Frottement intérieur et module dynamique associés à la transition vitreuse des polymères amorphes

J. Perez

► To cite this version:

J. Perez. Frottement intérieur et module dynamique associés à la transition vitreuse des polymères amorphes. *Revue de Physique Appliquée*, 1986, 21 (2), pp.93-107. 10.1051/rphysap:0198600210209300 . jpa-00245427

HAL Id: jpa-00245427

<https://hal.science/jpa-00245427>

Submitted on 1 Jan 1986

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification
 Physics Abstracts
 46.30J — 61.40K

Frottement intérieur et module dynamique associés à la transition vitreuse des polymères amorphes

J. Perez

Groupe d'Etudes de Métallurgie Physique et de Physique des Matériaux (+), I.N.S.A., Bât. 502, 69621 Villeurbanne Cedex, France

(Reçu le 21 décembre 1984, révisé le 19 août 1985, accepté le 12 novembre 1985)

Résumé. — La déformation non élastique des polymères amorphes au voisinage de la transition vitreuse est traitée en supposant d'une part, la formation thermomécaniquement activée de microdomaines cisailés en des sites où le désordre est particulièrement élevé (« défauts »), d'autre part l'expansion de ces domaines grâce à des processus de diffusion des monomères. A partir de ces hypothèses, un ensemble de relations donnant G' , G'' et $\tan \phi$ en fonction des divers paramètres physiques est établi. Les relations permettent la représentation de ces grandeurs en fonction de la fréquence (température) dans le cas de plusieurs polymères amorphes (polystyrène, polybutadiène, sélénium) en bon accord avec les données expérimentales. Le paramètre essentiel du modèle ainsi établi est le temps τ_2 caractéristique du processus diffusif et l'on montre que ce temps τ_2 peut être relié au coefficient de friction monomérique.

Abstract. — It is assumed that non elastic deformation of amorphous polymers near T_g occurs through (i) thermo-mechanical nucleation of sheared microdomains in highly disordered sites (« defects ») and (ii) expansion of such local shear by diffusion of monomers. From these hypotheses, a set of equations giving G' , G'' and $\tan \phi$ as a function of physical parameters is established. Such equations allow us to show the variation of these properties with frequency (or temperature) in the case of some amorphous polymers (polystyrene, polybutadiene, selenium), in agreement with experimental data. The main parameter of the theory is the characteristic time τ_2 of the diffusional process and it is shown that τ_2 can be related to the monomeric friction coefficient.

1. Introduction.

Les travaux portant sur les propriétés viscoélastiques des polymères solides amorphes sont très nombreux tout comme les ouvrages bibliographiques qui leur sont consacrés [1-3]. On peut classer très schématiquement ces travaux en considérant la figure 1. Sur cette figure, on peut remarquer deux grands domaines :

a) A $T > T_g$ (état caoutchoutique), la compréhension du comportement du matériau a bénéficié des acquis de la dernière décennie dans le domaine de la physique des macromolécules (voir par exemple [4]). Au-delà d'une longueur critique, les chaînes sont enchevêtrées. Pour un temps d'observation $t_{\text{exp}} > \tau_e$, le comportement du système devient dépendant des fluctuations du réseau d'enchevêtrements des longues chaînes polymères; τ_e correspond donc au temps de relaxation lié au désenchevêtrement des chaînes, on a

$\tau_e = \eta_0/G_c$ (η_0 : viscosité d'écoulement ou viscosité à contrainte ou fréquence nulle et G_c : module caoutchoutique).

b) A $T < T_g$ (état vitreux), la cohésion du matériau résulte d'abord et surtout des forces d'interaction intermoléculaires. Chaque monomère est bien lié aux monomères 1^{er} voisins de la chaîne auquel il appartient mais se trouve en outre inséré dans une matrice H : formée par d'autres monomères de la même chaîne (voisins plus éloignés) ou même d'autres chaînes. Les changements de conformation sont donc bien plus difficiles, voire même impossibles, puisque aux barrières énergétiques intramoléculaires, s'ajoute l'interaction que chaque monomère subit avec la matrice dans laquelle il se trouve. Les mouvements locaux sont toutefois concevables, outre le cas de caractéristiques moléculaires particulières (radicaux, fin de chaîne...), dans certaines régions de la matrice où l'empilement de monomères est loin d'atteindre la compacité maximale.

(+) Laboratoire associé au CNRS n° 341.

Entre ces états se trouve le domaine de transition vitreuse. Dans ce cas, l'étude des propriétés viscoélastiques reste le plus souvent du ressort de l'approche phénoménologique de la rhéologie. Dans le cadre de cette approche, la fonction de distribution des temps de relaxation $H(\tau)$ (ou des temps de retard $L(\tau)$) joue un rôle majeur mais il faut bien admettre qu'il y a bien des difficultés à relier les paramètres phénoménologiques de la rhéologie (et en particulier la fonction $H(\tau)$) aux grandeurs physiques pouvant intervenir à l'échelle moléculaire.

L'objet du présent travail est de proposer un ensemble de relations permettant la description du frottement intérieur $\text{tg } \varphi$ et des autres fonctions rhéologiques à partir de diverses hypothèses physiques concernant :

— l'aspect microstructural des matériaux polymères à l'état vitreux,

— les mouvements moléculaires possibles en relation avec les caractéristiques topologiques de l'empilement de monomères formant le matériau vitreux.

Ainsi, ces hypothèses seront présentées dans la partie 2 de cet article; dans les parties 3 et 4 seront développées d'une part le calcul de la déformation d'un matériau polymère sous contrainte constante dans le domaine des températures inférieures ou approchant T_g , d'autre part le calcul de la complaisance et du module dynamique (et donc de $\text{tg } \varphi$). Enfin dans la dernière partie, l'effet des divers paramètres apparaissant dans les relations obtenues sera discuté, en relation avec diverses données expérimentales.

2. Aspect microstructural et mouvements moléculaires dans les polymères amorphes; hypothèses physiques.

Pour établir un pont entre les grandeurs macroscopiques établies expérimentalement et les processus moléculaires dont elles découlent, deux concepts ont été développés et largement utilisés :

- le concept de volume libre [5]
- celui de fluctuation d'entropie [6].

Dans les deux cas, une base physique est donnée d'une part, à la variation de la viscosité des liquides surfondus suivant la loi de Fulcher, d'autre part, à la loi de W.L.F.

Il a été montré qu'au moins dans certaines conditions, ces deux concepts conduisent à des formulations équivalentes [7] mais de nombreux commentaires ont été publiés sur l'intérêt de chacun d'eux (voir par exemple [8]). En tout état de cause, il semble s'établir un large accord sur les réserves qu'il convient de faire quant à la notion de volume libre (voir par exemple [9]). En particulier, si son application aux systèmes à l'état liquide ($T > T_g$) ne semble pas discutable, il n'en est plus de même lorsque l'on approche T_g et, *a fortiori* à $T < T_g$. L'idée centrale du concept de volume libre (redistribution du volume libre sans franchissement de barrière énergétique) n'est alors

plus acceptable et c'est pourquoi on est souvent conduit à associer de manière empirique, un facteur de type Arrhenius aux expressions incluant le volume libre et établies à l'origine par Cohen et Turnbull.

Dans le présent travail, nous allons considérer le verre polymère comme un empilement de monomères dont la rigidité reflète les interactions intermoléculaires : cet empilement contient des zones de désordre qui se redistribuent constamment à $T > T_g$ et qui se trouvent figées à $T < T_g$; on peut qualifier ces zones de « défauts » dont la concentration est C_d : ainsi, au-dessus de T_g , le paramètre C_d joue formellement le rôle de paramètre d'ordre tout comme l'entropie configurationnelle $\Delta S(T)$ dans la théorie de Adam et Gibbs [6]; au-dessous de T_g , par contre, C_d pourrait être la densité de défauts au sens habituel en métallurgie physique étant donné que le caractère figé de la microstructure du polymère amorphe confère à ces zones de désordre une durée de vie bien supérieure à la durée des processus intervenant dans les phénomènes de déformation.

Fig. 1. — Variation schématisée de la complaisance $J'(\omega)$ (essai dynamique) et $J(t)$ (fluage).

[Schematic variation of the compliance $J(\omega)$ (dynamic test) and $J(t)$ (creep test).]

Nous proposons donc les hypothèses suivantes :

a) Le polymère vitreux est formé d'un empilement d'un ensemble de monomères entre lesquels les forces d'interaction intermoléculaires conduisent de manière largement prédominante à $T < T_g$ à la rigidité du solide; il est d'ailleurs possible de calculer le module de compressibilité à partir d'un potentiel de Lennard-Jones décrivant les forces intermoléculaires [10].

b) Un empilement ordonné (cristal, si les caractéristiques topologiques de la chaîne le permettent) conduirait à une situation où tous les monomères seraient au même niveau d'enthalpie libre auquel on donnera la valeur zéro. Si les conditions cinétiques le permettaient, ce pourrait être le cas à une température inférieure ou égale à la température notée T_0 . Ainsi Gibbs et Dimarzio [11], en utilisant l'approche de quasi-réseau ont montré que la fonction de partition d'un système de n chaînes formées chacune de x

monomères et, donc, la fonction enthalpie libre de ce système, dépend :

- de la distribution des liaisons entre les états cis et trans,
- de l'absence de monomères à un certain nombre de noeuds du quasi-réseau (c'est-à-dire de la rupture de liaisons de van der Waals entre monomères normalement en contact).

En toute rigueur, la connaissance de cette fonction de partition devrait conduire à la connaissance de toutes les caractéristiques du système mais le travail de Gibbs et Dimarzio [11] montre la complexité des relations obtenues malgré les hypothèses simplificatrices que ces auteurs ont néanmoins retenues. Dans ces conditions, nous proposons d'utiliser l'approche simplifiée qui consiste à considérer que l'état de chaque monomère se réduit aux deux cas extrêmes :

- les monomères (en nombre $N_A - n$) formant avec leurs voisins un empilement aussi compact que possible avec des liaisons inter et intramoléculaires toutes de plus basse énergie; ceux-ci sont donc au niveau zéro d'enthalpie libre;
- les monomères (en nombre n) formant, avec leurs voisins, un empilement moins compact, plus perturbé; on attachera à ces monomères un excédent d'enthalpie libre :

$$\Delta G_F = \Delta H_F - T \Delta S_F$$

avec ΔH_F excédent d'enthalpie dû aux liaisons de van der Waals rompues et aux liaisons intramoléculaires excitées; ΔS_F : excédent d'entropie lié aux divers états possibles des liaisons intramoléculaires.

En minimisant la fonction enthalpie libre

$$\Delta G = n \Delta G_F - T \Delta S_M \quad (1)$$

avec $\Delta S_M = k_B \log(N_A! / (N_A - n)! n!)$ entropie de mélange des n monomères « perturbés » (ou défauts), parmi N_A positions; ensuite en rappelant qu'à $T > T_g$, le fait d'être à l'équilibre thermodynamique (méta-stable) nous autorise l'utilisation d'une loi de distribution de Boltzmann, on a :

$$C_d = \frac{n}{N_A} = \frac{1}{1 + \exp(-\Delta S_F/k_B) \exp(\Delta H_F/k_B T)} \quad (2)$$

L'intérêt de cette approche réside dans le fait que l'on peut faire une estimation de ΔS_F et ΔH_F . En effet, considérons le schéma classique de la figure 2. Pour une mole c'est-à-dire N_A monomères nous avons la forme linéaire approchée :

$$\Delta H(T) = \Delta C_p(T - T_0)$$

ΔC_p étant la différence entre C_p (liquide surfondu) et C_p (verre) $\simeq C_p$ (cristal) (valeurs molaires). Par ailleurs, les définitions précédentes nous permettent d'écrire :

$$\Delta H(T) = \Delta H_F \cdot N_A \cdot C_d.$$

Fig. 2. — Variation de l'enthalpie et du volume spécifique d'un système vitreux avec la température.

[Variation of the enthalpy and of the specific volume of a vitreous solid with temperature.]

Cette estimation doit surtout être faite dans le domaine de température proche de T_g . En utilisant la remarque d'Adam et Gibbs [6] suivant laquelle T_0 est de l'ordre de $3 T_g/4$, on peut identifier les deux relations précédentes et écrire :

$$C_d(T_g) = \Delta C_p \times T_g / (4 N_A \times \Delta H_F) \quad (3a)$$

et

$$dC_d/dT = \Delta C_p / (N_A \times \Delta H_F). \quad (3b)$$

On dispose donc des deux relations (3a) et (3b) qui permettent, en utilisant la relation (2), de calculer numériquement ΔH_F et ΔS_F .

Considérons par exemple, le cas du sélénium vitreux pour lequel la valeur de diverses propriétés est bien établie; avec $\Delta C_p = 3,8$ cal/mole. K et $T_g = 300$ K [12, 13], on obtient :

$$\Delta H_F = 0,114 \text{ eV} \quad \text{et} \quad \Delta S_F = 2,32 k_B$$

et ces valeurs permettent de tracer la courbe de la figure 3 (courbe A).

Pour juger la validité d'une telle approche il convient de tirer du résultat ainsi obtenu, diverses grandeurs susceptibles d'être comparées aux valeurs expéri-

Fig. 3. — Variation de la concentration C_d en « défauts » avec la température : (A) cas du sélénium ($T_g = 300$ K); (B) polybutadiène ($T_g = 150$ K) (cf. partie 5.5).

[Variation of the « defect » concentration C_d with temperature for A : amorphous selenium ($T_g = 300$ K); B : polybutadiène ($T_g = 150$ K — cf. part. 5.5).]

mentales. Considérons d'abord l'enthalpie de fusion : la figure 2 nous indique qu'elle est de l'ordre de $N_A \times C_d(T_F) \times \Delta H_F$ soit 1,08 kcal/mole; expérimentalement on observe 1,49 kcal/mole [13]. Voyons ensuite l'écart de densité entre les états vitreux et cristallins : admettons que l'arrangement perturbé des monomères présente une perte de compacité de 16 % comme l'indique le modèle de Bernal d'empilement au hasard de sphères dures; la différence relative de volume spécifique $\Delta V/V$ entre verre et cristal est alors : $\Delta V/V = C_d(T_g) \times 0,16 = 0,018$. Expérimentalement on observe 0,024 par rapport au cristal monoclinique [13]. Enfin, on peut calculer $\Delta\alpha_v$, différence de coefficient de dilatation thermique entre liquide surfondu et verre :

$$\Delta\alpha_v = \frac{1}{V_{liq}} \frac{dV_{liq}}{dT} - \frac{1}{V_{ve}} \frac{dV_{ve}}{dT} = \frac{d\Delta V}{dT} = 0,16 \frac{dC_d}{dT}$$

et la figure 3 nous conduit à $\Delta\alpha_v \simeq 2,1 \times 10^{-4}$ alors qu'expérimentalement on a $2,7 \times 10^{-4}$ [13].

L'écart entre ces estimations et les valeurs expérimentales est dans tous les cas inférieur à 30 %; on peut donc admettre qu'une telle description rend raisonnablement compte des diverses caractéristiques du sélénium vitreux.

En conclusion, nous appellerons « défaut » chaque monomère formant avec l'ensemble de ses premiers voisins une zone de désordre à enthalpie, entropie et volume spécifique plus élevés que dans le cas de monomères arrangés de façon compacte.

c) Les mouvements moléculaires se produisent naturellement dans ces défauts mais si l'on invoque la théorie de Adam et Gibbs [6] on peut exprimer la probabilité de transition d'une configuration à une

autre par mouvement coopératif limité à une région de Z^* monomères, par :

$$P \propto \exp(-Z^* \Delta\mu/k_B T)$$

avec $Z^* = S^* N_A / \Delta S(T)$; S^* : entropie de configuration minimale pour que la transition soit possible dans une région donnée; $\Delta\mu$: barrière d'énergie associée à la transition.

En proposant cette expression pour Z^* , Adam et Gibbs [6] admettent implicitement que l'excédent d'entropie molaire $\Delta S(T)$ est de nature configurationnelle et est uniformément distribuée entre tous les monomères. Cette dernière hypothèse n'est pas contradictoire avec le concept de défaut tel qu'il est présenté au paragraphe précédent; en effet, si les diverses configurations du système sont explorées en un temps assez court (hypothèse raisonnable au-dessus de T_g), on peut dire que tous les monomères forment pendant une fraction du temps (la même, en moyenne, pour tous les monomères) le centre d'un défaut. Dans ces conditions, on peut identifier $\Delta S(T)$ à :

$$\Delta S_F \cdot N_A \cdot C_d + \Delta S_M \neq \Delta S_F \cdot N_A \cdot C_d$$

et l'on a : $P \propto \exp[-S^* \Delta\mu / (\Delta S_F C_d k_B T)]$.

On en déduit d'une part la mobilité moléculaire caractérisée par le temps :

$$\tau_{mol} = \tau_0 \exp[B \Delta\mu / (C_d k_B T)] \quad (4a)$$

avec $\tau_0 \simeq h_p / k_B T$.

La constante B vaut en toute rigueur $S^* / \Delta S_F$ mais en fait nous considérons B environ 1 ce qui traduit le fait qu'il y a en chaque défaut un désordre suffisant pour que le système puisse passer d'une configuration à une autre.

Le coefficient de diffusion monomérique, d'autre part, est alors :

$$D = v_0 \lambda^2 \exp(-B \Delta\mu / C_d k_B T) \quad (4b)$$

avec $v_0 = 1/\tau_0$ et λ distance moyenne franchie lors d'un processus élémentaire de diffusion monomérique (de l'ordre du diamètre du monomère).

En fait, ces expressions établies pour $T > T_g$, sont formellement équivalentes à celles proposées par Adam et Gibbs [6], C_d jouant le rôle de paramètre d'ordre au lieu de $\Delta S(T)$, ces deux paramètres étant du reste reliés linéairement. Toutefois la formulation que nous proposons offre l'avantage d'être plus réaliste aux températures inférieures à T_g où l'on retrouve l'idée suivant laquelle, les mouvements moléculaires ne pouvant avoir lieu que dans les défauts, la probabilité de transition est proportionnelle simultanément à la probabilité d'avoir un défaut et à celle de voir ces unités mobiles franchir les barrières d'énergie E_M :

$$P \propto C_d \cdot \exp(-E_M / k_B T)$$

conduisant à

$$\tau_{\text{mol}} = \tau_0 \cdot 1/C_d \cdot \exp(E_M/k_B T) \quad (5a)$$

et

$$D = v_0 \lambda^2 C_d \exp(-E_M/k_B T). \quad (5b)$$

On dispose ainsi de deux expressions donnant le coefficient de diffusion monomérique :

— l'expression (4b) pour l'état caoutchoutique ; on vérifie bien que l'énergie d'activation apparente varie avec la température (à travers le paramètre C_d) comme cela est bien observé pour les systèmes vitreux à $T > T_g$;

— l'expression (5b) pour l'état vitreux ; dans ce cas D varie avec T suivant une loi d'Arrhénius.

Naturellement, il doit y avoir continuité à T_g entre les relations (4a), (4b) et (5a), (5b) et donc une relation entre E_M , $\Delta\mu$ et C_d .

d) Les mouvements évoqués ci-dessus ont lieu sous le seul effet des fluctuations thermiques. Que se passe-t-il maintenant si l'on exerce une contrainte de cisaillement ? Nous admettons que, grâce à l'activation thermique, il se forme, en certains sites des microdomaines cisailés (mdc). Cette hypothèse, déjà évoquée par ailleurs [14] a été développée dans les références [15, 16] et conduit à considérer un temps moyen de formation des mdc égal à :

$$\tau_1 = \frac{m}{v_0} \exp(\Delta G_1/k_B T) \quad (6)$$

avec m = nombre d'unités structurales impliquées par la transition.

La nature topologique des sites où peuvent être formés les mdc est difficile à préciser : dans le cas des verres métalliques [16] une possibilité avait été suggérée en terme d'intersection de lignes de singularité de contrainte. Dans le présent travail nous nous en tiendrons à l'approximation consistant à dire que ces sites sont les défauts tels qu'ils sont envisagés au point b dans la mesure où parmi les variations possibles de configuration, au moins une présente un couplage avec la contrainte de cisaillement appliquée. Soit N_0 le nombre de ces sites par unité de volume et v_1 leur volume moyen ; on a donc $N_0 v_1 = \varepsilon C_d$ avec ε constante au plus égale à un.

Ces notions de défauts et de microdomaines cisailés faciles à admettre à l'état vitreux, sont-elles vraiment réalistes à l'état caoutchoutique ? En fait, il n'y a fondamentalement aucune différence entre les deux cas : seule change l'échelle de temps de relaxation des défauts par mouvements moléculaires. On peut alors distinguer schématiquement les différents domaines de température suivants :

— $T > 1,2 T_g$: la mobilité moléculaire est suffisante pour maintenir une distribution du volume libre et de l'entropie en équilibre thermique et les théories correspondantes [5, 6] sont bien adaptées pour décrire le comportement liquide.

— $1,2 T_g > T > T_g$: la viscosité devient élevée ($\eta > 10^5$ Pa.s), l'interaction entre monomères est importante et cela rend plus délicat l'utilisation de ces mêmes théories ; les hypothèses a) à d) présentées ci-dessus, qui restent cohérentes avec ces théories, ont l'avantage de faire la distinction entre le temps τ_1 de formation d'un défaut excité (mdc) et le temps de relaxation τ_2 (de l'ordre de τ_{mol}) de ce même mdc.

— $T < T_g$: les défauts sont figés et leur concentration C_d est constante (à la relaxation structurale près) ; là encore les hypothèses précédentes peuvent être retenues.

Dans la partie suivante, nous allons voir comment cette approche thermodynamique très simplifiée peut être mise à profit pour décrire la déformation non élastique du matériau dans le domaine proche de la transition vitreuse. On reviendra en particulier sur le paramètre τ_2 (expansion des mdc) qui vient d'être introduit.

3. Déformation non élastique des verres polymères vers la transition vitreuse : mécanismes et lois de comportement.

Nous proposons donc d'admettre que le processus élémentaire de déformation consiste en la nucléation thermomécaniquement activée de micro-domaines cisailés (mdc). Une représentation générale d'un mdc est donnée sur la figure 4 : le cisaillement se produit le long de la surface S et le réarrangement coopératif des unités structurales se produit à l'intérieur du volume de matière limité par la surface Σ . La courbe C définie par l'intersection de Σ et S , sépare l'aire S_1 où le cisaillement a eu lieu de la partie non cisailée de S . En mécanique des milieux continus, la ligne C est une boucle de dislocation. Dans le cas des cristaux une telle dislocation est généralement du type Peierls mais dans le cas présent du polymère vitreux, la dislocation pour autant qu'un tel concept puisse être utilisé, est du type Somigliana [16].

Fig. 4. — Représentation schématique d'un mdc (la surface S_1 représente l'aire cisailée).

[Schematic representation of a shear microdomain (the hatched surface S_1 corresponds to the sheared area).]

Le calcul de la fréquence de nucléation de telles boucles dans un polymère vitreux a été fait par

Bowden et Raha [17] qui ont considéré une énergie libre d'activation de la forme :

$$\Delta F = E_d - E_w$$

avec E_d : énergie élastique du défaut linéaire et E_w : travail de la contrainte appliquée $f\sigma$ (f : facteur de Schmid). Ils obtiennent des résultats caractérisés par les valeurs critiques :

$$\Delta F^* \simeq \frac{1}{4} \mu \langle b \rangle^2 R^2 \quad \text{et} \quad R^* \simeq 0,1 \mu \langle b \rangle / f\sigma$$

(μ : module de cisaillement ; R^* : rayon de la boucle) conduisant à la loi de déformation :

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \exp(-\Delta F^* / k_B T).$$

Mais une telle description n'est pas compatible avec la déformation non élastique observée sur les polymères vitreux pour des contraintes de l'ordre ou même inférieures à $10^{-3} \mu$ lorsque l'on approche T_g . En effet, une telle valeur de la contrainte conduit à $\Delta F^* \simeq 30$ eV c'est-à-dire $\dot{\gamma}$ tout à fait négligeable. En conclusion, on ne peut retenir l'idée suivant laquelle la nucléation des mdc se produirait en tout lieu du polymère solide. On est donc plutôt conduit à admettre que les mdc se forment dans les sites où la résistance au cisaillement est plus faible que dans le reste du solide vitreux, c'est-à-dire sur les défauts dont la nature a été discutée dans la partie précédente.

Rappelons qu'un tel défaut désigne l'ensemble d'unités structurales formé par un monomère et ses proches voisins, ensemble possédant une forte entropie de configuration avec même l'existence possible d'une certaine dégénérescence. Celle-ci justifie la représentation de l'énergie du sous-système qu'est le défaut en fonction d'un paramètre dépendant des coordonnées spatiales des unités structurales formant le sous-système, par une courbe présentant plusieurs minima situés entre deux barrières élevées [9, 15]. La population de défauts est donc distribuée dans les états correspondant aux divers minima. L'application d'une contrainte est alors de nature à favoriser certains états au détriment d'autres si la géométrie des défauts leur permet un couplage avec la contrainte, c'est-à-dire si la transition entre état non favorisé et état favorisé (ou état excité) entraîne un cisaillement local.

Une telle description est, du reste, tout à fait identique à celle proposée par Johari [18] qui a introduit la notion de « Island of high mobility » sur la base du diagramme énergie d'un ensemble d'unités structurales — coordonnée de configuration.

Ainsi, on peut considérer une population de défauts qui se partagent suivant une loi de distribution de Boltzmann entre état normal (entropie configurationnelle maximale) et « excité » (entropie configurationnelle moindre); l'application d'une contrainte favorise la population d'états excités et au contraire, la suppression de cette contrainte permet de recouvrer

la distribution antérieure : on a typiquement un comportement anélastique.

Pour rendre compte d'une déformation « plastique » (le mot plastique est utilisé par opposition à « anélastique » mais il est clair que, dans le cas présent, l'aspect « polymère » du matériau et l'effet caoutchoutique qui en résulte limite la généralité de ce mot) il faut nécessairement envisager une expansion du mdc mais la ligne C qui le borde est elle-même un défaut du type dislocation de Somigliana (donc de caractère sessile) comme cela a été noté plus haut. Ainsi, cette expansion ne peut être envisagée qu'à très haute contrainte ou à haute température grâce à des mécanismes diffusionnels. Une telle expansion se produit sur une distance moyenne (notée l_c) après laquelle la ligne C perd son identité par combinaison avec d'autres lignes analogues provenant d'autres défauts excités voisins.

Sur cette base un modèle quantitatif a été développé : les détails de calcul ayant été présentés par ailleurs dans le cas de la déformation non élastique de verres métalliques [16] nous nous en tiendrons à une présentation résumée des résultats que nous appliquerons ensuite au cas des polymères amorphes. Ainsi, les défauts, sous l'effet de la contrainte appliquées, peuvent, soit donner lieu à la seule formation de mdc (temps moyen de formation τ_1), soit être la source de mdc qui se forment successivement et se développent jusqu'à annihilation (durée de vie moyenne de chaque mdc : τ_2). Dans le premier cas, l'anélasticité qui en résulte est proche de :

$$\dot{\gamma}_{\text{anél.}} = \gamma_1 \cdot \frac{N(t)}{\tau_1} \cdot \frac{f\sigma v_a}{k_B T}.$$

Dans le 2^e cas, la viscoplasticité est de l'ordre de :

$$\dot{\gamma}_{\text{viscop.}} = \gamma_2 \cdot \frac{N_0}{\tau_2} \cdot \frac{f\sigma v_a}{k_B T}$$

avec $N(t)$: densité de défauts non excités au temps t ($N(t) = N_0 \exp(-t/\tau_1)$); $\gamma_1 = \Delta\gamma v_1$ où $\Delta\gamma$ est le cisaillement élémentaire associé à la formation d'un mdc et v_1 le volume de matière concerné par ce cisaillement; γ_2 est le cisaillement (proche de γ_1) associé à l'expansion du mdc; $f\sigma v_a$ est le travail de la contrainte lors de la transition, f étant le facteur de Schmid.

Un calcul plus rigoureux [16] conduit à la relation (7) où l'on distingue le 1^{er} terme (anélasticité) du 2^e (viscoplasticité) :

$$\gamma(t) = A\sigma \left\{ \frac{\tau_2(\tau_2 - \tau_1)}{(\tau_1 + \tau_2)^2} - [1 - \exp(-t/\tau)] + \frac{2t}{\tau_1 + \tau_2} \right\} \quad (7)$$

$$A = 0,1 \Delta\gamma f v_a v_1 N_0 / k_B T.$$

τ est donné par l'expression $1/\tau = 1/\tau_1 + 1/\tau_2$; τ_2 représente, rappelons-le, la durée moyenne du

processus d'expansion de la boucle C; on peut en donner une forme approchée en considérant que :

$$\tau_2 = l_c/v$$

avec la vitesse v calculée à l'aide de la relation d'Einstein $v = DF/k_B T$.

Nous pouvons identifier D au coefficient de diffusion monomérique (relations (4b) ou (5b)) et F à la force agissant sur l'entité qui diffuse pour permettre l'avancée de la ligne C. En effet, les boucles voisines jouent le rôle de source ou de puits de défauts nécessaires à la diffusion permettant ainsi l'expansion des boucles de type C jusqu'au contact et annihilation réciproque. Ces défauts diffusionnels se déplacent sur une distance moyenne l_c à la vitesse v dans le champ de contrainte de la ligne C et $F \simeq \delta E_d/l_c$ (δ : constante numérique compris entre 0,1 et l'unité; E_d énergie élastique par longueur moléculaire de ligne C).

Ainsi,

$$\tau_2 \simeq k_B T l_c^2 / \delta E_d D. \quad (8)$$

Naturellement, à $T > T_g$, la notion d'énergie élastique attachée à la ligne C ne peut être conservée puisque la relaxation des contraintes peut se produire en un temps court (en fait de l'ordre de τ_2) et l'on peut simplement dire que τ_2 est de l'ordre de l_c^2/D .

La difficulté rencontrée par une telle description résulte du fait que le caractère amorphe du milieu où se produisent les phénomènes étudiés, entraîne des valeurs largement distribuées des barrières d'énergie à franchir dans les diverses transitions. Dans la référence [16], il a été montré qu'une distribution triangulaire des valeurs de ΔG_1 (relation (6)) associée à une valeur moyenne de τ_2 est de nature à rendre compte du comportement des verres métalliques. En fait, il est probable que les valeurs de ΔG_1 et E_m (ou $\Delta\mu$), voire même celles des termes préexponentiels, donc de τ_1 , et de τ_2 ne sont pas uniques pour l'ensemble du matériau. Nous allons voir dans le calcul des propriétés rhéologiques (partie suivante) comment il est possible de séparer l'effet de la distribution sur τ_1 de celui concernant τ_2 .

En conclusion de cette partie, il paraît intéressant de remarquer que la déformation, non élastique des polymères solides est généralement interprétée :

— soit en terme de nucléation thermomécaniquement activée de nouveaux défauts : on trouve les modèles proposés par Bowden et Raha [17], Argon [19], Escaig [20];

— soit en terme de perturbation réversible d'un équilibre thermodynamique par application de la contrainte sans que la microstructure (morphologie) du polymère soit fondamentalement modifiée : on a tous les modèles de transition thermiquement activée entre états séparés par une barrière de potentiel, à commencer par celui de Eyring [21].

En accord avec Ward [2] nous pensons que les premiers modèles concernent plutôt les phénomènes

observés aux basses températures ($T < 0,7 T_g$) alors que les seconds auxquels se rattache l'analyse présentée ci-dessus, semblent plus adaptés aux phénomènes observés à plus haute température. Ils permettent en effet de faire plus facilement le lien entre les propriétés viscoélastiques classiques et les phénomènes faisant intervenir des déformations importantes (fluage, relaxation de contrainte).

4. Module dynamique et frottement intérieur des polymères solides à T proche de T_g .

De l'expression (7) on peut directement déduire la complaisance du matériau :

$$J(t) = \frac{1}{G_1} \left\{ 1 + C[1 - \exp(-t/\tau)] + \frac{t}{\tau_M} \right\}$$

avec G_1 module instantané,

$$C = \tau_2(\tau_2 - \tau_1) AG_1/(\tau_1 + \tau_2)^2 \text{ et } \tau_M = (\tau_1 + \tau_2)/2 AG_1.$$

Pour une approche plus quantitative il est nécessaire de prendre en considération la distribution des valeurs de τ_1 et de τ_2 puisque, comme nous l'avons déjà dit, dans la matière désordonnée, il n'y a aucune raison pour que les sites où se produisent les processus d'activation soient strictement identiques, avec une valeur unique de ΔG_1 et E_m (ou $\Delta\mu$). On a donc la forme la plus générale :

$$J(t) = \frac{1}{G_1} \left\{ 1 + \sum_{i,j} a_{ij} \left\{ C_{ij}[1 - \exp(-t/\tau_{ij})] + t/\tau_{M,ij} \right\} \right\} \quad (9)$$

avec a_{ij} : poids statistique de l'action des défauts pour lesquels correspondent les temps τ_{1i} et τ_{2j} ($\sum_i \sum_j a_{ij} = 1$). Pour calculer le module dynamique, il faudrait calculer la transformée de Fourier de l'expression (9). Etant donné la lourdeur mathématique d'une telle démarche, nous proposons d'envisager une expression approchée de cette transformée présentant l'avantage d'être sous une forme analytique relativement simple.

$$J_1^*(i\omega) = \frac{1}{G_1} \left\{ 1 + (i\omega\tau_M)^{-h} + C(1 + (i\omega\tau)^k)^{-1} \right\} \quad (10)$$

avec h et k compris entre 0 et 1.

Cette expression s'apparente :

— d'une part au modèle de Zener parabolique dont nous avons montré par ailleurs [22] l'équivalence avec la relation de Davidson-Cole; il suffit en effet de considérer le cas simplifié $h = 1$ ce qui revient à ne distribuer que les valeurs de τ_1 étant entendu que cette distribution affecte surtout le facteur exponentiel de la relation (9),

— d'autre part, au modèle biparabolique série [23] correspondant à :

$$J^*(i\omega) = \frac{1}{G_1} \{ 1 + (i\omega\tau_M)^{-h} + (i\omega\tau)^{-k} \}. \quad (11)$$

$$J_1^*(i\omega) = J_1' - iJ_1''$$

avec

$$J_1' = \frac{1}{G_1} \left\{ 1 + (\omega\tau_M)^{-h} \cos \pi h/2 + C \frac{1 + (\omega\tau)^k \cos \pi k/2}{[1 + (\omega\tau)^k \cos \pi k/2]^2 + [(\omega\tau)^k \sin \pi k/2]^2} \right\} \quad (12b)$$

et

$$J_1'' = \frac{1}{G_1} \left\{ (\omega\tau_M)^{-h} \sin \pi h/2 + C \frac{(\omega\tau)^k \sin \pi k/2}{[1 + (\omega\tau)^k \cos \pi k/2]^2 + [(\omega\tau)^k \sin \pi k/2]^2} \right\}. \quad (12c)$$

A partir de ces relations décrivant la complaisance complexe, nous pouvons exprimer le module complexe :

$$G_1^*(i\omega) = G_1' + iG_1'' \quad (13a)$$

avec

$$G_1' = J_1'/(J_1'^2 + J_1''^2) \quad (13b)$$

et

$$G_1'' = J_1''/(J_1'^2 + J_1''^2). \quad (13c)$$

Dans toute la description qui précède (partie 3 pour la déformation, partie 4 pour la complaisance ou module dynamique), nous n'avons pas pris en considération deux caractéristiques propres aux polymères :

a) l'élasticité caoutchoutique à laquelle correspond dans le cas des polymères linéaires le module [1, 4] :

$$G_c = \rho RT/M_e$$

avec ρ : masse spécifique, M_e : masse moyenne des sous-chaînes comprises entre deux enchevêtrements consécutifs et $R = N_A k_B$.

b) pour des températures assez élevées (ou des temps longs), les chaînes finissent par se déplacer les unes par rapport aux autres. La description de ce phénomène complexe s'est développée à partir des concepts de tube et de reptation de de Gennes [4]; en effet, Doi et Edwards [24] ont développé une formulation mathématique très détaillée pour décrire la relaxation de contrainte résultant du mouvement des chaînes enchevêtrées. Dans le cas des longues chaînes, la fonction module de relaxation de la contrainte est de la forme [25]

$$G(t) = G_c \sum \frac{8}{\pi^2 q^2} \exp(-t/\tau_e) \quad (14a)$$

avec

$$\tau_e = L^2 \xi_m / \pi^2 q^2 k_B T \quad (14b)$$

q : suite des nombres impairs; L : longueur du tube enserrant chaque chaîne et ξ_m : coefficient de frottement moléculaire.

En effet, aux fréquences élevées ($\omega\tau > 1$), les deux expressions (10) et (11) sont équivalentes.

En rappelant que le facteur $(i\omega\tau_M)^{-h}$ peut se mettre sous la forme $(\omega\tau_M)^{-h} (\cos \pi h/2 - i \sin \pi h/2)$ et en procédant de même pour $(i\omega\tau)^{-k}$, nous pouvons écrire :

$$(12a)$$

Pour tenir compte de ces deux caractéristiques, la figure 5 nous explique qu'à la partie AB correspondant à la relation (9) [9], il faut d'abord associer la partie CD traduisant l'élasticité caoutchoutique; l'association étant parallèle, il faut donc ajouter les modules. Ensuite, il faut incorporer la partie FG à l'ensemble EF : l'association est cette fois en série et l'on doit alors ajouter les complaisances.

Fig. 5. — Modèle rhéologique équivalent.

[Equivalent rheological model.]

Ainsi, pour EF; le module dynamique est directement obtenu à partir des relations (13)

$$G_2^*(i\omega) = G_2' + iG_2'' \quad (15a)$$

avec

$$G_2' = G_1' + G_c \quad (15b)$$

$$G_2'' = G_1'' \quad (15c)$$

Pour décrire le comportement de l'ensemble EG du modèle il faut ajouter la complaisance de la partie FG : la relation (14a) nous suggère que cette dernière peut se mettre sous la forme :

$$\frac{1/G_c}{(i\omega\tau_e)^l}.$$

La complaisance globale est donc :

$$J^*(i\omega) = J' - iJ'' \quad (16a)$$

avec

$$J' = \frac{G'_2}{(G'_2 + G''_2)} + \frac{1}{G_e} \frac{\cos \pi l/2}{(\omega \tau_e)^l} \quad (16b)$$

et

$$J'' = \frac{G''_2}{G'_2 + G''_2} + \frac{1}{G_e} \frac{\sin \pi l/2}{(\omega \tau_e)^l} \quad (16c)$$

ces relations conduisent finalement aux résultats :

$$G^*(i\omega) = G' + iG'' \quad (17a)$$

avec

$$G' = \frac{J'}{(J'^2 + J''^2)} \quad (17b)$$

et

$$G'' = \frac{J''}{(J'^2 + J''^2)}. \quad (17c)$$

On a aussi :

$$\operatorname{tg} \varphi = G''/G' = J''/J'. \quad (17d)$$

Ainsi le module (ou complaisance) dynamique du verre polymère peut être décrit dans un large domaine de fréquence et pour des températures proches de la transition vitreuse, grâce aux relations (12), (13), (15), (16) et (17); ces relations sont difficiles à développer mais se prêtent bien au calcul numérique.

Les grandeurs $\operatorname{tg} \varphi$, $G'(J')$ et $G''(J'')$ sont donc dans ce modèle, dépendantes de paramètres dont le sens physique est clair :

G_1 et G_e : module instantané et module caoutchoutique

— A , paramètre proportionnel à la concentration de défauts C_d .

— Les temps τ_1 , τ_2 et τ_e explicités respectivement par les relations (6), (8) et (14b) : d'abord τ_1 est un temps caractéristique de mouvements moléculaires coopératifs localisés dans les défauts avec passage d'une configuration à une autre par franchissement d'une barrière d'énergie. Ensuite, τ_2 correspond à un processus plus complexe (expansion des mdc) impliquant la diffusion de monomères : il est donc possible de relier τ_2 au coefficient de frottement monomérique ξ_0 ; en effet on a (1) :

$$\xi_0 = k_B T/D$$

et avec la relation (8),

$$\tau_2 = \xi_0 l_c^2 / (\delta E_d)$$

soit (avec $E_d \simeq 0,5 G_1 \lambda^3$)

$$\tau_2 = \xi_0 (l_c/\lambda)^2 10/(\lambda G_1) \quad (18a)$$

ou, au-dessus de T_g

$$\tau_2 = \xi_0 l_c^2 / (k_B T) \quad (18b)$$

Il est intéressant de comparer τ_2 aux temps de la théorie de Rouse, qui sont de la forme (1)

$$\tau_R = \xi_0 \frac{\lambda^2}{k_B T} \frac{N^2}{6 \pi^2 p^2}$$

avec $p = 1, 2 \dots N$ (N nombre de monomères dans la chaîne).

On constate que τ_2 se situe tout juste vers les termes les plus élevés de la distribution de Rouse, partie de la distribution qui, bien que formée du plus grand nombre de modes de vibrations de la chaîne, ne peut valablement pas être décrite par la théorie de Rouse. En prenant la limite de validité de la théorie de Rouse telle qu'elle est discutée par Ferry [1] et correspondant à $p < N/5$, on observe que $\tau_R(p = N/5)$ est de l'ordre de τ_2 . En conclusion, le modèle que nous proposons s'applique, en principe, aux temps de relaxation pour lesquels la théorie de Rouse n'est plus valable et il faut noter que c'est justement pour ces temps que la densité de modes de vibration est la plus forte, ce qui souligne l'intérêt que la présente description pourrait représenter.

Enfin, compte tenu du poids statistique correspondant à chaque temps, la valeur principale de τ_e est celle pour laquelle $q = 1$: la relation (14b) peut alors s'écrire [1,25] :

$$\tau_e(q = 1) = \xi_0 \frac{M}{M_e} \left(\frac{M}{M_0} \right)^2 \frac{\lambda^2}{\pi^2 kT} \quad (19)$$

avec M et M_0 respectivement masse moléculaire de la chaîne et du monomère. Ainsi le phénomène d'écoulement (déplacement des chaînes les unes par rapport aux autres) apparaît d'autant plus séparé de la transition vitreuse que la masse moléculaire de la chaîne est élevée et, en outre, le plateau caoutchoutique est d'autant plus marqué que le rapport :

$$\frac{\tau_e(q = 1)}{\tau_R(p = 1)} = \frac{M}{6 M_e}$$

est grand (c'est-à-dire que le nombre d'enchevêtrements par chaîne est élevé).

Nous allons voir dans la dernière partie comment les divers paramètres physiques interviennent dans le comportement rhéologique macroscopique des verres polymères.

5. Applications du modèle ; discussion et conclusions.

Dans cette partie nous nous proposons de discuter diverses conséquences du modèle présenté ci-dessus en nous référant à des résultats expérimentaux obtenus dans notre laboratoire avec divers polymères vitreux. Il est clair toutefois qu'il ne s'agit pas d'ajuster courbes calculées et courbes expérimentales (une étude plus précise et plus systématique serait nécessaire) mais plus simplement de mettre en relief le rôle des divers paramètres sur les différentes caractéristiques des

spectres. Ainsi apparaîtront, d'une part, l'importance majeure du paramètre τ_2 dans le domaine de température proche de T_g et, d'autre part, la cohérence interne de la présente analyse.

5.1 RÔLE DE LA FRÉQUENCE. — Nous avons représenté sur la figure 6 les courbes G' , G'' et $\text{tg } \varphi$ en fonction de ω . Ces courbes ont été obtenues à partir des relations précédentes avec $G_1 = 1,2 \times 10^9$ Pa, $G_e = 7 \times 10^5$, $A = 4 \times 10^{-9}$ Pa $^{-1}$, $\tau_1 = 5,6 \times 10^{-3}$ s, $\tau_2 = 0,0145$ s, $\tau_e = 280$ s, $h = 0,94$, $k = 0,2$ et $l = 0,65$. Ces courbes calculées sont comparées avec les courbes maîtresses tracées à partir de données expérimentales obtenues dans le cas d'un polystyrène [26] et ramenées à la température de référence 293 K.

Fig. 6. — Variation de G' , G'' et $\text{tg } \varphi$ avec la fréquence dans le cas du polystyrène : comparaison entre courbes expérimentales (en traits pointillés) [26] et courbes calculées (en traits pleins) à l'aide des relations (12), (15), (16) et (17) (valeur des paramètres indiquée dans le texte).

[Variation of G' , G'' and of $\text{tg } \varphi$ with frequency in the case of polystyrene : comparison between experimental results (dotted line) [26] and curves (full line) calculated with equations (12), (15) (16) and (17) (the value of parameters is given in the text).]

Plusieurs points peuvent être dégagés de cette comparaison :

a) le nombre de paramètres dont nous venons de donner ci-dessus la valeur est tel que la portée du modèle que nous proposons pourrait en être affectée. En fait, il n'en est rien puisqu'il est possible d'avoir accès de manière indépendante à ces paramètres :

— tout d'abord, les courbes maîtresses habituellement obtenues expérimentalement indiquent immédiatement G_1 (valeur limite pour $\omega \rightarrow \infty$) plus approximativement G_e (point d'inflexion de $G'(\omega)$ au plateau caoutchoutique) et également τ_e (fin du plateau caoutchoutique). En outre, la pente de $G''(\omega)$ dans la zone d'écoulement est égal à l .

— ensuite le diagramme de Cole-Cole $G'' : f(G')$ correspond à une courbe dont la tangente en G'

(plateau) — angle θ_1 — et en $G'(\omega \rightarrow \infty)$ — angle θ_2 — permettent respectivement la détermination de $h = \theta_1/(\pi/2)$ et $k = \theta_2/(\pi/2)$ [23].

— τ_2 est ajusté de façon à faire coïncider le maximum calculé de $\text{tg } \varphi$ avec le maximum expérimental.

— le paramètre A et le rapport τ_2/τ_1 peuvent être déterminés en construisant des diagrammes de Cole-Cole théoriques comparables au diagramme expérimental ; les valeurs de A et de τ_2/τ_1 conditionnent en effet la hauteur de ces diagrammes et leur forme aux fréquences élevées.

b) la forme des courbes G' et G'' , non seulement correspond aux résultats expérimentaux [26] mais présente bien l'allure générale des courbes obtenues avec les polymères amorphes à poids moléculaire élevé, allure discutée en terme de type III par Ferry [1]. En particulier, dans la zone du plateau on retrouve bien un fait caractéristique : G'' est plus petit que G' , traduisant la séparation entre processus dus aux temps τ_M (relation (10)) les plus longs et les temps τ_e (relation (14b)) les plus courts.

c) en traçant les courbes de la figure 6 nous avons implicitement voulu décrire une expérience hypothétiquement réalisée en condition isotherme. En réalité, on construit généralement des courbes maîtresses à partir d'expériences faites à plusieurs températures mais il faut alors considérer de manière séparée la partie gauche et la partie droite de la zone de plateau. Dans le domaine de transition vitreuse l'adéquation entre courbes maîtresses expérimentales et courbes calculées s'obtient en admettant :

— que l'ensemble des temps τ_1 n'est pas trop séparé de l'ensemble des temps τ_2

— que tous les temps se déplacent, lorsque la température varie, de manière identique ou du moins pas trop différente puisque le principe de superposition temps-température est généralement accepté bien qu'il ne soit valable qu'en première approximation [26]. Ces deux remarques pourraient conforter l'idée d'une distribution des temps τ_1 résultant essentiellement d'une distribution de ΔG_1 dont la valeur maximale atteindrait E_M ($T < T_g$) ou $\Delta\mu/C_d(T > T_g)$, situation analogue à celle déjà envisagée dans le cas des verres métalliques [16].

d) notons enfin que la pente 1/2 (théorie de Rouse) ne correspond à $G''(\omega)$ que sur une faible portion de la courbe à partir du plateau et ce n'est guère mieux avec une pente de 2/3 (théorie de Zimm). Ces résultats, du reste établis expérimentalement depuis longtemps [1], illustrent ce qui a été dit plus haut : si la théorie de Rouse est applicable, ce ne peut être qu'à la frontière entre la transition vitreuse et le plateau. Près de la transition vitreuse, la pente de $G''(\omega)$ est gouvernée par le facteur de distribution de $\tau_M : h$. Ainsi, pour $h = 0,95$, on peut dire que l'effet de distribution sur τ_M n'est dû qu'à la distribution de τ_1 (τ_2 pratiquement pas distribué).

5.2 EFFET DES PARAMÈTRES DE DISTRIBUTION. — En fait, $\text{tg } \varphi$ est, sans conteste, l'indicateur le plus sensible. Le maximum de $\text{tg } \varphi$ apparaît, sur la figure 6 à 2 décades à gauche du maximum de $G''(\omega)$, en accord avec les données expérimentales et, comme le souligne Ferry [1], la forme de $\text{tg } \varphi(\omega)$ près de la transition vitreuse souligne bien l'incapacité de la théorie de Rouse et autres théories qui s'y rattachent à décrire le comportement des polymères amorphes vers T_g . La valeur du maximum de $\text{tg } \varphi$ est principalement dépendante du paramètre h . Ainsi, pour τ_2 peu distribué $\text{tg } \varphi_{\text{max}} \simeq 4$. La figure 7 montre la modification du pic $\text{tg } \varphi(\omega)$ avec h : de 4, $\text{tg } \varphi_{\text{max}}$ peut passer à une valeur de l'ordre ou inférieure à 1 si h diminue jusqu'à 0,5; corrélativement la largeur du pic à mi-hauteur passe de moins de 2 décades à près de 4. Pour illustrer ce point nous avons reporté sur la figure 8 les résultats obtenus par Salvia (dans le cas d'un poly-

Fig. 7. — Variation calculée des caractéristiques du pic $\text{tg } \varphi(\omega)$ pour plusieurs valeurs de h ($G_1 = 1,2 \times 10^9$ Pa, $G_e = 3 \times 10^6$ Pa, $A = 4 \times 10^{-9}$ Pa $^{-1}$, $\tau_1 = 3,5$ s, $\tau_2 = 8,75$ s, $\tau_e = 5 \times 10^4$ s, $k = 0,2$, $l = 0,6$).

[Calculated variation of the features of the peak $\text{tg } \varphi(\omega)$ with the parameter h ($G_1 = 1,2 \times 10^9$ Pa, $G_e = 3 \times 10^6$ Pa, $A = 4 \times 10^{-9}$ Pa $^{-1}$, $\tau_1 = 3,5$ s, $\tau_2 = 8,75$ s, $\tau_e = 5 \times 10^4$ s, $k = 0,2$, $h = 0,63$).]

Fig. 8. — Variation de G' , G'' et $\text{tg } \varphi$ avec ω dans le cas d'un polybutadiène : comparaison entre courbes expérimentales en traits pointillés (température de Ref. : 203 K) [27] et courbes calculées (en traits pleins) ($G_1 = 10^9$ Pa, $G_e = 8,2 \times 10^5$ Pa, $A = 8 \times 10^{-10}$ Pa $^{-1}$, $\tau_1 = 10^{-6}$ s, $\tau_2 = 10^{-5}$ s, $\tau_e = 10^3$ s, $h = 0,6$, $k = 0,24$, $l = 0,6$).

[Variation of G' , G'' and of $\text{tg } \varphi$ with ω in the case of polybutadiene : comparison between experimental results (dotted line — Ref. temperature : 203 K) [27] and calculated curves (full line) ($G_1 = 10^9$ Pa, $G_e = 8,2 \times 10^5$ Pa, $A = 8 \times 10^{-10}$ Pa $^{-1}$, $\tau_1 = 10^{-6}$ s, $\tau_2 = 10^{-5}$ s, $\tau_e = 10^3$ s, $h = 0,6$, $k = 0,24$, $l = 0,6$).]

butadiène [27]). Cet exemple se distingue du polystyrène :

— par la hauteur et largeur du pic $\text{tg } \varphi$: la valeur $h = 0,6$ signifie que τ_2 est plus largement distribué dans le polybutadiène. En terme de défaut au sens donné dans la partie 2, cela correspond d'une part à une distance moyenne l_c entre défauts pouvant varier d'un point à un autre dans le matériau et d'autre part, et surtout, à des valeurs de $E_m(\Delta\mu)$ très largement distribuées, en accord avec le fait que, topologiquement, l'empilement de monomères s'apparente plus à l'empilement d'unités structurales quasi sphériques dans le cas du polystyrène que dans le cas du polybutadiène.

— par l'existence d'un plateau caoutchoutique particulièrement net, ce qui est naturel puisque le polybutadiène étudié présentait une certaine triréticulation. Les courbes que nous avons calculées sont obtenues avec $\tau_e/\tau_2 \simeq 10^8$ alors que dans le cas du polystyrène ce même rapport valait environ 5×10^3 .

5.3 SÉPARATION DES PHÉNOMÈNES ASSOCIÉS À LA TRANSITION VITREUSE ET À L'ÉCOULEMENT DES CHAÎNES. — Entre l'écoulement des chaînes et le plateau, $\text{tg } \varphi$ présente un minimum plus ou moins bas suivant la valeur de τ_e c'est-à-dire la masse moléculaire de la chaîne. Si celle-ci diminue, le maximum $\text{tg } \varphi_{\text{max}}$ se distingue moins nettement de la montée basse fréquence. La figure 9 montre des courbes calculées qui s'apparentent au cas du sélénium amorphe : le plateau caoutchoutique et le creux dans la courbe $\text{tg } \varphi(\omega)$ sont moins marqués en accord avec les observations expérimentales [28].

Fig. 9. — Variation de G' , G'' et $\text{tg } \varphi$ avec la fréquence dans le cas du sélénium amorphe : comparaison entre courbes expérimentales (traits pointillés — températures de Réf. : 317 K) [28] et courbes calculées (en traits pleins) ($G_1 = 1,2 \times 10^9$ Pa, $G_c = 3 \times 10^6$ Pa, $A = 4 \times 10^{-9}$ Pa $^{-1}$, $\tau_1 = 0,24$ s, $\tau_2 = 0,6$ s, $\tau_e = 600$ s, $h = 0,85$, $k = 0,2$, $l = 0,85$).

[Variation of G' , G'' and of $\text{tg } \varphi$ with frequency in the case of amorphous selenium : comparison between experimental results (dotted line — Ref. temperature : 317 K) [28] and calculated curves (full line) ($G_1 = 1,2 \times 10^9$ Pa, $G_c = 3 \times 10^6$ Pa: $A = 4 \times 10^{-9}$ Pa $^{-1}$, $\tau_1 = 0,24$ s, $\tau_2 = 0,6$ s, $\tau_e = 600$ s, $h = 0,85$, $k = 0,2$, $l = 0,85$).]

Il est intéressant de suivre la variation de $\text{tg } \varphi$ au creux, avec τ_e . La figure 10 montre 3 exemples de courbes $\text{tg } \varphi(\omega)$ d'où il ressort que $\text{tg } \varphi_{\min} \propto \tau_e^{-0,3}$: suivant la relation (19), cela correspond $\text{tg } \varphi_{\min} \propto M^{-0,9}$.

Expérimentalement on trouve une puissance de $-0,8$ dans le cas d'un polyvinylacétate résultat par ailleurs discuté par Ferry [1] en référence avec la théorie de Marvin-Oser.

5.4 EFFET DE LA RELAXATION STRUCTURALE. — Il est bien établi qu'à $T < T_g$ le frottement intérieur des verres polymères est très dépendant de la relaxation structurale (vieillessement physique). Dans le cadre du modèle présenté ici, cela signifie que la partie haute fréquence du pic $\text{tg } \varphi(\omega)$ doit décroître avec A : la figure 11 montre que cela est effectivement le cas. L'idée suivant laquelle l'élimination de défauts pendant la relaxation structurale entraîne une baisse du frottement intérieur du système vitreux semble donc tout à fait appropriée pour expliquer à partir d'hypothèses physiques (et non seulement en termes phénoménologiques) les observations largement mentionnées dans la littérature (voir par exemple (29, 30)).

5.5 RÔLE DE LA TEMPÉRATURE. — Enfin il semble nécessaire de compléter la présentation des conséquences du présent modèle en s'appuyant sur les courbes G' , G'' et $\text{tg } \varphi$ en fonction de la température ; celles-ci peuvent être obtenues, dans le cas du polybutadiène de la manière suivante :

— la courbe B de la figure 3 obtenue dans les conditions exposées dans la partie 2, avec $\Delta H_F = 0,058$ eV

Fig. 10. — Variation calculée de $\text{tg } \varphi(\omega)$ entre plateau et transition vitreuse (même valeur des paramètres que pour la Fig. 7).

[Calculated variation of $\text{tg } \varphi(\omega)$ between the plateau and the glass transition (same values of parameters as for Fig. 7).]

Fig. 11. — Variation de $\text{tg } \varphi$ avec ω pour deux valeurs de A , c'est-à-dire dans deux états de relaxation structurale différents du matériau (même valeur des paramètres que pour les Figs. 7 et 10).

[Variation of $\text{tg } \varphi$ with ω for two values of A , i.e. the material being in two different states of structural relaxation (same values of parameters as for Figs 7 and 10).]

et $\Delta S_F = 2,36$ k nous indique la valeur de C_d à toute température ;

— ces valeurs de C_d portées dans la relation (4b) nous donnent accès à la variation du coefficient de diffusion monomérique avec la température.

— ayant D , on a τ_2 d'une part à $T < T_g$ grâce à la relation (8) d'autre part à $T > T_g$ avec $\tau_2 \approx l_c^2/D$.

— Enfin, le facteur $\Delta\mu$ est choisi de telle sorte que τ_2 soit de l'ordre de η/G_1 à $T = T_g$; ainsi, avec la viscosité $\eta \approx 10^{12}$ Pas, on a $\tau_2 \approx 10^{-3}$ s à 150 K en prenant $\Delta\mu = 0,04$ eV.

Dans ces conditions nous observons sur la figure 12 d'une part, la variation de $\log \tau_2$ avec $1/T$, d'autre part, les courbes G' et G'' et $\text{tg } \varphi$ qui en résultent (les autres paramètres ont la même valeur que pour les courbes de la Fig. 8). Ces courbes sont tout à fait comparables à celles obtenues expérimentalement; en effet, si l'on se réfère aux résultats de Salvia [27], on remarque :

— la hauteur du pic $\text{tg } \varphi$ est de 1,25; expérimentalement on a entre 1,16 et 1,21.

— la position du pic ne diffère pas trop : 178 K à 1 Hz alors que l'on observe 184 K.

— la même asymétrie qui peut s'exprimer par le rapport demi-largeur (haute température) sur demi largeur (basse température) à mi hauteur : ce rapport vaut 1,9 à 2 pour les courbes calculées, 1,7 à 1,8 pour les courbes expérimentales (notons qu'un tel rapport est proche de 1 pour un pic de Debye). Cette asymétrie est naturellement liée à la variation de τ_2 avec la température et reflète plus précisément la différence de loi de variation à $T < T_g$ et $T > T_g$.

— la même chute de G' lorsque la température augmente : trois décades en 54 K (expérimentalement : trois décades en 50 K),

— enfin, les déplacements en température lorsque la fréquence varie sont également comparables : la fréquence variant de 1 à 10^{-2} Hz, la température du maximum diminue de 10 K sur la figure 12 (expérimentalement : 10 K également).

Ils nous faut insister sur le fait que l'application du modèle présenté dans ce travail aux courbes de la figure 12, s'appuie sur la détermination du paramètre essentiel : τ_2 , évalué à partir de la seule connaissance de la température de transition vitreuse (obtenue par dilatométrie ou calorimétrie) et de ΔC_p .

5.6 CONCLUSIONS. — En résumé, si l'on augmente la température (ou si l'on baisse la fréquence) de mesure des propriétés viscoélastiques, on a tout d'abord une augmentation de $\text{tg } \varphi$ à l'approche de T_g du fait des mouvements moléculaires localisés (création de mdc : temps caractéristique τ_1); aussitôt après interviennent des mouvements à plus longue distance impliquant la diffusion des monomères (temps caractéristique τ_2). C'est cette diffusion qui entraîne une chute du module G' dès que le temps de sollicitation ($1/\omega$ ou durée du fluage) atteint et dépasse τ_2 : le matériau polymère présente alors le module caoutchoutique. On peut, à ce sujet, vérifier sur les figures 6, 8, 9 et 12 que τ_2 est bien proche de $1/\omega_{\max}$ $\omega_{\max}$ étant la fréquence pour laquelle G'' est maximum.

Par ailleurs, il est intéressant de tirer parti de la relation entre paramètre τ_2 et coefficient de friction monomérique (ξ_0). En effet, à partir des relations (18) et en remarquant que $l_c^2 \approx \lambda^2(1/C_d)^{2/3}$, on a pour $T \approx T_g$:

$$\xi_0 \approx \frac{k_B T \tau_2(T_g)}{\lambda^2(1/C_d)^{2/3}}.$$

Avec $G_1 \approx 10^9$ Pa, $C_d(T_g) \approx 0,1$ et $\tau_2(T_g) \approx 10^3$ à 10^4 s, on obtient une estimation de $\log \xi_0$ de l'ordre de l'unité (ξ_0 exprimé en Ns/m).

A titre de comparaison nous pouvons rappeler quelques valeurs indiquées par Ferry [1].

Fig. 12. — Variation de G' , G'' et $\text{tg } \varphi$ avec la température à 1 Hz (traits pleins) et à 10^{-2} Hz (traits en pointillés) dans le cas du polybutadiène. Les paramètres ont la même valeur que pour la figure 8 avec $\tau_1 = 0,1$ τ_2 et $\tau_e = 10^8 \cdot \tau_2$ (τ_2 indiqué dans la Fig. en encart).

[Variation of G' , G'' and of $\text{tg } \varphi$ with temperature at 1 Hz (full line) and 10^{-2} Hz (dotted line) in the case of polybutadiene (same value of parameters as for Fig. 8 with $\tau_1 = 0,1$ τ_2 and $\tau_e = 10^8 \tau_2$ and τ_2 being given by the Fig. inserted in the top).]

Polymère	$\log \xi_0 \text{ à } T_g$
Polyméthyl méthacrylate	1,97
Polyisobutylène	1,47
Polystyrène	— 0,94
Polyvinylacétate	1,29
Polychlorure de vinyl	1,05
Poly-1,2-butadiène	— 0,62
Copolymère éthylène propylène	0,1
Caoutchouc naturel	1,47

On constate ainsi que, malgré les approximations évidentes, l'analyse proposée contient un paramètre τ_2 traduisant bien l'aptitude des unités structurales élémentaires à se déplacer dans l'environnement formé par les autres unités structurales. D'ailleurs, en considérant les relations (4) et (8), on peut voir que la difficulté de mouvements d'un monomère par rotation autour de la liaison intramoléculaire est exprimé par le facteur $\Delta\mu$ qui est au moins égal mais plus probablement supérieur à la hauteur de barrière entre position trans et gauche; l'effet de l'environnement, pour sa part, est exprimé pour une partie, au moins, par $\Delta\mu$ mais surtout par C_d : dans ces conditions, il apparaît bien que les propriétés viscoélastiques des polymères amorphes autour de la transition vitreuse sont principalement dues aux effets d'interaction intermoléculaires entre les monomères et leurs voisins.

En conclusion, l'extrapolation du concept de défaut aux polymères amorphes et l'analyse de la déformation non élastique en termes de formation thermiquement activée de micro-domaines cisailés puis extension de ceux-ci par processus diffusionnels (les deux étapes

impliquant les défauts) nous conduisent à un jeu de relations décrivant les propriétés viscoélastiques de ces matériaux à la transition vitreuse. Ces relations mettent bien en évidence le rôle de tous les paramètres physiques conditionnant ces propriétés tout en décrivant bien le comportement macroscopique du matériau comme en témoigne la comparaison faite avec les données expérimentales dans le cas d'un polystyrène, du sélénium et d'un polybutadiène. Parmi les points qu'il semble encore nécessaire de préciser nous signalerons la distribution des valeurs de τ_2 (paramètre h) et surtout τ_1 (paramètre k) ainsi que la corrélation entre ces deux distributions. L'utilisation, dans ce travail, de formes analytiques simples avec des facteurs du type $\exp[-(t/\tau)^h]$ tels qu'ils ont été proposés depuis fort longtemps (31) ne doit pas cacher la question essentielle: le comportement des systèmes vitreux est-il régi par des processus « parallèles » (chaque degré de liberté i relaxe avec un temps caractéristique τ_i , indépendamment des autres) ou par des processus « série » (les processus à temps long se produisent comme conséquence des processus à temps plus court). Le plus souvent on s'en tient au premier cas; tout récemment, Palmer *et al.* [32] se sont placés dans le 2^e cas pour obtenir une justification physique à la relation phénoménologique de Kohlrausch [31]. Le présent travail s'appuie implicitement à la fois sur l'idée de processus « parallèles » (distribution des temps τ_1) comme sur celle des processus « série » (succession des processus d'activation — temps τ_1 — et de diffusion — temps τ_2). Un travail destiné à expliciter cette question est actuellement en cours au laboratoire.

Bibliographie

- [1] FERRY, J. D., *Viscoelastic properties of polymers* (J. Wiley) 1980.
- [2] WARD, I. M., *Mechanical properties of solid polymers* (J. Wiley) 1983.
- [3] McCrum, N. G., READ, B. E. et WILLIAMS, G., *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids* (J. Wiley) 1967.
- [4] DE GENNES, P. G., *Scaling concepts in Polymer physics* (Cornell Univ. Press) 1979.
- [5] COHEN, M. H. et TURNBULL, D., *J. Chem. Phys.* **31** (1959) 1164.
- [6] ADAM, G. et GIBBS, J. M., *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 139.
- [7] TURNBULL, D. et COHEN, M. H., *J. Chem. Phys.* **52** (1970) 3038.
- [8] GOLDSTEIN, M., *J. Chem. Phys.* **51** (1969) 3728.
- [9] PEREZ, J., CAVAILLE, J. Y., ETIENNE, S., FOUQUET, F. et GUYOT, F., *Ann. Phys.* **8** (1983) 417.
- [10] HAWARD, R. N., *The Physics of glassy polymers*, Ed. R. N. Haward (App. Sc. Pub.) 1973.
- [11] GIBBS, J. M. et DI MARZIO, E. A., *J. Chem. Phys.* **28** (1958) 373.
- [12] CHANG, S. S. et BESTUL, A. B., *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 503.
- [13] ZINGARO, R. A. et COOPER, W. C., *Selenium* (Van Nostrand Reinold) 1974.
- [14] PEREZ, J., CAVAILLE, J. Y., ETIENNE, S. et FOUQUET, F., *J. Physique — Colloq.* **41** (1980) C 8-850.
- [15] PEREZ, J., FOUQUET, F. et HE, Y., *Phys. Status Solidi* (a) **72** (1982) 289.
- [16] PEREZ, J., *Acta Met.*, **32** (1984) 2163.
- [17] BOWDEN, P. B. et RAHA, S., *Philos. Mag.* **22** (1974) 149.
- [18] JOHARI, F., *Plastic deformation of amorphous and semi-crystalline Materials*, B. Escaig and C. G'ssell (Ed. de Physique Les Ulis, France) (1982), p. 109.
- [19] ARGON, A. S., *Philos. Mag.* **28** (1973) 839.
- [20] ESCAIG, B., *Plastic deformation of amorphous and semi-crystalline Materials* (Ed. de Physique) 1982, p. 187.
- [21] EYRING, H., *J. Chem. Phys.* **4** (1936) 283.
- [22] PEREZ, J., *J. Physique Colloq.* **44** (1983) C 9-3.
- [23] DECROIX, J. Y., Thèse Lyon (1974).
- [24] DOI, M. et EDWARDS, S. F., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **74** (1978) 1789, 1802, 1818.
- [25] GRAESSLEY, W. W., *J. Pol. Sc. Pol. Phys. Ed.* **18** (1980) 27.
- [26] CAVAILLE, J. Y. *et al.*, *Polym.* (à paraître).
- [27] SALVIA, M., Thèse Lyon (1981).

- [28] ETIENNE, S., CAVAILLE, J. Y., FOUQUET, F. et PEREZ, J. *Physique Colloq.* **42** (1981) C5-775.
- [29] ETIENNE, S., CAVAILLE, J. Y., PEREZ, J., BONJOUR, E. et CALEMCZUK, R., *J. Physique Colloq.* **43** (1982) C9-599.
- [30] STRUIK, L. C. E., *Physical Aging in Amorphous Polymers and other materials* (Elsevier) 1978.
- [31] KOHLRAUSCH, R., *Ann. Phys. (Leipzig)* **12** (1847) 393.
- [32] PALMER, R. G., STEIN, D. L., ABRAHAMS, E. et ANDERSON, P. W., *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 958.
-