j'ai apprécié la bienveillance pendant ces années passées au LEMTA.

Enfin, je ne saurais terminer sans remercier mes camarades du groupe "Mécanique de Solide" pour toute l'aide qu'ils m'ont accordée.

# Table des Matières


**1 Quelques Elements Bibliographiques Sur La Relaxation 9**

**I Relaxation 11**

I.1 Phénomène de Relaxation : Aspect Micro- et Macroscopique . . . . . 12

I.1.1 Introduction . . . . . 12

I.1.2 Méthode expérimentale . . . . . 12

I.1.2.1 Spectroscopie Mécanique . . . . . 13

I.1.2.2 Spectroscopie Diélectrique . . . . . 13

I.1.2.3 Spectroscopie Raman basse fréquence . . . . . 14

I.1.3 Fonctions et Modèles de relaxations . . . . . 16

I.1.3.1 Domaine fréquentiel . . . . . 19

I.1.3.2 Domaine temporel . . . . . 20

I.1.3.3 Remarque . . . . . 21

I.1.4 Transition vitreuse . . . . . 21

I.1.4.1 Introduction . . . . . 21

I.1.4.2 Thermodynamique de la la transition vitreuse . . . . . 22

I.1.4.3 Aspects généraux de $T_g$ . . . . . 24

I.1.4.4 Moyens expérimentaux pour observer la transition vitreuse . . . . . 25

I.1.4.5 Modèles proposés dans la littérature pour décrire la mobilité moléculaire . . . . . 27

I.1.5 Phénomène de vieillissement physique . . . . . 32

I.2 La Relaxation dans les polymères . . . . . 36
I.2.1 Spécificité des matériaux polymères . . . . . 36
I.2.2 Processus de Relaxation . . . . . 37
I.2.2.1 Introduction . . . . . 37
I.2.3 Relaxation $\alpha$ . . . . . 38
I.2.3.1 Variation du temps de relaxation $\tau_\alpha$ avec la température : 39
I.2.3.2 Equivalence temps-température : . . . . . 40
I.2.4 Relaxation $\beta$ . . . . . 41
I.2.5 Couplage $\alpha - \beta$ . . . . . 42
I.3 Conclusion . . . . . 43

**2 Etude Expérimentale 45**

**II Etude Expérimentale : 47**

II.1 Matériaux et Techniques . . . . . 48
II.1.1 Présentation du matériau . . . . . 48
II.1.2 Techniques expérimentales . . . . . 48
II.1.2.1 DSC (calorimétrie différentielle à balayage) . . . . . 49
II.1.2.2 Spectrométrie mécanique dynamique . . . . . 50
II.1.2.3 Dispositif expérimental . . . . . 51
II.1.3 Protocole Expérimental . . . . . 53
II.2 Résultats Expérimentaux : Présentation-Discussion. . . . . 54
II.2.1 Introduction . . . . . 54
II.2.2 Analyse calorimétrique . . . . . 55
II.2.2.1 Vieillissement à l'ambiante . . . . . 56
II.2.2.2 vieillissement à 313K . . . . . 58
II.2.2.3 Vieillissement à 333K . . . . . 58
II.2.2.4 Vieillissement à 363K . . . . . 59
II.2.3 Résultat de Spectroscopie Mécanique . . . . . 61

II.2.3.1 Introduction . . . . . 61
II.2.3.2 Vieillissement à l'ambiante (293K) . . . . . 62
II.2.3.3 Vieillissement à 313K . . . . . 68
II.2.3.4 Vieillissement à 333K . . . . . 71
II.2.3.5 Vieillissement à 363K . . . . . 73
II.3 Discussion-Conclusion . . . . . 74

**3 simulation 81**

**III Simulation et Interprétation : 83**

III.1 Aspect général . . . . . 84
III.2 Modélisation thermodynamique des lois de comportement . . . . . 84
III.3 Modélisation du comportement de la chaleur spécifique apparente $C_p^a$ . 96
III.3.1 Introduction . . . . . 96
III.3.1.1 Approche générale . . . . . 96
III.3.2 Simulation . . . . . 98
III.4 Modélisation de la signature de la relaxation structurale sur la réponse viscoélastique en régime dynamique anisotherme. . . . . 112
III.4.1 Formalisme DNLR et approche du comportement thermomécanique. . . . . 113
III.4.2 Construction de la modélisation . . . . . 113
III.4.2.1 Introduction . . . . . 113
III.4.2.2 Systéme d'équations à résoudre. . . . . 114
III.4.2.3 1ère validation : étude de la recouvrance volumique . . 115
III.4.2.4 Modélisation des expériences de Spectroscopie Mécanique en régime isotherme. . . . . 117
III.4.2.5 Simulation de l'essai de spectroscopie mécanique . . . 118
III.4.2.6 Exemple de Simulations . . . . . 122

**Conclusions et perspectives 131**

**Annexes** **133**

**IV Annexe :** **133**

.2.7 Evolution de tan$\varphi$ avec la fréquence pendant les différentes vieillissement . . . . . 133

# Introduction

# Introduction

La forte compétition à laquelle se trouvent soumis les matériaux polymères thermoplastiques en vue d'utilisation dans les technologies d'aujourd'hui tient d'une part à leurs performances mécaniques intrinsèques et d'autre part à la stabilité relative de leurs propriétés dans le temps.

Ce dernier point est au centre, de notre étude entièrement tournée vers l'analyse des phénomènes de vieillissement et plus précisément vers la caractérisation du vieillissement physique des polymères amorphes.

Contrairement au vieillissement chimique, le vieillissement physique provient de réorganisations internes au sein du matériau qui ne remettent pas en cause la chimie des macromolécules. Ce type de vieillissement met classiquement en œuvre les couplages thermomécaniques.

A ce titre, les études très complètes de Kovacs sur le vieillissement isotherme de polymères amorphes préalablement vieillis constituent une porte d'entrée incontournable. Kovacs démontre en effet que ces relaxations isothermes présentent deux signatures bien précises : (i) leur cinétique est non linéaire en ce sens qu'elle est dépendante du signe de l'écart initial à l'équilibre et (ii) elles mettent en jeu une multitude de processus comme le démontre les phénomènes de "cross-over" observés pour des histoires de pré-recuits spécifiques.

Ces phénomènes on déjà pu être modélisés avec satisfaction au LEMTA à partir d'une approche de la dissipation propre au laboratoire. La question posée pour ce travail concerne les manifestations anisothermes de ces pré-recuits. Pour ce faire nous avons mis en œuvre deux techniques expérimentales complémentaires : la DSC qui permet de suivre les signatures thermiques d'échantillons préalablement vieillis lors de recuits anisothermes contrôlés et la DMA qui permet elle de superposer simultanément à ce recuit des sollicitations mécaniques sinusoïdales en régimes anisothermes.

Nous avons ainsi pu montrer sur des échantillons de PMMA amorphe, choisis comme système modèle de l'étude, la présence de manifestations calorimétriques de type subsub $T_g$ et sub $T_g$ (au sens de chen 1981) qui se traduisent par l'apparition de pré-pic de relaxation évoluant avec les conditions de recuit (température et temps de recuit). Ces phénomènes bien connus ont pu être approchés par modélisation.

Une analyse fine en DMA sur les mêmes échantillons nous a permis de détecter entre les relaxations $\beta$ et $\alpha$ la présence de signatures thermomécaniques, sur E' et $tan\phi$, qui rappellent les phénomènes sub sub et sub $T_g$ vus en DSC. La construction d'un grand nombre de réponses expérimentales montre que les manifestations DMA ne semblent pas sensibles à la fréquence d'excitation mécanique mais demeurent fortement affectées par la température et le temps de vieillissement. Les simulations thermomécaniques que nous avons dérivé des expériences de DSC semblent indiquer que ces phénomènes sont les traductions anisothermes des deux signatures du vieillissement mises en évidences par Kovacs dès 1963.

Le mémoire est ainsi divisé en trois parties principales suivies d'une conclusion, de quelques perspectives et d'une annexe présentant l'ensemble des résultats expérimentaux acquis.

Le chapitre I reprend quelques éléments bibliographiques, le chapitre II est quant à lui consacré à la partie expérimentale, tandis que la troisième partie aborde une esquisse de modélisation thermomécanique sur la base des données présentées au chapitre II et dans l'annexe.

# Partie 1

# Quelques Elements Bibliographiques Sur La Relaxation

# I

# Relaxation

## Sommaire


**I.1 Phénomène de Relaxation : Aspect Micro- et Macroscopique 12**

I.1.1 Introduction . . . . . 12

I.1.2 Méthode expérimentale . . . . . 12

I.1.3 Fonctions et Modèles de relaxations . . . . . 16

I.1.4 Transition vitreuse . . . . . 21

I.1.5 Phénomène de vieillissement physique . . . . . 32

**I.2 La Relaxation dans les polymères . . . . . 36**

I.2.1 Spécificité des matériaux polymères . . . . . 36

I.2.2 Processus de Relaxation . . . . . 37

I.2.3 Relaxation $\alpha$ . . . . . 38

I.2.4 Relaxation $\beta$ . . . . . 41

I.2.5 Couplage $\alpha - \beta$ . . . . . 42

**I.3 Conclusion . . . . . 43**

# I.1 Phénomène de Relaxation : Aspect Micro- et Macroscopique

## I.1.1 Introduction

Sous l'action d'une sollicitation extérieure, la réponse mécanique des matériaux polymères peut être notamment décrite par trois composantes de déformation :

- déformation élastique instantanée
- déformation viscoélastique dépendant du temps ou déformation de relaxation
- déformation visqueuse dépendant du temps

La déformation purement élastique est associée à une modification instantanée des distances interatomiques et à une distorsion des angles de valence des liaisons chimiques fortes ; elle possède une composante énergétique pour la modification des liaisons et une composante entropique pour la prise en compte de l'organisation structurale. Le comportement visqueux résulte de la mobilité réduite des chaînes les unes par rapport aux autres et correspond à des mouvements avec déplacement de leur centre de gravité. Pour la déformation viscoélastique ou de relaxation, qui dépend du temps, les molécules ou les groupes de molécules ont besoin d'un certain temps pour atteindre, par l'intermédiaire d'un réarrangement moléculaire localisé, une déformation correspondant à la contrainte appliquée.

**Qu'entend-on par relaxation ?** lorsqu'un système est sollicité il réagit avec un certain retard, globalement défini comme le temps de relaxation.

La sollicitation pouvant être une contrainte ou une déformation, le processus correspondant est appelé respectivement relaxation de déformation (fluage/recouvrance) ou relaxation de contrainte. La durée de ces processus correspond au temps de relaxation d'ensemble noté généralement $\tau$. Les temps réels de relaxation peuvent varier sur plusieurs ordres de grandeurs.

Ainsi, quand un polymère est soumis à une sollicitation de déformation, sa première réponse est le développement d'une contrainte locale relativement élevée, qui a tendance à diminuer au cours du temps. C'est le phénomène de relaxation de contrainte. Les longues chaînes sous forme de pelotes retrouvent, en fonction du temps, une position d'équilibre par l'intermédiaire de mouvements plus au moins rapides. A contrario il existe aussi, par comparaison, une relaxation de déformation. Dans ce cas, la contrainte appliquée engendre une déformation dépendante du temps, c'est le fluage. La suppression de la contrainte induit à son tour une évolution retardée de la déformation ; c'est la recouvrance.

## I.1.2 Méthode expérimentale

La spectroscopie dynamique (mécanique, diélectrique,...) est l'une des techniques expérimentales utilisée pour caractériser les processus de relaxation présents dans les

matériaux à réponse retardée, dépendante du temps (viscoélasticité par exemple). Cette technique consiste à solliciter le système étudié sous faibles chargements ($\sigma$ ou $\varepsilon$ en mécanique) harmoniques et forcés, dans des conditions de température et de fréquence imposées, et à enregistrer la réponse globale ($\sigma$ ou $\varepsilon$ en mécanique) perçue par le système. Nous allons maintenant évoquer les trois techniques spectroscopiques les plus utilisées pour explorer le comportement des polymères, à savoir les spectroscopies mécaniques, diélectriques et Raman.

### I.1.2.1 Spectroscopie Mécanique

La spectroscopie mécanique est basée sur la mesure du module complexe dans un large intervalle de température et/ou de fréquence. La courbe $E'$ ou $G'$ (module réel)=f'(T) comporte des points d'inflexion et dans certains cas de brusques variations au niveau des transitions, alors que la courbe $E$" ou $G$" (dissipation)=f"(T) passe par des maximas. Si on impose à un matériau viscoélastique une contrainte sinusoïdale de faible fréquence $\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t)$, la déformation correspondant à cette contrainte sera $\epsilon = \epsilon_0 \sin(\omega t - \varphi)$, $\varphi$ est l'angle de perte. On peut définir deux modules complexes de relaxation :

**le module complexe d'élongation (module d'Young)**

$$E^*(T,\omega) = \frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} = E'(T,\omega) + jE"(T,\omega) = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0}(\cos\varphi + j\sin\varphi) \tag{I.1}$$

**le module complexe de cisaillement**

$$G^*(T,\omega) = \frac{\tau^*}{\gamma^*} = G'(T,\omega) + jG"(T,\omega) = \frac{\tau_0}{\gamma_0}(\cos\varphi + j\sin\varphi) \tag{I.2}$$

où $\gamma$ est la déformation en cisaillement imposé et $\tau$ la contrainte de cisaillement. Par la suite $\tau$ sera le symbole réservé au temps de relaxation. Le coefficient d'amortissement interne $\tan\varphi = \frac{G"}{G'}$, qui représente le rapport entre l'énergie dissipée par cycle et l'énergie totale emmagasinée pendant un cycle, est une propriété qui dépend du caractère élastique non idéal du matériau (c'est à dire de son caractère viscoélastique).

### I.1.2.2 Spectroscopie Diélectrique

La spectroscopie diélectrique permet d'obtenir des spectres isochrones ou isothermes de la permittivité diélectrique relative complexe $\varepsilon^*$, d'un échantillon placé entre deux électrodes, et dont on mesure la capacité complexe $C^*$

$$C^*(T,w) = C_0\varepsilon^*(T,w) = C_0[\varepsilon'(T,w) - j\varepsilon"(T,w)] \tag{I.3}$$

où $C_0$ est une constante dépendante des caractéristiques géométriques de l'échantillon $C_0 = \varepsilon_0 \frac{S}{d}$, $\varepsilon_0$ est la permittivité du vide, S est la surface des électrodes et d est la

distance entre ses deux électrodes. Il existe une très forte analogie entre les mesures mécaniques et diélectriques. Il est donc possible de déterminer les pertes diélectriques $\tan\varphi = \varepsilon" / \varepsilon'$. Il faut noter que les échantillons doivent être purs car la moindre impureté peut créer des dipôles et peut fausser la mesure à cause de problèmes de couplage avec le champ électrique. L'absorption diélectrique permet d'explorer des gammes de fréquences beaucoup plus élevées que la spectrométrie mécanique (jusqu'à quelques MHz contre quelques dizaines d'Hz voire au mieux quelques centaines de Hz). Les deux méthodes peuvent donc se révéler complémentaires surtout parce que le couplage entre le champ électrique et le déplacement électrique, entre le champ mécanique et le déplacement mécanique ne sont pas les même (domaines de fréquence différents).

#### I.1.2.3 Spectroscopie Raman basse fréquence

La spectroscopie Raman occupe une place particulière comparée aux spectroscopies mécaniques et diélectriques évoquées précedemment. Bien que non utilisée de manière explicite dans ce travail, nous lui consacrons une petite place dans cette revue bibliographique consacrée à l'étude des phénomènes de vieillissement par relaxation, dans la mesure où elle révèle, elle aussi, des effets du vieillissement sur la microstructure par l'apparition d'un pic dit de bosons.

En 1928 le physicien ***Chandrasekhara Venkata Raman*** met en évidence expérimentalement l'effet Raman : c'est un phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Cependant, si la découverte expérimentale revient à Raman, le phénomène avait été envisagé théoriquement dès 1923 par l'Autrichien A.Smekal.

**Principe** Lorsqu'on éclaire un milieu (gaz, liquide, solide) par un faisceau de lumière monochromatique, cette radiation excitatrice peut être transmise, réfléchie, absorbée ou diffusée par le milieu. Il peut y avoir alors une diffusion élastique (diffusion Rayleigh) pour laquelle la fréquence de la lumière diffusée est égale à celle de la lumière incidente. Pour une fraction beaucoup moins importante du faisceau incident, la diffusion est inélastique. Elle correspond à un échange d'énergie entre le rayonnement et la matière. Ce processus génère soit des radiations décalées vers les basses fréquences appelées Stokes, soit des radiations hautes fréquences appelées anti-Stokes. L'ensemble des radiations diffusées par un spectromètre, forme le spectre Raman de l'échantillon.

D'un point de vue pratique, pour réaliser une expérience de diffusion Raman, il faut focaliser de la lumière (en général un laser) sur l'échantillon à étudier, à l'aide d'une lentille. Ensuite la lumière diffusée est recueillie à l'aide d'une autre lentille et est envoyée dans un monochromateur, puis son intensité est mesurée à l'aide d'un photomultiplicateur. La lumière diffusée est plutôt détectée dans une direction autre que celle de la lumière réfléchie par l'échantillon, sauf dans les montages sous microscope.

L'intensité Raman diffusée est reliée à la variation du tenseur diélectrique $\varepsilon_{\alpha\beta}(r,t)$

du milieu considéré. L'intensité est proportionnelle à la section efficace de diffusion, reliée à la fonction de corrélation par la transformée de Fourier sur l'espace r et le temps t.

$$G_{\alpha\beta\gamma\delta}(r,t) =< \Delta\varepsilon_{\alpha\beta}(r',t')\Delta\epsilon_{\gamma\delta}(r+r',t+t') > \tag{I.4}$$

La modulation des constantes optiques est due aux modes normaux de vibrations. Au premier ordre le tenseur s'exprime comme :

$$\Delta\varepsilon_{\alpha\beta}(r,t) = \sum_{j=1}^{3N} \frac{\partial\varepsilon_{\alpha\beta}(r)}{\partial Q_j} Q_j(t) \tag{I.5}$$

par la suite et dans l'approximation harmonique l'équation I.4 devient :

$$G_{\alpha\beta\gamma\delta}(\overrightarrow{r},t) = \sum_j R_{\alpha\beta\gamma\delta}(\overrightarrow{r},j) < Q_j(t')Q_j(t'+t) > \tag{I.6}$$

tel que

$$R_{\alpha\beta\gamma\delta}(r) =< \frac{\partial\varepsilon_{\alpha\beta}(\overrightarrow{r})}{\partial Q_j}.\frac{\partial\varepsilon_{\alpha\beta}(\overrightarrow{r}+\overrightarrow{r'})}{\partial Q_j} > \tag{I.7}$$

Ce résultat important montre la séparation de la corrélation espace temps pour chaque mode j.

Si on utilise la propriété des oscillateurs harmoniques on obtient :

$$< Q_j(t)Q_j(t+t') >= \hbar.\frac{\hbar}{2\omega_j}\{n(\omega_j)\exp i\omega_j t + [1+n(\omega_j)]\exp -i\omega_j t\} \tag{I.8}$$

$$n(\omega_j) = [\exp(\frac{\hbar\omega_j}{kT}) - 1]^{-1} \tag{I.9}$$

Shuker et Gammon ont établi [Shuker, 1970] la formule suivante pour décrire l'intensité Raman :

$$I_{\alpha\beta,\gamma\delta}(\omega) = \sum_b C_b^{\alpha\beta,\gamma\delta}(1/\omega)[1+n(\omega)]g_b(\omega) \tag{I.10}$$

Soit encore :

$$I(\omega) = C(\omega)g(\omega)\frac{[n(\omega)+1]}{\omega}, \tag{I.11}$$

ou $g(\omega)$ représente la densité d'états pour la pulsation $\omega$, $n(\omega+1)$ la population dans la statistique de Bose-Einstein et $C(\omega)$ la contribution de constantes de couplage dans le matériau. S'il est possible de formuler $C(\omega)$, à température fixée, le spectre donne l'allure des densités d'états. La figure I.1 montre un enregistrement Raman et I.2 illustre la présence d'un pic de bosons induit par vieillissement.

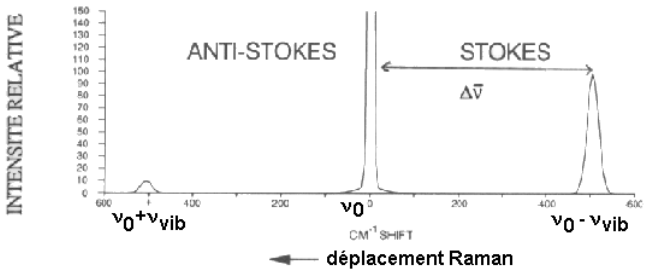


FIG. I.1: *Enregistrement Raman*

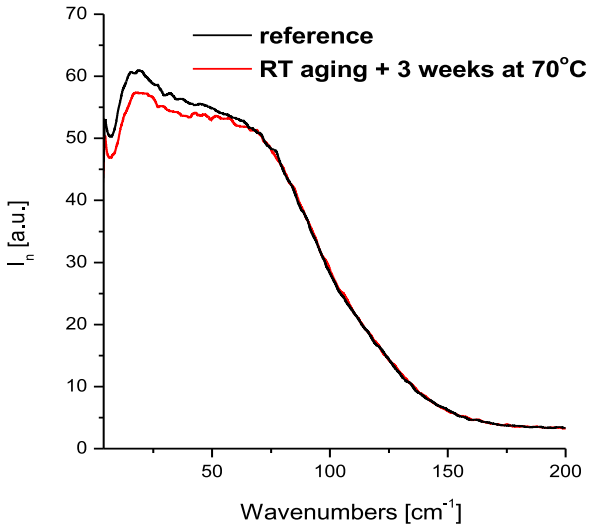


FIG. I.2: *Pic de Boson induit par vieillissement [Wypych, 2006]*

### I.1.3 Fonctions et Modèles de relaxations

Comme nous l'avons vu, le terme relaxation qualifie l'ajustement d'un système à de nouvelles conditions d'équilibre quand une variable extérieure est modifiée. Cet ajustement est fonction du temps. Mais le nombre important de degrés de liberté dans un système tel que les polymères amorphes ou semi-cristallins entraîne un comportement complexe en fonction du temps et de la température qui ne peut être représenté convenablement par un modèle simple à un seul temps de relaxation comme le modèle de Burgers :

$$J^*(j\omega) = \frac{1}{G} + \frac{1}{j\omega\eta} + \frac{1}{G_1}\frac{1}{1+j\omega\tau_1} \tag{I.12}$$

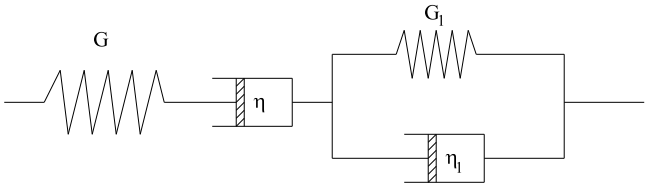


FIG. I.3: *Modèle rhéologique élémentaire de Burguers.*

Dans ces conditions, on utilise des modèles à distribution continue de temps caractéristiques. Prenons néanmoins un cas simple qui consiste à appliquer une sollicitation statique pendant une durée t puis à la supprimer. Soit P(t) la valeur d'une propriété observée à température quelconque. En prenant t=0 lorsque l'on supprime la sollicitation extérieure, on a alors :

$$P(t) = P_0 \exp(-t/\tau) \tag{I.13}$$

où la constante $\tau$ est le temps de relaxation de la propriété. C'est le temps que met P(t) pour baisser d'un rapport 1/e par rapport à sa valeur d'origine.

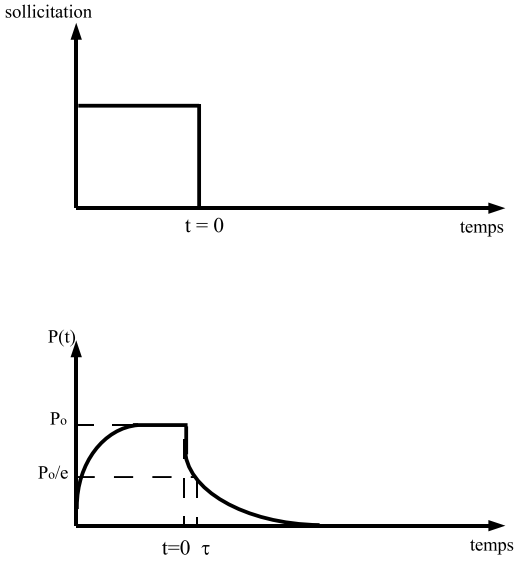


**FIG. I.4**: *Relaxation de la propriété P(t) après un palier de sollicitation. P(t)= déformation $\varepsilon(t)$, Sollicitation= contrainte $\sigma(t)$*

L'analyse est ici conduite en fonction du temps. D'une manière générale, suivre l'évolution d'une propriété suite à une perturbation imposée nécessite de maîtriser le couplage perturbation/réponse au cours de cette évolution. Classiquement, on trouve deux voies d'étude fondées d'une part sur le paramètre d'évolution, temps t, et d'autre part sur son réciproque s. Le passage de l'un à l'autre se fera au travers de la transformée de Laplace. Ainsi, à toute fonction f(t) dépendant du temps pourra-t-on faire correspondre sa transformée dans l'espace réciproque $\overline{f}(s)$ par la relation :

$$L[f(t)] = \overline{f}(s) = \int_0^\infty f(t) \exp(-st) dt \tag{I.14}$$

qui possède notamment la propriété :

$$L[\dot{f}(t)] = s\overline{f}(s) - f(0^+) \tag{I.15}$$

Lorsque le paramétrage réciproque est la pulsation imaginaire $s = j\omega$ on parle d'espace fréquentiel, on retrouve alors la transformée de Fourier particulièrement bien adaptée pour décrire les comportements sous chargement périodique.

Pour analyser le comportement dans l'espace temporel réciproque (c'est à dire dans l'espace de fréquences), on peut opérer divers choix stratégiques :

1. Il suffit de décrire directement le comportement $\overline{f}(s)$ sous forme de fraction rationnelle, qui fait apparaître une série de singularités de divergence alternées, les pôles ou anti-résonances provoquées par les annulations du dénominateurs) et de zeros (résonances) induit par les annulations successives du numérateur. C'est une manière d'approcher le spectre de relaxation [Tschoegl, 1989]
2. Pour les sollicitations périodiques $s = j\omega$, la réponse qui présente un déphasage est descriptible dans le plan complexe. On peut donc faire apparaître ses composantes réelles et imaginaires

$$\overline{f}(\omega) = \overline{f'}(\omega) + j\overline{f"}(\omega) \tag{I.16}$$

ou de manière alternative utiliser une représentation polaire en exprimant le module $|\overline{f}(\omega)| = \sqrt{\overline{f'}^2(\omega) + \overline{f"}^2(\omega)}$, et angle de phase

$$\varphi = Arg(\overline{f}(\omega)) = Arctan\frac{\overline{f"}(\omega)}{\overline{f'}(\omega)} \tag{I.17}$$

Dans le premier cas, on parle de représentation de Cole Cole et dans le second de représentation de Bode lorsque l'on trace respectivement $\overline{f'}(\ln\omega)$ et $\overline{f"}(\ln\omega)$ ou $|\overline{f}(\ln\omega)|$ et $\varphi(\ln\omega)$.

Lorsqu'on opte pour une description des évolutions dans l'espace temporel direct en utilisant le paramètre temps, toute réponse $f(t)$ doit être liée à l'histoire de chargement $C(t)$ (perturbation ou sollicitations) du milieu étudié. Ici encore on utilise alternativement deux options, deux stratégies de descriptions fondamentalement équivalentes. La première dite formulation intégrale lie explicitement réponse et chargement $f(C(t))$ alors que la seconde procède au niveau incrémental $\delta f(\delta C(t))$ ; On parle respectivement de formulations intégrales et incrémentales (cette dernière est souvent qualifiée en mécanique de traitement hypo-élastique)

Dans les cas pratiques, où l'on applique une sollicitation sinusoïdale, en contrainte ou en déformation pour la spectroscopie mécanique par exemple, la réponse obtenue est donnée par une grandeur complexe. La propriété P s'écrit alors dans l'espace des fréquences (espace réciproque du temps) sous la forme :

$$P^*(i\omega) = -\int_0^\infty \exp(-i\omega t)(\frac{dP(t)}{dt})dt \tag{I.18}$$

Où $P^*(i\omega)$ est la transformée de Fourier de P(t). Par la suite on peut écrire le module de relaxation de la façon suivante :

$$G(t) = G_r + \int_0^\infty h(\tau)exp(-\frac{t}{\tau})d\tau \tag{I.19}$$

La composante $G_r$ appelée module relaxé est définie par :

$$\lim[G(t) - G_r] = 0 \quad lorsque \quad t \quad \Rightarrow \infty \tag{I.20}$$

Compte tenu de la large distribution éventuelle des temps de relaxation, il est commode d'utiliser une échelle logarithmique. Le module relaxé s'écrit dans ces conditions :

$$G(t) = G_r + \int_{-\infty}^{+\infty} H(\ln\tau)\exp(-\frac{t}{\tau})d\ln\tau \tag{I.21}$$

$H(\ln\tau)$ est appelé spectre de relaxation.

Pour décrire le comportement complexe de systèmes viscoélastiques, on utilise parfois des spectres de temps caractéristiques, particuliers souvent d'origine empirique, mais qui ont dans certains cas des justifications physiques. Dans ce cas l'intérêt est que les calculs analytiques deviennent envisageables.

### I.1.3.1 Domaine fréquentiel

Nous commençons d'abord par mentionner les efforts de modélisation faits dans le domaine des fréquences, domaine naturel de travail pour des mesures obtenues lors d'excitations du matériau par des régimes périodiques établis. Les résultats ne sont pas tous forcément issus du domaine de la rhéologie solide mais plus largement, de la communauté des chercheurs intéressés par la compréhension des mécanismes de relaxation.

L'analyse par spectroscopie diélectrique a notamment joué un rôle majeur pour étudier les phénomènes de relaxation. Toujours dans l'idée d'une présentation synthétique et non exhaustive, nous retiendrons ici les formulations proposées par Cole-Cole (1941), Davidson-Cole (1950 ) et Havriliak et Negami (1966). En effet,plusieurs formalismes empiriques ont été proposés pour décrire les nombreux résultats expérimentaux de la littérature. Il est intéressant aussi de noter que malgré la nature très différente des systèmes relaxants et indépendamment de la technique utilisée, le comportement observé expérimentalement est très semblable. Les expressions rassemblées ci-dessous illustrent la variété de modèles proposés :

**Expression de Cole Cole**

$$F(\omega) \propto \frac{1}{1 + (i\omega\tau)^{\alpha}} \qquad 0<\alpha< 1 \tag{I.22}$$

Cette fonction représente une forme symétrique de la fonction de relaxation (qui n'est pas toujours observée expérimentalement) dont la largeur augmente quand $\alpha$ diminue ($\alpha = 1$ correspond au pic de Debye).

**Expression de Cole-Davidson**

$$F(\omega) \propto \frac{1}{(1 + i\omega\tau)^{\gamma}} \qquad 0<\gamma<1 \tag{I.23}$$

Si cette dernière prend en considération l'asymétrie de la fonction de relaxation, la largeur du pic n'est pas contrôlée

**Relation de Hawriliak-Negami (H-N)**

$$F(\omega) \propto \frac{1}{(1+(i\omega\tau)^{\alpha})^{\gamma}} \tag{I.24}$$

Cette expression n'est autre que la combinaison des deux précédentes fonctions ($\alpha$=1 donne Davidson-cole ; $\gamma$=1 donne Cole-Cole). Il est donc possible de contrôler en même temps l'asymétrie ($\gamma$) et l'élargissement ($\alpha$) de la fonction de relaxation. Elle se révèle particulièrement performante pour représenter de nombreux résultats expérimentaux. Par ailleurs le formalisme DNLR (développé dans notre groupe de recherche au LEMTA), construit dans l'espace temporel direct, a pu être concrètement mis en perspective avec le modèle H-N et s'est révélé être d'une puissance comparable pour la simulation en viscoélasticité dynamique.

**Modèle de Batlow, Erginsav et Lamb(BEL)**

$$F(\omega) \propto K(\frac{1}{i\omega\tau})^{1/2} \tag{I.25}$$

On trouve expérimentalement que la constante K est souvent voisine de 2

**Modèle biparabolique**

$$F(\omega) = \frac{1}{1+(i\omega\tau)^{-}b + Q(i\omega\tau)^{-}b'} \tag{I.26}$$

Le modèle biparabolique a été introduit comme une expression empirique ad hoc [Huet, 1965] et a ensuite été justifié sur la base d'un modèle [Cav, 1989] décrivant la mobilité moléculaire autour de $T_g$. Une comparaison intéressante entre la fonction de HN et cette relation montre que ces deux expressions permettent de décrire les résultats expérimentaux. Des relations entre les paramètres des deux équations ont pu être mises en évidence. Cette relation biparabolique a été utilisée par plusieurs auteurs pour décrire le phénomène de relaxation spectroscopique, par exemple Etienne [Etienne,2003]

### I.1.3.2 Domaine temporel

Dans le domaine temporel, la fonction de relaxation est souvent décrite d'une manière empirique sous la forme d'exponentielle étirée appelée fonction *Kohlrausch-Williams-Watts*(KWW) :

$$\phi \propto \exp[-(t/\tau)^{\beta_{KWW}}] \tag{I.27}$$

L'exposant $\beta_{KWW}$ de l'exponentielle étirée ($0 \leq \beta_{KWW} \leq 1$) représente la largeur du spectre des temps de relaxation associés :

– $\beta_{KWW}$=1 : pas de distribution (temps de relaxation unique)

– $\beta_{KWW} \to 0$ : largeur de distribution maximale

En pratique On observe souvent $\beta \simeq 0,5$. En résumé, cette exponentielle étendue est équivalente à une somme d'exponentielles (série de Prony) qu'elle remplace avantageusement.

#### I.1.3.3 Remarque

Cette courte présentation repose sur le postulat $\frac{dP(t)}{dt} \sim P(t)$ ou $P(t)$ est une propriété dont le suivi traduit les phénomènes de relaxation. Il est bon de noter que le cadre de la TPI linéaire explicite et éclaire entièrement l'ensemble des informations précédentes. On en trouvera par exemple des développements complets dans la thèse de A.Haddad préparée au LEMTA ou dans le cours de C.Cunat pour l'école d'hiver du GDR Matériaux vitreux à Lyon. L'expertise du LEMTA sur la modélisation des phénomènes de vieillissement physique associés à la transition vitreuse puise ses fondements dans cette thermodynamique hors équilibre généralisée aux situations hautement non linéaires. Les spectres de relaxation évoqués ci-dessus sont caractérisés à partir de la théorie des fluctuations ce qui rend explicite et non empirique la forme des fonctions noyau utilisées dans la version intégrale.

A titre d'exemple l'ensemble des données de Kovacs sur la relaxation du PVAc a pu être simulé de manière quantitative et la comparaison avec d'autres théories a permis une mise en perspective intéressante des modèles [Aharoune, Marceron, Cunat 2002]

### I.1.4 Transition vitreuse

#### I.1.4.1 Introduction

La relaxation est liée à des phénomènes de déplacements moléculaires, de réarrangements (réorganisations) structuraux associés à des cinétiques spécifiques.

En ce qui concerne les polymères amorphes, ces phénomènes sont particulièrement sensibles parce qu'en général, leur structure offre beaucoup de degrés de liberté et qu'elle évolue fortement dans le domaine dit de transition vitreuse que nous allons maintenant décrire.
La transition vitreuse est un phénomène cinétique important lié au gel progressif de certains degrés de liberté. Ce gel conditionne le changement de comportement physique en fonction de la température des systèmes non cristallisés comme les verres minéraux, et en particulier les polymères amorphes ou semi-cristallins. Naturellement, seule la phase amorphe des polymères semi-cristallins subit une transition vitreuse.

En fait, le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique, décrit comme la zone de transition vitreuse, peut s'étendre sur 10°C à 40°C. Le module d'élasticité peut évoluer de 1 à 3 décades environ. En fait, toutes les dérivées secondes du potentiel

thermodynamique varient brutalement. Cette particularité a conduit par le passé certains auteurs à considérer cette transition comme une transition thermodynamique de second ordre au sens d'Ehrenfest. Il n'en est rien, elle est de nature purement cinétique. Selon le sens de variation de la température, on parle plus précisément d'une zone de ramollissement ou d'une zone de vitrification. La température pour laquelle l'évolution des propriétés est la plus nette, est appelée de manière conventionnelle température de transition vitreuse $T_g$.

La dénomination zone de transition vitreuse dérive du fait que les matériaux polymères ont, dans le domaine d'élasticité d'origine énergétique (état vitreux), un comportement analogue au verre. Ce type de comportement disparaît au ramollissement, c'est à dire lors du passage à l'état caoutchoutique.

Sur le plan de la physique de la matière condensée, l'étude de la transition vitreuse est un problème intéressant d'un point de vue théorique. Technologiquement nous pouvons remarquer l'importance de ce phénomène, car la transition vitreuse conditionne le domaine d'utilisation d'un matériau polymère ainsi que sa mise en oeuvre.

### I.1.4.2 Thermodynamique de la la transition vitreuse

Comme indiqué ci-dessus il y a eu des tentatives multiples pour analyser la transition vitreuse d'un point de vue thermodynamique au sens des changements de phase. Les transitions thermodynamiques sont habituellement qualifiées de premier ou de deuxième ordre. Dans une transition de premier ordre (fusion/solidification classique), il y a un changement brusque des grandeurs thermodynamiques sensibles au changement de symétrie, telle que l'enthalpie H, ou le volume V, en conditions isobares, tandis que, dans une transition du second ordre ce sont les dérivées secondes des potentiels thermodynamiques qui subissent une discontinuité (dérivées premières des propriétés d'ordre 1).

Ceci signifie que pour une transition de premier ordre, H et V changeront brutalement, tandis que pour une transition de second ordre, ces changements seront détectés seulement sur des propriétés telles que la chaleur spécifique,$C_p$ ou le coefficient thermique de dilatation volumique,$\alpha$, définis respectivement comme suit :

$$C_p = (\frac{\partial H}{\partial T})_p \quad et \quad \alpha = \frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial T})_p \tag{I.28}$$

Ce sont ces paramètres $C_p$ et $\alpha$ qui subissent des variations brutales au voisinage de la température de transition vitreuse. Une des approches souvent utilisée pour analyser la transition vitreuse est basée sur le concept de volume libre. Ce concept a été employé dans l'analyse des liquides et il peut être aisément prolongé à la considération de la transition vitreuse dans les polymères. Le volume libre est l'espace dans la matière solide ou liquide qui n'est pas occupé par des molécules de polymère, c'est à dire l'espace vide entre les molécules. A l'état liquide, le volume libre est grand. Le mouvement

moléculaire peut avoir lieu relativement plus facilement parce que le volume inoccupé permet aux molécules de se déplacer et ainsi de changer leurs conformations librement.

D'aucuns peuvent considérer ce concept déjà ancien comme désuet, voir dangereux dans la mesure ou ses prémices viennent des travaux de Doolittle qui décrivait la mobilité des liquides sans avoir recours au concept d'activation thermique, grâce justement à l'image" du volume libre. On sait aujourd'hui qu'utiliser ce concept de volume libre nécessite d'amender sa définition première afin de ne pas écarter l'existence des barrières d'activation. Néanmoins, cette notion peut être utile pour avoir une image simple de la mobilité moléculaire. Nous continuerons donc d'y faire référence.

Une réduction de la température réduira la quantité d'énergie thermique disponible pour le mouvement moléculaire. On envisage également que le volume libre soit sensible au changement de température. Par exemple la majeure partie de la dilatation thermique du caoutchouc ou de la fusion de polymère peut être expliquée par un changement du volume libre. Plus la température de transition vitreuse est abaissée plus le volume libre sera réduit, par conséquent ce dernier ne sera pas suffisant pour permettre les rotations ou translations moléculaires.

La température à laquelle ceci se produit correspond approximativement à $T_g$, définie de manière conventionnelle : au-dessous de cette température le polymère vitreux est efficacement gelé. La situation est représentée schématiquement dans la figure I.5 où le volume libre est représenté par le secteur hachuré.

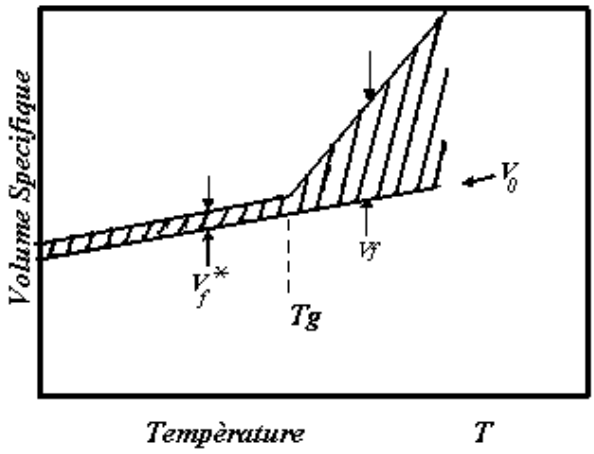


**Fig. I.5**: *illustration schématique de la variation du volume spécifique en fonction de la température*

### I.1.4.3 Aspects généraux de $T_g$

Le comportement du verre à température très inférieure à la transition vitreuse $T_g$ (fortement dépendante de la vitesse de trempe), est un thème important dans la théorie des solides non cristallins. La transformation du liquide métastable en un solide élastique par refroidissement rapide, y est donc désignée sous le nom de transition vitreuse. En fait cette transition n'est rien d'autre qu'un gel progressif des degrés de liberté comme l'avait pressenti F.Simon dès 1931 et comme l'avait modélisé Prigogine et Defay pour la glycérine dès 1946 ; il convient en fait de parler d'un domaine de transition. Le "point" conventionnel où cette transformation a lieu est défini par la température de transition vitreuse, $T_g$, et est influencé par la vitesse de refroidissement. Des vitesses plus élevées donnant des valeurs de $T_g$ plus élevées. L'intervalle de température où la transformation se produit est désigné sous le nom de domaine de transition vitreuse. C'est dans cet intervalle de température que les remises en ordre structurales (moléculaires) se produisent sur une échelle de temps accessible pour permettre l'observation des changements de propriétés du liquide.

Lorsqu'un polymère non cristallin à l'état fondu est refroidi, il devient plus visqueux et s'écoule moins aisément. Si la température est assez basse, il devient caoutchouteux. Si la température est encore réduite, il évolue vers un polymère vitreux relativement dur et élastique. C'est l'entrée dans cette phase qui est marquée par la température de transition vitreuse, $T_g$. N'importe quel matériau qui peut être refroidi suffisamment rapidement au-dessous de sa température de fusion sans cristalliser subira une transition vitreuse.

Il y a un changement drastique des propriétés mécaniques d'un polymère à la température de transition vitreuse, la viscosité s'accroît au cours d'un tel refroidissement de plusieurs ordres de grandeurs. Cela s'accompagne de changements "brusques" sur les dérivées secondes des potentiels thermodynamiques telles que la chaleur spécifique et le coefficient de dilatation thermique. Une des méthodes les plus largement répandues pour déterminer $T_g$ consiste à suivre l'évolution du volume spécifique d'un échantillon de polymère en fonction de la température.

Dans les régimes au-dessus et au-dessous de la température de transition, il y a une variation quasi-linéaire du volume spécifique avec la température, mais à proximité de $T_g$ il y a un changement de la pente sur la courbe. La température $T_g$ est fixée conventionnellement au point auquel les extrapolations des deux lignes se coupent. Comme dit précédemment, la température $T_g$ dépend de la vitesse de refroidissement de l'échantillon. On constate que plus la vitesse de refroidissement est faible, plus la valeur de $T_g$ obtenue est décalée vers les basses températures. Une question toujours ouverte par certains est de savoir si une valeur limite de $T_g$ serait atteinte à une vitesse de refroidissement tendant vers zéro. Il est également possible de détecter une transition vitreuse dans un polymère semi-crystallin, mais le changement dans les propriétés à $T_g$ est naturellement moins marqué que pour le polymère amorphe.

### I.1.4.4 Moyens expérimentaux pour observer la transition vitreuse

Comme nous venons de le signaler dans le paragraphe précèdent, la transition liquide-verre s'accompagne d'un changement important du "comportement dynamique" du matériau. Les méthodes expérimentales sont basées sur l'observation de différentes propriétés physiques :

- mesure de la chaleur spécifique (Calorimétrie) ;
- mesure des variations de volume (dilatométrie) ;
- mesure des variations de l'indice de réfraction (caractérisation optique) ;
- mesure de la permittivité diélectrique (spectroscopie diélectrique) ;
- mesure de viscosité (rhéologie) ;
- mesure des modules d'élasticité dynamique (viscoélasticité ou spectroscopie mécanique).

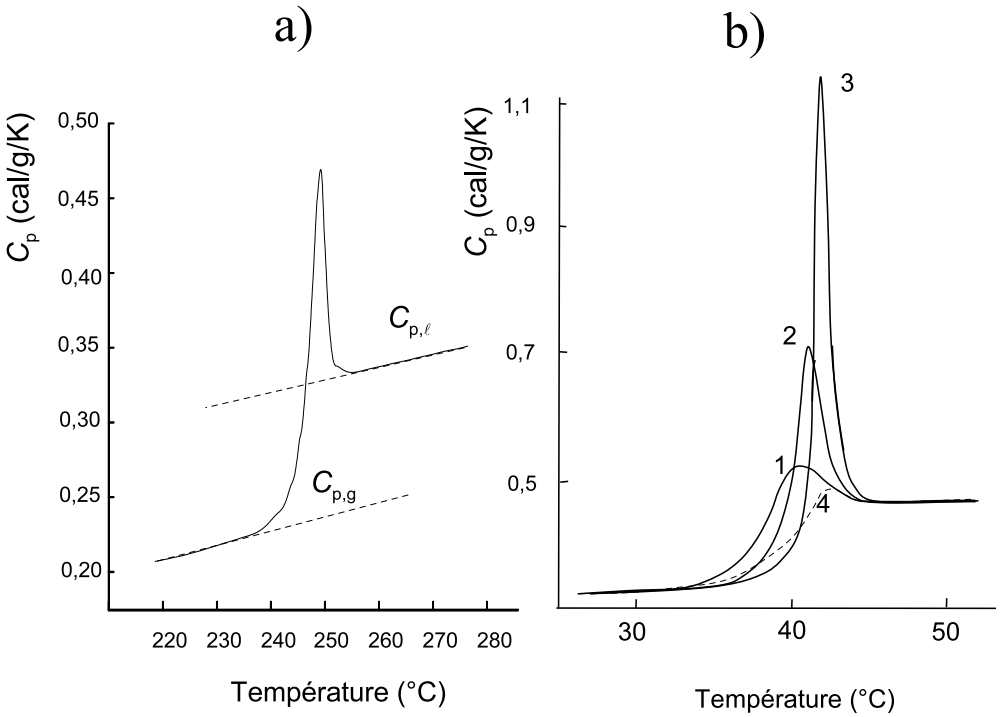


**Fig. I.6**: *Mise en évidence de la transition vitreuse et du vieillissement structural par calorimétrie [Etienne,2002]*

La figure (I.6) illustre le comportement de la chaleur spécifique dans le domaine de la transition vitreuse et sa sensibilité au vieillissement

- a) chaleur spécifique de 5 phényl-4-éther mesurée par DSC à 24K/min
- b) mesures isobares de chaleur spécifique $C_p$ d'un échantillon de PVAc au cours de réchauffages répétés ($dT/dt$ =0.5K/min) après stabilisation partielle à 21°C de durées variées :
  (1) 17h, (2) 48H, (3) 7 jours et (4) durée nulle

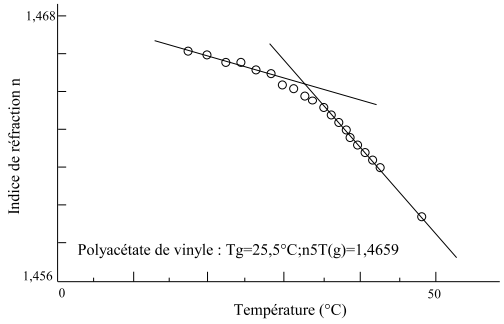


**Fig. I.7**: *Mise en évidence de la transition vitreuse par mesure de l'indice de réfraction en fonction de la température [Etienne,2002]*

Les figure (I.7) montre l'évolution de l'indice de réfraction au voisinage de $T_g$.

Les méthodes les plus couramment employées sont basées sur l'analyse calorimétrique ou la rhéologie et la viscoélasticité. On pourra apprécier la sensibilité des mesures de viscosité ou modules d'élasticité dynamiques car ceux-ci varient de plusieurs ordres de grandeur à la transition vitreuse.

Toutefois l'aspect cinétique de la transition vitreuse demande des précautions pour la définir : en particulier, les conditions expérimentales doivent être précisées.

Si on relie la température de transition vitreuse à la mobilité moléculaire (qui est mesurée par la viscosité, par exemple), il faut rapporter cette mobilité au temps expérimental. Par convention, on prend un temps expérimental de 100 secondes, ce qui correspond à une viscosité $\eta$ de l'ordre de $10^{12}$Pa.s. Dans le même ordre d'idée, si on définit la température de transition vitreuse à partir du module élastique dynamique $G^*(j\omega)$,(lieu du maximum du coefficient $\tan\varphi$), il faut préciser la fréquence à laquelle est mesurée ce module. Une fréquence de 1Hz donne une information sur $T_g$, comparable à la mesure effectuée par calorimétrie dans des conditions usuelles.

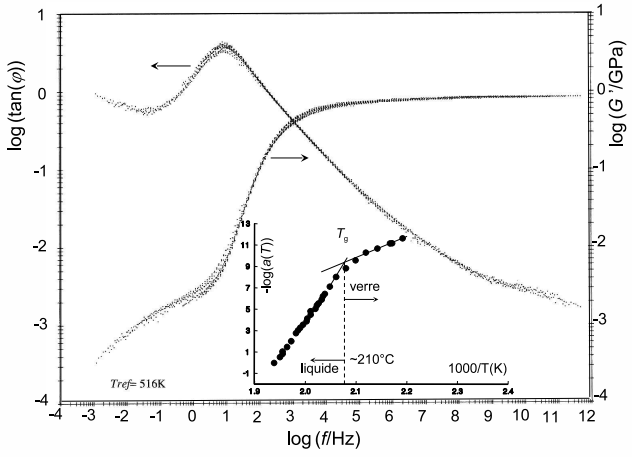


**Fig. I.8**: *Mise en évidence de la transition vitreuse par mesure du module dynamique du PES amorphe [Etienne,2002]*

La mesure des propriétés dynamiques en régime isotherme permet aussi de définir une transition vitreuse non plus en fonction de la température mais en fonction du temps ( ou de la fréquence) d'observation : une illustration est donnée sur la figure I.8.

Sur cette figure, on peut constater que pour une température égale à 516K, le PES a un comportement de type solide aux fréquences supérieurs à $10^4$Hz (temps inférieurs à 0.1 ms) et un comportement plutôt de type liquide pour des fréquences inférieures à 1Hz (temps supérieurs à 1s). Ceci met en exergue le rôle essentiel du nombre de Deborah de la rhéologie ($n_D = \frac{\tau_{rela}}{t_{obs}}$)

#### I.1.4.5 Modèles proposés dans la littérature pour décrire la mobilité moléculaire

**Au-dessus de $T_g$**

**volume libre** La notion de volume libre découle des tentatives de description de la variation de la viscosité $\eta$ des liquides au-dessus de $T_g$. Elle a permis de proposer une dependance de la viscosité en fonction de la température. On retient la loi proposée initialement par Vogel, Fulcher, Tammann et Hesse, souvent exprimée sous la forme [John, 1995] :

$$\ln \eta = \frac{A}{T - T_0} \tag{I.29}$$

où A est une constante et $T_0 > T_g$. Cunat en donne une justification à partir d'un modèle statistique décrivant l'état liquide à toute température [cunat1985].

Doolittle a proposé une équation empirique alternative, décrivant la viscosité en terme de fraction de volume libre $f$[Doolitle, 1951] :

$$\ln \eta = a + \frac{b}{f} \tag{I.30}$$

où $a$ et $b$ sont des constantes, $b$ étant près de l'unité. La fraction du volume libre est définie comme :

$$f = \frac{v - v_0}{v} = \frac{v_f}{v} \tag{I.31}$$

le volume libre, $v_f$, est la différence entre le volume vrai, $v$, et le volume occupé par la matière, $v_0$. La redistribution du volume libre se fait ici sans barrière d'activation.

Ainsi, lorsque la température baisse, la viscosité augmente puisque la fraction de volume libre diminue (figure I.5).

Cependant, au cours du refroidissement, tout liquide finit par devenir solide et le formalisme de Doolittle devient inopérant.

Une ré-interprétation physique de I.30 a été fournie ensuite par Cohen et Turnbull [Cohen, 1959]. La base de leur modèle est que la mobilité moléculaire exige un certain

volume critique. En fait ils décomposent l'excès de volume $v - v_0$ en :

$$v - v_0 = v_r + \Delta v_c \tag{I.32}$$

où $v_r$ correspond à la quantité de volume redistribuée sans changement de l'énergie du système. Au contraire $\Delta v_c$ nécessite une variation d'énergie correspondant à tout changement de configuration. Cet argument a donné beaucoup de poids à la théorie de volume libre, bien qu'elle n'ait jamais été sans ses détracteurs, en grande partie en raison de l'indétermination qui subsiste autour de la définition du volume occupé à l'échelle moléculaire. En fait, si elle n'est pas indispensable à la bonne interprétation des phénomènes de transition vitreuse, elle fournit une représentation imagée qui peut néanmoins être utile.

### Au-dessous de $T_g$

**Relaxation structurale** La transition vitreuse se caractérise par de grands changements sur les dérivées secondes du potentiel thermodynamique pour de faibles variations de température. Lorsqu'un polymère, à l'état caoutchoutique, est refroidi à une température en dessous de $T_g$, sa viscosité locale augmente progressivement, aboutissant à une vitrification avec mobilité moléculaire réduite.

$T_g$ est communément déterminé par le changement de forme observé sur la courbe de capacité calorifique à la transition ; néanmoins, cette température n'est pas précisément définie, en raison d'un changement de comportement allant de l'état liquide à celui solide sur une échelle de temps expérimentaux plus au moins importante. Lorsque la plupart des polymères liquides sont refroidis, leur densité augmente. En dessous de $T_g$, la relaxation structurelle se produit très lentement, en raison de la mobilité réduite, et donne lieu à un phénomène de vieillissement physique, qui est associé à un changement dans les propriétés physiques [Kovacs,1963], incluant leur comportement mécanique [Plazek, 1999] et diffusionel [Pekarski, 2000]. Ces changements ont d'importantes conséquences sur le plan pratique, pour la stabilité des matériaux vitreux, et ont été intensivement étudiés, particulièrement pour les polymères synthétiques [Struik, 1978]. La relaxation structurale peut être testée par des mesures de changement d'enthalpie ou de volume. Sur un plan thermodynamique cependant, $T_g$ devrait être défini comme la température de la première perte de l'équilibre, c'est à dire comme la température qui voit apparaître l'indépendance de l'une de ses variables internes de microstructure vis à vis des sollicitations extérieures imposées [Cunat, 1985] : cela correspond à la perte de synchronisation entre horloges internes et externes.

La fig I.9 montre un schéma de la dépendance du volume V, et de l'enthalpie H en fonction de la température. Si on refroidit le matériau d'une façon rapide, le volume V ou bien l'enthalpie H quitte la ligne d'équilibre. Pendant le vieillissement et

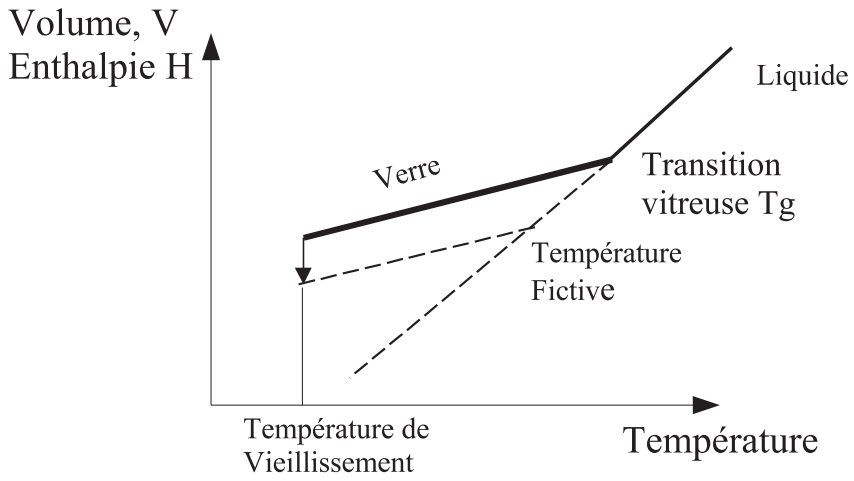


**Fig. I.9**: *Schéma de la dépendance du volume V, et de l'enthalpie H en fonction de la température*

le chauffage, l'état micro-structural du verre évolue progressivement, avec le temps, vers l'équilibre. Cette relaxation est en partie dépendante de la temperature et en partie du temps. On est amené à définir la température fictive $T_f$, comme la température à laquelle une structure vitreuse serait à l'équilibre. Les fondements physiques à l'échelle microscopique de cette notion sont encore discutés.

Bien que la dilatomètrie soit un moyen direct pour mesurer la densification du liquide, son usage est plutôt restreint. La densification affecte également les énergies d'interaction entre les molécules, ainsi que l'accessibilité des configurations liquides. Les deux phénomènes peuvent être testés globalement dans une expérience calorimétrique. La relaxation structurale produit un pic sur la capacité calorifique précédant $T_g$ au chauffage.

Jacques Rault [Rault, 2002] souligne le parallèle que l'on peut établir entre les évaluations volumique $V(T,t)$ et intensités diffusées à angle de diffusion nul $I_0(T,t)$.

Il note en particulier l'existence d'une température $T_b < T_g$ en dessous de laquelle la diffusion des RX aux petits angles révèle une structure où les fluctuations thermiques se trouvent gelées. Selon Struik cela correspondrait à une limite "basse" du vieillissement physique avec $T_b \simeq T_\beta$ à 10 Hz. Pour Rault, cela n'a rien d'évident.

Rault rapproche également les évaluations de $C_p$, de $V$ et des lois de comportement mécanique en fonction du vieillissement. Il souligne aussi leur dépendance "commune" en fonction du temps de vieillissement $t_v$ :

1. $(\Delta T_g)_{vieill} = K_{T_g} \ln t_v$
2. $(\Delta H)_{vieill} = K_H \ln t_v$
3. $(\Delta \sigma_y)_{vieill} = K_{\sigma_y} \ln t_v$

   où $\sigma_y$ est la contrainte seuil de "plasticité".

Ces relations montrent que tout modèle général visant à une cohérence doit prendre en compte les couplages implicites sous-tendus par ces observations.

Il n'y a pas nécessairement de relation triviale entre le comportement dépendant du temps observé sur l'enthalpie, le volume, ou le comportement mécanique. Diverses approches phénoménologiques permettent de décrire les phénomènes de transition vitreuse et leur cortège de relaxation avec plus au moins d'efficacité.

**Modèle de Tool-Narayanaswamy (TNM)** Le modèle de Tool-Narayanaswamy a été appliqué à des polymères. On peut décrire la dépendance de la relaxation structurale en fonction du temps t, par une fonction de relaxation empirique $\phi$ de la forme de Kohlraush (dite KWW) :

$$\phi(t) = exp[-(t/\tau_0)^{\beta}] \tag{I.33}$$

où $\beta(0 < \beta < 1)$. $\tau_0$ est un temps caractéristique qui dépend de deux températures : la température actuelle T, et la température fictive $T_f$ selon :

$$\tau_0 = A \exp[x\Delta h^*/RT + (1-x)\Delta h^*/RT_f] \tag{I.34}$$

où A, x(0<x<1) et $\Delta h^*$ sont des constantes. Ces relations peuvent être utilisées pour calculer le temps de dépendance de $T_f$ suivant la mesure de la température. Le refroidissement et le chauffage d'un échantillon peuvent être considérés comme une succession de n mesures dans ce cas :

$$T_{f,n} = T_0 + \sum_{j=1}^{n} \Delta T_j \{1 - \exp[-(\sum_{k=j}^{n} \Delta T_k/Q\tau_{0,k})^{\beta}]\} \tag{I.35}$$

L'utilisation d'une exponentielle étirée traduit en fait un spectre de relaxation calibré par $\tau_0$ et $\beta$ ; il remplace ainsi une somme d'exponentielle.

**Modèle KHAR** Le modèle KHAR, a été développé par Kovacs, Aklonis, Hutchinson et Ramos. Il a les même fondement que celui de Moynihan mais ici, la distribution des modes de relaxation est explicitement prise en compte avec un spectre empirique constitué de 2 boîtes rectangulaires (5 paramètres) : les temps de relaxation dépendent de la structure et de la température, ils peuvent être écrits pour la relaxation volumique par :

$$\tau_i(T,\delta) = \tau_{ir} exp[-\theta(T - T_r)] exp[-(1-x)\theta\delta/\Delta\alpha] \tag{I.36}$$

où

- $\tau_{ir}$ est la valeur de $\tau_i$ à l'équilibre à la temperature de référence $T_r$. $\delta$, est l'écart à l'équilibre relatif au volume :

$$\delta = \frac{v - v_\infty}{v_\infty} \tag{I.37}$$

– $\triangle\alpha$, différence entre le coefficient de dilatation volumique du liquide en équilibre ($\alpha_l$) et du verre de la structure figée ($\alpha_g$) ; l'équation correspondante s'écrira :

$$\tau_i(T, \delta_H) = \tau_{ir} exp[-\theta(T - T_r)] exp[-(1 - x)\theta\delta_H/\Delta C_p] \tag{I.38}$$

– avec $\delta_H$, défini comme étant $\delta_H = H_t - H_\infty$.
– $\triangle C_p$, différence de la chaleur spécifique de l'équilibre liquide ($C_{pl}$) et vitreux ($C_{pg}$).

Les équations I.36, I.38 sont en fait comparables à l'equation de Tool-Narayanaswamy-Moynihan (I.34) sur intervalle de température limité autour de $T_g$ [Kovacs,1977], avec l'approximation équivalente sur $\theta$ et $\Delta h^*$ :

$$\theta \approx \frac{\Delta h^*}{RT_g^2} \tag{I.39}$$

Ces deux modèles sont donc comparables. La différence importante se situe dans l'emploi d'une distribution discrète explicite, plutôt qu'une distribution continue du type de KWW.

**Modèle GKAC** Les deux modèles précédents ne puisent pas leurs fondements de manière explicite dans la thermodynamique irréversible. De ce fait, certains couplages ne sont pas explicitement intégrés dans la formulation. Depuis une vingtaine d'année, Caruthers et sont groupe [Caru, 1990] développent une stratégie de modélisation intégrale en prenant appui sur la thermodynamique dite Rationnelle (RT) de Truesdell. Ils utilisent le concept de temps réduit directement déductible des considérations précédentes sur le volume libre pour construire leurs fonctions noyau. Pour reproduire avec succès la transition vitreuse et l'ensemble des relaxations volumiques de Kovacs sur PVAc, complété par les effets de la pression mesurés par Mc.Kinney et Goldstein [Goldstein, 1974], ils utilisent deux spectres rectangulaires décalés sur les échelles de temps [Song, 1990].

**Modèle DNLR** Parallèlement, depuis 1985 Cunat et son groupe développent une approche type "hypo-élastique" pour modéliser divers comportements dans le voisinage de la transition vitreuse mettant en oeuvre une formulation incrémentale à partir de la mécanique statistique hors équilibre associée à la thermodynamique hors équilibre de la réaction chimique portée par De Donder(1936). L'approche des lois de comportement ainsi élaborée est directement construite sur les équations d'état hors équilibre, structurées autour des dérivées secondes des potentiels généralisés. La mécanique statistique hors équilibre fournit la forme du spectre pilotant la réponse à une perturbation donnée et les cinétiques internes sont approchées via une formulation de Eyring généralisée. Le passage à la forme intégrale conduit à des équations similaires à celles de Caruthers.

Dans cette formulation thermodynamique, tous les couplages sont naturellement pris en compte. Les simulations de la transition vitreuse et des divers phénomènes de

relaxation associés sont également en accord quantitatif tout à fait satisfaisant avec les données expérimentales pour le PVAc par exemple.

Ainsi comme avec la modélisation de Caruthers et al., la confrontation entre les simulations DNLR et l'ensemble des données de Kovacs s'avère concluante. Par ailleurs nous verrons dans le troisième chapitre, comment la théorie des fluctuations permet d'accéder à la forme du spectre des temps caractéristiques modaux. Nous avons pu établir [Hazeg,2002] le lien entre ce spectre et l'exponentielle étirée de Kohlrausch : en fait l'exposant $\beta$ reflète la largeur du spectre. La théorie des fluctuations au voisinage de l'équilibre conduit par exemple à identifier $\beta$ à environ 0,55 pour une largeur de spectre de 6 decades. J.Rault présente une courbe de fluage du PMMA à $T_g$ -20°C ajustée avec $\beta$ =0,58.

**Conclusion** Le phénomène de transition vitreuse intéresse tous les matériaux non cristallisés. C'est le passage du comportement de type liquide vers le comportement de type solide. L'évolution de toutes les propriétés change de régime au passage de la transition. Parmi ces propriétés, c'est le module d'élasticité dynamique, et par conséquent la viscosité, qui évoluent de façon la plus importante. Le changement de comportement au passage de la transition vitreuse est important pour un polymère totalement amorphe, tandis que les polymères semi-cristallins voient leurs propriétés évoluer dans de moindres proportions.

La transition vitreuse ressemble à une transition de second ordre. Pour autant, ce n'est pas une transition de type thermodynamique, mais une transition de type cinétique. La description du phénomène au sens microscopique fait intervenir des processus coopératifs, ce qui rend le problème particulièrement complexe. Ainsi certains de ces aspects ne sont pas encore bien expliqués.

### I.1.5 Phénomène de vieillissement physique

**Introduction** Les verres, et les polymères vitreux, étant par nature instables comme nous l'avons déjà souligné, leurs propriétés physiques et mécaniques changent avec le temps de sorte que le polymère atteint l'équilibre suite à des évolutions microstructurales , à l'échelle moléculaire. Ce comportement est connu dans la littérature comme étant la recouvrance structurale ou vieillissement physique.
Nous nous sommes intéressés ici à dégager quelques correlations entre différentes observations expérimentales durant le vieillissement physique afin de pouvoir approcher le comportement du matériau avec des données expérimentales forcément limitées.

Le terme 'vieillissement physique', utilisé pour les polymères, couvre un large domaine de comportements. Ce phénomène s'observe par les changements des diverses propriétés du polymère qui atteste d'une forme de mémoire vis à vis de son histoire.

Les propriétés macroscopiques, comme le volume spécifique, l'enthalpie, les réponses mécanique et diélectrique, aussi bien que les propriétés microstructurales à

l'échelle moléculaire, qui peuvent être explorées par spectroscopie Raman ou diffusion RX aux petits angles, renseignent sur la nature de la relaxation structurale. Notons que le qualificatif "physique" est souvent utilisé pour distinguer ce phénomène du vieillissement chimique où les évolutions du matériau sont accompagnées de changements irréversibles de sa structure chimique, impliquant des modifications chimiques permanentes.

En revanche, le vieillissement physique implique seulement des changements réversibles des propriétés, sans modification permanente de la structure chimique. Cette distinction est importante ; elle est fondamentale pour une bonne compréhension du phénomène.

Un grand nombre d'articles publiés dans la littérature portent sur l'évolution des matériaux polymères amorphes, mais il ne semble pas toujours avoir d'accord universel pour leur interprétation.

La situation la plus courante pour laquelle le vieillissement physique est observé est celle d'un polymère amorphe trempé au-dessous de la transition vitreuse $T_g$ depuis l'état liquide ; Le vieillissement se manifeste, par exemple au travers d'une réduction du volume ou de l'enthalpie, par un écart à la ligne d'équilibre extrapolée du liquide (voir figure I.9). A l'évidence, lors de recuits isothermes à pression constante la seule force motrice à l'origine du vieillissement doit être trouvée au niveau microstructural interne qui ne correspond plus à un état d'équilibre : il n'est donc plus descriptible avec les seules variables thermodynamiques macroscopiques habituelles.

À cet égard, il est bien connu que les polymères amorphes au-dessous de $T_g$ sont dans un état de non équilibre qui peut être caractérisé par des grandeurs thermodynamiques telles que le volume ou l'enthalpie, et que leur dépendance isotherme au cours du temps est aisément accessible. En outre, on accepte également qu'un état d'équilibre soit facilement atteint à des températures au-dessus de $T_g$. Par contre au dessous de $T_g$, plus la température s'éloignera de $T_g$, plus le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre sera important. Cependant, il reste toujours un certain nombre des questions qui méritent d'être précisées, en particulier :

- les divers couplages entre le volume, l'enthalpie et l'entropie d'une part et les propriétés mécaniques telles que la relaxation de fluage de contrainte d'autre part ;
- le détail des réorganisations moléculaires qui conduisent à l'état "d'équilibre" lors du vieillissement.

**Calorimétrie et Relaxation Enthalpique** Tool a été l'un des pionniers pour étudier le comportement dilatométrique du verre dans les années 30 et 40. La précision de ses expériences de dilatométrie linéaire sur les verres inorganiques (silicate), est remarquable. De nombreuses études ont ainsi été menées à diverses températures et pour diverses histoires thermiques. Tool a établi que la recouvrance isotherme, après

un saut de température depuis un premier état d'équilibre, ne pouvait pas être décrite par une équation cinétique dans laquelle le temps de relaxation $\tau$ dépend seulement de la température T. Il propose que $\tau$ dépende en outre de l'état instantané de la structure du verre pendant la relaxation. Il a caractérisé cette structure au moyen de la température fictive $T_f$. Cette température fictive est définie conformément à la figure I.9

Lors d'une trempe depuis l'équilibre, l'enthalpie H, comme le volume V, s'écarteront plus aux moins rapidement de la ligne d'équilibre à $T_g$ selon la vitesse de refroidissement utilisée. Le recuit (ou vieillissement) isotherme à une température $T_a$ ($T_a < T_g$) permettra à l'enthalpie H de réduire cet écart pour s'approcher progressivement de $H_\infty$ (enthalpie d'équilibre).

Les études calorimétriques sont extrêmement nombreuses, en particulier par calorimétrie à balayage différentiel (DSC). La technique de DSC est utilisée pour déterminer l'enthalpie d'un polymère vitreux afin de caractériser son état structural d'un point de vue macroscopique. Dans la technique DSC, on accède à la chaleur spécifique qui est déterminée en fonction de la température en chauffant à vitesse constante. Suite à un vieillissement en dessous de $T_g$, , on observe des changements d'enthalpie par intégration de courbes DSC, comme l'illustre schématiquement la figure (I.10). L'état enthalpique initial au point A, peut être obtenu de façon reproductible par le refroidissement à une vitesse maîtrisée depuis l'équilibre à une température $T_o > T_g$. Lors d'un vieillissement à la température $T_a$, l'enthalpie diminue pour atteindre la valeur $H_t$ au temps t (point B). La différence d'enthalpie entre A et B est caractérisée par le fait que l'enthalpie "perdue" pendant le vieillissement peut être obtenue à partir de la courbe DSC de la figure I.10 : la différence d'aire enregistrée entre deux chemins de chauffage depuis la température de vieillissement $T_a$ jusqu'à la température initiale d'équilibre $T_o$.

Le protocole expérimental classique consiste à tremper un échantillon à vitesse contrôlée depuis l'état liquide, puis à le faire vieillir à $T_a$ pendant $t_v$ et à enregistrer une courbe de DSC au chauffage à vitesse contrôlée jusqu'au retour à l'état liquide. Sur le même échantillon, on recommence la procédure puis l'analyse DSC est réalisée sans recuit préalable. Ceci limite les erreurs provoquées par la mise en place des échantillons, par la dérive instrumentale de ligne de base et de calibrage comme par l'utilisation d'échantillons différents.

Cette approche est classiquement adoptée depuis les premiers travaux de Petrie [Petrie, 1972]. Toutefois tremper l'échantillon à la température ambiante après son vieillissement à l'état B, avant de commencer le balayage DSC, permet de surmonter les problèmes de l'inertie thermique.

Ce procédé est justifié, car aucun changement sensible d'enthalpie ne se produira pendant la période courte où l'échantillon passe sous $T_a$. Pour un temps de vieillissement suffisant à $T_a$, la relaxation conduirait à un équilibre, où l'enthalpie prendrait la valeur $H_\infty$ qu'il conviendrait d'évaluer.

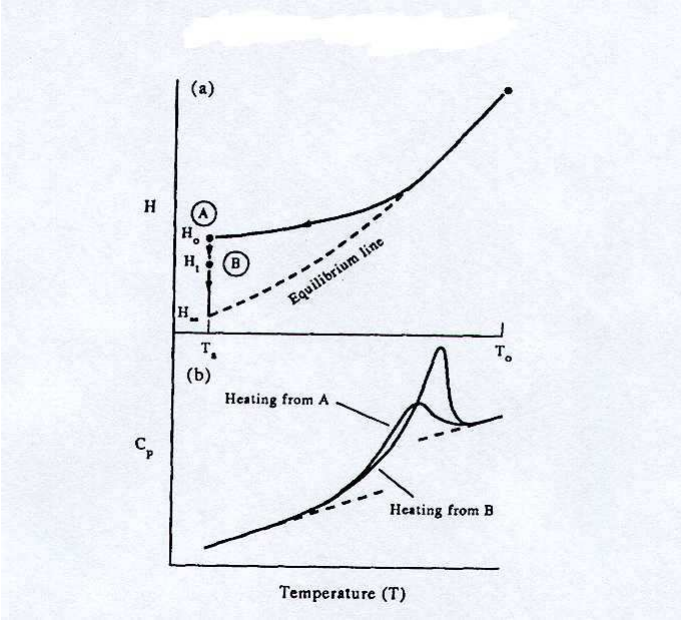


**Fig. I.10**: *illustration schématique de (a)l'enthalpie en fonction de la température, et (b) de la chaleur spécifique en fonction de la température. L'état A est atteint par le refroidissement à vitesse constante depuis l'équilibre jusqu'à $T_a$. L'état B est atteint après le vieillissement à $T_a$ pour un temps t. La figure (b) montre des tracés typiques de DSC en phase de chauffage pour chacun de ces états. La ligne en pointillé sur la figure (a) représente l'enthalpie d'équilibre, et $H_\infty$ est la valeur de l'enthalpie atteinte à l'équilibre à Ta.*

Contrairement à l'observation de la relaxation sur le volume, où l'équilibre est clairement identifié par un régime stationnaire stable, pour l'étude de la relaxation de l'enthalpie avec le protocole précèdent, de nouveaux échantillons doivent être testés avec des temps de maintien à $T_a$ prolongés, et cette procédure devra être répétée jusqu'à ce qu'aucun autre changement sur H ne soit observé . Ce n'est pas en soit un problème, mais il y a un certain nombre de difficultés qui en découlent.

1. L'équilibre volumétrique dans le PS par exemple, est atteint dans un temps raisonnable de 100h pour une température de vieillissement, allant jusqu'à environ 10° en dessous de Tg. Cela est compatible avec le modèle WLF qui prévoit un changement d'à peu près 3° par décade de temps.[Williams, 1955][Ferry, 1970] Les échelles de temps de la relaxation enthalpique sont habituellement considérées comme étant plus longues que celles de la relaxation volumique, et l'équilibre enthalpique est par conséquent susceptible d'être réalisé de manière expérimentale dans un intervalle de température plus limité, en dessous de $T_g$. Par ailleurs, les erreurs expérimentales sont généralement plus grandes dans la détermination de $(H_t - H_\infty)$, comparée à celle de $(V_t - V_\infty)$, créant de ce fait une identification de l'équilibre enthalpique plus délicate.
2. A des températures plus basses, l'équilibre (volumétrique, ou enthalpique), ne sera jamais atteint pour une durée de recuit accessible à l'expérimentateur.

## I.2 La Relaxation dans les polymères

Après avoir brossé en quelques traits les aspects phénoménologiques de la transition vitreuse et des relaxations qui lui sont associées, nous allons ici évoquer les liens avec les mouvements moléculaires impliqués.

### I.2.1 Spécificité des matériaux polymères

Les polymères sont des substances macromoléculaires formées par la répétition d'un même motif composé d'une ou de plusieurs unités de base (monomères). L'association des atomes dans une macromolécule est due à des forces de cohésion chimiques. Les macromolécules peuvent également être physiquement liées, les unes aux autres. Lorsque les molécules sont associées entre elles chimiquement,on parle de macromolécules réticulées. Des liaisons physiques (type liaison de Van der Waals) qui maintiennent mutuellement les chaînes macromoléculaires et qui agissent entre les segments d'une macromolécule existent toujours. Ces liaisons physiques peuvent être détruites de façon reversible sous l'effet de la chaleur, d'un solvant ou de sollicitations mécaniques . A l'échelle macromoléculaire les polymères ont essentiellement deux structures différentes :

- L'état amorphe, qui est caractérisé par une structure de type pelote statique, dans laquelle on ne distingue aucun ordre à grande échelle (ce qui complique toutes les études microscopiques).

- L'état semi-cristallin qui lui, est caractérisé par la présence de cristallites. Nous ne nous intéresserons par la suite qu'au polymère amorphe.

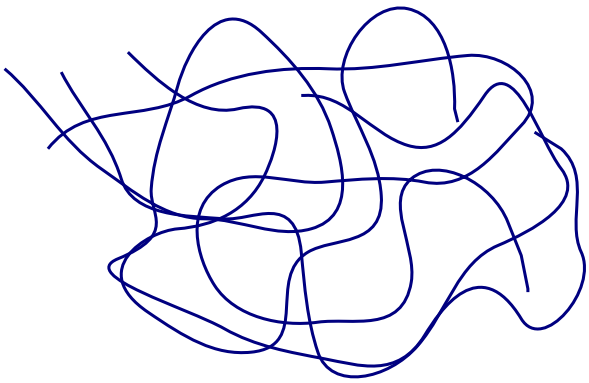

**Fig. I.11**: *Structure amorphe de type pelote statique d'un polymère*

### I.2.2 Processus de Relaxation

#### I.2.2.1 Introduction

Il existe plusieurs processus de relaxation qui sont généralement caractérisés par le domaine de température ou de fréquence. Les figures I.12 et I.13 empruntées à J.M. Pellettier illustrent les liens entre les mécanismes relaxationnels à l'échelle moléculaire et leur "traduction" sur les diagrammes de type Cole-Cole.

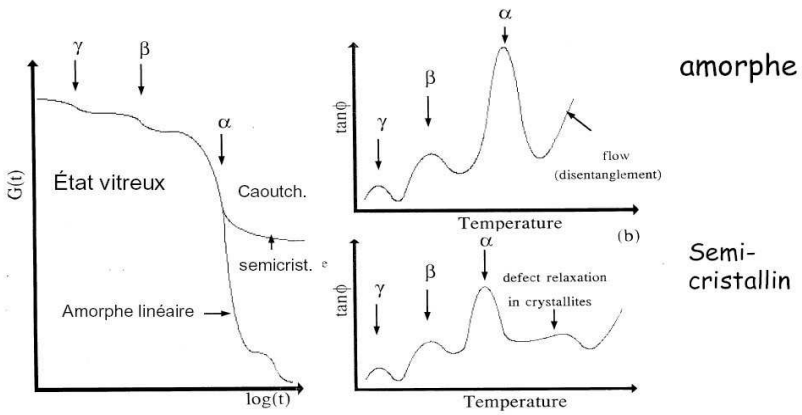


**Fig. I.12**: *Traduction des relaxations moléculaires sur les modules de conservation de l'angle de perte traduisant la dissipation.*

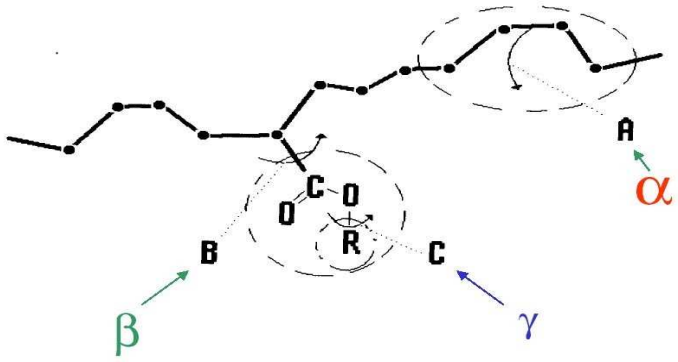


**Fig. I.13**: *Représentation schématique des mécanismes relaxationnels à l'échelle moléculaire*

Dans notre étude, nous nous intéressons au processus de relaxation proche de la transition vitreuse. Le processus $\alpha$, nommé aussi relaxation principale, le plus lent, qui serait associé à des mouvements coopératifs à longue distance. D'autres processus de relaxation qualifiés de secondaires, interviennent à des temps plus courts. Parmi eux, on distingue des processus lents $\beta_s$ (slow) et des rapides $\beta_f$ (fast). Les $\beta_s$ sont supposés être associés à des mouvements localisées. Ils sont appelés processus de Johari-Goldstein, du nom des chercheurs qui ont étudié ce phénomène. Les $\beta_f$ sont supposés correspondre à un état de vibration complexe et collectif, anharmonique, de cages [Ediger, 1996]. Nous allons par la suite détailler ce deux formes de relaxation. A titre d'illustration nous présentons ici les diagrammes $G'(T)$ et $tan(\varphi)$ propres au PMMA (Selon J.M. Pelletier)

### I.2.3 Relaxation $\alpha$

La relaxation $\alpha$ est liée à la transition vitreuse. Elle concerne donc des mouvements généralisés et à longue distance de la chaîne polymère. De plus, la variation des propriétés mécaniques au passage de cette relaxation principale est très importante. Ainsi les manifestations de la relaxation $\alpha$ (ou relaxation principale) que l'on observe par spectroscopie, sont les suivantes :

- le frottement intérieur $\tan\varphi$ présente un pic de relaxation dont le maximum peut atteindre 10 ;
- la chute du module est de l'ordre de 3 à 4 décades
- la largeur des pics est supérieure à celle du pic de Debye, mais elle reste cependant assez faible (moins de 2 décades de fréquence). Elle est associée à une distribution étroite des temps de relaxation.

On distingue habituellement deux domaines de température : un domaine haute température correspondant à l'équilibre métastable, et un domaine basse température correspond à un état configurationnel figé ou isoconfigurationnel. Dans le domaine temporel, la relaxation $\alpha$ peut être décrite par une exponentielle étendue de Kolrausch, Williams et Watts (équation I.27). Ce qui correspond pour le domaine fréquentiel, à une forme de la fonction de relaxation plus large qu'un simple pic de Debye. Différents formalismes

empiriques décrits précédemment sont proposés pour décrire les résultats expérimentaux, tels que :

- Cole-Cole
- Davidson-Cole
- Hawriliak-Negami
- Biparabolique

### I.2.3.1 Variation du temps de relaxation $\tau_\alpha$ avec la température :

La relaxation dans le verre formant le liquide visqueux a été étudiée d'une façon extensive durant les dernières décennies. Malheureusement jusqu'a maintenant, aucune théorie ne s'est imposée pour expliquer la variation de la viscosité, du module, de la constante Diélectrique etc... dans le domaine de fréquence $10^{-2} < \nu < 10^{14}$Hz et des temperatures $T > T_g$. Au dessus de la température de transition vitreuse $T_g$ mesurée arbitrairement à $10^{-2}$Hz, le temps de relaxation $\tau$ du processus $\alpha$ (obtenu par n'importe qu'elle mesure spectroscopique : Diélectrique , mécanique, RMN etc[Ferry, 1980],[McCrum , 1968]) vérifie la relation empirique de Vogel-Fulcher-Tammann(VFT) [Rault, 2000]

$$\tau = \tau_0 \exp[\frac{B}{(T - T_0)}] \qquad avec \quad T_0 < T_g \tag{I.40}$$

Les théories "d'entropie" de Gibbs et Di Marzio [Gibbs, 1958] et celle d'Adam et Gibbs(AG) [Adam, 1965] écrivent que

$$\tau \approx exp(A/TS_c(T)). \tag{I.41}$$

Dans cette équation (AG) , A est une constante et $S_c$ l'entropie de configuration :

$$S_c(T) = \int_{T_0}^{T} \Delta C_p(T')/T' dT'. \tag{I.42}$$

A $T_0$, les entropies de l'état solide et de l'état liquide obtenues par extrapolation à partir de températures plus élevées sont égales, cela implique $S_c = 0$. L'équation AG nous conduit à l'équation de VFT si on suppose que le saut de la chaleur spécifique $\triangle C_p$(liquide-solide) varie en 1/T [Rault, 2000]. Ceci est difficile à vérifier. De plus, cette théorie ne donne pas une signification exacte des paramètres $\tau_0$ et B. Cunat [Cunat, 1985] montre comment une modélisation des liquides via la thermodynamique statistique permet de prédire le comportement décrit par cette relation empirique. Beaucoup d'autres modèles ont émergé de travaux théoriques. Dans ces modèles, le temps de relaxation est décrit par les lois puissance :

| | |
|---|---|
| $log\tau \sim B/T^4$ | [Binder, 1984] |
| $log\tau \sim B/T^2$ | [Bässler, 1987] |
| $\tau^-1 \sim [(T - T_c)/T]^\gamma$ | [Souletie, 1991] |
| $\tau^-1 \sim B(T - T_c)^\gamma$ | [Götze, 1992] |

Des lois plus compliquées (avec quatre paramètres adjustables) sont données par la

théorie du volume libre [Bässler, 1987]. L'imperfection de toutes ces lois réside dans l'absence d'une signification physique franche des pré-facteurs et des paramètres B et $T_c$. La théorie MCT présentées par Götze et al. décrit plusieurs propriétés de l'état surfondu au-dessus de la température $T_c$ de transition pour beaucoup de matériaux.

#### I.2.3.2 Equivalence temps-température :

A des températures très supérieures à $T_g$ ($T_g$+100K) selon J.Rault [Rault, 2002]), la loi d'Arrhénius est bien vérifiée. Toutefois lorsque l'on s'approche de $T_g$ ($T > T_g$) il convient d'utiliser une autre formulation. L'utilisation du volume libre a permis de proposer une formulation empirique alternative performante.

En effet au dessus de $T_g$, la relation empirique de Doolittle définissant la viscosité par :

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{\beta}{f} \tag{I.43}$$

conduit, avec $f = f_g + \Delta x(T - T_g)$, au facteur de glissement :

$$lna_T = \frac{\ln \eta(T)}{\ln \eta(T_g)} = \frac{\ln \tau(T)}{\ln \tau(T_g)} = C_1 \frac{T - T_g}{C_2 + T - T_g} \tag{I.44}$$

Cette relation est parfois généralisée à une température de référence quelconque $T_{ref}$ ; elle devient alors :

$$\lg \tau/\tau_g = C_1 \frac{T - T_{ref}}{C_2 + T - T_{ref}} \equiv \ln a_T \tag{I.45}$$

Elle est appelée relation de Williams, Landels et Ferry(WLF) où $T_{ref}$ est une température de référence, et $C_1$, $C_2$ sont des constantes associées à $T_{ref}$. Pour un grand nombre de polymères linéaires, en choisissant $T_{ref} = T_g$( où $T_g$ est la température de transition vitreuse calorimétrique à $dT/dt = +10K/min$), on obtient les constantes dites universelles :

- $C_1^g$=17.44 et
- $C_2^g$=51.6K

Bien que la relation de WLF décrive la majorité des expériences, elle reste toujours insuffisante. En effet, jusqu'à présent, les paramètres C1 et C2 n'ont pas de signification physique d'une part et d'autre part, la température de transition vitreuse $T_g$ utilisée ne tient pas compte de l'histoire thermique du matériau. Nous avons déjà vu que $T_g$ est fortement influencé par l'histoire thermique. Par conséquent, cette relation reste encore floue. En reprenant le concept de température fictive $T_f$ et en remplaçant T par $T_f$ dans la loi WLF, il est possible [Rault, 2002] d'obtenir des courbes maîtresses représentatives de l'état vitreux.

Ainsi cette "loi" de glissement illustre la possibilité de définir des courbes maîtresses. Un travail théorique fondamental a été entrepris dans le groupe de mécanique des solides déformable du LEMTA pour traiter de l'existence des courbes maîtresses, caractéristiques des lois de comportement [Magnenet, 2004], à partir de considérations sur les symétries continues, via les groupes de Lie.

### I.2.4 Relaxation $\beta$

Bien que beaucoup d'études de susceptibilité aient permis d'étudier les propriétés de la relaxation principale $\alpha$, et que tout le monde semble d'accord pour penser qu'elle soit le résultat de mouvements coopératifs, peu de données sont disponibles concernant les relaxations secondaires $\beta$ qui se produisent à des fréquences plus élevées et au-dessous de la température de transition vitreuse. Plusieurs auteurs attribuent la relaxation $\beta$ à des mouvements des groupes latéraux mais cette explication n'est pas absolument convaincante du fait que des matériaux qui ne possèdent pas de tels groupes (ex : PVC, PET, PEEK) montrent une relaxation $\beta$.

Malgré de nombreuses études, les mécanismes associés au processus $\beta$ sont encore peu clairs [Cav, 1989][Ngai , 1979][Ngai , 1998]. D'après des résultats d'absorption IR, Havriliak et Negami [Havriliak,1967] ont conclu que la relaxation $\beta$ est, dans le cas du PMMA, due à des mouvements impliquant non seulement la rotation du groupe ester, mais également à des changements conformationnels de la chaîne principale. Selon Read [Read, 1981] cette relaxation $\beta$ est engendrée par des mouvements couplés de la chaîne principale et des groupes latéraux.

Monnerie a présenté une synthèse de la dynamique locale des polymères en terme de changement de conformation de la chaîne principale :

- le premier mouvement, le plus probable énergétiquement, est celui du mouvement manivelle [Monnerie, 1991]. Il n'implique que quelques liaisons, et laisse le reste de la chaîne principale à la même position avant et après la relaxation. Les chaînons qui participent au mouvement sont constitués de 3 à 5 distances interatomiques.
- un autre mouvement est envisageable : celui de la translation des parties aux extrémités du chaînon qui sont en rotation.

Des études de la relaxation secondaire dans des verres simples ont été effectuées par Johari et Goldstein et par d'autres chercheurs. Ils ont prouvé que le temps de relaxation suit une dépendance de la température de type Arrhenius,

$$\tau_p = \tau_0 \exp -E_\beta / k_\beta T \tag{I.46}$$

Avec $E_\beta$ l'énergie d'activation apparente et $\tau_0$ le facteur préexponentiel du processus à la différence de la relaxation principale ($\alpha$), qui peut souvent être décrit par une forme de Flucher et Vogel.

Généralement le temps caractéristique du processus $\beta$ est bien décrit par une loi de type Arrhenius.

De nombreux auteurs pensent que les processus $\beta$ sont reliés aux mouvements moléculaires locaux, contrairement au processus $\alpha$. Ils interviennent particulièrement dans les matières amorphes, telles que les liquides surfondus et les solides vitreux, états privilégiés pour leur observation. $\tau_0$ est généralement considéré comme le temps associé au mécanisme vibrationnel dans un réseau d'atomes. On l'appelle aussi fréquence d'attaque $10^{-13} < \tau_0 < 10^{-18} s$.

On admet généralement que $\tau_0$ n'est pas distribué. Pourtant, dans le cas de verres d'aluminosilicates, Moore et Day [Moore, 1971] ont attribué la distribution des temps de relaxation à une distribution de $\tau_0$.

### I.2.5 Couplage $\alpha - \beta$

Jusqu'à présent, peu d'informations disponibles expliquent ce qui se passe à haute température et à haute fréquence. À une température légèrement au-dessus de la transition vitreuse, les processus de relaxation $\alpha$ et $\beta$ ont souvent des temps caractéristiques comparables, de sorte que les spectres des deux processus se chevauchent. Il devient difficile de distinguer les deux contributions. Ces deux relaxations fusionnent-elles aux température élevées ? La réponse à cette question reste pour le moins délicate.

Dans un diagramme $\ln(\tau) = f(1/T)$ notamment, on ne sait pas comment les processus $\alpha$ et $\beta$ se comportent au voisinage de $T_c$. En fait, dans ce domaine, les deux relaxations sont confondues et on n'arrive pas à les dissocier. C'est pourquoi, plusieurs scénarios restent plausibles : :

- la relaxation $\beta$ est tangente à la relaxation $\alpha$
- l'intersection des deux relaxations est nulle
- la relaxation $\beta$ croise le chemin de $\alpha$ et reste confondue avec elle.

Les trois cas sont illustrés dans la figure I.14 :

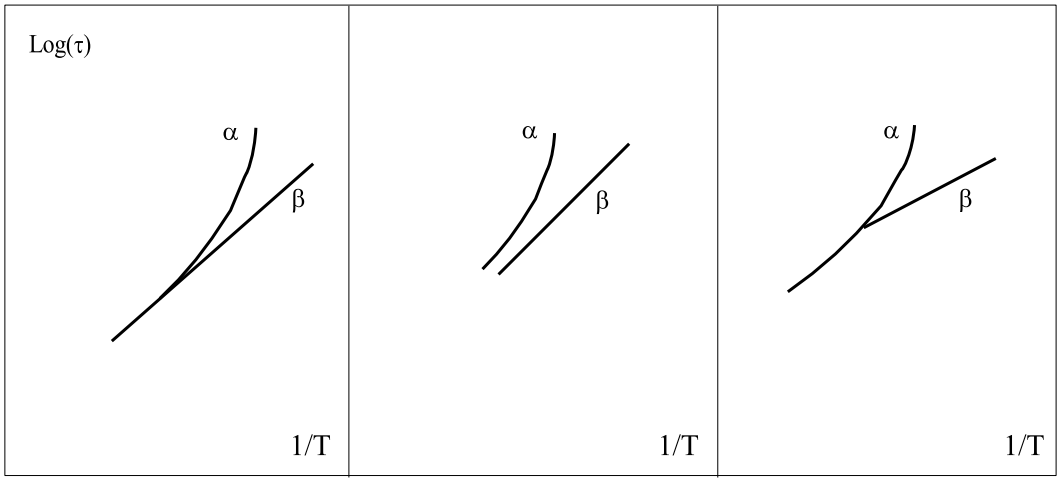


**Fig. I.14**: *Différents scénarios de couplage des relaxations $\alpha$ et $\beta$*

Ces différents scénarios laissent de nombreuses questions en suspens : quelle est l'origine microscopique du découplage entre ces processus de relaxation $\alpha$ et $\beta$ ? Quel est le scénario de découplage le plus probable ? Est ce que la relaxation structurale intervient dans ce découplage ? La difficulté de ces études se voit bien dans la contradiction des investigateurs. Par exemple Johari [Johari, 1973] avait tout d'abord proposé que les processus $\alpha$ et $\beta$ tangentent à haute température, mais les études ultérieures de Domberger et al. [Domberger, 1995] ainsi que celles de Garwe et al.,[Garwe, 1996] ont montré que ce n'était pas toujours le cas.

Finalement, la question est de savoir si le processus de relaxation $\beta$ influence la relaxation principale, ou si la relaxation principale détermine la relaxation secondaire. Actuellement, plusieurs investigateurs, dont S.Etienne, Ngai et autres pensent que le processus de relaxation $\beta$ est le mécanisme initiateur du processus $\alpha$. La connaissance du couplage entre ces relaxations devrait faciliter la compréhension de la dynamique à haute température.

## I.3 Conclusion

La structure désordonnée des polymères amorphes, qui ne présentent aucune périodicité, complique beaucoup leur étude.

Parmi les polymères amorphes, nous avons choisi le PMMA (Poly metyl méthacrylate) comme matériau d'étude puisque ces deux relaxations $\beta$ et $\alpha$ sont bien visibles, et qu'elles se manifestent à des températures facilement accessibles expérimentalement. Notre choix s'est porté également sur ce matériau car beaucoup d'études ont été déjà réalisées afin d'expliquer l'origine des pics $\alpha$ et $\beta$.

L'objectif de notre travail est donc de mettre à profit les effets observables du vieillissement physique pour tenter d'apporter une information originale supplémentaire relativement aux relaxations $\alpha$ et $\beta$ du PMMA, au vieillissement physique et à ses manifestations thermiques au travers de $C_p$ et mécanique via les modules dynamiques de rigidité.

Ce travail est donc consacré à l'étude du vieillissement des polymères amorphes. Nous proposons ainsi d'étudier la relaxation structurale du PMMA, avec deux techniques complémentaires : la technique de caractérisation thermique (DSC) et la spectrométrie mécanique.

Ainsi le prochain chapitre sera-t-il consacré à la description des résultats expérimentaux obtenus, alors que le chapitre qui suivra amorcera une première tentative de modélisation dans le cadre DNLR. L'objectif sera simplement de tester l'idée de séparation des échelles temporelles entre les phénomènes des vieillissements et les réponses spectroscopiques à des excitations spécifiques sur une modélisation simpliste.

Le résultat attendu n'ambitionnera pas à reproduire les résultats expérimentaux,

mais simplement à vérifier si les hypothèses retenues pourraient y conduire ultérieurement avec une modélisation plus élaborée.

# Partie 2

# Etude Expérimentale

# II

# Etude Expérimentale :

## Sommaire


**II.1 Matériaux et Techniques . . . . . 48**
II.1.1 Présentation du matériau . . . . . 48
II.1.2 Techniques expérimentales . . . . . 48
II.1.3 Protocole Expérimental . . . . . 53
**II.2 Résultats Expérimentaux : Présentation-Discussion. . . . 54**
II.2.1 Introduction . . . . . 54
II.2.2 Analyse calorimétrique . . . . . 55
II.2.3 Résultat de Spectroscopie Mécanique . . . . . 61
**II.3 Discussion-Conclusion . . . . . 74**

# II.1 Matériaux et Techniques

## II.1.1 Présentation du matériau

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) est un matériau polymère d'utilisation courante, dont la formule chimique est la suivante :

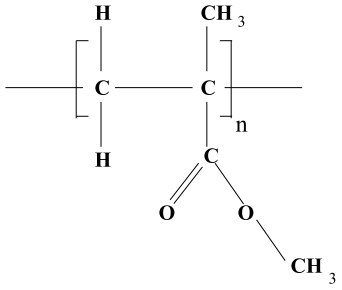


**Fig. II.1**: *PMMA*

Il s'agit d'un polymère de propriétés optiques exceptionnelles, et qui ne se cristallise pas. Il est également reconnu pour ses propriétés alimentaires et biocompatibles. Ce polymère est hydroscopique, et l'eau absorbée à 2% peut agir comme plastifiant et modifier légèrement les propriétés du matériau comme l'apparition par exemple d'un pic à 120K dans la courbe de $tan\varphi$ qui est en réalité dû à l'existence de l'eau. La polymérisation du méthacrylate de méthyle peut se faire, soit en émulsion dans l'eau en présence de péroxydes, soit en coulée, directement entre deux plaques de verre ce qui est le cas pour le PMMA utilisé lors de nos expériences.

Le choix du PMMA pour l'étude de la dynamique associée à la transition vitreuse a été motivé par les nombreuses études déjà réalisées sur ce polymère ce qui peut nous aider de manière significative pour réaliser une modélisation.

Pour nos expériences, nous avons utilisé du PMMA provenant de ATOGLAS(Numéros du lot X200), usine de Bernouville. Le poids moléculaire est d'environ 300.000g/mol. Le PMMA amorphe est un système macromoléculaire, dont les liaisons intermoléculaires sont principalement de type Van der Walls.

## II.1.2 Techniques expérimentales

Nous allons maintenant exposer deux techniques expérimentales avec lesquelles nous avons réalisé nos expériences : la DSC (calorimétrie différentielle) et la spectrométrie mécanique dynamique à basse fréquence. Les précautions expérimentales nécessaires sont naturellement prises afin d'obtenir des mesures fiables.

### II.1.2.1 DSC (calorimétrie différentielle à balayage)

La calorimétrie différentielle, DSC (Differential Scanning Calorimetry), permet de déterminer la quantité de chaleur dégagée pendant les transitions de phase, comme la caractérisation de l'évolution de la capacité calorifique de l'échantillon par le suivi de la ligne de base. Grâce à ces avantages, la DSC peut être utilisée pour caractériser l'état des polymères plus ou moins vieillis.

Lors d'une analyse calorimétrique par balayage de la température, le thermogramme enregistré correspond à la variation de $dH/dT$, c'est à dire, à la chaleur spécifique $C_p$ en condition anisotherme, isobare.

Le système à compensation de puissance est constitué de deux boucles de contrôle lors du balayage en température. La boucle "intégrale" permet d'assurer une montée linéaire de la température de référence ($T_R$) et de l'échantillon ($T_E$) en fonction du temps.

La boucle "différentielle" permet d'ajuster la puissance de chauffe de l'échantillon de telle sorte qu'à chaque instant, la température $T_E$ soit égale à la température $T_R$ compensant les effets endothermiques ou exothermiques mis en jeu lors des transitions de phases. La compensation de puissance calorifique $dQ/dt$ est mesurée en fonction de la température T.

Dans les conditions "normales" d'utilisation (pression constante, P=1 atm), les échanges thermiques correspondent aussi à des variations de la fonction "enthalpie"($dQ = dH$).

L'appareil utilisé est un DSC 7 Perkin Elmer. Le système est initialement étalonné en température et en puissance calorifique à l'aide d'échantillons d'Indium et de Zinc de grande pureté. La ligne de base est déterminée avec la capsule sans échantillon à la même vitesse de chauffe que pour les échantillons analysés.

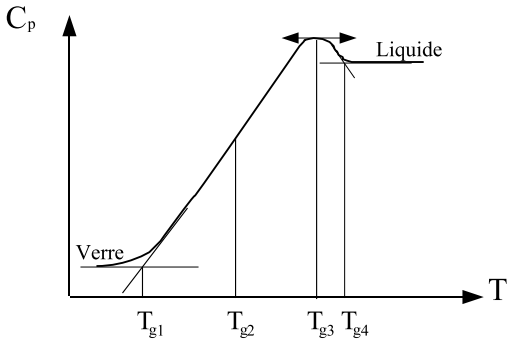


**Fig. II.2**: *Thermogramme schématique $C_p(T)$ ; différentes définitions de $T_g$*

Dans le cas des polymères amorphes, la DSC est couramment utilisée pour déter-

miner la température de transition vitreuse, laquelle s'accompagne d'une forte variation de chaleur spécifique $C_p = dH/dT$. La figure II.2 montre l'allure typique de $C_p$(T) pour un polymère amorphe dans le domaine de transition vitreuse.

Il apparaît sur cette courbe que l'on peut repérer $T_g$ de quatre manières différentes :

- $T_{g1}$ est la température où l'on détecte, au chauffage, le début d'évolution structurale du système pour aller de l'état isoconfigurationnel figé, vers l'état d'équilibre métastable.
- $T_{g2}$ est soit la température $T'_{g2}$ où la courbe $C_p$(T) présente un point d'inflexion soit celle $T"_{g2}$ où $C_p$ est égal à la moyenne arithmétique de $C_p$(verre) et de $C_p$(liquide).
- $T_{g3}$ est la température du maximum de chaleur spécifique apparente que l'on peut associer à un maximum de la vitesse globale de réorganisation microstructurale.
- $T_{g4}$ est la température pour laquelle on peut considérer que cet état d'équilibre mètastable est atteint ; c'est probablement celle qui a le plus de signification sur le plan de la thermodynamique puisqu'elle marque le moment où la perte de l'indépendance des variables internes vis à vis des commandes extérieures devient perceptible.

Dans la suite de notre étude nous utiliserons la définition conventionnelle $T_{g2}$ comme température de transition vitreuse.

### II.1.2.2 Spectrométrie mécanique dynamique

La technique de spectrométrie mécanique est largement utilisée pour l'étude des polymères. Contrairement à la spectroscopie diélectrique, la spectroscopie mécanique n'exige pas que les échantillons soient de qualité clinique (sans aucun additif). Elle permet l'accès aux spectres de module dynamique en balayage en fréquence mais aussi en température. Elle consiste à imposer une sollicitation sinusoïdale (déformation $\varepsilon$ ou contrainte $\sigma$) et à mesurer le module dynamique défini comme le rapport entre la sollicitation et la réponse.

En effet, si on applique une contrainte sinusoïdale forcée :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp(i\omega t) \tag{II.1}$$

la déformation est également sinusoïdale mais présente un retard de phase $\varphi$ par rapport à la contrainte lors d'un comportement viscoélastique :

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \exp[i(\omega t - \varphi)] \tag{II.2}$$

Dans le cas d'un essai de torsion le module s'exprime par :

$$G^*(i\omega) = \frac{\sigma^*(i\omega)}{\varepsilon^*(i\omega)} = G \exp(i\varphi) = G' + iG" \tag{II.3}$$

$G = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}$, G' étant la partie réelle et G" la partie imaginaire du module de cisaillement.

Le coefficient de frottement interne $\tan\varphi = \frac{G"}{G'}$, défini comme le rapport entre le module imaginaire (liée à l'énergie dissipée par cycle) et le module réel (lié à l'énergie élastique emmagasinée), est une propriété qui dépend du caractère viscoélastique non idéal du matériau. La plage de fréquence techniquement exploitable correspond avec l'équipement utilisé à de $[10^{-4}, 1Hz]$. La température est comprise entre la température de l'azote liquide (c'est à dire jusqu'à -250 $^{\circ}C$) et 140°C. Tout phénomène de relaxation mécanique peut être mis en evidence dans cette intervalle de fréquence et de température. Le résultat tiré de cette expérience est évidement macroscopique. Il nous renseigne sur la dynamique des états vitreux et liquide surfondu, proches de la température de transition vitreuse.

### II.1.2.3 Dispositif expérimental

Nous avons utilisé deux appareils pour l'étude de la spectroscopie mécanique. Le premier est le dispositif DMA (Dynamic Mechanical Analysis) commercialisé par Netzsch ; utilisant la méthode flexion trois points. Le deuxième appareil est un pendule de torsion inversé, travaillant en oscillations forcées, à basses fréquences [Etienne,1982]. Ce dispositif permet l'acquisition des spectres de frottement interne et de module dynamique, en balayage de température de 100K à 500K et/ou en balayage de fréquence de $10^{-4}$Hz à 10Hz. Comme on peut aussi effectuer un balayage de température (chauffage ou refroidissement) à plusieurs fréquences. ce procédé présente un intérêt expérimental très important : il nous permet de faire une comparaison fiable entre deux conditions expérimentales différenciées par les fréquences d'excitation mécanique.

La partie mécanique du dispositif est schématisée par la figure II.3. L'échantillon parallélépipèdique, dont les dimensions caractéristiques sont typiquement $50*4*2mm^3$, est fixé par son extrémité inférieure à un mors fixe. Le mors supérieur est fixé à un tige infiniment rigide sur laquelle s'applique le couple de torsion résultant des forces magnétiques induites par des bobines d'Helmotz sur un aimant solidaire de la tige.

Un four entoure l'échantillon et assure la régulation thermique. Le capteur de température se situe à mi-hauteur de l'échantillon, le plus près possible de celui-ci. L'ensemble est contenu dans une chambre fermée par une gaine étanche, permettant de travailler sous basses températures par immersion dans l'azote liquide. Le principe de la mesure est le suivant :

- Un courant d'excitation pérodique sinusoïdal est délivré par un générateur de fonction. La fréquence est pilotée par un micro-ordinateur, ou choisie manuellement. Il permet de créer un couple de torsion sur l'échantillon par l'interaction aimants-bobines.
- La déformation en torsion de l'échantillon est évaluée par la méthode de Poggendorff. Un faisceau lumineux émis par une source régulée est réfléchi par un miroir solidaire de l'axe de torsion vers une paire de cellules photovoltaïques

montées en différentiel.
Un système d'asservissement permet de travailler en déformation imposée : ce mode de fonctionnement présente un grand intérêt lorsque l'on veut effectuer des mesures dans le domaine de transition vitreuse, ou au-delà, puisque le module de l'échantillon devient alors très faible et les déformations sont très importantes quelque soit la contrainte imposée.
Un micro-ordinateur permet de commander et d'enregistrer le courant d'excitation et le signal fourni par la cellule photovoltaïque. Ces signaux sont alors traités par un programme de calcul écrit par Etienne qui fournit $tan\varphi$, G* le module dynamique, en fonction de la temperature et de la fréquence.

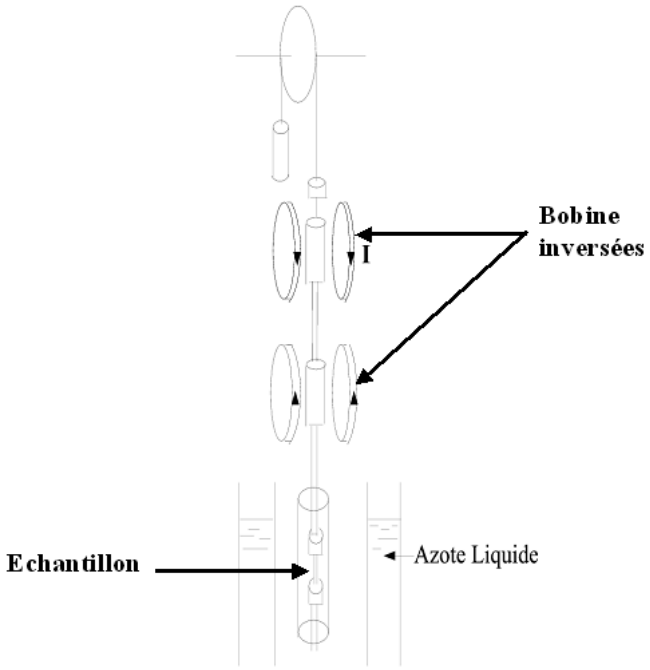


**Fig. II.3**: *Dispositif mécanique du pendule de torsion*

**Domaines d'utilisation et précision des mesures** Lorsque l'angle de la déformation est très faible, nous sommes dans le domaine linéaire pour la relation contrainte/déformation. Le module dynamique est fonction de la température et de la fréquence. A ces deux variables correspondent deux types d'utilisation du pendule de torsion :

- des mesures isochrones à une, deux ou trois fréquences, pour des vitesses de montée ou de descente en température imposées.
- des mesures isothermes, pour des fréquences pouvant varier de $10^{-4}$Hz à 1Hz.

Bien que cette technique mette en jeu des déformations relatives très faibles (jusqu'à $10^{-6}$), la précision des mesures du coefficient de frottement interne $\tan\varphi$ est de l'ordre de 0.1%.

La précision absolue sur la mesure des modules est plus faible, car elle est conditionnée par la mesure des dimensions par l'intermédiaire du facteur de forme :

$$F = B(le^3)/L \tag{II.4}$$

où $L$, $l$ et $e$ sont respectivement la longueur entre mors, la largeur et l'épaisseur, qui apparaît au cube et qui multiplie donc par trois l'incertitude.

Du fait des vibrations parasites et des phénomènes d'inertie l'incertitude sur les mesures augmente lorsque l'échantillon est peu rigide (module très faible). Un choix adéquat des dimensions de l'échantillon et de la fréquence de mesure permet de limiter ce risque d'erreur. par exemple plus l'échantillon est rigide plus on diminue l'épaisseur de l'échantillon afin de diminuer la contrainte appliquée.

### II.1.3 Protocole Expérimental

Le protocole suivant va être suivi pour cette étude de relaxation structurale que ce soit pour la DSC ou bien la spectroscopie mécanique.

Pour chaque température de vieillissement 5 échantillons ont préalablement été portés à une température de 403K légèrement supérieure à $T_g$ ($T_g \simeq 380K$) pendant une demi-heure dans une étuve afin d'effacer l'histoire thermique.

Estimant que l'essentiel de l'histoire thermique précédente est supprimée après une demi-heure de maintien, des durée plus longues ont été évitées pour ne pas dégrader chimiquement le matériau.

Après ce recuit, les éprouvettes sont trempées à l'air ambiant. En effet pour effectuer une trempe, le four est levé, l'éprouvette passant ainsi de 403K à la température ambiante en quelques minutes. La température $T_g$ est franchie quasi-instantanément lors de la trempe. La vitesse de refroidissement n'est pas contrôlée.

Immédiatement après nous réalisons soit une expérience de DSC soit une expérience de Spectroscopie Mécanique sur l'un de ces 5 échantillons. L'état structural obtenu à ce stade de traitement thermique sera considéré par la suite comme étant l'état de référence appelé ici "état trempé".

Les 4 échantillons restants sont mis de suite après trempe dans un four ayant déjà atteint la température de vieillissement $T_v$ retenue afin de ne pas laisser le temps pour une évolution structurale non contrôlée.

Durant le maintien isotherme, et après chaque temps de vieillissement $t_v$ choisi, on retire un échantillon pour réaliser une mesure de DSC ou de spectroscopie mécanique. De cette façon on peut suivre l'évolution en fonction du temps et de la température des propriétés thermiques et mécaniques sous sollicitations dynamiques en régime harmonique.

Les mesures en montée de température ont été effectuées soit directement à partir

de l'état trempé ou bien, après différents vieillissements durant $t_v$ pour différentes températures $T_v$.

Le tableau suivant récapitule ces différents vieillissement :

| Température de vieillissement | ambiante | 313K | 333K | 363K | |
|---|---|---|---|---|---|
| temps de vieillissement | 4H | 24H | 48H | 72H | 1 semaine |

A la température ambiante, la mobilité moléculaire est très faible ce qui limite beaucoup la cinétique de vieillissement. Le vieillissement à la température ambiante durant un temps court (quelques minutes) sera donc considéré comme négligeable par la suite. Ainsi le laps de temps qui s'écoulera entre la trempe et la mise en place de l'échantillon dans le four de recuit sera négligeable.

Le temps de vieillissement $t_v$ est ainsi défini à partir du moment où l'échantillon est mis dans le four pour le vieillissement.

On s'est arrêté à une semaine de vieillissement car au delà l'évolution de l'état structural est trop faible pour être étudiée en laboratoire compte tenu des techniques expérimentales disponibles. Nous suivons le même protocole avant toute mesure.

Sur le plan pratique, les mesures DSC sont acquises avec une vitesse de chauffage $\dot{T}_{DSC}$=5K/min alors que la spectrométrie mécanique est conduite à $\dot{T}_{viscoanalyse}$=1K/min. Ce sont des contraintes de sensibilité expérimentales qui ont déterminé ces choix. Par ailleurs les expériences de DSC débutent à 298K(25°C) alors que la viscoanalyse démarre à 163K (-110°C). En effet, si les transitions secondaires qui se produisent à basse température ne sont pas perceptibles en DSC, elles conditionnent le signal dynamique en viscoanalyse. Ainsi, observe-t-on successivement pour le PMMA des manifestations des transitions $\gamma$, $\beta$ et $\alpha$ en température croissante, ce qui nécessite un début d'analyse à basse température. Néanmoins cette différence de protocole peut être "oubliée" si l'on admet que le vieillissement structural est négligeable entre -163K et 283K.

En ce qui concerne les conditions de trempe, si les vitesses de refroidissement ne sont pas connues, chaque lot de 5 échantillons à comparer subit le même traitement.

## II.2 Résultats Expérimentaux : Présentation-Discussion.

### II.2.1 Introduction

Dans un premier temps, nous allons exposer les résultats de nos mesures calorimétriques. La plage de température qui nous intéresse est comprise entre 320K et 400K. Puis nous présenterons les résultats des expériences du comportement mécanique. Les résultat des deux techniques seront ensuite analysés d'une façon complémentaire.

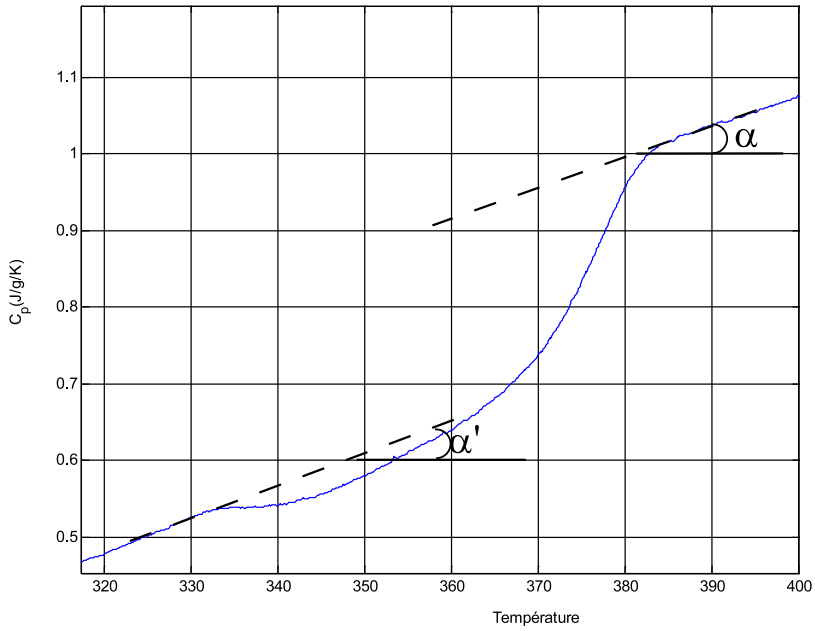


**Fig. II.4**: *Courbe de $C_p$ du PMMA trempé 24h a l'ambiante non corrigée*

### II.2.2 Analyse calorimétrique

La chaleur spécifique est obtenue par la sortie normalisée d'un DSC à compensation de puissance. L'évolution du signal pendant le chauffage est lié au produit de la chaleur spécifique par la masse de l'échantillon et la vitesse de chauffage relativement à la ligne de base propre au couple cellule calorimétrique/échantillon. La courbe obtenue prend souvent la forme présentée sur la figure II.4.

Nous réalisons donc une correction qui consiste à redresser la courbe par élimination des dérives parasites. Cette opération délicate est effectué en imposant une rotation d'ensemble du thermogramme de valeur $\alpha$. Elle est sensible à la détermination des tangentes de "lissage" (en pointillé). Ce ci peut influer sur la valeur de $\Delta C_p$. Comme dans cette partie nous allons nous intéresser beaucoup plus à l'endroit du prépic qu'à la valeur exacte de $\Delta C_p$, nous pouvons nous permettre cette opération. Toutes les courbes de DSC ont subi le même redressement. Nous opérons le redressement en imposant $\alpha' = \alpha" = 0$.

Dans un premier temps, nous avons caractérisé un échantillon de PMMA dans un état trempé, qui nous servira d'état de référence ($t_v = 0$) pour la suite.

La figure suivante (II.5) présente le résultat de la "mesure" de $\Delta C_p$ ainsi obtenue

pour une vitesse de chauffage de 5K/min sur une gamme de température allant de 325K à 400K. On observe le saut dans la chaleur spécifique associé à la transition vitreuse. On peut déterminer la température de transition vitreuse conventionnelle de notre PMMA qui est a peu près égale à 377K ($\simeq 104^{\circ}C$).

La température de transition vitreuse $T_{g_{thermo}}$ définie comme la limite de l'équilibre thermodynamique du liquide surfondu apparaît au voisinage de 385K ($T_{g_{thermo}}$ (5K/min) $\simeq$ 385K).

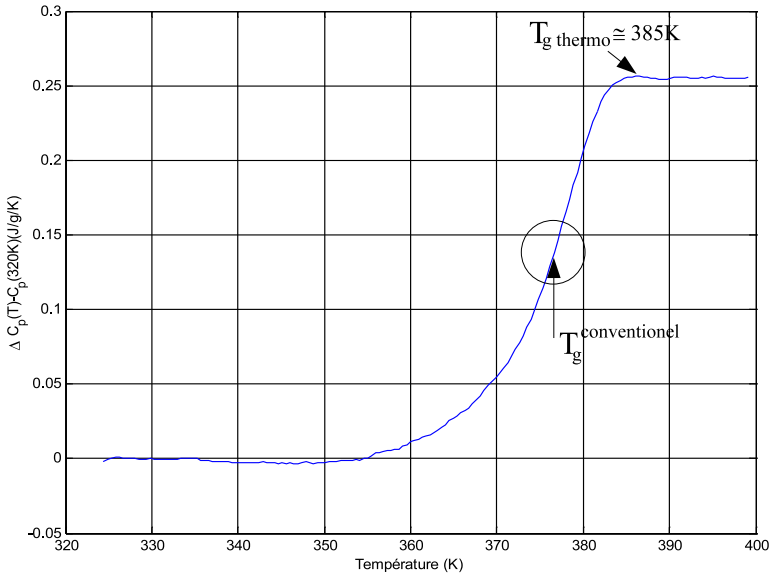


**Fig. II.5**: *Variation de la chaleur spécifique $\Delta C_p$ en fonction de la température(q=5K/min) d'un PMMA dans un état trempé (corrigée)*

### II.2.2.1 Vieillissement à l'ambiante

Pour caractériser l'effet du vieillissement sur les échantillons nous avons effectué différents vieillissement, à températures $T_v$ et durées $t_v$, préalablement à l'analyse calorimétrique anisotherme. Les résultats consignés sur la figure II.6 représentent un matériau vieilli à la température ambiante (293K) pendant 4H, 24H, 48H, 72H et 1 semaine. Observons tout d'abord en ce qui concerne que la température de transition vitreuse définie comme la limite thermodynamique de l'indépendance des variable internes (notée $T_{g_{thermo}}(\dot{T})$ et voisine de $T_g$ (5K/min)$\simeq$ 385K), ces recuits à 393K ne semblent pas affecter sa valeur.

On note la présence d'une "ondulation" sur le signal thermique à basse température (entre 310 et 345K environ). En l'état, deux interprétations possibles viennent à l'esprit sans pouvoir trancher entre elles :

1. de 325 à 330K, on se trouve bien sur la ligne de base du PMMA et l'effet exothermique qui suit est une simple manifestation du recuit anisotherme provoqué par le chauffage dans le DSC suite à une trempe "particulièrement efficace" ;
2. la mesure DSC débute "trop tard" en température vis à vis d'un pré-pic endothermique, phénomène parfois qualifié de sub-sub $T_g$, provoqué par le recuit isotherme à 293K.

Difficile de conclure avec ses quelques observations. Néanmoins, notons que pour tous les recuits préalables réalisés à 293K, lorsque l'on fait coïncider les lignes de bases à haute température, dans le domaine du liquide surfondu, les $C_p$ coïncident à basse température. On atteindrait un niveau différent en fonction de la durée des recuits qui induisent a priori des effets sub-sub $T_g$ plus importants. Cette remarque pourrait militer pour la présence d'un léger effet exothermique au chauffage qui serait la signature d'une certaine "efficacité" de la trempe comparée à la vitesse de chauffage dans la DSC.

En tout état de cause, les mesures enregistrées en DSC ne révèlent pas d'incidences véritablement notables de la durée du pré-recuit à 293K sur le comportement du PMMA.

Pour les verres métalliques par exemple, l'effet de la vitesse de trempe sur de telles manifestations exothermiques est bien documenté (voir par exemple [Chen, 1981] ou [Cunat, 1985] : plus la vitesse de trempe est grande plus cette effet est important).

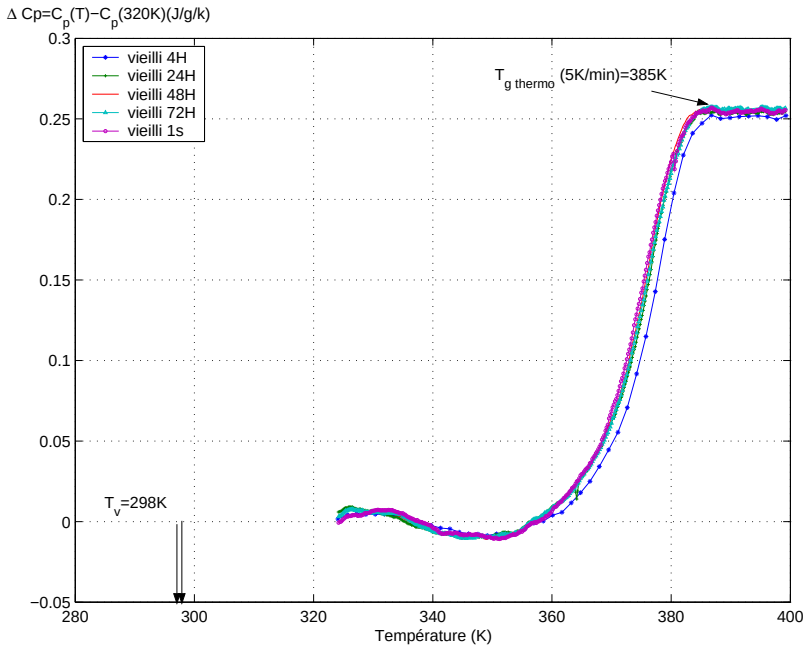


**Fig. II.6**: *Variation de la chaleur spécifique $\Delta C_p$ en fonction de la température(q=5K/min) d'un PMMA vieilli à la température ambiante ( 293K ) pour un temps de vieillissement égal à 4H, 24H, 48H, 72H et une semaine*

### II.2.2.2 vieillissement à 313K

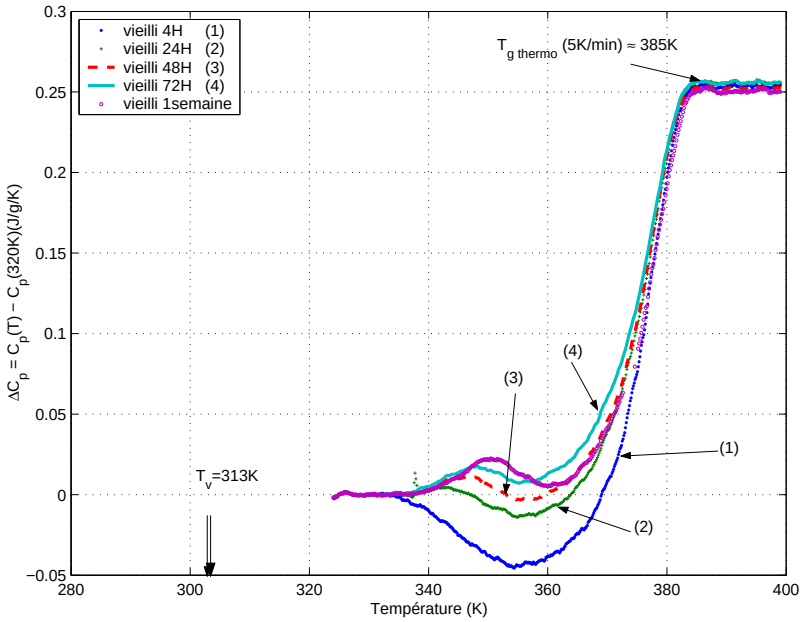


**Fig. II.7**: *Variation de la chaleur spécifique $\Delta C_p$ en fonction de la température(q=5K/min) d'un PMMA vieilli à une température de 313K pour un temps de vieillissement égal à 4H, 24H, 72H et une semaine*

Tout d'abord notons que $T_{g_{thermo}}(5K/min)$ reste toujours voisin de 385K ; quelle que soit la durée du recuit, elle est identique à celle observée directement après trempe ou après recuit à 293K.

Pour un vieillissement à 313K on observe également une manifestation qui pourrait s'apparenter à un signal exothermique s'estompant progressivement en fonction de la durée du recuit. L'apparition d'un pré-pic endothermique est concomitante avec la disparition de cette manifestation exothermique pour des temps de recuits plus long. CHEN a bien documenté ce type de comportement qu'il a observé par exemple sur le verre métallique $Fe_{37,5}Ni_{37,7}P_{16}Al_3B_6$. Rappelons que ce phénomène n'a pas été observé pour un vieillissement à la température ambiante, probablement parce que la cinétique de relaxation structurale y est beaucoup plus lente qu'à 313K.

### II.2.2.3 Vieillissement à 333K

Maintenant nous observons un net glissement du pré-pic vers les hautes températures lorsque $t_v$ augmente. Notons que le maximum du pré-pic se manifeste à une température $T_p$ comprise entre 340 et 360K, alors que $T_{g_{thermo}}(5K/min)$ demeure toujours voisin de 385K.

La figure (II.8) illustre les résultats obtenus lors d'un vieillissement à 333K.

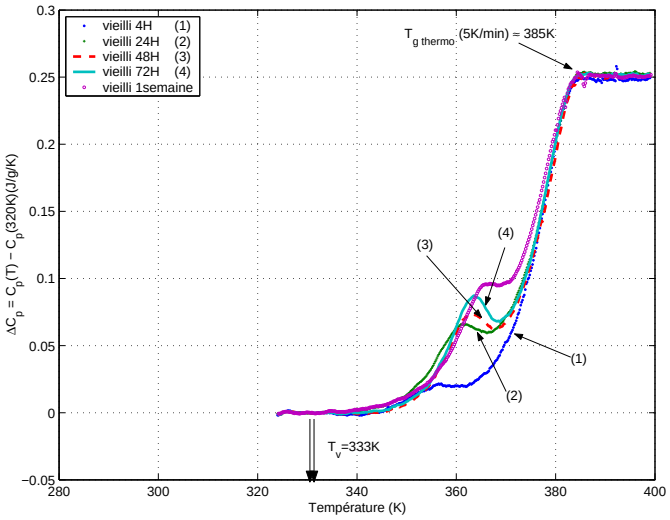


**Fig. II.8**: *Variation de la chaleur spécifique $\Delta C_p$ en fonction de la température(q=5K/min) d'un PMMA vieilli à une température de 333K pour un temps de vieillissement égal à 4H, 24H,48H, 72H et une semaine*

### II.2.2.4 Vieillissement à 363K

L'échantillon vieilli à une température de 333K pendant 4H, 24H, 48H, 72H et 1 semaine présente lui aussi un glissement des températures de pré-pic $T_p$ en fonction de la durée du vieillissement $t_v$ vers les hautes températures.

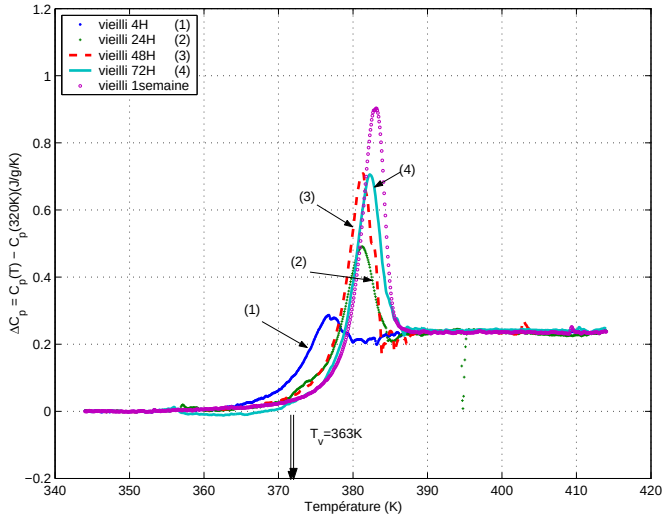


**Fig. II.9**: *Variation de la chaleur spécifique $\Delta C_p$ en fonction de la température(q=5K/min) d'un PMMA vieilli à une température de 363K pour un temps de vieillissement égal à 4H, 24H,48H, 72H et une semaine*

La figure II.9 montre également de façon claire la forte "poussée" endothermique de la chaleur spécifique apparente avec la durée du recuit. Selon la terminologie utilisée par CHEN, on se trouve dans le domaine de vieillissement $T_v$ qualifié de "$sub\,T_g$". Pour de tels recuits, on observe un déplacement de $T_{g_{thermo}}(5K/min)$ en fonction de $t_v$ vers les hautes températures.

En résumé, les mesures de DSC, réputées refléter principalement les dissipations induites par les mouvements moléculaires de type $\alpha$, confirment la possibilité de partager les domaines de pré-recuits en deux catégories pour discuter des observations expérimentales. Les recuits de basses températures définissent un domaine "sub-sub $T_g$" dans lequel on voit progressivement disparaître d'éventuelles relaxations exothermiques engendrées par un "excès de volume libre", piégé par l'efficacité de la trempe, tel que la mobilité moléculaire ainsi accrue se traduise par une relaxation anisotherme en température croissante. De manière concomitante, les recuits isothermes prolongés produisent lors d'un chauffage ultérieur une "poussée" exothermique sur la chaleur spécifique qui se traduit progressivement par un pré-pic de mieux en mieux dessiné lorsque $T_v$ augmente.

Pour ce domaine sub-sub $T_g$ de recuits préalables, la température $T_{g_{thermo}}(5K/min)$ n'est affectées ni par $T_v$ ni par $t_v$ : elle demeure voisine de 385K.

Nos mesures DSC après recuits à 363K révèlent une autre phénoménologie : le pré-pic prend une telle ampleur à partir de 24 heures de recuit que sa présence affecte $T_{g_{thermo}}$ qui glisse alors vers les températures plus élevées ; on entre alors dans le domaine des recuits "sub $T_g$" de CHEN.

Il est intéressant de souligner que la phénoménologie du comportement du PMMA, face à ces divers recuits isothermes, est comparable à celle observée sur d'autres matériaux vitreux comme les verres métalliques par exemple. Lors de notre tentative de modélisation nous essaierons de reproduire la phénoménologie ainsi décrite avec une économie de paramètres, au détriment d'une description fine des données expérimentales de $C_p^{apparent}$ qui nécessairement serait plus "gourmande" en paramètres adjustable. L'objectif dans ce travail de modélisation sera donc simplement de dégager l'essence même des phénomènes de vieillissement sans en chercher une interprétation fine.

On remarque aussi que le pré-pic se décale vers les hautes températures, et que son intensité devient beaucoup plus importante. En effet elle est beaucoup plus élevée que les autres.

Les domaines de températures des pré-pics $T_p$ sont rassemblés dans le tableau suivant.

| Température de vieillissement | Ambiante | 313K | 333K | 363K |
|---|---|---|---|---|
| $T_p(DSC)$ | 330K | 340-360K | 350-370 | 370-385 |

### II.2.3 Résultat de Spectroscopie Mécanique

#### II.2.3.1 Introduction

L'étude de l'évolution de la partie réelle du module élastique de cisaillement $G'$ et du frottement interne $tan\varphi$ en fonction de la température (comprise entre 100K à 400K) pour deux fréquences de sollicitation 0,33Hz et 3,33Hz et du temps de vieillissement (de 4 heures jusqu'à 1 semaine), nous a permis de mettre en évidence l'existence d'un troisième type de relaxation entre les relaxations $\beta$ et $\alpha$. Nous allons suivre la phénoménologie en spectroscopie mécanique au cours de divers vieillissement. Pour présenter et discuter plus efficacement nos résultats expérimentaux, nous allons nous référer par exemple au modèle empirique (HN) de Havriliak et Négami (1966) qui s'est révélé être d'une grande efficacité pour de nombreux polymères. Selon ce modèle, le module de rigidité dynamique (la relaxance) s'écrit dans l'espace réciproque de Fourier :

$$\overline{M}_{HN} = a^u_{HN} + (a^u_{HN} - a^r_{HN})\frac{1}{[1 + (i\omega\tau^{\lambda_1}_{HN})]^{\lambda_2}} \tag{II.5}$$

où $a^u_{HN}$ représente la rigidité instantanée (le module de cisaillement $G^u$ dans nos expériences de torsion), $a^r_{HN}$ la rigidité à l'état relaxé, $\tau_{HN}$ le temps caractéristique du modèle HN et $\lambda_1$ et $\lambda_2$ deux coefficients non entiers compris entre 0 et 1 propres au modèle HN ; $\omega$ est la fréquence imposée. Ainsi, pour nos mesures nous aurions avec ce modèle [Rahouadj, 2001] :

$$G^*(\omega) = G^u + (G^r - G^u)\frac{1}{[1 + (i\omega\tau)^{\lambda_1}]^{\lambda_2}} \tag{II.6}$$

soit pour les parties réelles et imaginaires :

$$G'_{HN} = G^u + (G^r - G^u)\frac{cos(\lambda_2\theta)}{[1 + 2\omega^{\lambda_1}\tau^{\lambda_1}_{HN}cos(\frac{\lambda_1\Pi}{2}) + \omega^{2\lambda_1}\tau^{2\lambda_1}_{HN}]^{\lambda_2/2}} \tag{II.7}$$

et

$$G^{"}_{HN} = (G^r - G^u)\frac{sin(\lambda_2\theta)}{[1 + 2\omega^{\lambda_1}\tau^{\lambda_1}_{HN}cos(\frac{\lambda_1\Pi}{2}) + \omega^{2\lambda_1}\tau^{2\lambda_1}_{HN}]^{\lambda_2/2}} \tag{II.8}$$

avec

$$\theta = tan^{-1}(\frac{\omega^{\lambda_1}\tau^{\lambda_1}_{HN}sin(\frac{\lambda_1\Pi}{2})}{1 + \omega^{\lambda_1}\tau^{\lambda_1}_{HN}cos(\frac{\lambda_1\Pi}{2})}) \tag{II.9}$$

Pour $\lambda_1 = \lambda_2 = 1$, on retrouve le modèle de Debye à un seul mode avec :

$$G'_D = G^u + (G^r - G^u)\frac{1}{1 + \omega^2\tau^2_D} \tag{II.10}$$

et

$$G^{"}_D = (G^r - G^u)\frac{\omega\tau_D}{1 + \omega^2\tau^2_D} \tag{II.11}$$

En pratique, pour faciliter la discussion, nous nous référons essentiellement à cette version simplifiée qui ne saurait cependant contenir l'information sur la multiplicité des modes. Pour ce faire nous utiliserons également la généralisation multimodale :

$$G'_{DNLR} = G^u + (G^r - G^u)\Sigma_j p_j \frac{1}{1+\omega^2\tau_j^2} \tag{II.12}$$

et

$$G_{DNLR}" = (G^r - G^u)\Sigma_j p_j \frac{\omega\tau_j}{1+\omega^2\tau_j^2} \tag{II.13}$$

où le poids des modes j est noté $p_j$. Par ailleurs, par souci de simplicité nous admettons que les modes de relaxation $\alpha$ et $\beta$ sont indépendants et écrirons :

$$G'(\omega) = G'_\beta(\omega) + G'_\alpha(\omega) \tag{II.14}$$

Comme pour les expériences de DSC précédentes le comportement du PMMA a été suivi pour des températures de vieillissement $T_v$= 298K, 313K, 333K et 363K et pour des durées de vieillissement allant de 4 heures jusqu'à une semaine.

La montée en température est effectuée à 1K/min et des mesures sont prises régulièrement pour quatre fréquences distinctes : 0,33Hz, 1Hz, 3,33Hz et 20Hz. Pour ne pas encombrer les figures, nous avons choisi de ne présenter que deux fréquences : 0,33Hz et 3,33Hz. On trouvera l'ensemble des courbes en annexe.

Nous présenterons tout d'abord les enregistrements expérimentaux fréquence par fréquence puis en assurerons une comparaison.

#### II.2.3.2 Vieillissement à l'ambiante (293K)

La figure II.10 présente les résultats du module réel pour des états trempés, vieillis 4H, 24H, 48H, 72H et une semaine à l'ambiante après la trempe (293K) pour une fréquence de 3,33Hz.

Globalement le vieillissement préalable induit des distorsions et glissements non négligeables sur l'évolution de la rigidité à chaque température. Cette évolution de G', à T et $\omega$ fixés en fonction de $t_v$ est susceptible d'affecter les modules $G^u, G^r$ et le temps caractéristique $\tau_D$ dans le modèle de Debye ; dans la version multimodale généralisée, ce sera le spectre $\{p_j, \tau_j\}$ qui sera éventuellement affecté par le vieillissement alors que pour le modèle HN, ce seront $\tau_{HN}$ et les coefficients $\lambda_1$ *et* $\lambda_2$ qui en plus de $G^u$ et $G^r$ seront susceptibles de porter ces évolutions.

Pour un milieu viscoélastique vieillissant, l'état relaxé qui est atteint en fin de recuit isotherme au bout d'un temps infini, ne saurait être dépendant du temps de maintien $t_v$.

Ainsi, toute évolution de module enregistrée peut, dans le modèle de Debye, être attribuée à une changement de la rigidité initiale $G^u$ d'une part et d'autre part à une variation du temps caractéristique $\tau_D$ provoquée par le vieillissement.

Dans la mesure où le vieillissement s'accompagne d'une perte de volume libre, il est naturel d'attendre une diminution de la mobilité moléculaire, donc une augmentation du temps $\tau_D$. Pour la version multimodale, une évolution concomitante des poids $p_j$ avec les temps $\tau_j$ affecterait "gravement" la forme du spectre.

Ainsi, cette mesure de G' peut-elle être discutée soit sur un plan thermodynamique en abordant l'évolution des dérivées secondes des potentiels thermodynamiques, soit sur un plan cinétique en évoquant les modifications du spectre des temps caractéristiques. Rappelons que les mesures de $C_p$ précédentes montrent une bonne "stabilité" de $C_p^u \equiv C_p^g$ à basses températures et de $C_p^r \equiv C_p^l$ au delà de $Tg_{thermo}$ dans le domaine exploré pour la PMMA. Néanmoins, si la rigidité $G^u$ contribuait à une variation de G' avec $t_v$ à $T_v$ fixé, alors on devrait examiner les deux contributions enthalpique et entropique de la rigidité ($G_H^{"} et G_S^{"}$). La part $G_H^u$ n'est autre que la dérivée seconde de l'enthalpie des liaisons. Lui faire porter l'effet du vieillissement par diminution de l'excès de volume libre conduirait, selon le modèle empirique de type Grium-Wolf décrivant l'interaction électrostatique de paire,

$$U = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n}, \tag{II.15}$$

à prévoir une augmentation de la rigidité.

Il faut également se tourner vers la part entropique $G_S^u$ pour examiner son influence. La définition statistique de Boltzmann lie l'entropie au nombre de configuration $W$ accessibles au système ($S=k_B \ln W$). Or considérer un verre comme un système gelé, c'est considérer que seules certaines configurations sont disponibles parmi l'ensemble des possibilités relatives à l'équilibre (état relaxé). Dans ces conditions, le recuit apporte de nouvelles complexions et l'entropie augmente, ce qui correspond à une perte de la rigidité

$$G_s = \frac{\partial(-TS)}{\partial 2\varepsilon_{12}} \tag{II.16}$$

où $\varepsilon_{12}$ est la déformation de cisaillement.

Ainsi, toute diminution de G' apportée par $G^u$ qui serait observée expérimentalement (pour partie ou en totalité), le serait par le biais de l'entropie et non par celui de l'énergie de liaisons.

Le modèle de Debye permet donc d'ores et déjà de voir que cet effet de vieillissement serait logiquement moins sensible à la fréquence que les signatures directes des relaxations mécaniques explicitement dépendantes de la fréquence ;

$$G'_D = G^u + (G^r - G^u).\frac{1}{1+\omega^2\tau_D^2} \tag{II.17}$$

En résumé, on voit prendre ici des manifestations complexes du vieillissement sur le suivi de $G'_D$ dans la mesure où des contributions contraires peuvent se combiner les unes aux autres :

- pour le module $G^u$, le part enthalpique $G^u_H$ irait plutôt dans le sens d'une augmentation de la rigidité alors que la libération de nouveau états devenus accessibles par le vieillissement produirait plutôt une diminution de la rigidité.
- pour le spectre de relaxation $\{p_j, \tau_j\}$, le vieillissement tendrait plutôt à le faire glisser vers les temps long par perte de mobilité moléculaire, mais l'histoire thermique est également susceptible de provoquer des déformations du spectre en "touchant" de manière différenciée chacun des poids $p_i$ qui le caractérise.

Par ailleurs lorsque le vieillissement atteint une semaine, nous remarquons l'apparition d'un plateau situé entre la température 350K et 370K. Il sépare les relaxations $\beta$ et $\alpha$. La relaxation principale $\alpha$ est associée à un maximum de $tan\varphi$ lorsque la température augmente. Le module résiduel observé à haute température sur G' ( module réel), est dû à l'élasticité caoutchoutique, caractéristique des fluides macromoléculaires. Du fait de la longueur des chaînes, le polymère conserve une certaine rigidité au-dessus de $T_g$. La relaxation $\beta$, elle aussi, est associée à une chute de G' lorsque la température augmente, chute qui est beaucoup moins importante que celle de la relaxation principale.

La figure II.11 présente les résultats obtenus en mesure isochrone à 3,33Hz de la tangente d'angle de perte $tan(\varphi)$ pour des états : trempé, vieilli 4H, 24H, 48H, 72H et une semaine à l'ambiante après la trempe.

On remarque tout d'abord un pic de relaxation situé vers les basses températures entre 320 et 340K selon le temps de vieillissement, qui correspond au pic de relaxation $\beta$, puis le début de la relaxation $\alpha$ apparaît lorsque la température augmente.

La discussion précédente est difficilement transposable ici dans la mesure ou $tan\varphi = \frac{G"}{G'}$ est le résultat d'un rapport entre $G"$ et $G'$. Il aurait été préférable de ce point de vue de présenter les courbes $G"(t)$. Cependant, l'avantage de la représentation $tan\varphi$ réside dans le fait que c'est une mesure quasi directe de la dissipation mécanique directement "comparable" en fait avec celle enregistrée par DSC à partir de la chaleur spécifique apparente. De plus, l'utilisation du ratio $G"/G'$ permet de s'affranchir de la géométrie des échantillons qui introduit de grandes incertitudes sur les grandeurs mécaniques. On peut juste noter la complexité supplémentaire posée par l'analyse de ces courbes dont certaines se croisent pour des durées de recuit différentes. C'est probablement là, la signature d'effets contradictoires et de phénomènes de mémoires induits par la variété des échelles expérimentales en causes (divers $t_v$ à 293K, subtilement associés à des recuits anisothermes).

Néanmoins notons que le recuit à 293K conduit à des pics de relaxations $\beta$ et $\alpha$ bien séparés sur la courbe de $tan\varphi$, la relaxation $\beta$ se situe globalement entre 280K et 360K alors que la relaxation $\alpha$ se déroule au delà de 360K.

Toutefois, on peut relever que pour l'échantillon non vieilli (trempé) le pic $\beta$ se

situe vers 320K et que les recuits produisent un déplacement vers les hautes températures. $T_{max}(4h) \simeq 325K$, $T_{max}(24h) \simeq 330K$, $T_{max}(48h) \simeq 335K$, $T_{max}(72h) \simeq 340K$ et $T_{max}(1S) \simeq 330K$

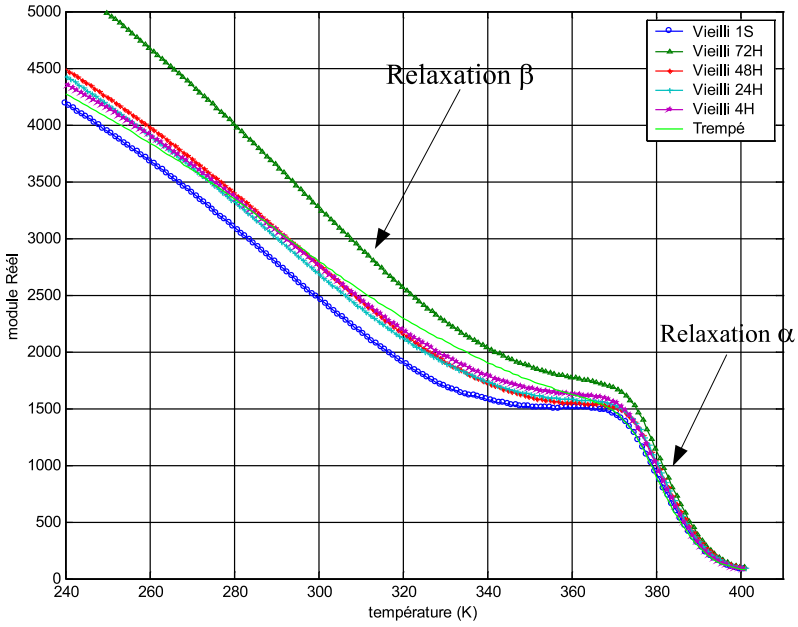


**Fig. II.10**: *Variation du module réel en fonction de la température d'un PMMA vieilli à la temperature ambiante (293K) sollicité à une fréquence F=3,33Hz*

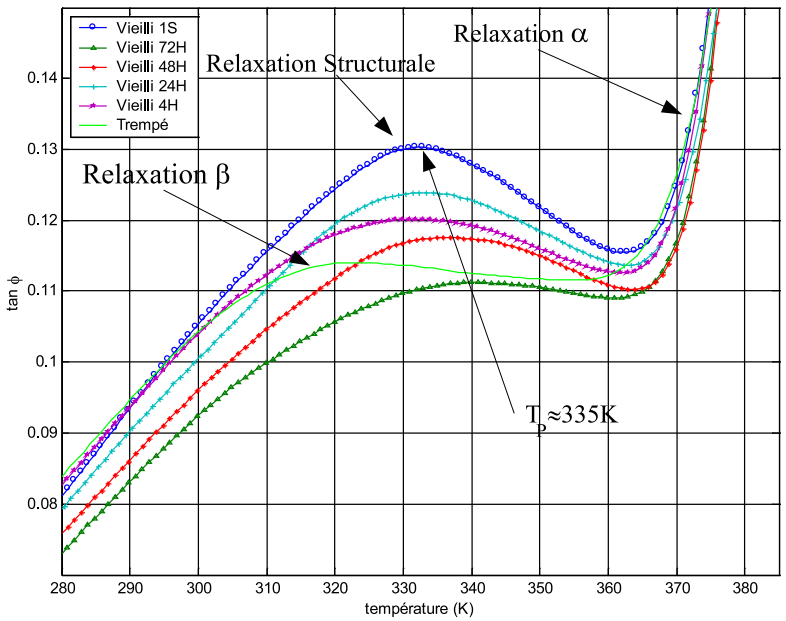


**Fig. II.11**: *Mesure isochrone à 3,33Hz de tanφ d'un PMMA vieilli à la température ambiante (293K)*

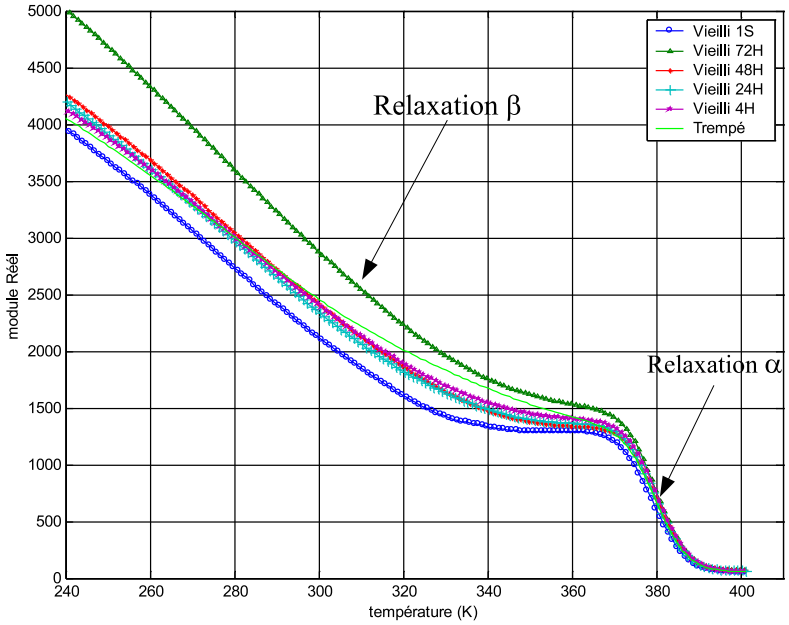


**Fig. II.12**: *Variation du module réel en fonction de la température d'un PMMA vieilli à la temperature ambiante sollicité à une fréquence F=0,33Hz*

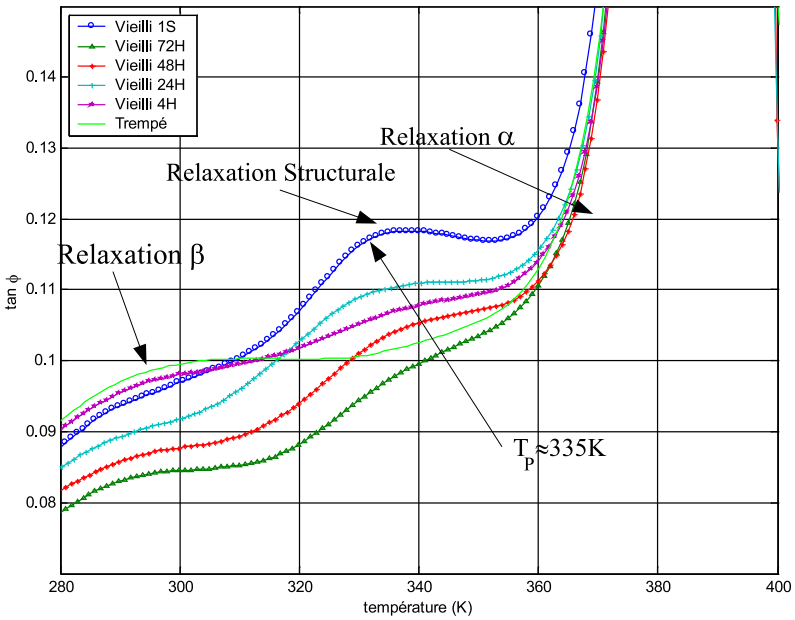


**Fig. II.13**: *Mesure isochrone à 0,33Hz de tanφ d'un PMMA vieilli à la température ambiante*

La figure II.12 montre les résultats obtenus sur $G'$ pour une fréquence (dix fois plus faible) de 0,33Hz. La chute du module réel associée à la relaxation $\alpha$ est de l'ordre

de 3 décades. Cette chute commence aux alentours de 372K. Observons que l'ensemble des courbes est translaté vers des valeurs plus hautes de G'. Ainsi, G'(300K, 3,33Hz)$\simeq$ 2800MPa et G'(300K, 0,33Hz)$\simeq$ 2400MPa.

Or selon le modèle de Debye

$$G'_D = G^u + (G^r - G^u)(\frac{1}{1+\omega^2\tau_s^2}) \tag{II.18}$$

une diminution de la fréquence entraînerait une augmentation de $G'_D$

$$G'_D(\omega_2) - G'_D(\omega_1) = (G^r - G^u)\frac{\omega_1^2\tau_{D1}^2 - \omega_2^2\tau_{D2}^2}{(1+\omega_1^2\tau_{D1}^2)(1+\omega_2^2\tau_{D2}^2)} \tag{II.19}$$

si l'on admet $\tau_{D1} \simeq \tau_{D2} \simeq \tau_D$ on a :

$$G'_D(\omega_2) - G'_D(\omega_1) = (G^r - G^u)\frac{(\omega_1^2 - \omega_2^2)\tau_D^2}{(1+\omega_1^2\tau_D^2 + \omega_2^2\tau_D^2 + \omega_1^2\omega_2^2\tau_D^4)} \tag{II.20}$$

$$G'_D(\omega_2) - G'_D(\omega_1) = (G^r - G^u)\frac{(\omega_1^2 - \omega_2^2)}{(\frac{1}{\tau_D^2} + \omega_1^2 + \omega_2^2 + \omega_1^2\omega_2^2\tau_D^2)} \tag{II.21}$$

Ainsi selon ce modèle simple si $\omega_2 > \omega_1$ alors $G'_D(\omega_2) > G'_D(\omega_1)$ puisque $G^u > G^r$ ; nous observons G'(3,33Hz)=2800MPa et G'(0,33Hz)=2400MPa, ce qui est conforme à cet effet de fréquence.

On voit ainsi que la connaissance simultanée de cette information et de $(G^r - G^u)$ permet d'accéder avec ce modèle simple (voire simpliste) à $\tau_D$.

Néanmoins, il faudra retenir lors de modélisation plus complètes et complexes que cette observation de l'effet de la fréquence peut être riche d'enseignements pour atteindre les paramètres adjustables du modèle.

Maintenant si nous analysons la figure II.13 qui présente les variations de $tan\varphi$ en fonction de la température pour une fréquence de 0,33Hz, on observe que, dans le domaine 280-360K le pic attribué auparavant à la relaxation $\beta$ sous 3,33Hz se scinde en deux. L'un se situe entre 280 et 300K et l'autre entre 320 et 340K. Selon le modèle de Debye, le pic de relaxation observé sur $tan\varphi$ est lié à la condition $\omega\tau = 1$ ; En conséquence, le maximum du pic correspondra à $\tau_D$(0,33Hz)0,33=$\tau_D$(3,33)3,33 soit $\tau_D$(0,33Hz)=10$\tau_D$. Ainsi avec un modèle d'Arrhénius, on s'attend à $\tau_D(T_1) = \tau_D(T_2)e^{\frac{\Delta H^+}{R}(\frac{T_2-T_1}{T_2T_1})}$

c'est à dire

$$\ln 10 = \frac{\Delta H^+}{R}(\frac{T^{max}(3,33Hz) - T^{max}(0,33Hz)}{T^{max}(3,33Hz)T^{max}(0,33Hz)}) \tag{II.22}$$

ce qui vérifie bien que $T^{max}$(3,33Hz, trempé)$\simeq 320K > T^{max}$(0,33Hz ; trempé)$\simeq 310K$

Ainsi, s'il devait se confirmer que les mécanismes responsables de ce pic sont insensibles à la fréquence, on pourrait en conclure que son origine ne serait pas dûe à une banale résonance mécanique mais qu'elle serait plutôt liée à une relaxation antérieure de la structure.

On peut conclure alors que le pic "unique" vu dans la figure II.11 dans ce domaine de température n'est autre que la somme du pic de relaxation $\beta$ et du pic de la relaxation structurale. Soulignons encore que les positions des pics $\alpha$ et $\beta$ en température sont sensibles à la fréquence alors que le pic de relaxation structurale apparu par recuits n'y est pas.

#### II.2.3.3 Vieillissement à 313K

Les figures II.14 et II.15 sont relatives à des essais à 0,33Hz. Si le module réel présente un plateau entre la température 350K et 370K pour un vieillissement à l'ambiante à 293K on remarque une légère augmentation du module lorsque le vieillissement est effectué à 313K. Une telle augmentation de module qui est assez classiquement observée dans les polymères semi-cristallins peut s'expliquer ici par la formation de nouvelles liaisons apparues au cours du vieillissement à cette température de 313K, supérieure à l'ambiante (293K). On retrouve ici finalement l'effet entropie annoncé à partir de l'observation du glissement vertical des courbes G'(T) en fonction de $t_v$

En effet comme la température de vieillissement se situe dans le domaine des relaxations $\beta$ on peut penser que les mouvements des ramifications ou des chaînes locales ne sont plus "bloqués", ces mouvements de type rotatoire vont permettre d'accéder à de nouvelles configurations auparavant bloquées ce qui empêchait d'accéder à l'équilibre "complet" au sens de Boltzmann. Ces nouvelles liaisons sont probablement de types de Van der Walls ; en tout état de cause, on doit pouvoir les approcher avec une formulation empirique de type Grium-Wolff.

L'analyse de $tan\varphi$ montre que le pic de relaxation $\beta$ demeure "calé" autour de 310K et qu'il se révèle peu sensible au vieillissement. Par contre la manifestation de la relaxation structurale se traduit par un déplacement vers les hautes températures lorsqu'on augmente la température de vieillissement.

- entre 340K et 360K pour un vieillissement à 313K
- entre 330K et 350K pour un vieillissement à 298K

Lorsqu'on analyse la même expérience réalisée avec une fréquence égale à 3.33Hz (figures II.16 et II.17) on trouve que le deux relaxations fusionnent et deviennent très difficile à "séparer".

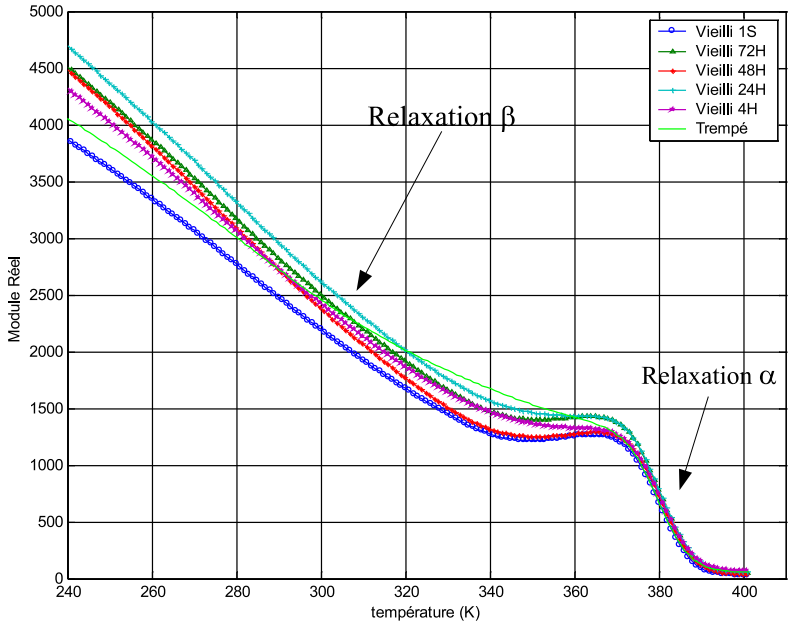


**Fig. II.14**: *Variation du module réel en fonction de la température d'un PMMA vieilli à la temperature T=313K sollicité à une fréquence F=0,33Hz*

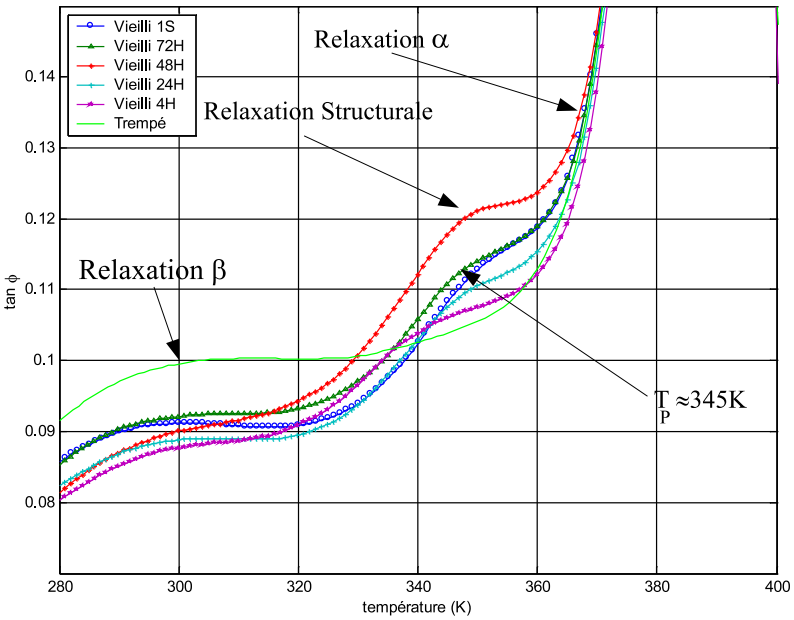


**Fig. II.15**: *Mesure isochrone à 0,33Hz de tanφ d'un PMMA vieilli à la température T=313K*

Le changement de la fréquence confirme ici aussi les tendances précédentes.

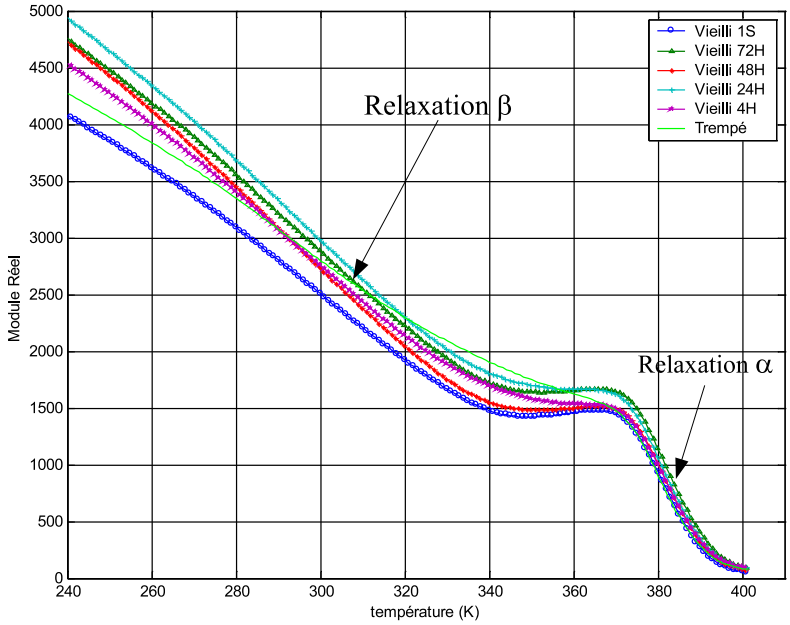


**Fig. II.16**: *Variation du module réel en fonction de la température d'un PMMA vieilli à la temperature T=313K sollicité à une fréquence F=3,33Hz*

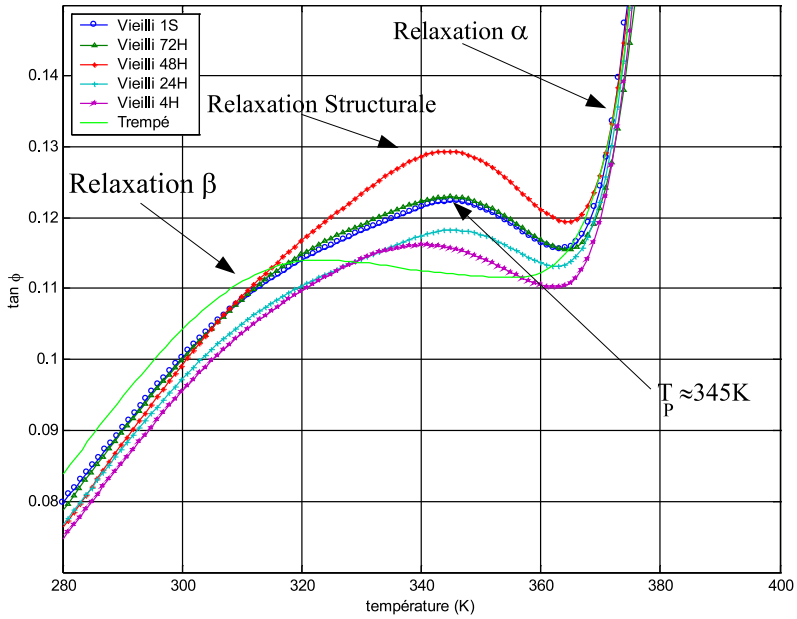


**Fig. II.17**: *Mesure isochrone à 3,33Hz de tanφ d'un PMMA vieilli à la température T=313K*

### II.2.3.4 Vieillissement à 333K

Pour un vieillissement a 333K les résultats se la figure II.18 confirment et amplifient les tendances notées précédemment.

La figure II.19 confirme la séparation du pic de vieillissement relativement aux relaxations $\beta$.

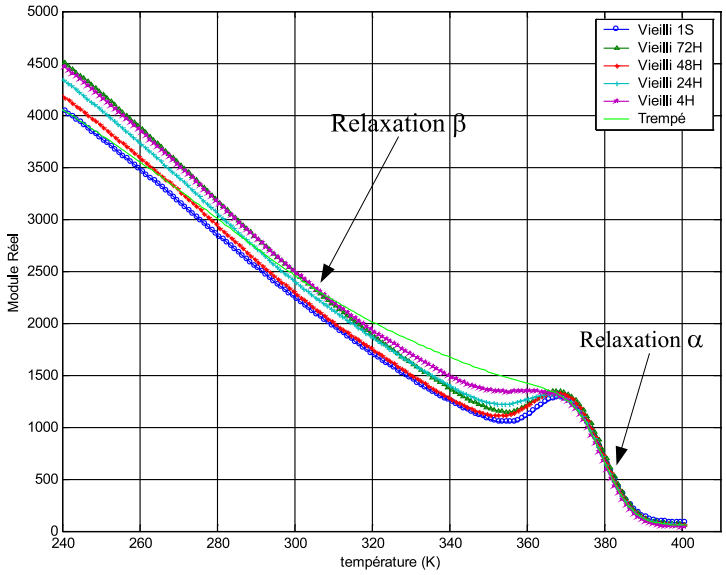


**Fig. II.18**: *Variation du module réel en fonction de la température d'un PMMA vieilli à la temperature T=333K sollicité à une fréquence F=0,33Hz*

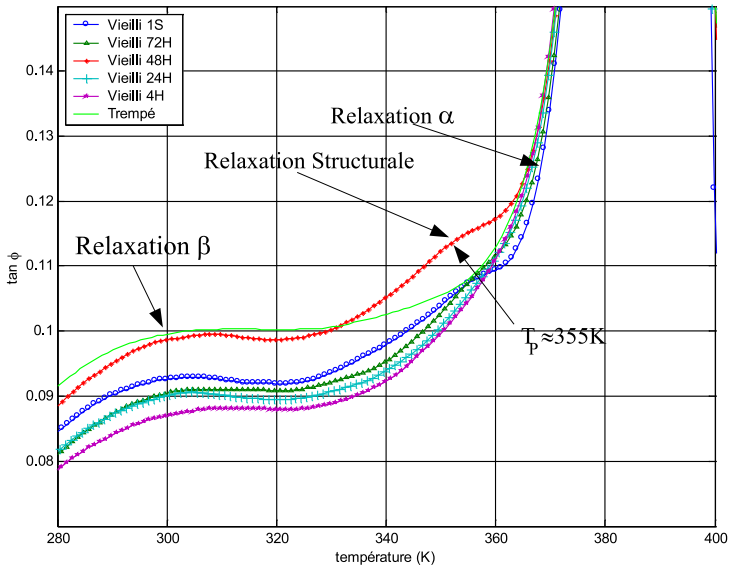


**Fig. II.19**: *Mesure isochrone à 0,33Hz de tan$\varphi$ d'un PMMA vieilli à la température T=333K*

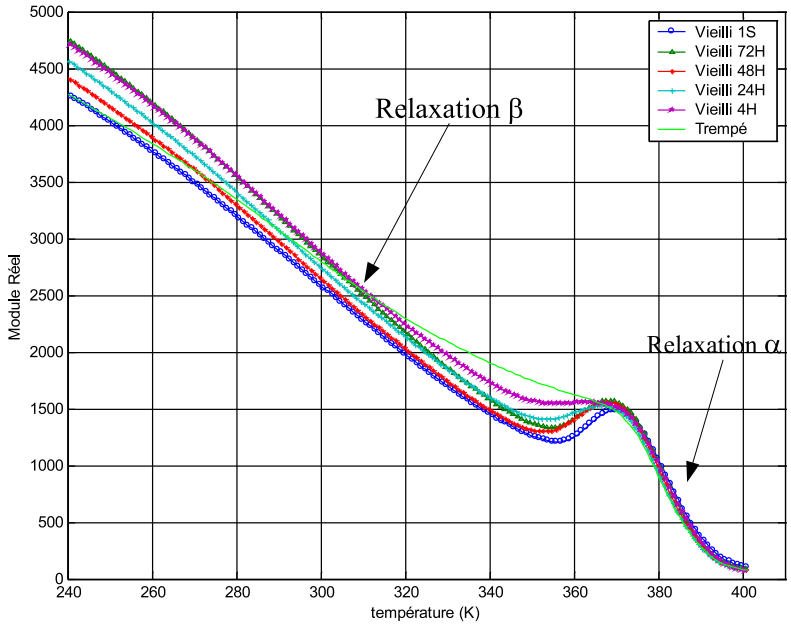


**Fig. II.20**: *Variation du module réel en fonction de la température d'un PMMA vieilli à la temperature T=333K sollicité à une fréquence F=3,33Hz*

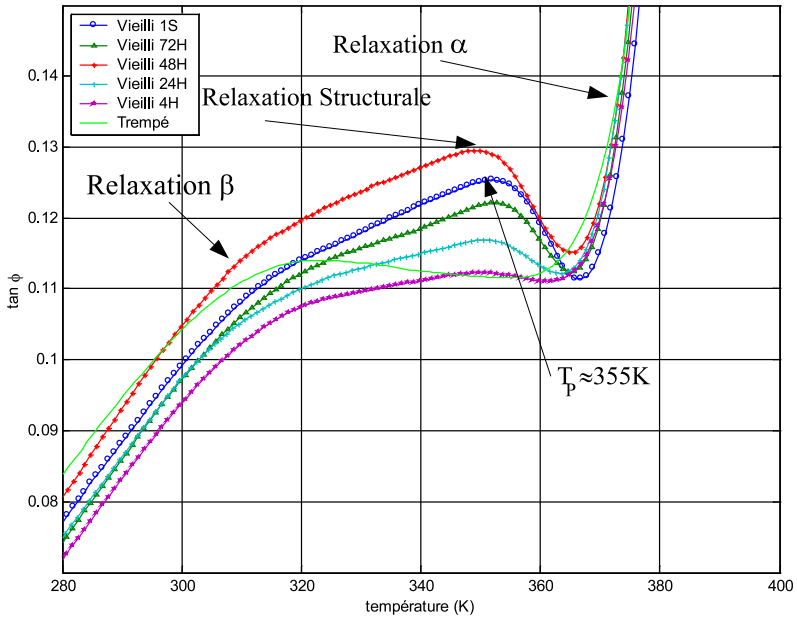


**Fig. II.21**: *Mesure isochrone à 3,33Hz de tanφ d'un PMMA vieilli à la température T=333K*

### II.2.3.5 Vieillissement à 363K

L'ensembles des données recueillies à cette température élevée confirme également la présence de ce pic spécifique au vieillissement.

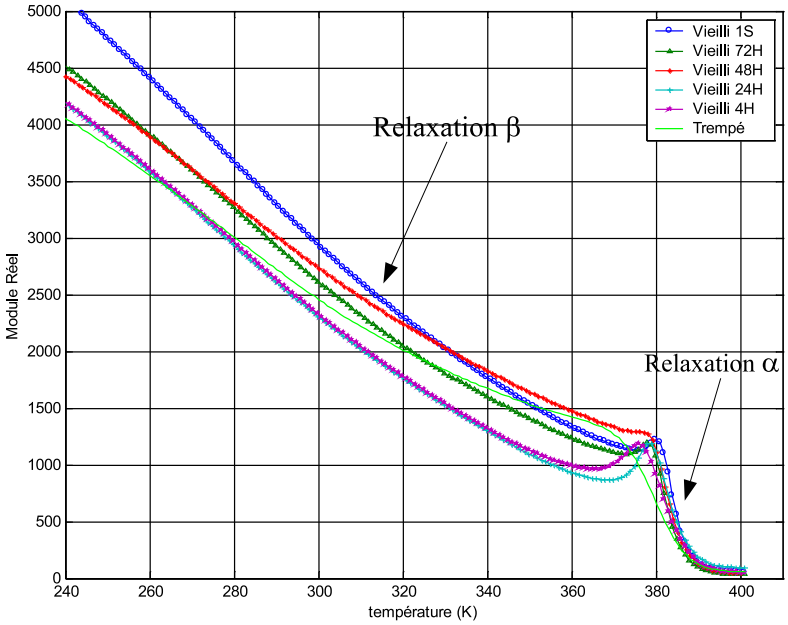


**Fig. II.22**: *Variation du module réel en fonction de la température d'un PMMA vieilli à la temperature T=363K sollicité à une fréquence F=0,33Hz*

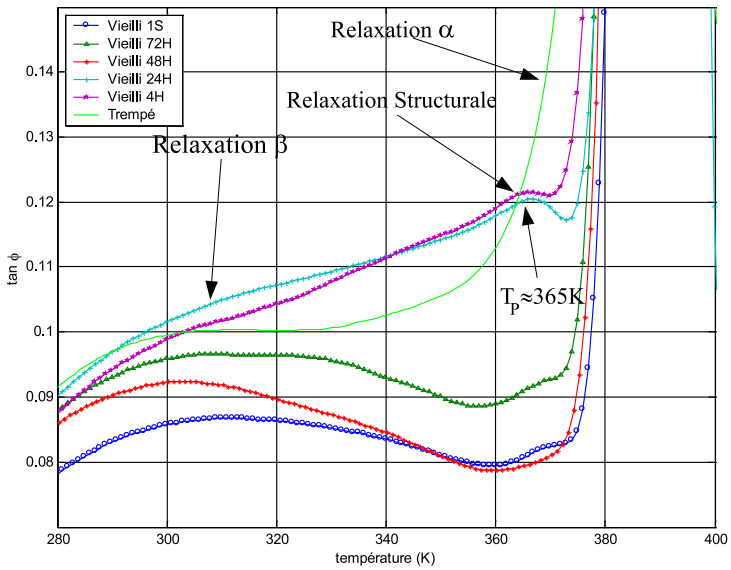


**Fig. II.23**: *Mesure isochrone à 0,33Hz de tanφ d'un PMMA vieilli à la température T=363K*

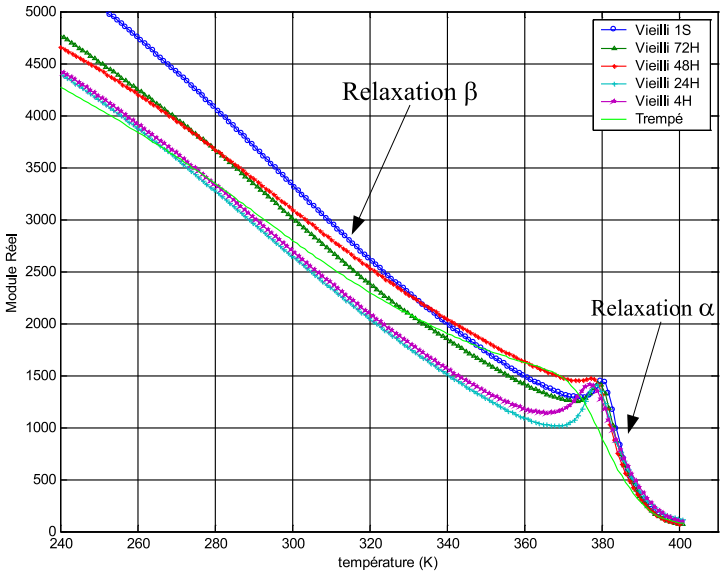


**Fig. II.24**: *Variation du module réel en fonction de la température d'un PMMA vieilli à la temperature T=363K sollicité à une fréquence F=3,33Hz*

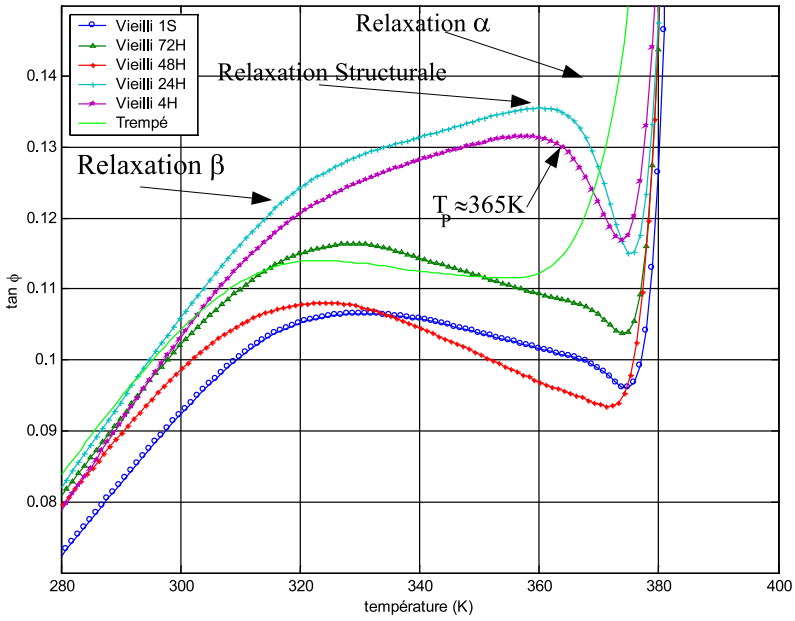


**Fig. II.25**: *Mesure isochrone à 3,33Hz de tanφ d'un PMMA vieilli à la température T=363K*

## II.3 Discussion-Conclusion

Les expériences de DSC et de viscoanalyse présentées dans ce chapitre et complétées par l'annexe montrent l'effet du vieillissement préalable du PMMA à différentes

températures et pour différents temps de recuit, sur les chaleurs spécifiques apparentes et modules de cisaillement à quatre fréquences en régime anisotherme à vitesse de chauffage constant.

Les mesures de DSC indiquent une différence de chaleur spécifique $\Delta C_p = (C_p^g - C_p^l)$ entre l'état liquide surfondu de haute température ($T > T_{g_{thermo}}(5K/min) \simeq 385K$) et l'état vitreux figé, à $T < 330K$, voisin de 0,24J/g/K. La figure II.5 présente un large palier de chaleur spécifique de 325 à 355K ; à peine peut on "détecter" une très légère manifestation exothermique dans ce domaine. Par ailleurs, on n'observe pas le petit pic de haute température, qui, au voisinage de $T > T_{g_{thermo}}$, traduit très fréquemment la manifestation d'un léger recuit anisotherme au moment du "rattrapage" de l'équilibre (léger effet de retard) conformément au schéma de la figure II.26

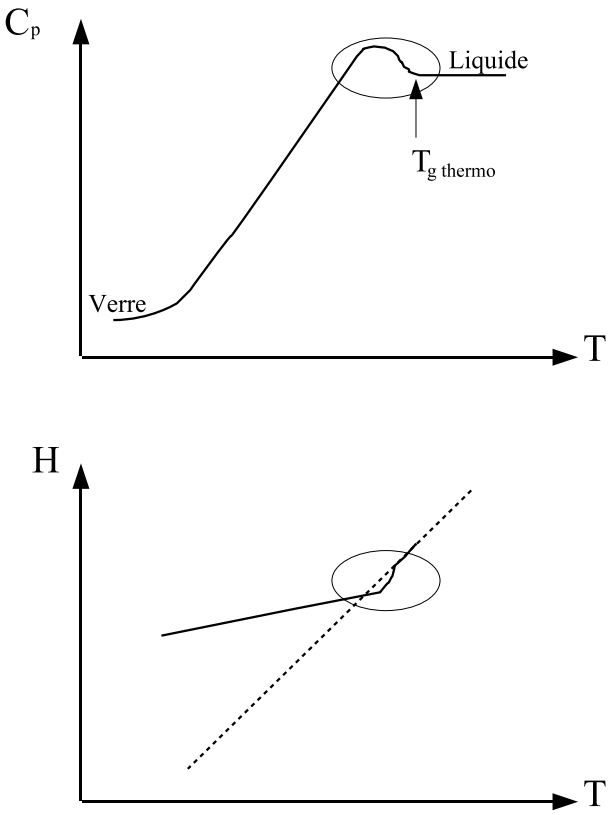


**Fig. II.26**:

Pour ce qui est du module de conservation G' en cisaillement, on note sur la figure II.10 une valeur à l'ambiante (à 300K) voisine de 2400MPA sous 0,33Hz contre environ 2800MPa sous 3,33Hz pour l'échantillon trempé. Un simple modèle de Debye permet de comprendre cette différence. En effet une représentation de Cole-Cole précise alors la situation $G^r(\omega \to 0) < G'(\omega_1 < \omega_2 < G'(\omega_2) < G^u(\omega \to \infty)$.

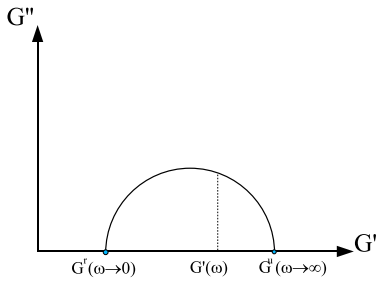


**Fig. II.27**:

Soit $G^r = G'(\omega = 0) < G'(0,33Hz < 3,33Hz) = 2400MPa < G'(3,33Hz) = 2800MPa < G'(\omega \to \infty) = G^u$.

Par ailleurs, le balayage en température permet de détecter les transitions secondaire $\beta$ et principale $\alpha$ en température croissante.

La figure II.28 rassemble les comportements observés sur les échantillons trempés non vieillis.

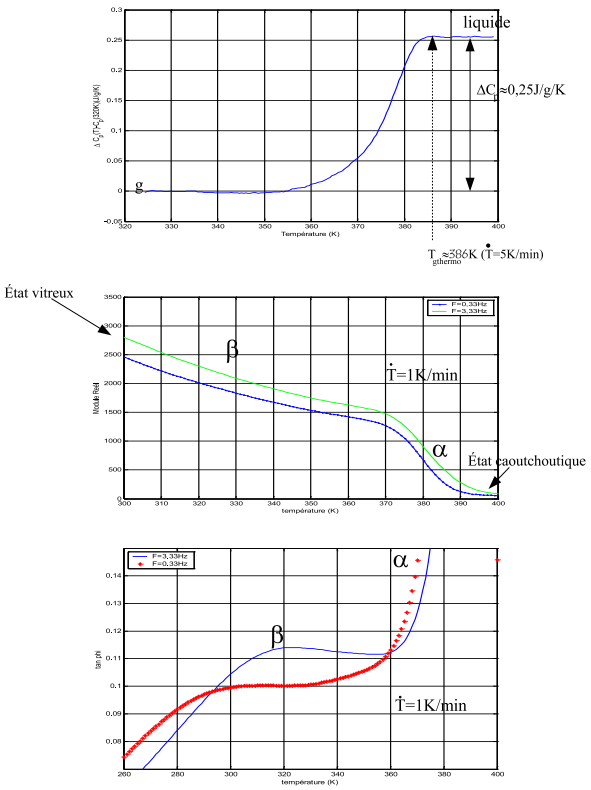


**Fig. II.28**:

Il convient ici de souligner que les mesures de chaleur spécifique livrent des informations globales sur l'agitation thermique et le nombre de degrés de liberté (ddl)

moléculaires ainsi "libérés" par cette agitation conformément aux modèles d'Einstein et de Debye qui introduisent les températures caractéristiques $T_E$ (et $T_{Debye}$) au delà desquelles tous les ddl sont actifs. On retrouve alors pour les solides la valeur $C_p$=3R de Dulong et Petit. Ainsi, les mesures DSC sont-elles sensibles à la libération progressive de ddl figés. En aucun cas, elles ne peuvent sonder tel ou tel type de ddl, contrairement à la spectroscopie dynamique qui explore les résonances mécaniques à l'échelle moléculaire en explorant les conditions $\omega\tau_j(T) = 1$ par un balayage en température et ou en fréquences. Ainsi la spectroscopie mécanique détecte les mouvements locaux $\beta$ comme les réorganisations de ddl actives en captant l'énergie mise en jeu par ces dégels. On comprend pourquoi les informations recueillies par DSC renseignent plutôt sur les dégels des mouvements de relaxation principale $\alpha$.

Pour mener la discussion, nous allons reprendre les équations relatives au modèle multimodal de type Debye généralisé pour lequel nous avons :

$$G'_{DNLR} = G^u + (G^r - G^u)\Sigma_j p_j \frac{1}{1+\omega^2\tau_j^2} \tag{II.23}$$

Soulignons à nouveau que $G^u$ et $G^r$ sont des variables thermodynamiques du même rang que $C_p^u$ et $C_p^r$ : ce sont des dérivées secondes du potentiel thermodynamique. Dans la mesure où les données expérimentales acquises en torsion viscoélastique renseignent sur G' et G" (informations dans l'espace temporel réciproque), nous n'aurons d'informations qu'indirectes sur $G^u$ et $G^r$. Donc les effets du vieillissement détectés sur G' par exemple ne pourront être reliées simplement à $G^u$ et $G^r$. Or les mesures DSC, menées dans l'espace temporel direct quant à elles, donnent accès directement aux dérivées secondes $C_p^u$ et $C_p^r$. Nous pourrons donc prendre appui sur l'influence du vieillissement détectée sur ces grandeurs pour tenter de modéliser celui de $G^u$ et $G^r$. Les relations donnant $G'$ et $G^u$ sont issues de la forme du module dynamique : $G^*(\omega) = G'(\omega) + iG"(\omega)$ qui dans le cas du modèle de Debye provient directement du modèle viscoélastique de Zener : $\tau\dot{\sigma}_{12} + \sigma_{12} = \tau G^u\dot{\gamma}_{12} + G^r\dot{\gamma}_{12}$ qui par transformation de Laplace s'écrit :

$$(\tau s + 1)\overline{\sigma}_{12} = (\tau s G^u + G^r)\overline{\varepsilon}_{12} \tag{II.24}$$

Le passage $s = i\omega$ donne le modèle de Debye. En conséquence, pour accéder à la forme temporelle, il suffit de considérer le modèle analogique de Zener qui se réécrit encore :

$$\dot{\sigma}_{12} = G^u\dot{\gamma}_{12} - \frac{\sigma_{12} - G^r\gamma_{12}}{\tau} \tag{II.25}$$

Par analogie (et sans démonstration ici), on saisit pourquoi l'enthalpie peut s'écrire sur un petit domaine de température sous la forme :

$$\dot{H} = C_p^u\dot{T} - \frac{H - [H^r(T_{ref}) + C_p^r(T - T_{ref})]}{\tau} \tag{II.26}$$

de manière à juste présumer la cohérence de la représentation ; on a encore $\dot{H}^r = C_p^r\dot{T}$ pour $C_p^r$=constante. On souligne bien ainsi le rôle "symétrique" que joueront $(G^u, G^r)$ et $(C_p^u, C_p^r)$.

Le modèle de Debye généralisé trouve bien évidemment son pendant avec le modèle de Zener généralisé :

$$\dot{\sigma}_{12} = G^u\dot{\gamma}_{12} - \sum_j \frac{\sigma_{12}^j - G^{r,j}\gamma_{12}^j}{\tau^j}$$

$$= G^u\dot{\gamma}_{12} - \sum_j \frac{p_j\sigma_{12} - p_j^r\sigma_{12}^r}{\tau^j} \tag{II.27}$$

où les poids $p_j$ et $p_j^r$ traduisent la multiplicité des solides de Zener et l'évolution de leur rôle sur la réponse globale. Transposée à l'analyse enthalpique, cette relation donne :

$$(\dot{H - H^r}) = (C_p^u - C_p^r)\dot{T} - \sum_j \frac{p_jH - P_j^rH^r}{\tau^j} \tag{II.28}$$

Elle pourra nous servir pour discuter les observations expérimentales en DSC puisque la chaleur spécifique apparente à $\dot{T} = constante$ s'écrira :

$$\delta C_p^{app} = (C_p^u - C_p^r) - \sum_j \frac{p_jH - p_j^rH^r}{\dot{T}\tau^j} \tag{II.29}$$

Ainsi nos mesures nous permettent de poser comme hypothèse $C_p^u - C_p^r$=0,24J/mol/K dans tout le domaine exploré. Par souci de cohérence on pourra poser la même hypothèse de constante pour $G^u$ *et* $G^r$. L'ensemble de nos mesures montre que le vieillissement produit l'apparition d'un pic secondaire sur la chaleur spécifique qui croit et se déplace en fonction des conditions de recuit. Les observations bien documentées de Kovacs sur le vieillissement volumique de PVAc pour lequel le coefficient de dilatation apparent s'écrirait en cohérence avec le modèle de Zener généralisé

$$\delta\alpha_v^{app} = (\alpha_v^u - \alpha_v^r) - \sum_j \frac{p_jV - p_j^rV^r}{\dot{T}\tau^j} \tag{II.30}$$

établisse sans conteste que le vieillissement affecte d'une part les temps caractéristiques $\tau^j$ et d'autre part les poids $p_j$ ; en d'autres termes le spectre des temps de relaxation subit des glissements sur l'échelle des temps et des distorsions quant à sa forme.

C'est donc dans ce sens qu'il conviendrait d'analyser les données obtenues en DSC. Pour les mesures mécaniques, la relation :

$$\dot{\sigma}_{12} = G^u\dot{\gamma}_{12} - \sum_j \frac{p_j\sigma_{12} - p_j^r\sigma_{12}^r}{\tau^j} \tag{II.31}$$

s'écrit encore avec $\dot{\sigma}_{12}^r = G^r\dot{\gamma}_{12}$

$$(\dot{\sigma_{12} - \sigma_{12}^r}) = (G^u - G^r)\dot{\gamma}_{12} - \sum_j \frac{p_j\sigma_{12} - p_j^r\sigma_{12}^r}{\tau^j} \tag{II.32}$$

soit

$$\delta G^{app} = (G^u - G^r) - \sum_j \frac{p_j \sigma_{12} - p_j^r \sigma_{12}^r}{\dot{\gamma}_{12} \tau^j} \tag{II.33}$$

On doit donc attendre des évolutions comparables sur les modules mesurés dans l'espace temps direct. Or les mesures de spectroscopie mécanique sondent le matériau dans l'espace des fréquences et la réponse obtenue est de la forme Debye généralisé

$$G'_{DNLR} = G^u + (G^r - G^u) \sum_j p_j \frac{1}{1 + \omega^2 \tau_j^2} \tag{II.34}$$

qui est donc elle même totalement dépendante de la forme du spectre $\{p_j, \tau_j\}$, donc de l'histoire de vieillissement.

Par contre, l'expérience se déroule en sondant, en testant la résonance caractérisée par une série d'extrema tels que $\omega\tau_j = 1$. Puisque la fréquence est de l'ordre de 1Hz, les phénomènes mis en exergue seront donc de l'ordre de la seconde et c'est le balayage en température qui affecte considérablement l'ensemble des $\tau_j$, qui permet de les "sonder successivement" et de discriminer diverses familles de mouvements à l'échelle moléculaire. En tout état de cause, de par la technique utilisée, les réponses spectroscopiques de résonance seront totalement "déconnectées" des échelles de temps des phénomènes de vieillissement.

Puisque (i) les mesures directes de DSC reflètent la distorsion et le glissement du spectre de relaxation en laissant apparaître un pic supplémentaire après vieillissement, et (ii) l'interprétation porte sur l'évolution des populations de modes (les modes les plus rapides conduisent à des situations proches de l'équilibre après recuit ; schématiquement l'excés de volume libre libre qui leur est associé n'existe plus), un chauffage ultérieur entraînera à ce niveau un défaut de volume libre (antivolume libre de Kovacs) responsable du pic de vieillissement observé en DSC (manifestation anisotherme en quelque sorte des "cross-over" de Kovacs). Nous devrons trouver leur signature en spectroscopie mécanique, indépendamment des échelles de temps du "sondage" de résonance inhérent à la méthode expérimentale.

C'est en effet l'essentiel du constat expérimental que nous avons pu faire, dans la mesure ou nous retrouvons, entre les relaxations $\beta$ et $\alpha$, l'émergence d'un pic induit par le vieillissement, tout comme sa présence était relevée dans le domaines sub-sub $T_g$ et sub $T_g$ par DSC.

Dans le chapitre suivant, nous allons tenter de traduire ces idées en terme de modèle. Nous rechercherons un cadre qui permette de mettre en cohérence l'ensemble de ces informations qui toutes s'inscrivent dans le registre de la caractérisation des équations d'état du milieu. Puisque les transitions étudiées sont de nature cinétique, il nous faudra impérativement avoir recours à la thermodynamique des processus irréversibles pour assurer la cohérence entre cinétique (lois d'évolution) et thermodynamique.

Nous ne chercherons pas dans ce travail à reproduire finement nos observations expérimentales par simulations numériques à partir d'un modèle de comportement ainsi élaboré. Dans cette première étude, nous allons plutôt tester avec un modèle grossier la capacité du schéma général proposé, à reproduire les grandes tendances observées expérimentalement.

# Partie 3

# simulation

# III

# Simulation et Interprétation :

## Sommaire


**III.1 Aspect général . . . . . 84**
**III.2 Modélisation thermodynamique des lois de comportement 84**
**III.3 Modélisation du comportement de la chaleur spécifique apparente $C_p^a$ . . . . . 96**
III.3.1 Introduction . . . . . 96
III.3.2 Simulation . . . . . 98
**III.4 Modélisation de la signature de la relaxation structurale sur la réponse viscoélastique en régime dynamique anisotherme. . . . . 112**
III.4.1 Formalisme DNLR et approche du comportement thermomécanique. . . . . 113
III.4.2 Construction de la modélisation . . . . . 113

## III.1 Aspect général

**Introduction** Dans le chapitre I, nous avons passé en revue quelques modèles décrivant les phénomènes de relaxation et/ou de vieillissement. Aucun d'entre eux ne peut cependant couvrir une large plage de température avec une économie de paramètres à identifier et peu sont adaptés pour décrire la mémoire de l'histoire imposée, ce qui limite alors le domaine expérimental exploré. Cependant, chacun d'entre eux fait appel à un nombre plus au moins grand de paramètres.

Toutes ces descriptions peuvent être exprimées explicitement dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles (**TIP**). Ainsi le développement de la **TIP** a conduit à de nombreux travaux de modélisation des phénomènes de relaxation. Les réactions chimiques, la relaxation élastique, la relaxation diélectrique sont abordées dans l'ouvrage de Münster [Münster, 1966] par exemple. L'objectif de notre travail au sein de l'équipe de mécaniciens du LEMTA est l'établissement de lois de comportement thermomécanique pour les solides [Cunat, 1985]. Cunat propose une approche "quasichimique" des lois de comportement pour comprendre et modéliser les phénomènes associés à la transition vitreuse. Il exploite notamment l'idée qu'un changement brutal de température conduit au gel de certains degrés de libertés à l'échelle microstructurale. Par la suite le phénomène de relaxation n'est autre que le dégel progressif de ces degrés de liberté : le système évolue progressivement et spontanément vers sa nouvelle configuration d'équilibre lorsque ses temps caractéristiques le permettent. Il nomme **DNLR** cette approche "quasichimique" de l'évolution des degrés de liberté.

## III.2 Modélisation thermodynamique des lois de comportement

Établir une loi de comportement, c'est finalement décrire une loi d'état du milieu considéré. La thermodynamique dont l'objectif est, entre autre, l'étude des états de la matière et de leurs évolutions est donc un outil privilégié pour formaliser les lois de comportement.

La thermodynamique est une science du macroscopique, elle puise classiquement ses fondements dans l'observation de la Nature. C'est ainsi que l'équivalence entre les diverses formes d'énergie a émergé à la suite d'une prodigieuse collection de faits expérimentaux datant pour l'essentiel du 18ème siècle. Le premier principe qui exprime la conservation de l'énergie en découle. De même la deuxième loi de la thermodynamique qui peut être vue comme un principe d'évolution résulte également d'observations de la Nature. La formulation de Clausius qui exprime que la chaleur ne peut s'écouler spontanément que du corps chaud vers le corps froid pour deux corps en contact l'atteste. C'est sur de telles bases expérimentales que s'est progressivement élaboré tout le corpus de la thermodynamique. Il a fallu attendre que la mécanique statistique prenne corps pour que naisse une interprétation structurée à l'échelle microscopique.

Globalement la thermodynamique est déductible de considérations sur la dynamique à l'intérieur de systèmes à $N$ corps. L'idée couramment admise consiste à traiter le problème (insoluble) à $N$ corps comme $N$ problèmes dynamiques à 1 corps ("facilement" abordable) en introduisant une fonction de distribution $f_i$ des divers états dynamiques $i$, caractéristiques des populations. La part mécanique est "comptabilisée" pour tout point matériel en mettant en avant ses 7 invariants caractéristiques (énergie, vecteur quantités de mouvement, vecteur moments cinétiques). L'énergie chimique elle, tient à la nature des espèces en présence et l'énergie thermique, associée à la chaleur, est le reflet des populations occupant les divers niveaux d'énergie.

Le lien entre ces grandeurs est obtenu en admettant diverses contraintes sur la fonction de distribution $f_i$, telles que par exemple sa condition de normation à 1

$$\sum_i f_i = 1 \quad qui \;\; implique \quad \sum_i \dot{f}_i = 0 \tag{III.1}$$

ou encore la condition de stationarité postulée de $< lnf >= \sum_i f_i lnf_i$ c'est à dire :

$$\dot{< lnf >} = \sum_i (1 + lnf_i)\dot{f}_i = 0 \tag{III.2}$$

etc...

La méthode de multiplicateurs de Lagrange introduit les liaisons imposées par la simultanéité des ces contraintes. C'est ainsi que l'on définit classiquement les ensembles microcanoniques, canoniques, et grand canoniques, en "enrichissant" progressivement les contraintes imposées au système.

Depuis plus d'un siècle donc, les deux approches "expérimentales" et statistiques sont conciliées : les variables de la thermodynamqiue "expérimentale" sont "simplement" des moyennes de grandeurs microscopiques d'un ensemble à $N$ corps en interactions. Leur nombre, comme variables indépendantes, est nécessairement limité, comme nous l'avons déjà indiqué ; on recense en effet 7 variables mécaniques, l'énergie (scalaire) et 6 composantes vectorielles associées finalement aux positions et vitesses pour des unités dynamiques élémentaires sans rotations propres. Leur traduction macroscopique pour le continuum correspondra aux 6 composantes indépendantes du tenseur des déformations par exemple pour ce qui est des positions (à cette échelle "macroscopique" on a réintroduit les rotations pour accéder au concept de déformation). Sur le plan macroscopique la chimie fera intervenir le nombre d'espèces en présence alors que la thermique sera traduite par le scalaire

$$< lnf >= \sum_{i=1}^{w} f_i \ln f_i \tag{III.3}$$

qui est classiquement relié à l'entropie de Shannon et/ou de Gibbs par :

$$S = -k_B \sum_{i=1}^{w} f_i lnf_i \tag{III.4}$$

entropie qui est équivalente à celle de Boltzmann pour les états équiprobables $f_i = 1/w$ soit $S = k_B lnw$ ($k_B$ constante de Boltzmann liée à celle des gaz parfaits par $R = N_A k_B$ où $N_A$ est le nombre d'avogadro). Cette entropie rejoint la définition de Clausius associée à la chaleur échangée entre le système et son environnement.

La prise en compte des diverses conditions de stationarité impliquant $\dot{f}_i$ par la méthode des multiplicateurs de Lagrange permet finalement de construire une relation de la forme :

$$S(U, V\varepsilon, \boldsymbol{N}) = \frac{1}{T}U - \frac{\sigma}{T} : (V\varepsilon) - \frac{\mu}{T}\boldsymbol{N} \tag{III.5}$$

Elle contient toute l'information relative au système à $N$ corps traité comme $N$ systèmes à 1 corps en interactions. Le principe de stationarité sur S est donc un principe d'extrémum appliqué à une fonction riche de toute l'information, fonction dont la différentielle sera nécessairement totale : une telle fonction est dite potentielle ; ses dérivées secondes satisfont donc aux conditions de symétrie de Cauchy (c'est ainsi que peuvent être mises en place les relations de Maxwell de la thermodynamique)

Par construction statistique, les grandeurs
- $U = \Sigma_i f_i U_i$ (énergie interne)
- $S = \Sigma_i f_i S_i$ (entropie)
- $V\varepsilon = \Sigma_i f_i (V\varepsilon)_i$ (déformation du volume)
- $\boldsymbol{N} = \Sigma_i f_i \boldsymbol{N}_i$ (nombre de moles)

sont toutes additives et obéissent donc aux relations d'homogénéité d'Euler ( $\lambda$ facteur d'échelle).

On a donc : $S(\lambda U, \lambda V\varepsilon, \lambda \boldsymbol{N}) = \lambda S(U, V\varepsilon, \boldsymbol{N})$ Soit

$$S(U, V\varepsilon, \boldsymbol{N}) = \frac{\partial S(U, V\varepsilon, \boldsymbol{N})}{\partial U}U + \frac{\partial S(U, V\varepsilon, \boldsymbol{N})}{\partial V\varepsilon}V\varepsilon + \frac{\partial S(U, U\varepsilon, \boldsymbol{N})}{\partial \boldsymbol{N}}\boldsymbol{N} \tag{III.6}$$

On note

1. $\frac{1}{T(U,V\varepsilon,\boldsymbol{N})} = \frac{\partial S}{\partial U}$
2. $\frac{\sigma(U,V\varepsilon,\boldsymbol{N})}{T(U,V\varepsilon,\boldsymbol{N})} = -\frac{\partial S}{\partial U}$
3. $\frac{\mu(U,V\varepsilon,\boldsymbol{N})}{T(U,V\varepsilon,\boldsymbol{N})} = -\frac{\partial S}{\partial \boldsymbol{N}}$

les fonctions d'état intensives fondées sur l'entropie. Une telle thermodynamique est dite de Massieu. On peut construire un formalisme totalement équivalent en donnant cette fois-ci un rôle central à l'énergie interne $U$ et ce, sans perte d'information. On a donc $U(S, V\varepsilon, \boldsymbol{N}) = T(S, V\varepsilon, \boldsymbol{N})S + \sigma(S, V\varepsilon, \boldsymbol{N})V\varepsilon + \mu(S, V\varepsilon, \boldsymbol{N})\boldsymbol{N}$. On retrouve alors le cadre de la thermodynamique de Gibbs.

Vers le moitié du siècle passé, Callen a élaboré une axiomatique très élégante centrée sur le postulat d'homogénéité d'Euler à l'ordre 1 pour l'énergie, à laquelle il attribue le statut de potentiel dès lors qu'elle est décrite (contrôlée) par toutes les

variables extensives $(S, V\varepsilon, N)$ nécessaires à la caractérisation thermodynamique du système : on a $U(\lambda S, \lambda V\varepsilon, \lambda \boldsymbol{N}) = \lambda U(S, V\varepsilon, \boldsymbol{N})$.

Callen convient d'appeler cette relation "relation d'Euler". Ses propriétés permettent en effet d'écrire :

$$U(S, V\varepsilon, \boldsymbol{N}) = \frac{\partial U(S, V\varepsilon, \boldsymbol{N})}{\partial S} S + \frac{\partial U(S, V\varepsilon, \boldsymbol{N})}{\partial V\varepsilon} V\varepsilon + \frac{\partial U(S, V\varepsilon, \boldsymbol{N})}{\partial \boldsymbol{N}} \boldsymbol{N} \qquad \text{(III.7)}$$

les dérivées partielles constituent les équations d'état et on les nomme respectivement température $T(S, V\varepsilon, \boldsymbol{N}) = \frac{\partial U}{\partial S}$, contrainte $\sigma(S, V\varepsilon, \boldsymbol{N}) = \frac{\partial U}{\partial V\varepsilon}$ et potentiel chimique $\mu(S, V\varepsilon, \boldsymbol{N}) = \frac{\partial U}{\partial \boldsymbol{N}}$. Comme conséquence de l'homogénéité d'ordre 1 de la relation d'Euler et de la définition de la fonction potentielle $U$, on tire deux relations qui, ensemble, sont équivalentes à celle d'Euler : ce sont les relations différentielles de Gibbs et de Gibbs-Duhem :

$$dU = TdS + \sigma d(V\varepsilon) + \mu_k d\boldsymbol{N} \qquad \text{(III.8)}$$

$$0 = SdT + (V\varepsilon)d\sigma + \boldsymbol{N} d\mu_k \qquad \text{(III.9)}$$

Finalement que l'on dispose de la forme explicite du potentiel d'Euler $U(S, V\varepsilon, \boldsymbol{N})$ ou des deux relations différentielles de Gibbs et Gibbs-Duhem, on dispose d'une information thermodynamique complète sur le système.

Nombre de modèles de comportement sont construits dans la littérature en prenant appui uniquement sur la relation de Gibbs dont l'intégration fournit la valeur de $U$ ; néanmoins il y a danger à ne pas s'assurer de la nécessaire "condition de fermeture" (de compatibilité, de cohérence) apportée par la condition de Gibbs-Duhem.

Une troisième voie d'étude reste possible. Elle consiste à décrire <u>toutes</u> les équations d'état et leurs évolutions : dans ces conditions, connaître simultanément $T(S, V\varepsilon, \boldsymbol{N})$, $\sigma(S, V\varepsilon, \boldsymbol{N})$, et $\mu(S, V\varepsilon, \boldsymbol{N})$ et leur évolutions demeure équivalent à connaître la relation d'Euler $U(S, V\varepsilon, \boldsymbol{N})$ ou encore les relations de Gibbs et Gibbs-Duhem.

C'est la stratégie poursuivie par Cunat pour élaborer l'approche DNLR.

On a effectivement : $\begin{pmatrix} \dot{T} \\ \dot{\sigma} \\ \dot{\mu}_k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial S} & \frac{\partial T}{\partial V\varepsilon} & \frac{\partial T}{\partial \boldsymbol{N}} \\ \frac{\partial \sigma}{\partial S} & \frac{\partial \sigma}{\partial V\varepsilon} & \frac{\partial \sigma}{\partial \boldsymbol{N}} \\ \frac{\partial \mu}{\partial S} & \frac{\partial \mu}{\partial V\varepsilon} & \frac{\partial \mu}{\partial \boldsymbol{N}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{S} \\ (\dot{V\varepsilon}) \\ \dot{\boldsymbol{N}} \end{pmatrix}$

ou encore : $\begin{pmatrix} \dot{T} \\ \dot{\sigma} \\ \dot{\mu}_k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V\varepsilon} & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial \boldsymbol{N}} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V\varepsilon} & \frac{\partial^2 U}{\partial V\varepsilon^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial V\varepsilon \partial \boldsymbol{N}} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial S \boldsymbol{N}} & \frac{\partial^2 U}{\partial V\varepsilon \boldsymbol{N}} & \frac{\partial^2 U}{\partial^2 \boldsymbol{N}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{S} \\ (\dot{V\varepsilon}) \\ \dot{\boldsymbol{N}} \end{pmatrix}$

On retrouve ainsi la définition de la matrice des rigidités généralisée de Tisza qui lie extensités et intensités via les dérivées secondes de l'énergie. C'est une matrice symétrique. L'hypothèse centrale de l'approche "quasi-chimique" de Cunat consiste à admettre que la relation d'Euler (et toutes ses conséquences) demeure valide même hors équilibre interne. Les développements qui en découlent prennent appui sur un traitement non plus des espèces en présence, mais sur un traitement de degrés de liberté (ddl) de ces espèces en présence ; ainsi la signification de $\boldsymbol{N}$ et des potentiels chimiques associés glisse-t-elle vers celles du nombre de ddl distincts par familles de ddl. le traitement thermodynamique de la chimie de la réaction de De Donder est transposé à celui des échanges de ddl (créations/ disparitions). Dans ces conditions l'évolution des espèces s'écrit :

$$d\boldsymbol{N} = d\boldsymbol{N}^{\ ext} + d\boldsymbol{N}^{\ int}$$

ou $d\boldsymbol{N}^{\ ext}$ spécifie les échanges avec l'extérieur (système ouvert) est $d\boldsymbol{N}^{\ int}$ précise les réaction de création/disparition de ddl à l'intérieur ; Conformément à De Donder on définit formellement une stoechiométrie de réaction caractérisée par $\nu$ et un avancement z :

$$d\boldsymbol{N}^{int} = \nu dz \tag{III.10}$$

On a donc

$$\boldsymbol{N} = \boldsymbol{N}_0 + \Delta\boldsymbol{N}^{\ ext} + \Delta\boldsymbol{N}^{\ int} \tag{III.11}$$

ou encore

$$U(S, V\varepsilon, \boldsymbol{N}) = (S, V\varepsilon, (\boldsymbol{N}_0 + \Delta\boldsymbol{N}^{\ ext}), \Delta\boldsymbol{N}^{\ int}) \tag{III.12}$$

Soit

$$\begin{aligned} U &= TS + \sigma V\varepsilon + \mu\boldsymbol{N} \\ &= TS + \sigma V\varepsilon + \mu(\boldsymbol{N}_0 + \Delta\boldsymbol{N}^{\ ext}) + \mu\Delta\boldsymbol{N}^{\ int} \end{aligned}$$

avec $\Delta\boldsymbol{N}^{\ int} = \nu z$

On a donc $U = TS + \sigma V\varepsilon + \mu(\boldsymbol{N}_0 + \Delta\boldsymbol{N}^{\ ext}) + \mu\nu z$

Avec la définition de l'affinité (force motrice de la réaction) de De Donder.

$$A = -\mu\nu \qquad\qquad (A^j = \Sigma_{k=1}^{N}\mu_k\nu_k^j) \tag{III.13}$$

On arrive finalement à :

$$U = U(S, V\varepsilon, (\boldsymbol{N}_0 + \Delta\boldsymbol{N}^{\ ext}), z) = TS + \sigma V\varepsilon + \mu(\boldsymbol{N}_0 + \Delta\boldsymbol{N}^{\ ext}) - Az \tag{III.14}$$

Ainsi, l'ensemble des variables d'ordre quasi-chimique $z = z_i$ traduit-il l'évolution des réorganisations internes.

La loi de comportement devient :

$$\begin{pmatrix} \dot{T} \\ \dot{\sigma} \\ \dot{\mu}_k \\ -\dot{A} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U_{,SS} & U_{,SV\varepsilon} & U_{,S\boldsymbol{N}^{\,ext}} & U_{,Sz} \\ U_{,SV\varepsilon} & U_{,V\varepsilon V\varepsilon} & U_{,V\varepsilon\boldsymbol{N}^{\,ext}} & U_{,SV\varepsilon z} \\ U_{,S\boldsymbol{N}^{\,ext}} & U_{,\boldsymbol{N}^{\,ext}V\varepsilon} & U_{,\boldsymbol{N}^{\,ext}\boldsymbol{N}^{\,ext}} & U_{,\boldsymbol{N}^{\,ext}z} \\ U_{,Sz} & u_{,zV\varepsilon} & U_{,z\boldsymbol{N}^{\,ext}} & U_{,zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{S} \\ (\dot{V\varepsilon}) \\ \dot{\boldsymbol{N}}^{\,ext} \\ \dot{z} \end{pmatrix}$$

ou $U_{,\bullet+} = \frac{\partial^2 U}{\partial \bullet \partial +}$ ; en l'absence d'échange de matière avec l'extérieur $\dot{N}^{ext} = 0$, cette loi de comportement se simplifie en :

$$\begin{pmatrix} \dot{T} \\ \dot{\sigma} \\ -\dot{A} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{TS} & a_{TV\varepsilon} & b_{Tz} \\ a_{S\sigma} & a_{\sigma V\varepsilon} & b_{\sigma z} \\ b_{AS} & b_{AV\varepsilon} & g_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{S} \\ (\dot{V\varepsilon}) \\ \dot{z} \end{pmatrix}$$

En introduisant les caractéristiques physiques associées aux dérivées secondes de l'énergie, en écrit encore :

$$\begin{pmatrix} \dot{T} \\ \dot{\sigma} \\ -\dot{A} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{C^u_{V\varepsilon z}} T & -\frac{\alpha^u}{C^u_{V\varepsilon z}} T & b_{Tz} \\ -\frac{\alpha^u}{C^u_{V\varepsilon z}} T & E^u + \frac{(\alpha^u E^u)^2}{C^u_{V\varepsilon z}} T & b_{\sigma z} \\ {}^t b_{Tz} & {}^t b_{\sigma z} & g_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{S} \\ (\dot{V\varepsilon}) \\ \dot{z} \end{pmatrix}$$

où $C^u_{V\varepsilon z}$ correspond à la chaleur spécifique à $V\varepsilon$ et $z$ constants, $\alpha^u$ est le coefficient de dilatation et $E^u$ représente la rigidité du milieu. Les sous matrices "$b$" traduisent les couplages entre variables "contrôlables" par l'expérimentateur et variables de microstructure $z$ alors que $g$ exprime les éventuels couplages entre les évolutions microstructurales.

En pratique, on contrôle "plus aisément" la température que l'entropie et en ce qui concerne ce travail, nous décrirons des expériences de calorimétrie à balayage en température et des expériences de viscoélasticité à déformation contrôlée (déplacement sinusoïdal contrôlé pour être exact) et température variable également contrôlée. Dans ces conditions ce sera l'énergie libre de Helmoltz $F(T, V\varepsilon, z)$ qui jouera le rôle de potentiel. Cette fonction est obtenue par simple transformée de Legendre de l'énergie interne $U = TS + \sigma V\varepsilon + \mu \boldsymbol{N}$ de telle manière que l'un permute le rôle des variables $S$ et $T$ :

$$\begin{aligned} F(T, V\varepsilon, \boldsymbol{N}) &= U(T, V\varepsilon, \ \boldsymbol{N}) - T(T, V\varepsilon, \boldsymbol{N})S = \sigma V\varepsilon + \mu \boldsymbol{N} \\ &= \int \sigma : d(V\varepsilon) + \int \mu d\boldsymbol{N} + \int (V\varepsilon) d\sigma + \int \boldsymbol{N} d\mu \end{aligned}$$

Or en vertu de la relation de cohérence de Gibbs-Duhem III.9 on a :

$$\int (V\varepsilon) d\sigma + \int \boldsymbol{N} d\mu = -\int S dT \tag{III.15}$$

soit

$$F = \int \sigma d(V\varepsilon) + \int \mu d\boldsymbol{N} - \int S dT \tag{III.16}$$

ce qui montre que $F = F(T, V\varepsilon, N)$. Ici, ce seront donc les variables $-S, \sigma$ et $\mu$ (ou $-A$ pour ce qui nous concerne) qui dépendront de $(T, V\varepsilon, N)$ et qui constitueront ainsi les nouvelles équations d'état. Un point essentiel du formalisme DNLR consiste à choisir a priori une base modale (diagonale) pour décrire les ddl. En conséquence, la matrice $g_{zz}$ est choisie diagonale. Elle doit, de plus, être définie positive pour assurer la stabilité thermodynamique. Ce choix de base modale par construction est fait dans un souci de simplicité du traitement ultérieur, le prix a payer en est l'absence de représentation précise en terme de mécanismes élémentaires à l'échelle atomique. Toutefois, si d'aventure on connaissait tous les mécanismes mis en oeuvre à l'échelle atomique, il devrait être possible, tout du moins formellement, de remonter à la base diagonale. Le travail déjà ancien de Robertson (1984) sur le PVAc en est exemple. La relation générant les lois de comportement :

$$\begin{pmatrix} \dot{S} \\ \dot{\sigma} \\ -\dot{A} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -C^u_{V\varepsilon z}\frac{1}{T} & -\alpha^u E^u & b_{Sz} \\ -\alpha^u E^u & E^u & b_{\sigma z} \\ b_{Sz} & {}^t b_{\sigma z} & g_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{T} \\ (\dot{V\varepsilon}) \\ \dot{z} \end{pmatrix} \tag{III.17}$$

met en scène les variables de contrôle, au sens du système thermodynamique, qui peuvent être partagées en deux groupes :

- les variables contrôlables expérimentalement (T et $V\varepsilon$)
- les variables de microstructure qu'il est difficile d'imaginer accessibles à l'expérimentateur autrement que par l'observation.

La définition de $z$ à partir du nombre de moles

$$\boldsymbol{N}_k = \boldsymbol{N}^u_k + \Delta \boldsymbol{N}_k^{ext} + \Sigma_j \nu^j_k z^j \tag{III.18}$$

contient implicitement la notion d'écart à un état de référence qu'il convient de préciser. Utilisons pour cela la situation stationnaire de la force motrice de non équilibre (affinité) de De Donder et écrivons :

$$-\dot{A}^{st} = 0 =^t b_{\sigma z}(v\varepsilon)^{\bullet} + g_{zz}\dot{z}^{st} \tag{III.19}$$

on en déduit immédiatement la dépendance de $\dot{z}^{st}$ que nous définirons ici comme l'état relaxé (équilibre si $A^{st} = 0$ et métastable si $A^{st} \neq 0$) :

$$\dot{z}^r = -(g^{-1}_{zz}\ {}^t b_{Sz}\dot{T} + g^{-1}_{zz} b_{\sigma z}(V\varepsilon)^{\bullet}) \tag{III.20}$$

On voit immédiatement que pour toutes situations de ce type, les variables de microstructures ne constituent plus des variables indépendantes, elles ne concernent donc pas la définition des potentiels thermodynamiques correspondants.

Ainsi toute évolution spontanée du milieu sera-t-elle interdite à l'état relaxé. En conséquence les cinétiques de relaxation devront donc dépendre de l'écart à cet état c'est à dire de $(z - z^r)$. On arrive ainsi à : $-\dot{A} = -g_{zz}\dot{z}^r + g_{zz}\dot{z}$ soit $\dot{A} = -g_{zz}(\dot{z} - \dot{z}^r)$ ou encore $A = A_0 - < g_{zz} >_t (z^u - z_0^u) + < g_{zz} >_t (z^r - z_0^r)$. Si $A_0 = 0$ alors $z_0 \equiv z_0^r$, on a alors :

$$A = - < g_{zz} >_t (z - z^r) \tag{III.21}$$

où $< g_{zz} >_t$ est la valeur moyenne de $g_{zz}$ sur l'intégration temporelle. Cependant pour "gérer" et résoudre la loi d'évolution des variables d'état, il convient de connaître $\dot{T}$, $\dot{V}\varepsilon$ mais également $\dot{z}$. Si $\dot{T}$ et $\dot{V}\varepsilon$ peuvent laisser espérer un contrôle expérimental déterminant l'histoire de chargement, il faudra nécessairement avoir recours à une modélisation pour décrire $\dot{z}$.

L'approche DNLR ouvre naturellement la porte à l'exploitation des lois cinétiques établies en physico-chimie. Pour ce faire, on a recours, au formalisme de Eyring généralisé pour décrire les temps caractéristiques $\tau^j$ et rendre compte des cinétiques du premier ordre non linéaire classiquement admises pour les phénomènes de relaxation. Selon la théorie de Eyring, on admet l'existence d'un état d'équilibre instable (le col d'activation) qui doit être franchi par le système lors de toute réaction de ce type. Une telle cinétique pourra alors être approchée par une relation d'ordre 1 :

$$\dot{z}^j = -\frac{z^j - z^{jr}}{\tau^j} \tag{III.22}$$

Le temps caractéristique $\tau^j$ de la transition (réorganisation) j étudiée est donc inversement proportionnel à la probabilité $p^{j+}$ d'atteindre ce col énergétique, comme il est également inversement proportionnel à la fréquence de saut $\nu^j$ associée à ce mécanisme. On écrit donc généralement :

$$\tau^j = \frac{1}{\nu^j p^{j,+}} \tag{III.23}$$

La probabilité est exprimée conformément à la mécanique statistique, toutefois la difficulté réside dans l'appréciation des contraintes "locales", au niveau des atomes impliqués dans la "réaction", imposées au système afin de mettre en oeuvre la méthode des multiplicateurs de lagrange. D'une manière générale, on admettra que c'est une énergie libre de transition $\Delta F^{j+}$ qui gouverne localement les cinétiques d'un système macroscopique défini par la fonction de Helmoltz $F$ :

$$\tau^j = \frac{1}{\nu^j} \exp \frac{\Delta F^{j+}}{RT} \qquad si \;\; \Delta F^{j+} \;\; est \;\; \text{exprimé} \;\; en \;\; J/mole \; at. \tag{III.24}$$

On a alors

$$\Delta F^{+j} = \Delta U^{+j} - T\Delta S^{j+} \tag{III.25}$$

Dans une modélisation visant à reproduire des comportements thermorhéologiquement simples on peut se contenter d'écrire $\Delta U^{+j} = \Delta U^{+} \quad \forall\, j$ en admettant que l'énergie d'activation reste la même pour chaque mode. Leur différenciation en terme de temps caractéristique prend alors essentiellement appui sur l'entropie d'activation qui est étroitement liée à la configuration locale.

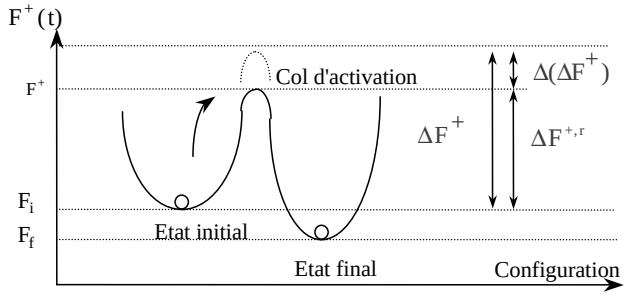


**Fig. III.1**: *Représentation schématique de l'évolution du col d'activation lors d'un changement de configuration*

La figure (III.1) représente le schéma énergétique associé à chaque transition. Pour décrire la fréquence de saut, on peut "caler" la représentation par les mouvements de translation élémentaires associés à l'agitation thermique et poser :

$$\nu^j = \frac{k_B T}{h}\, a_\nu^j \tag{III.26}$$

où h est la constante de Planck et $a_\nu^j$ un facteur de glissement spécifique au mode j. On arrive ainsi à :

$$\begin{aligned}\tau^j &= \tfrac{h}{k_B T}\ \tfrac{1}{a_\nu^j}\ \exp\tfrac{\Delta U^+}{RT}\ \exp\tfrac{-\Delta S^{+j}}{R} \\ &= \tfrac{h}{k_B T}\ \exp\tfrac{-\Delta S_{app}^{+j}}{R} \exp\tfrac{\Delta U^+}{RT}\end{aligned}$$

ou $\Delta S_{app}^{+j} = (\Delta S^{+j} + R \ln a_\nu^j)$ représente l'entropie d'activation apparente qui regroupe tous les éléments apportant une contribution "propre" au mode $j$ dans la définition de son temps caractéristique. Si de plus on dispose d'une information sur le contrôle mécanique de la déformation, on introduit alors un autre paramètre de Lagrange, associé à la notion de contrainte, dans la modélisation de la probabilité de transition qui peut alors s'écrire :

$$p_j^+ \sim \exp - \frac{\Delta U^+ - \sigma \Delta (V\varepsilon)^{+j} - T\Delta S^{+j}}{RT} \tag{III.27}$$

Puisque nous avons vu que la relaxation est fortement liée à l'écart à l'équilibre, nous postulons ainsi que les temps caractéristiques peuvent eux aussi dépendre de cet écart à l'équilibre et écrivons :

$$\tau^j = \frac{h}{kT} \exp - \frac{\Delta S^{+j}_{app}}{R} \exp \frac{\Delta U^+}{RT} \exp \frac{\Delta(\Delta F^{+j})}{RT} \tag{III.28}$$

avec $\Delta(\Delta F^{+j}) = \underline{K}_\beta(\underline{\beta} - \underline{\beta}^r)$ ( $\forall\, j$ par souci de simplicité) ou $\underline{\beta}$ représente le vecteur associé aux lois d'état recherchées et $\underline{K}_\beta$ la variable duale correspondante qui peut être une constante dans les cas les plus simples. On retrouve ici encore l'introduction d'un facteur de glissement que nous pouvons noter

$$a^j = \exp \frac{\Delta(\Delta F^{+j})}{RT} \qquad (\equiv \quad a \quad \forall j \quad \textit{par} \quad \textit{souci} \quad \textit{de} \quad \text{simplicité}) \tag{III.29}$$

Pour terminer la structuration de l'approche DNLR, il convient maintenant de traiter la multiplicité des modes. La mécanique du point nous indique qu'à $N$ particules sont associées 6 $N$ ddl, toutefois le regroupement possible par famille laisse envisager un nombre de modes d'évolution de configurations accessibles inférieur, mais néanmoins extraordinairement élevé. L'idée, pour caractériser cette distribution des modes dissipatifs, consiste à les considérer comme associés à des états de fluctuation vis à vis de l'état relaxé. Prigogine a montré par une analyse stochastique que chaque mode de relaxation produira (en moyenne) la même quantité d'entropie $\Delta_i S^j = k_B$ si l'affinité s'écrit $A = - < g >_t (z - z^r)$ et en admettant la relation de Onsager qui lie affinité et vitesse d'avancement $\dot{z} = \ L\ A$ par la matrice $L$, on a alors :

$$\dot{z} = -L < g >_t (z - z^r) \tag{III.30}$$

où l'on reconnait la définition thermodynamique de la matrice des temps caractéristiques

$$\tau = (L < g >_t)^{-1} \tag{III.31}$$

soit pour notre base modale

$$\tau^j = (L^j < g^j >_t)^{-1} \tag{III.32}$$

Cunat propose d'utiliser la base qui diagonalise $\tau$ avec la contrainte $L^j = L \quad \forall\, j$ afin de conserver les spécificités thermodynamiques apportées par $g_j$.

La production d'entropie pour chaque mode $j$

$$\dot{S}^j_i = A^j \dot{z}^j = - < g^j >_t (z^j - z^{jr}) \dot{z}^j \tag{III.33}$$

s'intègre et conduit à :

$$(\Delta_i S)^j = < g^j >_t \frac{1}{2}(z^j - z^{jr})^2 \qquad (\equiv \quad k_B \quad \text{d'après} \quad \textit{Prigogine}) \tag{III.34}$$

Cunat suggère que l'on écrive

$$(z^j - z^{jr})^2 = 2k_B \frac{L}{L < g^j >_t} \equiv 2k_B L \tau^j \tag{III.35}$$

Il définit alors le poids ("normé" à 1) de chaque mode par la relation

$$p_0^j = \frac{(z^j - z^{jr})}{\sum_k (z^k - z^{kr})} = \sqrt{\frac{2k_B L}{2k_B L} \frac{\tau^j}{\sum_k \tau^k}} = B\sqrt{\tau^j} \tag{III.36}$$

$$p_0^j = B\sqrt{\tau^j} \qquad avec \quad B = \frac{1}{\sum_j \sqrt{\tau^j}} \tag{III.37}$$

On vérifie bien que :

$$\sum_{k=1}^{p} p_0^j = 1 \tag{III.38}$$

Ainsi, le spectre modal se trouve-t-il entièrement caractérisé par cette relation III.37. En pratique, il conviendra de choisir, par ajustement sur des données expérimentales, un temps caractéristique (le plus élevé par exemple) et de fixer l'étendue du spectre pour obtenir aisément sa représentation discrétisée avec seulement deux paramètres adjustables ; le pas de discrétisation n'est pas un paramètre, il sera fixé de manière à ne pas affecter la précision des calculs et à optimiser le temps de ces calculs.

La figure suivante (III.2) illustre ce résultat pour une étendue de 6 décades et une discrétisation du quasi-continuum sur 50 modes.

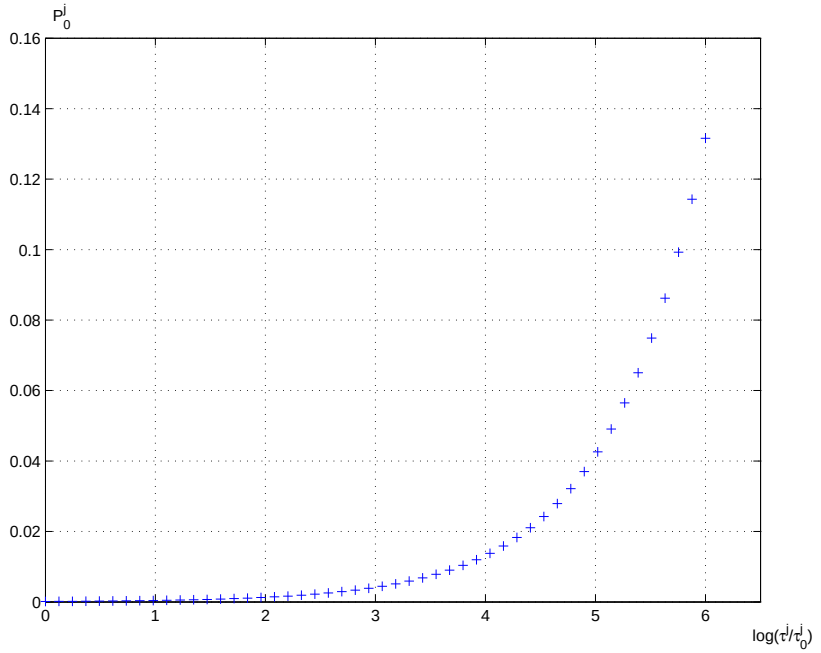


**Fig. III.2**: *Spectre de relaxation définie à partir par 50 modes dissipatifs sur une échelle de temps choisie de 6 decades*

Pour finir, la loi de comportement :

$$\begin{pmatrix} -\dot{S} \\ \dot{\sigma} \\ -\dot{A} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{T}C^u & -\alpha^u E^u & b_{Sz} \\ -\alpha^u E^u & E^u & b_{\sigma z} \\ {}^t b_{Sz} & {}^t b_{\sigma z} & g_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{T} \\ (\dot{V\varepsilon}) \\ \dot{z} \end{pmatrix}$$

s'écrit encore :

$$\begin{pmatrix} -\dot{S} \\ \dot{\sigma} \\ -\dot{A} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{T}C^u & -\alpha^u E^u & -b_{Sz}(z-z^r) \\ -\alpha^u E^u & E^u & -b_{\sigma z}(z-z^r) \\ {}^t b_{Sz} & {}^t b_{\sigma z} & -g_{zz}(z-z^r) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{T} \\ (\dot{V\varepsilon}) \\ \frac{1}{\tau} \end{pmatrix}$$

Cette écriture souligne que $b_{Sz}(z-z^r)$ est homogène à une entropie, en fait à une différence d'entropie entre l'état actuel et l'état relaxé. Il en serait de même pour $b_{\sigma z}(z-z^r)$ qui s'identifie à une différence de contrainte alors que $g_{zz}(z-z^r)$ n'est autre que l'affinité (au signe près).

On peut ainsi réécrire cette loi de comportement sous la forme alternative pour toute grandeur d'état non nécessairement nulle à l'équilibre $\beta = \{S, \sigma\}$ associée à la variable de contrôle duale $\gamma = \{T, V\varepsilon\}$

$$\dot{\beta} = a^u \dot{\gamma} - \dot{\tau}^{-1}(\beta - \beta^r) \tag{III.39}$$

soit

$$\dot{S} = C^u \frac{1}{T}\dot{T} + \alpha^u E^u (\dot{V\varepsilon}) - \textstyle\sum_j \frac{S^j - S^{jr}}{\tau^j}$$
$$\dot{\sigma} = -\alpha^u E^u \dot{T} + E^u (\dot{V\varepsilon}) - \textstyle\sum_j \frac{\sigma^j - \sigma^{jr}}{\tau^j}$$

On peut également à ce stade remarquer que notre définition de l'état relaxé conduit à :

$$a^r = a^u - b\ g^{-1}\ {}^t b \tag{III.40}$$

En effet les relations :

$$\left\lfloor \begin{array}{l} \dot{\beta} = a^u \dot{\gamma} + b\dot{z} \\ -\dot{A} = {}^t\, b\dot{\gamma} + g\dot{z} \end{array} \right. \tag{III.41}$$

conduisent à $\dot{\beta} = (a^u - b\ g^{-1}\ {}^t b)\dot{\gamma} - b\ g^{-1}\ \dot{A}$

Or pour l'état relaxé $\dot{A}^r \equiv 0$, on a donc :

$$\dot{\beta}^r = (a^u - b\ g^{-1}\ {}^t b)\dot{\gamma} = a^r \dot{\gamma} \tag{III.42}$$

En fait, en pratique, nous utilisons souvent dans notre groupe de recherche un traitement modal complet pour résoudre mode par mode le jeu d'équations différentielles relatif au comportement. Ainsi, la relation III.39 qui s'écrit :

$$\dot{\beta} = a^u \dot{\gamma} - \sum_j \frac{\beta^j - \beta^{jr}}{\tau^j} \tag{III.43}$$

devient :

$$\dot{\beta} = \sum_j \dot{\beta}^j = \sum_j (a^u \dot{\gamma})^j - \sum_j \frac{\beta^j - \beta^{jr}}{\tau^j} \tag{III.44}$$

Nous introduisons pour ce faire un vecteur de localisation analogue aux poids des modes en écrivant :

$$\dot{\beta} = \textstyle\sum_j p_u^j a^u \dot{\gamma} - \frac{\beta^j - p_j^r \beta^r}{\tau^j}$$

*Soit*

$$\dot{\beta}^j = p_u^j a^u \dot{\gamma} - \frac{\beta^j - p_j^r a_s^r \gamma^r}{\tau^j}$$

où $p_u^j$ et $p_r^j$ sont les facteurs de localisation propres aux configurations instantanées et relaxées, où $a_s^r$ est le module sécant relatif à l'état relaxé.

En pratique, nombre de simulations ont été conduites avec succès en utilisant l'approximation

$$p_u^j = p_r^j = p_0^j = B\sqrt{\tau^{jr}} \tag{III.45}$$

ou $\tau^{jr}$ est le temps caractéristique à l'état relaxé.

## III.3 Modélisation du comportement de la chaleur spécifique apparente $C_p^a$

### III.3.1 Introduction

Cette section donne une préfiguration des modélisations que nous utiliserons ultérieurement pour décrire le comportement du PMMA plus au moins vieilli.

Nous allons évoquer ici les expériences calorimétriques réalisées après trempe sur le PMMA. Comme nous l'avons précisé dans le chapitre précèdent, ces mesures ont été obtenues avec un DSC7 PERKIN ELMER dans le Laboratoire de Physique de Matériaux (LPM) à l'École de Mines de Nancy.

#### III.3.1.1 Approche générale

La figure III.3 schématise le comportement de l'enthalpie en fonction de la température. Les courbes (a) et (b) montrent le chemin suivi par l'enthalpie au cours d'une

trempe à une vitesse q et immédiatement suivie d'un chauffage à une vitesse $q_c$ ( par exemple $q \approx 100K/min > q_c = 5K/min$).

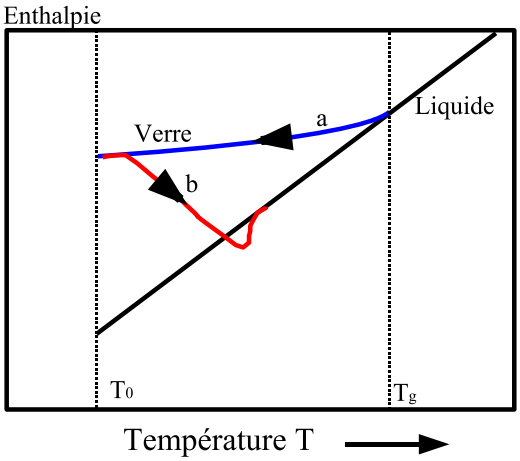


**FIG. III.3**: *Représentation schématique du diagramme enthalpique : (a) trempe à partir de l'état liquide à q, (b) chauffage à $q_c$*

La figure III.4 schématise l'évolution de l'enthalpie en fonction de la température au cours d'un traitement thermique complexe constitué d'une trempe à q(1) (courbe a) depuis l'état liquide suivie d'un vieillissement isotherme ($T_v$) (courbe b) durant un temps ($t_v$). On impose ensuite un refroidissement à une vitesse de q(1) jusqu'à $T_0$ et enfin un chauffage à q(2)(courbe c).

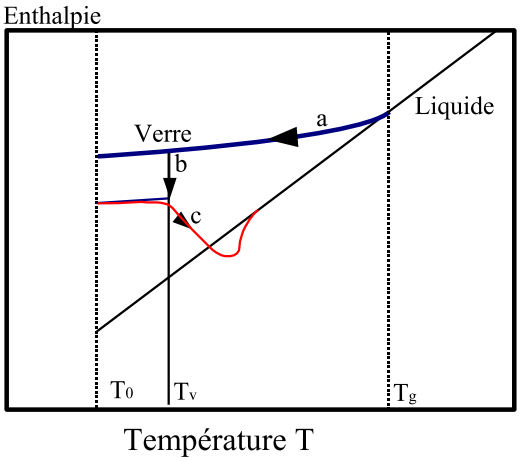


**FIG. III.4**: *Représentation schématique du diagramme enthalpique : (a) trempe à partir de l'état liquide à q, (b) vieillissement à la température $T_v$ durant un temps $t_v$, (c) chauffage à $q_c$ après un refroidissement jusqu'à $T_0$*

### III.3.2 Simulation

L'objectif ici sera de montrer comment les simulations devront être conduites pour aborder ces histoires thermiques avec l'approche DNLR.

L'équation

$$\dot{S} = C^u \frac{1}{T}\dot{T} + \alpha^u E^u(\dot{V\varepsilon}) - \sum_j \frac{S^j - S^{jr}}{\tau^j}$$

fournit la relation d'état recherchée pour approcher la chaleur spécifique apparente, c'est à dire le signal calorimétrique prenant en compte d'éventuelles chaleurs de réaction, donc finalement pour approcher l'enthalpie en régimes isothermes et anisothermes à déformation imposée nulle. En effet multiplions cette relation par $T$ et divisons par $\dot{T}$ on obtient la chaleur spécifique apparente et plaçons-nous pour simplifier à $(\dot{V\varepsilon}) = 0$ :

$$C^a_{V\varepsilon z} = \frac{T\dot{S}}{\dot{T}} = C^u_{V\varepsilon z} - \sum_j \frac{T(S^j - S^{jr})}{\dot{T}\tau^j}$$

Si l'on souhaite traduire la variation d'énergie lors d'une histoire thermique à $V\varepsilon = C^{ste}$

$$\dot{U} = C^a_{V\varepsilon z}\dot{T} = C^u_{V\varepsilon z}\dot{T} - A\dot{z} = C^u_{V\varepsilon z}\dot{T} - T\dot{S}_i \tag{III.46}$$

il suffit d'écrire

$$\dot{U} = C^u_{V\varepsilon z}\dot{T} - \sum_i \frac{T(S^j - S^{jr})}{\tau^j} = C^u_{V\varepsilon z}\dot{T} - \sum_i \frac{U^j - U^{jr}}{\tau^j} \tag{III.47}$$

Pour accéder à l'enthalpie comme en calorimétrie, une simple transformée de Legendre supplémentaire sur la part mécanique de l'énergie conduit à l'enthalpie libre de Gibbs

$$G = U - TS - \sigma V\varepsilon = F - \sigma V\varepsilon = G(T, \sigma, \mathbf{N}) \tag{III.48}$$

dont la dérivée seconde par rapport à la température définit la chaleur spécifique à contrainte constante. Dans le calorimètre, auccune contrainte mécanique autre que la pression atmosphérique n'est imposée $\sigma = -P$, on travaille donc avec la chaleur spécifique à pression constante $C_p$. De part la définition de l'enthalpie, on aura donc :

$$\dot{H} = C^u_{pz}\dot{T} - \sum_j \frac{H^j - H^{jr}}{\tau^j} \tag{III.49}$$

avec

$$\tau^j = \frac{h}{k_B T} \exp\frac{\Delta G^{+j}}{RT} \exp\frac{\Delta(\Delta G^+)}{RT} \tag{III.50}$$

Ici compte tenu des contraintes thermodynamiques imposées au système, on peut considérer que :

$$\Delta(\Delta G^+) \simeq K_s T(S - S^r) \tag{III.51}$$

Cette non linéarité produit un facteur de glissement du spectre de relaxation initial le long de l'échelle de temps au fur et à mesure que le vieillissement se poursuit.

La modélisation du suivi de chaleur spécifique nécessite donc de préciser les chaleurs spécifiques de $C_p^u$ et $C_p^r$ ou encore plus simplement $\Delta C_p = C_p^u - C_p^r$ si l'on choisit de tracer les graphes de $C_p^{apparent}$ en référence à l'état relaxé ($C_p^r$).

De même il est nécessaire de préciser la position du spectre de relaxation à toute température pour l'état liquide (y compris en surfusion). Pour cela nous retiendrons l'hypothèse :

$$\Delta G^{+,j} = \Delta H^+ - T\Delta S^{+,j} \tag{III.52}$$

Ainsi si l'on fixe la largeur du spectre par exemple à 6 décades, les choix de $\Delta S^+_{max}$ et $\Delta H^+$ complètent la caractérisation du spectre pour le liquide. Nous conviendrons par souci de minimisation du nombre de coefficients du modèle de retenir l'approximation $\Delta H^+ =$ constante, bien que notre discours précédent dans le Chapitre I ait montré la faiblesse de cette hypothèse. Il serait en effet plus efficace de retenir par exemple une loi VFT pour décrire l'état liquide qu'il soit surfondu ou non.

De même le paramètre de non linéarité $K_s$ est pris comme une constante par souci de simplicité.

La courbe de $C_p$ simulée est gouvernée par deux facteurs essentiels : le premier est le facteur de non linéarité entropique $K_s$ qui impose la forme de la courbe, le second est la constante de temps qui détermine la position du spectre sur l'échelle des temps. La constante de temps du mode le plus lent $\tau^{max,r}(T_a)$ et $K_s$ seront déterminés par identification à partir des données expérimentales. Il est évident qu'avec ces approximations grossières, nous n'attendrons qu'un accord qualitatif entre modèle et expériences. En effet, la simulation fine du comportement du PVAc par exemple a demandé un modèle plus élaboré à 8 paramètres ajustables pour reproduire de manière satisfaisante l'ensemble des expériences de Kovacs [Aharoune, 2001].

La figure (III.5) reproduit la chaleur spécifique apparente fournie par le modèle pour une trempe et pour un chauffage. Les paramètres utilisés pour la simulation sont rassemblés dans le tableau III.3.2 :

TAB. III.1: *paramètres utilisées pour construire les courbes des figures (III.5, III.6) à partir d'une première estimation des paramètres matériau relatif au PMMA.*

| Données Matériaux | | | | conditions expérimentale | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta C_p(J/Mol/K)$ | $\Delta H^+(J/Mol)$ | $\Delta S^+_{max}(J/Mol.K)$ | $K_s$ | $\dot{T} = q$ | $q_c$ | $T_d$ |
| 25 | 215000 | 280 | -5 | -0.3K/s | 0.08K/s | 298K |

$T_d$ : température de début de l'expérience ; $q$ : vitesse de trempe ; $q_c$ : vitesse de chauffage.

Les coefficients du matériau ont été approchés à partir de nos mesures DSC pour le PMMA. Nous proposons ici des simulations de trempe et de recuit anisotherme à la même vitesse $\dot{T} = \pm 5K/min \; et \; \pm 10K/min$ contrairement aux expériences réellement menées dans la DSC. Il ne faut voir ici que des simulations qualitatives à titre indicatif.

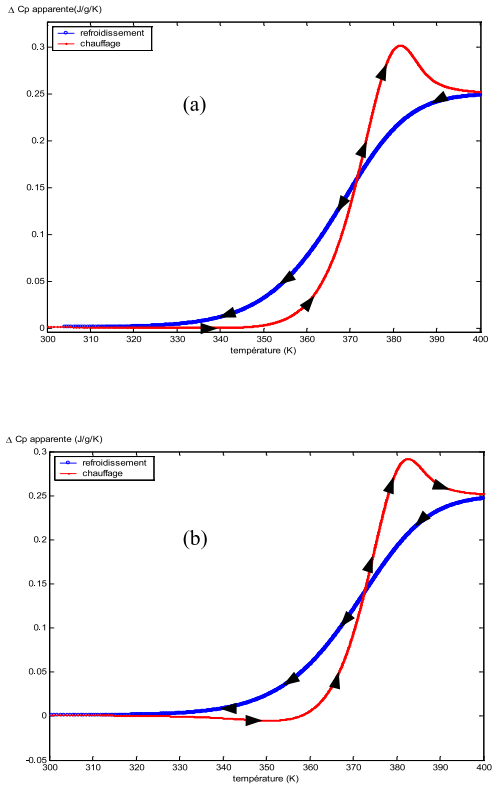


**FIG. III.5**: *Chaleur spécifique apparente ( vitesse de refroidissement et de chauffage : (a)= 5K/min, (b)=10K/min.*

La figure (III.6) montre le diagramme enthalpique correspondant :

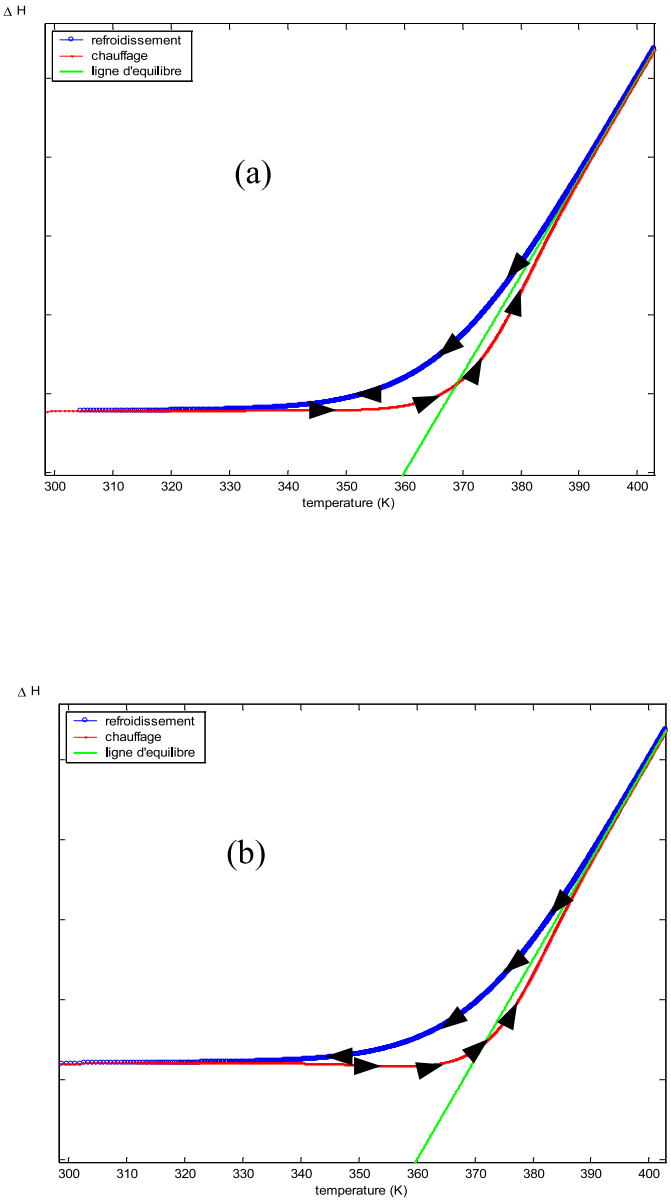


**Fig. III.6**: *diagramme enthalpique*

Sur les figures (III.7, III.8, III.9, III.11) sont rapportées les simulations de $\Delta C_p^a$ comparées avec les expériences lors d'un chauffage précédé de recuits isothermes de durées $t_a$ = (4, 24, 48 heures et 1 semaine) à $T_a = 313K$

Le tableau III.3.2 précise les paramètres du modèle utilisés pour ces simulations avec les histoires thermiques réalisées dans le DSC. Ils sont identifiés à partir des données DSC obtenues sur les divers échantillons recuits à 313K.

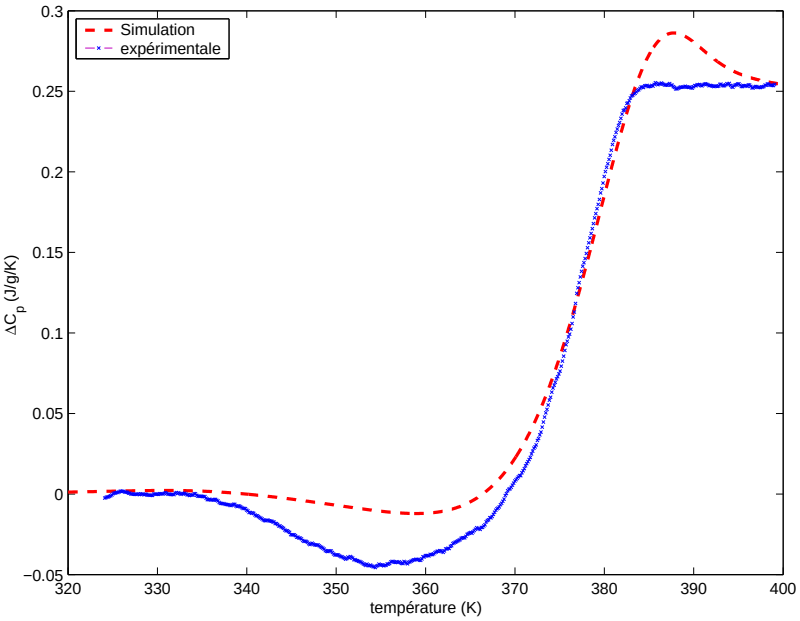


**Fig. III.7**: $\Delta C_p$ *d'un PMMA vieilli 4heures à T=313K : comparaison entre courbe théorique et expérimentale. vitesse de chauffage = 5K/min*

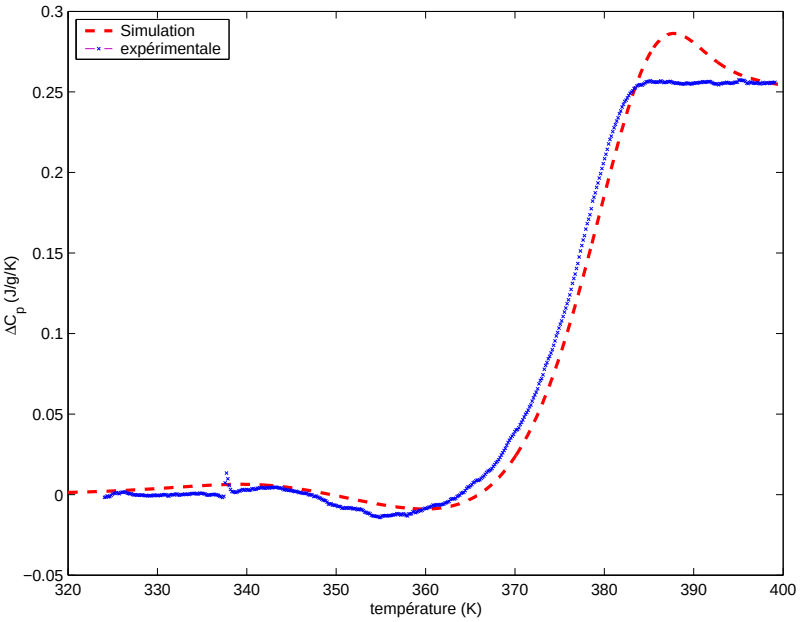


**Fig. III.8**: $\Delta C_p$ *PMMA vieilli 24 heures à T=313K : comparaison entre courbe théorique et expérimentale. vitesse de chauffage = 5K/min*

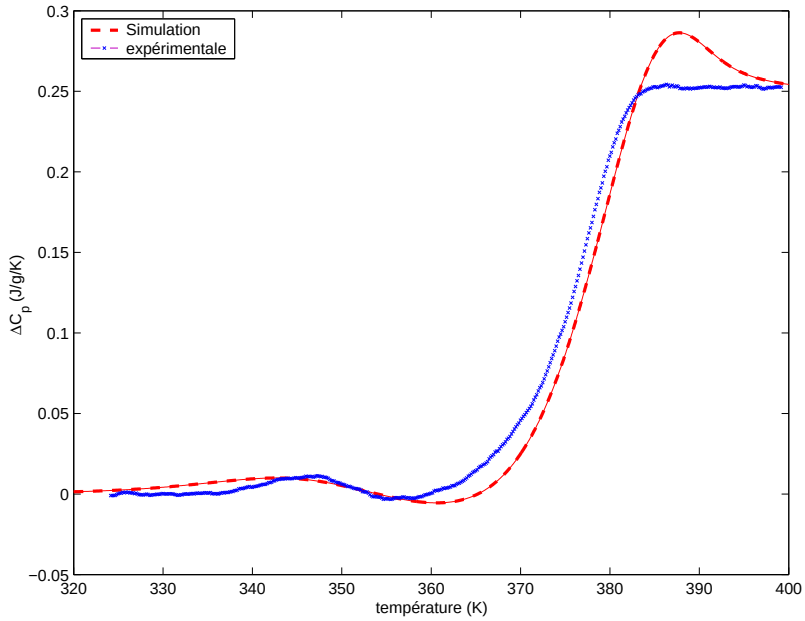


**FIG. III.9**: $\Delta C_p$ *PMMA vieilli 48 heures à T=313K : comparaison entre courbe théorique et expérimentale. vitesse de chauffage = 5K/min*

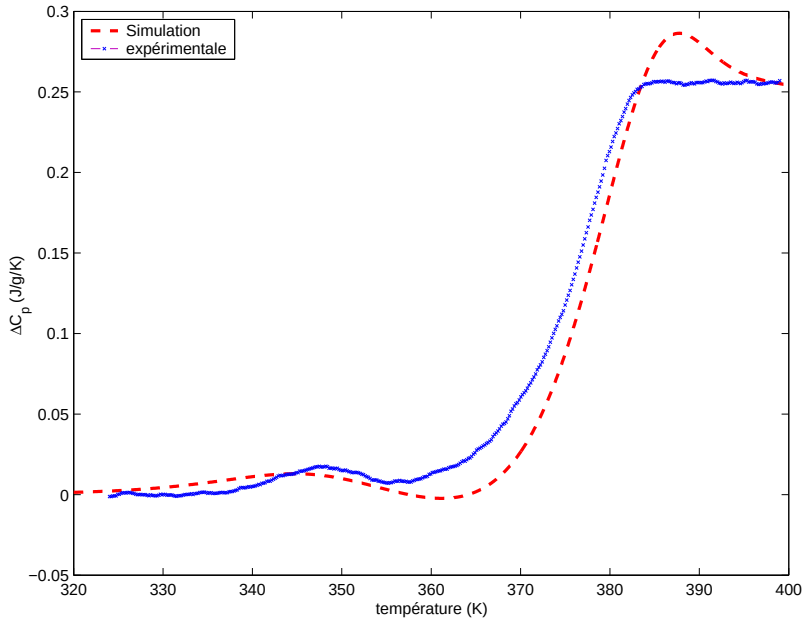


**FIG. III.10**: $\Delta C_p$ *PMMA vieilli 72 heures à T=313K : comparaison entre courbe théorique et expérimentale. vitesse de chauffage = 5K/min*

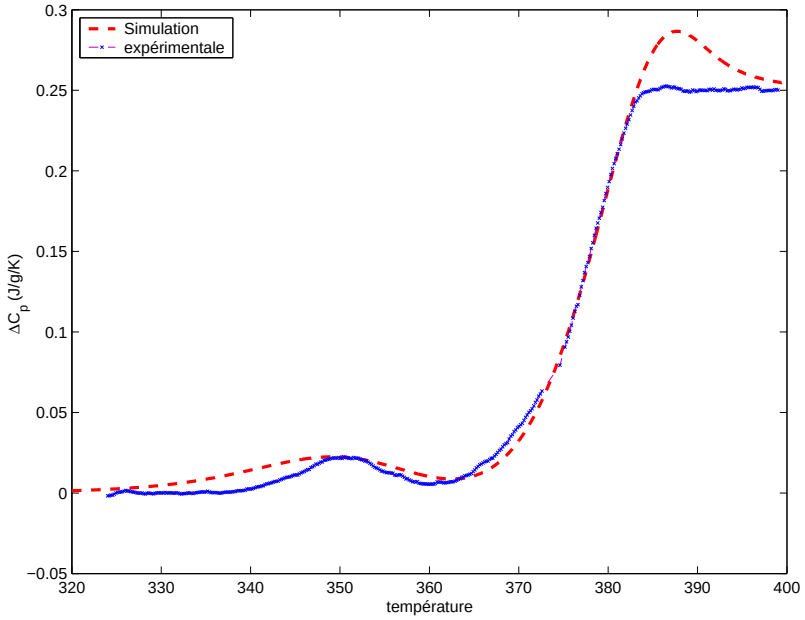


**Fig. III.11**: $\Delta C_p$ *PMMA vieilli 1 semaine à T=313K : comparaison entre courbe théorique et expérimentale. vitesse de chauffage = 5K/min*

Les simulations reproduisent globalement les observations expérimentales. Toutefois il faut noter la présence systématique d'un léger pic endothermique à la fin de la transition que l'on n'observe pas sur nos expériences. Il est induit par un retard (généré par le modèle) trop prononcé au retour à l'équilibre à haute température. Par ailleurs, l'effet exothermique provoqué par le vieillissement est mal reproduit pour un recuit de 4 heures à 313K. Par contre, pour des durées de recuit plus importantes, les simulations sont satisfaisantes : On note l'apparition progressive d'un effet endothermique à basse température (phénomène sub-sub$T_g$) qui est la signature du recuit préalable. Le maximum de ce "pré-pic" se déplace vers les hautes températures lorsque la durée du recuit augmente.

Dans tous les cas, on peut observer que les figures (III.12, III.13, III.14, III.15, III.16) donnent les diagrammes enthalpiques attendus correspondant à la simulation.

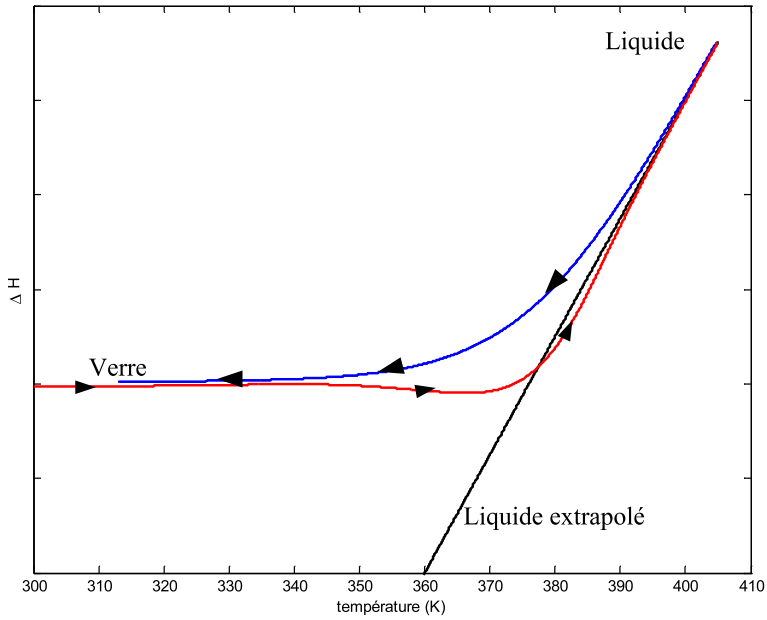


**Fig. III.12**: *Diagramme enthalpique d'un PMMA vieilli 4 heures à T=313K*

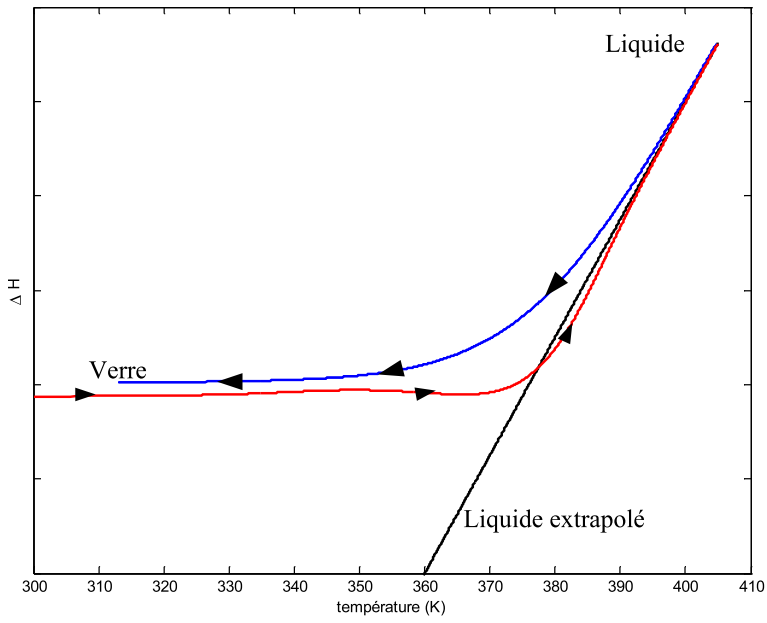


**Fig. III.13**: *Diagramme enthalpique d'un PMMA vieilli 24 heures à T=313K*

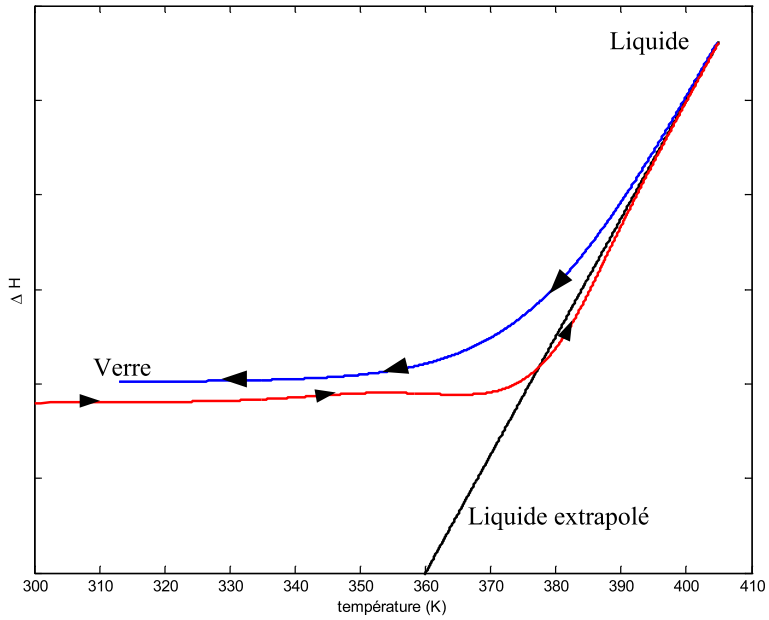


**Fig. III.14**: *Diagramme enthalpique d'un PMMA vieilli 48 heures à T=313K*

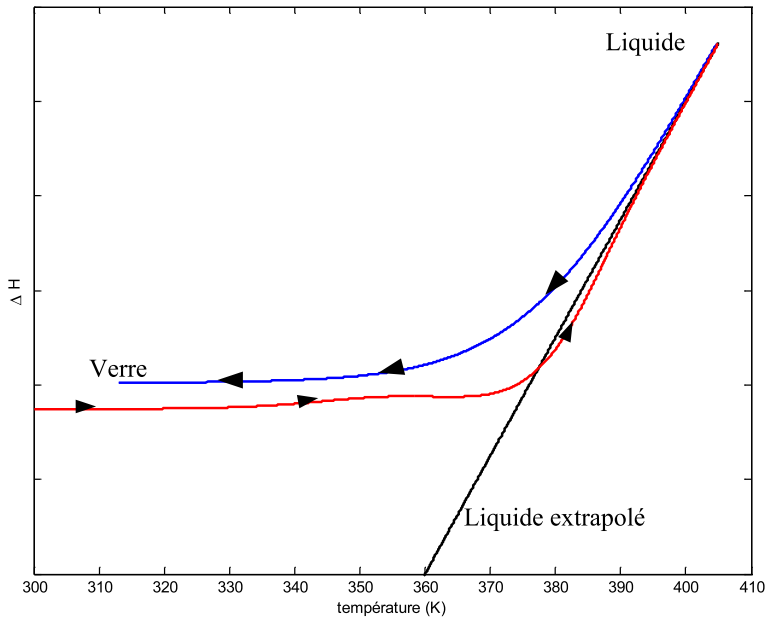


**Fig. III.15**: *Diagramme enthalpique d'un PMMA vieilli 72 heures à T=313K*

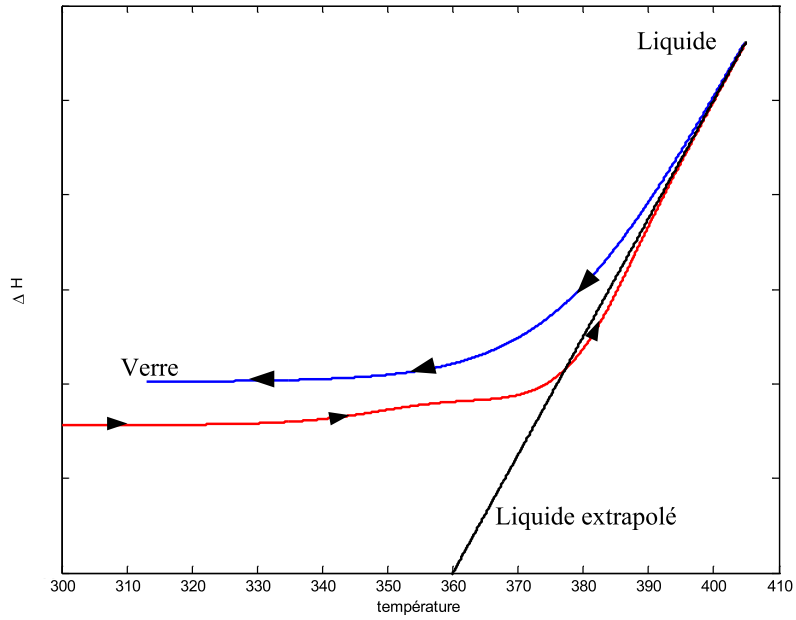


**Fig. III.16**: *Diagramme enthalpique d'un PMMA vieilli 1 semaine à T=313K*

Les figures (III.17...III.25) comparent simulations et expériences à des températures $T_a$ plus élevé. Ces simulations comme les suivantes servent en fait à tester les capacités prévisionnelles du modèle proposé ici, donc servent à valider au à invalider les hypothèses manifestement trop grossières retenues pour sa construction.

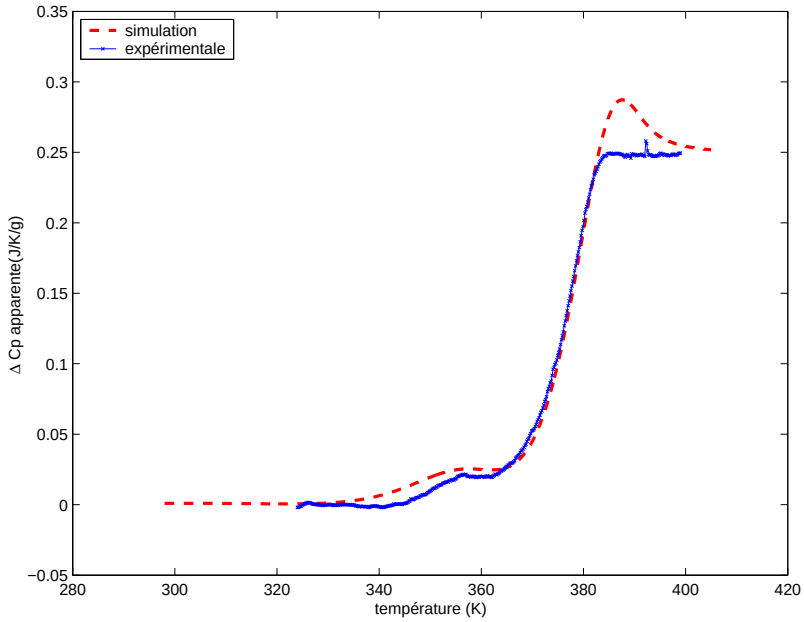


**Fig. III.17**: *$\Delta C_p$ d'un PMMA vieilli 4 heures à 333K : comparaison entre courbe théorique et expérimentale, vitesse de chauffage =5K/min*

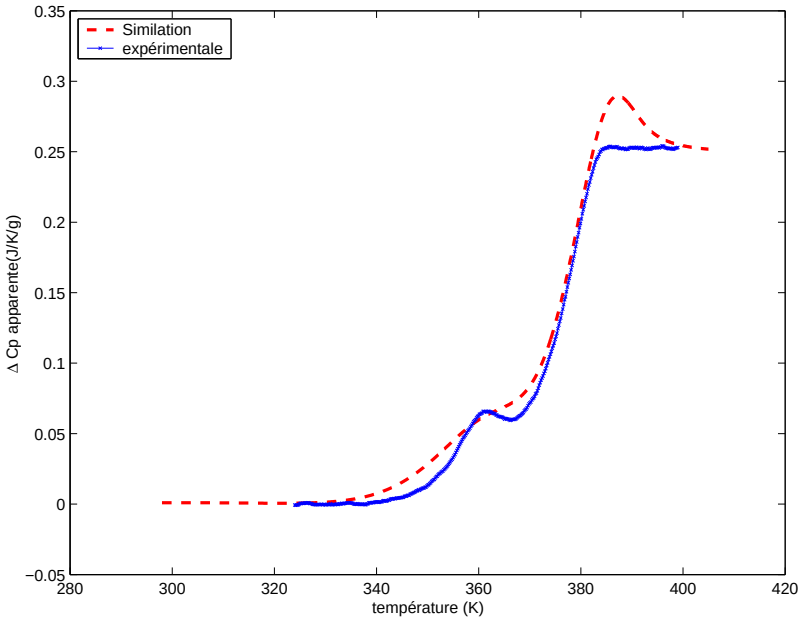


**Fig. III.18**: $\Delta C_p$ *d'un PMMA vieilli 24 heures à 333K : comparaison entre courbe théorique et expérimentale, vitesse de chauffage =5K/min*

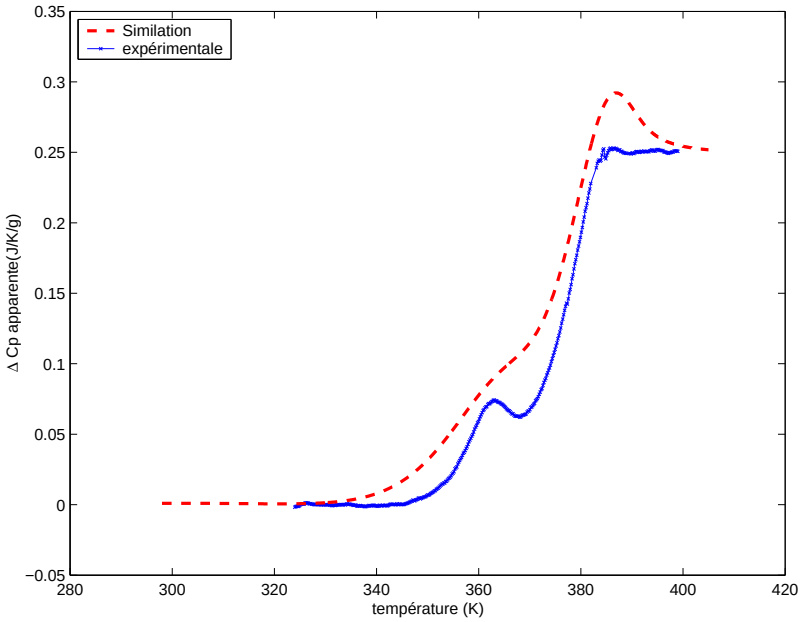


**Fig. III.19**: $\Delta C_p$ *d'un PMMA vieilli 48 heures à 333K : comparaison entre courbe théorique et expérimentale, vitesse de chauffage =5K/min*

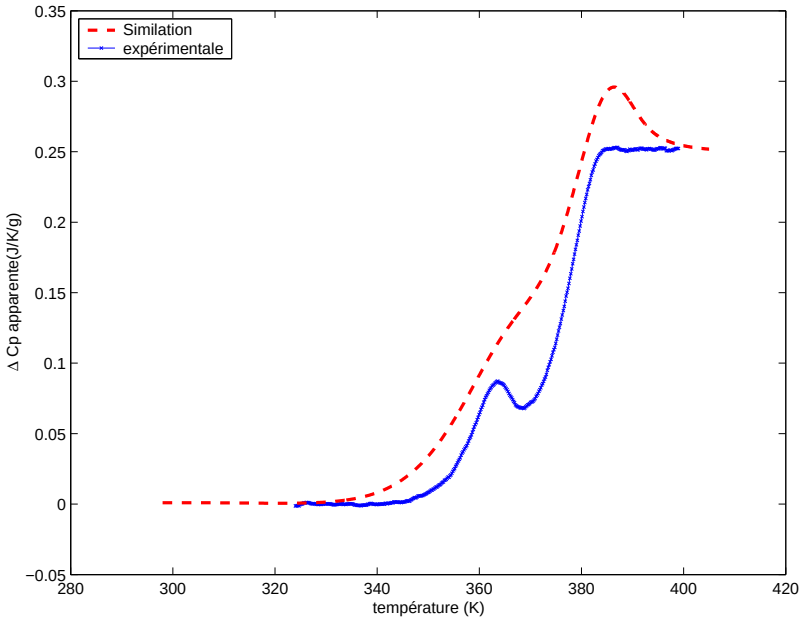


**FIG. III.20**: $\Delta C_p$ *d'un PMMA vieilli 72 heures à 333K : comparaison entre courbe théorique et expérimentale, vitesse de chauffage =5K/min*

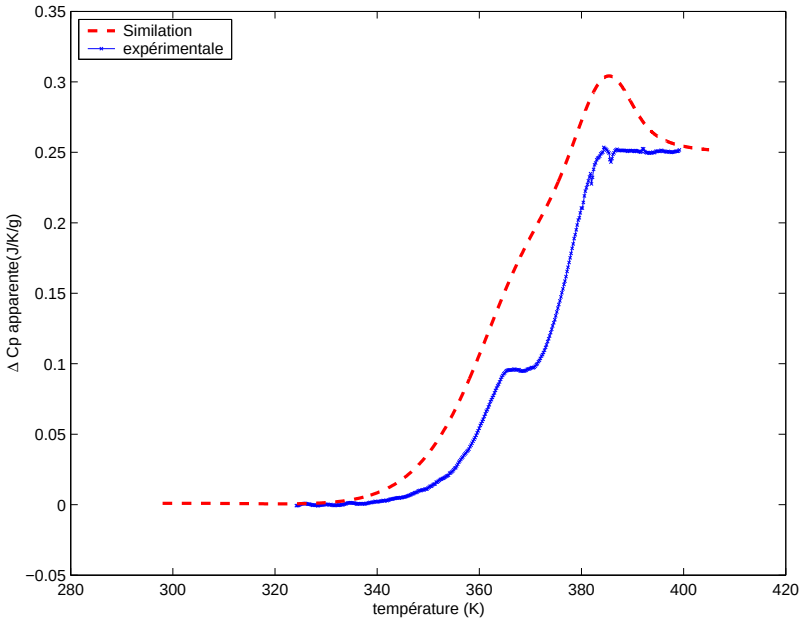


**FIG. III.21**: $\Delta C_p$ *d'un PMMA vieilli 1 semaine à 333K : comparaison entre courbe théorique et expérimentale, vitesse de chauffage =5K/min*

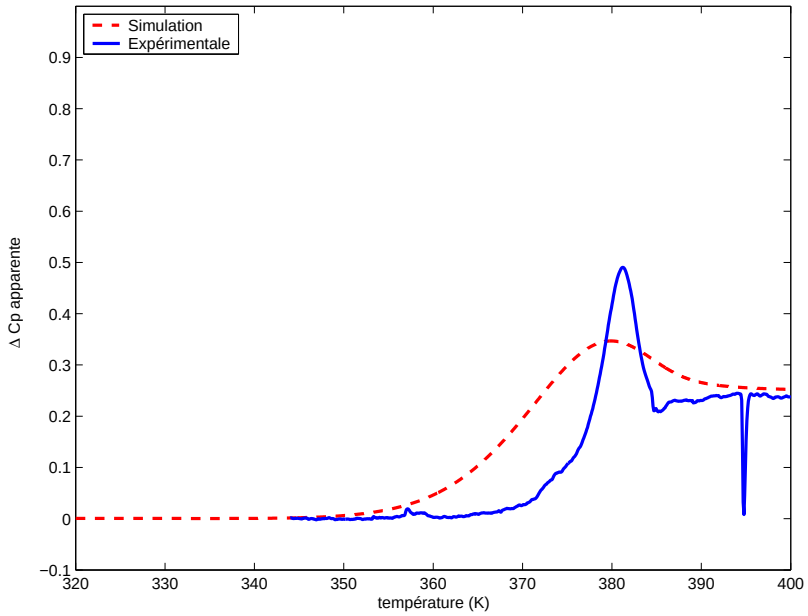


**Fig. III.22**: $\Delta C_p$ *d'un PMMA vieilli 24 heures à 363K : comparaison entre courbe théorique et expérimentale, vitesse de chauffage =5K/min*

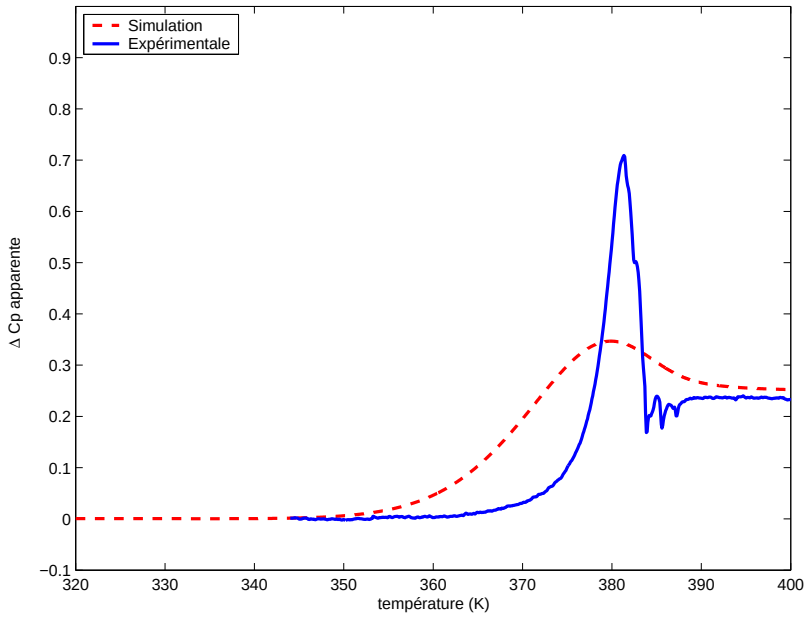


**Fig. III.23**: $\Delta C_p$ *d'un PMMA vieilli 48 heures à 363K : comparaison entre courbe théorique et expérimentale, vitesse de chauffage =5K/min*

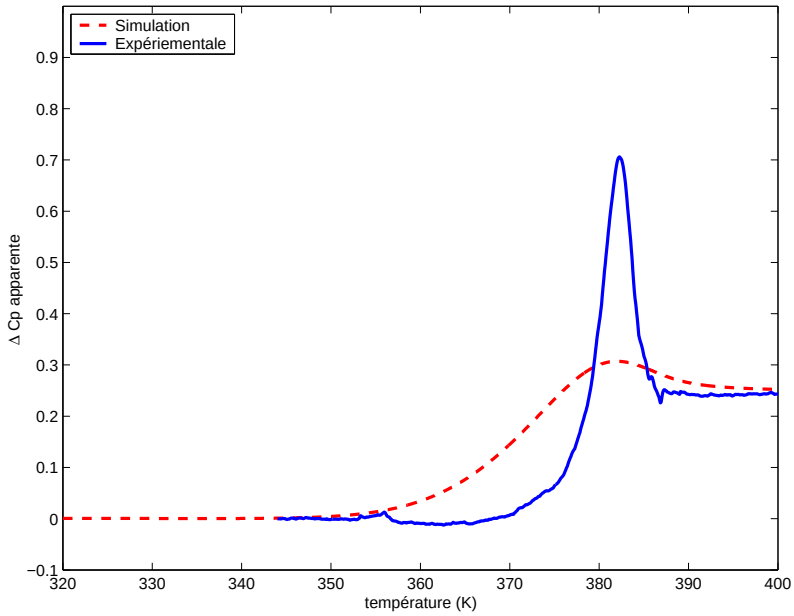


**FIG. III.24**: $\Delta C_p$ *d'un PMMA vieilli 72 heures à 363K : comparaison entre courbe théorique et expérimentale, vitesse de chauffage =5K/min*

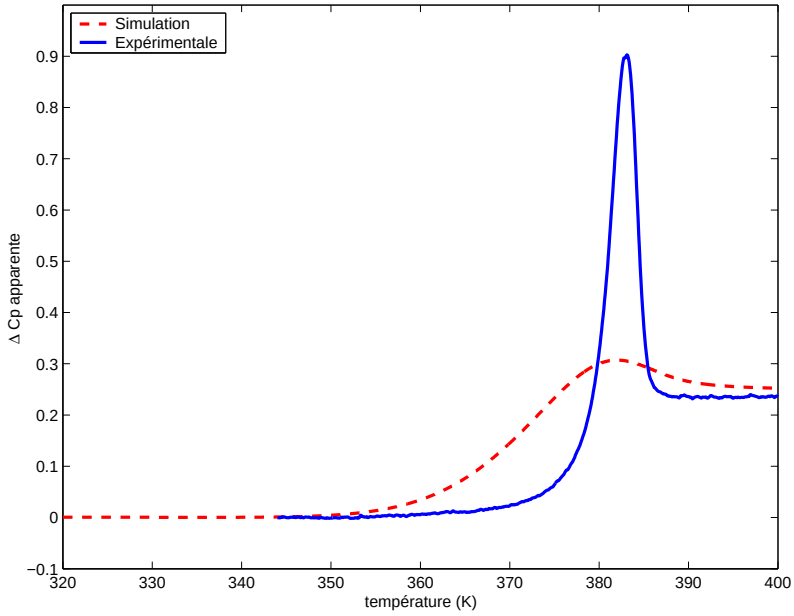


**FIG. III.25**: $\Delta C_p$ *d'un PMMA vieilli 1 semaine à 363K : comparaison entre courbe théorique et expérimentale, vitesse de chauffage =5K/min*

# III.4 Modélisation de la signature de la relaxation structurale sur la réponse viscoélastique en régime dynamique anisotherme.

Le paragraphe précèdent était consacré à l'analyse de l'histoire thermique au travers d'observations sur la chaleur spécifique, telles que les expériences de DSC les révèlent.

Ici nous tentons de proposer une modélisation plus complexe intégrant les couplages thermo-mécaniques afin de reconstruire à terme les réponses du matériau observées lors de sollicitations mixtes thermiques et mécaniques sous chargement périodique.

Si les couplages thermomécaniques à l'équilibre sont bien établis pour la thermodynamique, la prise en compte des phénomènes de relaxation sur ces couplages est moins avancée.

En effet, lors du vieillissement, l'enthalpie évolue, tout comme d'autres grandeurs telles que l'entropie (déjà vue en même temps que l'énergie) ou le volume qui, lui, est une variable de nature cinématique.

Puisqu'une sollicitation mécanique, par exemple un chargement cyclique en contraintes imposées dans un viscoanalyseur, met en oeuvre une réponse en déformation de type $V\varepsilon$, tout vieillissement préalable ayant affecté le volume rejaillira a priori sur la réponse mécanique en chargement cyclique ultérieur. Il convient donc d'abord de vérifier que l'approche DNLR est apte à prévoir et reproduire les effets de vieillissement sur la réponse volumique des matériaux pour ensuite tenter d'approcher la réponse thermo-viscoélastique en fonction de l'histoire de chargement thermomécanique. En particulier il conviendra de voir si, à priori, notre approche est susceptible de prévoir l'existence du pic de vieillissement et ses évolutions observées sur le PMMA entre les relaxations $\beta$ et $\alpha$.

Dans la mesure où l'évolution de la chaleur spécifique apparente est essentiellement dûe à la densification du polymère lors du vieillissement, il paraît naturel d'attendre une sensibilité des relaxations mécaniques $\alpha$, à tout le moins nettement plus marquée que pour les relaxations $\beta$, à ces vieillissements. Nous examinerons donc comment le vieillissement "capté" par les mesures de DSC se répercuterait sur les modules de perte et de conservation en viscoanalyse à balayage de température pour la relaxation $\alpha$ uniquement.

Une simple hypothèse de découplage entre modes $\beta$ et $\alpha$ permettra alors de reconstruire la réponse thermomécanique observée en viscoanalyse sous sollicitations harmoniques par application d'un "principe" de superposition via à vis des 2 relaxations.

### III.4.1 Formalisme DNLR et approche du comportement thermomécanique.

Les conditions expérimentales envisagées ici correspondent à un contrôle simultané en température par $\dot{T}$ et en contrainte par $\dot{\sigma}$. Les réponses étudiées le seront en terme de $\dot{S}$ et $(\dot{V\varepsilon})$. Notons qu'ici nous admettons un contrôle mécanique en $\dot{\sigma}$ ce qui n'est pas conforme aux visconalyseurs qui, en pratique, gèrent le déplacement ; cependant cette légère "entorse" de la simulation vis à vis de l'expérience n'est pas lourde de conséquence du moins peut-on l'espérer à priori. Elle permet surtout de simplifier considérablement l'analyse en température dans la mesure ou le vieillissement affecte le volume qui en réalité entre dans le contrôle expérimental à $T$ et $(V\varepsilon)$ imposés.

Dans ce conditions le formalisme DNLR conduit à la relation matricielle :

$$\begin{pmatrix} \dot{S} \\ (\dot{V\varepsilon}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{C^u_{V\varepsilon}}{T}(1+\frac{(\alpha^u)^2 E^u T}{C^u_{V\varepsilon z}}) & \alpha^u \\ \alpha^u & s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{T} \\ \dot{\sigma} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \frac{S^j - S^{j,r}}{\tau^j_{V\varepsilon}} \\ \frac{(V\varepsilon)^j - (V\varepsilon)^{j,r}}{\tau^j_{V\varepsilon}} \end{pmatrix}$$

où s représente la matrice des souplesses.

### III.4.2 Construction de la modélisation

#### III.4.2.1 Introduction

Nous exposons donc dans cette partie une modélisation simplifiée dont l'objectif est de verifier l'aptitude du formalisme à introduire des simulations conformes à l'expérience.

La modélisation repose sur l'approche exposée au paragraphe III. 3 avec comme composantes majeures :

- Un couplage effectif entre variables thermodynamiques
- Une prise en compte d'effets non linéaires pour la part cinétique associée à la dissipation.

Nous cherchons donc à modéliser les expériences de spectroscopie mécanique présentées au chapitre précèdent mais en intégrant l'histoire thermique subie par l'échantillon.

Ainsi pour une expérience de relaxation volumique, on a simultanément :

$$(\dot{V\varepsilon}) = \dot{V} \qquad et \qquad \dot{\sigma} = 0 \tag{III.53}$$

La relation matricielle précédente se réduit donc à :

$$\begin{cases} \dot{S} = \frac{C^u_{V\varepsilon}}{T}(1 + \frac{(\alpha^u)^2 E^u T}{C^u_{V\varepsilon z}})\dot{T} - \sum_j \frac{S^j - S^{j,r}}{\tau^j_s} \\ \dot{V} = \alpha^u \dot{T} - \sum_j \frac{V^j - V^{j,r}}{\tau^j_v} \end{cases}$$

Soit encore

$$\begin{cases} \dot{S} = \frac{C^u_p}{T}\dot{T} - \sum_j \frac{S^j - S^{j,r}}{\tau^j_s} \\ \dot{V} = \alpha^u \dot{T} - \sum_j \frac{V^j - V^{j,r}}{\tau^j_v} \end{cases}$$

Si l'on procède à une décomposition modale complète, on écrit :

$$\begin{cases} \dot{S} = \sum_j [pP^j_u \frac{C^u_p}{T_0}\dot{T} - \frac{S^j - S^{j,r}}{\tau^j_s}] \\ \dot{V} = \sum_j [p^j_u \alpha^u \dot{T} - \sum_j \frac{V^j - V^{j,r}}{\tau^j_v}] \end{cases}$$

avec les états relaxés :

$$\dot{S}^{j,r} = p^j_r C^r_p \frac{\dot{T}}{T} \quad et \quad \dot{V}^{j,r} = p^j_r \alpha^r \dot{T} \tag{III.54}$$

Rappelons que de nombreuses expériences ont déjà pu être simulées avec succès en admettant $p^j_u = p^j_r = p^j_0$

Nous porterons une attention particulière à l'apparition du "pré-pic" sur les courbes $tan\varphi$=fonction( température) et à son évolution au gré des deux paramètres réglant le vieillissement : le temps de recuit $t_v$ et la température de maintien isotherme $T_v$

### III.4.2.2 Systéme d'équations à résoudre.

On se propose donc de résoudre le système d'équations suivant pour un chargement thermomécanique à température et pression variable :

$$\begin{cases} \dot{S} = \sum_j \dot{S}^j = \frac{C^u_p}{T_0}\dot{T} + \alpha^u \dot{p} - \sum_j \frac{S^j - S^{j,r}}{\tau^j_s} \\ \dot{V} = \sum_j \dot{V}^j = \alpha^u \dot{T} + \kappa^u \dot{p} - \sum_j \frac{V^j - V^{j,r}}{\tau^j_v} \end{cases}$$

– V désigne ici le rapport $\frac{Volume\ \ actuel\ \ V(t)}{Volume\ \ initial\ \ V_0}$
– les coefficients $\frac{C_p^u}{T_0}, \alpha^u, \kappa^u$ correspondent aux coefficients de la matrice de Tisza (équation III.2)

Nos expériences sont conduites avec une histoire de chargement telle que $\dot{T} = \pm q$ pour simuler une trempe ou un chauffage à vitesse constante mais aussi un vieillissement à une température donnée (q=0) et elles se déroulent en régime isobare $\dot{P} = 0$.

Dans ces conditions, le système d'équations différentielles précèdent se réécrit de la manière suivante pour chaque processus :

$$\begin{cases} \dot{S}^j = p_0^j \frac{C_p^u}{T_0} \dot{T} - \frac{S^j - S^{j,r}}{\tau_s^j} \\ \\ \dot{V}^j = p_0^j \alpha^u \dot{T} - \frac{V^j - V^{j,r}}{\tau_v^j} \end{cases}$$

où les variables $S^{j,r}$ *et* $V^{j,r}$ sont décrites respectivement par :

$$\begin{cases} \dot{S}^{j,r} = p_0^j \frac{C_p^r}{T_0} \dot{T} \\ \\ \dot{V}^{j,r} = p_0^j \alpha^r \dot{T} \end{cases}$$

$C_p$ et $\alpha$ figurent respectivement le coefficient de chaleur spécifique à pression constante et le coefficient de dilatation volumique. A ce stade, le système d'équations permet donc de décrire les évolutions de l'entropie S et du volume V d'un V.E.R en fonction d'une histoire thermique imposée.

#### III.4.2.3 1ère validation : étude de la recouvrance volumique

La structure du modèle proposée ici a permis de reproduire les expériences de recouvrance volumique de Kovacs pour le PVAc avec le paramètre :

$$\delta(t) = \frac{V(T(t) - V^r(T(t))}{V^(T(t))} \tag{III.55}$$

C'est dans la modélisation des temps de relaxation et des couplages implicites qu'ils permettent de formaliser, que se joue véritablement l'aptitude du modèle à reproduire dans le détail les comportements observés.

A titre uniquement d'illustration du pouvoir de modélisation de ce système d'équations nous représentons sur la figure III.27 une courbe de recouvrance volumique obtenue par ce jeux d'équations [Aha01]. L'ensemble des expériences de Kovacs révèle deux aspects importants des phénomènes de relaxation que tout modèle se doit de reproduire pour être crédible. Il s'agit de l'asymétrie de la recouvrance isotherme vis à

vis du signe de l'écart à l'équilibre $\delta$, d'une part et d'autre part du phénomène dit de cross-over qui se révèle être la signature de la multiplicité des modes de relaxation. Le modèle proposé par Aharoune, Marceron et Cunat prend en considération un couplage implicite entre volume et entropie. Le comportement est décrit par le couplage :

$$\dot{S} = a_{TT}\dot{T}\sum_j \frac{S^j - S^{j,r}}{\tau_s^j} \tag{III.56}$$

$$\dot{\delta} = \Delta\alpha\dot{T} - \sum_j \frac{\delta^j}{\tau_v^j} \tag{III.57}$$

avec

$$\tau_v^j = [\frac{h}{kT}\exp\frac{-\Delta S_j^{+,r}}{R}]\exp\frac{k_\delta\delta - T(S-S^r)}{RT} \tag{III.58}$$

$$\tau_s^j = [\frac{h}{kT}\exp\frac{-\Delta S_j^{+,r}}{R}]\exp\frac{k_S(S-S^r) - T(S-S^r)}{RT} \tag{III.59}$$

Les 8 paramètres du modèle sont, pour un spectre étalé sur 6 décades ; $\Delta E^{+,r}$, $\Delta S^{+,r}_{mini}$, $\Delta S_0$, $a_0^S$, $a_1^S$, $a_0^\delta$, $a_1^\delta$ ,$a_2^\delta$ (avec $K_s = a_0^S + a_1^S T$ et $K_\delta = a_0^\delta + a_1^\delta T + a_2^\delta T^2$)

Les figures ci dessous empruntées à Aharoune et al illustrent les performances de la modélisation du vieillissement physique du PVAc.

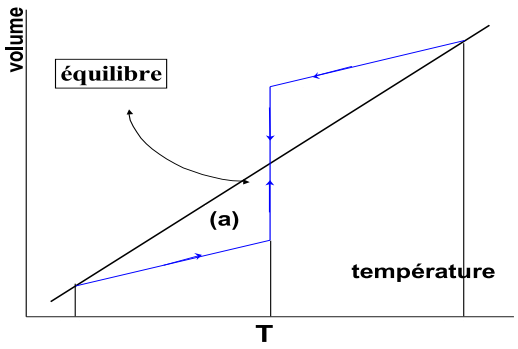


Fig. III.26:

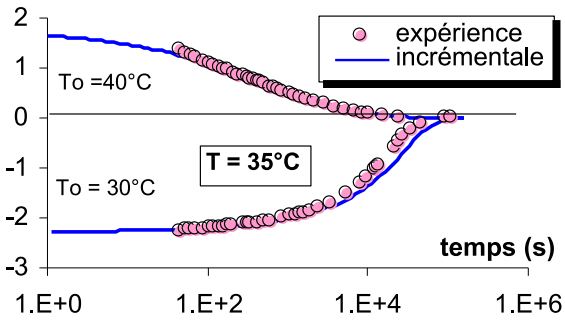


Fig. III.27:

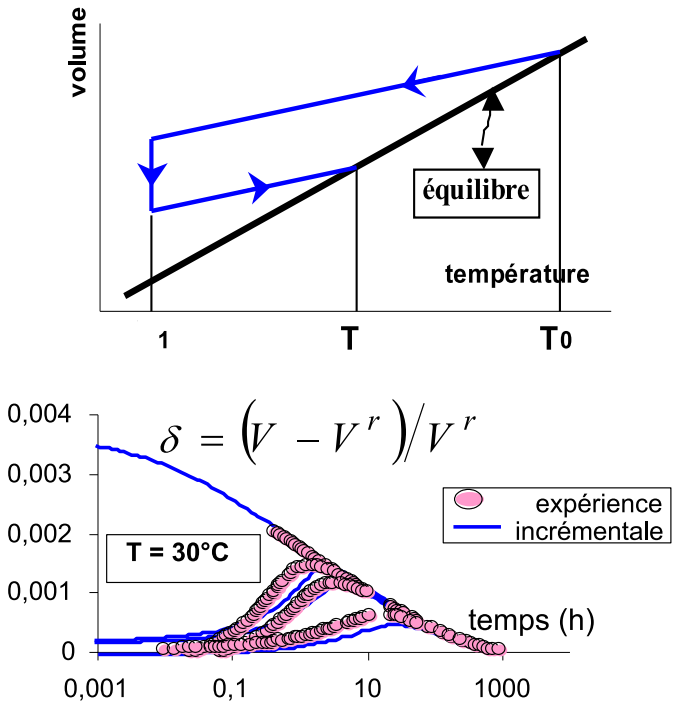


FIG. III.28:

Notons que ces modélisations on été menées initialement avec l'approche DNLR par Aharoune dans une version incrémentale et reprises récemment par Martin dans une version intégrale du formalisme DNLR.

Pour revenir maintenant à notre sujet d'étude, à savoir la caractérisation et l'analyse du vieillissement physique du PMMA par suivis DSC et DMA, nous devons noter que la faiblesse des simulations DSC que nous proposons, donc de nos approximations grossières est évidente à la lecture de la comparaison simulation/expériences en DSC. Néanmoins, observons que les apparitions du "pré-pic" type sub-sub $T_g$ (induit par le vieillissement isotherme préalable) et les évolutions en température de leurs maxima sont bien cohérentes avec l'expérience. Ceci valide d'une certaine mesure le modèle exposé au vu de nos objectifs. Il est clair qu'il faudra à l'avenir travailler de manière plus subtile sur la modélisation de la non linéarité en "relâchant" notamment l'hypothèse $K_S$ = constante. Notons que ce pré-pic n'est assez bien formé dans les simulations que pour les températures 333K et 363K. Nous devrons donc attendre les même insuffisances quand nous analyserons le comportement en viscoélasticité dynamique comme une extension de ce simple modèle avec prise en compte du couplage thermomécanique.

#### III.4.2.4 Modélisation des expériences de Spectroscopie Mécanique en régime isotherme.

Nous pouvons compléter la construction du modèle en rajoutant un test de spectroscopie pendant la phase de chauffage après les recuits de vieillissement isothermes

préalables.(cf procédure expliquée au chapitre expérimental). Ceci constitue plus spécifiquement notre contribution à l'étude des phénomènes d'histoire thermique lorsque le trajet d'excitation est plus complexe.

Comprenons que dans cette phase de chauffage (excitation imposée $T(t) = q_c t + T_v$), on sur-impose une seconde excitation, d'origine mécanique cette fois-ci, du type

$$\sigma(t) = \sigma_0 cos(\omega t) \tag{III.60}$$

Cette excitation en contrainte génère une déformation sinusoïdale

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 cos(\omega t + \varphi_\varepsilon) \tag{III.61}$$

faisant apparaître un déphasage $\varphi_\varepsilon$ révélateur du caractère dissipatif de la fonction de transfert caractérisant notre système (le matériau) et donc des processus de réorganisation à l'échelle de la microstructure.

#### III.4.2.5 Simulation de l'essai de spectroscopie mécanique

Rappelons que pour un chargement thermo-mécanique les équations qui régissent l'évolution sont données par :

$$\dot{S} = \frac{C_p^u}{T}\dot{T} + \alpha^u \dot{\sigma} - \sum_j \frac{S^j - S^{j,r}}{\tau_s^j} \tag{III.62}$$

$$\dot{\varepsilon} = \alpha^u \dot{T} + s^u \dot{\sigma} - \sum_j \frac{\varepsilon^j - \varepsilon^{j,r}}{\tau_s^j} \tag{III.63}$$

où $s^u$ est le tenseur des souplesses instantanées.

Pour résoudre ce système d'équations nous choisissons de négliger la contribution $\alpha^u \dot{\sigma}$ devant $\frac{C_p^u}{T}\dot{T}$ pour la détermination de l'entropie ; dans le même esprit nous écrirons pour le temps caractéristique du vieillissement entropique :

$$\tau_S^j = \tau_S^{j,r} a_S(S) = \tau^{j,r}(T) \exp(\frac{K_s \Delta S}{RT} - \frac{\Delta S}{R}) \tag{III.64}$$

Soit

$$\dot{S} \approx \frac{C_p^u}{T}\dot{T} - \sum_j \frac{S^j - S^{j,r}}{\tau^{j,r} a_s(S)} \tag{III.65}$$

De même pour la réponse mécanique, nous découplerons les contributions $\alpha^u \dot{T}$ et $s^u \dot{\sigma}$ et admettrons l'approximation

$$\dot{\varepsilon}(T,\sigma) \simeq [\dot{\varepsilon}_T] = [\dot{\varepsilon}_\sigma] = [\alpha^u \dot{T} - \sum_j \frac{\varepsilon^j - \varepsilon^{j,r}}{\tau_r^j}]_{\sigma=0} + [s^u \dot{\sigma} - \sum_j \frac{\varepsilon^j - \varepsilon^{j,r}}{\tau_\varepsilon a_s}]_T \tag{III.66}$$

$$\tau_v^j = \tau^{j,r} \exp^{\frac{K_v - \Delta V - \Delta S}{R}} \tag{III.67}$$

et avec $\tau_\varepsilon^j(T)$ qui sera pris comme une constante à chaque température ce qui correspond à un comportement viscoélastique. En pratique nous avons négligés la contribution

$$\dot{\varepsilon}_T = \alpha^u \dot{T} - \sum_j \frac{\varepsilon^j - \varepsilon^{j,r}}{\tau_v^j} \tag{III.68}$$

devant la part mécanique. Par contre le couplage implicite entre vieillissement et viscélasticité est pris en compte par le biais du glissement des temps caractéristiques $\tau_\varepsilon^j$ par la fonction $a_s(T, T_v, t_v)$ estimée à partir des expériences de DSC.

Cette approximation sera d'autant plus acceptable que la séparation des échelles de déformation volumique par vieillissement et de relaxation de la déformation mécanique sera marquée. Le travail expérimental de Gregory B. McKenna [McKenna,1994] établit clairement l'existence de ce découplage sur un verre époxy. Ainsi utilisera-t-on le procédure suivante pour résoudre nos équations d'évolution et atteindre les réponses de Cole Cole en régime anisotherme après des vieillissements préalables :

1. on résoud le problème de trempe, de recuits de vieillissement et de chauffage avec une commande $\dot{T} \neq 0$ (et $\dot{\sigma} = 0$) en déterminant les réponses $\dot{S}$ (donc $\Delta S$ par intégration). On mémorise $\Delta S(t)$ ainsi obtenu dans des fichiers.

2. On porte le système à la température $T_v$ et on procède à une simulation mécanique spectroscopique à chacun des instants $t_c^k$ (point $\in k$) pour des températures $T_k$ calculées par $\dot{T}$ et $t_c^k$ ; les valeurs des entropies sont "puisées" dans les fichier construits en (1) pour calculer les temps caractéristiques appropriés.

Reste maintenant à atteindre les grandeurs de Cole Cole pour déduire des simulations les modules de conservation $E'$ et de perte $E''$. Il est nécessaire d'atteindre la phase $\varphi$ (puisque $tan\varphi = \frac{E''}{E'}$) qui traduit le déphasage entre excitation périodique et réponse périodique. La figure III.29 donne un extrait des excitations et réponses sinusoïdales ainsi simulées.

Nous expliquons ici la méthode utilisée pour produire par la simulation, l'observable fourni par un dispositif expérimental de DMA. Il s'agit de la phase $\varphi$ ou angle de déphasage entre les signaux périodiques d'excitation du système et de sa réponse (figure III.29)

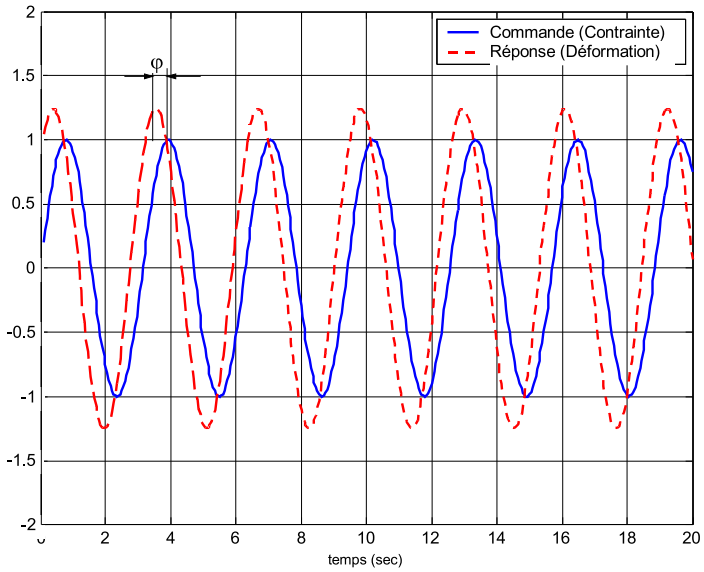


**Fig. III.29**: *Signaux Commande-Réponse Déphasé*

Plusieurs techniques peuvent être mises en place pour accéder à cette information. Nous sommes face à un problème d'estimation paramétrique pour lequel, à partir d'un signal sinusoïdal de mesure, donc bruité, il nous faut retrouver les valeurs optimales du jeu de paramètres. Les paramètres à estimer sont ici l'amplitude du signal et sa phase. Notons que dans l'analyse que nous souhaitons faire, seule la phase nous intéresse pour essayer de reconstruire à partir de la simulation, les courbes $tan(\varphi) = f(\omega)$ où $\omega$ représente la fréquence ou pulsation de l'oscillation. Nous n'avons pas retenu la fréquence d'oscillation comme paramètre à estimer. En effet il est clair qu'une transformée de Fourier du signal mesuré pourrait être avantageusement appliquée au signal au préalable permettant d'extraire sa fréquence fondamentale. La question ne se pose pas ici. Dans les régimes de linéarité (par rapport à la commande) explorés par les appareillages classiques, la réponse du signal oscille à la même fréquence d'excitation. C'est donc un paramètre supposé connu pour l'estimation. Nous supposons également une erreur nulle sur la variable indépendante 'temps'.

Trois techniques simples ont été mises en place.

1. · Une optimisation par algorithme numérique basé sur le critère classique des moindres carrés. Il a déjà été largement utilisé pour traiter de problème d'optimisation sur des courbes périodiques et donne toute satisfaction. Nous utilisons ici l'algorithme de Levenberg-Marquardt qui est rapide, stable et relativement robuste lorsque l'on sait initialiser correctement les valeurs des paramètres recherchés. C'est notre cas ici puisqu'il est évident que l'amplitude et le déphasage peuvent s'extraire grossièrement d'un simple relevé de quelques points sur la courbe enregistrée.
2. Mais il est possible d'utiliser également une technique de régression analytique et donc simple d'utilisation. Sa formule est rappelée ci-dessous :

Le signal expérimental 'mesuré' est noté $\widetilde{y} = \widetilde{A}sin(\omega t + \widetilde{\varphi})$ de dimension N. On construit le vecteur $y = (\widetilde{y}sin\omega t, \widetilde{y}cos\omega t)$ de dimension 2N. On forme la matrice scalaire et symétrique

$$\text{A}= \begin{pmatrix} \langle sin(\omega t)|sin(\omega t)\rangle & \langle sin(\omega t)|cos(\omega t)\rangle \\ \langle sin(\omega t)|cos(\omega t)\rangle & \langle cos(\omega t)|cos(\omega t)\rangle \end{pmatrix}$$

Le vecteur $x = (x_1, x_2) = A^{-1}y$, de dimension 2N, permet alors d'extraire directement l'amplitude et la phase du signal par les formules suivantes :

$$\widetilde{A} = \sqrt{x_1x_1 + x_2x_2} = \|x\| \tag{III.69}$$

et

$$\widetilde{\varphi} = arctan(x_2/x_1) \tag{III.70}$$

3. Enfin une troisième technique analytique peut être utilisée. Elle repose sur l'utilisation des transformées de Fourier discrète du signal expérimental. C'est la méthode utilisée par S. Etienne pour dépouiller en temps réel les mesures de spectroscopie mécanique faites avec le dispositif expérimental de l'EEIGM. Cette technique repose sur les propriétés des fonctions harmoniques dans les opérations produits et revient à la même chose que l'algorithme de régression présenté ci-dessus. Les résultats obtenus avec les deux méthodes sont strictement identiques.

Nous montrons ici que la technique de minimisation par l'algorithme d'optimisation basé sur les moindres carrés et la technique de régression analytique donnent les mêmes résultats. Les tests ont été menés en partant d'un signal synthétique $y = A_0sin(\omega t + \varphi_0)$. Les valeurs des paramètres sont $A_0 = 2$, $\omega = 12\Pi$(fréquence égale à 6Hz) et $\varphi_0 = 20^{\circ}(\Pi/9)$.

Le signal synthétique est corrompu par un bruit synthétique dont les caractéristiques sont les suivantes (bruit gaussien, de moyenne nulle, d'écart-type constant égal $0.5/3$). Cela correspond à un rapport signal sur bruit RSB=4. ce qui est très défavorable comme on peut en juger sur la courbe ci-dessous.

Le tableau suivant donne les valeurs d'amplitude et de phase obtenues par les deux techniques.

| | Valeurs modèles | I | II |
|---|---|---|---|
| A | 2 | à 2.0368 | à 2.0329 |
| $\theta$ | 20 | à 19.8633 | à 19.9548 |

Dans les deux cas, l'erreur est minime (environ 3% sur l'amplitude et 4% sur la phase) pour un RSB très défavorable. Dans le cas d'un signal non bruité (ce qui, on le rappelle, sera notre cas ici puisqu'il s'agit d'une étude purement numérique destinée à tester l'aptitude de la modélisation à prendre en compte les histoires thermiques passées sur le test mécanique en cours), on retrouve strictement les mêmes valeurs.

Ainsi le modèle DNLR nous a-t-il permis de reconstruire les réponses sinusoïdales $(V\varepsilon)$ en fonction de l'histoire thermo-mécanique de chargement et nous avons pu en extraire les modules réels et imaginaires correspondants

### III.4.2.6 Exemple de Simulations

En pratique, la tâche est assez complexe à mener, pour partie à cause de la présence "simultanée" des relaxations $\beta$ et $\alpha$. Nous avons donc choisi comme déjà indiqué de porté notre attention sur la relaxation $\alpha$ et sa sensibilité au vieillissement. Pour ce faire,nous considérerons que le spectre de relaxation DNLR utilisé dans la simulation ne concernera que la relaxation $\alpha$ dans la mesure où il sera caractérisé à partir de la DSC réputée peu, voir pas sensible aux mouvements $\beta$.

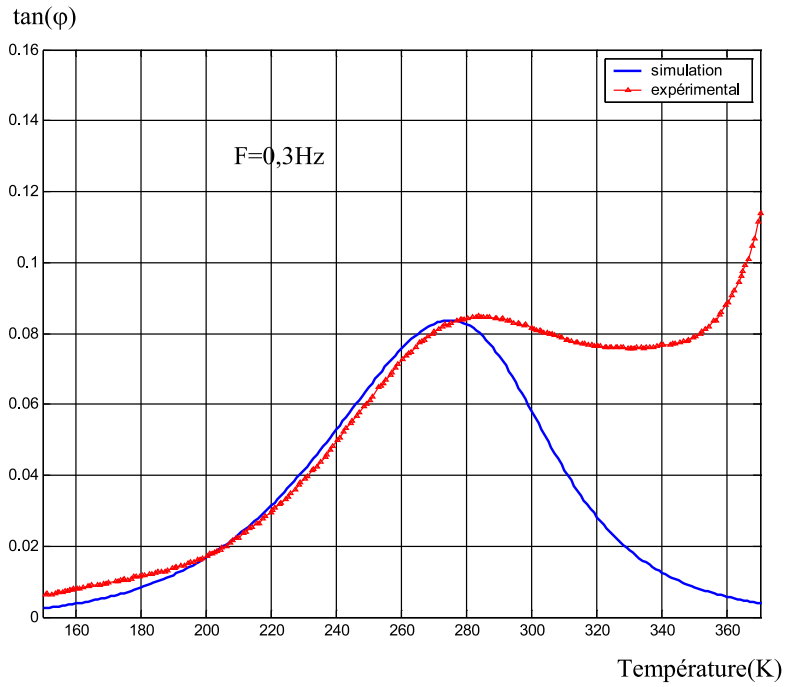


**Fig. III.30**: *Modélisation de la relaxation $\beta$*

Pour éclairer le propos la figure III.30 montre la relaxation $\beta$ simulée avec les paramètres suivants : $\Delta H^+ = 174730 J/Mol$ ; $\Delta S^+ = 8.15 J/Mol.K.at$ ; F=0,3Hz ;

La figure III.31 quant à elle porte sur la simulation de la relaxation $\alpha$ avec les paramètres suivants :$\Delta H^+ = 220000 J/Mol$ ; $\Delta S^+ = 280 J/Mol.K.at$ ; F=0,3Hz ;

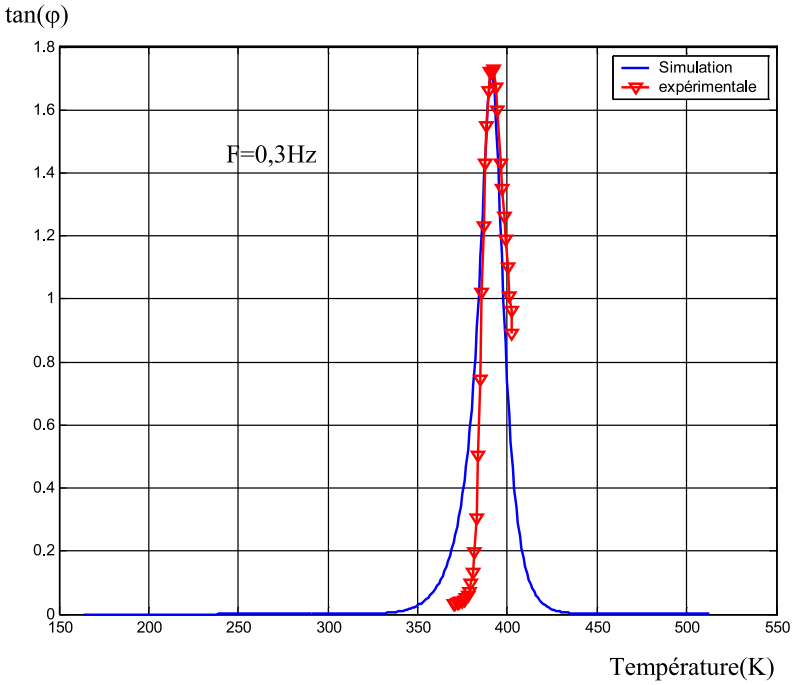


**FIG. III.31**: *Modélisation de la relaxation $\beta$*

pour finir, la figure III.32 superpose les relaxation $\alpha$ et $\beta$ ainsi simulées.

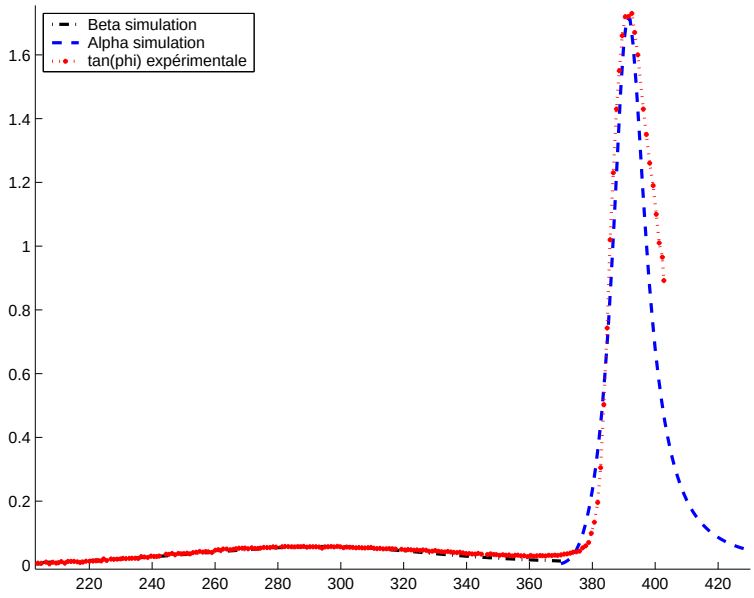


**FIG. III.32**: *principe de la modélisation de tan($\varphi$) séparation de deux relaxation*

Nous allons maintenant présenter les effets du vieillissement que produit le modèle à partir des informations obtenues sur la chaleur spécifique avec les paramètres DNLR.

La figure III.33 montre l'évolution du facteur de pertes tan($\varphi$) du PMMA vieilli 72 heures à 313K sous une fréquence de 0,33Hz. On détecte un léger épaulement qui

est la signature thermodynamique du pré-pic sub-sub $T_g$ observé en DSC.

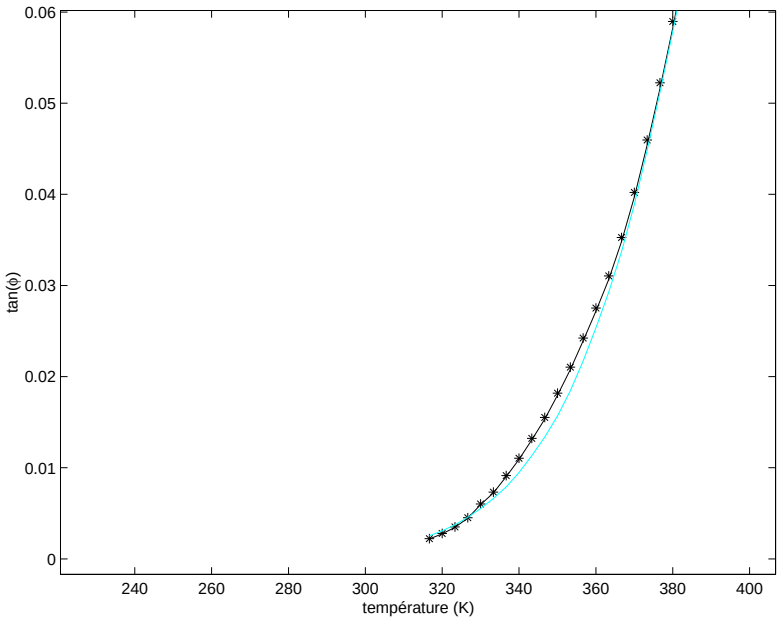


**Fig. III.33**: *tan(φ) d'un PMMA vieilli 72 heures à 313K, *avec prise en compte de non linéarité, - sans prise en compte de non linéarité*

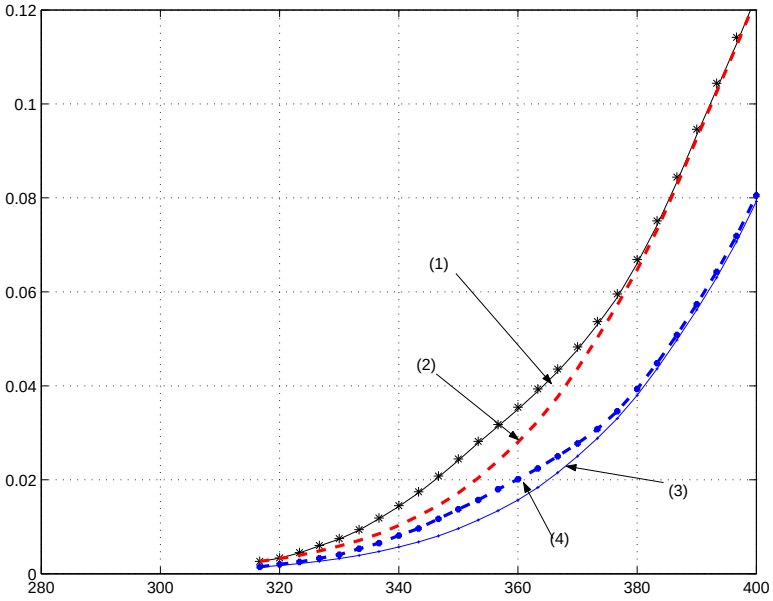


**Fig. III.34**: *tan(φ) d'un PMMA vieilli 72 heures à 313K, (1) F= 0,3Hz avec prise en compte de non linéarité, - F=0,3Hz sans prise en compte de non linéarité,(3) F=1Hz sans prise en compte de non linéarité, (4) F=1Hz avec prise en compte de non linéarité.*

Sur la figure III.34 ci-dessus, nous avons superposé 2 simulations du comportement de $tan(\varphi)$ par un même vieillissement (72h à 313K) lorsque l'échantillon est

sondé en spectroscopie pour deux fréquences différents : F=0,3Hz (courbes (1) et(2)) et F=1Hz (courbes (3) et (4). On verifie ainsi par le modèle cette tendance observée expérimentalement selon lequelle la localisation en température de l'épaulement n'est pas affecté par le changement de fréquence alors que la relaxation $\alpha$ se décale vers les hautes température lorsqu'on augmente la fréquence.

# Conclusions et perspectives

# Conclusions et Perspectives

L'objectif principal de ce travail sur le vieillissement physique du PMMA était d'établir expérimentalement l'existence de corrélations entre les réponses thermiques obtenues par DSC et les réponses thermomécaniques enregistrées en DMA suite à divers recuits de vieillissement isothermes préalables.

L'expérience montre clairement l'apparition d'un pré-pic type sub-sub $T_g$/sub$T_g$ observable directement en calorimétrie différentielle à balayage. En DMA, on détecte l'apparition d'une dissipation via l'existence d'un pic additionnel entre les relaxations $\beta$ et $\alpha$. Les expériences établissent :

- que le maximum "$T_p$" de ce pic ne semble pas sensible à la fréquence $\omega$ d'excitation mécanique dans le domaine exploré (0,33 à 20Hz)
- qu'il dépend fortement de la température de vieillissement (comme pour le pré-pic correspondant en DSC).
- qu'il dépend du temps de vieillissement $t_v$ (comme pour la DSC)

Le tableau ci-dessous, met en rapport les températures de pré-pic ($T_p$) et de la relaxation structurale obtenues selon les deux voies d'investigation expérimentales utilisées (DSC et DMA)

| Température de vieillissement | Ambiante | 313K | 333K | 363K |
|---|---|---|---|---|
| $T_p$(DSC) | 330K | 340-360K | 350-370 | 370-385 |
| relaxation structurale (DMA) | 335K | 340-360K | 350-360 | 360-370 |

On observe que les localisations en température des pré-pics de vieillissement sont voisines quelque soit la température de vieillissement pour la DMA et la DSC.

Les écarts éventuels sont probablement liés au fait que nous avons choisi des vitesses de chauffage différentes dans les 2 expériences : 5K/min pour la DSC (afin d'optimiser le signal thermique différentiel), 1K/min pour la DMA (afin de pouvoir cumuler quatre fréquences de sollicitation mécanique quasi-simultanées).

la caractérisation de ce pré-pic additionnel entre les relaxations $\alpha$ et $\beta$ constitue le résultat majeur de ce travail expérimental. Nous avons pu montrer que les signatures

thermomécanique (DMA)et thermique (DSC) du matériau produites par les recuits de vieillissement traduisent les mêmes phénomènes physiques de réorganisation structurale.

Les observations expérimentales ont pu être interprétées dans leurs grandes lignes par un modèle de couplage thermomécanique reproduisant soit les conditions DSC soit les conditions DMA. Les bases de ce modèle intègrent les résultats principaux de Kovacs, à savoir, (i) la multiplicité de temps caractéristiques (ii) la non-linéarité des cinétiques (d'ordre 1) de relaxation .

La distribution retenue provient de la théorie des fluctuations mise en perspective avec le principe d'équipartition de l'entropie crée de Prigogine. Quant aux non-linearités cinétiques, elles sont introduites sur la base d'une généralisation de l'approche de Eyring compatible avec les cinétiques de Tool. Les lois de comportement soit approchées par une généralisation des lois d'état écrites sous forme incrémentale pour les systèmes dissipatifs hors équilibre. L'ensemble de ces "ingrédients" de modélisation s'intègre dans un formalisme développé au LEMTA sous l'acronyme DNLR (Distribution of Non Linear Relaxations)

Les perspectives de ce travail sont claires :

* Il faut d'abord affiner le modèle en prenant en compte les non-linéarités effectives de manière plus fine. A titre d'exemple, les non-linéarités induites par les variations de volume n'ont pas été injectées dans le modèle comme paramètre de glissement du spectre. De même les coefficients introduits sont pris comme des constantes, cela peut être remis en cause, etc... Une analyse de sensibilité devrait donc être impérativement mise en place afin de tester de la pertinence des raffinements apportés en termes de "rendu phénoménologique". Pour affiner encore la modélisation, la prise en compte de la microstructure et de ses évolutions pour le PMMA lors des recuits devrait apporter des avancées significatives.

* Sur le plan expérimental, d'autres matériaux pourront être testés pour confirmer les tendances générales observées ici.

* Dans ce travail, nous avons choisi de tester le modèle le plus simple possible, afin de vérifier (qualitativement) si le couplages thermomécaniques suffisaient à rendre compte à la fois des observations DSC et DMA. La réponse est positive.

# Annexes

# IV

# Annexe :

## .2.7 Evolution de tan$\varphi$ avec la fréquence pendant les différentes vieillissement

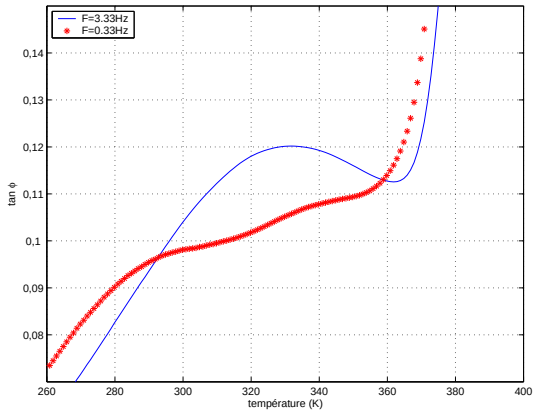


**Fig. IV.1**: *Mesures isochrones à 0,33 (*) et 3,33 (-) Hz de tan$\varphi$ d'un PMMA vieilli 4H à l'ambiante*

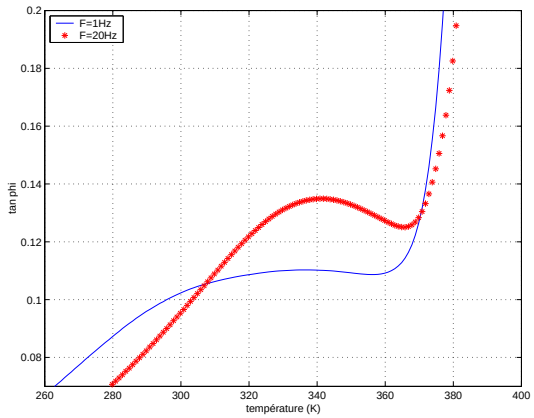


**Fig. IV.2**: *Mesures isochrones à 20 (*) et 1 (-) Hz de tan$\varphi$ d'un PMMA vieilli 4H à l'ambiante*

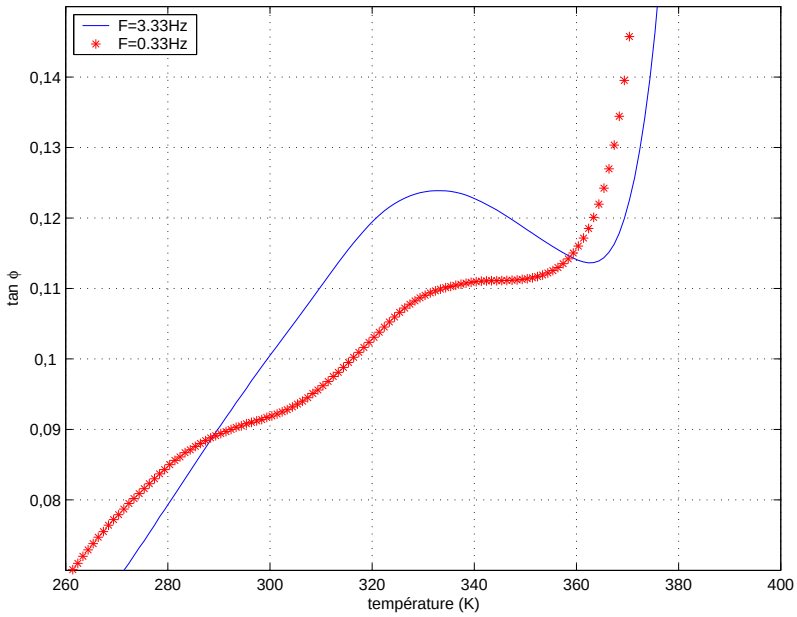


**Fig. IV.3**: *Mesures isochrones à 0,33 (*) et 3,33 (-) Hz de tanφ d'un PMMA vieilli 24H à l'ambiante*

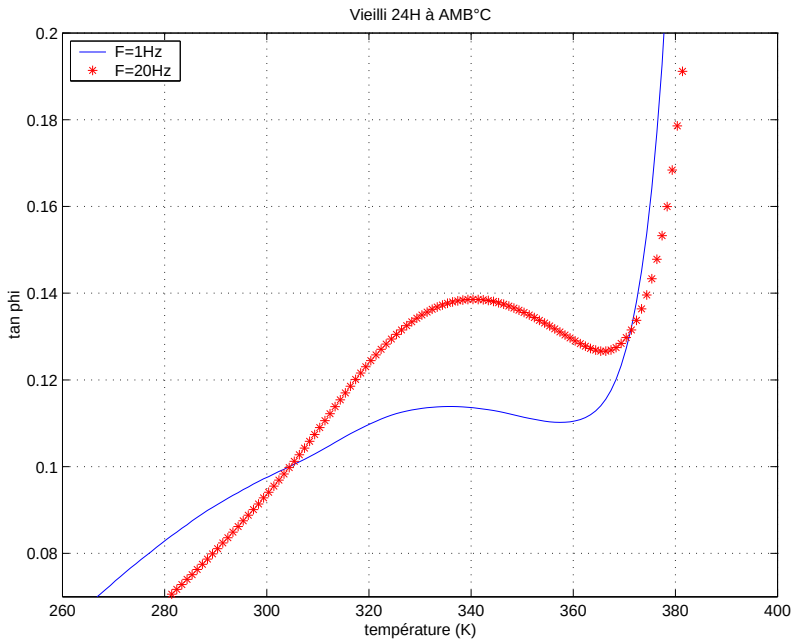


**Fig. IV.4**: *Mesures isochrones à 20 (*) et 1 (-) Hz de tanφ d'un PMMA vieilli 24H à l'ambiante*

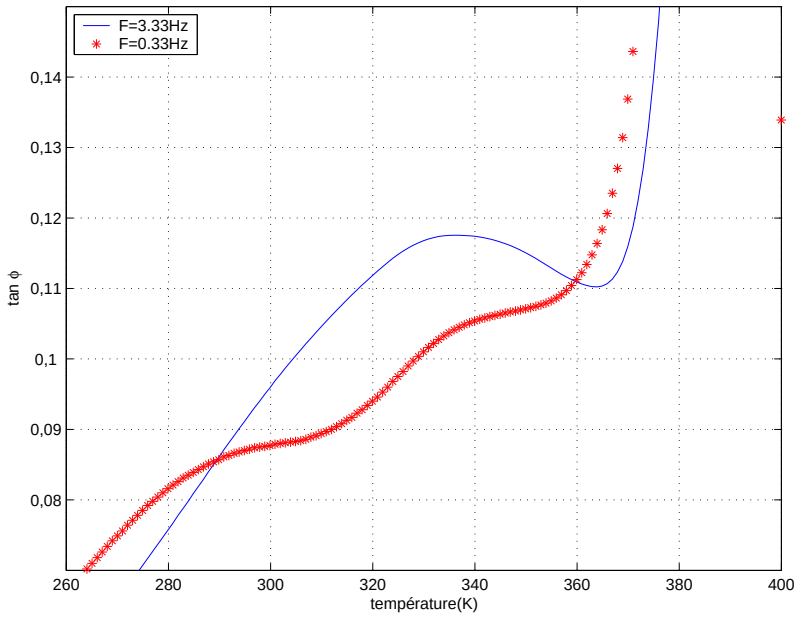


**Fig. IV.5**: *Mesures isochrones à 0,33 (*) et 3,33 (-) Hz de tan$\varphi$ d'un PMMA vieilli 48H à la température ambiante*

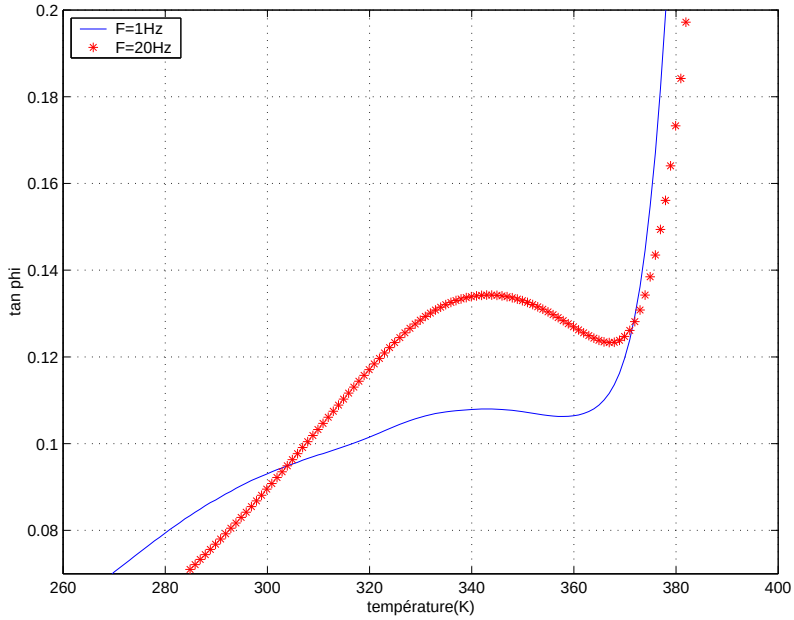


**Fig. IV.6**: *Mesures isochrones à 20 (*) et 1 (-) Hz de tan$\varphi$ d'un PMMA vieilli 48H à la température ambiante*

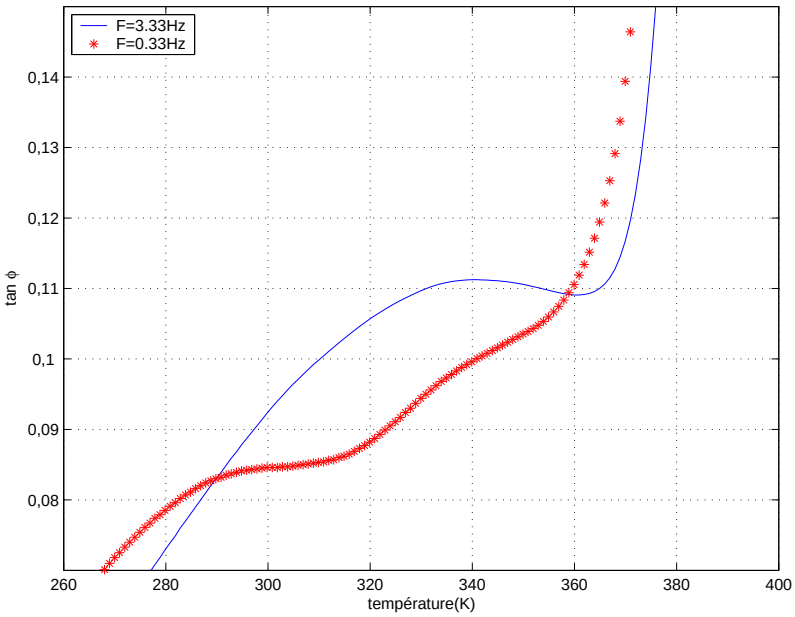


**Fig. IV.7**: *Mesures isochrones à 0,33 (*) et 3,33 (-) Hz de tanφ d'un PMMA vieilli 72H à la température ambiante*

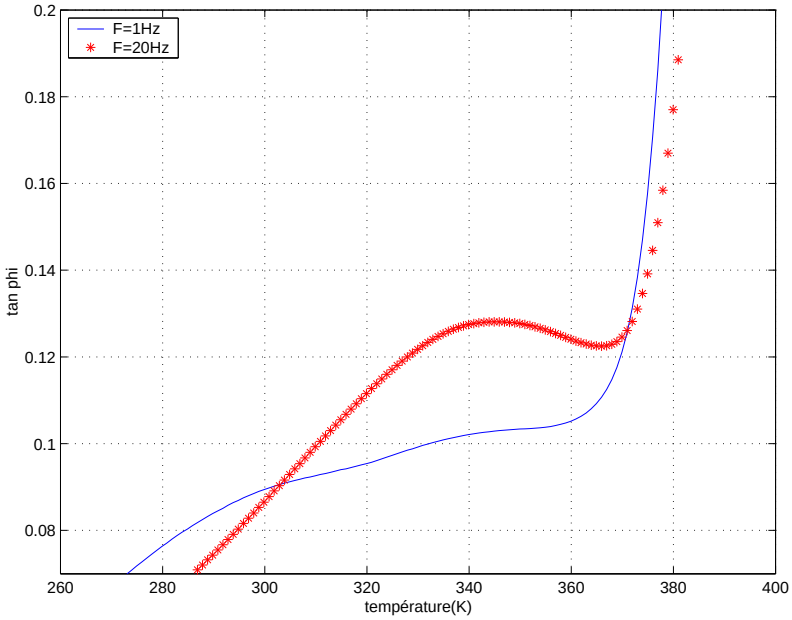


**Fig. IV.8**: *Mesures isochrones à 20 (*) et 1 (-) Hz de tanφ d'un PMMA vieilli 72H à la température ambiante*

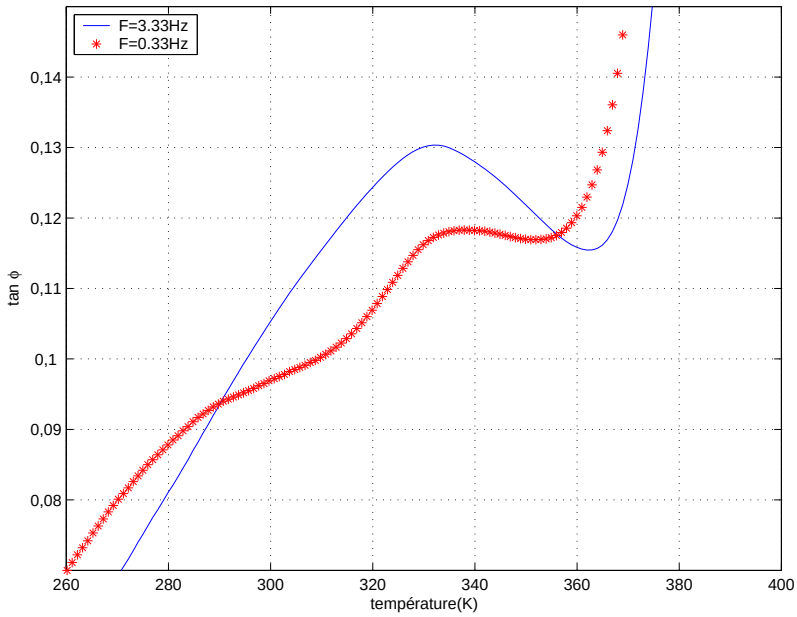


**Fig. IV.9**: *Mesures isochrones à 0,33 (*) et 3,33 (-) Hz de tanφ d'un PMMA vieilli 1 semaine à la température ambiante*

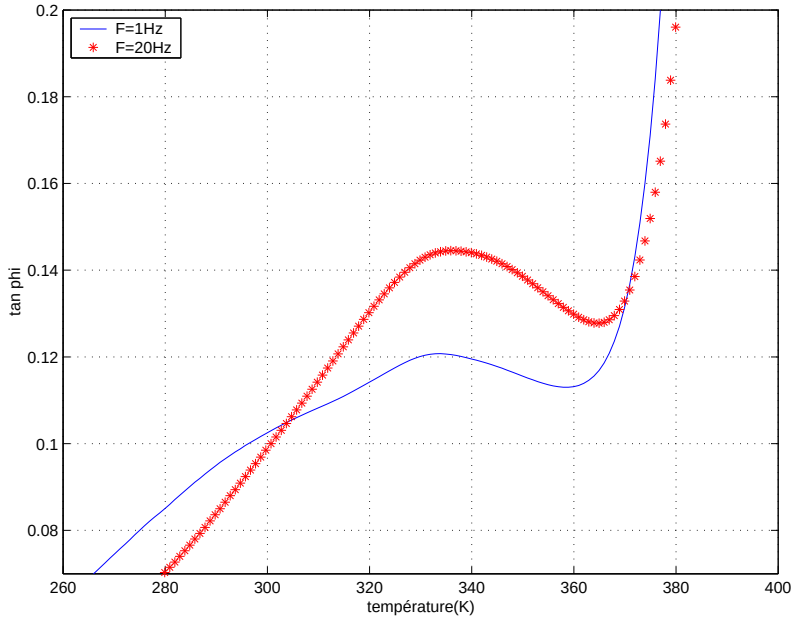


**Fig. IV.10**: *Mesures isochrones à 20 (*) et 1 (-) Hz de tanφ d'un PMMA vieilli 1 semaine à la température ambiante*

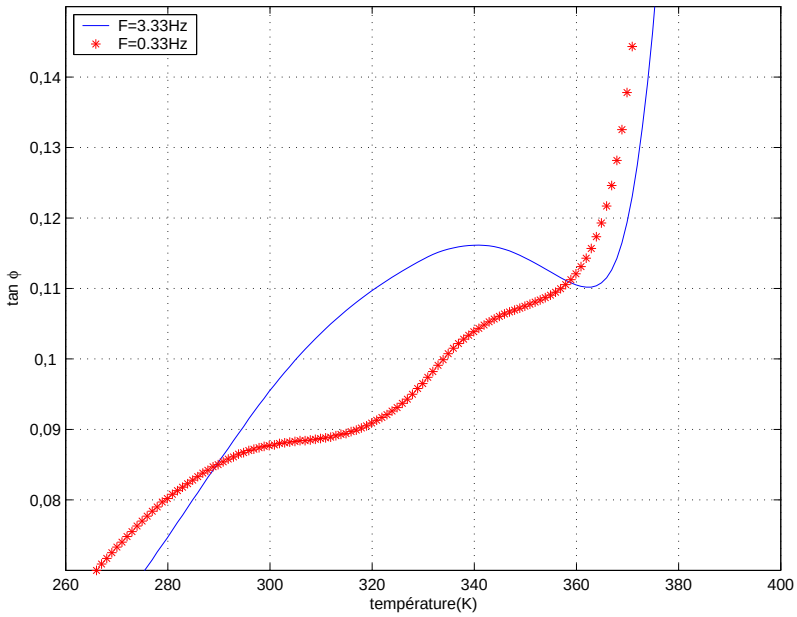


**Fig. IV.11**: *Mesures isochrones à 0,33 (*) et 3,33 (-) Hz de tanφ d'un PMMA vieilli 4H à 313 k*

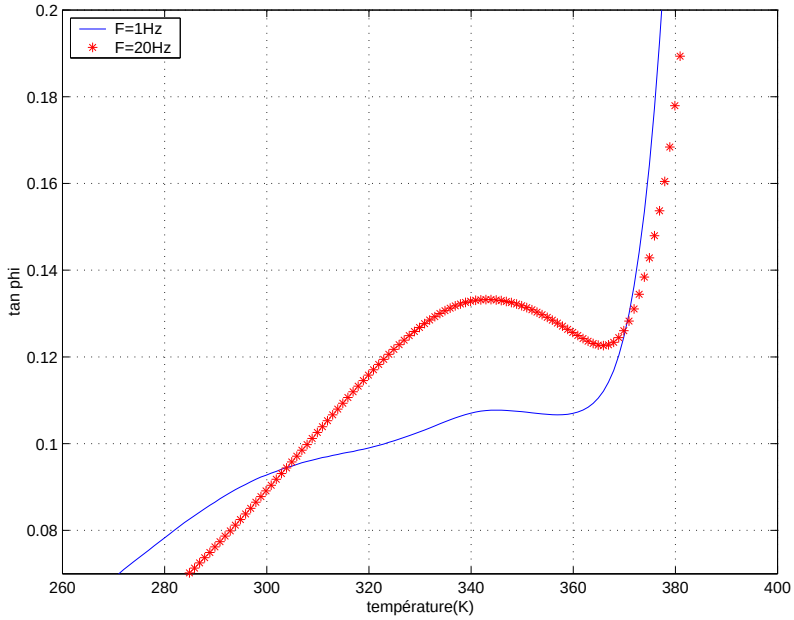


**Fig. IV.12**: *Mesures isochrones à 20 (*) et 1 (-) Hz de tanφ d'un PMMA vieilli 4H à 313 k*

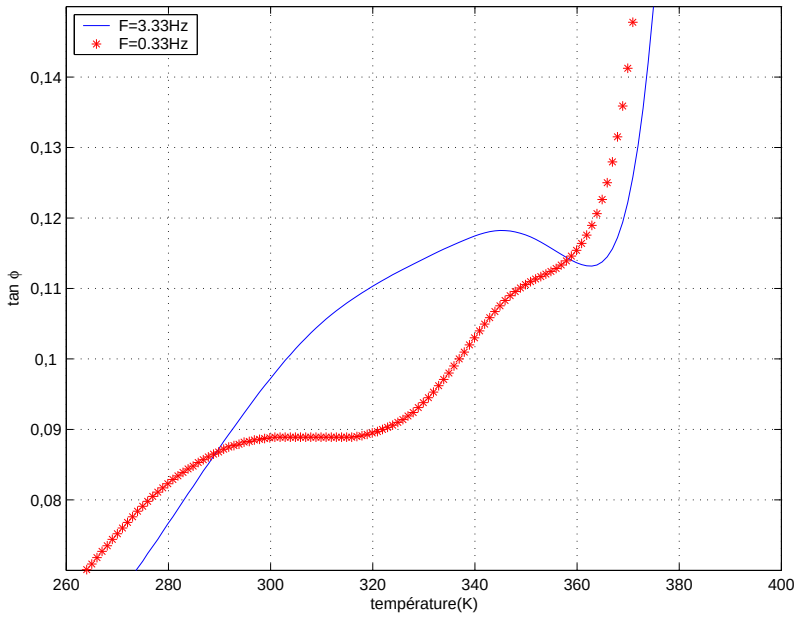


**Fig. IV.13**: *Mesures isochrones à 0,33 (*) et 3,33 (-) Hz de tanφ d'un PMMA vieilli 24H à 313 K*

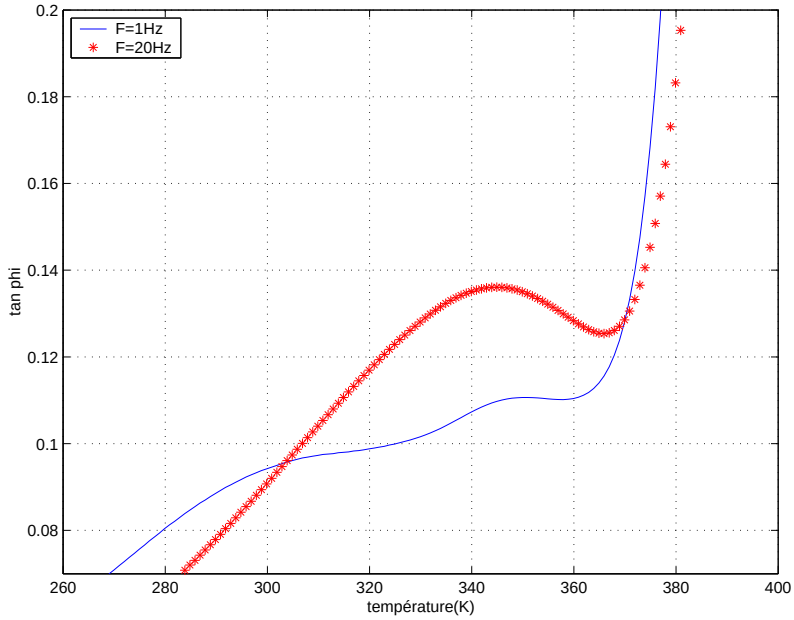


**Fig. IV.14**: *Mesures isochrones à 20 (*) et 1 (-) Hz de tanφ d'un PMMA vieilli 24H à 313 K*

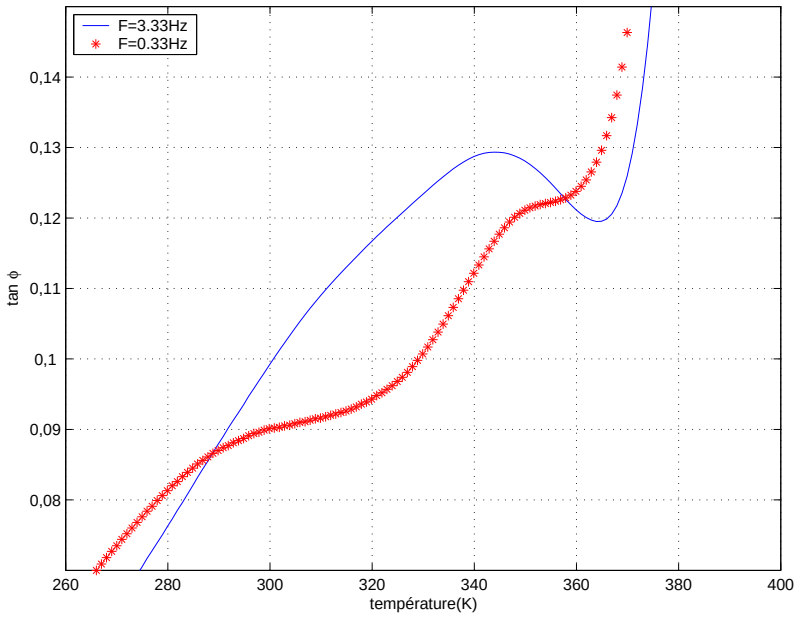


**Fig. IV.15**: *Mesures isochrones à 0,33 (*) et 3,33 (-) Hz de tanφ d'un PMMA vieilli 48H à 313 K*

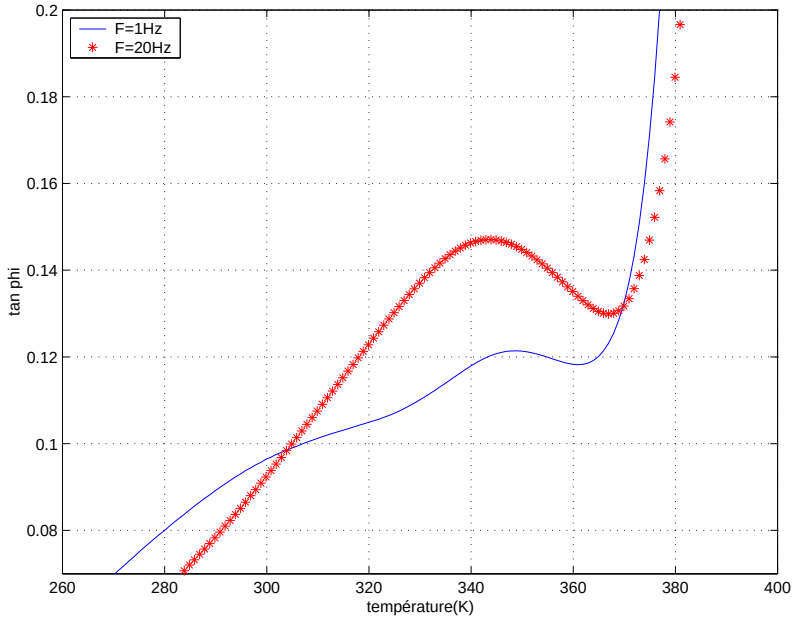


**Fig. IV.16**: *Mesures isochrones à 20 (*) et 1 (-) Hz de tanφ d'un PMMA vieilli 48H à 313 K*

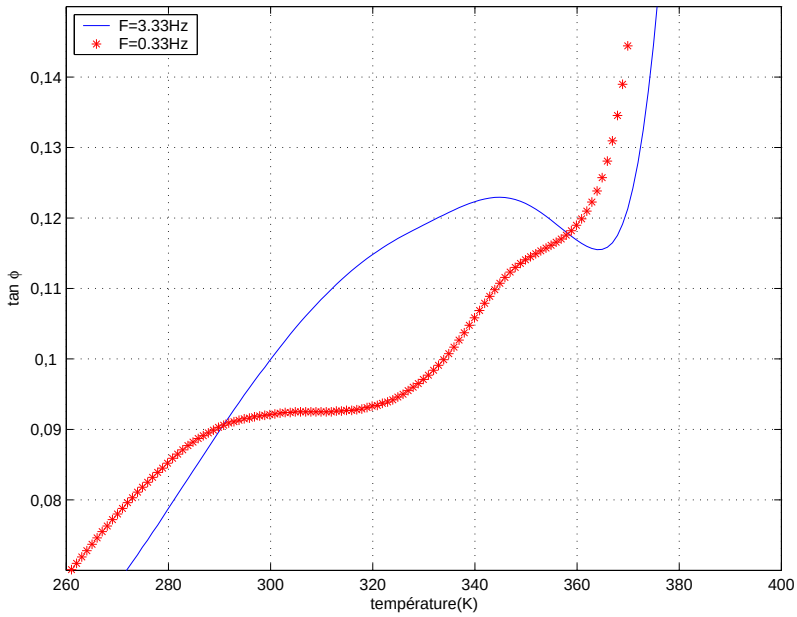


**Fig. IV.17**: *Mesures isochrones à 0,33 (*) et 3,33 (-) Hz de tanφ d'un PMMA vieilli 72H à 313 K*

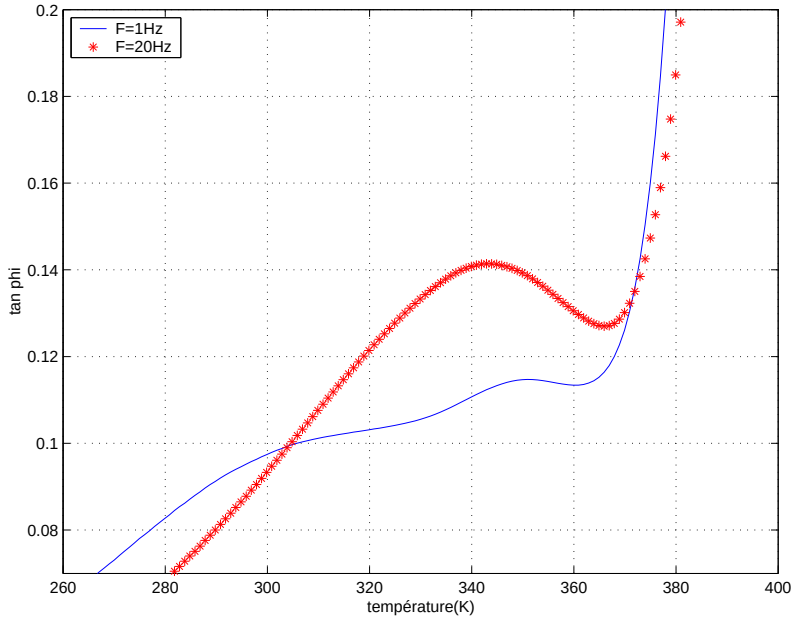


**Fig. IV.18**: *Mesures isochrones à 20 (*) et 1 (-) Hz de tanφ d'un PMMA vieilli 72H à 313 K*

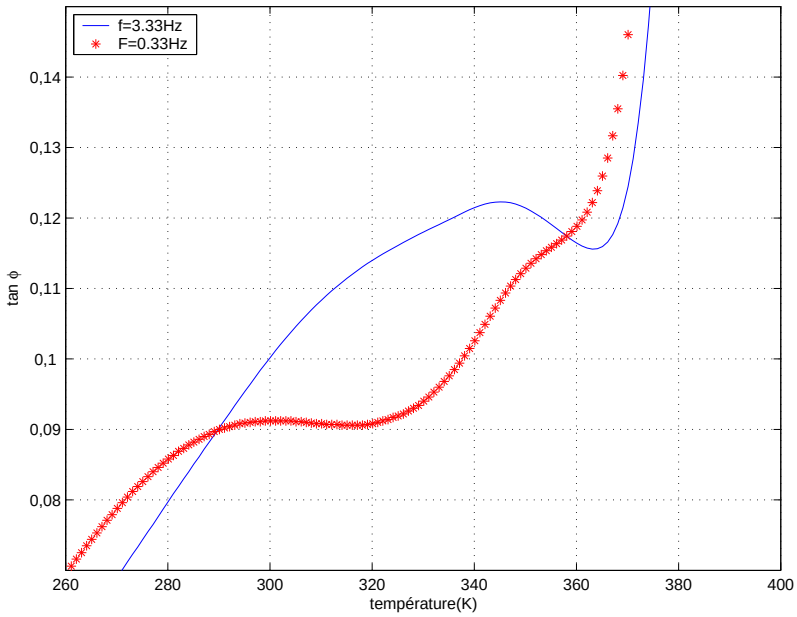


**Fig. IV.19**: *Mesures isochrones à 0,33 (*) et 3,33 (-) Hz de tanφ d'un PMMA vieilli 1 semaine à 313 K*

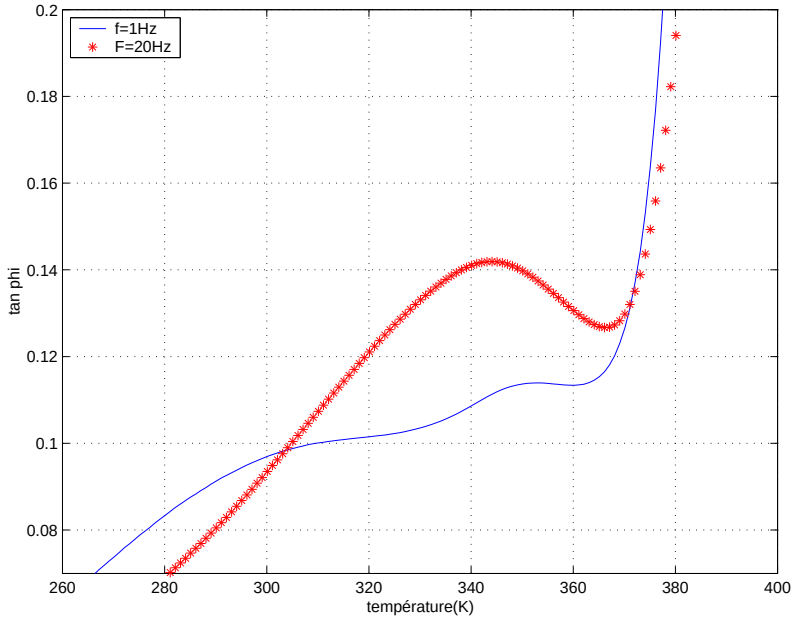


**Fig. IV.20**: *Mesures isochrones à 20 (*) et 1 (-) Hz de tanφ d'un PMMA vieilli 1 semaine à 313 K*

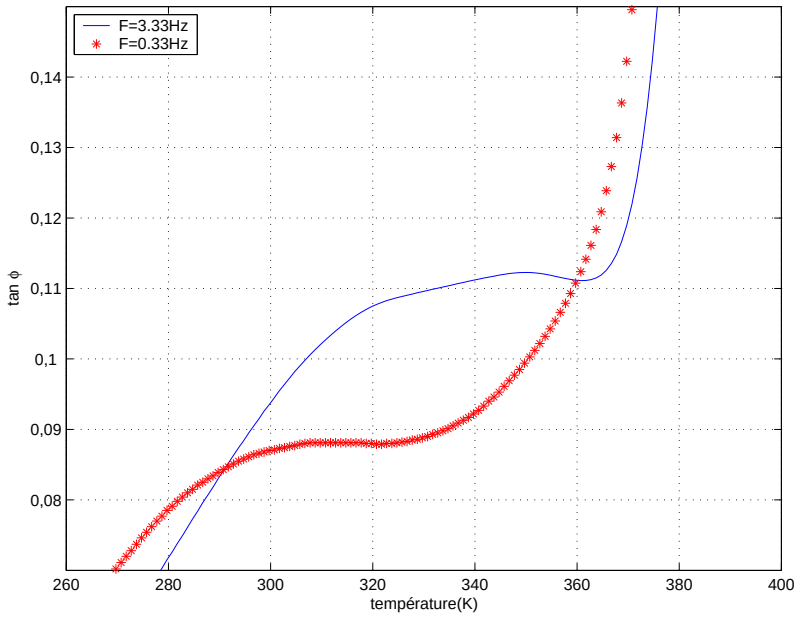


**Fig. IV.21**: *Mesures isochrones à 0,33 (*) et 3,33 (-) Hz de tanφ d'un PMMA vieilli 4H à 333 K*

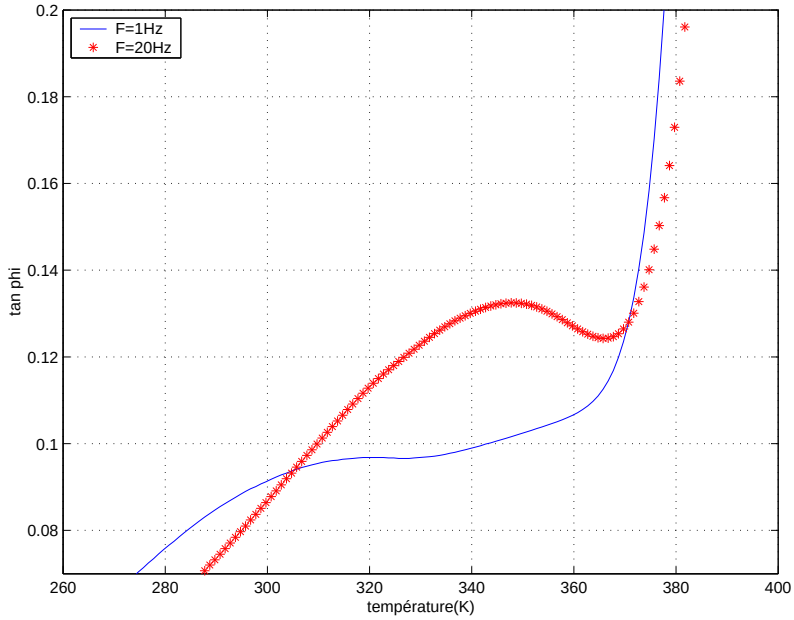


**Fig. IV.22**: *Mesures isochrones à 20 (*) et 1 (-) Hz de tanφ d'un PMMA vieilli 4H à 333 K*

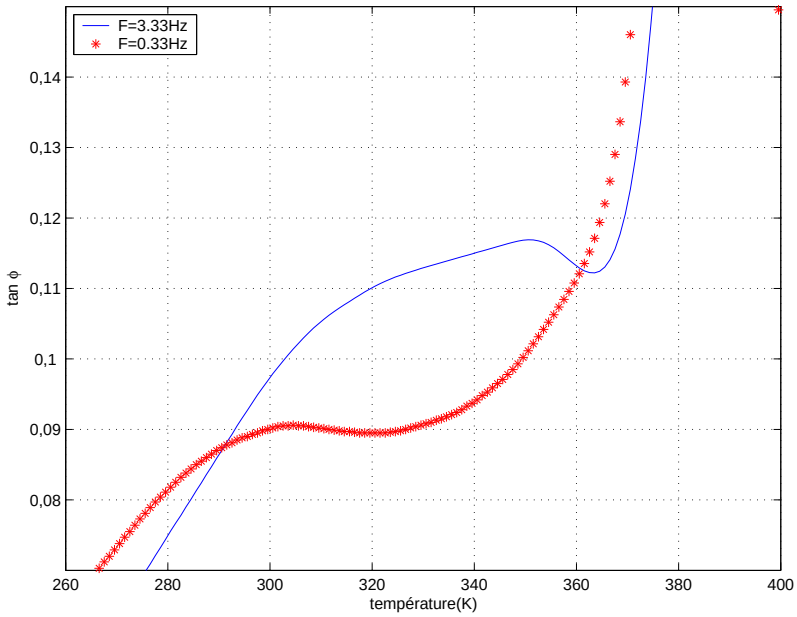


**Fig. IV.23**: *Mesures isochrones à 0,33 (*) et 3,33 (-) Hz de tanφ d'un PMMA vieilli 24H à 333 K*

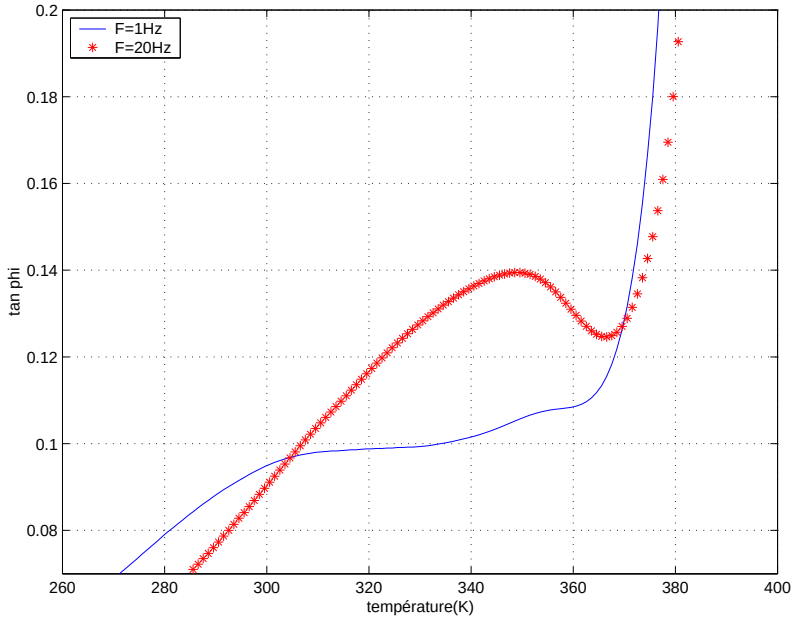


**Fig. IV.24**: *Mesures isochrones à 20 (*) et 1 (-) Hz de tanφ d'un PMMA vieilli 24H à 333 K*

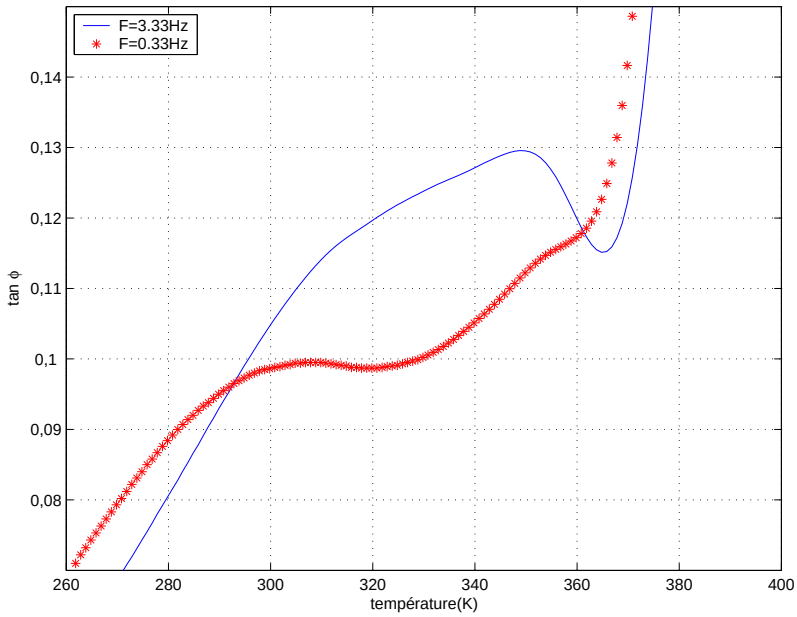


**Fig. IV.25**: *Mesures isochrones à 0,33 (*) et 3,33 (-) Hz de tanφ d'un PMMA vieilli 48H à 333 K*

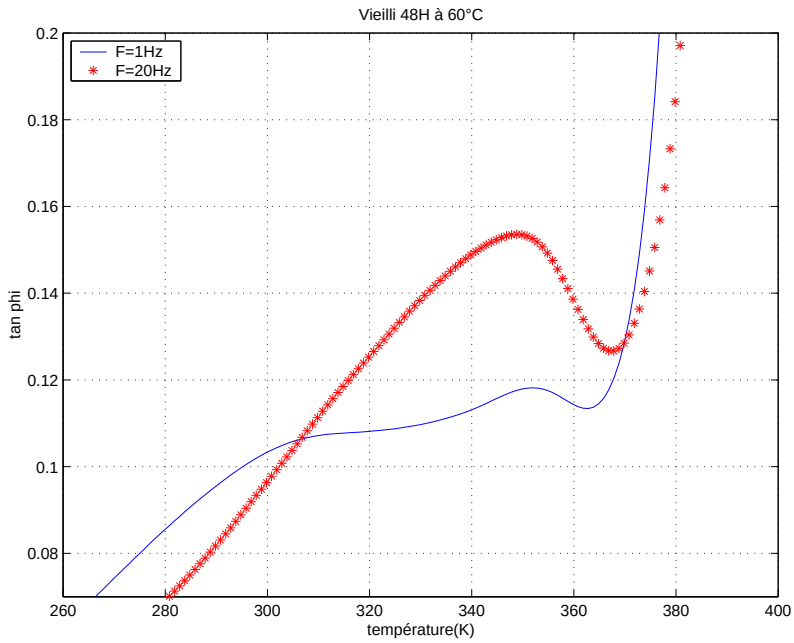


**Fig. IV.26**: *Mesures isochrones à 20 (*) et 1 (-) Hz de tanφ d'un PMMA vieilli 48H à 333 K*

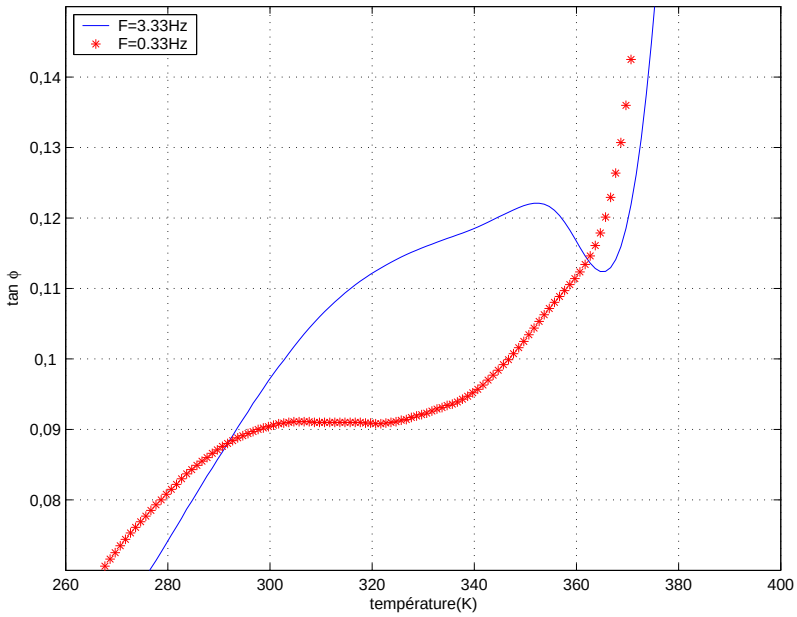


**Fig. IV.27**: *Mesures isochrones à 0,33 (*) et 3,33 (-) Hz de tanφ d'un PMMA vieilli 72H à 333 K*

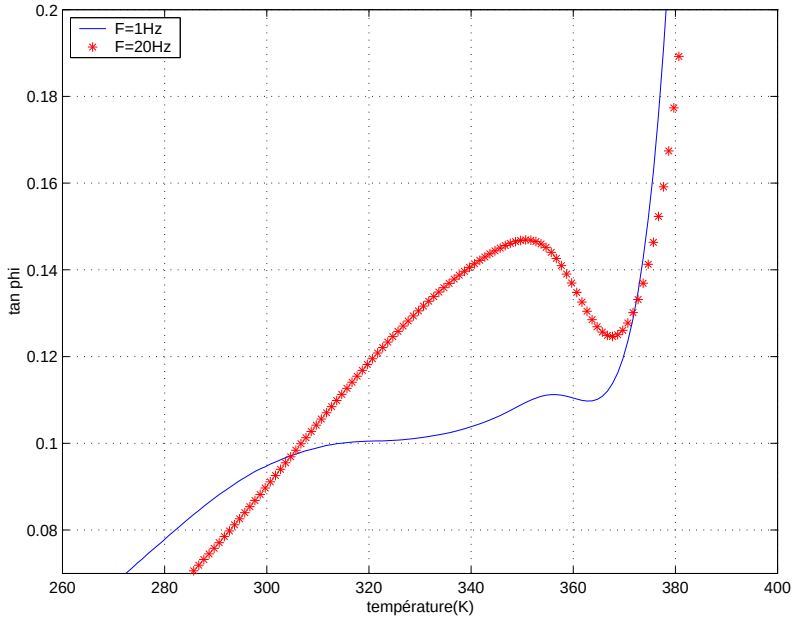


**Fig. IV.28**: *Mesures isochrones à 20 (*) et 1 (-) Hz de tanφ d'un PMMA vieilli 72H à 333 K*

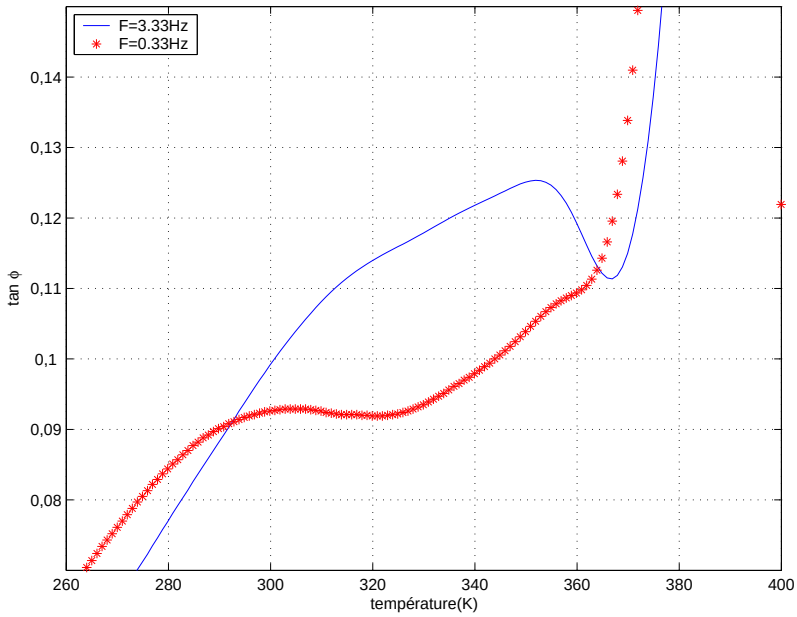


**Fig. IV.29**: *Mesures isochrones à 0,33 (*) et 3,33 (-) Hz de tanφ d'un PMMA vieilli 1 semaine à 333 K*

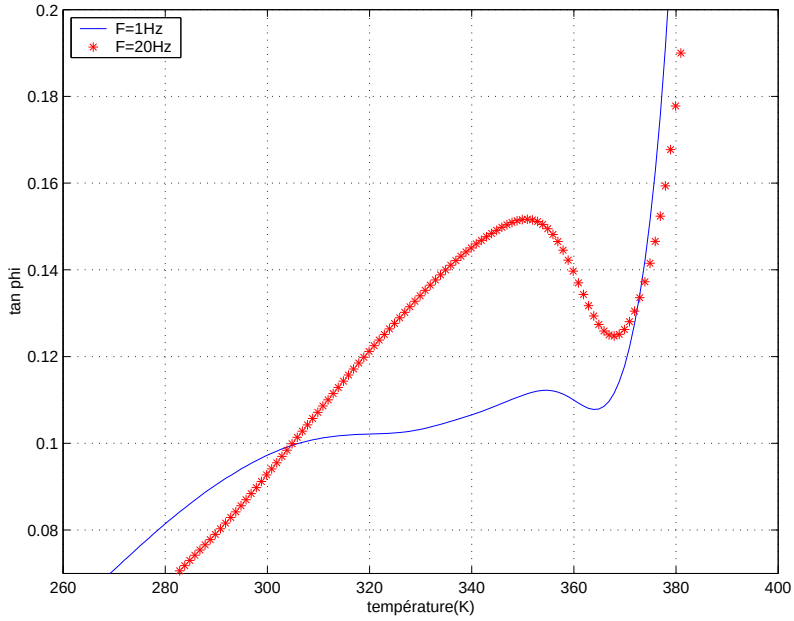


**Fig. IV.30**: *Mesures isochrones à 20 (*) et 1 (-) Hz de tanφ d'un PMMA vieilli 1 semaine à 333 K*

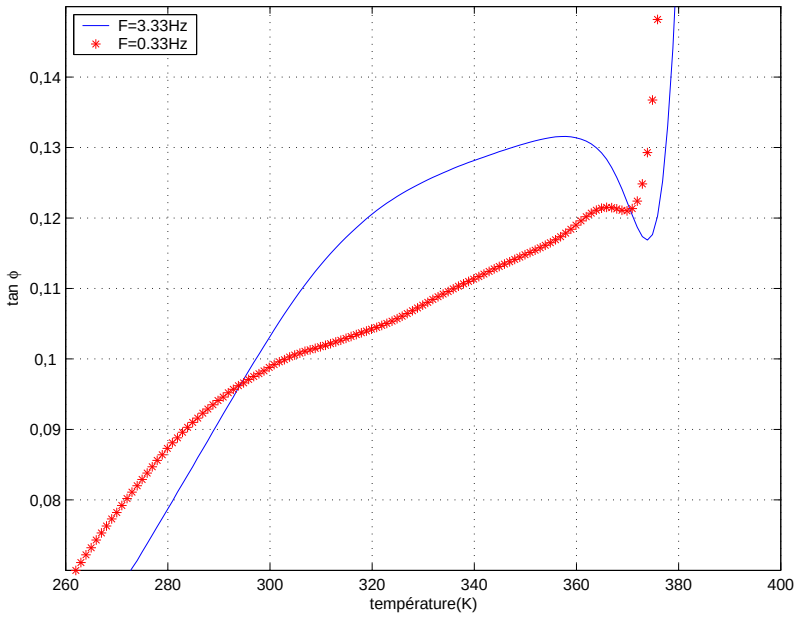


**Fig. IV.31**: *Mesures isochrones à 0,33 (*) et 3,33 (-) Hz de tanφ d'un PMMA vieilli 4H à 363 k*

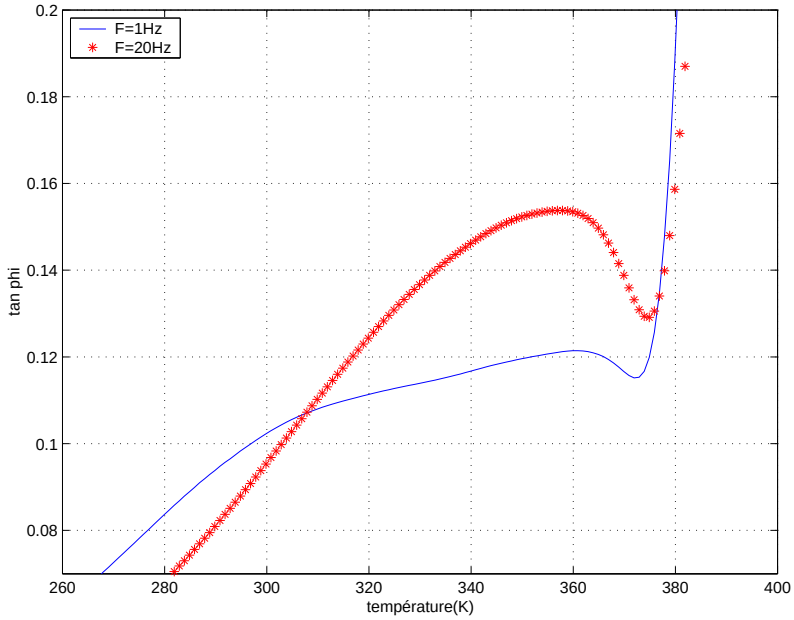


**Fig. IV.32**: *Mesures isochrones à 20 (*) et 1 (-) Hz de tanφ d'un PMMA vieilli 4H à 363 k*

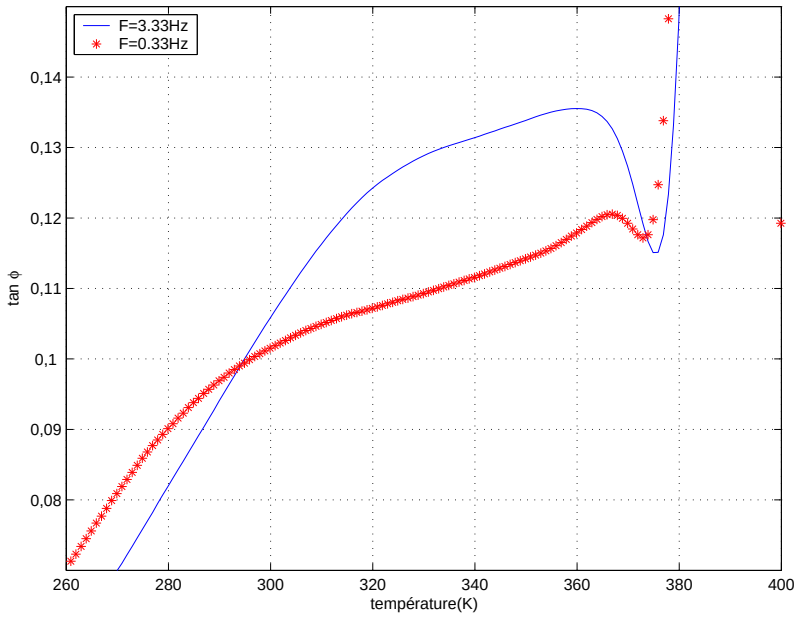


**Fig. IV.33**: *Mesures isochrones à 0,33 (*) et 3,33 (-) Hz de tanφ d'un PMMA vieilli 24H à 363 K*

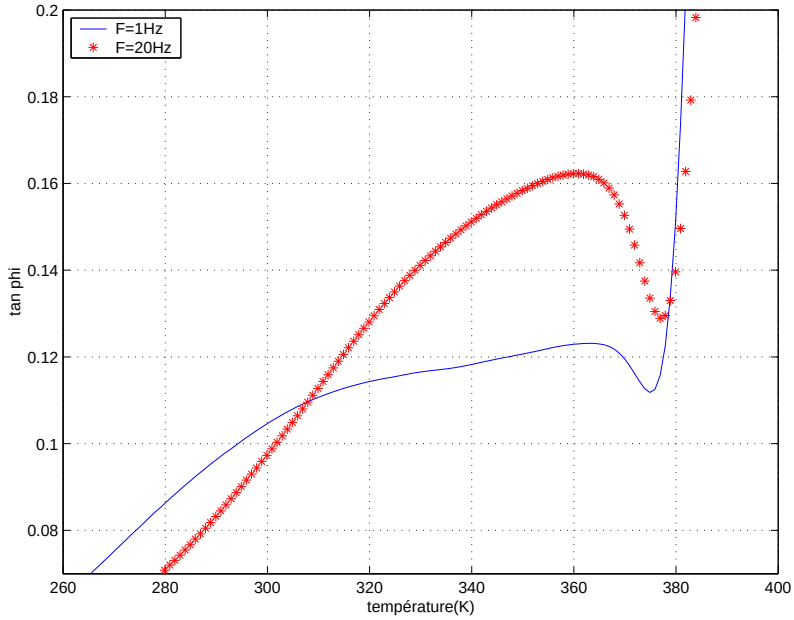


**Fig. IV.34**: *Mesures isochrones à 20 (*) et 1 (-) Hz de tanφ d'un PMMA vieilli 24H à 363 K*

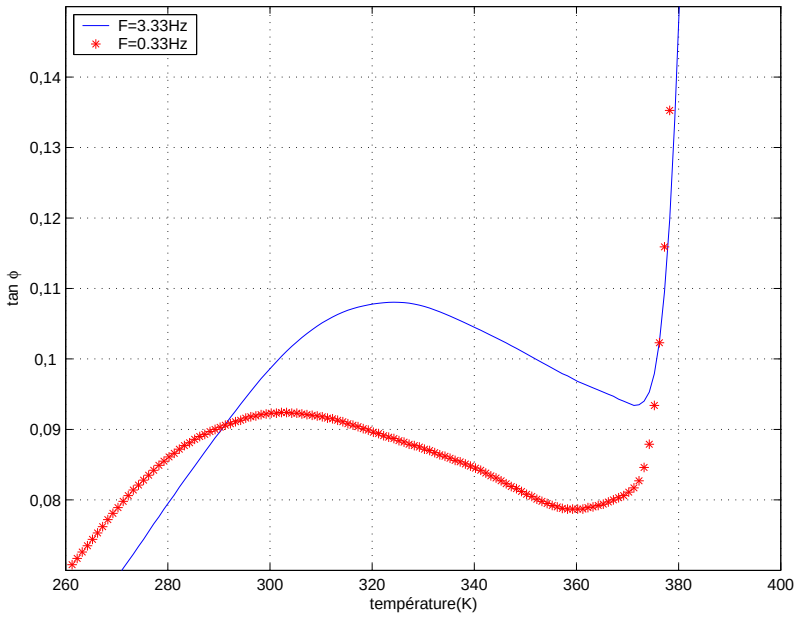


**Fig. IV.35**: *Mesures isochrones à 0,33 (*) et 3,33 (-) Hz de tanφ d'un PMMA vieilli 48H à 363 K*

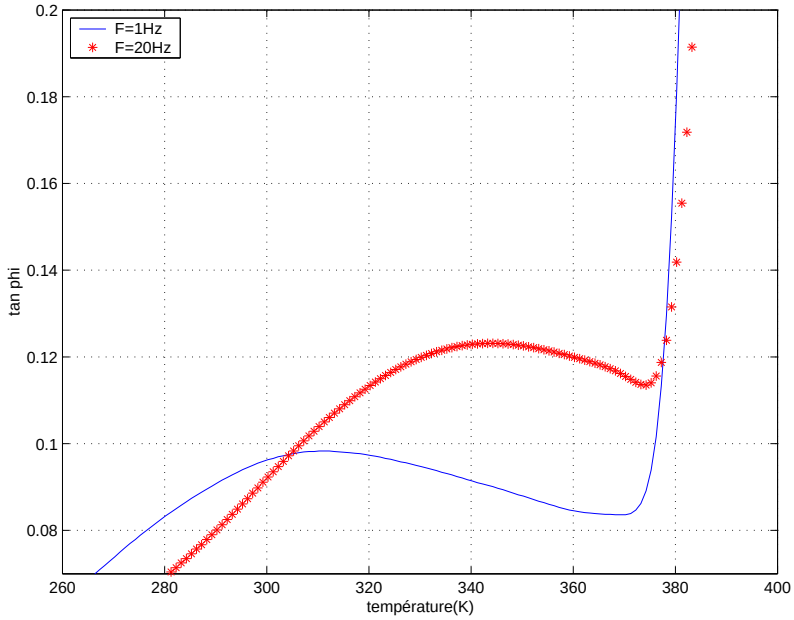


**Fig. IV.36**: *Mesures isochrones à 20 (*) et 1 (-) Hz de tanφ d'un PMMA vieilli 48H à 363 K*

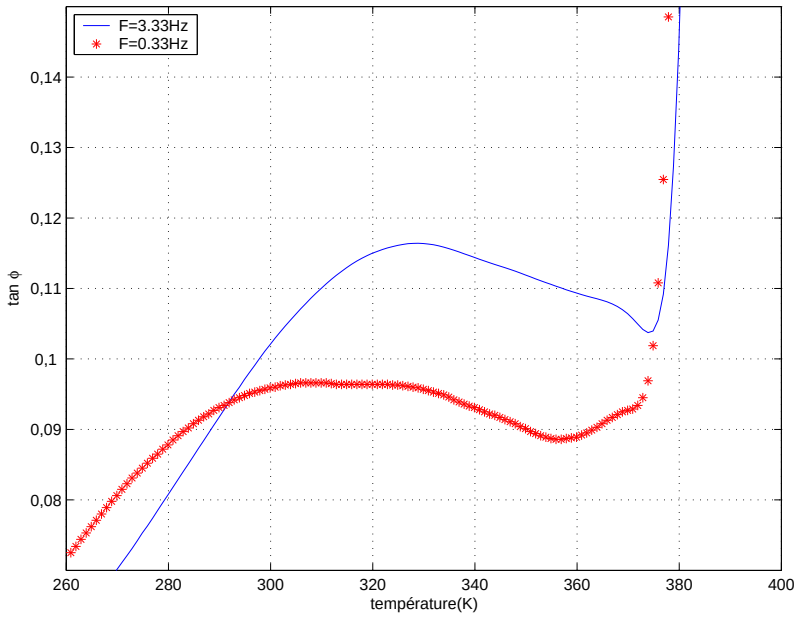


**Fig. IV.37**: *Mesures isochrones à 0,33 (*) et 3,33 (-) Hz de tanφ d'un PMMA vieilli 72H à 363 K*

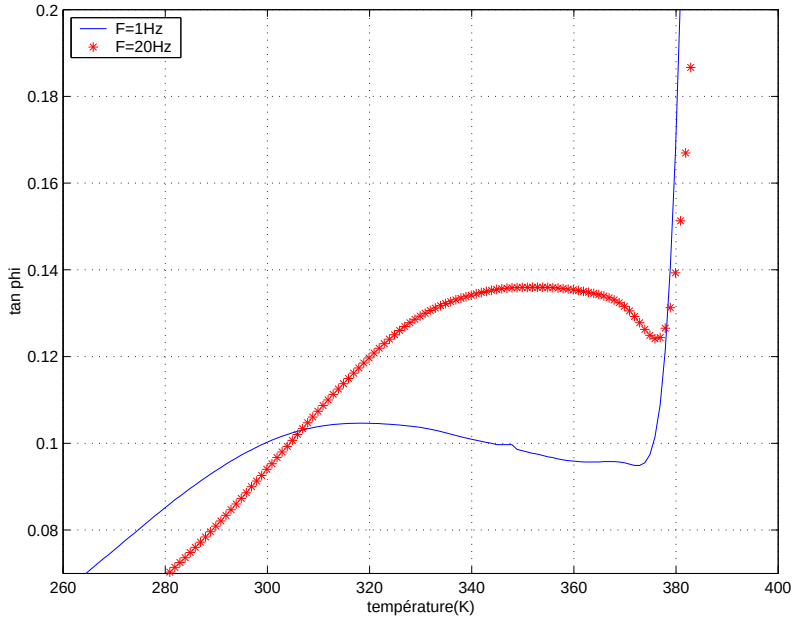


**Fig. IV.38**: *Mesures isochrones à 20 (*) et 1 (-) Hz de tanφ d'un PMMA vieilli 72H à 363 K*

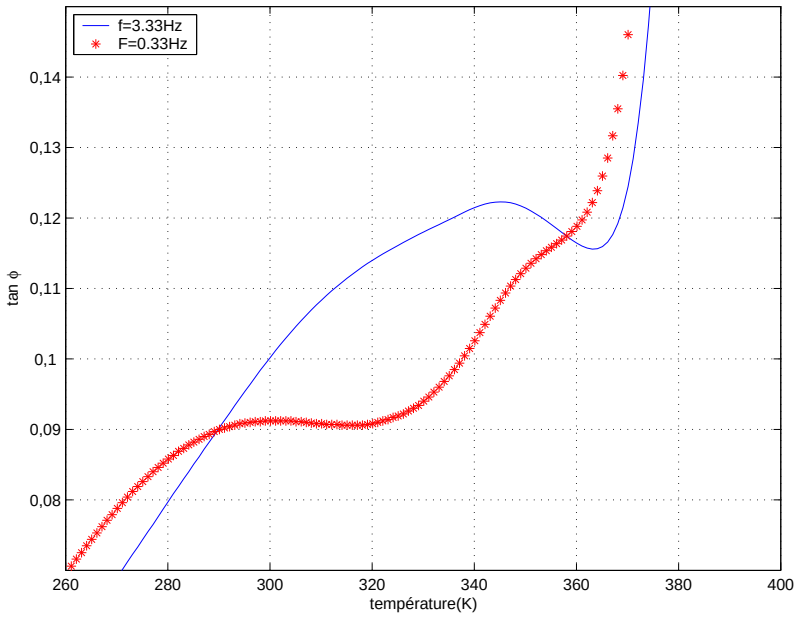


**Fig. IV.39**: *Mesures isochrones à 0,33 (*) et 3,33 (-) Hz de tanφ d'un PMMA vieilli 1 semaine à 363 K*

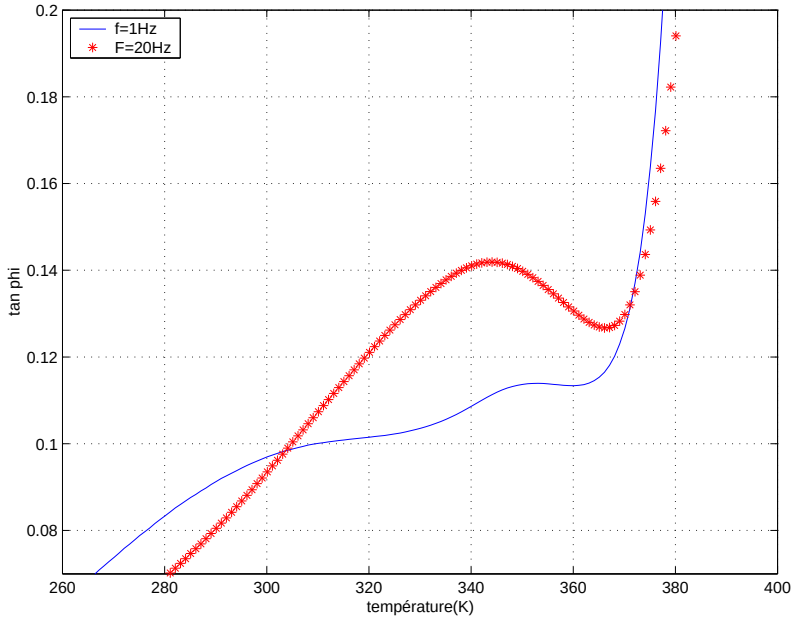


**Fig. IV.40**: *Mesures isochrones à 20 (*) et 1 (-) Hz de tanφ d'un PMMA vieilli 1 semaine à 363 K*

# Références bibliographiques

# Bibliographie

[Adam, 1965] G.Adam and J.H.Gibbs, "On the Temperature Dependence of Co-operative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids", J.Chem. Phys.43(1965),pp.139-146.

[Aharoune, 1997] Aharoune A., "Contribution a l'étude du champ d'application de l'approche DNLR a divers comportements des materiaux. Application aux systemes : PVAc, Glucose et $(Se_{85}Te_{15})_{90}Ge_{10}$", These d'état,Agadir,Maroc 1997.

[Aharoune, 2001] Aharoune, A., Marceron-Balland P., Cunat. C. "The DNLR Approch and Relaxation Phenomena. Part I et II -Application : Volume Recovery of PVAc", Mechanics of time-dependent Materials Vol 5, pp. 345-377, (2001)

[Angell, 2000] C.A.Angell, K.L. Ngai, G.B. McKenna, P.F.McMillan, S.W.Martin, "Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids", J.Appl.Phys.88,3113(2000)

[Bässler, 1987] H.Bässler, "Viscous flow in supercooled liquids analyzed in terms of transport theory for random media with energetic disorder", Phys. Rev Lett. 58(1987)767.

[Bernazzani, 2002] P.Bernazzani, S.L.Simon, "Volume recovery of polystyrene : evolution of the characteristic relaxation time", J.Non-Cryst.Solids 307-310(2002)470

[Binder, 1984] K.Binder, A.P.Young, "Logarithmic dynamic scaling in spin-glasses", Phys. Rev. B 29(1984)2864.

[Boltzmann, 1874] Boltzmann L. Zür Theorie der elastischen nahwirkung. Sitz. ber. -Bayer. Akad. Wiss., Math. -Nat. Wiss. K1. , vol. 70, pp.25 1874

[Caru, 1990] J.R.S Hay, J.M Caruthers, "A predictive Model for the effects of thermal history on the mechanical behavior of amourphous polymers", Polym. Eng.

Sci. 30, 1990, 1266-1280

[Cav, 1989] Cavaillé J.Y., "Etude par spectrométrie mécanique de la mobilité moléculaire dans des alliages de polymères non cristallins de compatibilité différente", Thèse : I.N.S.A. de Lyon, 1987

[Cav, 1989] Cavaille, J.Y., J.Perez and G.P.Johari, "Molecular theory for the rheology of glasses and polymers", Phys.Rev.B 39,2411(1989)

[Chen, 1981] H.S.Chen. "Kinetics of low temperature structural relaxation in two (Fe-Ni)-based metallic glasses", J.Appl.Phys, 52(1981)1868.

[Cheriere, 1992] Cheriere, J.M. "Etude du vieillissement physique du PMMA non plastifié par essais de microfluage", Th.Sciences Des Matériaux 1992 Université de Poitiers.

[Cohen, 1959] M.H. Cohen and D. Turnbull, "Molecular Transport in Liquids and Glasses", J. Chem. Phys. 31, 1164-1169(1959).

[Cunat, 1985] Cunat C. "Approche statistique des proptiétés thermodynamiques des étas liquides et vitreux. Relation des liquides et transition vitreuse. Influence des association chimique", Thése de doctorat d'Etat. Université de Nancy I, (1985)

[Cunat, 1991] Cunat C. "A thermodynamic theory of relaxation based on a distribution of non-linear processes", J.of Non-Crytalline Solids 131-133,812-815,1991.

[De Donder, 1920] De Donder, T., "Leçon de thermodynamique et de chimie physique, Gauthier-Villars", Paris, (1920).

[Domberger, 1995] Domberger W., Reichert D., Garwe F., Schneider H., Donth E., "Relaxation behaviour in the ab splitting region of the glass transition in PnBMA by means of 13C 2D-MAS exchange NMR", J.Phys. : Condens.Matter, **1995**, Vol.7, p.7419-7426.

[Doolitle, 1951] A.K Doolitle, "Studies in Newtonian Flow. II. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Free-Space", J.Appl.Phys. 22, 1471(1951).

[Ediger, 1996] M.D.Ediger, C.A.Angell, Sidney R.Nagel, "Supercouled Liquids and Glasses", J.Phys.Chem. 1996,100, 13200-13212.

[Etienne,1982] Etienne S., Cavaillé J.Y., Perez J., Point R., Salvia M., "Autamatic system for analysis of micromechanicalt properties", Rev.Sci.Instrument, 1982, Vol.53, p.1231-1266

[Etienne,2002] Etienne S., L.David "Introduction à la physique des polymères", Dunod, Paris, 2002.

[Etienne,2003] Etienne S., S. Elkoun, L.David and L.B. Magalas Solid state phenomena Vol.89(2003)pp. 31-66

[Ferry, 1970] J.D.Ferry, "Viscoelastic Properties of polymers", 2nd edn, Wiley, New York(1970).

[Ferry, 1980] J.D.Ferry, "Viscoelastic Properties of polymers", Wiley, New York(1980).

[Garwe, 1996] Garwe F., Schönhals A., Lockwenz H., Beiner M., Donth E., "Influence of cooperative $\alpha$ dynamics and local $\beta$ relaxation during the development of the dynamic glass transition in poly(n-alkyl methacrylate)s", Macromolecules, 1996, N°29, 247-253.

[Gibbs, 1958] Gibbs J.H. and Edmund A. DiMarzio, "Nature of the Glass Transition and the Glassy State", journal of chemestry physics,28,(1958),373-383.

[Gibbs, 1902] Gibbs, J.W. Collected Works, Scribner, New York, (1902).

[Goldstein, 1974] J.E McKinney, M. Goldstein, Journal of Research of National Bureau of standarts. A. Physics and Chemistry, 78A, (1974) 331-353.

[Götze, 1992] W.Götze, L.Sjôgren, "Relaxation processes in supercooled liquids", Rep.Prog.Phys. 55(1992)241.

[Havriliak,1967] Havriliak S., Negami S. "Complexe plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers", Polymer, 8, 161-205 1967.

[Hazeg,2002] N.A Hazeg, C. Cunat, "Distribution de modes dissipatifs et modélisation empirique de Kohlrausch", Matériaux 2002, Tours.

[Huet, 1965] Huet C., "Viscoelastic properties of polymers", Ann. Ponts Chaussees,1965, Vol.6,n 5 373-429.

[Johari, 1970] G.P. Johari and M. Goldstein, "Molecular Mobility in Simple Glasses", J.Phys.Chem. 74, 2034(1970)

[Johari, 1973] G.P. Johari, "Intrinsic mobility of molecular glasses", J. Chem. Phys. 58, 1755 (1973)

[John, 1995] John M.Hutchinson, "Physical Aging of Polymers", Prog.Polym.Sci., Vol.20, 703-760, 1995

[Kovacs,1963] Kovacs, A.J.Fotscher. Hochpolym.-Forsch. 3,(1963),394-507

[Kovacs,1954] A.J.kovacs, "Contribution à l'étude de l'évolution isotherme du volume des hauts polymères", Th.Sciences. Faculté des Sciences de l'Université de Paris, 1954.

[Kovacs,1977] A.J.kovacs, J.M.Hutchinson and J.J.Aklonis, "The Structure of Non-Crystalline Materials", (P.H.Gaskell, Ed.), pp. 153-163. Taylor and Francis, London(1977).

[Kuiken,1994] Kuiken, D.C., "Thermodynamics of irreversible processes, Applications to diffusion and rheology", Wiley, Chichester, (1994).

[Loukil, 1996] Loukil M. "Modélisation des surfaces de plasticité à partir d'une approche de la thermodynamique de la relaxation des milieux continus", Th. Physique. INP Lorraine 1996

[Martin, 2003] B.Martin, "Formulation intégrale de l'approche DNLR et réflexions sur l'endommagement", Th. INPL 2003.

[Magnenet, 2004] V.Magnenet, "Formulation thermodynamique de lois De comportement hors-équilibre : Groupes de symétries continues issus d'une approche lagrangienne irréversible", Th. Mécanique et Energétique. INP Lorraine 2004.

[McCrum , 1968] N.G.McCrum, B.E.Read, G.Williams, "Anelastic and dielectric Effects in Polymeric Solids", Wiley, New York, 1968.

[McKenna,1994] Gregory B. McKenna, "Dilatometric evidence for the apparent decoupling of glassy structure from the méchanical stress field", J. of Non-crystalline Solids 172-174(1994)756-764.

[Monnerie, 1991] Monnerie L. "Dynamique locale des polymères- Influence sur les propriétés mécaniques" Groupe Français des Polymères :"Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires" vol8, Chap.VI, 183-232, 1991.

[Moore, 1971] Moore D.W., Day D.E., "Temperature variation in distribution of relaxation times in aluminosilicate glasses Physics and Chemistry of Glasses", 12, 75-81(1971)

[Münster, 1966] A. Münster, "Termodynamique des processus irréversibles", P.U.F. Paris 1966

[Napolitano , 1971] Napolitano, L., "Thermodynamique des systèmes composites en équilibre ou hors d'équilibre", Mémoires de Sciences Physiques, Gauthier-Villars Editeur, p22, (1971).

[Ngai , 1979] K.L.Ngai, Solid state Phys. 9,121 (1979)

[Ngai , 1998] K.L.Ngai, "Relation between some secondary relaxations and the relaxations in glass-forming materials according to the coupling model", J.Chem.phys. 109,6982 (1998)

[Nowick , 1961] Nowick A.S., Berry B.S., "Lognormal distribution function for describing anelastic and other relaxtion processes. I-Theory and numerical computations", IBM Journal, Res. Dev., 5, 297-311, 1961

[Onsager , 1931a] L.Onsager. "Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I.", J.Phys. Rev., 37 : 405, 1931

[Onsager , 1931b] L.Onsager, "Reciprocal Relations in Irreversible Processes. II.", J.Phys. Rev., 38 : 2265, 1931

[Pekarski, 2000] Pekarski, P.; Hampe, J.;BöHm, H. G.; Kirchheim, R. Macromolecules 2000, 33, 2192-2199

[Petrie, 1972] S.E.B. Petrie, J.Polymer Sci. Pt. A2 10,1255-1272(1972)

[Plazek, 1999] Plazek, D.J., Magill, J. H., Echeverria, I., Chay, I.-C. "Viscoelastic behavior of 1,3,5 tri à-naphthyl benzene (will the real TàNB please stand up)". J.Chem.phys.1999, 110, 10445-10451.

[Rahouadj, 2001] R.Rahouadj, C.Cunat, "A non linear viscoelastic model based on fluctuating modes, Handbook of materials Behavior Models", Acd Press V1(2001)p107-116.

[Rault, 2000] J.Rault, "Origin of the Vogel-Fulcher-Tammann law in glass-forming materials : the $\alpha - \beta$ bifurcation", Journal of Non-Crystalline Solids, Volume 271, Issue 3, 1 July 2000, Pages 177-217

[Rault, 2002] Rault,J. "Les Polymères Solides", Cépaduès-Editions septembre 2002

[Read, 1981] Read B.E., "Influence of stress rate and temperature on secondray relaxations in polymeric glasses", Polymer, 22, 1580-1586, 1981.

[Shuker, 1970] Shuker R. et Gammon R.W, "Raman-Scattering Selection-Rule Breaking and the Density of States in Amorphous Materials", Phys.Rev.Lett.,25,222(1970).

[Souletie, 1991] j.Souletie, D. Bertrand, J.Phys. (Paris)51(1991)1627.

[Struik, 1978] Struik, L.C. E. "Physical ageing in Amorphous Polymers and Other Materials", Elseiver : Amsterdam,1978.

[Song, 1990] K.I Song, J.M Caruthers, "Prediction of a thermodynamic constitutive equation for specific volume relaxation in the glass transition", Mat. Res. Symp. Proc, 215, 1991, 213-217.

[Tisza, 1966] Tisza, L., "Generalized thermodynamics", MIT Press, Cambridge (Mass.), (1966).

[Tschoegl, 1989] Tschoegl N.W., "The phenomenological theory of linear viscoelastic behavior. An introduction". Berlin-Springer 1989.

[Williams, 1955] M.L.Williams, R,F.Landel and J.D. Ferry, "the temperature dependance of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids", J.Am. Chem.Soc. 77,3701-3707(1955).

[Wypych, 2006] A. Wypych, E. Duval, A. Mermet, G. Boiteux, L. David, J. Ulanski2 and S. Etienne. Kovacs effect in PMMA observed by low-frequency Raman scattering (boson peak).

**Contribution à l'étude des phénomènes de relaxation et de vieillissement dans le polymères amorphes.**

Nous avons étudié la mobilité moléculaire du (Poly Méthyl Méthacrylate) PMMA au cours d'un vieillissement physique à différentes températures par spectroscopie mécanique à balayage pour 4 fréquences quasi-simultanées 0,33Hz, 1Hz, 3,33Hz et 20Hz, et par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Sur le plan expérimental, cette étude nous à permis de retrouver le deux relaxations (classiques) $\alpha$ et $\beta$ et de mettre en évidence un signal supplémentaire induit par les vieillissements préalables. Ces pics de relaxation structurale fortement dépendants des conditions de recuits préalables (température et temps de vieillissement) ne semblent pas sensibles à la fréquence en DMA. Nous avons aussi pu établir un lien entre le pré-pic observé en DSC et la relaxation structurale observée en spectroscopie mécanique. L'esquisse de modélisation de la DMA et de la DSC entreprise dans le cadre du formalisme DNLR développé au laboratoire nous a permis de vérifier (qualitativement) qu'il s'agissait là de manifestations anisothermes induites par de multiples cinétiques non linéaires.

**Mots clés** : Polymères amorphes, PMMA, Spectroscopie mécanique, DMA, DSC, Relaxation $\alpha$, Relaxation $\beta$, relaxation structurale, vieillissement physique, DNLR

---

**Contribution to the study of the relaxation and ageing phenomena in amorphous polymers.**

We have studied the molecular mobility of poly(methyl methacrylate) (PMMA) during a physical ageing, at various temperatures. This study was carried out by means of two techniques, namely i) mechanical spectroscopy (MS) with scanning in temperature for 4 nearly simultaneous frequencies 0,33Hz, 1Hz, 3,33Hz and 20Hz, and ii) differential scanning calorimetry (DSC). Concerning the experimental aspect, this study has allowed to find the two well known relaxation processes $\alpha$ and $\beta$ and to highlight an additional signal induced by preliminary aging procedure. This peak due to structural relaxation strongly depends on the preliminary conditions of annealing (temperature and time of aging) and appears to be nearly non frequency dependent, as assessed by mechanical spectroscopy. We also could establish a relationship between the pre-peak observed in DSC and this structural relaxation observed by MS. The preliminary modeling of the MS and DSC results was undertaken within the framework of DNLR formalism developed at the laboratory. This modeling has allowed to check, at least qualitatively, that these results are non isothermal manifestations induced by multiple nonlinear kinetics.

**Keywords** : amorphous polymers, PMMA, Mechanical spectroscopy, DMA, DSC, $\alpha$ relaxation, $\beta$ relaxation, structural relaxation, physical ageing, DNLR.