

Rôle des hétérogénéités dynamiques dans la mécanique des polymères amorphes

Robin Masurel

▶ **To cite this version:**

Robin Masurel. Rôle des hétérogénéités dynamiques dans la mécanique des polymères amorphes : Modélisation et simulations par éléments finis. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Pierre et Marie Curie, 2015. Français. NNT : . tel-01381990v2

HAL Id: tel-01381990
https://hal.science/tel-01381990v2

Submitted on 23 Jan 2017

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.

Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale 397, Physique et Chimie des matériaux

Laboratoire Sciences et Ingénierie de matière molle

Rôle des hétérogénéités dynamiques dans la mécanique des polymères amorphes

Modélisation et simulations par éléments finis

Par M. Robin MASUREL

Thèse de doctorat de Physique

Dirigée par François LEQUEUX

Présentée et soutenue publiquement le 17 décembre 2015

Devant un jury composé de :

M. Jörg BASCHNAGEL	Professeur, Université de Strasbourg	Rapporteur
M. Lydéric BOCQUET	Directeur de recherche, ENS Paris	Examinateur
M. Rafael ESTEVEZ	Professeur, INP Grenoble	Rapporteur
M. François LEQUEUX	Directeur de recherche, ESPCI	Directeur de thèse
M. Rudy VALETTE	Maître assistant, Mines Paris	Examinateur
M. Georges DEBREGEAS	Directeur de recherche, UPMC	Examinateur
Invités :		
Mme. Hélène MONTES	Professeur, ESPCI	Co-directrice
Mme. Sabine CANTOURNET	Maitre de recherche, Mines Paris	Co-directrice

Except where otherwise noted, this work is licensed under
http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/

Remerciements

Je remercie avant tout mes directeurs de thèse François Lequeux, Hélène Montes et Sabine Cantournet qui ont formé un trio de directeurs de thèse extrêmement complémentaire et qui m'ont énormément appris scientifiquement, soutenu, et fait passer trois belles années de recherche à la fois épanouissantes et sympathiques.

Je remercie également Jörg Baschnagel et Rafael Estevez d'avoir accepter d'être mes rapporteurs ainsi que Lyderic Bocquet, Rudy Valette et Georges Debrégeas qui ont accepté de faire partie de mon jury.

Merci également à l'ensemble des membres actuels et anciens du SIMM que j'ai pu côtoyer qui ont participé à ce que l'ambiance du laboratoire soit aussi agréable. Je garderai de ces trois ans un excellent souvenir.

Merci également à mes amis et particulièrement Solène et Julien avec qui j'ai partagé ma vie pendant trois ans. Merci aux cachanais, Cornéliens et pongistes. Merci également à mes parents et frères et sœurs qui sont toujours là pour moi, même pour relire un article.

Table des matières

Chapitre 1 : Bibliographie

I. La transition vitreuse 11
1. Présentation thermodynamique 11
2. Dynamique moléculaire et viscosité apparente 13
3. Quelle est la cause de ce ralentissement de la dynamique près de Tg? 13
II. Preuves expérimentales de l'existence d'hétérogénéités dynamiques et propriétés. 14
1. Taille des hétérogénéités 18
2. Grandeurs moyennes et hétérogénéités dynamique : l'exemple de la diffusion translationnelle et rotationnelle 19
3. Conclusion partielle 20
III. Films minces de polymères 21
IV. Déformation plastique de polymères vitreux: Energie dissipée, énergie stockée récupérable ou non. 23
V. Dynamique moléculaire : Hétérogénéités et propriétés mécaniques des milieux amorphes 28
1. Cadre général 28
2. Régime linéaire 28
3. Régime non linéaire 29
4. Hétérogénéités et confinement 34
VI. Quelle est notre approche afin d'expliquer ces phénomènes? 36

Chapitre 2 : Rôle des hétérogénéités dynamiques sur le spectre viscoélastique des polymères

I. Introduction of the model 44
II. Results 47
III. Discussion 51

Chapitre 3 : Rôle des hétérogénéités dynamiques sur la mécanique des films minces de polymères confinés

I. Method 59
1. Modeling of dynamical heterogeneities by Finite Element method 59
2. FE Simulation conditions for 3D confined geometry 60
3. Definition of the number of elements by domains 61
4. Sizes effects of the 3D confined samples 63
II. General Results 63
1. Modulus relaxation of large thin films: the two limit cases 64
2. h dependence of frequency shifts for large thin films 65
3. Effect of σ and proportion of glassy domains at a given frequency 67
III. Discussion 69
1. Shift of the glass transition frequency 69
2. Correlation between effective time of the local stress relaxations and intrinsic time 71
IV. Comparison with experiments 73
1. Model parameters identification for PEA 73
2. From a shift of glass transition frequency to a shift of glass transition temperature 76
3. Comparison to NMR measurements on PEA 77

Chapitre 4 : Rôle des hétérogénéités dynamiques dans la mécanique non linéaire des polymères

I. Présentation du modèle 85
1. Présentation générale 85
2. Résultats du modèle pour un système homogène à une dimension 89
II. Méthode de simulation par éléments finis 90
1. Mise en œuvre 90
2. Test mécanique 91
3. Effet du nombre de domaines 92
4. Effet de r 93
III. Résultats macroscopiques 93
1. Courbes contrainte déformation 94
2. Etude énergétique 97

IV. Discussion 100
1. Etude de la charge 101
a) Retour sur la loi linéaire pour une rampe de déformation. 101
b) Hétérogénéité de la déformation et réseau de contrainte 105
c) Etude de la distribution des temps de relaxation τsh 111
d) Conséquences sur les distributions de $f(\sigma)$ et $\sigma_{22} - \sigma_{11}$ 113
2. Etude de la contrainte interne après décharge et de son origine 121
a) Origine de l'énergie élastique non récupérable 121
b) Estimation du ratio $R = \frac{E_{irr}^{el}}{Eel}$ 128
c) Comparaison numérique 129
d) Discussion sur la signification physique de R 131

Introduction générale

Un liquide que l'on refroidit rapidement peut figer sa structure microscopique sans atteindre un état ordonné cristallin. On dit alors qu'il forme un verre qui est un état de la matière dit « amorphe » c'est-à dire que l'arrangement des molécules à l'échelle microscopique est désordonné. La structure microscopique d'un verre est donc identique à celle d'un liquide. Le désordre structurel d'un verre va de paire avec une hétérogénéité structurale. Par exemple, la densité n'est pas homogène dans un verre à l'échelle de quelques nanomètres et en deçà. Un type d'hétérogénéité sans doute couplé à la précédente a été mise en évidence il y a seulement une vingtaine d'années : ce sont les hétérogénéités dynamiques. En effet, sous l'effet de fluctuations thermiques, ou en réponse à une perturbation, un système vitreux (ou plus généralement dans le voisinage de cette transition) va se réorganiser domaine nanométrique par domaine nanométrique. Ces temps de relaxation de chacun de ces domaines, nanométriques, sont extrêmement hétérogènes, variant typiquement d'un domaine à l'autre de 4 ordres de grandeurs.

Ce désordre dynamique à l'échelle de quelques nanomètres doit avoir une influence sur les propriétés mécaniques des matériaux dans la zone de transition vitreuse (transition entre l'état liquide et l'état de verre dit vitreux). L'objet de cette thèse est de décrire précisément cette influence sur les propriétés macroscopiques caractéristiques des verres. Nous avons choisi d'étudier plus particulièrement la réponse mécanique en régime linéaire puis non linéaire des matériaux polymères. Notre objectif est en particulier d'analyser soigneusement les champs de contrainte et de déformation à l'échelle des hétérogénéités dynamiques pour comprendre les mécanismes qui contrôlent la réponse macroscopique.

En effet, après une faible perturbation mécanique (faible saut de déformation par exemple), un polymère vitreux va relaxer sa contrainte avec une dynamique propre que nous allons décrire. Nous allons dans ce travail montrer que cette dynamique est entièrement pilotée par les hétérogénéités dynamiques. Nous étudierons les couplages mécaniques existant entre les hétérogénéités et comment ils se structurent spatialement à l'échelle des hétérogénéités. Nous verrons qu'ils sont responsables d'une accélération de la relaxation macroscopique du système. Nous étudierons le cas particulier de verre confiné entre deux substrats solides. On s'attend, en effet, à ce que l'hétérogénéité des temps de relaxation ait une influence notable si on confine un système vitreux entre deux parois rigides. Cet effet est supposé être à l'origine

des renforcements et non linéarités mécaniques observés à haute température dans des élastomères renforcés, par exemple. Nous montrerons que le confinement change totalement la façon dont le système vitreux va relaxer sa contrainte après un saut de déformation. En particulier, nous mettrons en évidence que ce simple changement de géométrie entraine un effacement des couplages mécaniques qui dans le matériau massif accéléraient la relaxation macroscopique de la contrainte. Il s'en suit un ralentissement de la dynamique de relaxation mécanique pour un système vitreux confiné qui est souvent traduit en décalage de température de transition vitreuse. Nous essaierons enfin d'estimer de façon quantitative la contribution des seules hétérogénéités dynamiques dans les ralentissements observés pour la relaxation de systèmes polymères réels confinés entre deux substrats solides.

Si la perturbation mécanique imposée au verre est grande (grandes déformations), alors celui-ci être perturbé via des effets non-linéaires et va tendre à changer sa structure pour relaxer cette perturbation plus rapidement. Cet effet bien connu est responsable de la plasticité des polymères vitreux. Nous montrerons que notre approche apporte également une vision nouvelle sur ce phénomène en le décrivant à l'échelle des hétérogénéités dynamiques et en faisant le lien avec la réponse observée à l'échelle macroscopique. Nous étudierons en particuliers comment l'énergie mécanique est stockée à petite échelle (de l'ordre de quelques hétérogénéités dynamiques) dans le verre déformé.

Chapitre 1

Bibliographie

Table des matières

I. La transition vitreuse 11

1. Présentation thermodynamique 11

2. Dynamique moléculaire et viscosité apparente 13

3. Quelle est la cause de ce ralentissement de la dynamique près de Tg? 13

II. Preuves expérimentales de l'existence d'hétérogénéités dynamiques et propriétés. 14

1. Taille des hétérogénéités 18

2. Grandeurs moyennes et hétérogénéités dynamique : l'exemple de la diffusion translationnelle et rotationnelle 19

3. Conclusion partielle 20

III. Films minces de polymères 21

IV. Déformation plastique de polymères vitreux: Energie dissipée, énergie stockée récupérable ou non. 23

V. Dynamique moléculaire : Hétérogénéités et propriétés mécaniques des milieux amorphes 28

1. Cadre général 28

2. Régime linéaire 28

3. Régime non linéaire 29

4. Hétérogénéités et confinement 33

VI. Quelle est notre approche afin d'expliquer ces phénomènes? 35

L'objet de cette thèse est d'étudier le rôle des hétérogénéités dynamique sur la mécanique des polymères dans la zone de la transition vitreuse. Nous commencerons donc par définir la transition vitreuse, puis nous détaillerons la physique des hétérogénéités dynamiques et nous finirons enfin par les propriétés mécaniques des polymères pour lesquelles nous montrerons dans le manuscrit que les hétérogénéités dynamiques peuvent permettre de les interpréter.

I. La transition vitreuse

Cette partie est très largement inspirée de la revue sur les hétérogénéités dynamiques de Mark Ediger[1]. Pour plus de détails, le lecteur pourra s'y référer directement. D'autres revues complémentaires existent également sur ce sujet notamment une plus récente de Ludovic Berthier qui présente également les dernières avancées théoriques quant à la nature de la transition vitreuse[2].

1. Présentation thermodynamique

Quand un liquide est refroidi, plusieurs scénarios sont possibles. Ceux-ci sont décrits sur la Figure 1 dans le cas d'un matériau pouvant cristalliser. (Notons que certains polymères, intrinsèquement très désordonnés ne cristallisent pas : par exemple un polymère atactique par exemple peut présenter une phase amorphe dont l'enthalpie libre est inférieure celle d'une hypothétique phase cristalline pour toute température).

Cristallisation

Pour cristalliser, un liquide doit passer en dessous d'une température appelée température de cristallisation et initier sa cristallisation à partir d'un site de nucléation. (En tant que transition de phase du premier ordre au sens de Landau, aucune décomposition spinodale n'est possible). Ce site de nucléation peut être une impureté ou une cristallite crée à la faveur d'une fluctuation thermodynamique locale. Autour de ce site de nucléation, la phase cristalline croît. Quand on le refroidit lentement, le liquide a le temps de nucléer et de cristalliser. Ce phénomène est aussi favorisé par la présence d'impuretés. Certaines propriétés thermodynamiques varient de manière discontinue avec la température – à l'équilibre thermodynamique - et notamment le/les paramètres d'ordre au sens de Landau, c'est-à-dire la symétrie de la structure du matériau (qui passe de désordonnée à cristalline) C'est aussi le cas pour, le volume spécifique par atome, qui est représenté en fonction de la température sur la

Figure 1. On observe que quand la température diminue, le volume de la phase liquide diminue. Lors de la cristallisation, le système passe discontinuement d'une phase désordonnée peu dense à une phase ordonnée donc très dense. Le volume spécifique chute donc discontinuement à la température de cristallisation T_m. Ceci correspond au scénario A sur la Figure 1.

Formation d'un verre

En l'absence de site de nucléation (aucune impureté ou refroidissement trop rapide pour qu'une cristallite ait le temps de se former suite à une fluctuation thermodynamique), le matériau peut rester liquide en dessous de la température de cristallisation. On parle alors de liquide surfondu. Le volume spécifique diminue lorsque la température s'abaisse température, mais cette fois-ci continûment Si la température continue de diminuer et que toujours aucun site de nucléation n'est présent dans le système, la baisse du volume spécifique a tendance à augmenter les barrières d'énergie entre configurations locales et celle de la température conduisent à une augmentation des temps de relaxation moléculaires, plus grande que celle due à la diminution de l'énergie thermique. C'est cet effet que l'on qualifie d'hyperArrhénien Quand ces temps de relaxation sont trop grands devant les échelles de temps d'observation, le liquide n'a plus le temps de se réorganiser pour se contracter et la structure du liquide se fige pour devenir un solide amorphe que l'on appelle un verre. Ce phénomène est appelé transition vitreuse. La transition vitreuse se fait donc sans changement de structure par rapport au liquide surfondu.[1] Ce scénario correspond au chemin B sur la Figure 1. Une fois la transition vitreuse passée, la contraction du verre se poursuit à la même vitesse que pour un solide cristallin.

Il apparait donc que la transition vitreuse est un phénomène cinétique qui dépend de la vitesse de refroidissement. En effet, si la vitesse de refroidissement est plus rapide, le système se retrouvera plus rapidement hors équilibre et suivra le chemin C sur la Figure 1. La température de transition vitreuse sera donc plus élevée.

[1] Nous ne rentrerons bien sûr pas dans la controverse quant à la nature de la transition vitreuse (cinétique uniquement, du second ordre, transition du premier ordre aléatoire…). Le lecteur s'y intéressant peut se référer à la revue de Berthier précédemment citée.[2] Nous ne décrivons la transition vitreuse que d'un point de vue phénoménologique et non théorique.

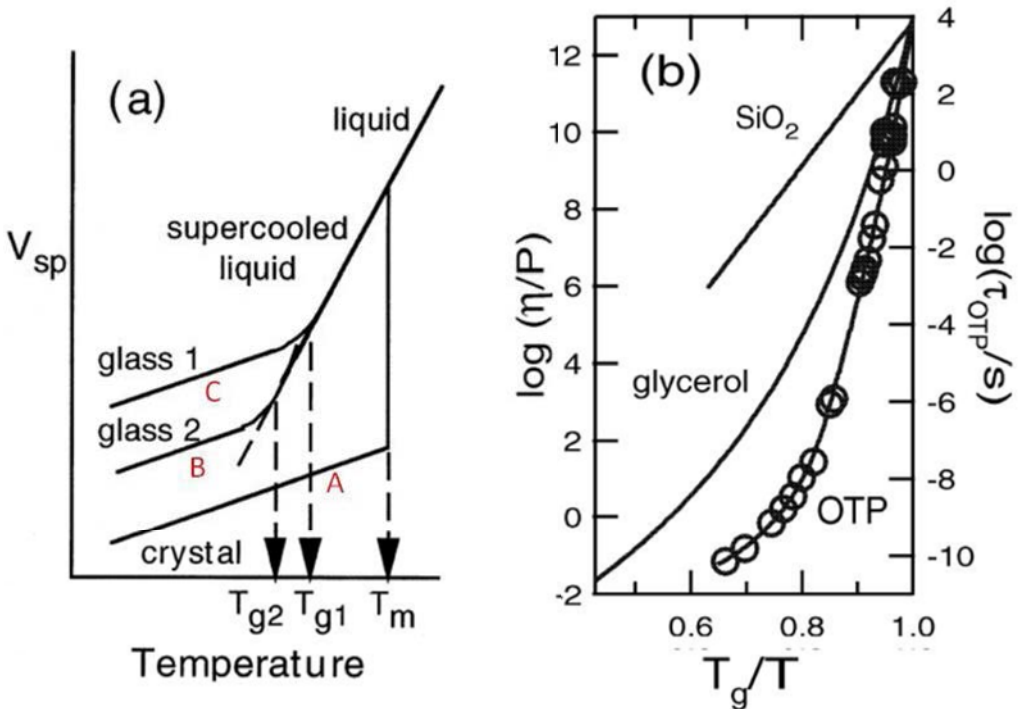


Figure 1: Propriétés thermodynamiques (a) et dynamiques (b) d'un liquide surfondu. (b) En trait plein la viscosité pour trois liquides surfondus. Les cercles correspondent à des temps de rotation mesurés par RMN sur l'OTP.

2. Dynamique moléculaire et viscosité apparente

A l'approche de la température de transition vitreuse T_g, la viscosité du système et ses temps de relaxation augmentent de façon spectaculaire.. Sur la Figure 1-b, la viscosité de différents liquides surfondus est tracée en fonction de $\frac{T_g}{T}$. On observe que pour un verre de silice, SiO_2, la viscosité évolue de manière Arrhénienne . Il s'agit d'un verre fort. Au contraire pour l'OTP, cette évolution est exponentielle à l'approche de T_g. Il s'agit d'un verre faible, où comme expliqué plus haut, le ralentissement du à la diminution de température est multiplié par un ralentissement du à la baisse de densité du système, et à l'augmentation des barrières d'énergie à franchir qui en découle. Les polymères appartiennent à cette catégorie. L'augmentation de la viscosité est donc liée à l'augmentation des temps de relaxation. En 50K seulement, les temps de relaxation gagnent 11 ordres de grandeur.

3. Quelle est la cause de ce ralentissement de la dynamique près de Tg?

Cette question reste encore sujette à débat[3–8], essentiellement car la description théorique de la transition vitreuse est complexe. Cependant, beaucoup de phénomènes physiques qui vont être présentés ici semblent expliqués simplement par l'idée que la mobilité moléculaire est activée thermiquement. Cette vision est celle développée par Eyring dans sa théorie des liquides[9]. Entre différentes configurations mettant en jeu un certain nombre de

molécules, il existe des barrières d'énergie potentielle qui peuvent être franchies à la faveur de fluctuations thermiques avec une probabilité Arrhénienne. Le temps de vie d'une configuration locale est donc lié à la hauteur relative de ces barrières par rapport à l'énergie thermique. Dans ce modèle, les verres forts ont des hauteurs de barrières qui n'évoluent pas avec la température. Dans ces systèmes, les barrières sont avant tout dues à des ruptures de liaisons covalentes, par exemple, pour un verre de silice. Pour un verre faible, la hauteur des barrières augmente conjointement à l'abaissement de la température amenant à une augmentation spectaculaire des temps de relaxation locaux. Les théories de volume libre interprètent cette augmentation de façon simplement géométrique : le volume nécessaire pour un franchissement de barrière provient d'un déplacement d'un ensemble de molécules, d'autant plus rare que le volume par molécule est faible. Les idées présentées ici sont présentes dans la littérature depuis près de 70 ans au moins. Depuis 20 ans, l'existence d'hétérogénéités **dynamiques** au sein d'un verre a été démontrée expérimentalement.

II. Preuves expérimentales de l'existence d'hétérogénéités dynamiques et propriétés.

Dans les années 90, un certain nombre de techniques ont permis de mettre en évidence des hétérogénéités dynamiques dans les liquides surfondus à l'approche de la transition vitreuse. On peut citer les technique de «dynamic hole burning» utilisées dans des expériences de RMN[10–12], de relaxation diélectrique[13] et de photo-blanchiment[14].

L'idée générale de ces techniques est de sélectionner un sous-ensemble de domaines composant le matériau (en l'occurrence les zones de temps de relaxation longs) et à tester la dynamique de ce sous ensemble. A titre d'exemple, présentons les techniques de «dynamic hole burning» par photo-blanchiment utilisées notamment par Ediger et Cicerone qui leur ont permis de mettre en évidence l'existence d'hétérogénéités dynamiques dans un verre et certaines de leurs propriétés.

Le principe de cette mesure est d'étudier la relaxation au cours du temps de l'anisotropie du signal de fluorescence émis par de petites molécules dispersées dans un verre suite à leur destruction suivant une orientation préférentielle déterminée par la direction de polarisation de la lumière incidente. Cette relaxation est contrôlée par les mouvements de réorientation des sondes fluorescentes qui sont eux mêmes pilotés par la dynamique locale de la matrice vitreuse autour d'elles. Un exemple est présenté sur la Figure 2. où est tracée la

relaxation de l'anisotropie de sondes tetracènes insérées dans un verre d'ortho-terphenyl. Quelques degrés au dessus de la transition vitreuse, l'anisotropie des tétracènes redevient nulle après environ 100s. Cette courbe de relaxation peut être décrite par une exponentielle étirée de type KWW de la forme $\exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta}\right)$. Dans le cas du système OTP/tetracène, on obtient $\beta = 0.6$ qui est une valeur typique de ce qui a été mesuré dans différents verres.

Pour savoir si cette relaxation selon une exponentielle étirée est le résultat d'une dynamique hétérogène au sein du verre, il faut comparer le signal de relaxation de fluorescence mesuré sur des populations différentes de sondes. C'est ce qu'ont fait Ediger et Cicerone en développant des mesures de photo-blanchiment dynamique. Dans ce cas, on expose l'échantillon à une lumière non polarisée qui entraine la destruction de 60% environ des sondes insérées dans le verre (on détruit alors de façon non sélective les molécules, contrairement à la méthode précédente où seules les molécules lentes ne sont pas endommagées). On fait ensuite suivre cette destruction par des mesures de photo-blanchiment standard, telles que décrites ci-dessus. On observe sur la Figure 3 que la relaxation observée avec cette procédure est plus lente que celle mesurée dans le cas d'un photo-blanchiment standard. Si le verre était un système homogène avec une dynamique de relaxation suivant une loi de type KWW avec $\beta = 0.6$, alors on devrait observer quelle que soit la population de sondes sélectionnée le même signal de relaxation. Or on observe des relaxations se faisant selon des temps caractéristiques τ_{obs} différents, qui dépendent de la dynamique des marqueurs sélectionnés. Ce résultat prouve donc l'existence d'hétérogénéités dynamiques dans le verre. Le paramètre β est donc bien caractéristique d'une distribution de temps de relaxation dans le verre. Il est compris entre 0 et 1 et varie en inverse de la largeur du spectre de temps de relaxation. De manière générale, on obtient des largeurs de distributions de temps de relaxation variant entre une et cinq décades.

Les sondes qui ne sont pas endommagées par le photo-blanchiment profond initial se situent donc majoritairement dans les zones lentes du verre. La relaxation de leur signal de fluorescence va donc se faire sur des temps plus longs que ceux mesurés dans une expérience de photo-blanchiment classique. Maintenant, si on attend suffisamment longtemps entre l'irradiation par une lumière non polarisée et la peroxydation par lumière polarisée, le temps de relaxation des sondes vers l'isotropie τ_{obs} redevient celui qui était mesuré après une expérience de photo-blanchiment simple. Le temps de relaxation du signal de fluorescence de l'anisotropie vers l'isotropie τ_{obs} évolue au cours du temps selon un temps caractéristique

noté τ_{ex}. Ce dernier correspond au temps nécessaire pour que la sous-population de domaines à temps longs relaxe vers une population ayant une distribution de temps identique à celle de l'ensemble du matériau. τ_{ex} est donc une mesure du temps de vie des hétérogénéités dynamiques. On observe sur la Figure 3 que ce temps de vie dépend de la température. Il est plus court à $T_g + 4K$ qu'à $T_g + 1K$. D'une part, cette observation explique pourquoi la présence d''hétérogénéités dynamiques n'a pu être observée expérimentalement à haute température : celles-ci ont un temps de vie trop court. Ces hétérogénéités ont en revanche été observées pour des temps très courts à haute température dans des simulations par dynamique moléculaire[1]. D'autre part, la Figure 4qui représente l'évolution de $\frac{\tau_{ex}}{\tau_\alpha}$ en fonction de la température semble montrer que τ_{ex} augmente fortement à l'approche de T_g. Des résultats similaires[15–17] par dynamique de solvatation laissent également penser à une augmentation importante de τ_{ex} à l'approche de T_g.

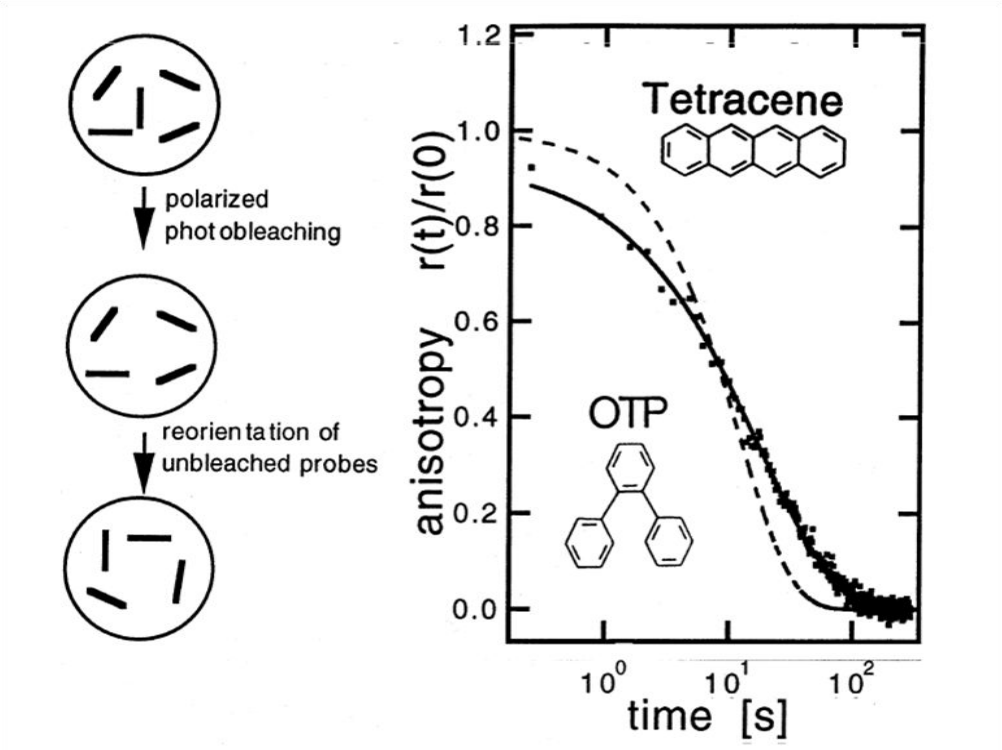


Figure 2: Principe du photo-blanchiment et courbe de relaxation de l'anisotropie des sondes au cours du temps après photo-blanchiment. La courbe en train plein est un fit de type KWW avec $\beta = 0.6$ ce qui correspond à une relaxation exponentielle étirée qui peut être interprétée comme une distribution spatiale de relaxations purement exponentielles qui s'ajoutent. La courbe pointillée représente une relaxation exponentielle simple ($\beta = 1$).

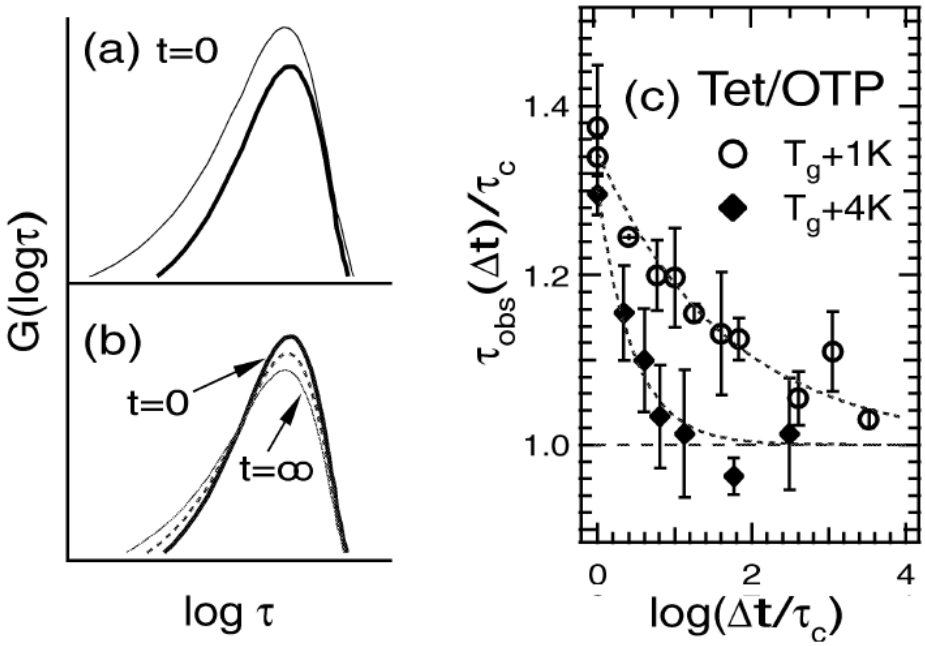


Figure 3: Mesure des temps de vie des domaines possédant un temps long par photo-blanchiment. (a) Quand une proportion significative de molécules sonde subissent un photo-blanchiment, les sondes dans les environnements les plus mobiles sont détruites avec une plus forte efficacité. Les sondes restantes sont des domaines présentant des temps de relaxation plus longs. Les domaines sélectionnés ont donc une distribution de temps de relaxation déformée vers les temps longs. (b) Avec le temps, le sous-ensemble de sondes dans des domaines plus lents évolue en un sous ensemble possédant la même distribution de temps qu'initialement. (c) Quand le sous-ensemble lent évolue vers l'équilibre ($\tau_{obs} = \tau_c$), la moyenne du temps de rotation diminue et finit par atteindre une valeur caractéristique de l'ensemble initial. Ce temps de retour dépend de la température et définit τ_{ex} , le temps caractéristique d'échange d'environnement dynamique entre les hétérogénéités dynamiques. Ces mesures sont effectuées dans l'o-terphenyl qui forme un verre faible semblable aux verres de polymères.

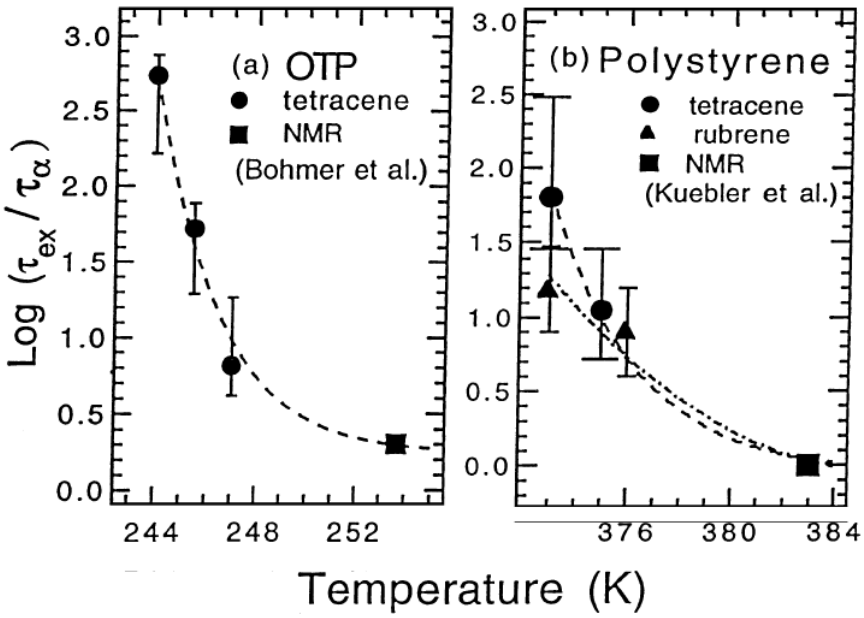


Figure 4: Evolution du temps τ_{ex} normalisé par le temps de rotation moyen τ_α en fonction de la température. A $T_g + 10K$, on observe que $\tau_{ex} \sim \tau_\alpha$ et que plus la température décroit, plus τ_{ex}/τ_α croit.

Ces techniques de hole-burning permettre de mettre en évidence l'existence d'hétérogénéités dynamiques. Il est par contre beaucoup plus difficile de mesurer leurs tailles caractéristiques.

1. Taille des hétérogénéités

La seule mesure de taille d'hétérogénéité dynamique modèle-indépendante a été effectuée par RMN en utilisant le transfert de moment magnétique entre des noyaux de ^{13}C et de ^{1}H par polarisation croisée[18]. Ce transfert ne peut intervenir qu'à très courte portée (0.3 nm). L'expérience commence par donner un moment magnétique uniquement à des atomes de carbone dans des régions à faible mobilité. Cette technique mesure la diffusion de moment magnétique de proche en proche via les protons des régions immobiles (à temps long) vers des régions mobiles. Après un certain temps, la fraction de noyaux possédant un moment magnétique dans les domaines immobiles diminue jusqu'à atteindre un plateau. Le temps caractéristique de cette perte de mémoire de l'échantillon de domaines à temps courts initial permet de déterminer la taille des hétérogénéités dynamiques via un coefficient de diffusion de spins. A $T_g + 10K$, cette taille ξ_{het} est de l'ordre de 2 à 3nm. Ces dix dernières années, des simulations ont été menées et analysées via les fonctions de corrélation spatio-temporelles à 4 points. Cette technique permet de mettre en évidence une évolution logarithmique (donc de faible amplitude) de ξ_{het} avec la température. Alors parmi les théoriciens une recherche de la divergence de ξ_{het} avec la température était envisagée. Un consensus existe aujourd'hui pour

une non-divergence de ξ_{het} à l'approche de la T_g mais aussi vers une évolution très modérée de cette quantité avec la température.

2. Grandeurs moyennes et hétérogénéités dynamique : l'exemple de la diffusion translationnelle et rotationnelle

Le fait que la dynamique soit très hétérogène entraine que, selon la quantité qui est observée, les temps locaux ne sont pas moyennés de la même façon. Cela conduit à des valeurs moyennes caractéristiques qui peuvent être très différentes. Un exemple simple est la comparaison entre les diffusions translationnelle et rotationnelle.

Sur la Figure 5, on observe que la diffusion translationnelle a une moins forte dépendance à la viscosité en dessous de T_g que la diffusion rotationnelle. Aucune explication prenant comme hypothèse un milieu homogène ne parait satisfaisante. En revanche, si on considère un milieu contenant des hétérogénéités dynamiques, la diffusion rotationnelle sera avant tout dominée par les temps les plus longs de la distribution de temps. En revanche, la diffusion translationnelle est surtout sensible à la diffusion le long des chemins formés par les domaines les plus rapides. La Figure 6 explique bien cette idée. En somme, les diffusions rotationnelles et translationnelles sont sensibles à des moments différents de la distribution. Ce type de phénomène typique d'une dynamique hétérogène sera à nouveau décrit dans la suite de cette thèse pour les propriétés mécaniques linéaires.

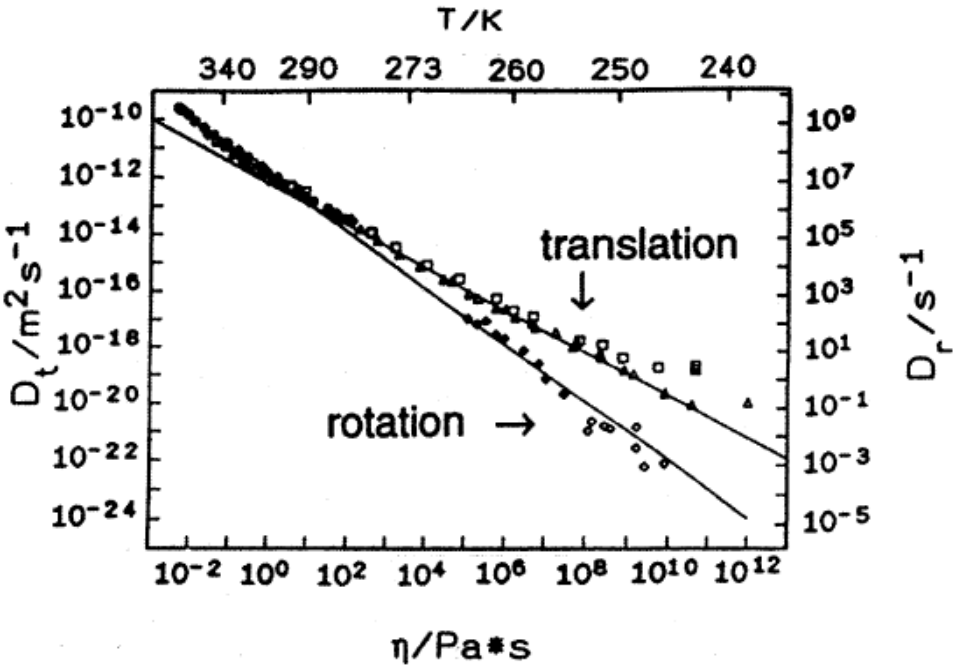


Figure 5: Coefficients de diffusion translationnel et rotationnel en fonction de la viscosité ou de la température dans l'o-terphenyl. Les lignes pleines montrent des dépendances en η^{-1} et $\eta^{-0.75}$. Le coefficient de diffusion translationnel décroit moins vite avec la viscosité que le coefficient de diffusion rotationnel.

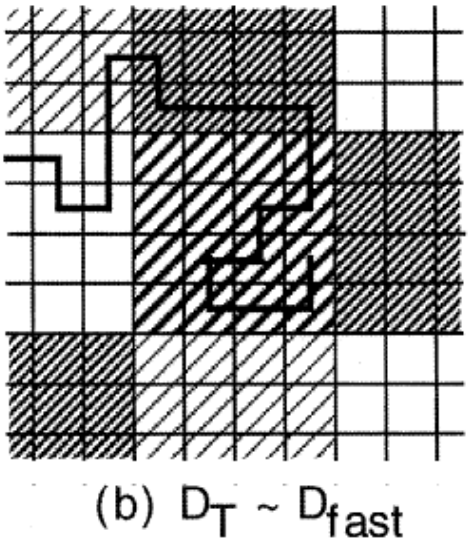


Figure 6: Dans un milieu hétérogène présentant des domaines à temps de relaxation rapides connexes, la diffusion translationnelle est dominée par les temps courts.

3. Conclusion partielle

Le voisinage de la transition vitreuse se caractérise notamment pas l'existence d'hétérogénéités dynamiques qui sont donc des domaines de 2 à 4 nm ayant des temps de relaxation complètement décorrélés et pouvant différer de 4 ordres de grandeur entre deux

hétérogénéités voisines. Les temps de relaxations peuvent être plus rapides que les temps d'observation ou plus lentes pour des températures respectivement plus élevées ou plus basse que Tg.

Une fois ces caractéristiques connues, on peut se demander quelle est l'influence de ce phénomène sur les propriétés mécaniques à l'état vitreux et dans la zone de transition vitreuse d'un verre polymère – le seul verre en fait pour lequel les propriétés soient bien répertoriées dans la littérature. Ceci est l'objet de cette thèse.

Dans ce manuscrit, ces effets sont étudiés dans trois situations expérimentales pour lesquelles des comportements remarquables ont été observés pour les matériaux vitreux. La première correspond au module viscoélastique, dont la forme précise du pic α bien que décrite abondamment dans la littérature reste inexpliquée. La seconde correspond aux matériaux vitreux confinés sur des échelles de quelques nanomètres ou dizaine de nanomètres pour lesquels des décalages de température de transition vitreuse importants ont été observés. La troisième correspond aux phénomènes de contraintes internes rencontrées lors de la déformation plastique des verres et en particuliers des polymères vitreux. Des mesures mécaniques et thermodynamiques couplées menées sur des matériaux polymères vitreux ont mis en évidence des phénomènes complexes comme le stockage d'énergie mécanique à contrainte macroscopique nulle ou la recouvrance partielle de la déformation macroscopique. Les principales observations expérimentales observées sur les verres polymères dans ces deux dernières situations sont résumées dans les parties qui suivent :

III. Films minces de polymères

Résultats expérimentaux

Depuis une vingtaine d'années, des décalages de transition vitreuse sur des films minces ont été observées par des techniques très variées (ellipsométrie, calorimétrie, RMN, diélectrique etc…)[19–25]. Les valeurs de ces décalages induits par le confinement sont sujettes à polémiques tant la sensibilité de la mesure à l'état de surface du substrat est grande. En effet, entre une bonne et une mauvaise adsorption entre le substrat et le polymère, le signe du décalage de température de transition vitreuse peut changer[26–30]. Cependant, quelques résultats sont maintenant communément admis. Un polymère déposé sur une paroi rigide en

condition de bonne adhésion avec le substrat va voir sa température de transition vitreuse augmenter avec la diminution de l'épaisseur du film mince[19–25]. Cette situation correspond aux cercles pleins sur la Figure 7[29] qui représente les valeurs de température de transition vitreuse en fonction du confinement mesurées par analyse thermiques locales pour du PMMA déposé sur deux types de substrats[29]. En condition de faible adhésion, le décalage de la température de transition vitreuse est inversé et la T_g est alors diminuée (Le même phénomène se produit pour des films minces suspendus). Les décalages en T_g apparaissent pour des épaisseurs de films de l'ordre de 20nm ce qui correspondrait à une épaisseur d'environ 6 à 10 hétérogénéités dynamiques. Long & Lequeux[31] puis Merabia et Long[32] ont montré que les hétérogénéités dynamiques peuvent être responsables de tels effets. Nous allons étudier dans ce manuscrit le rôle des hétérogénéités dynamiques sur la dynamique des polymères confinés en essayant de le quantifier autant que faire se peut.

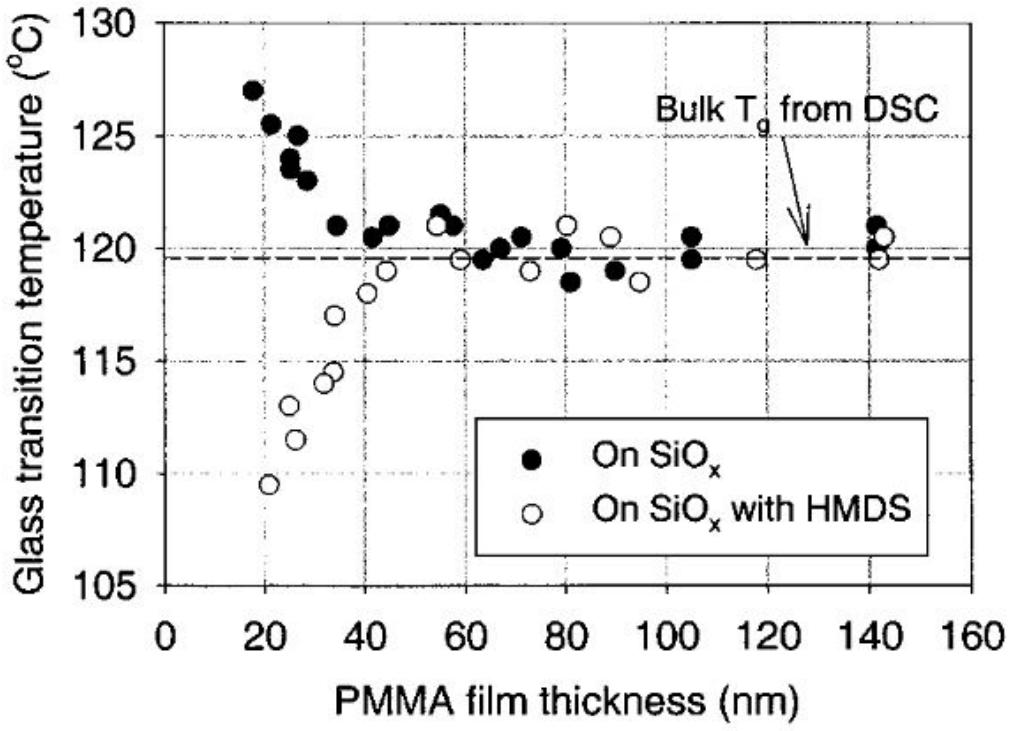


Figure 7 : Température de transition vitreuse en fonction de l'épaisseur d'un film de PMMA déposé sur un substrat avec une bonne adhésion (cercles pleins) ou non (cercles vides). Mesures réalisées par analyse thermique locale.

IV. Déformation plastique de polymères vitreux: Energie dissipée, énergie stockée récupérable ou non.

Depuis la fin des années 90, des études en calorimétrie couplées à des mesures mécaniques ont été effectuées notamment par les équipes d'Oleynik[33,34] et de Boyce[35]. Cette approche a permis notamment de mettre en évidence qu'une partie de l'énergie apportée à un système amorphe pour le déformer plastiquement est stockée dans le système de manière irréversible.

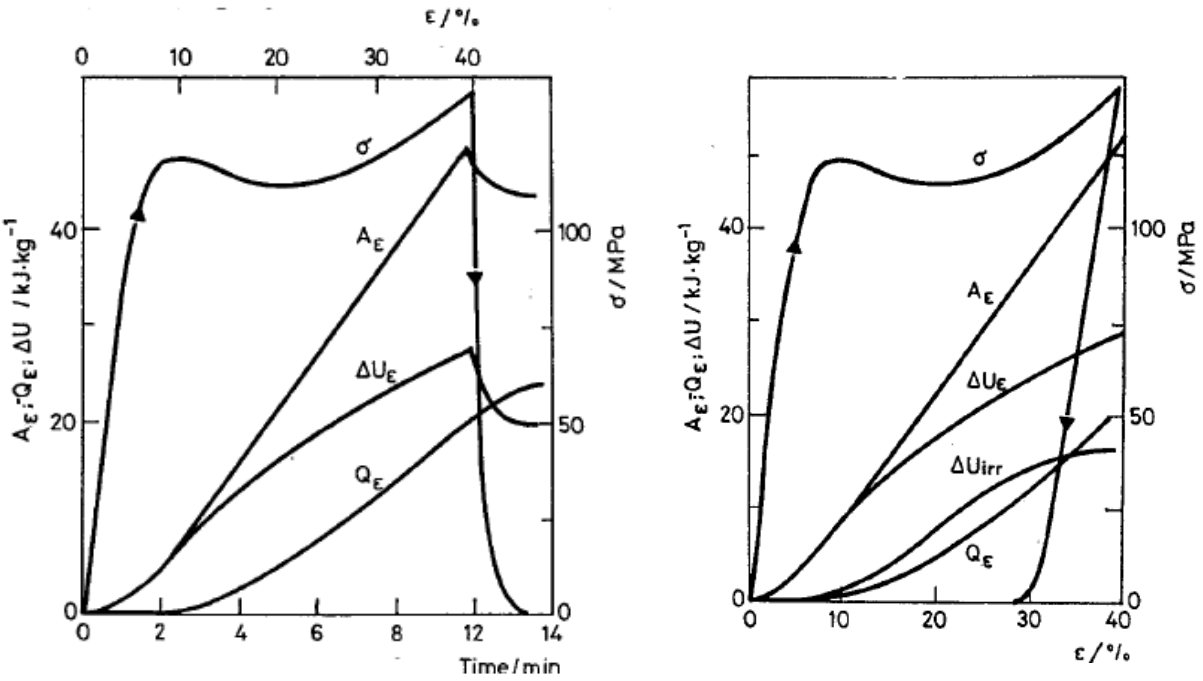


Figure 8 : Evolution de A_ε, Q_ε, σ, ΔU_ε en fonction du temps (à gauche) et en fonction de la déformation (figure de droite) pour du EAN (epoxy-aromatic amine network). $\frac{d\varepsilon}{dt} = 3.10^{-2} min^{-1}$ et T=298K. Mesures réalisées en imposant un test en compression uniaxiale. Tg=417K à 1Hz

Soit A_ε le travail fourni au système, Q_ε l'énergie dissipée sous forme d'énergie thermique qui sort du système et ΔU_ε la variation d'énergie interne dans le système. Sur la Figure 8, ces grandeurs mesurées sont reportées en regard de la courbe contrainte-déformation au cours d'une charge suivie d'une décharge. On observe que seulement une partie de l'énergie interne du système est restituée après une décharge. La partie restante est appelée énergie interne non récupérable notée ΔU_{irr}. Un tel phénomène est également observé dans

les métaux mais en proportion bien plus faible. Sous quelle forme cette énergie est-elle stockée? Oleynik et Boyce attribuent le stockage d'une partie de l'énergie mécanique à l'hétérogénéité de la déformation au sein du verre. Selon eux, une énergie élastique subsiste dans le matériau alors que la contrainte macroscopique est revenue à zéro. Cette énergie serait liée à une contrainte interne au système qui n'est nulle qu'en moyenne.[34,35]

Hasan et Boyce observent un effet de l'histoire thermique du système sur les propriétés thermomécaniques du système. Si le système est vieilli sans subir de déformation à une température inférieure à T_g, on mesure un pic endotherme un «overshoot» en DSC dont la position se rapproche de la température de transition vitreuse pour des temps de vieillissement croissants. La Figure 9-a compare les variations de flux de chaleur avec la température mesurées sur deux polystyrènes l'un vieilli et l'autre non. Un pic endotherme localisé à la Tg est observé pour le système vieilli. Il s'explique par une contraction du système lors du vieillissement vers un état énergétiquement plus stable. L'état de vieillissement influence la réponse mécanique d'un polymère vitreux qui est déformé plastiquement. La Figure 9-b présente l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation mesurée dans un test de compression pour les deux polystyrènes vieilli et non vieilli. Ces résultats montrent que la contrainte au seuil de plasticité (σ_y) augmente avec le vieillissement du système. En revanche, la valeur de contrainte au plateau observée après le seuil de plasticité n'est pas affectée par l'âge du système. Cet effet mécanique du vieillissement s'explique également par la contraction du polymère vitreux pendant le vieillissement, qui entraine une augmentation de la hauteur des barrières énergétiques entre configurations. Il est donc plus couteux en énergie d'activer la réorganisation locale des monomères lorsque le système a été vieilli.

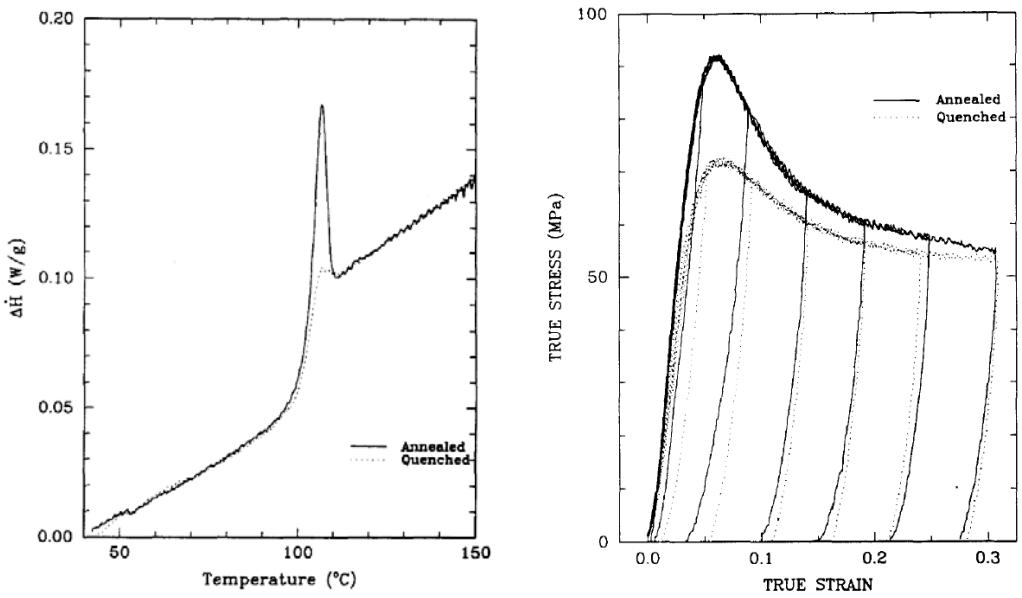


Figure 9 : (a) Courbe de DSC pour du PS à $10K - min^{-1}$ vieilli ou non. (b) Contrainte en fonction de la déformation pour du PS vieilli (annealed c'est-à-dire ici refroidit lentement de Tg+15K à 298K à 0.2K/min en moyenne) ou non (quenched). Les deux polystyrènes ont été comprimés à 296K =Tg-80K en imposant une vitesse de déformation de 0.001 s^{-1}.

Suite à une charge jusqu'à un niveau de déformation donné, Oleynik d'une part et Hasan et Boyce de l'autre ont effectué des mesures de DSC. L'effet de la déformation plastique se caractérise en DSC par un exotherme très large à une température inférieure à la T_g. Cet exotherme est d'autant plus important que la déformation maximale atteinte est grande jusqu'à atteindre une saturation pour des déformations correspondant au plateau de contrainte. (cf Figure 10) Cet exotherme est interprété comme la dissipation de l'énergie interne non récupérable. Cette énergie élastique non récupérable se dissipe par des événements plastiques locaux activés thermiquement. La largeur de cet exotherme est très importante et n'est expliquée par aucun modèle à notre connaissance.

A plus haut niveau de déformation, quand la déformation maximale correspond au régime de durcissement -dit «strain hardening»- dû à l'orientation des chaines, un autre exotherme apparait à une température proche de T_g. Cet exotherme est cette fois plus localisé en température. Il est interprété comme la dissipation de l'enthalpie d'orientation des chaines stockée au cours de la charge[35]. Une fois la transition vitreuse passée, les chaines sont libres de se réorienter aléatoirement ce qui explique la finesse de cet exotherme observé en DSC.

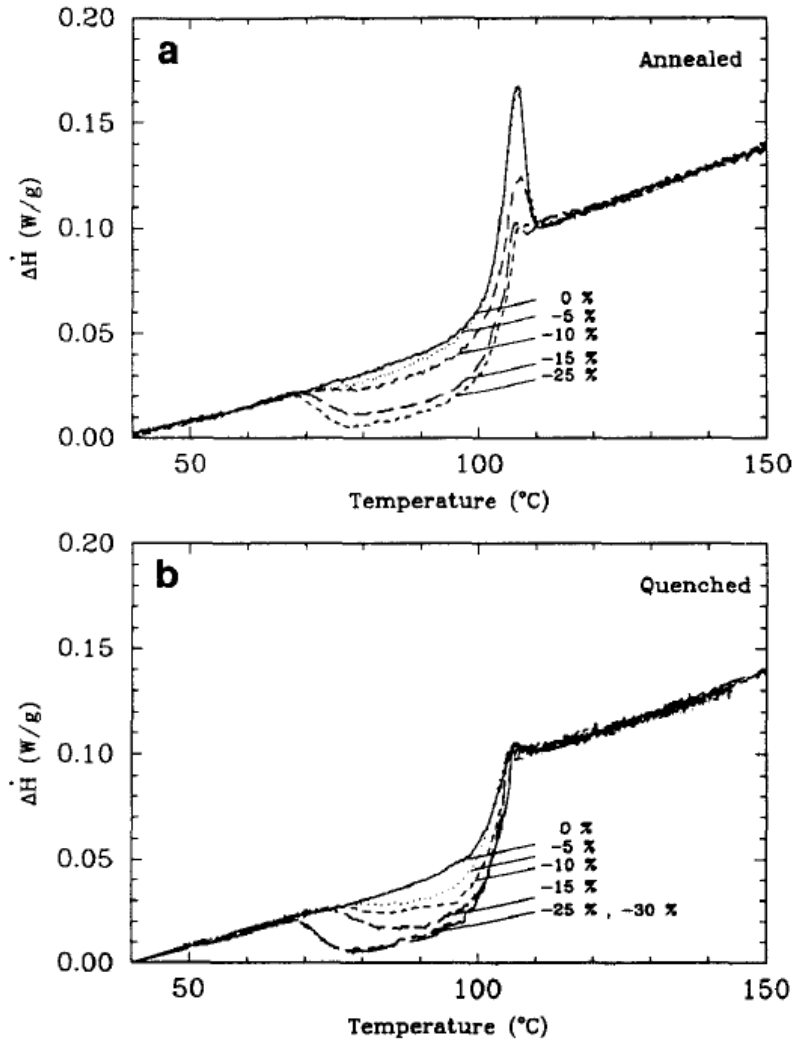


Figure 10 : Courbes de DSC suite à une déformation jusqu'à un niveau de déformation indiqué pour un système vieilli (a) ou non (b). Conditions de déformations correspondant à celles utilisées pour la figure 9.

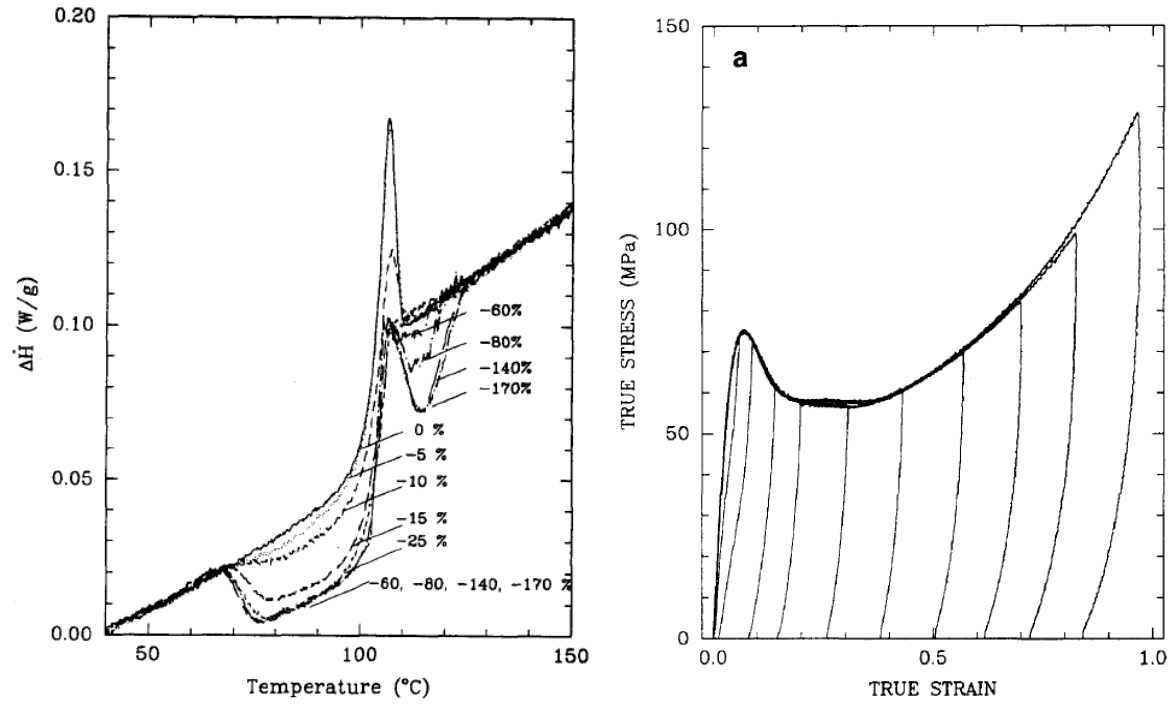


Figure 11: Courbes de flux de chaleur mesurées à 10K/min sur des échantillons de polystyrène vieilli puis ayant subi une déformation en compression allant de -5% à -170%(à 0.001 s^{-1} à T=Tg-80K). Les déformations comprises entre 60% et 170% correspondent au régime de strain-hardening(figure de droite).

Pour décrire quantitativement leurs résultats expérimentaux, ces deux équipes ont développé des modèles qui intègrent la notion d'évènements ou de défauts plastiques. Oleynik propose un modèle dans lequel des défauts plastiques[34] sont créés avec l'augmentation de la déformation mais dont l'énergie élastique stockée diminue après des réorganisations structurales responsables de la dissipation d'énergie. Hasan et Boyce[35] basent leurs interprétations sur le modèle d'Eyring dans lequel les événements plastiques peuvent être activés thermiquement et/ou par la contrainte. Ce modèle est présenté en annexe de ce chapitre.

Nous montrons dans cette thèse que les hétérogénéités dynamiques qui génèrent naturellement du désordre pour les événements plastiques peuvent décrire ces phénomènes.

Conclusion partielle

On peut se demander dans quelle mesure les hétérogénéités dynamiques existant dans un verre contrôlent les propriétés du matériau dans une situation de confinement ou lors de sa déformation plastique. C'est l'objet de notre travail. Néanmoins, avant nous, un certain nombre d'auteurs ont tenté de répondre à ces questions par des simulations de type

dynamique moléculaire. Faisons donc l'état des lieux des principaux travaux effectués dans ce domaine.

V. Dynamique moléculaire : Hétérogénéités et propriétés mécaniques des milieux amorphes

1. Cadre général

Les travaux sont menés dans leur grande majorité au travers de simulations, effectuées en particulier sur des liquides de Lennard Jones[36–38] ou sur des polymères ayant des interactions de Lennard-Jones entre monomères non connectés de façon covalente, ces dernier étant connectés par un potentiel harmonique.[39–44] Les systèmes étudiés sont de taille modeste (quelques milliers de sites au maximum) et les simulations sont effectuées sur des intervalles de temps n'excédant pas quelques microsecondes. Une partie de ces études sont réalisées sur des systèmes au repos. Elles montrent que les fluctuations de densité qui existent dans les verres entrainent des fluctuations dynamiques sur des échelles de longueur qui dépendent de la température à laquelle le système est observé.[45] Les fluctuations dynamiques se font sur des échelles de longueur entre 1.5 et 4 fois plus grandes que les fluctuations de densité. Au dessus de la température de transition vitreuse, la taille des hétérogénéités dynamiques décroît avec la température d'environ un facteur 2 entre Tg et Tg+20K. et tend vers celle des fluctuations de densité à haute température.

D'autres études s'intéressent aux hétérogénéités mécaniques existant dans un verre. Dans ce cas, les températures choisies sont souvent en dessous de la transition vitreuse avec un écart plus ou moins important selon le taux de déformation étudié. Malgré ces limitations d'ordre numériques, beaucoup de phénomènes remarquables ont été mis en évidence que nous allons résumer maintenant.

2. Régime linéaire

Les méthodes de simulations par dynamiques moléculaires montrent des fluctuations spatiales de module élastique appelées hétérogénéités mécaniques. Ces fluctuations sont évidemment d'autant plus importantes que le domaine considéré est petit. Il n'y a pas de consensus sur forme de la distribution de module dans la littérature, probablement car

l'évaluation de la contrainte et donc du module local diffèrent selon les auteurs. Yoshimoto[46] et collaborateurs utilisent pour dépouiller leur simulations un formalisme qui peut amener à des modules locaux négatifs! D'autres n'observent que des modules positifs en utilisant d'autres formalismes. Pour des domaines contenant 8 à 10 segments de Kuhn (2 nm environ), Yoshimoto et collaborateurs observent une absence de corrélation du module entre plus proches voisins. Les hétérogénéités mécaniques sont interprétées comme fortement corrélées aux hétérogénéités dynamiques sans que l'étude fine de cette corrélation n'ait été menée à notre connaissance. La connexion entre les deux phénomènes n'est faite que dans le domaine plastique[44]. Notons également que ces hétérogénéités de module élastique sont décrites sur des systèmes très loin de l'équilibre (temps de simulations de la microseconde) et donc difficile à extrapoler sur des systèmes à l'équilibre.

Dans ce régime linéaire, aucune description de l'interaction mécanique entre hétérogénéités dynamiques n'est faite. Aucun modèle à notre connaissance ne décrit réellement l'effet des hétérogénéités dynamiques dans la zone de la transition vitreuse à cause de limitations techniques. L'objectif du second chapitre de cette thèse sera donc, en s'inspirant des idées développées précédemment, dans une approche analogue à celle développée par Dequidt et collaborateurs[47], d'écrire un modèle prenant explicitement en compte les hétérogénéités dynamiques dans le cadre de la mécanique des milieux continus.

3. Régime non linéaire

La plupart des travaux faits dans le domaine plastique convergent vers un certain nombre de résultats :

-Les événements plastiques se localisent et s'activent mutuellement de manière quadripolaire

-Le seuil de déformation plastique correspond à une percolation de zones présentant une forte mobilité. (voir par exemple la Figure 12)

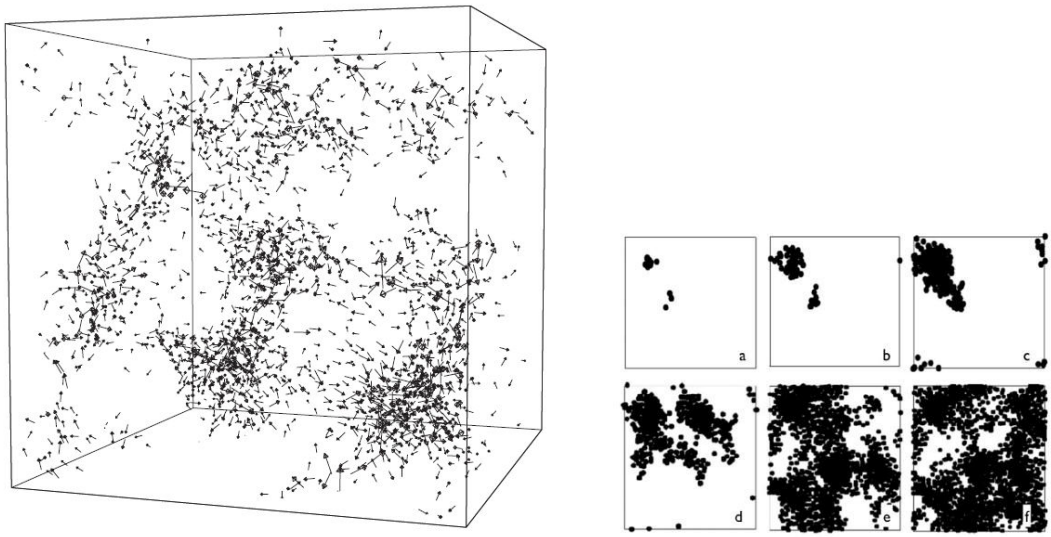


Figure 12 : (a) Représentation tridimensionnelle des événements plastiques quadripolaires dans les simulations de Riggleman et al. [41] Ces événements forment un réseau percolant à partir de la contrainte seuil de plasticité pour un certain taux de déformation. (b) Sites ayant subi une déformation plastique pour une série de valeur de déformation.

Riggleman et collaborateurs[41] mettent en évidence par dynamique moléculaire la notion de volume représentatif bien connue des mécaniciens. Ils observent une forte dépendance de la courbe de contrainte-déformation en fonction de la taille du système. Cela révèle l'existence d'hétérogénéités à plus petites échelles. Pour des tailles d'échantillons suffisamment grandes, c'est-à-dire de l'ordre de 30 longueurs de Kuhn de long (10 à 15 hétérogénéités dynamiques de long), la réponse mécanique du système tend vers une limite représentative de la mécanique d'un système macroscopique. Les temps de relaxations locaux sont calculés par la fonction d'auto-corrélation des liaisons entre monomères $C_b(t)$.

La diminution des temps de relaxation locaux sous contrainte ont été étudiés de manière extensive par le groupe de De Pablo, par des simulations en collaboration avec celui d'Ediger par des expériences.[44] Ils montrent que, dans leur simulation avec des taux de déformation élevés et dans les expériences de photo-blanchiment, les temps de relaxation locaux perdent plusieurs ordres de grandeur sous l'effet de la contrainte que ce soit en traction ou en compression. (Voir les figures Figure 13, Figure 14 et Figure 15) Plus le taux de déformation est grand et plus ce décalage est grand. De plus, il est montré dans les expériences de photo-blanchiment que la largeur de la distribution de temps de relaxation

diminue fortement sous effet de la contrainte dans la zone plastique en plus de se décaler. Il se produit donc une homogénéisation des temps de relaxation sous l'effet de la contrainte. (cf Figure 14)

Conclusion

Les simulations montrent que les verres sont des systèmes très hétérogènes mécaniquement. Ces hétérogénéités simulées sur des dynamiques extrêmement rapides et des systèmes petits se traduisent par des modules élastiques très hétérogènes.

En régime non-linéaire, comme décrit dans le modèle d'Eyring, des événements plastiques sont observés à très faible déformation (10^{-4}). Expérimentalement, il est observé que les spectres de temps de relaxation se décalent considérablement sous l'effet de la contrainte, tout en diminuant leurs largeurs.

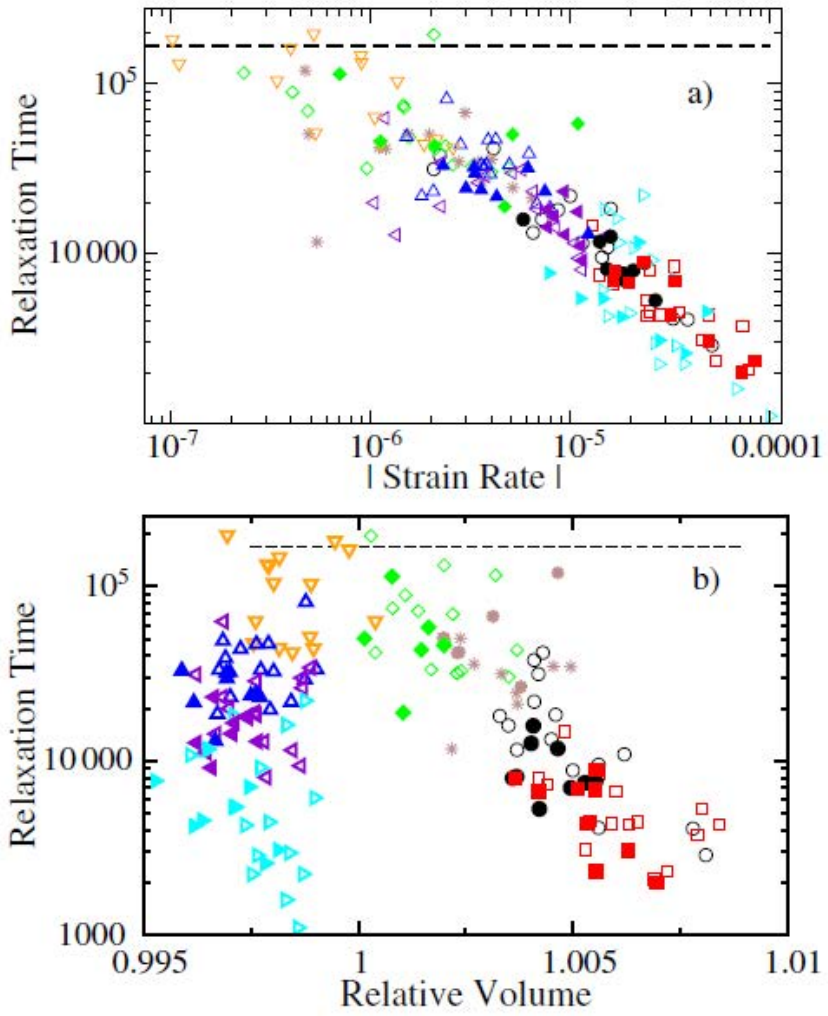


Figure 13 : (a) Temps de relaxation local en fonction du taux de déformation en dynamique moléculaire[41] (b) Temps de relaxation local en fonction du volume relatif (défini comme le volume local divisé par ce même volume à contrainte nulle). Les lignes en pointillé indiquent la valeur du temps de relaxation du système non-déformé.

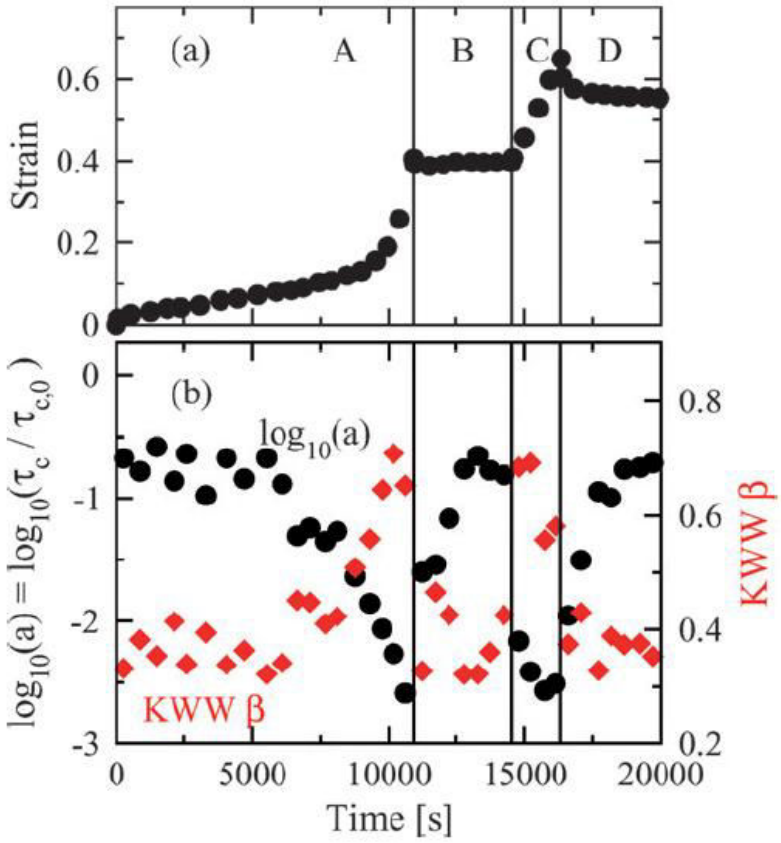


Figure 14 : (a) Résultats expérimentaux de la déformation en fonction du temps. (b) Mobilité et exposant β issu d'un fit de la fonction de relaxation mesurée par photo-blanchiment standard par une fonction de relaxation KWW.

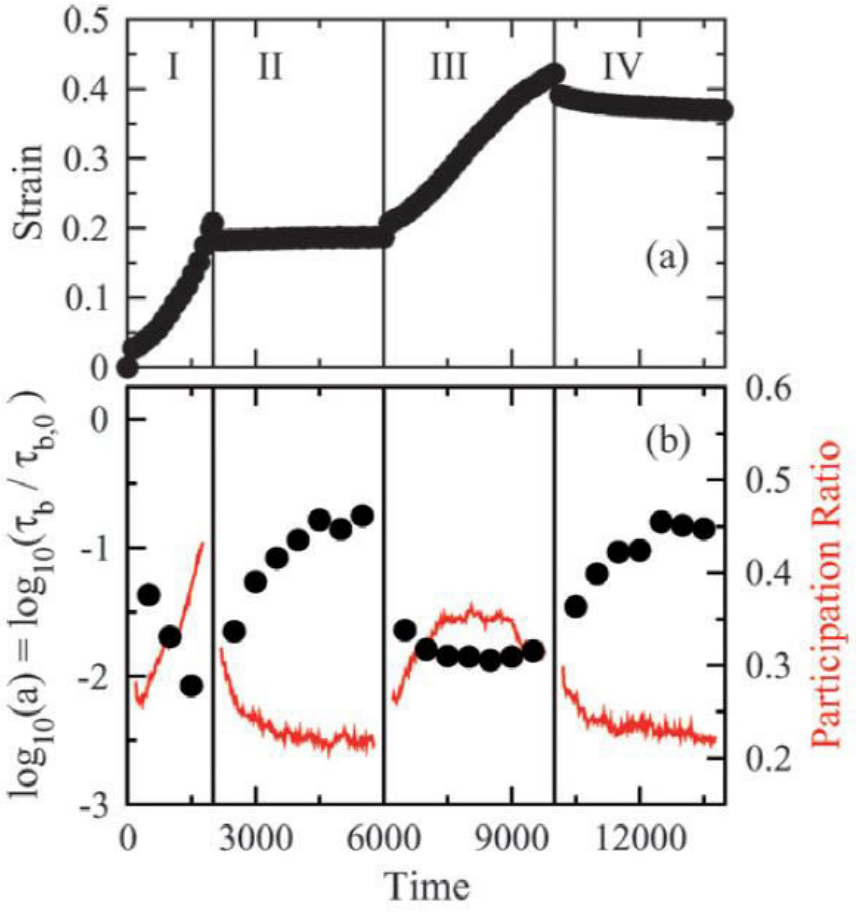


Figure 15 : (a) Résultats de simulation par dynamique moléculaire de la déformation en fonction du temps. (b) Mobilité (cercles) et ratio de participation (trait plein) en fonction du temps.

4. Hétérogénéités et confinement

Plusieurs études par modélisation dynamique de type coarse–grained ou non ont été réalisées pour décrire les effets de décalage de Tg mesurés sur des films polymères très minces. Différentes géométries ont été étudiées, celle correspondant à des films minces suspendus ou en faible interaction avec un substrat solide pour lesquels des abaissements de la Tg ont été expérimentalement mesurés.[48–52] et celle de films minces fortement absorbés sur un substrat solide soit sur une seule interface[53], soit en sandwich.[54–56] Certaines études simulent le cas de films polymères confinées entre des particules dures sphériques.[57,58]

Ces simulations montrent que la densité de monomères est inhomogène sur l'épaisseur du film mince car elle est significativement modifiée près des interfaces. Près d'une surface solide en forte interaction avec les chaines polymères, la densité en monomère est plus élevée que celle du bulk. Dans ce cas, les simulations montrent que les chaines polymères prennent

des conformations étirées le long de la surface du substrat ce qui conduit à une augmentation importante de leur rayon de giration dans le plan parallèle au substrat et sa contraction dans la direction perpendiculaire.[56–58] La portée de ces effets structuraux serait de l'ordre de 1 à 5 nm selon la modélisation utilisée.[54–56] Ces simulations permettent de retrouver les variations de T_g observées expérimentalement pour des épaisseurs de films variables. Elles conduisent à une description en strate de la dynamique des chaines dans un film mince. Ainsi un ralentissement net de leur relaxation est prédit pour les couches situées près du substrat solide lorsque les chaînes sont en forte interaction avec lui (temps de relaxation pouvant être de 1 à 2 ordres de grandeur plus longs que ceux du matériau bulk.[55,56] Ces simulations montrent que les modifications structurales existant près des interfaces entrainent des gradients de dynamique sur l'épaisseur d'un film mince. Récemment, Mirigian et Schweitzer[49] ont développé un modèle de qui décrit la dynamique du verre confiné par des sauts de cages dont les barrières d'énergie à franchir varient avec la distance à l'interface. Une description spatiale des sauts de cage manque cependant.

Quelques unes de ces études par modélisation moléculaire se sont intéressées aux propriétés mécaniques des films confinés qui peuvent jouer un rôle important dans des matériaux polymères renforcés : Yoshimoto et collaborateurs[52] observent des gradients de module sur l'épaisseur de films libres suspendus : le module est proche de celui d'un fondu près des interfaces alors qu'au cœur du film, le module est vitreux. Récemment Batistakis et al[55] ont montré que le module d'Young d'un film en forte interaction entre deux substrats augmente lorsque l'épaisseur du film diminue. Cet effet persiste bien au dessus de la T_g du bulk.

En revanche, il y a peu de travaux consacrés au rôle des hétérogénéités dynamiques intrinsèques à un matériau vitreux massif sur les décalages de dynamique dans des films confinés. Pourtant selon le modèle théorique de Long et Lequeux[31] , elles devraient jouer un rôle déterminant, puisque, dans ces approches, la transition vitreuse est associée à la percolation des domaines lents pour une échelle de temps d'observation donnée. En confinant un verre, ce modèle prédit un décalage du seuil de percolation et donc des décalages de Tg dont l'amplitude va dépendre de l'épaisseur du film mince. Dequidt et Long[47] ont développé un modèle de type coarse grain qui intègre les hétérogénéités dynamiques intrinsèques existant dans l'état bulk. Ils retrouvent qualitativement les décalages de Tg observés et leur variation avec l'épaisseur du film mince et les conditions d'absorption aux interfaces.

Il y a donc en présence deux effets pour expliquer le décalage de la dynamique des polymères près des surfaces : un effet de changement de structure et de dynamique dû aux interactions avec les surfaces – et très débattu et dont la discussion ici est loin d'être exhaustive - mais qui reste de courte portée, et un effet de propagation des champs de contrainte au travers le milieu hétérogène. C'est à ce dernier exclusivement que nous nous intéressons ici.

VI. Quelle est notre approche afin d'expliquer ces phénomènes?

L'utilisation de modèles coarse-grained présentent l'inconvénient de rajouter un ou plusieurs paramètres supplémentaires par rapport à une simulation par dynamique moléculaire. Néanmoins, en réduisant la complexité des calculs, ils sont actuellement le seul moyen de permettre de simuler les propriétés de grands systèmes représentatifs d'un système macroscopique sur des plages de temps pouvant couvrir plus d'une dizaine de décades.

Le modèle utilisé dans cette thèse part sur l'idée simple que les hétérogénéités dynamiques peuvent être représentées par un pavage du système en domaines possédant chacun un temps de vie spécifique. Comme indiqué plus haut, les expériences indiquent que chaque hétérogénéité dynamique présente une taille ξ_{het} de l'ordre de quelques nanomètres et un temps de relaxation τ distribué sur plusieurs décades. Nous cherchons à étudier comment les effets mécaniques de la distribution spatiale des temps de relaxation τ et notamment les couplages mécaniques entre hétérogénéités dynamiques. Dans un cadre similaire, Long et Lequeux puis Long et Merabia prévoient l'existence d'une percolation de domaines lents responsable de la transition vitreuse. Ils en déduisent donc que la mécanique des films minces est modifiée simplement par un effet géométrique lié à cette percolation par rapport au système bulk.

Afin de rendre quantitatives ces observations, des simulations ont été effectuées par nos collaborateurs de l'équipe Didier Long via des simulations de type bead-spring.[47] Contrairement à cette approche, nous avons choisi d'utiliser les éléments finis, méthode souple et optimisée depuis plusieurs décennies permettant notamment une visualisation et un traitement simple des données comme des cartes de contrainte et de déformation.

Ainsi, nous pourrons dans un premier chapitre décrire finement comment les effets des couplages mécaniques entre hétérogénéités dynamiques sont responsables de la transition vitreuse. La zone de la transition vitreuse présente plusieurs phases et une relaxation complexe que nous détaillerons. Nous pourrons faire cette analyse sur l'ensemble de la transition vitreuse pour un système représentatif ce qui est inédit.

Nous appliquerons cette méthode aux films ultra-minces confinés entre deux parois rigides en conditions de forte adhésion avec leur substrat. Après une étude complète de la dépendance aux paramètres du modèle, nous comparerons nos résultats à l'expérience.

Enfin, dans un dernier chapitre, nous étendrons ce modèle au régime non-linéaire. Pour ce faire, nous nous inspirerons du modèle d'Eyring afin de décrire les couplages mécaniques non linéaires entre hétérogénéités dynamiques. En effet, les sauts de cage d'Eyring peuvent être favorisés par l'état de contrainte local. Cela a pour effet de diminuer le temps de relaxation local d'une cage d'Eyring. Nous montrerons que ce modèle simple, dont une présentation est faite en annexe, permet d'expliquer au moins qualitativement un grand nombre des phénomènes expérimentaux présentés dans ce chapitre.

Annexe : Le modèle d'Eyring

Le modèle d'Eyring a été développé dans les années 30 afin de modéliser la viscosité des liquides. Cette approche apporte également une vision unifiée entre la viscoélasticité des fluides et la plasticité dans les milieux amorphes.

Considérons un « cage d'Eyring » composée de domaines qui est définie comme une zone se réarrangeant collectivement. Un liquide est un système très dense et pour qu'une cage d'Eyring saute d'une configuration locale stable à une autre elle doit passer par une configuration de transition instable qui présente une énergie haute à cause des énergies répulsives entre atomes. On peut donc modéliser le paysage énergétique ressenti par une cage d'Eyring comme sur la figure 1-a.

A la faveur d'une fluctuation thermique, le système peut évoluer avec une probabilité Arrhénienne vers des déformations positives ou négatives. Les probabilités d'évolution vers une déformation positives et négatives sont données par :

$$p_+ = Ae^{-\frac{\Delta E_0}{kT}} = p_-$$

Si une contrainte est appliquée à cette cage d'Eyring, les barrières énergétiques de part et d'autre d'une configuration seront abaissées linéairement par rapport à la contrainte. (cf. figure 1-b)

$$p_+ = Ae^{-\frac{\Delta E_0 - \sigma v}{kT}}$$

$$p_- = Ae^{-\frac{\Delta E_0 + \sigma v}{kT}}$$

Où v est une constante appelée volume d'activation et qui bien qu'appelé ainsi n'a pas d'interprétation théorique claire. Il s'agit souvent d'un paramètre ajustable de modèle proche cependant de ξ_{het} pour un polymère amorphe.

On peut ensuite écrire le taux de déformation $\dot{\varepsilon}$ en fonction de ces deux probabilités :

$$\dot{\varepsilon} = p_+ - p_- = Ae^{-\frac{\Delta E_0}{kT}} sh\left(\frac{\sigma v}{kT}\right)$$

En régime linéaire la contrainte est faible devant $\frac{kT}{v}$ et on retrouve une loi linéaire entre celle-ci et le taux de déformation caractéristique du fluide Newtonien :

$$\sigma = \frac{kT}{v}\tau_i \dot{\varepsilon}$$

Où on a défini $\tau_i = \frac{1}{A} e^{\frac{\Delta E_0}{kT}}$ qui correspond au temps de saut de cage caractéristique en régime linéaire.

En régime non linéaire, en revanche, la contrainte s'exprime en fonction du logarithme de $\dot{\varepsilon}$:

$$\sigma = \frac{kT}{v} \ln(\dot{\varepsilon}\tau_i)$$

Cette dépendance est également observée expérimentalement. Ce modèle a donc la capacité de fournir une explication unifiée entre viscosité et plasticité.

Références

(1) Ediger, M. D. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2000**, *51*, 99–128.
(2) Berthier, L.; Biroli, G. *Rev. Mod. Phys.* **2011**, *83* (2), 587–645.
(3) Ferrer, M. L.; Lawrence, C.; Demirjian, B. G.; Kivelson, D.; Alba-Simionesco, C.; Tarjus, G. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109* (18), 8010–8015.
(4) Bengtzelius, U.; Gotze, W.; Sjolander, A. *J. Phys. C Solid State Phys.* **1984**, *17* (33), 5915.
(5) Leutheusser, E. *Phys. Rev. A* **1984**, *29* (5), 2765–2773.
(6) Adam, G.; Gibbs, J. H. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43* (1), 139–146.
(7) Ngai, K. L. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (28), 5895–5902.
(8) Kivelson, D.; Kivelson, S. A.; Zhao, X.; Nussinov, Z.; Tarjus, G. *Phys. Stat. Mech. Its Appl.* **1995**, *219* (1–2), 27–38.

(9) Eyring, H. *J. Chem. Phys.* **1936**, *4* (4), 283–291.
(10) Schmidt-Rohr, K.; Spiess, H. W. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66* (23), 3020–3023.
(11) Kuebler, S. C.; Heuer, A.; Spiess, H. W. *Phys. Rev. E* **1997**, *56* (1), 741–749.
(12) Heuer, A.; Wilhelm, M.; Zimmermann, H.; Spiess, H. W. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75* (15), 2851–2854.
(13) Schiener, B.; Chamberlin, R. V.; Diezemann, G.; Böhmer, R. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107* (19), 7746–7761.
(14) Cicerone, M. T.; Ediger, M. D. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104* (18), 7210–7218.
(15) Richert, R. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *199* (3–4), 355–359.
(16) Richert, R. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *216* (1–2), 223–227.
(17) Richert, R. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (33), 6323–6326.
(18) Tracht, U.; Wilhelm, M.; Heuer, A.; Feng, H.; Schmidt-Rohr, K.; Spiess, H. W. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81* (13), 2727–2730.
(19) Ellison, C. J.; Torkelson, J. M. *Nat. Mater.* **2003**, *2* (10), 695–700.
(20) Fukao, K.; Miyamoto, Y. *Phys. Rev. E* **2000**, *61* (2), 1743–1754.
(21) Wallace, W. E.; van Zanten, J. H.; Wu, W. L. *Phys. Rev. E* **1995**, *52* (4), R3329–R3332.
(22) van Zanten, J. H.; Wallace, W. E.; Wu, W. *Phys. Rev. E* **1996**, *53* (3), R2053–R2056.
(23) Grohens, Y.; Brogly, M.; Labbe, C.; David, M.-O.; Schultz, J. *Langmuir* **1998**, *14* (11), 2929–2932.
(24) Carriere, P.; Grohens, Y.; Spevacek, J.; Schultz, J. *Langmuir* **2000**, *16* (11), 5051–5053.
(25) Grohens, Y.; Hamon, L.; Reiter, G.; Soldera, A.; Holl, Y. *Eur. Phys. J. E* **2002**, *8* (2), 217–224.
(26) Pham, J. Q.; Green, P. F. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116* (13), 5801–5806.
(27) Hartmann, L.; Gorbatschow, W.; Hauwede, J.; Kremer, F. *Eur. Phys. J. E* **2002**, *8* (2), 145–154.
(28) Fryer, D. S.; Nealey, P. F.; de Pablo, J. J. *Macromolecules* **2000**, *33* (17), 6439–6447.
(29) Fryer, D. S.; Peters, R. D.; Kim, E. J.; Tomaszewski, J. E.; de Pablo, J. J.; Nealey, P. F.; White, C. C.; Wu, W. *Macromolecules* **2001**, *34* (16), 5627–5634.
(30) Tsui, O. K. C.; Russell, T. P.; Hawker, C. J. *Macromolecules* **2001**, *34* (16), 5535–5539.
(31) Long, D.; Lequeux, F. *Eur. Phys. J. E* **2001**, *4* (3), 371–387.
(32) Merabia, S.; Long, D. *Eur. Phys. J. E* **2002**, *9* (2), 195–206.
(33) Salamatina, O. B.; Rudnev, S. N.; Voenniy, V. V.; Oleynik, E. F. *J. Therm. Anal.* **1992**, *38* (5), 1271–1281.
(34) Rudnev, S. N.; Salamatina, O. B.; Voenniy, V. V.; Oleynik, E. F. *Colloid Polym. Sci.* **1991**, *269* (5), 460–468.
(35) Hasan, O. A.; Boyce, M. C. *Polymer* **1993**, *34* (24), 5085–5092.
(36) Lemaître, A.; Caroli, C. *Phys. Rev. E* **2007**, *76* (3), 036104.
(37) Maloney, C. E.; Lemaître, A. *Phys. Rev. E* **2006**, *74* (1), 016118.
(38) Tanguy, A.; Leonforte, F.; Barrat, J.-L. *Eur. Phys. J. E* **2006**, *20* (3), 355–364.
(39) Rottler, J.; Robbins, M. O. *Phys. Rev. E* **2001**, *64* (5), 051801.
(40) Rottler, J.; Robbins, M. O. *Phys. Rev. E* **2003**, *68* (1), 011507.
(41) Riggleman, R. A.; Lee, H.-N.; Ediger, M. D.; De Pablo, J. J. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99* (21), 215501.
(42) Riggleman, R. A.; Schweizer, K. S.; de Pablo, J. J. *Macromolecules* **2008**, *41* (13), 4969–4977.
(43) Riggleman, R. A.; Yoshimoto, K.; Douglas, J. F.; de Pablo, J. J. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97* (4), 045502.

(44) Riggleman, R. A.; Lee, H.-N.; M. D. Ediger; de Pablo, J. J. *Soft Matter* **2010**, *6* (2), 287–291.
(45) Kob, W.; Roldán-Vargas, S.; Berthier, L. *Nat. Phys.* **2012**, *8* (2), 164–167.
(46) Yoshimoto, K.; Jain, T. S.; Workum, K. V.; Nealey, P. F.; de Pablo, J. J. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93* (17), 175501.
(47) Dequidt, A.; Long, D. R.; Sotta, P.; Sanseau, O. *Eur. Phys. J. E* **2012**, *35* (7), 61.
(48) Varnik, F.; Baschnagel, J.; Binder, K. *Phys. Rev. E* **2002**, *65* (2), 021507.
(49) Mirigian, S.; Schweizer, K. S. *J. Chem. Phys.* **2014**, *141* (16), 161103.
(50) Xia, W.; Hsu, D. D.; Keten, S. *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, *36* (15), 1422–1427.
(51) Peter, S.; Meyer, H.; Baschnagel, J. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2006**, *44* (20), 2951–2967.
(52) Yoshimoto, K.; Jain, T. S.; Nealey, P. F.; de Pablo, J. J. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122* (14), 144712.
(53) Torres, J. A.; Nealey, P. F.; de Pablo, J. J. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85* (15), 3221–3224.
(54) Solar, M.; Yelash, L.; Virnau, P.; Binder, K.; Paul, W. *Soft Mater.* **2014**, *12* (sup1), S80–S89.
(55) Batistakis, C.; Michels, M. A. J.; Lyulin, A. V. *Macromolecules* **2014**, *47* (14), 4690–4703.
(56) Guseva, D. V.; Komarov, P. V.; Lyulin, A. V. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140* (11), 114903.
(57) Starr, F. W.; Schrøder, T. B.; Glotzer, S. C. *Phys. Rev. E* **2001**, *64* (2), 021802.
(58) Starr, F. W.; Schrøder, T. B.; Glotzer, S. C. *Macromolecules* **2002**, *35* (11), 4481–4492.

Chapitre 2 :

Rôle des hétérogénéités dynamiques dans le spectre viscoélastique des polymères

Ce chapitre a fait l'objet d'un article dans Macromolecules qui est ici présenté ici tel qu'il est paru.

Macromolecules

Article

pubs.acs.org/Macromolecules

Role of Dynamical Heterogeneities on the Viscoelastic Spectrum of Polymers: A Stochastic Continuum Mechanics Model

Robin J. Masurel,[†] Sabine Cantournet,[‡] Alain Dequidt,[¶] Didier R. Long,[§] Hélène Montes,*[,†] and François Lequeux[†]

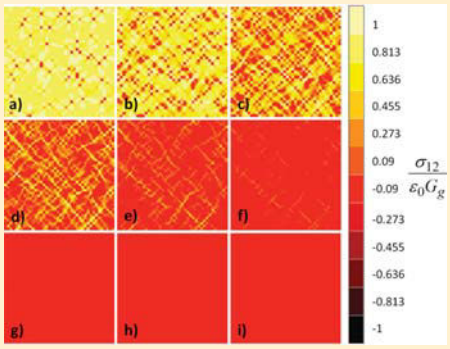
[†]CNRS UPMC ESPCI ParisTech PSL Res Univ, Lab SIMM, UMR 7615, F-75231 Paris, France

[‡]MINES ParisTech, PSL-Research University, MAT - Centre des matériaux, CNRS UMR 7633, BP 87 91003 Evry, France

[¶]Univ Clermont Ferrand, Inst Chim Clermont Ferrand, UMR 6296, F-63171 Aubiere, France

[§]Laboratoire Polymères et Matériaux Avancés, UMR 5268 CNRS/Solvay, 87, rue des frères Perret, F-69192 Saint Fons, France

ABSTRACT: Amorphous polymers in their glass transition regime can be described as a tiling of nanometric domains. Each domain exhibits its own relaxation time, which is distributed over at least four decades. These domains are known as dynamical heterogeneities. This article describes the mechanics of amorphous polymers using a stochastic continuum mechanics model that includes their heterogeneous dynamics. Solving this model both by finite elements and by using a self-consistent method, we find a viscoelastic relaxation spectrum quantitatively similar to an experimentally measured spectrum in a polymer. We show evidence that elastic couplings between domains control the stress relaxation after a step strain and result in a narrowing of the long-time region of the viscoelastic spectrum (as compared to that of dynamical heterogeneities).



INTRODUCTION

A glassy polymer is characterized by a dense and highly disordered packing of monomers. Disorder results from structural constraints, namely excluded volume, but also connectivity between monomers, entanglements, or cross-links. The monomers rearrange collectively by small domains, hopping from one configuration to another, or one cage to another in the Eyring model.[1] As shown two decades ago,[2−9] one consequence of the structural disorder is the strong heterogeneity of polymer chain dynamics at a nanometric scale. Molecular dynamics (MD) simulations and experiments using photobleaching have shown that the mechanical properties of glasses are heterogeneous at a nanometric length scale.[10−14] More precisely, the rearrangement rate varies by orders of magnitude from one domain to another.[15]

At high temperature, in the melt regime, the rearrangement times of nanometric domains are short compared to the time of the experiment. The mechanical response of dense polymer chains is thus controlled by long-range topological constraints, such as entanglements or cross-links. and is characterized by an elastic modulus of the order of 1 MPa.

At low temperature, in the glassy state, the experimental time is longer than local relaxation times. The dynamics of polymers is controlled by rare rearrangements of monomers. In this range of temperatures, elasticity results from interactions between monomers and the elastic modulus is of the order of 1 GPa.

Close to the glass transition, the situation is more complex because the polymer system is composed of nanometric domains having relaxation times either shorter or longer than the experimental time. The former can differ by at least four orders of magnitude between two neighboring domains.[2]

For instance, during a step strain mechanical test, each domain releases its stress with a characteristic time, which can be significantly different from that of its neighbors. During its relaxation, the local modulus of each domain will typically vary by three orders of magnitude from 1 GPa to 1 MPa. As a consequence, the local stresses are highly distributed within the sample, depending on the local value of the relaxation time. The corresponding macroscopic stress relaxation should be influenced by this huge dynamical disorder. However, its quantitative description is still a challenge.

This work aims at evidencing the relation between local stress relaxation and the macroscopic viscoelastic modulus measured in the linear regime close to the glass transition. An important issue concerns the arrangement of mechanical heterogeneities and its evolution during macroscopic relaxation. The complexity of the situation originates in the elastic coupling between the domains interacting together elastically. This coupling may lead to complicated local stress relaxations partly controlled by the initial dynamical arrangement as observed by Yoshimoto et al.[18] For instance, stress localization may occur as a result of mechanical couplings. A better understanding of the effect of dynamical heterogeneities on the macroscopic response of a polymer glass would be helpful for

Received: May 27, 2015
Revised: July 24, 2015
Published: September 3, 2015

ACS Publications © 2015 American Chemical Society

DOI: 10.1021/acs.macromol.5b01138
Macromolecules 2015, 48, 6690−6702

the development of new highly heterogeneous polymer systems.

Mechanical properties of glasses have been studied by molecular dynamics simulations.[12] However, MD analysis is typically restricted to time scales shorter than 1 μs and sample sizes smaller than 100 domains. Because the full relaxation of a glassy polymer occurs over macroscopic times larger than 1 s, MD simulations therefore do not allow one to study the mechanical response of a polymer relaxing from its glassy to its rubber state. Recently, Dequidt et al.[15] have developed a more appropriate model using a coarse-grained Monte Carlo (CGMC) simulation technique. This CGMC model is based on the "percolation of free volume distribution" (PFVD)[16,17,19] theory and includes the dynamical heterogeneities that are induced by the density fluctuations existing in a polymer glass. In this CGMC model, local stresses intermittently relax from the glassy to the rubber state in such a way that physical aging is taken into account. This model gives a good description of the mechanical properties of confined polymer films close to their glass transition.

Previous works have not analyzed the spatial correlations of the stress field that take place during the macroscopic relaxation of the glassy system. Nevertheless, these local stress correlations control the macroscopic response of a glassy polymer. In order to get new insight on the relaxation processes occurring at a local scale, we have developed a numerical technique that is faster than the CGMC model. In this work, we use a finite element method (FE) because this method has been optimized for decades in order to solve mechanical response of heterogeneous systems.[20−22] For that purpose, we implemented statistical physics of the α relaxation of a polymer glass in a finite element computation. We show in this paper how to easily implement the statistical behavior associated with glass transition in finite element codes. This finite element approach takes the intrinsic dynamical heterogeneities existing in a polymer into account. For that purpose, we assume a Maxwellian viscoelastic response for each domain considered individually. As a consequence, the domains undergoing a constant strain would relax from a glassy modulus to a rubbery modulus following a single exponential decay. In the model presented in this article, we choose to keep constant the intrinsic relaxation time of each domain during the whole macroscopic stress release. The physical aging processes are thus not taken into account. They will be included in a further development of this model.

Using this new numerical method, we have modeled polymer mechanics at the nanometric scale of dynamical heterogeneities. In particular, we were able to analyze macroscopic stress with respect to the distribution of local stresses and their spatial correlation at each macroscopic relaxation time. In order to get insight into the spatial arrangement of domains' relaxation, FE results were compared to the ones given by a self-consistent mechanical (Palierne) model (SC). In this paper, we present the resulting predictions for a two-dimensional (2D) plane strain geometry.

This paper is organized as follows. In the first section, details of the FE and SC numerical methods we used are presented. We have studied the sensitivity of the FE technique in this statistical physics problem, particularly in the case of polymer glasses in which intrinsic relaxation time distributions are very broad (over 8−16 decades). The macroscopic stress relaxations predicted by FE simulations are reported in a second section. Their shape strongly depends on the width, σ, of the intrinsic time distribution and on the mechanical contrast, G_g/G_r, between the glassy and the rubber state. FE simulations are compared to the macroscopic response predicted by a mean field approach. We show that, in the glass transition zone, mean field approach overestimates macroscopic stress relaxation for heterogeneous systems. This discrepancy between FE and SC predictions reveals the existence of a complex time evolution of the stress field during the macroscopic relaxation in polymer glasses. By analyzing the corresponding local stress field predicted by FE simulations at each step of the macroscopic relaxation, we have identified four main steps in the relaxation kinetics of local stresses and their spatial organization within the sample. The role of elastic couplings on the stress relaxation of domains is discussed in the third section. We show that elastic couplings induce a long-range spatial arrangement of the local stress (cf. first subsection) and modify the local stress relaxation kinetics (cf. second subsection). The range of these spatial and dynamical correlations are analyzed during macroscopic relaxation. Lastly, we compare in a third subsection the time distribution deduced from the rheological measurements of a polymer glass to the intrinsic time distribution. We show that mechanical couplings significantly decrease the weights of the longest time of the intrinsic time distribution. Using finite element simulations allows for an understanding of the physics of the α relaxation of a polymer. This work is the first step toward a quantitative modeling of the α relaxation viscoelastic and elasto-visco-plastic behavior of polymers in their glass transition regime.

INTRODUCTION OF THE MODEL

Classical Picture of Glass Dynamics. This work aims at modeling dynamical heterogeneities and their consequences on the viscoelastic spectrum of the α relaxation using finite elements. The picture is now well-established qualitatively: In its glass transition regime, a polymer can be considered as constituted of nanometric domains, the sizes of which weakly vary with temperature.[16,23] Each domain has a specific lifetime and thus may randomly hop in a new configuration. In the presence of stress, hopping goes together with, on average, a release of the stress, as described by the Eyring model. In its new configuration, it gets a new lifetime. The important point is that lifetimes are distributed over many decades, as proven by various experiments.[2]

Let us now consider the α relaxation of a polymer after a step strain. Prior to macroscopic relaxation, each domain is glassy and relaxes following his initial lifetime, τ_i. When the lifetime of a given domain is elapsed, the domain hops in a new arrangement with a vanishing stress, and its lifetime is changed. At the end of the relaxation, or over a long time scale, all domains have hopped, possibly several times, and the matrix has a rubbery modulus. In order to describe the physics of this relaxation, as well as dynamical heterogeneities, we introduce the model described in the following.

Model. Space is divided in domains, each differing by its own mechanical response with a lifetime τ_i (as shown in Figure 1).

The response of each domain is glassy at short times. Instead of describing a hop in the stress−strain relation, we assume that each domain exhibits an exponential decay of the stress. Note that for a large number of domains, a random hop with a given lifetime is equivalent to an exponential decay. Indeed, replacing the hopping by an exponential decay, we lose the stepwise stress relaxation that may be observed on very small systems. However, by doing so, each domain can be replaced by a Maxwell element. Second, we assume that the lifetime of a domain remains constant with the elapsed time. We believe it is a relevant approximation because in a step strain relaxation, most of the stress has relaxed during the first decay of the stress. Lastly, we place in parallel to the Maxwell element a spring that accounts for rubber elasticity and which is relevant at long time scale.

DOI: 10.1021/acs.macromol.5b01138
Macromolecules 2015, 48, 6690−6702

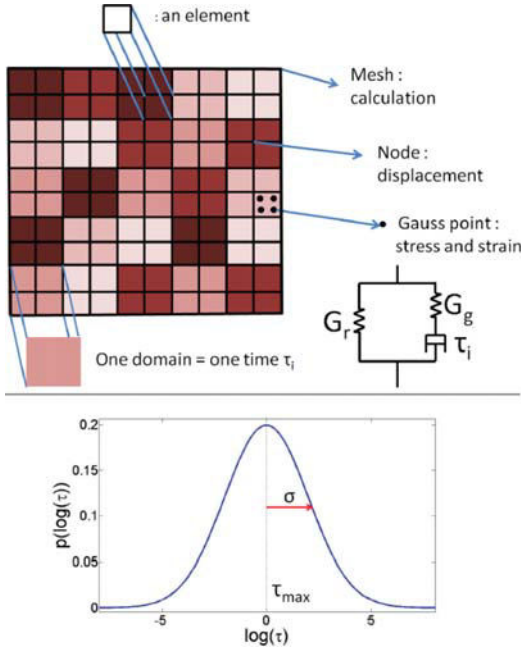


Figure 1. Dynamical heterogeneities in a polymeric glass. Introduction of a finite element method. Each colored square of four elements represents a domain which has the same mechanical behavior. G_g and G_r are constant over the whole sample.

We assume for the sake of simplicity that the material is incompressible; in practice, the bulk modulus is of the order of 1 GPa, and we have checked that the overall response is not significantly sensitive to the bulk modulus in the plain strain condition. This model has two major advantages. First, it is simple to implement in a finite element software; second, a self-consistent estimate of the viscoelastic spectrum can also easily be performed.

Hence, the polymer system is considered as a set of unit domains *i*, each one having its own mechanical response characterized by a complex modulus G_i^*. (Unit domains are arbitrarily represented by squares in Figure 1.) As explained above, the modulus G_i^* of each domain *i* is given by a generalized Maxwell model where moduli G_g and G_r are the glassy and rubbery shear moduli, respectively, of a polymeric material with a single characteristic relaxation time, τ_i, that can be simply written as

$$G_i^*(\omega) = G_g \frac{i\omega\tau_i}{1 + i\omega\tau_i} + G_r \tag{1}$$

In this work, G_g and G_r are constant for all unit domains of a given system. G_g was taken to be equal to 1 GPa, which is approximately the modulus value of glassy polymer chains. G_r was varied from $G_r = 0$ to $10^{-1}G_g$. Most simulations were performed taking $G_r = 10^{-3}G_g$, which corresponds to a typical value for the modulus of a rubber polymer matrix. The relaxation times τ_i are distributed over all unit domains according to a distribution $p(\tau_i)$. Indeed, at small scales, a polymer glass exhibits fluctuations of packing, density, and arrangement. These fluctuations may induce a Gaussian distribution of the energy barriers involved in the α relaxation. As the relaxation time strongly depends, typically exponentially, with the barrier height, it is likely that the time distribution is log−normal. We thus choose a log−normal distribution for $p(\tau_i)$:

$$p(\log(\tau_i)) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)}\,\sigma} \exp\left(\frac{-(\log(\tau_i) - \log(\tau_{max}))^2}{2\sigma^2}\right) \tag{2}$$

where $\log(\tau_{max})$ is the center of the log−normal time distribution. We define the dimensionless time $t^* = t/\tau_{max}$. In eq 2, σ is the standard deviation of the log−normal distribution of times, which has been taken equal to either 2 or 4.[24,25] For real homopolymers, we would expect σ values around 2, while for blends of two asymmetric miscible polymers having very different T_g, σ would be larger and could reach a value around 4. In this model, there are two dimensionless parameters: the ratio G_r/G_g and the width of the time distribution σ.

We will now compute both macroscopic viscoelastic response and microscopic behavior using finite elements and a self-consistent resolution in plain strain for an incompressible medium under a small deformation. In this case, simple shear and pure shear are equivalent in the determination of the macroscopic shear modulus. In the following, we study the case of a simple shear, and eigendirections of the applied macroscopic strain tensor are oriented at 45° from horizontal.

Self-Consistent Method. From the microscopic constitutive equations distribution ($G_i^*(\omega)$), it is possible to first apply the self-consistent method of homogenization for viscoelastic materials. The homogenized elastic shear modulus of 2D inclusions (aligned fibers originally) in the plane strain condition is presented in ref 26. Masson and Zaoui extended the three-dimensional (3D) elastic calculation to viscoelastic inclusions and matrix using a Laplace transform.[27] This work has been used for viscoelastic emulsions taking into account the surface tension[28] and more recently for polymer systems.[24] The same extension is done for 2D inclusions here. We first consider the complex modulus of a homogeneous matrix of modulus G_m^* containing a small volume fraction of various viscoelastic spherical inclusions of complex modulus G_i^*. The macroscopic modulus of the sample G^* in the incompressible self-consistent case is given by eq 3.

$$G^* = G_m^*\left[1 - \Phi \int_{\tau_i} p(\tau_i) \frac{G^*(G_m^* - G_i^*)}{G_m^*(G^* - G_i^*)}\left(\frac{G_m^*}{G_m^* - G_i^*} - \frac{1}{2}\right)^{-1} d\tau_i\right] \tag{3}$$

In eq 3, Φ is the total volume fraction of inclusions and $p(\tau_i)$ is the characteristic time distribution of the inclusions such that $\int_{\tau i} p(\tau_i)\, d\tau_i = 1$.

We will now make an analogy between our system composed only of a tiling of domains and a matrix containing various inclusions. Let us consider a homogeneous matrix with the viscoelastic modulus G_m^*. Let us now consider this same homogeneous matrix, but containing inclusions, with a total volume fraction Φ that exhibits the same distribution of mechanical properties as the heterogeneous system. We are seeking a homogeneous matrix having the same mechanical properties as the heterogeneous system G^*. In this case, whether the matrix contains representative inclusions or not has not to change G_m^*.

This leads thus to $G^* = G_m^*$. Whatever the value of Φ, this additional condition changes eq 3 into

$$\int_{\tau_i} p(\tau_i) \frac{G_{i,2D}^* - G_{2D}^*}{G_{i,2D}^* + G_{2D}^*}\, d\tau_i = 0 \tag{4}$$

This relation ensures that, in the frame of the self-consistent approach $G^* = G_{2D}^* = G_{m,2D}^*$. Equation 4 can then be numerically solved[24] to obtain G^*.

This mean field approximation allows us to estimate the average macroscopic response of a heterogeneous system. This self-consistent model assumes that a given domain is embedded in a matrix that is considered to be homogeneous (mean field). But in reality a domain is embedded, not in a homogeneous matrix, but in a limited number of domains with heterogeneous mechanical properties. These correlations may eventually affect its local stress relaxation. In this case we should observe a difference between the self-consistent result and the exact mechanical response. As a result, one can wonder what should be the mechanical response of a heterogeneous system at the scale of a domain.[29] To answer this question, we have developed a finite element method, presented in the next section.

Finite Element Method. In this section, we detail the way the stochastic finite element method is implemented and its robustness ensured. Readers not interested in this point may skip directly to Results.

Implementation of the Finite Element Method. The finite element method is a procedure for obtaining numerical approximations to the

DOI: 10.1021/acs.macromol.5b01138
Macromolecules 2015, 48, 6690−6702

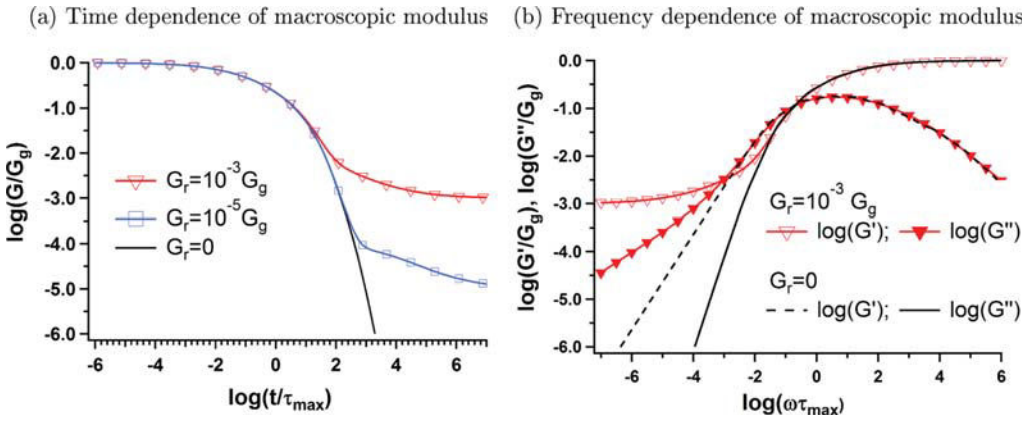


Figure 2. Logarithmic variation of modulus G with $\log(t/\tau_{max})$ (a) or with $\log(\omega\tau_{max})$ (b). Data were calculated for $\sigma = 2$ and $G_r = 0$ (black), $G_r = 10^{-5}G_g$ (blue), or $G_r = 10^{-3}G_g$ (red).

solution of boundary value problems posed over a domain. This domain is replaced by the union of disjoint subdomains called finite elements or elements in a shortened form. Here we attribute to each element an intrinsic relaxation time τ_i. The response of each element is expressed in terms of a finite number of degrees of freedom characterized as the value of an unknown function at a set of nodal points. The stresses in each element are related to the strains by use of the time integral equation of 1:

$$\sigma(t) = \int_0^t C_r \frac{\partial \epsilon(s)}{\partial s}\,ds + \int_0^t C_g e^{-t/\tau_i}\frac{\partial \epsilon(s)}{\partial s}\,ds \tag{5}$$

The subscripts r and g will denote rubber and glassy components, respectively. C_r and C_g are fourth-order material tensors. Assuming isotropy, these take the reduced form $C_i = 2\,\mu_i\,\mathbf{I}\otimes\mathbf{I} + \lambda_i\mathbf{I}$, where μ and λ are the scalar, Lamé coefficients and $\mathbf{I}$ is the second-order identity tensor; $\mathbf{I}$ is the symmetric order of the fourth-rank identity tensor.

Because the problem is nonlinear in time step, an iterative procedure should be followed in order to ensure equilibrium in each time increment. Here the Newton−Raphson method was used for that purpose.

In summary, we divide the structure into elements with nodes attributing a time τ_i to each element. We use periodic boundary conditions, and we solve it in time, using logarithmic time step, in order to cover about 12 decades of time using the ZeBuLon FE software.[30,31] As specified in the precedent section, we work in the 2D plane strain condition. The medium is incompressible at all frequencies; in practice, we fix the bulk modulus $K = 10^5 G_g$.

G′ and G″ Calculations. For all finite element simulations, we impose a macroscopic shear step strain $\epsilon_{12} = \epsilon_0 = 0.01$ (which is consistent with small deformation condition used in the model), and the time relaxation of the macroscopic stress $\sigma_{12}(t)$ is computed. Calculations were performed over a large enough time range such that the whole stress relaxation can be observed. We calculated 8 and 3 stress values per time decade for the simulations with $\sigma = 2$ and $\sigma = 4$, respectively.

We deduce the frequency-dependent macroscopic complex modulus $G^*(\omega)$ from the macroscopic stress relaxation curve $\sigma_{12}(t)$. In order to do so, we assume that the macroscopic stress $\sigma_{12}(t)$ fits to a sum of the Maxwellian response of each unit domain (cf. eq 6) with the normalized $F(\tau)$ distribution function.

$$\sigma_{12}(t) = \int_0^\infty F(\tau)(G_g e^{-t/\tau} + G_r)\,d\tau \text{ with } \int_0^\infty F(\tau) = 1 \tag{6}$$

This is indeed equivalent to a Fourier transform. In practice, we use a discrete function $F(\tau)$ setting 50 values of τ for $\sigma = 2$ and 100 for $\sigma = 4$. From the $F(\tau)$ function determined by the previous $\sigma_{12}(t)$ fit, we deduce the macroscopic complex modulus $G^*(\omega)$ according eq 7.

$$G^*(\omega) = \int_0^\infty F(\tau)\left(G_g\frac{i\omega\tau}{1+i\omega\tau} + G_r\right)d\tau \tag{7}$$

Figure 2a presents the typical curves obtained for the time dependence of the shear modulus $G(t)$ for $\sigma = 2$ and taking $G_r = 0$ (corresponding to unentangled polymer chains) or $G_r = 10^{-3}G_g$ (typical of entangled or cross-linked polymer chains). The corresponding frequency dependence of the complex modulus $G^*(\omega)$ is presented in Figure 2b.

Representative Volume Element Definition and Characterization. Unlike standard finite elements, and because we use here a random set of τ_i values, the estimation of the minimal size of the finite element simulations has to be discussed precisely. Computations have to be performed on a large enough volume such that results are representative of the mechanical response of a macroscopic sample. Therefore, we need to define the minimum number of domains N required for a tiling to be representative of a bulk sample. First, the random draw of the τ_i values induces a variance on the shear modulus that decreases with the number of domains. N has to be large enough for the variance to be reasonably small. Second, the mechanical average depends on the size of the sample. The number of domains has to be large enough so that edge effects are negligible. Thus, as N increases, the mean value of $G'_N(\omega\tau_{max})$, $\langle G'_N(\omega\tau_{max})\rangle$, calculated from different τ_i distributions, tends toward the macroscopic modulus $G'_\infty(\omega\tau_{max})$ corresponding to a sample of an infinite size, while its variance $\langle(\langle G'_N(\omega\tau_{max})\rangle)^2 - G'_N(\omega\tau_{max}))^2\rangle$, tends toward zero.

To estimate the ideal size of the system, the modulus was calculated varying N. For each sample of size N, ten τ_i draws in agreement with eq 2 were used. From these, we deduce the modulus average $\langle G'_N(\omega\tau_{max})\rangle$ and the standard deviation σ_N. Figure 3 shows the typical variation of $\langle G'_N\rangle$ for increasing N obtained at a given frequency

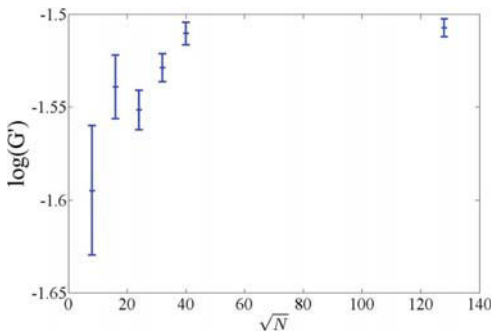


Figure 3. Variation of the logarithm of elastic modulus G' at $\log(\omega\tau_{max}) = -1.6$ versus the domain number N. Simulations were performed taking $\sigma = 2$ and $r = 2$.

DOI: 10.1021/acs.macromol.5b01138
Macromolecules 2015, 48, 6690−6702

$\log(\omega\tau_{max}) = -1.4$ for a time distribution width $\sigma = 2$. For $\sqrt{N} > 20$, the standard deviation becomes negligible. Moreover, $\langle G'_N \rangle \approx G'_N \approx G'_\infty$ for $\sqrt{N} > 40$. We checked that a size of $N = 40 \times 40$ domains is also ideal for a larger time distribution width $\sigma = 4$. In this work, we thus took $N = 40 \times 40$ domains for all finite element simulations.

Effect of the Number of Elements by Domain. If the number of elements, N_{el}, describing a single domain is too small, there are not enough degrees of freedom and the system appears stiffer than it should be. We tested different ratios between the number of elements and the number of domains. We define the quantity $r = \sqrt{\frac{N_{el}}{N}}$. In Figure 4, it appears that $r = 2$ (4 elements by domain) is sufficient for $\sigma = 2$. The same analysis leads to fix $r = 4$ (16 elements by domain) for $\sigma = 4$.

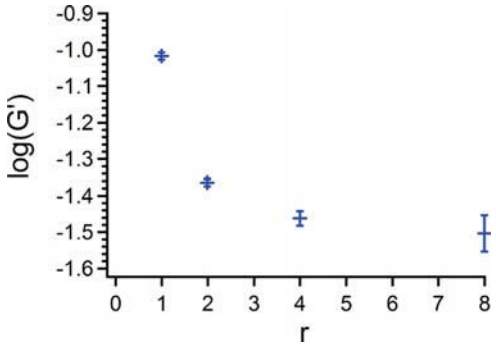


Figure 4. Variation of logarithm of elastic modulus G' at $\log(\omega\tau_{max}) = -1.6$ versus $r = \sqrt{\frac{N_{el}}{N}}$. Simulations were performed taking $\sigma = 2$ and $N = 128 \times 128$ for $r = 1$, $r = 2$, and $r = 4$. For $r = 8$, $N = 64 \times 64$.

RESULTS

Figure 5 presents the $G^*(\omega)$ curves obtained by the finite element method for $\sigma = 2$. G_r values were vary from 10^{-1} G_g to 10^{-7} G_g, from top to bottom. On Figure 6 are displayed the results obtained for $\sigma = 4$. We observe that on the high-frequency side of the glass transition, the complex moduli $G^*(\omega)$ are similar whatever the value of G_r. The broadness of the loss modulus maximum significantly depends on the width of time distribution σ, as clearly seen when comparing Figures 5 and 6. In addition, for vanishing values of G_r, the behavior is Maxwellian: G' scales as ω^2 and G'' scales as ω. For larger values of G_r, that low-frequency scaling is not verified provided $G'(\omega) < 10G_r$. A pseudorubber plateau can appear in the low-frequency side of the glass transition (for exemple, this pseudoplateau regime lies between $\log(\omega) = -4.5$ and -3 for $\sigma = 2$ and $\frac{G_g}{G_r} = 10^5$) and is followed at very low frequencies by a true plateau equal to G_r. The pseudoplateau regime is particularly visible for low values of σ and high values of $\frac{G_g}{G_r}$.

Comparison with Self-Consistent Approximation. First we will compare the responses predicted by finite element method to the ones given by the self-consistent approximation. In Figure 7, data obtained for $\sigma = 2$ and $G_r = 10^{-3}$ G_g are displayed. Series (or Voigt) and parallel (or Reuss) approximations, which correspond to strain and stress averages, respectively, are also plotted in Figure 7. We observe that series and parallel models are very poor approximations of the exact calculation made by the finite element method. This can be explained by the very large time distribution on one hand, and by the high moduli contrast between G_g and G_r on the other hand.

The self-consistent approximation leads to much more accurate G' and G'' curves. However, deviations from finite element predictions appear in the glass transition domain, the amplitude of which depends on the two physical parameters of the model: the modulus contrast between the rubber and the glassy state $\frac{G_g}{G_r}$ and the intrinsic relaxation time distribution width σ. First, Figure 8 compares the predictions given by the finite element and the self-consistent approaches for varying time distribution width σ. Calculations were performed assuming $G_r = 10^{-3}G_g$. Both methods yield the same macroscopic modulus values $G^*(\omega)$ when approaching both the rubber and glassy limits. However, their predictions differ in the glass transition domain. On Figure 8, deviations between self-consistent and finite elements predictions spread over four frequency decades for $\sigma = 2$ and eight frequency decades for $\sigma = 4$. The larger the time distribution, the larger the amplitude of the discrepancy. In addition, the broadness of the glass transition domain clearly increases with σ. As a consequence, the slope of the frequency dependence of the modulus decreases as σ increases. Figure 9 compares the maximum value of the elastic modulus slope, denoted $\max\left(\frac{\partial \log(G')}{\partial \log(\omega)}\right)$, observed for varying σ. As expected, for a constant value of $\frac{G_g}{G_r}$,

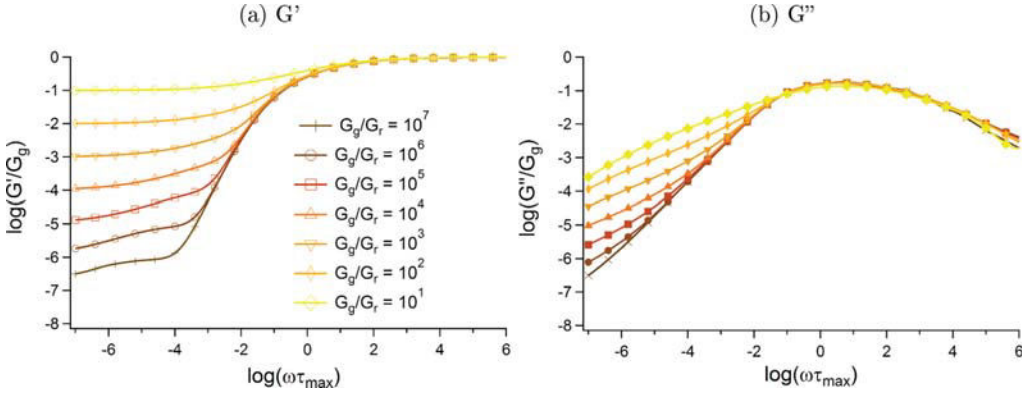


Figure 5. Frequency dependence of elastic part $G'(\omega)$ (a) and loss part $G''(\omega)$ (b) of the macroscopic modulus of a heterogeneous system. Simulations were performed taking $\sigma = 2$. $\frac{G_g}{G_r}$ was varied from 10 to 10^7 with step of one decade (top curve to bottom curve).

DOI: 10.1021/acs.macromol.5b01138
Macromolecules 2015, 48, 6690−6702

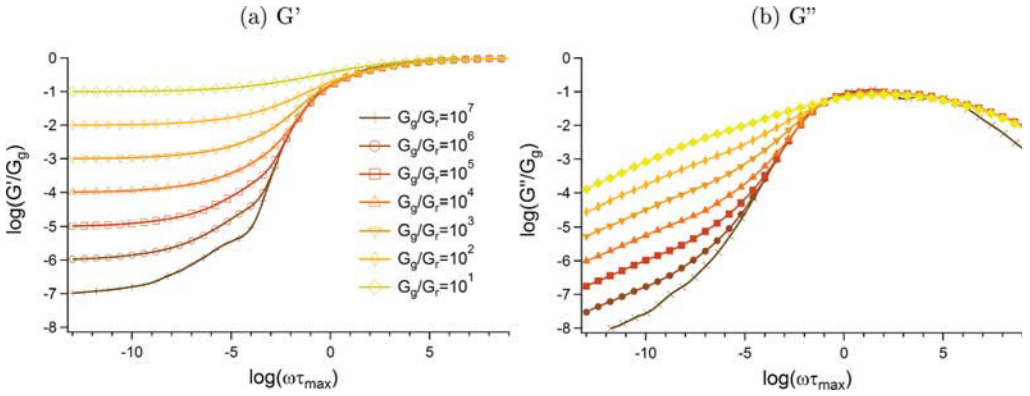


Figure 6. Frequency dependence of elastic part $G'(\omega)$ and loss part $G''(\omega)$ of the macroscopic modulus of a heterogeneous system. $\frac{G_g}{G_r}$ was varied from 10 to 10^7 with step of one decade (top curve to bottom curve).

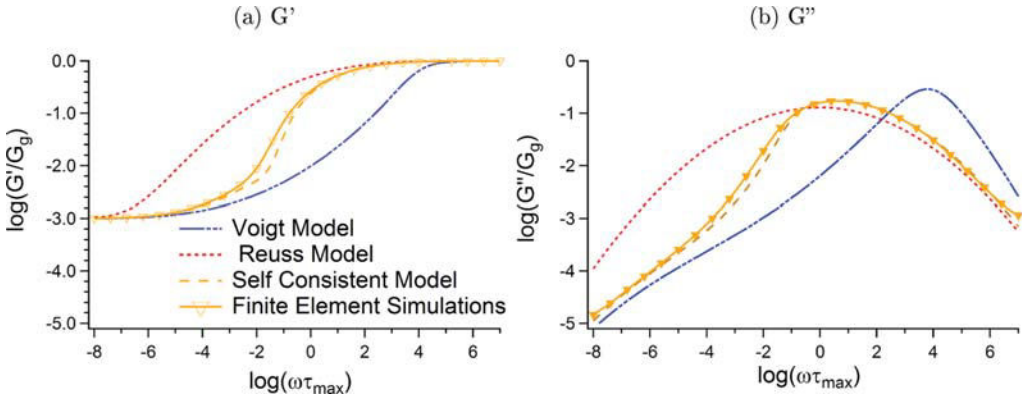


Figure 7. Series model, parallel model, self-consistent model, and finite element calculation comparison for $\sigma = 2$ and $\log\left(\frac{G_g}{G_r}\right) = 3$.

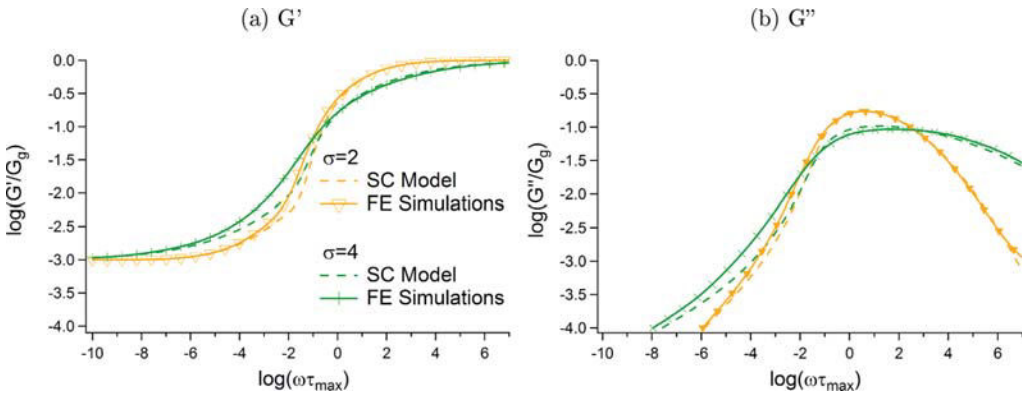


Figure 8. Frequency dependence of elastic modulus $G'(\omega)$ and loss modulus $G''(\omega)$ predicted by 2D self-consistent model (dotted line) and 2D finite element model (line) for 2D finite element simulation $G_r = 10^{-3}G_g$ and varying time distribution width σ. Yellow data correspond to $\sigma = 2$, green data to $\sigma = 4$.

$\max\left(\frac{\partial \log(G')}{\partial \log(\omega)}\right)$ decreases for increasing time distribution width σ. Moreover, the self-consistent approximation predicts a larger maximal slope for the elastic part of the modulus. Hence, the self-consistent model underestimates the width of the macroscopic relaxation, as explained further below. We have added experimental data deduced from mechanical measurements performed on homopolymers or asymmetric miscible polymer blends having a very broad glass transition domain. According to these results, the width of the time distribution function should be around 2 for homopolymers and could reach a value of 4 for asymmetric miscible blends (assuming 2D simulations capture the width of the glass transition of 3D experimental systems, which seems reasonable).

Influence of the Modulus Contrast G_g/G_r. The discrepancies with finite elements predictions observed in the glass transition frequency range are enhanced as the ratio $\frac{G_g}{G_r}$

DOI: 10.1021/acs.macromol.5b01138
Macromolecules 2015, 48, 6690−6702

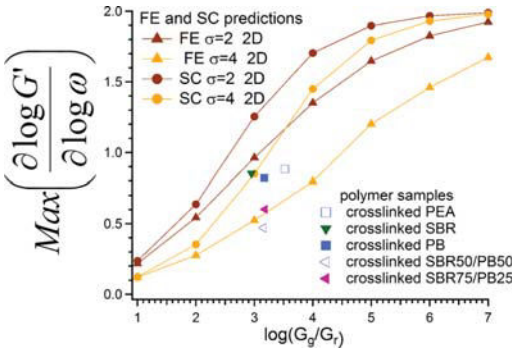


Figure 9. Maximum of $\frac{\partial \log(G')}{\partial \log(\omega)}$ variation as a function of $\log\left(\frac{G_g}{G_r}\right)$ for finite element method (FE) and the self-consistent approximation (SC). Data deduced from mechanical measurements performed on various polymer are plotted: cross-linked poly ethyl acrylate,[32] cross-linked styrene−butadiene copolymer, cross-linked polybutadiene,[24] and blends of SBR and PB chains (50% and 75% in weight of SBR).[24]

increases. Figure 10 compares the frequency dependence of the 2D macroscopic complex modulus predicted by the self-consistent and the finite element approaches. Results were obtained taking a constant time distribution width $\sigma = 2$ and varying G_r values taken equal to $10^{-5}G_g$, $10^{-3}G_g$ and $10^{-1}G_g$. We observe that the larger the contrast between G_g and G_r moduli, the larger the difference between the finite element method and the self-consistent approximation. This discrepancy appears for $\omega\tau_{max} = 1$ and extends toward low frequencies as $\frac{G_g}{G_r}$ increases. For $\log\left(\frac{G_g}{G_r}\right) = 5$, deviations are significant until $\omega\tau_{max} = 10^{-6}$.

In Figure 9, we observe that the maximum value of the elastic modulus slope increases with the modulus contrast $\log\left(\frac{G_g}{G_r}\right)$. At high values of $\log\left(\frac{G_g}{G_r}\right)$, $\max\left(\frac{\partial \log(G')}{\partial \log(\omega)}\right)$ tends toward 2, which is the limit value corresponding to the slope of a purely Maxwellian response. At intermediate $\log\left(\frac{G_g}{G_r}\right)$ values, the maximum slope predicted by the finite element method is smaller than the one given by the self-consistent approximation.

In summary, all these results prove that the self-consistent method is reasonably accurate for predicting the viscoelastic modulus of heterogeneous systems, when compared to series and parallel methods. However, in the glass transition regime, it predicts a viscoelastic modulus significantly different from the one predicted by FE simulations for a highly heterogeneous polymer system (i.e., having a large time distribution σ and a high modulus contrast $\frac{G_g}{G_r}$). We will analyze in detail the origins of this discrepancy in what follows.

We will now analyze the local mechanical response of such heterogeneous systems.

Spatial Organization of the Stress Relaxation Kinetics. The main advantage of the finite element method is to provide maps of local stress or strain over the whole sample at each step of the relaxation process. It can thus evidence possible collective mechanisms of the relaxation process in the linear regime. Local stresses evolve mainly in a nonmonotonic way and can be negative. Figures 11 and 12 present both the local

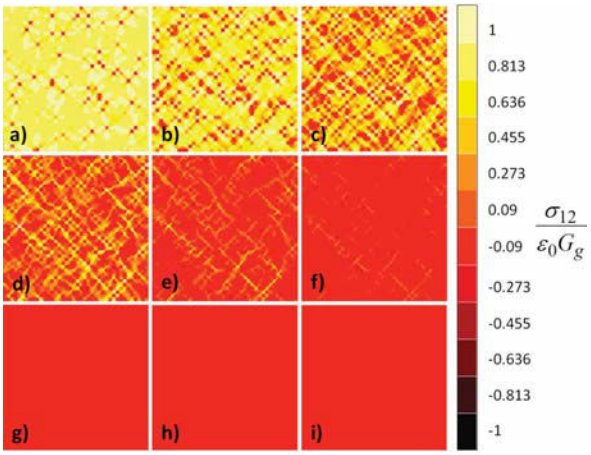


Figure 11. $\sigma^i_{12}/\epsilon_0 G_g$ for different times of the macroscopic relaxation. Calculations were performed taking $G_r = 10^{-3}G_g$, $\sigma = 2$, and (a) $t^* = 3 \times 10^{-4}$, (b) $t^* = 10^{-2}$, (c) $t^* = 10^{-1}$, (d) $t^* = 1$, (e) $t^* = 10$, (f) $t^* = 40$, (g) $t^* = 400$, (h) $t^* = 10^4$, or (i) $t^* = 10^6$. Color scale: pale yellow, $\sigma^i_{12} = \epsilon_0 G_g$; black, $\sigma^i_{12} = -\epsilon_0 G_g$; red, $\sigma^i_{12} = 0$.

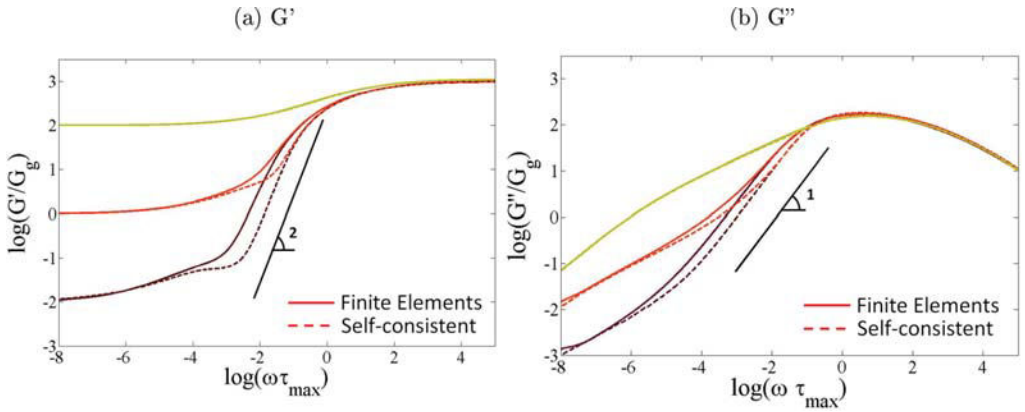


Figure 10. G' and G'' calculated by finite element and self-consistent methods for $\sigma = 2$ and $\log\left(\frac{G_g}{G_r}\right) = 1$ (yellow), $\log\left(\frac{G_g}{G_r}\right) = 3$ (red), and $\log\left(\frac{G_g}{G_r}\right) = 5$ (brown).

DOI: 10.1021/acs.macromol.5b01138
Macromolecules 2015, 48, 6690−6702

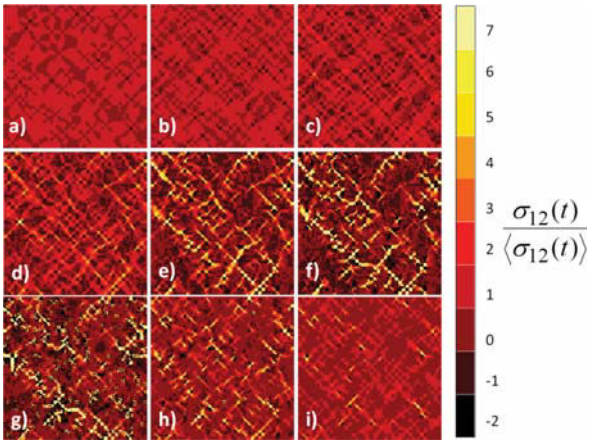


Figure 12. Maps of $\frac{\sigma_{12}(t)}{\langle\sigma_{12}(t)\rangle}$ calculated taking $G_r = 10^{-3}G_g$ and $\sigma = 2$. From left to right, the dimensionless time t/τ_{max} and average macroscopic stress $\langle\sigma_{12}(t)/\tau_{max})\rangle$ are equal to, respectively, (a) (3×10^{-4}, $0.9\epsilon_0 G_g$); (b) (10^{-2}, $0.7\epsilon_0 G_g$); (c) (0.1, $0.45\epsilon_0 G_g$); (d) (1, $0.2\epsilon_0 G_g$); (e) (10^1, $0.05\epsilon_0 G_g$); (f) (40, $0.01\epsilon_0 G_g$); (g) (4×10^2, $0.0002\epsilon_0 G_g$); (h) (1×10^4, $5.10^{-5}\epsilon_0 G_g$); (i) (10^6, $2.10^{-5}\epsilon_0 G_g$).

stress maps for $\sigma = 2$ and $G_r = 10^{-3}G_g$, but using two different scales. (The individual stress relaxations for various domains are displayed in Figure 13.) In Figure 11, the color scale represents

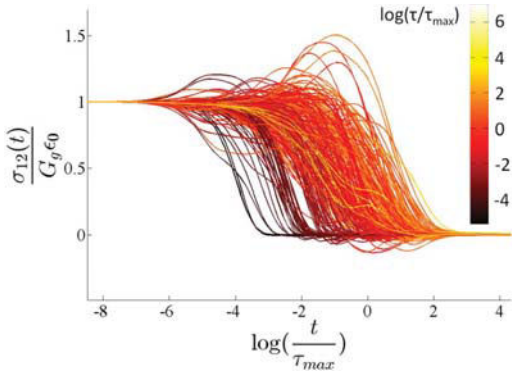


Figure 13. Local $\frac{\sigma^i_{12}(t)}{\epsilon_0 G_g}$ in each element as a function of $\log\left(\frac{t}{\tau_{max}}\right)$. Simulations were performed taking $G_r = 10^{-3}G_g$ and $\sigma = 2$.

the local stress $\sigma^i_{12}(t)/G_g\epsilon_0$. As a consequence, when all the blocks have a stress smaller than a tenth of their initial values, $\sigma^i_{12}(t)/G_g\epsilon_0 < 0.1$, the color is uniform (red). In contrast, in Figure 12, the local stresses are divided by the σ^i_{12} space average $\langle\sigma_{12}(t)\rangle$. Thus, the color scale is different for each time t and is normalized so that the color scale is calculated as a function $\sigma^i_{12}(t)/\langle\sigma_{12}(t)\rangle$. The yellow color corresponds to a stress which is ten times larger than the average one at a given time t. Maps obtained for the same macroscopic relaxation times are presented in Figures 11 and 12 and have the same label for panels a–i.

As seen on these figures, different behaviors are observed during the relaxation. We will thus divide the relaxation into four successive stages as described below. As a global reminder, we impose that the macroscopic strain and the microscopic moduli of each domain vary with time following their own intrinsic relaxation time.

Stage 1: Uncoupled relaxations of domains. At the beginning of the stress relaxation (i.e., typically $t^* \sim 3 \times 10^{-4}$ and $G(t) \approx 0.9G_g$ in Figure 2), corresponding to panel a in Figures 11 and 12), each domain evolves independently. The fastest domains ($\tau_i < t$) first have a modulus smaller than the surrounding glassy matrix composed by the other domains. They are soft and cost nothing energetically to deform, but they are embedded in a glassy matrix; they cannot deform too much because it would deform the matrix. They typically behave as soft Eshelby inclusions in a hard matrix with a local strain $\epsilon_{12} = 2\ \epsilon_0$ (cf. Figure 14a). In Figure 11a,b they appear in red in a glassy

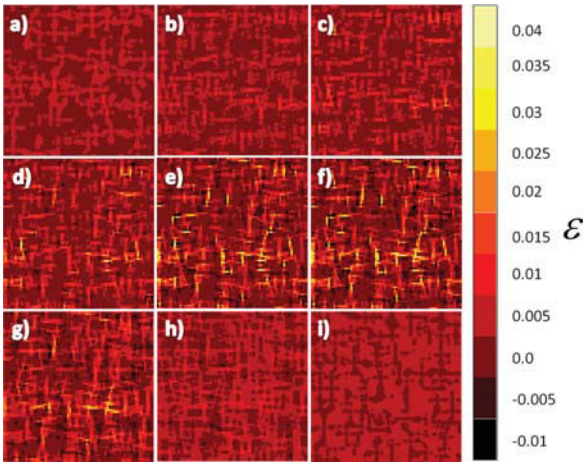


Figure 14. Maps of ϵ calculated taking $G_r = 10^{-3}G_g$, $\sigma = 2$, and $\epsilon_0 = 0.01$: (a) $t^* = 3 \times 10^{-4}$, (b) $t^* = 10^{-2}$, (c) $t^* = 10^{-1}$, (d) $t^* = 1$, (e) $t^* = 10$, (f) $t^* = 40$, (g) $t^* = 400$, (h) $t^* = 10^4$, and (f) $t^* = 10^6$.

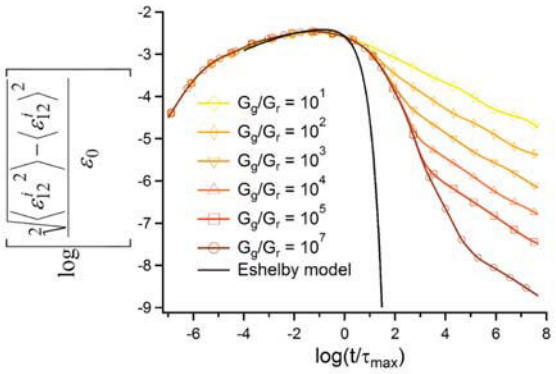
matrix appearing in yellow. This means that their local stresses are very low. Then, the number of domains with a rubber modulus (termed "rubber domains" henceforth) increases, leading to a slow decay of the macroscopic stress. This phenomenon leads to an increasing standard deviation of strain in the system (cf. Figure 15b).

Stage 2: The stress is supported only by a network composed of high modulus domains ("glassy network"). As t increases, the number of domains supporting a glassy stress increases and coupling between neighboring domains begins to take place. Lines of high stress (σ_{12}), oriented at 45°and −45°, appear (cf. map c in Figures 11 and 12) and go through the whole sample forming a "glassy network". These few domains support a high local stress of the order of $\epsilon_0 G_g$, in yellow in Figure 11c–e. Figure 12 shows that they sustain a local stress which becomes much larger than the average stress. The density of these "glassy" domains decreases for increasing time t (cf. maps d–f in Figure 11) and is close to its percolation threshold at t around τ_{max} as displayed in Figure 11d. We have checked that, more generally, the stress lines of the glassy network are always parallel to the eigenvectors of the macroscopic strain tensor and that the strain lines are oriented at 45° of these eigenvectors.

Before depercolation of glassy domains, rubber inclusions still cannot deform too much because they remain embedded in the glassy network, the deformation of which has a high energetic cost. (cf. Figures 11 and 14, maps d and e). When a few domains of this glassy network relax their modulus, rubber zones can deform more and more (cf. Figure 14c–e). High deformation lines appear oriented at 0°and 90°. The location of these lines corresponds to the relaxing domains. This

DOI: 10.1021/acs.macromol.5b01138
Macromolecules 2015, 48, 6690–6702

(a) Stress standard deviation as a function of time for different G_r. From bottom to top $log(\frac{G_g}{G_r})$ goes from 7 to 1 with step unity. In black, the same curve if each element was independent and embedded in an homogeneous matrix.



(b) Strain standard deviation as a function of time for different G_r. From top to bottom $log(\frac{G_g}{G_r})$ goes from ∞ to 1

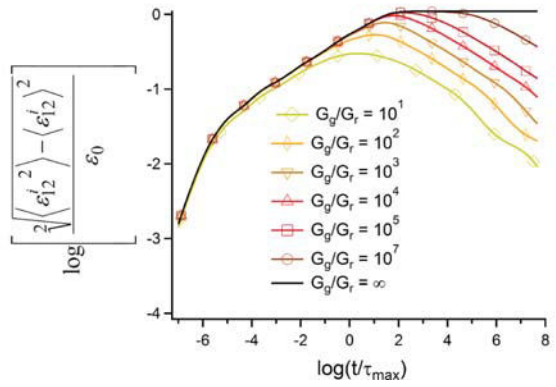


Figure 15. Evolution of stress and strain standard deviations with time.

phenomenon leads to a large and steep decrease of the macroscopic stress. In this regime, global stress relaxation is controlled by only the few "weak points" of the network relaxing their stress in a Maxwellian way because the energetic cost of deforming rubber domains is negligible compared to that necessary to deform these weak points. Only these few domains of this former "glassy" network have now a low modulus so that the network cannot sustain a high stress anymore. These few domains control the macroscopic relaxation of stress. This leads to a purely Maxwellian macroscopic relaxation in this range of times: G' and G'' exhibit a characteristic ω^2 and ω dependence, respectively, if G_r is sufficiently low (cf. Figures 5 and 6). When these domains are completely relaxed, the strain standard deviation is a maximum (cf. Figure 15b) because of high strain lines coexisting with glassy domains (cf. Figure 14g). When the macroscopic stress reaches the order of magnitude of $10G_r\epsilon_0$, the energetic cost of deforming a rubber domain is no more negligible compared to the global elastic energy, especially because they are now highly deformed; this is the beginning of stage 3.

Stage 3: The stress is equally supported by the remaining "hard" network and the rubber matrix. During this stage, rubber zones connecting glassy aggregates are still highly deformed so that the former glassy network is still visible in Figure 12g–i. This stage is characterized by an increasing number of rubber domains leading to smaller and smaller glassy aggregates and by a strain homogenization in the rubber zones to minimize the elastic energy. These two phenomena lead to a strain transfer (cf. Figure 14g,h) from rubber zones to the former glassy network so that the strain standard deviation decreases in Figure 15b. As a consequence of the strain transfer, the macroscopic stress can follow a pseudoplateau regime if the modulus contrast $\frac{G_g}{G_r}$ is high (cf. blue curve in Figure 2, for example). This pseudoplateau is also visible in the self-consistent calculation for the same reasons (cf. Figure 10a).

Stage 4: Uncoupled relaxation of the last hard domains. Once the concentration of glassy aggregates becomes small, the relaxations of the last hard domains become uncoupled. They behave like hard Eshelby inclusions in a soft matrix (cf. map i in Figure 12). The macroscopic modulus relaxes slowly toward its rubber value.

DISCUSSION

Mechanical Coupling Induced by Dynamical Heterogeneities. Figures 11 and 12 show that local stress is widely distributed during the macroscopic relaxation of a heterogeneous system. To characterize the amplitude of this stress disorder, we estimated the variance of the stress within the sample. In Figure 15, we have plotted the normalized variance of the stress as a function of time for $\frac{G_g}{G_r}$ ratios varying from 10^{-7} to 10^{-1} (bottom to top). Disorder evolves during the whole process with a maximum during stage 2, i.e., in the time window where the glassy network is around its pseudopercolation threshold. Once the latter is crossed, the stress disorder is controlled by the mechanical contrast $\frac{G_g}{G_r}$ and gradually decreases during stages 3 and 4.

The slow decay of the stress disorder during stage 3 and 4 is due to the heterogeneity of the matrix.

To get insight into the local stress relaxation disorder, we compare it to the stress variance predicted for the same domains but embedded in a homogeneous viscoelastic Maxwell matrix. In this classical Eshelby model, a straightforward calculation shows that the local stress undergone by a single domain or inclusion in the 2D geometry is given by the relation

$$\sigma_i = G_g\epsilon_0 e^{-t/\tau_{i,\mathrm{eff}}^E} \text{ with } \tau_{i,\mathrm{eff}}^E = \frac{2\tau_i\overline{\tau}}{\tau_i+\overline{\tau}} \quad (8)$$

where τ_i is the local intrinsic relaxation time of the inclusion and $\overline{\tau}$ is the time relaxation of the matrix. We assume here that the matrix and the inclusion have the same glassy modulus G_g. From relation 8 we compute the variance of the stress given by the same distribution of domains, i.e., with a relaxation time distribution given by $p(\tau_i)$. The stress variance predicted for a distribution of Eshelby inclusion is plotted in Figure 15 for comparison. At time $t > 10\tau_{max}$, the stress variance calculated from finite element simulations is many orders of magnitude larger than the one predicted for independent inclusions in a viscoelastic matrix. The coupling between domains is responsible for a huge disorder at the end of the relaxation.

DOI: 10.1021/acs.macromol.5b01138
Macromolecules 2015, 48, 6690–6702

It is worth noting that at short times, in stage 1, there is a good agreement between the independent inclusions model and the finite elements results, confirming there is no coupled domains relaxation.

According to the stress maps plotted in Figure 11, the stress levels are not randomly arranged within the sample. Indeed, high-stress lines are oriented at 45° from the strain eigendirections. These lines and their orientations are also observed for other strain geometries (incompressible sample undergoing a simple elongation or shear experiment performed on a compressible material). We deduce that the high-stress lines are oriented along the microscopic stress eigenvectors. We compute the 2D normalized correlation function $I(r,t)$ of the stress in polar coordinates for each macroscopic relaxation time t.

$$I(r,t) = \frac{\langle \sigma(r+x,t)\,\sigma(x,t)\rangle_x - \langle\sigma(t)\rangle^2}{\langle\sigma(t)^2\rangle - \langle\sigma(t)\rangle^2} \tag{9}$$

An example of the 2D normalized correlation of the stress in polar coordinates is presented in Figure 16. We observed that $I(r,t)$ varies with θ as $\cos(4\theta)\,g(r,t)$.

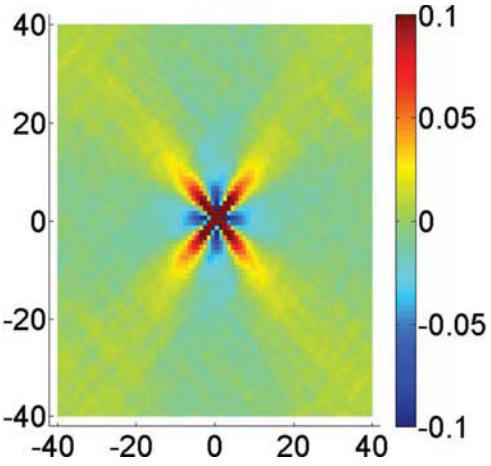
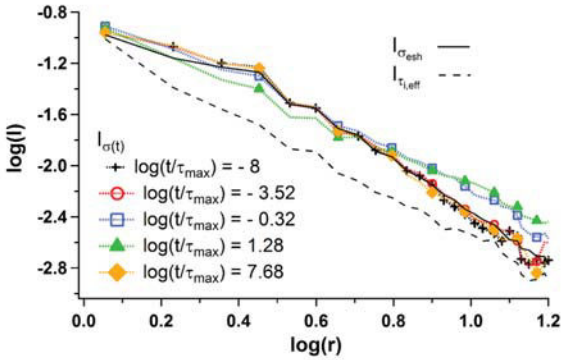


Figure 16. Example of the 2D normalized correlation function $I(r,t)$ of the stress calculated from stress map d in Figure 11 taking $G_r = 10^{-3}G_g$ and $\sigma = 2$.

The function $g(r,t)$ is plotted in Figure 17 for various t values. $g(r,t)$ scales as $1/r^2$ in stages 1, 3, and 4 of the macroscopic relaxation in agreement with the $g(r,t)$ scaling predicted for a single inclusion and as observed by Lemaître in simulation of supercooled viscous liquids.[33] However, at the middle of the macroscopic relaxation,i.e., in stage 2, $g(r,t)$ varies like r^{β}, where β is larger than -2 and reaches a maximum of the order of -1.3. This indicates, following the Lemaître discussion,[33] that the correlation length of the stress exceeds the size of the sample during stage 2, confirming the existence of a long-range correlation of the structure reminiscent of a percolation transition. This spatial correlation results from the elastic coupling between domains that induces correlation of the kinetics of stress relaxations.

Local Effective Relaxation Times. Elastic couplings create a spatial arrangement of the local stress that cannot be described in a mean field description. In that case, each domain is surrounded by a homogeneous matrix. We deduce that elastic interactions do modify the kinetics of the stress relaxation of each domain. In the following, the latter will be compared to the one of a Maxwell element having a relaxation time τ_i. In this aim, we will attempt to define an effective relaxation time for each domain.

(a) Evolution of log(I(r)) as a function of log(r) for different times of the relaxation



(b) Evolution of the slope of log(I(r)) as a function of log(r) $-\beta-$ between $log(r) = 0.8$ and $log(r) = 1.1$ during the relaxation.

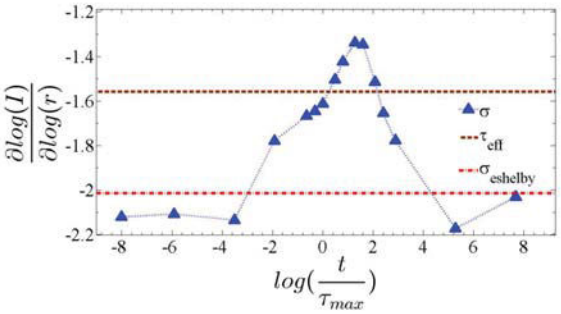


Figure 17. Spatial correlation of stress for different times of the relaxation.

If the stress $\sigma^i_{12}(t)$ decays exponentially, its relaxation time can be calculated by the integral of $\sigma^i_{12}(t)$:

$$\tau_\sigma = \int \frac{\sigma^i_{12}(t) - G_r\epsilon_0}{G_g}\,dt \tag{10}$$

However, if $G_r \neq 0$, it is easy to show that eq 10 leads to $\tau_\sigma = \tau_i$ whatever the dynamical disorder of the surrounding domain.

Thus, the effective time defined by eq 10 is not relevant to discuss the complex kinetics of stress relaxation. The relation $\tau_\sigma = \tau_i$ originates from the fact that the integral can be dominated by the slowest contributions of the local relaxation, which can be a very slow process. Indeed, most of the stress release of domains occurs during stage 2. However, in stages 3 and 4, the part of the relaxation is very long because of the strain balancing occurring between hard and rubber domains. Despite its small amplitude as compared to stage 2, this last part of the local relaxation dominates in eq 10.

To study the relaxation occurring in stage 2, we focus on the time for which each domain has relaxed its glassy stress by 1 order of magnitude. We thus collected the first time t_i^* at which $\sigma^i_{12}(t_i^*)/G_g\epsilon_0$ becomes smaller than a given stress threshold Σ. We deduced the corresponding effective time $\tau_{i,eff}$. The latter is

DOI: 10.1021/acs.macromol.5b01138
Macromolecules 2015, 48, 6690−6702

defined as the characteristic relaxation time that a Maxwell element should have in order to reach at the time t_i^* the stress level $\sigma_{12}^i(t_i^*)$. Comparing the stress decay to an exponential one $\sigma_{12}^i(t^*) = \Sigma\epsilon_0 G_g = \epsilon_0 G_g e^{-t^*/\tau_{i,eff}}$, we define an effective relaxation time by $\tau_{i,eff} = t_i^*/\ln(\epsilon_0 G_g/\Sigma)$. Because we focus on the beginning of the macroscopic relaxation, the stress threshold Σ is chosen as the macroscopic stress level reached near the pseudopercolation threshold of glassy domains within the sample, i.e., $\Sigma \approx \epsilon_0 G_g/10$ (in Figure 2, $G(t) = G_g/10$ at $t \approx \tau_{max}$).

Figure 18 presents the τ_{eff}^i/τ_{max} values measured applying this procedure. Data obtained for different time distribution widths σ and G_r values are displayed as a function of τ_i/τ_{max}.

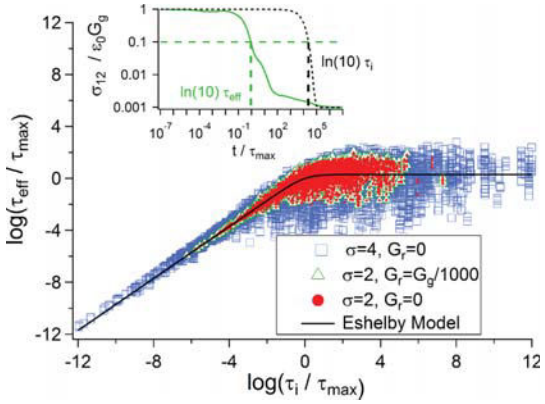


Figure 18. Variation of the effective relaxation times $\tau_{i,eff}/\tau_{max}$ as a function of τ_i/τ_{max} (log–log plot). The effective relaxation times were determined applying the cut off method: $\tau_{i,eff} = t^*/\ln(10)$ with $\sigma_{12}^i(t^*) = \epsilon_0 G_g/10$ (cf. insert where the stress relaxation of a domain in the relaxing heterogeneous system (in green) is compared to the one of the same domain would undergo if it were alone). Results obtained for different values of G_r and σ are displayed: blue squares, $\sigma = 4$ and $G_r = 0$; green triangles, $\sigma = 2$ and $G_r = 10^{-3}G_g$; red circles, $\sigma = 2$ and $G_r = 0$. The effective relaxation time of an inclusion having an intrinsic characteristic time τ_i in an infinite homogeneous matrix whose τ_{max} is the characteristic relaxation time is reported in black.

- At low τ_i, the effective relaxation time is of the order of $2\tau_i$. The relaxation of the shortest τ_i domains is thus slightly slower than that of isolated domains.
- At large τ_i, $\tau_{i,eff}$ is significantly shorter than τ_i and fluctuates around a limit value of the order of τ_{max} with a standard deviation which is proportional to σ, the width of $p(\tau)$.

The crossover between the two regimes is broad and occurs at τ_i values ranging between τ_{max} and $10\tau_{max}$. Similar results are observed for a larger time distribution width; data obtained for $\sigma = 4$ are displayed in Figure 18. Figure 18 shows that eq 8 describes well the average value of τ_{eff}^i as a function of τ_i.

We have computed the correlation function of the $\tau_{i,eff}$ times. Data are displayed as dashed lines in Figure 17. As previously mentioned, the intrinsic times τ_i are randomly drawn and are thus uncorrelated. As shown in Figure 17, the correlation function of $\tau_{i,eff}$ scales with $1/r^{1.5}$, revealing that the slow relaxations are organized along high-stress lines. The domains located in high-stress lines have a stiff neighboring and can sustain a high local stress for a longer time. On the other hand, the slow domains that are outside the glassy stress lines are embedded in a soft matrix. Their relaxation kinetics is similar to that of the matrix.

In summary, at half course of relaxation (stage 2), a long-range correlation appears both in the stress field and in the kinetics of local relaxations, revealing that domains have coupled the release of stress. Simultaneously, at a macroscopic scale, the viscoelastic modulus shows a quasi-Maxwellian behavior. We will now compare the kinetics of local relaxations to that of macroscopic modulus decrease.

Comparing Relaxation Time Distributions. Lastly, we compare the stress relaxation of domains with the macroscopic one. We compute the distribution function of the effective relaxation times $P_{eff}(\tau_{i,eff})$ corresponding to the data of Figure 18. This time distribution accounts only for the relaxation from the glassy modulus to one tenth of its initial value. We see that $P_{eff}(\tau_{i,eff})$ drops toward zero for times t larger than $t_c = 10^2\tau_{max}$, i.e., at the end of stage 2 contrary to the intrinsic time distribution $P(\tau_i)$ (cf. Figure 19). We compared $P_{eff}(\tau_{i,eff})$ to the time distribution $F(\tau)$ associated with the macroscopic viscoelastic relaxation deduced from eq 6.

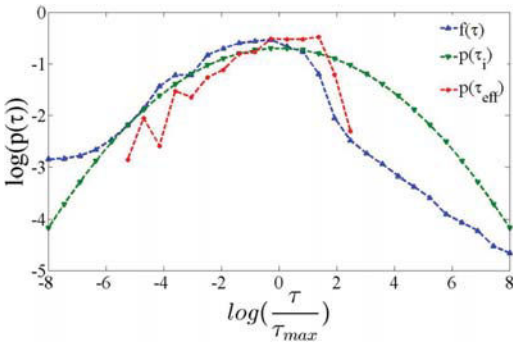


Figure 19. Effective time distribution $P_{eff}(\tau_{i,eff})$ in red, rheological time distribution $F(\tau)$ in blue, and intrinsic time distribution $P(\tau_i)$ in green.

We observe that $F(\tau)$ strongly decreases at the pseudopercolation threshold ($\tau \sim 10\tau_{max}$) as $P_{eff}(\tau_{i,eff})$ does in this time range. The main differences between $F(\tau)$ and $P_{eff}(\tau_{i,eff})$ are observed for $t > 100\tau_{max}$. Within this time window, $F(\tau)$ is smaller than $P(\tau_i)$ and remains nonzero. Obviously, given the chosen stress threshold, $P_{eff}(\tau_{i,eff})$ cannot capture this regime. $F(\tau)$ contains a tail of long relaxation times that originates from the persistence of the percolation network at long times as discussed above.

Summary. We have identified four main steps whose main features are summed up in Figure 20 both at a local and at a macroscopic level. First, at the beginning of the relaxation, stage 1, isolated fast domains relax in a glassy matrix with a characteristic time close to their intrinsic relaxation time. The Palierne self-consistent model describes precisely the relaxation, as can be seen in Figure 8. Then in stage 2, the macroscopic relaxation becomes slower than the one predicted by the self-consistent approach, owing to the heterogeneity of the matrix. At a mesoscopic scale, the domains aligned on the principal stress directions show a correlated decay (cf. Figure 17). Because the stress is supported by lines composed of slow domains, the disorder of local stresses and effective relaxation times is then larger than the one expected assuming a mean field approximation (cf. Figure 15). Hereafter, these glassy stress lines break up and the relaxation becomes very steep and follows a characteristic Maxwellian relaxation for the viscoelastic modulus. In stage 3, few slow domains support a local stress, of the order of $10\epsilon_0 G_r$, that is higher than the

DOI: 10.1021/acs.macromol.5b01138
Macromolecules 2015, 48, 6690–6702

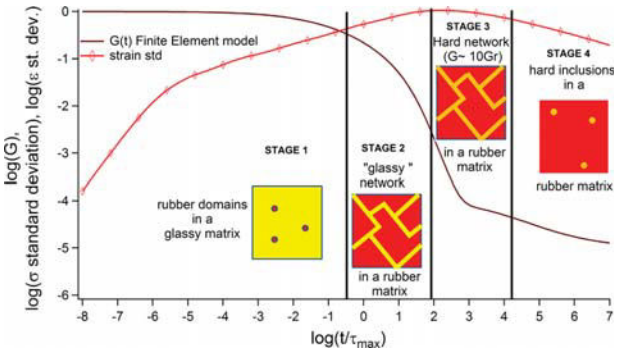


Figure 20. Four main regimes of the macroscopic modulus time relaxation of a glassy polymer. The modulus predicted by the finite element method (brown full line) is plotted for $\sigma = 2$ and $G_r = 10^{-5}G_g$. Corresponding strain variance (red open diamonds) is plotted. Schematic local stress arrangements are displayed for each step of the macroscopic relaxation.

average macroscopic stress. On the other hand, the fastest domains are in the rubber state. The slowest domains form a "hard" network that supports partly the sample stress. Their relaxation is slowed by strain transfer from the highly deformed matrix toward the hardest domains and induces a pseudoplateau regime for the macroscopic modulus. At the end of this strain transfer, some of the slowest domains reach the rubber state, which leads to the destruction of the hard network. In stage 4, the slowest domains form aggregates embedded in a rubber matrix. Their relaxation leads to a slow decay of the macroscopic modulus that is also very well-captured by the Palierne self-consistent model (Figure 8).

■ CONCLUSION

Polymers in the glassy regime are known to exhibit large dynamical heterogeneities. Using finite element simulations, we have predicted the viscoelastic response of 2D glasses whose widths of intrinsic time distribution vary between 4 and 8 decades, as for real 3D glassy polymers. We have considered only log−normal time distributions. We show that dynamical heterogeneities induce a strong inhomogeneous stress field that evolves with time in a complex way. By means of FE simulations, we have identified the cascades of local processes occurring during the macroscopic relaxation.

Long-range mechanical couplings acting between neighboring domains control both the local stresses and their relaxation kinetics. For instance, we observed that the domains with the longest intrinsic times prematurely release most of their stress when their neighbors have relaxed. The exponent of the spatial correlation of the stress decay is at a maximum for a macroscopic relaxation time close to the mean time of the intrinsic time distribution. Therefore, the stress correlation length is larger than the sample size. At stage 2 of the macroscopic relaxation, glassy paths remain in the sample oriented along the direction of the principal axis of the stress. This time corresponds to the vicinity of a percolation threshold. The network of high modulus domains supports most of the macroscopic stress. As a consequence, the local relaxation of the fastest domains participating in the "glassy" network induces a strong decrease of the sample stress and controls it.

As a result, the time decay of macroscopic stress is nearly Maxwellian. It remains so until the stress sustained by the network becomes ten times larger than that undergone by the matrix. At that point, a pseudoplateau regime can occur if $\sigma \leq 2.5$ and $\log \frac{G_g}{G_r} \geq 4$. A slow decay of the stress follows until every domain enters a rubber state; the rubber plateau is then reached.

Remarkably, the self-consistent model captures most of the trends of this behavior but underestimates the role of correlations, and as a consequence, the model highly reduces the long-time portion of the viscoelastic spectrum. However, the modulus predicted by a mean field approach can thus be up to 1000 times smaller than the value given by a FE simulation in the glass transition zone.

We believe that these FE results are very important in order to quantitatively understand the polymer viscoelastic spectrum. Quantitative modeling in this frequency domains is still an important challenge, especially in the crossover domain in which Rouse modes are expected to coexist with the slow modes of the α relaxation. Otherwise, this work shows that the rheological and the intrinsic time spectrum are very different from each other; the longer time part of the rheological spectrum is considerably reduced compared to the intrinsic one. We believe that this phenomenon should also be relevant to both calorimetry and dielectric relaxation experiments, but likely quantitatively different because the averaging of intrinsic relaxation times is different. Lastly, our results show that the maximum slope of the frequency dependence of the elastic modulus provides an accurate measurement of the width of the dynamical heterogeneities distribution. According to a rough first comparison between 2D FE simulations and experimental results, the standard deviation of the intrinsic time distributions should be close to 2 for homopolymers while it would be larger (up to a value close to 4) for asymmetric miscible polymer blends. In a further step, it should be possible to compare the intrinsic time distribution deduced from rheological measurements to that measured by other methods, such as differential scanning calorimetry or dielectric experiments. Finally, using FE simulations, it should be possible to predict the mechanical response of polymer systems whose dynamical heterogeneities are known from other experiments. This would be helpful, for instance, in predicting the relation between the structure of asymmetric miscible blends or interpenetrated networks and their mechanical properties close to the glass transition.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: helene.montes@espci.fr.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ REFERENCES

(1) Ward, I. M. *Structure and Properties of Oriented Polymers*; Springer Science & Business Media: Dordrecht, The Netherlands, 1997.
(2) Ediger, M. D. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2000**, *51*, 99−128.
(3) Richert, R. J. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14*, R703−R738.
(4) Schmidt-Rohr, K.; Spiess, H. *Macromolecules* **1991**, *24*, 5288−5293.
(5) Tracht, U.; Wilhelm, M.; Heuer, A.; Feng, H.; Schmidt-Rohr, K.; Spiess, H. W. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 2727−2730.
(6) Reinsberg, S. A.; Qiu, X. H.; Wilhelm, M.; Spiess, H. W.; Ediger, M. D. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 7299−7302.
(7) Cicerone, M. T.; Blackburn, F. R.; Ediger, M. D. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8224−8232.
(8) Hwang, Y.; Inoue, T.; Wagner, P. A.; Ediger, M. D. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2000**, *38*, 68−79.

DOI: 10.1021/acs.macromol.5b01138
Macromolecules 2015, 48, 6690−6702

(9) Cicerone, M. T.; Wagner, P. A.; Ediger, M. D. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 8727−8734.
(10) Lee, H.-N.; Riggleman, R. A.; de Pablo, J. J.; Ediger, M. D. *Macromolecules* **2009**, *42*, 4328−4336.
(11) Riggleman, R. A.; Lee, H.-N.; Ediger, M. D.; De Pablo, J. J. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 215501.
(12) Riggleman, R. A.; Lee, H.-N.; Ediger, M. D.; de Pablo, J. J. *Soft Matter* **2010**, *6*, 287−291.
(13) Papakonstantopoulos, G. J.; Riggleman, R. A.; Barrat, J.-L.; de Pablo, J. J. *Phys. Rev. E* **2008**, *77*, 041502.
(14) Riggleman, R. A.; Schweizer, K. S.; de Pablo, J. J. *Macromolecules* **2008**, *41*, 4969−4977.
(15) Dequidt, A.; Long, D. R.; Sotta, P.; Sanseau, O. *Eur. Phys. J. E: Soft Matter Biol. Phys.* **2012**, *35*, 61.
(16) Long, D.; Lequeux, F. *Eur. Phys. J. E: Soft Matter Biol. Phys.* **2001**, *4*, 371−387.
(17) Chen, K.; Saltzman, E. J.; Schweizer, K. S. *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21*, 503101.
(18) Yoshimoto, K.; Jain, T. S.; Workum, K. V.; Nealey, P. F.; de Pablo, J. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 175501.
(19) Sillescu, H. *J. Non-Cryst. Solids* **1999**, *243*, 81−108.
(20) Gudmundson, P. *European Journal of Mechanics a-Solids* **2006**, *25*, 379−388.
(21) Iesan, D.; Quintanilla, R. *Mech. Res. Commun.* **2013**, *48*, 52−58.
(22) Tang, S.; Greene, M. S.; Liu, W. K. *J. Mech. Phys. Solids* **2012**, *60*, 199−226.
(23) Merabia, S.; Long, D. *Eur. Phys. J. E: Soft Matter Biol. Phys.* **2002**, *9*, 195−206.
(24) Shi, P.; Schach, R.; Munch, E.; Montes, H.; Lequeux, F. *Macromolecules* **2013**, *46*, 3611−3620.
(25) Ferry, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*; John Wiley & Sons: New Yotk,1980; pp 348−349.
(26) Nemat-Nasser, S., Hori, M. *Micromechanics: Overall Properties of Heterogeneous Materials*; Elsevier: Amsterdam, 1999; Vol. 2.
(27) Masson, R.; Zaoui, A. *J. Mech. Phys. Solids* **1999**, *47*, 1543−1568.
(28) Palierne, J. *Rheol. Acta* **1990**, *29*, 204−214.
(29) Jean, A.; Willot, F.; Cantournet, S.; Forest, S.; Jeulin, D. *Int. J. Multiscale Comput. Eng.* **2011**, *9*, 271−303.
(30) Z-Set. http://www.zset-software.com/.
(31) Ryckelynck, D.; Vincent, F.; Cantournet, S. *Comput. Meth. Appl. Mech. Eng.* **2012**, *225*, 28−43.
(32) Berriot, J.; Montes, H.; Lequeux, F.; Long, D.; Sotta, P. *Macromolecules* **2002**, *35*, 9756−9762.
(33) Lemaître, A. *Phys. Rev. Lett.* **2014**, *113* (24), 245702.

DOI: 10.1021/acs.macromol.5b01138
Macromolecules 2015, 48, 6690−6702

Chapitre 3

Role of dynamical heterogeneities in confined polymer films mechanics

Abstract

Amorphous polymers in their glass transition regime can be described as a tiling of nanometric domains. Each domain exhibits its own relaxation time which is distributed over at least 4 decades. This peculiar arrangement of the dynamics is known as dynamical heterogeneity[1].

On another hand, confined polymer exhibit a huge modification of their dynamics. In this article, we show that the simple effect of dynamical heterogeneities is related to this effect of confinement. More precisely we show that the simple presence of a heterogeneous dynamics leads to a slowing down and a broadening of the time relaxation spectrum in confined conditions.

We show more precisely, that while in bulk, the presence of slow domains is screened by their fast neighbors, this is no longer the case in confined geometry. Lastly we discuss how it is possible to estimate quantitatively the magnitude of the confinement effect from the comparison of our model predictions with the NMR measurements of the dynamics of polyethylacrylate chains confined between silica spherical nanoparticles in model filled elastomers.

Table of contents

I. Method 59

1. Modeling of dynamical heterogeneities by Finite Element method 59
2. FE Simulation conditions for 3D confined geometry 60
3. Definition of the number of elements by domains 61
4. Sizes effects of the 3D confined samples 63

II. General Results 63
1. Modulus relaxation of large thin films: the two limit cases 64
2. h dependence of frequency shifts for large thin films 65
3. Effect of σ and proportion of glassy domains at a given frequency 67
III. Discussion 69
1. Shift of the glass transition frequency 69
2. Correlation between effective time of the local stress relaxations and intrinsic time 71
IV. Comparison with experiments 73
1. Model parameters identification for PEA 73
2. From a shift of glass transition frequency to a shift of glass transition temperature 76
3. Comparison to NMR measurements on PEA 77

Introduction

Since 20 years, the effect of confinement on the dynamics of polymers near their glass transition has been the object of many studies. Many experiments using different techniques (ellipsometry, dielectric response, calorimetry, NMR, etc…) have been performed to measure the polymer dynamics in confined geometry (thin films either suspended or strongly interacting with a solid substrate). Despite the experimental difficulties of such measurements, there is however nowadays a consensus on the fact that polymer chains, confined near a solid surface with a strong interaction exhibits a slowed dynamics as compared to its bulk one. As a consequence, an increase of the thin film T_g is observed as its thickness decreases. The interpretation of this behavior is still an open question, and many effects can be involved: structure modifications by the surface, free volume modification, and lastly stress propagation.

Many works using molecular dynamics simulations showed that the dynamics of thin films is changed as compared to the bulk one.[2–6] Most of them are focused on the structural modifications induced by the strong interactions with the surface like monomer density profile and conformational changes of the polymer chains at the interface. The picture of a layered dynamics inside the thin film is thus deduced from these numerical studies. They predict a slowing down of the average polymer chains dynamics that increases for decreasing film thickness, in agreement with experimental observations. However, few works are focused on the effect of the intrinsic dynamical heterogeneities on the stress propagation in a confined geometry. In this article, we will limit ourselves to this last effect.

This effect has to be related to the presence of heterogeneous dynamics in glass and in particular in polymer glasses. Dequidt et al.[7] described the role of heterogeneous dynamics on the confinement dynamics and have suggested that the percolation of slow domains between surfaces is responsible for the confinement dynamics modification.

In this article we will quantify these effects, and explain how, once the characteristic length scale of the heterogeneities is given, it is possible to predict quantitatively the effect of dynamical heterogeneities on the confinement dynamics.

Other theoretical approaches perform to reach larger spatial and time scales with coarse-graining models which involve phenomenological parameters and physical assumptions. Some of them are mean-field descriptions and lack of spatial description.

We will use a stochastic continuum mechanics model that describes the mechanical effect of dynamical heterogeneities for polymers in their glass transition zone[8]. Indeed, we used the continuum mechanics approximation to calculate the bulk viscoelastic modulus of a polymer within its glass transition zone using the finite element method. Unlike dynamical molecular models that are restricted to relaxation times shorter than 10^{-7}s, our approach allows to predict the whole stress relaxation of an intrinsic heterogeneous polymer system. It has also the advantage to take into account the mechanical couplings between dynamical heterogeneities. In this work, we extend this approach to the study of confinement effects on polymer films in perfect adhesion conditions. As previously established[8], glass transition can be seen as a percolation of slow domains and finite size effect should naturally occur when a system is confined between two rigid walls in perfect adhesion conditions. This idea was developed in previous theoretical works[9] and has already been addressed with bead-spring coarse-grained simulations.[7]

Obviously, the coarse-graining size is an important parameter especially to describe thin films of polymers which have a confinement length close to this scale. In this work, the coarse-graining size is the size of a dynamical heterogeneity. Tracht et. al. directly measured this characteristic size ξ by NMR[10] and estimated it to be between 2 to 4 nm at $T_g + 20K$. More recent works[11,12] showed with simulations that the size of dynamical heterogeneities in the bulk does not diverge approaching the glass transition but only slowly increase even under the critical temperature calculated in the mode coupling theory.

In this article we will focus on the precise following point: what is the quantitative contribution of dynamical heterogeneities on the mechanics of confined polymer.

This article will be composed as follows. In a first part, our statistical continuum mechanics model for dynamical heterogeneities will be briefly reintroduced. The specific finite element techniques we used to study confinement effects will then be described. General results will be

presented and discussed about T_g shifts observed in confined geometry and, in a last part, results of our model will be compared to the NMR T_g variation measured for Polyethylacrylate (PEA) chains confined between silica nanoparticles in a filled elastomer.[13,14]

I. Method

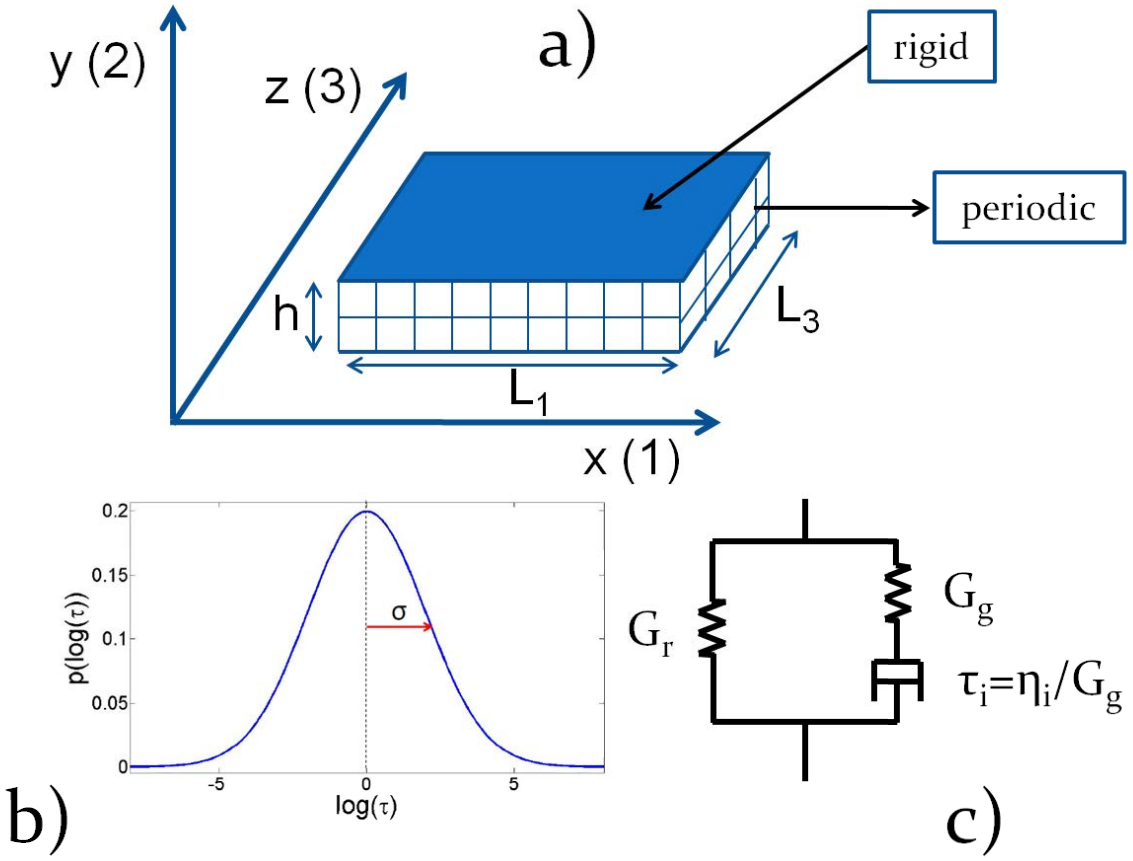


Figure 1: The system is composed by cubic domains. Each domain is a Maxwell continuous medium with a single relaxation time τ_i (figure b). G_g and G_r are constants over space and time and τ_i is randomly drawn for each domain in a log-normal distribution with σ as a standard deviation (figure c). τ_i remains constant over time. Periodic boundary conditions are imposed on non-rigid boundaries and rigid boundaries only have one DOF in displacement -one for each displacement direction- (figure a)

1. Modeling of dynamical heterogeneities by Finite Element method

As described in a precedent article[8], in their glass transition regime, polymer systems are constituted of nanometric domains called dynamical heterogeneities. Each dynamical heterogeneity has a characteristic lifetime before it rearranges, which is set by the local packing of the monomers. We model this situation with a system composed of Maxwell domains with a single relaxation time τ_i (Figure 1-a and b) which is randomly drawn in a distribution $p(\tau_i)$ (Figure 1-c)). A Maxwell domain represents a dynamical heterogeneity.

$$G_i^*(\omega) = G_g \frac{i\omega\tau_i}{1 + i\omega\tau_i} + G_r$$

In our model, G_g and G_r are constants for all unit domains of a given system and are assumed to be constant. Moreover, the bulk modulus K was taken constant with frequency as observed experimentally. We choose for them values closed to the ones measured on real polymer systems: $G_g = K = 1GPa$ and $G_r = 10^{-3}GPa$.

At small scales, a polymer glass exhibits fluctuations of packing, density and arrangement. These fluctuations may induce a Gaussian distribution of the energy barriers involved in the α relaxation. As the relaxation time strongly depends -typically exponentially- with the barrier height, it is likely that the time distribution is log-normal. We thus choose a log-normal distribution for $p(\tau_i)$.

$$\mathrm{p}(\log(\tau_\mathrm{i})) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(\log(\tau_\mathrm{i}) - \log(\tau_\mathrm{max}))^2}{2\sigma^2}\right)$$

where σ is the standard deviation of the log-normal law. $\log(\tau_{max})$ is the center of this distribution. For all the following, we keep $\log(\tau_{\max}) = 0$ and every relation will be implicitly made dimensionless with τ_{max}. Except specific simulations cases where σ was varied from 1 to 4, we took $\sigma = 2$ that as we will show, corresponds to the usual pure polymer case.

2. FE Simulation conditions for 3D confined geometry

Contrary to the bulk geometry, a self-consistent estimation of the global viscoelastic response of a confined system is extremely difficult to develop. We limit thus ourselves to a finite element study. In this work, F.E. simulations are performed in 3D. To confine the system between two perfectly adhesive and rigid walls, we impose that the displacement vectors on the top and bottom surface (cf. Figure 1) are respectively kept uniform. The four other boundary surfaces undergo periodic limit condition for displacement. A system is characterized by the dimensions L1, h and L3, expressed in domains size units. The number of domains of the sample is thus given by N=$L_1 h\, L_3$ (cf. Figure 1). In the following, we define the (L_1,h,L_3) notation to describe the size of the sample. For example a system of size L_1=16, h=4, L_3=8 will be denoted as (16,4,8). Each simulation in this work corresponds to a simple shear test where a strain step is applied to the sample: the $< \varepsilon_{12} >$ component of the mean strain tensor is imposed to 0.01 at time t=0 while the other components are imposed to 0. All simulations are performed applying linear regime strain condition.

In order to compare our FE simulations predictions to the experimental results observed on confined polymer systems, we deduce the apparent modulus of the confined polymer. For simple shear in confined geometry, the homogeneous modulus that would have to be considered for the stress response can be very different from the macroscopic one. For the sake of simplicity, we will baptize this equivalent homogenous viscoelastic modulus, simply the viscoelastic modulus in confined geometry.

We will more precisely compute the apparent complex modulus frequency dependence of confined systems applying a Laplace transform to the macroscopic time dependence of stress $\sigma_{12}(t)$ as previously described in a precedent article.[8]

3. Definition of the number of elements by domains

As described previously,[8] in the finite element technique, each domain is replaced by the union of disjoint elements characterized by the same intrinsic relaxation time τ_i. We thus define the parameter $r = \left(\frac{N_{dom}}{N_{el}}\right)^{1/d}$ where d is the dimension chosen for the FE sample, N_{el} is the number of elements and N_{dom} is the number of domains.

In the finite element method, an element contains nodes that can displace in every direction. The number of node in an element will thus define its number of degree of freedom in deformation. We use two kinds of cubic elements: linear cubic elements that add one node per element while quadratic cubic elements bring 4 nodes per element. Indeed, there are 8 nodes in a linear element and each one is shared with 8 neighbors. In a cubic element, there are 12 nodes shared with 4 neighbors and 8 nodes shared with 8 neighbors.

If the number of nodes by domains is two small, there are not enough degrees of freedom and the system appears stiffer than it should be. We thus varied the number and the nature of elements to describe one domain. We compared the predictions obtained with linear elements r=1 and r=2 and the ones given by quadratic elements for r=1 and r=2. The number of nodes contained by each domain was thus equal to 1, 4 and 24 respectively.

In the inset of Figure 2, $\log\left(\frac{G'(\omega)}{G_g}\right)$ curves for (32, 2, 8) systems are plotted for r=1 and linear elements in orange, r=1 and quadratic elements in red and r=2 and quadratic elements in dark brown for samples size N=512 and h=2. We observe that the less there are nodes to describe one domain; the more $\log\left(\frac{G'(\omega)}{G_g}\right)$ is shifted to lower frequencies. To quantify this shift, we define ω_θ as the frequency such that $\log\left(\frac{G'(\omega_\theta)}{G_g}\right) = \theta$. Figure 2 shows the variation of $\log(\omega_\theta)$ as a function of h deduced from the relaxation modulus curves plotted in the inset for θ equal to -1.5. We observe that simulations

performed with only one node by domain clearly overestimate the frequency shifts and thus the confinement effects. On another hand the number of degree of freedom per domain has not to be too large, because physically the number of monomer belonging to each domain is rather small. Indeed it makes sense to choose the number of degree of freedom not to exceed the number of monomers in a domain. In our simulations, one domain represents a dynamical heterogeneity whose characteristic dimensions in a polymer system was estimated around 2-3nm close to T_g. Kuhn lengths in polymers are typically around 1nm and a dynamical heterogeneity thus should thus contain around 25 Kuhn segments which can displace independently. We chose thus to work with 24 nodes by domain (24 DOF for each displacement direction) to describe this situation and every simulation in the next sections will consequently be performed with r=2 and quadratic cubic elements.

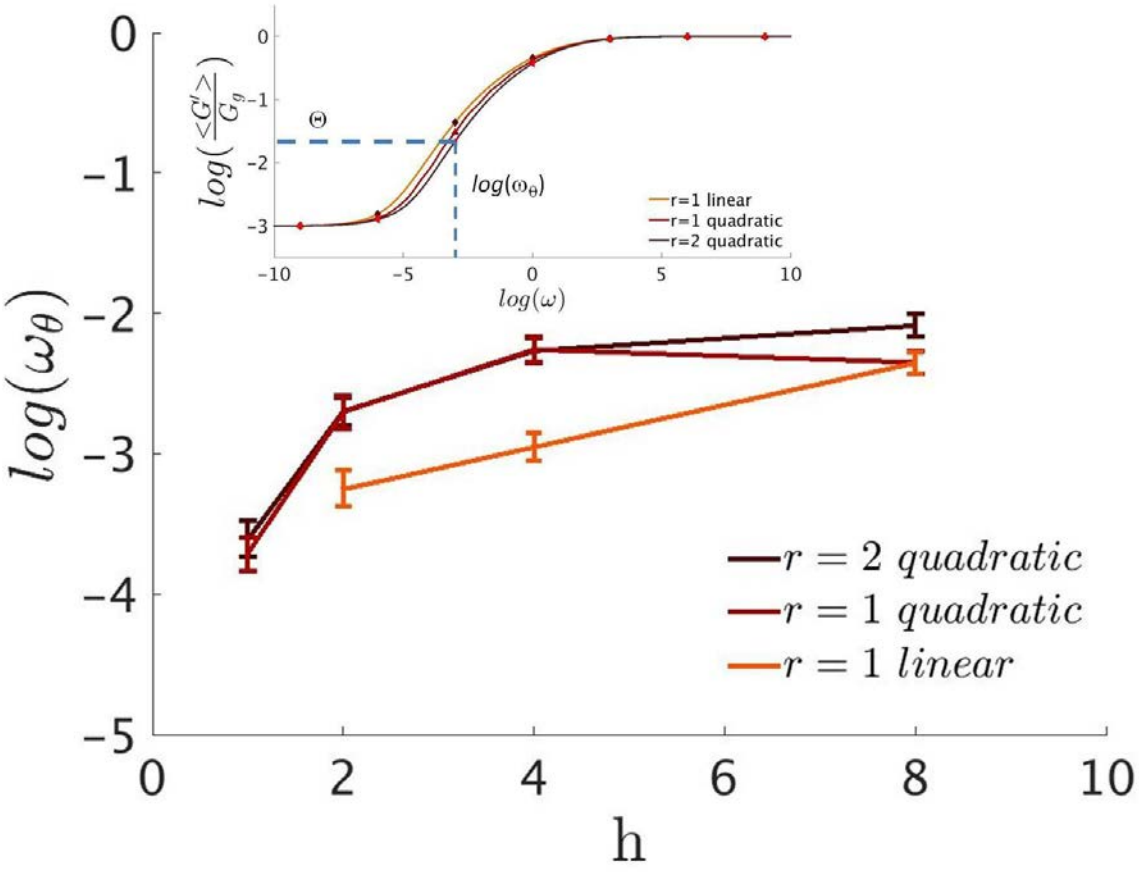


Figure 2: Glass transition frequency shifts due to confinement (h). ω_θ is the frequency such that $log\left(\frac{G'(\omega_\theta)}{G_g}\right) = \theta$. θ is a threshold value equal to -1.8 for this figure. Error bars correspond to two standard deviations of $log(\omega_\theta)$. (one on each side of the central dot). Brown curve correspond to r=2 with quadratic elements. Red curve correspond to r=1 with quadratic elements and orange curve correspond to r=1 with linear elements. $log(\omega_\theta)$ values are calculated for a constant value of N=512. In inset, the $log(\frac{G'(\omega_\theta)}{G_g})$ for $h = 2$ where θ is defined.

4. Sizes effects of the 3D confined samples

We intend to describe the mechanics of thin films confined at the scale of a few domains. The values of the system width between the two rigid walls, h, will consequently be varied from 1 domain for a highly confined system to 16 domains – a size that describes quantitatively well the response of a bulk sample.

Because we use an intrinsically disordered system with a random set of τ_i values, the size of the finite element simulations is a crucial parameter. In a previous article[8], we have shown that computations have to be performed on a large enough volume such that results are representative of the mechanical response of a macroscopic sample. This work aims to address thin film glass transition shifts for both large films which are representative of the mechanics of a macroscopic ultra thin confined film. We have first estimated the minimum number of domains N required for a tiling to be representative of a macroscopic thin film using the procedure described previously[8]. This Representative Elementary Volume depends on the confinement. For a given value of h, we know that the system complex modulus $G^*(\omega)$ will converge to a limit value as N increases. To define the RVE, for each computation, we define the frequency ω_θ such that $\log\left(\frac{G'(\omega_\theta)}{G_g}\right) = 1.5$. Thus for each system size $L_1 h L_3$, and for each random set, $\log(\omega_{RVE})$ exhibits a different value.

For a given geometry, we seek for the value of N such that the mean value of $\log(\omega_\theta)$ over many realizations is equal to the limit value of $\log(\omega_\theta)$ for $N \to \infty$ by only 0.1 decade. We found that the RVE condition is fulfilled for all h values chosen in this work if N is larger than 512 domains. We also checked that the RVE is smaller than 16x16x16=4096 domains for 3D bulk systems with $\sigma = 2$ and periodic limit conditions similar to the ones described previously[8].

If the RVE conditions fulfill the convergence of the average elastic modulus, it does not give an estimation of the variance of its value. In this aim, simulations were performed 100 times for each confinement geometry. For each simulation, a new time distribution is drawn. Hence, for a given geometry, we calculated 100 stress relaxation curves from which we deduce then the average stress response $< \sigma_{12}(t) >$ and thus the average variation of the complex modulus with frequency $< G^*(\omega) >$. For a given level of the elastic modulus level, we will analyze the variation of the variance $\sigma_{\log(\omega_\theta)}$ of the logarithm of the frequency ω_θ as a function of the confinement h.

II. General Results

Figure 3 shows the frequency dependence of modulus calculated for large thin films having different confinement degree. Data were obtained with h varying from 1 to 8 and N=512. We observe

that the more the system is confined between two rigid walls, the more the modulus relaxation is shifted towards low frequencies in comparison with the bulk one.

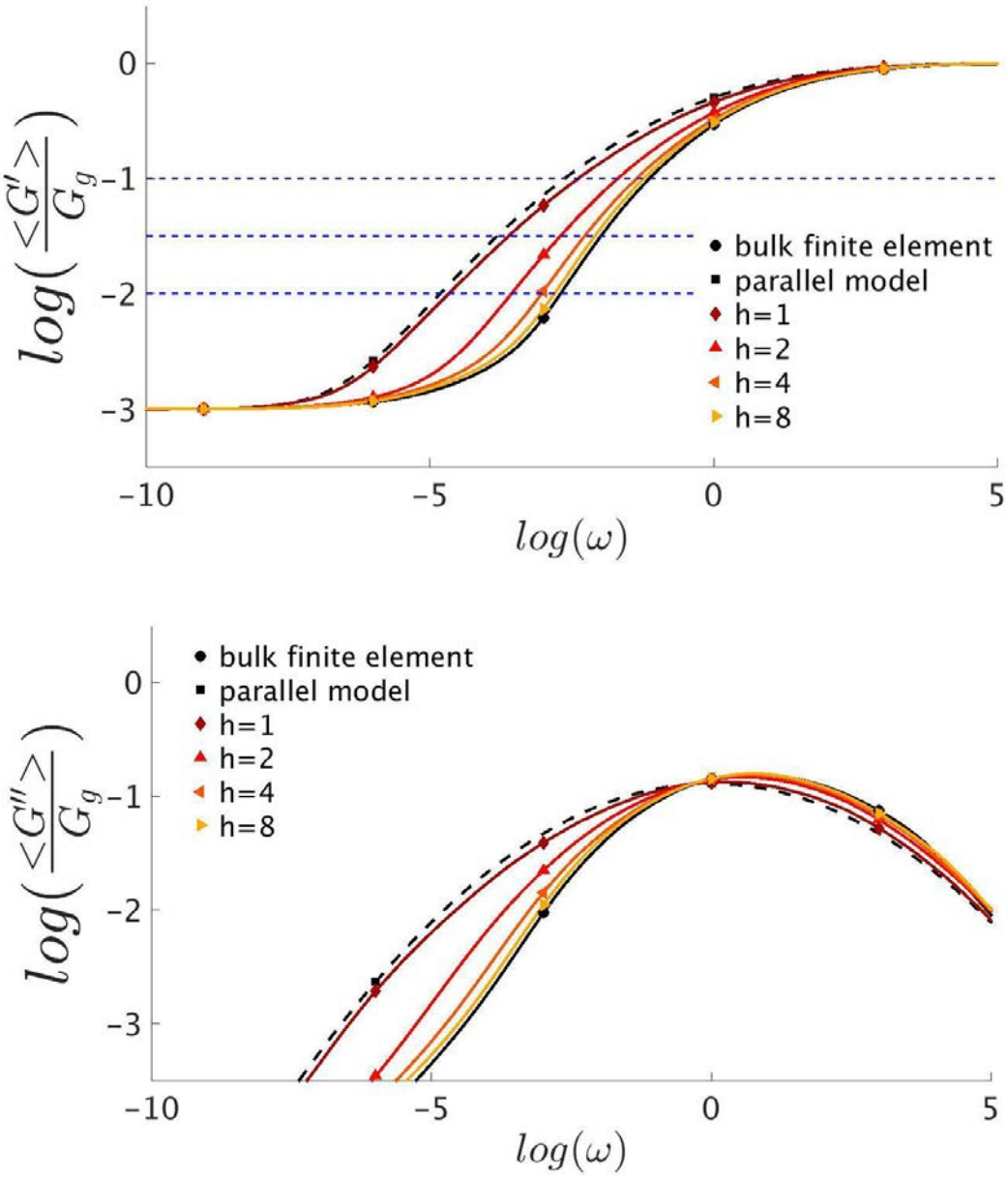


Figure 3- a) $log(<\frac{G'(\omega)}{G_g}>)$ for different values of h and N=512. Sample sizes are (64,1,8), (32,2,8), (16,4,8) and (8,8,8) with r=2 and σ=2. The bulk calculation has been performed with r=2 and (16,16,16). The parallel model curve is also plotted in dashed line. 3- b) $log(<\frac{G''(\omega)}{G_g}>)$ curves for the same simulations and calculations.

1. Modulus relaxation of large thin films: the two limit cases

Indeed, there are two asymptotic cases for the apparent modulus. One is simply the bulk case, and the other one is the limit of highly confined geometry where the strain of all domains tends to be

equal. In the approximation where the strain is homogeneous, the modulus is just the average modulus of each domain and writes:

$$G = \sum_{i=1}^{N} G_g \frac{i\omega\tau_i}{1 + i\omega\tau_i} + G_r$$

This homogeneous strain assumption overestimates slightly the modulus as shown in Figure 3-a. Nonetheless, the parallel model for a given time distribution gives a quite good quantitative limit of the modulus relaxation of a highly confined system.

On the other side, the limit for h going towards infinity is simply the bulk response.

In agreement with this remark, we observe that the modulus relaxation predicted by our FE simulations for increasing h varies from the average of the modulus (when h=1) toward the bulk curve. The effect of confinement is clear, the apparent modulus increases with confinement and the time relaxation spectrum is broadened.

In the next two sections, modulus relaxation frequency shifts due to confinement and their standard deviation are analyzed.

2. h dependence of frequency shifts for large thin films

In fact the apparent viscoelastic modulus, as compared to the bulk one, is not simply shifted but also broadened. Indeed, many experimental results on confined systems are expressed in terms of shift of the dynamics. A shift of dynamics must thus correspond to a given cut-off of the relaxation at a given value, but may depend on the time cut-off value.

We suggest, to explicit this broadening, to estimate the frequency shift for different values of decay of the elastic modulus. We have plotted the variation of the frequency $\boldsymbol{\omega_\theta}$ -defined as $\mathbf{log}\left(\frac{G'(\omega_\theta)}{G_g}\right) = \boldsymbol{\theta}$ with the confinement length. In the inset of figure 4, the h dependence of $\boldsymbol{log(\omega_\theta(h))}$ curves is plotted for three $\boldsymbol{\theta}$ values $\boldsymbol{\theta = -1}$, $\boldsymbol{\theta = -1.5}$ and $\boldsymbol{\theta = -2}$. Bulk values of $\boldsymbol{log(\omega_\theta)}$ are presented in dashed lines. In figure 4, $\boldsymbol{\Delta\big(log(\omega_\theta)\big) = log(\omega_\theta) - log(\omega_{\theta,bulk})}$ curves are plotted for the same values of threshold showing that for h=1, the frequency shift increases from 1.2 to 1.9 decades when the threshold value decreases from -1 to -2. Shifts of similar amplitude are observed for $\boldsymbol{G''(\omega)}$. Hence, confinement induces a slowing down of the modulus relaxation on the low frequency side. This shift is in fact a broadening on the low frequency side, the amplitude of which depends on the considered level of relaxation. The lower the threshold modulus level is the larger the shift of frequency is.

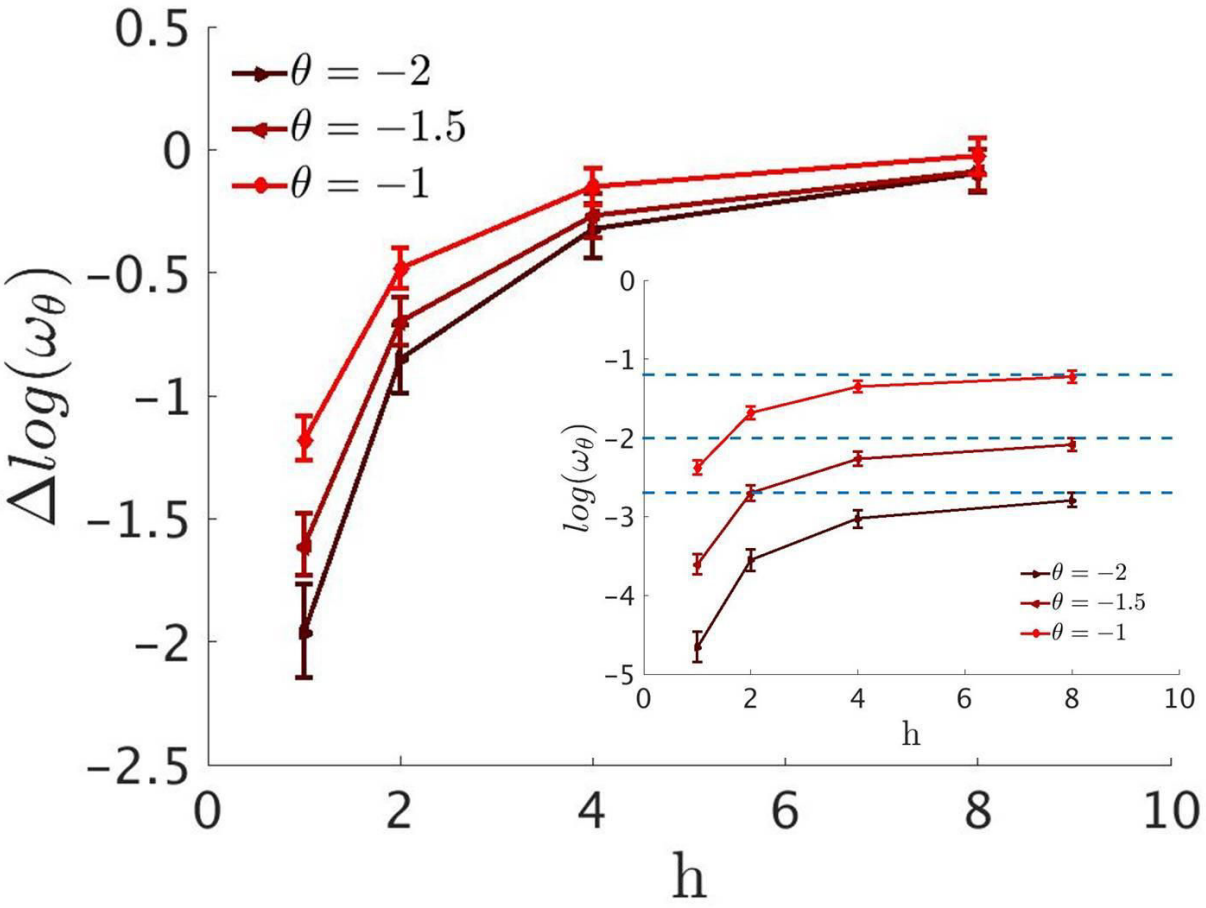


Figure 4: In inset, $log(\omega_\theta(h))$ curves calculated for N=512 are plotted for $\theta = -1$, $\theta = -1.5$ and $\theta = -2$. Error bars correspond to two standard deviations of $log(\omega_\theta)$ (one on each side of the mean value of $log(\omega_\theta)$). These standard deviations values are obtained with 100 simulations for each point with different τ_i draws based on the same log-normal distribution function. Bulk values of $log(\omega_\theta)$ are presented in dashed lines. In the main figure, $\Delta(log(\omega_\theta)) = log(\omega_\theta) - log(\omega_{\theta,bulk,})$ curves are plotted for the same values of threshold.

Otherwise the standard deviations of the logarithm of the frequency ω_θ with confinement Again we measured it in terms of frequency shifts, and we determine the standard deviation of it ($\boldsymbol{\sigma_{log(\omega_\theta)}}$). These standard deviations determined at $\boldsymbol{\theta = -1.5}$ are plotted in figure 5 as function of N for different values of h. We observe that the standard deviations scale as $\frac{1}{\sqrt{N}}$. Indeed, the N effect mostly originates in the fluctuation of the mean time from the log-normal time distribution drawn, which decrease as $\frac{1}{\sqrt{N}}$.

However, for very small systems, standard deviations of mechanical properties do not anymore scale as $\frac{1}{\sqrt{N}}$. Indeed, $\boldsymbol{\sigma_{log(\omega_\theta)}\sqrt{N}}$ increases when h tends toward 1 as observed in the inset of figure where the ($\boldsymbol{\sigma_{log(\omega_\theta)}}$) value is 1.6 times larger at h=1 on a (4,1,4) system than the one measured at h=4 for a (4,4,4) sample. The origin of this effect is the fact that for small h, the effect of a single very slow domain on the apparent modulus is huge, while this not the case for the thick sample as will

be discussed later on.

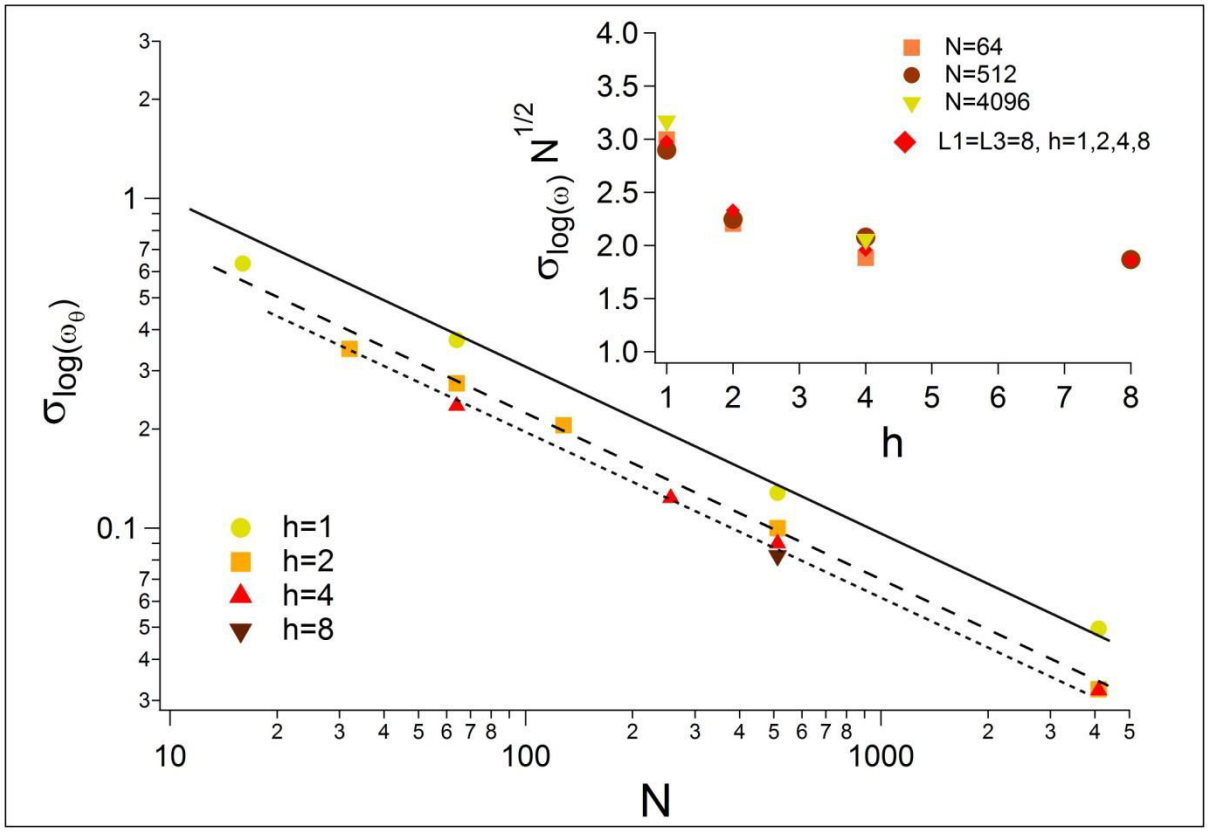


Figure 5: Normalized standard deviations of the $log(\omega_\theta)$ at $\theta = -1.5$ as a function of N at constant h.
In the inset, standard deviations of $log(\omega_\theta)$ with $\theta = -1.5$ for different values of N. Brown circles correspond to N=512 domains simulations (64,1,8); (32,2,8) (16,4,8) (8,8,8) and red squares to N=64 domains simulations : (16,1,4); (8,2,4); (4,4,4). In green inverse triangle N= 4096 (64,1,64) and (32,4,32). In red diamond, domains of constant dimensions L1 =L3 =8 for varying confinement thickness h

3. Effect of σ and proportion of glassy domains at a given frequency

As the slowing down originates in the dynamics heterogeneities, its amplitude may depends on the broadness of the time distribution. In figure 6, shifts of ω_θ are plotted as a function of the broadness of the time spectrum, the standard deviation σ of the log-normal τ_i distribution. These data are deduced from simulations performed at h=2 and N=512. We observe that $\log(\omega_\theta)$ for a given modulus threshold θ evolves linearly with σ. Moreover, we observe that the curves obtained for decreasing thresholds (θ) have an increasing slope. For $\sigma > 2$, G' and G'' curves superimpose when plotted as a function of $\frac{\log(\omega)}{\sigma}$.

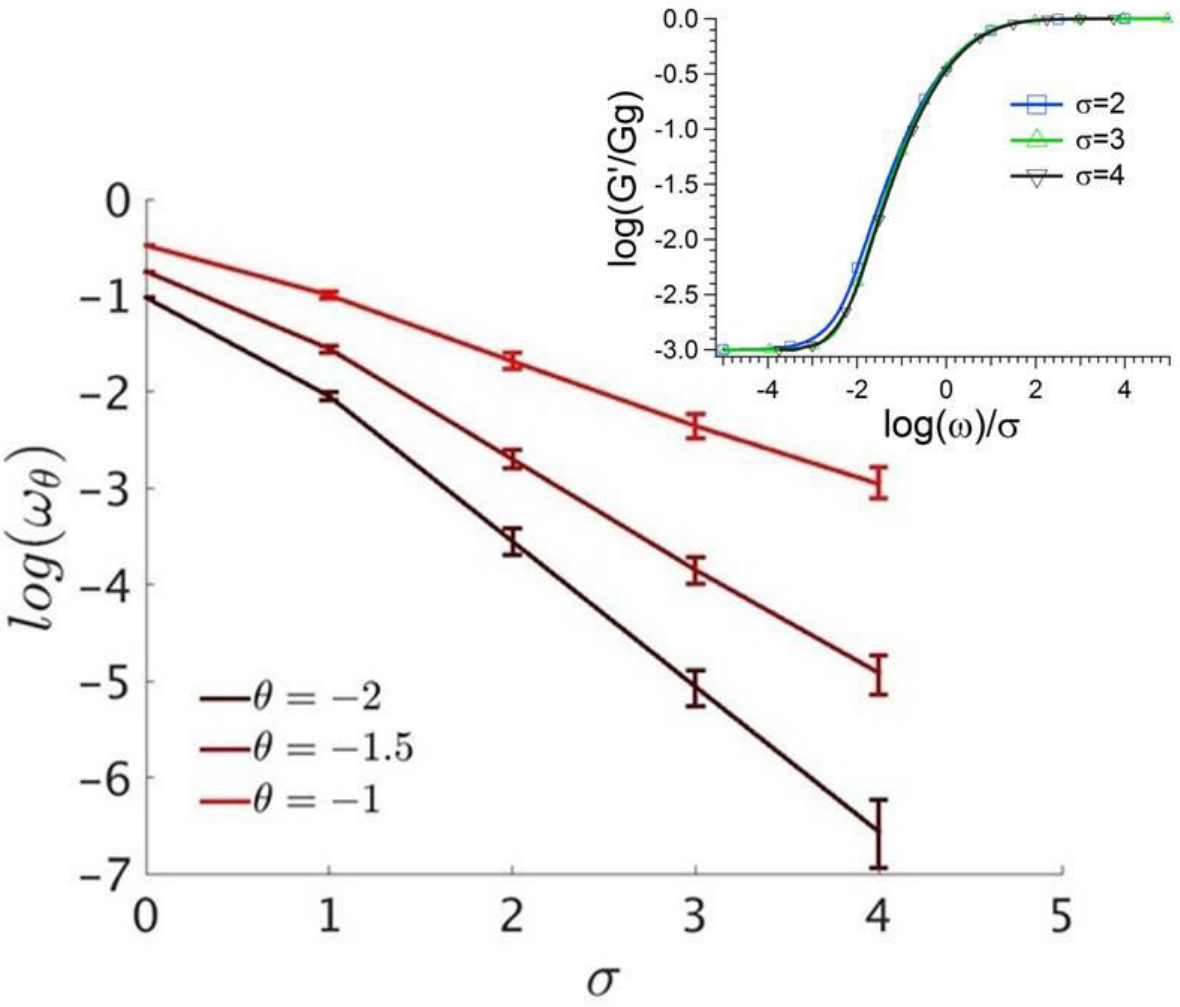


Figure 6: Glass transition frequencies shifts as functions of σ (the standard deviation of the log-normal distribution of τ_i). In inset, we see that the frequency dependence of $log(G')$ scales with σ with a pretty good agreement.

In order to understand this effect, we will estimate P_θ , the density of domains that are still glassy as $log\frac{<G'>}{G_g} = \theta$. We define arbitrary that a domain is glassy if $\omega_\theta \tau_i > 1$, Figure 7shows the variation of P_θ with h for $\theta = -0.3$ for a sample containing 512 domains. We observe that the density of glassy domains at this threshold close to G_g decreases from around 15% for h=8 to 4% for h=1. That means that only 4% of domains have a modulus higher than the macroscopic modulus at this frequency in a very confined system. Only a few domains have a high influence on the macroscopic modulus for these highly confined systems. We recall here that P_θ should not be taken as a percolation probability since, in a previous article[8], we showed that the glass transition is a complex pseudo-percolation phenomenon in heterogeneous systems. First, for a given domain the transition from a glassy state to a rubber one is not instantaneous. Secondly, the contrast between the glassy modulus and the rubber

modulus is not infinite so that the percolation phenomenon is far from an ideal critical one. Nevertheless, the system is reminiscent from the percolation transition: The glass transition occurs as slow domains percolate for a given frequency and the percolation threshold is shifted for system confined between solid surfaces as discussed by Lequeux and Long[9] and Merabia and Long[15].

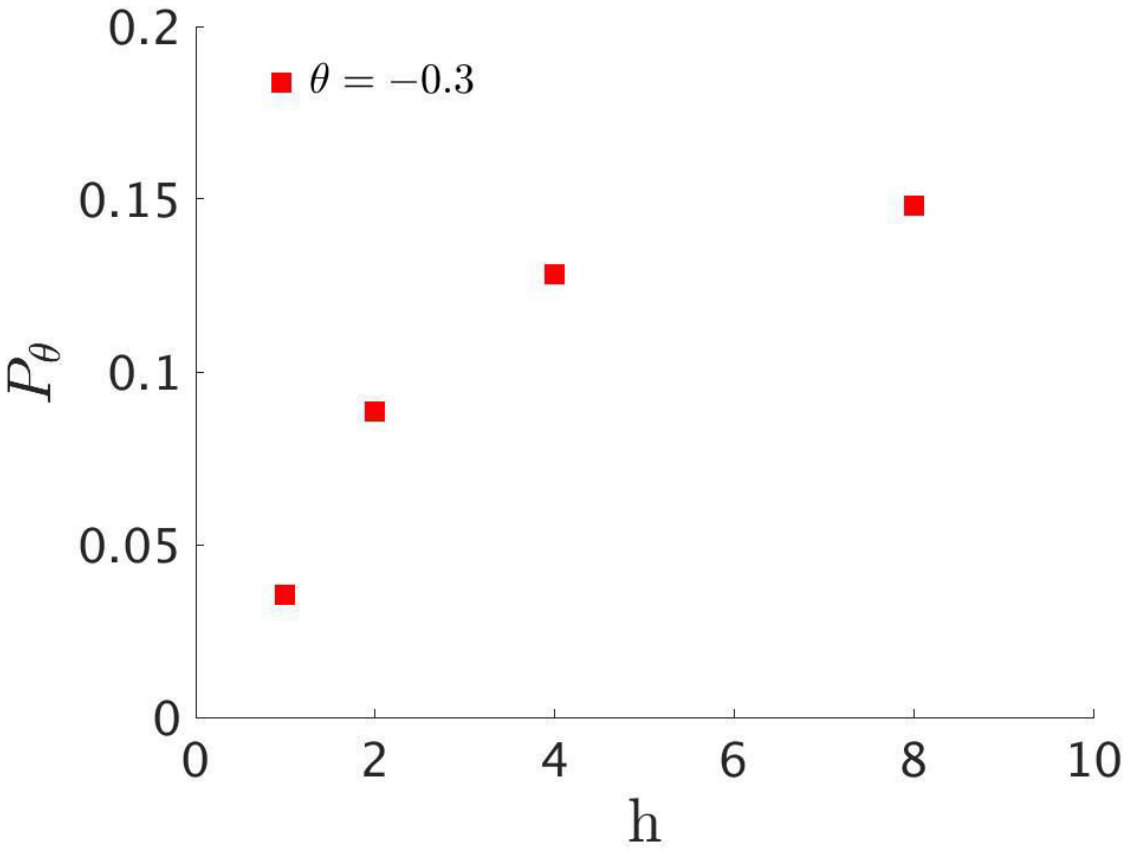


Figure 7: Density of domains *i* such that $log\left(\frac{G_i'}{G_g}\right) > \theta$ with $\theta = -0.3$ at the frequency ω_θ defined as the real part of the macroscopic modulus $log\left(\frac{<G'>}{G_g}\right) = \theta = -0.3$. Red squares correspond to simulations performed for N=512.

III. Discussion

1. Shift of the glass transition frequency

The shift of the dynamics should be governed by the existence of paths of slow domains connecting the two confining surfaces as in bulk systems. In order to evidence them, we will study only 2D systems in this section. The slowing down of the stress decay is qualitatively similar at 2d and we observe that $\log\left(\frac{<\sigma_{12}(t)>}{G_g\,\epsilon_0}\right) = -1$ at $\log(t) = 0.40$, for the bulk (h=32)

while the confined system undergoes the same level of macroscopic stress at $\log(t) = 1.24$. To understand the origin of this time shift (which corresponds to a frequency shift described above), σ_{12} maps are plotted at these particular times for h=2 and h=32 in Figure 10. For the bulk system, we observe the presence of a high stress lines network at $\log(t) = 0.40$ where $\log\left(\frac{<\sigma_{12}(t)>}{G_g\,\epsilon_0}\right) = -1$. This network is already depercolated at $\log(t) = 1.24$. On contrary, the stress map predicted for the confined sample (h=2) still presents high stress lines mainly at $\pm 45°$ from the x axis at $\log(t) = 1.24$. These lines are composed of only 2 domains. We recall that their orientation is only due to the choice of a shear test and that changing this test would change the orientation of high stress lines.[16] We see here that connecting the two rigid walls for h=2 is much more probable than connecting these two walls for h=32. This observation is coherent with the time shifts observed on Figure 8 between the responses of the bulk and the confined systems.

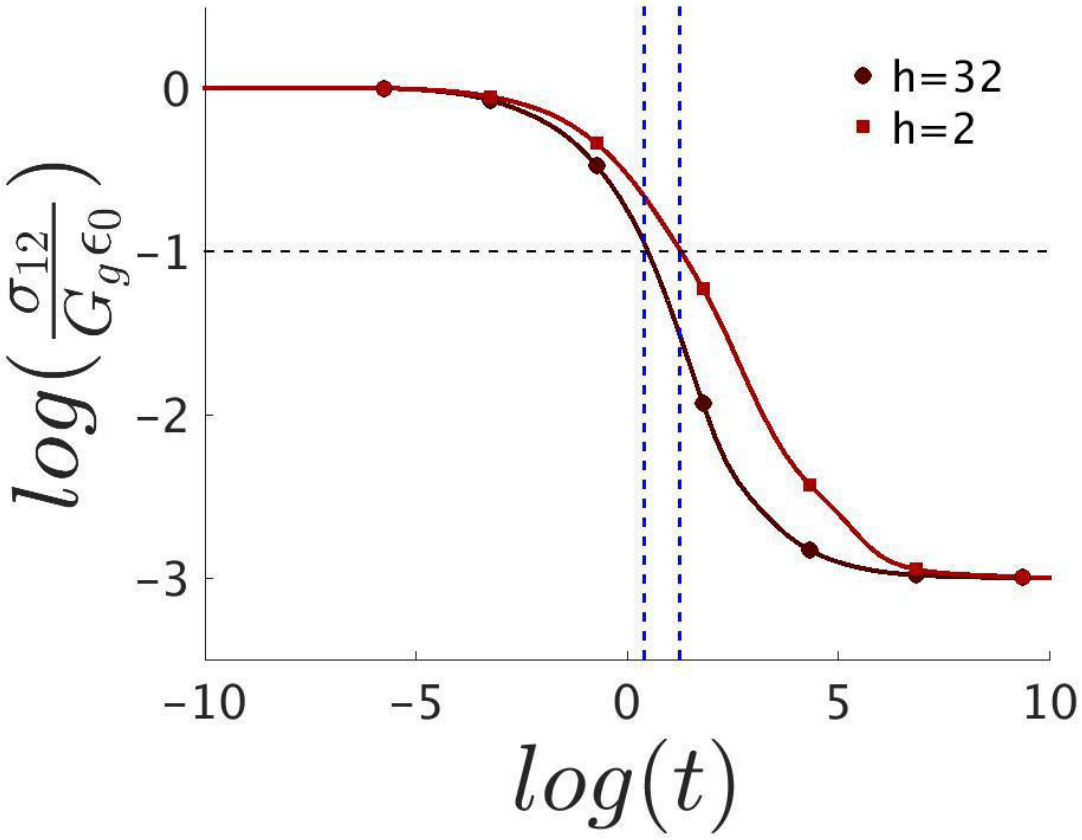


Figure 8: $\frac{\sigma_{12}(t)}{G_g\epsilon_0}$ curves for 2D simulations. Dark brown curve corresponds to 32x32 domains and the light brown one to 512x2 domains confined between two rigid lines. Dashed blue lines correspond to the times when stress maps are plotted in Figure 10.

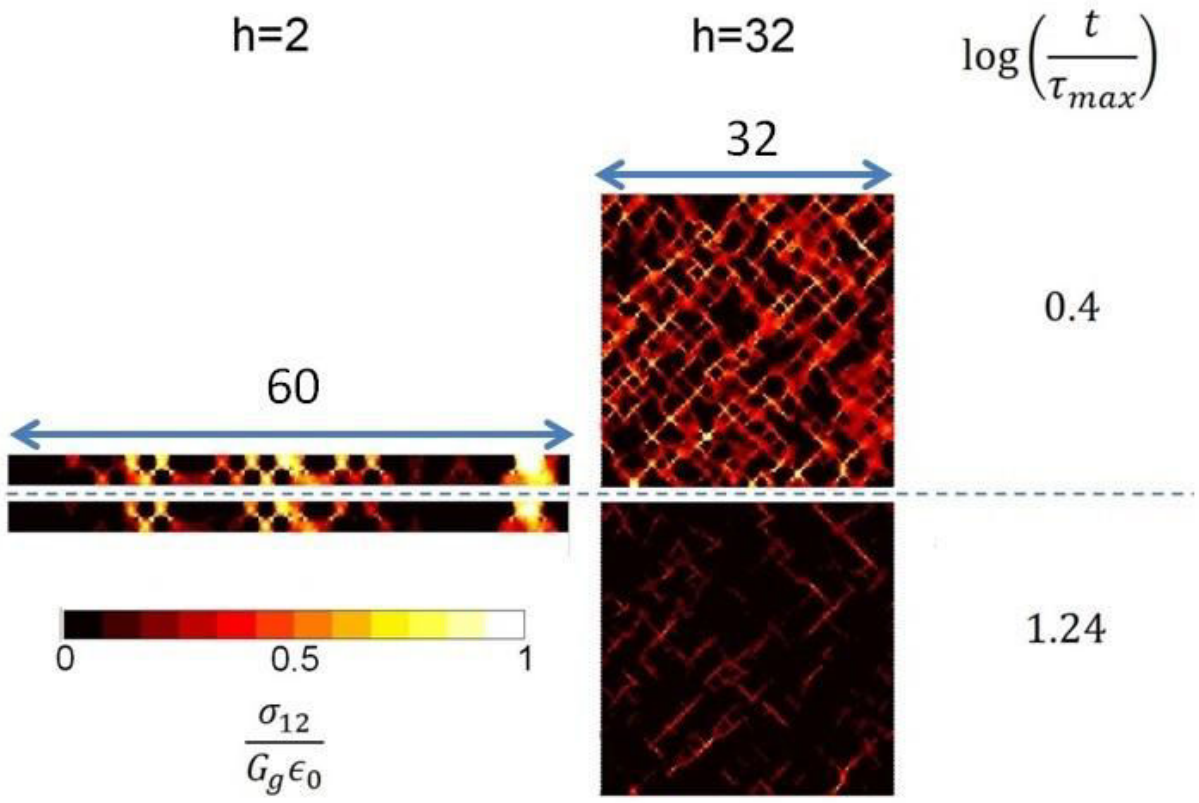


Figure 9: Maps of σ_{12}^i for h=2 and h=32 in 2D samples. Maps are plotted for $log(t) = 0.40$ and $log(t) = 1.24$. The stress for h=32 and $log(t) = 0.40$ is equal to the one for h=2 and $log(t) = 1.24$ color scale represent values of $\frac{\sigma_{12}(t)}{G_g\epsilon_0}$ between 0 (black) and 10 (white). Nevertheless, negative stresses or stresses higher than 1 exist. We only chose this color scale to improve the figure's contrast.

2. Correlation between effective time of the local stress relaxations and intrinsic time

We showed previously[16] for a bulk system that the depercolation of the high stress network results in a steep decrease of elastic modulus which is nearly Maxwellian. This Maxwellian behavior is the one of the very few faster domains - among the slow one belonging to the percolation network of glassy domains that releases their initial stress following a single time Maxwell law. For a confined system, the transition from the glassy to the rubber state appears to be broader.

As in our previous article[16], we define the effective relaxation time of a domain $\tau_{eff,i}$ as the first time when $\frac{\sigma_{12}(t)}{G_g\epsilon_0} = 0.1$. Figure 10 shows effective times against intrinsic times in a log-log scale. We observe that for h=1, $\tau_{eff\,i} = \tau_i$. Every domain relaxes at its intrinsic time τ_i and there is a very good correlation between the effective time distribution and the stress relaxation time. As a consequence the macroscopic visco-elastic spectrum has the same

broadness than the intrinsic time distribution. For h=2, the correlation between occurs only for short time at which $\tau_{eff,i} = \tau_i$. Nevertheless, for long time, we observe that, $\tau_{eff\,i}$ is nearly constant and independent of τ_i. The crossover between these two regimes appears for h=2 around $\log(\tau_{eff\,i}) = 4 - 5$. Increasing h, this cut-off finally tends toward the bulk cut-off when h increases (around $\log(\tau_{eff\,i}) = 1 - 2$). The cut-off for h=2 corresponds to the time for which slow domains, that form a connection between rigid walls, relax their stress due to the relaxation of one of the two domains.

For very large value of h, the slow domains –still belonging to stress paths – have a stress decay time corresponding to the relaxation of the fastest domains of its stress path.

This is the most important results of this work: for highly confined situation, the apparent spectrum is similar to the intrinsic time distribution. But for unconfined situation, the apparent spectrum is different from the intrinsic one. In the bulk, slow domains cannot sustain high stresses if their neighbors have relaxed their own stress. The consequence is that the τ_i distribution is truncated on its long time side.

So confinement leads to the disappearance of this effect of collective stress decay. The apparent broadening and the shift of the time relaxation of the confined system are thus simply due to the fact that confinement does not allow collective stress relaxation.

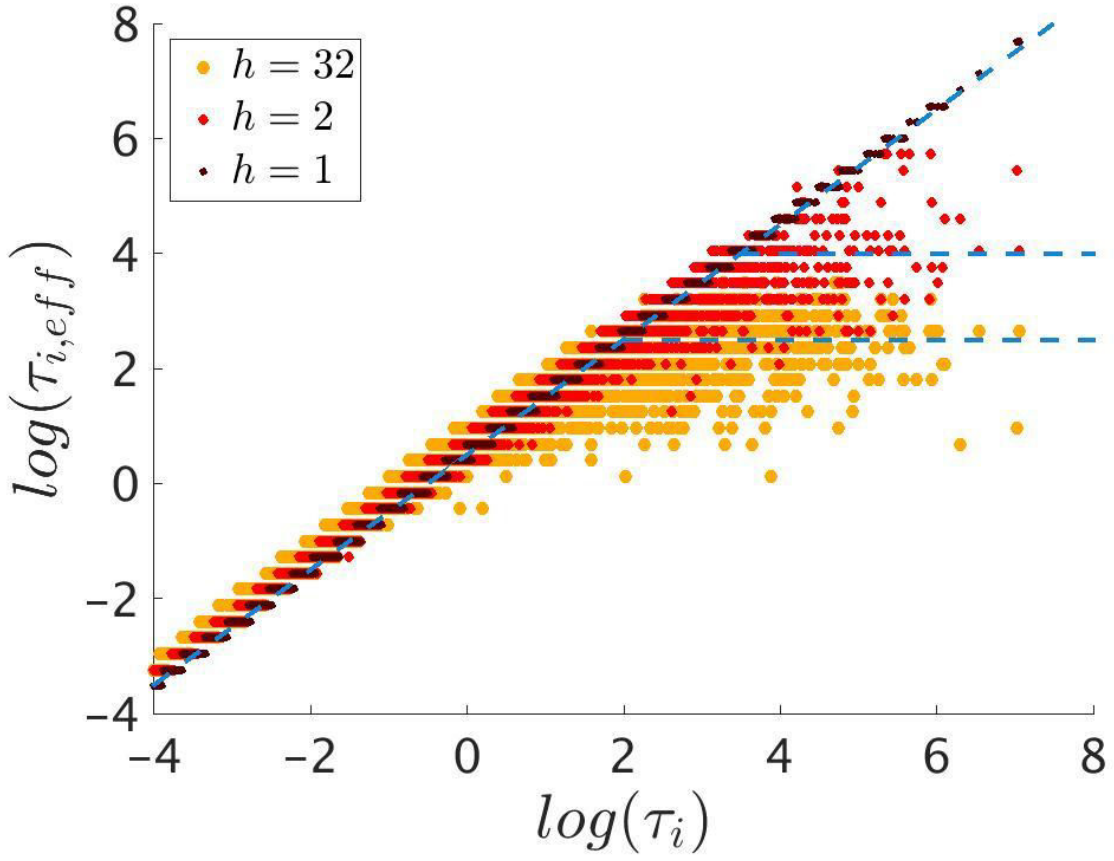


Figure 10: Effective relaxation time against intrinsic relaxation time τ_i. As in our previous article[16], we define the effective relaxation time of a domain with a local stress threshold: $\frac{\sigma_{12_i}(\tau_{eff_i})}{G_g \epsilon_0} = 0.1$. Each dot corresponds to a domain i. Simulations are performed in 3D with r=1. Brown dots correspond to h=1, orange ones to h=2 and yellow ones to h=32. h=4 points would be close to h=32 points.

IV. Comparison with experiments

1. Model parameters identification for PEA

As we have discussed before, in the bulk system, slow domains relax with their neighbors according a characteristic effective time that is thus faster of a few decades than their intrinsic relaxation time. Our model predicts that this effect does not exist in confined geometries. In order to test this idea quantitatively we will compare our prediction to experimental results deduced form NMR measurements performed on model silica filled polyethylacryalte matrices. We will first determine the intrinsic time spectrum of the bulk polyethylacrylate matrix from the experimental frequency dependence of its shear modulus. This step is however tricky as the modulus at low frequencies is not very sensitive to the intrinsic time distribution for the reason explained above. We will then predict its mechanical response in

the confined geometries studied in this work. Then we will compare the frequency shifts predicted for PEA confined systems by our FE model to the one measured by NMR spectroscopy for polymer chains confined between two nanoparticle surface.[13,14] In this aim we first evaluated the width of the intrinsic relaxation time distribution $p(\tau_i)$ associated to the modulus relaxation of the pure elastomer matrix, assuming a log normal distribution for it. We adjusted the values of the parameters G_g, G_r and σ such that the experimental modulus curves measured on a pure PEA elastomer is well predicted by our 3D bulk simulations. Our calculations are performed on (16,16,16) and r=2 systems with the finite element method presented in previously[8] where periodic limit conditions are applied.

We found $G_g = 954$ MPa and $G_r = 0.56$ MPa. σ has been varied from 1.5 to 2.8 with a 0.1 step. We observe on Figure 11 that $\sigma = 2.1$ minimize $\chi^2(\sigma)$[1] and we observe that the minimum of χ^2 is pretty flat between $\sigma = 1.9$ to 2.4. The corresponding G' and G'' curves are plotted in Figure 12. The quantitative description of G' and G'' curves with the stochastic continuum mechanics model assuming a Gaussian time distribution is pretty good. Indeed, the mean discrepancy between $\log\left(G'_{\exp}(\omega_i)\right)$ and $\log\left(G'_{\text{simu},\sigma}(\omega_i\, K)\right)$ is less than 0.05 decades. Note that the deviation of $\log\left(G''_{\text{simu},\sigma}(\omega_i\, K)\right)$ from $\log\left(G''_{exp}(\omega_i)\right)$ that is observed at high frequency is not relevant for the discussion below, for which only the mechanical response at medium and low frequencies is important. In the following, we will use these values of σ obtained from bulk experiments fits to calculate the corresponding frequency shifts of the modulus relaxation of confined PEA films. These latter will then convert into shifts of the glass transition temperature $\Delta T_{g,FE}(h) = T_{g,FE}(h) - T_{g,FE}(h \to \infty)$ according the procedure developed in the next section. The $\Delta T_{g,FE}(h)$ values will then be compared to the ones measured by NMR experiments in filled PEA elastomers.

[1] Each simulation has been shifted in frequency by a free coefficient K to obtain a minimum of $\chi^2(K,\sigma) = \frac{1}{n(K)}\sum_{i=1}^{n(K)}(\log\left(G'_{\exp}(\omega_i) - \log\left(G'_{\text{simu},\,\sigma}\,(\omega_i\, K)\right)\right))^2$ where $n(K)$ is the number of values of ω_i where $\log\left(G'_{exp}(\omega_i)\right)$ and $\log\left(G'_{\text{simu},\,\sigma}\,(\omega_i\, K)\right)$ are compared. We define $\chi^2(\sigma) = \min_K(\chi^2(\sigma,K))$. The value of K which minimize$\chi^2(\sigma,K)$ only change by 0.2 decades in the σ range described above.

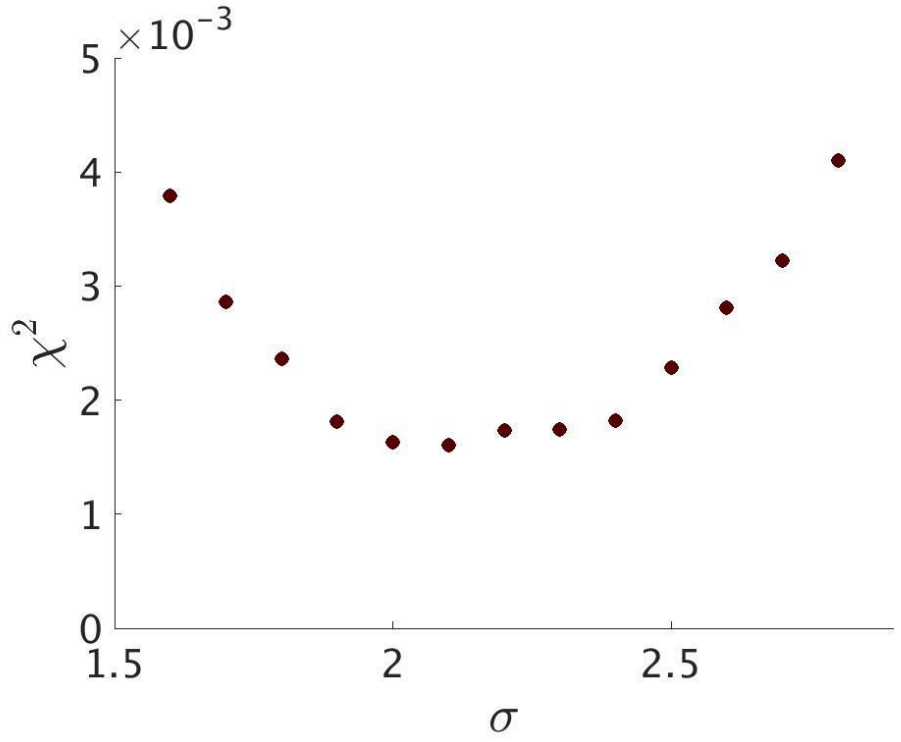
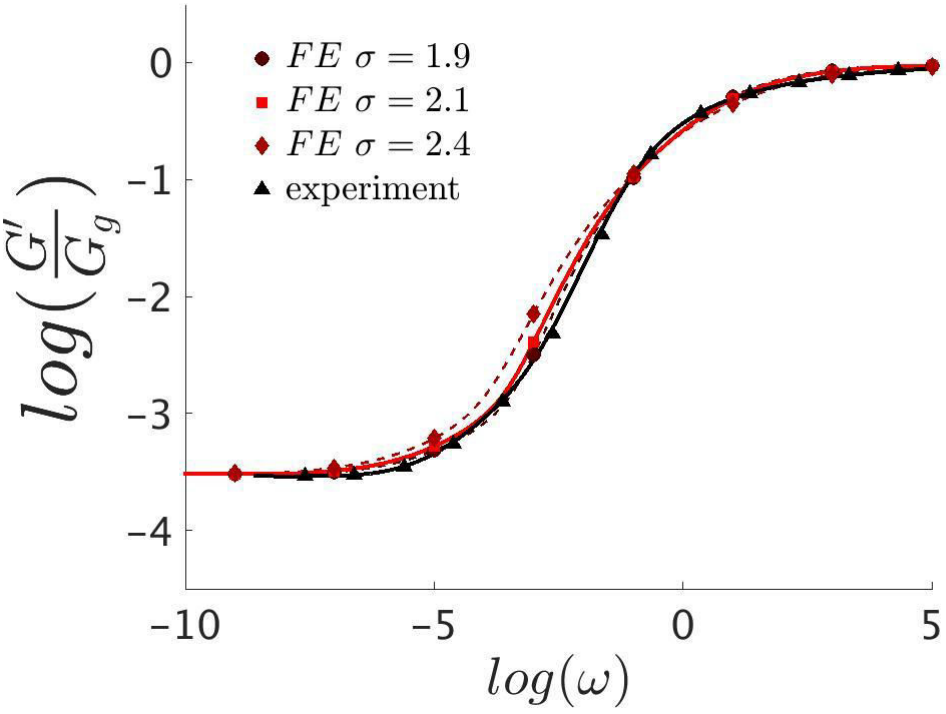


Figure 11: $\chi^2(\sigma)$ function calculated while fitting the PEA G'(ω) curve with our model assuming that the time distribution is Gaussian with a standard deviation σ.



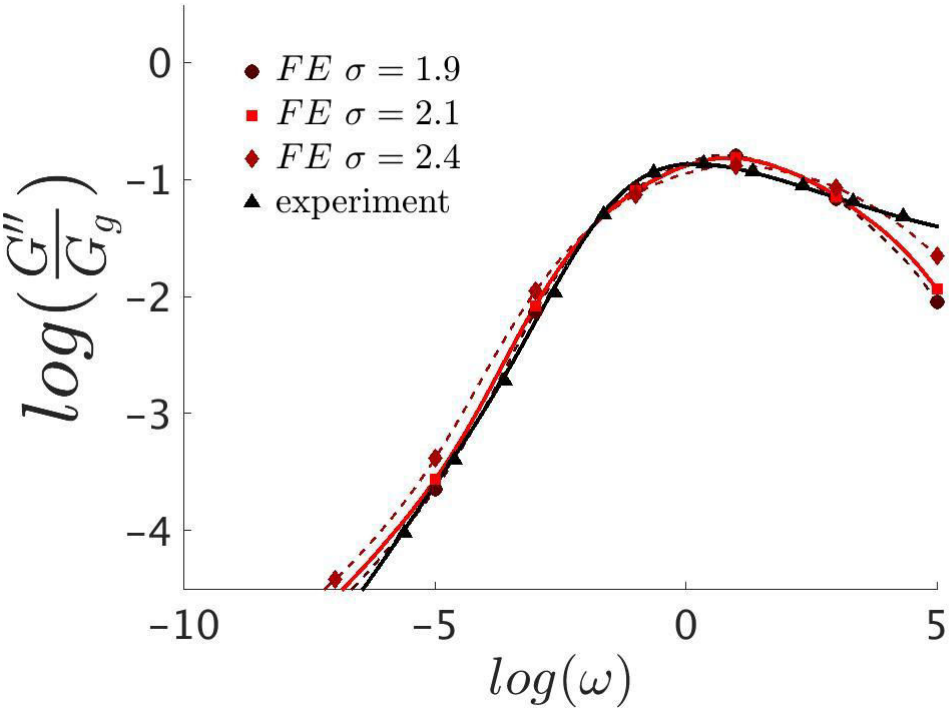


Figure 12 : Comparison between experimental $G'(\omega) and\ G''(\omega)$ (in black) and finite element simulations ones obtained with a Gaussian time distribution for $\sigma = 1.9$ (dashed), 2.1 (plain) and 2.4 (dashed). Curves for $\sigma = 2.1$ (in red) correspond to the best fit obtained.

2. From a shift of glass transition frequency to a shift of glass transition temperature

At a given temperature, we observe a frequency shift of the modulus relaxation with confinement. For a given value of h, this shift will be in a first approximation expressed as a variation of the glass transition temperature of the systems with confinement. We will apply the WLF law that gives the equivalence between frequency and temperature in the glass transition of a polymer system. The WLF law gives the frequency- temperature conditions at which a given modulus level is kept constant:

$$\log\left(\frac{\omega(Tg)}{\omega(T)}\right) = -\frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + T - T_g}$$

We already showed on Figure 4 that the frequency shift of the modulus is not homogeneous along the whole relaxation from G_g to G_r. As a consequence, WLF law is not strictly valid to superimpose the whole mechanical responses of the bulk and confined systems. However, we will apply the WLF frequency-temperature equivalence at given

modulus threshold θ in $\log(G')$ and its corresponding frequency ω_θ. We will take as reference the bulk system at its glass transition temperature $T_g(h \to \infty)$ which is also the temperature of simulations. The apparent glass transition temperature for a confined medium $T_g(h)$ associated to a modulus threshold θ can be linked to the frequencies $\omega_\theta(h)$ and $\omega_\theta(h \to \infty)$ according the WLF relation:

$$\log\left(\frac{\omega_\theta(h)}{\omega_\theta(h \to \infty)}\right) = \frac{C_1(T_g(h \to \infty) - T_g(h))}{C_2 + T_g(h \to \infty) - T_g(h)}$$

In this equation, we obviously observe that a frequency shift to low frequencies of G' corresponds to a higher glass transition temperature $T_g(h)$ (ie $\omega_\theta(h) < \omega_\theta(h \to \infty)$ and $T_g(h) > T_g(h \to \infty)$). So thanks to the WLF coefficient and the determination of sigma, we can deduce the apparent shift of glass transition in confined system.

3. Comparison to NMR measurements on PEA

NMR measurements give access to the local dynamics of polymers. Assuming that a shell of slower polymer around a filler exists, Papon et al[13,14] showed that the same local T_g dependence with the distance to a filler surface can both describe NMR and DSC measurements in the glass transition. The NMR technique that consider the only fast decay of magnetization, corresponds likely to a decay where the dipole simply loses they average orientation, as measured in a linear scale, and thus to a relaxation with the criteria $\theta = -1$. On model filled PEA elastomers, they found that the dependence of the glass transition with the distance to a filler writes $T_g(z) = T_g(z \to \infty)\left(1 + \frac{\delta}{z}\right)$ where $\delta = 0.15 \pm 0.05\, nm$ or $\delta = 0.10 \pm 0.05\, nm$ depending on the physic chemistry conditions at the interface, and z is the distance to the surface of a filler. To compare these results to the shifts of T_g predicted by our FE model, we assumed that the length of a dynamical heterogeneity is constant and equal to 3nm according direct and indirect measurements. This means that h=1 corresponds to z=3nm. For PEA elastomer matrix, we found $C_1 = 16$ and $C_2 = 57$ at $\omega = 1Hz$ and $T = T_g = 253K$. $T_g(z)$ variation deduced from our simulations and from NMR for confined PEA chains in filled elastomers are compared on Figure 13.

We see that, if the order of magnitude as well as the temperature dependence are in agreement, the results from our estimation are clearly too small. However, the results are

extremely sensitive to the size of the heterogeneities. Taking for instance $z = 5nm$ and $\delta = 0.1\,nm$, the agreement between our derivation and NMR measurements is indeed quantitatively correct. The most difficult parameter to estimate correctly is the size of the heterogeneities. In most of molecular systems it varies between 2 and 5 nm, and decreases slowly with temperature. The knowledge of the length scale is thus the missing point of a more precise comparison. It should be also interesting to estimate the length scale over which the structural changes due to interfacial interactions exist and their effects on the intrinsic dynamical heterogeneities of the bulk PEA matrix.

However, despite this difficulty, we show here that the effect of heterogeneities is in a quantitatively agreement with the theoretical power law predicted for the long range variation of the glass transition with the distance to the substrate surface. This does not discard effects of dynamic slowing down very near the surface – at a distance smaller than the size of the domains – that has been discussed recently by T. Salez, or for density effect and other specific surface effect. What is clear here, is that we have a long range effect that originates in the difference of the stress propagation between confined and unconfined geometry, and that is quantitatively of importance in the dynamics of confined polymers and thus cannot be neglected in the studies of dynamics of confined systems

As explained before, at equilibrium, we can reasonably think that the distribution of relaxation times is lognormal for a polymer bulk. The glass transition in confined polymers appears when only a few slow domains connect the two rigid walls in our simulations. This means that the long time part of the time distribution is the only one responsible of the T_g shifts. If this queue of distribution is not log-normal, the T_g shift value can be highly changed. Moreover, at very low frequency, near the confined glass transition, only a few domains remain glassy. Segments can thus diffuse after a certain time from a slow heterogeneity to a fast one and then speed up the slow neighboring dynamical heterogeneity. This coupling between relaxation times is not implemented in this model. If it were, it could increase the long time part of the time distribution deduced from bulk experiments.

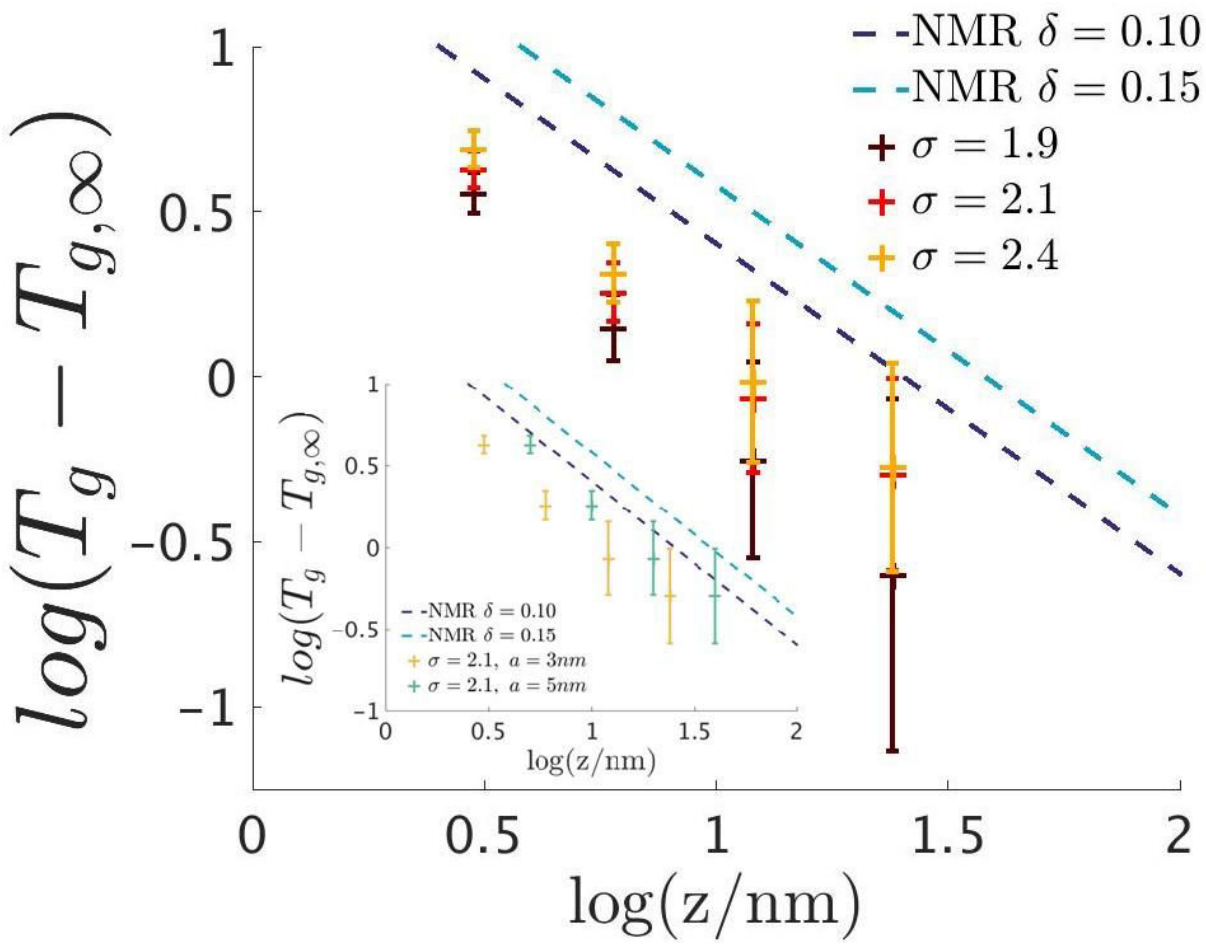


Figure 13: Comparison between NMR experiments and finite element simulations for $\theta = -1$. In dark blue, the NMR fit with $\delta = 0.10nm$ and in light blue, $\delta = 0.15nm$. Simulations results for $\sigma = 1.9$(brown), $\sigma = 2.1$ (red) and $\sigma = 2.4$(yellow) are also plotted. In inset: effect of the heterogeneity size on the predictions given by our simulation for $\theta = -1$. Simulations results for $\sigma = 2.1$ with $a = 3nm$ (yellow) and $a = 5nm$ (green).

Conclusion

In this article, we studied the effect of dynamical heterogeneities on the glass transition shifts in confined thin films. As predicted by Long et al, we showed that the glass transition shifts could be only explained by the fact that a low density of slow domains – as compared to the bulk one - is necessary to statistically connect the two confining walls.

Indeed, the bulk viscoelastic properties are controlled by the elastic coupling between domains. More precisely slow domains, thus carrying a high stress are screened by faster domains in bulk. As a result, the time distribution in bulk is not the time distribution of the domains. This is not at all the case for confined systems. Confinement indeed cancels the elastic coupling effect. As a result the time relaxation distribution in highly confined geometry is exactly the time distribution of the domains.

Indeed, we show that stress propagation in a dynamically heterogeneous system captures the experimental long range power law dependence of the glass transition shift with the confinement length. The intrinsic time spectrum can be deduced from the bulk viscoelastic modulus, and allows – if the length scale of the heterogeneities is known – to estimate quantitatively the dynamics shift due to confinement.

Bibliography

(1) Ediger, M. D. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2000**, *51*, 99–128.
(2) Mischler, C.; Baschnagel, J.; Dasgupta, S.; Binder, K. *Polymer* **2002**, *43* (2), 467–476.
(3) Varnik, F.; Baschnagel, J.; Binder, K. *Eur. Phys. J. E* **2002**, *8* (2), 175–192.
(4) Scheidler, P.; Kob, W.; Binder, K. *Europhys. Lett. EPL* **2002**, *59* (5), 701–707.
(5) Scheidler, P.; Kob, W.; Binder, K. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (21), 6673–6686.
(6) Peter, S.; Meyer, H.; Baschnagel, J. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2006**, *44* (20), 2951–2967.
(7) Dequidt, A.; Long, D. R.; Sotta, P.; Sanseau, O. *Eur. Phys. J. E* **2012**, *35* (7), 61.
(8) Masurel, R. J.; Cantournet, S.; Dequidt, A.; Long, D. R.; Montes, H.; Lequeux, F. *Macromolecules* **2015**, *48* (18), 6690–6702.
(9) Long, D.; Lequeux, F. *Eur. Phys. J. E* **2001**, *4* (3), 371–387.
(10) Tracht, U.; Wilhelm, M.; Heuer, A.; Feng, H.; Schmidt-Rohr, K.; Spiess, H. W. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81* (13), 2727–2730.
(11) Berthier, L.; Biroli, G. *Rev. Mod. Phys.* **2011**, *83* (2), 587–645.
(12) Kob, W.; Roldán-Vargas, S.; Berthier, L. *Nat. Phys.* **2012**, *8* (2), 164–167.
(13) Papon, A.; Montes, H.; Hanafi, M.; Lequeux, F.; Guy, L.; Saalwächter, K. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108* (6), 065702.
(14) Papon, A.; Montes, H.; Lequeux, F.; Oberdisse, J.; Saalwächter, K.; Guy, L. *Soft Matter* **2012**, *8* (15), 4090.
(15) Merabia, S.; Sotta, P.; Long, D. R. *Macromolecules* **2008**, *41* (21), 8252–8266.
(16) Masurel, R. J.; Cantournet, S.; Dequidt, A.; Long, D. R.; Montes, H.; Lequeux, F. *Macromolecules* **2015**, *48* (18), 6690–6702.

Chapitre 4

Rôle des hétérogénéités dynamiques dans mécanique non linéaire des polymères amorphes

« Monsieur McGuire : Je n'ai qu'un seul mot à vous dire. Juste un mot.

Benjamin : Oui, monsieur.

Monsieur McGuire : Vous écoutez ?

Benjamin : Oui, oui, j'écoute.

Monsieur McGuire : Plastique. »

Le Lauréat

Table des matières

I. Présentation du modèle 85
1. Présentation générale 85
2. Résultats du modèle pour un système homogène à une dimension 89
II. Méthode de simulation par éléments finis 90
1. Mise en œuvre 90
2. Test mécanique 91
3. Effet du nombre de domaines 92
4. Effet de r 93
III. Résultats macroscopiques 94
1. Courbes contrainte déformation 94
2. Etude énergétique 97
IV. Discussion 100
1. Etude de la charge 101
a) Retour sur la loi linéaire pour une rampe de déformation. 101

b) Hétérogénéité de la déformation et réseau de contrainte 105
c) Etude de la distribution des temps de relaxation $\boldsymbol{\tau_{sh}}$ 111
d) Conséquences sur les distributions de $\boldsymbol{f(\sigma)}$ et $\boldsymbol{\sigma_{22} - \sigma_{11}}$ 113
2. Etude de la contrainte interne après décharge et de son origine 121
a) Origine de l'énergie élastique non récupérable 122
b) Estimation du ratio R 128
c) Comparaison numérique 130
d) Discussion sur la signification physique de R 131

Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'étendre l'étude effectuée au chapitre deux au régime non linéaire. On cherchera donc à décrire le rôle des hétérogénéités dynamiques dans la transition entre le régime linéaire et le régime de déformation plastique. Les problèmes posés par les déformations plastiques sont nombreux et datent des années 1980. Nous ne nous intéresserons pas aux phénomènes de vieillissement[1,2], mais nous chercherons en particulier à modéliser l'origine des phénomènes d'énergie mécanique non récupérable après une décharge[3–5]. En effet cette énergie non-récupérable mécaniquement est stockée dans le système et pourrait résulter d'un champ de contrainte complexe dont l'existence probable serait intimement reliée au désordre dynamique dans le verre.

Pour ce faire, notre modèle sera légèrement modifié afin de prendre en compte l'accélération de la dynamique locale des hétérogénéités dynamiques par l'application d'une contrainte. Cette accélération existe sous l'effet d'une décroissance de la pression[6] et est reliée depuis de nombreuses années à un décalage de la température de transition vitreuse avec la pression. Si cette accélération de la dynamique locale par une contrainte anisotrope est à la base de nombreux modèles comme le modèle d'Eyring[7], l'existence de cette accélération n'a été démontré expérimentalement qu'assez récemment par RMN[8], relaxation diélectrique[9], par diffusion de petites sondes[9–11], par photo-blanchiment[12] aussi bien que par des simulations par dynamique moléculaire[13]. Il a aussi été montré par photo-blanchiment que la distribution de temps de relaxation devient plus étroite quand une contrainte est appliquée au système[12]. Un système sous contrainte présente donc des temps de relaxation plus courts et plus homogènes.

Le modèle le plus ancien décrivant une accélération de la dynamique locale due à la contrainte est le modèle d'Eyring[7]. Dans ce modèle décrit en annexe du chapitre 1, les configurations locales sont piégées par les molécules voisines (cage d'Eyring) et le passage entre deux configurations nécessite le franchissement d'une barrière d'énergie. Dans ce modèle, les probabilités de saut de cage sont supposées Arrhéniennes. Le temps de vie d'une configuration est donc également Arrhénien. Les barrières énergétiques entre domaines sont abaissées linéairement par rapport à la contrainte (ce qui correspond à une approximation au premier ordre) de sorte que les temps de vie des cages d'Eyring soient raccourcis si une contrainte leur est appliquée. Ce modèle a rencontré un vif succès car il présente une vision unifiée entre visco-élasticité linéaire et plasticité[1]. Nous allons nous en inspirer en considérant qu'une cage d'Eyring représente une hétérogénéité dynamique ayant des temps de relaxation distribués aléatoirement comme dans les chapitres précédents. Un des objectifs de ce chapitre est d'établir si un modèle aussi simple permet de décrire la mécanique non linéaire des polymères amorphes. Nous chercherons également à établir les mécanismes d'interaction entre hétérogénéités dynamiques afin de mieux comprendre leurs implications à l'échelle macroscopique.

Dans une première partie, nous présenterons en détails notre modèle et détaillerons son implémentation dans un code d'éléments finis. Nous déterminerons également les paramètres de simulation optimaux afin de représenter au mieux un polymère réel. Nous étudierons dans une deuxième partie comment se manifeste l'accélération de la dynamique des hétérogénéités dynamiques par la contrainte locale et ses conséquences sur la réponse macroscopique. Enfin nous étudierons le lien entre l'échelle de l'hétérogénéité dynamique et l'échelle macroscopique : En quoi les couplages mécaniques entre hétérogénéité mécaniques interviennent dans la réponse mécanique macroscopique du matériau ?

[1] La plasticité dans les polymères est une déformation réversible après un temps très long. Ainsi, une déformation plastique dépendra du temps. Le terme de plasticité ne donc pas être pris ici au sens strict défini en mécanique.

I. Présentation du modèle

1. Présentation générale

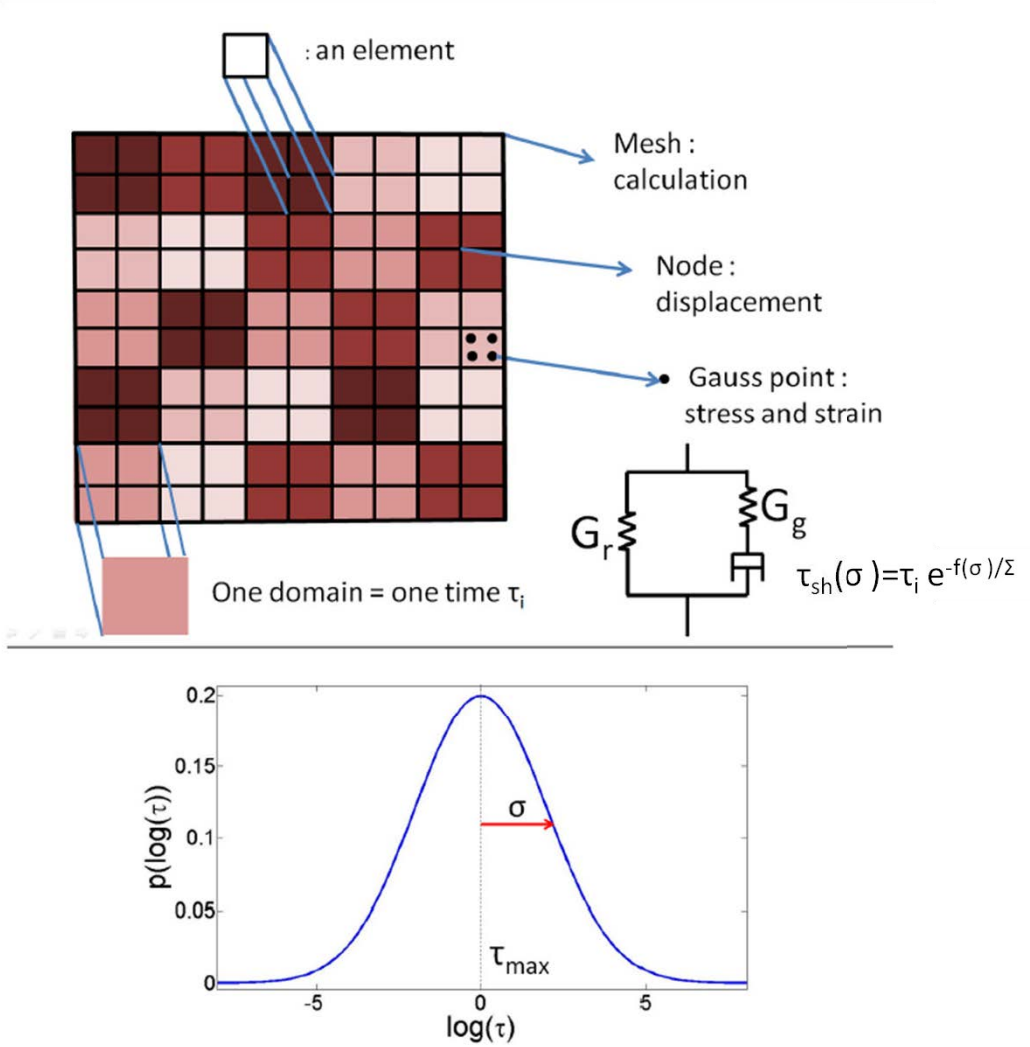


Figure 1 : Présentation du modèle. Le modèle utilisé dans ce chapitre est le même qu'au chapitre 2 mis à part que le temps de relaxation τ_{sh} de l'élément de Maxwell est modifié par la contrainte locale. τ_i est distribué aléatoirement sur les domaines selon une distribution log-normale d'écart-type σ.

Nous allons étendre le modèle présenté au chapitre 1 (cf. Figure 1) afin de le rendre opérant pour décrire la mécanique non linéaire d'un polymère. En mécanique, il est bien connu expérimentalement que pour exprimer un seuil de plasticité, il faut découpler l'effet de la partie déviatorique et de la partie volumique du tenseur de contrainte. Le critère de Von Mises par exemple prend en compte la partie déviatorique du tenseur de contrainte via la contrainte de Von Mises :

$J_2 = \sqrt{\frac{(\sigma_I - \sigma_J)^2}{2}}$ Où σ_I et σ_J représentent les contraintes principales du tenseur de contrainte.[2]

Il est également bien connu que la pression (ou ici premier invariant du tenseur de contrainte I_1) joue un rôle non négligeable sur le critère de plasticité des polymères amorphes[6].

Un critère phénoménologique de plasticité pour les polymères vitreux, confirmé par les simulations de Rottler et Robbins[14] s'écrit :

$$J_2 - \alpha I_1 = \Sigma$$

Où Σ représente le seuil de plasticité et est en général de l'ordre de la dizaine de MPa et α est une constante souvent proche de 0.3 sur une grande gamme de polymères[14].

Par ailleurs il est bien connu que la température de transition vitreuse dépend de la pression (c'est-à-dire de I_1). En étendant cette dépendance de l'échelle macroscopique à l'échelle de l'hétérogénéité dynamique, on peut écrire de façon plus générale que la température de transition vitreuse d'un polymère vitreux est une fonction de $J_2 - \alpha I_1$. Ce décalage apparait, via la loi WLF dans l'exponentielle du temps de relaxation.

Nous allons considérer donc que ce critère de plasticité peut être appliqué à l'échelle d'une seule hétérogénéité dynamique en exprimant simplement la modification du temps de relaxation local τ_{sh} (l'indice « sh » signifie « shift » pour faire référence au décalage de ce temps par la contrainte) et qui s'écrit comme suit :

$$\tau_{sh}(\sigma) = \tau_i e^{-\frac{J_2 - \alpha I_1}{\Sigma}} = \tau_i e^{-\frac{f(\sigma)}{\Sigma}}$$

Où τ_i est le temps de relaxation intrinsèque d'une hétérogénéité dynamique. Ce choix permet de retrouver la mécanique linéaire pour de faibles niveaux de contrainte – c'est-à-dire le modèle d'Eyring - et établit une dépendance non linéaire des temps de relaxation pour des niveaux de contrainte de l'ordre de Σ. Notons que cette approche – où l'on écrit que la cinétique dépend de la contrainte via un décalage de la température de transition vitreuse, et donc d'un temps a déjà été utilisé par ailleurs[15]. De plus cette écriture rend compte du décalage de la température de transition vitreuse avec la pression dans un même formalisme.

[2] Une sommation d'Einstein est utilisée ici sur I et J

Comme dans les chapitres précédents, nous allons considérer que chaque hétérogénéité dynamique peut être représentée par un domaine de Maxwell avec un unique temps caractéristique qui sera cette fois $\tau_{sh}(\sigma)$ et non τ_i (cf. Figure 1). Nous nous plaçons donc dans le formalisme des petites déformations. Comme précédemment, chaque τ_i est tiré aléatoirement dans une distribution log-normale d'écart-type σ. Les τ_i de deux domaines adjacents sont donc décorrélés. Nous avons vu précédemment que la mécanique linéaire des polymères purs est bien décrite par notre modèle pour des distributions log-normale de temps d'écart-type proche de 2. Nous choisirons donc $\sigma = 2$ dans l'ensemble des simulations de ce chapitre. Nous ne considérerons que des systèmes à deux dimensions et nous choisissons de nous placer dans des conditions de déformation plane. Le système étudié est donc un damier de domaines de Maxwell carrés. Les modules caoutchoutiques G_r et vitreux G_g ainsi que la valeur du seuil Σ et la constante α sont considérés uniformes sur le système. Nous utiliserons des valeurs typiques de module caoutchoutique et vitreux dans cet article : $G_g = 1GPa$ et $G_r = 1MPa$. De plus, nous considérons des systèmes incompressibles. Nous considérerons que $\Sigma = 10MPa$ dans l'ensemble de ce chapitre. Ce choix est motivé par l'expérience. En effet, dans notre modèle, nous allons voir que la contrainte au plateau σ_y croit quasi-linéairement avec $\log(\dot{\varepsilon})$ avec une pente de l'ordre de Σ pour un système homogène unidimensionnel. Sur la Figure 2 , la contrainte au plateau est tracée en fonction de la vitesse de déformation pour du PMMA en compression uniaxiale déformé à 50°C et dont la température de transition vitreuse T_g est égale à 388K[16]. σ_y croit également linéairement avec $\log(\dot{\varepsilon})$ avec une pente estimée par ajustement à 16MPa. Σ est donc bien de l'ordre de 10MPa.

Précisons que dans l'ensemble de cet article, nous noterons ε_{el} la déformation dans le ressort de tenseur de rigidité G_g. Nous noterons également ε_{vp} (pour « visco-plastique »), la déformation dans le piston en série avec ce dernier ressort de sorte que :

$$\varepsilon = \varepsilon_{el} + \varepsilon_{vp}$$

De plus, le terme « d'énergie élastique » désignera au cours de ce chapitre la somme de l'énergie stockée dans les ressort de module G_g et G_r. Celle-ci diffère donc de la définition standard utilisée en mécanique où ce terme désigne la part de l'énergie évoluant instantanément instantanément lors d'une variation de la contrainte.

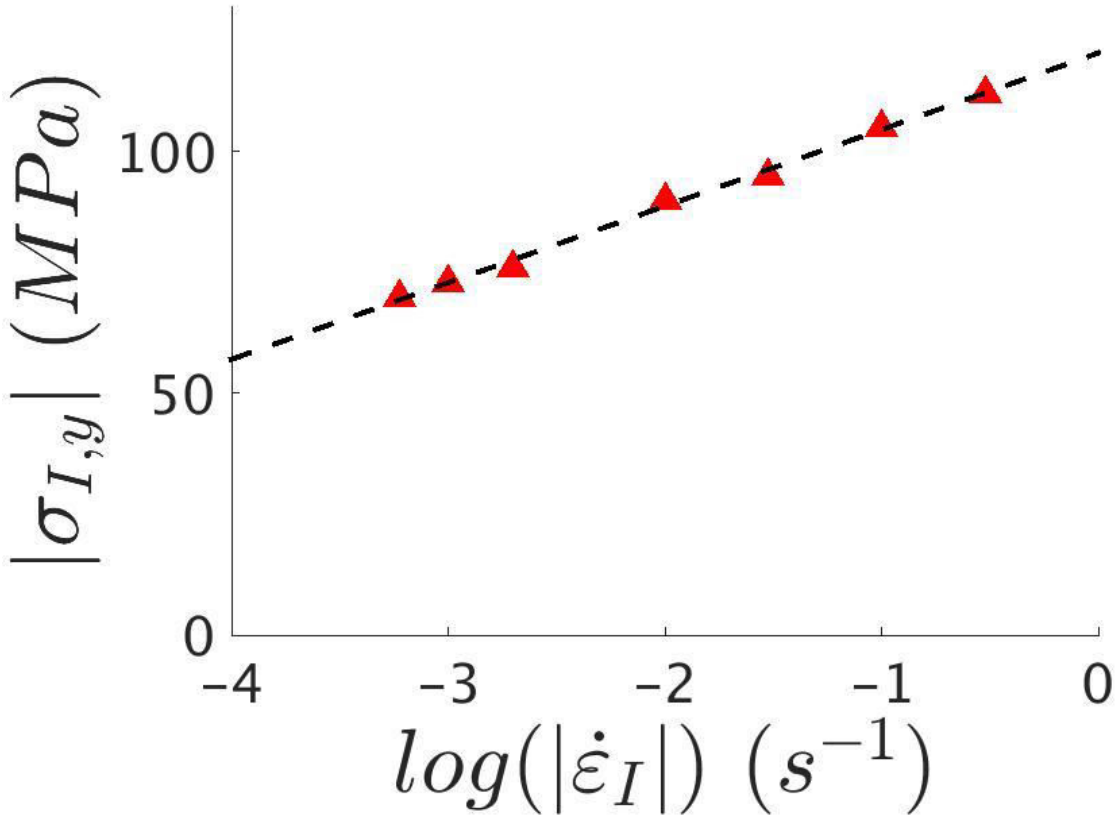


Figure 2 : Evolution de la valeur absolue de la première contrainte principale $\sigma_{I,y}$ en fonction de $log(|\dot{\varepsilon_I}|)$, le logarithme de la valeur absolue du taux de déformation. Ce graphe est tracé pour des essais de compression uniaxiales à 50 °C sur de PMMA ayant une température de transition vitreuse égale à 115°C. ($T_g = 388K$)

Nous allons au cours de ce chapitre considérer des variables adimensionnées. Les contraintes et les modules seront adimensionnés par G_g ($G_g = 1$). Comme dans les chapitres précédents, les échelles de temps sont exprimées en fonction de τ_{max} tel que $\log(\tau_{max})$ représente le centre de la distribution log-normale de temps de relaxation. Les valeurs des paramètres adimensionnés utilisés dans ce chapitre sont donc : $G_g = 1$, $G_r = 10^{-3}$, $\Sigma = 10^{-2}$. Les énergies volumiques calculées dans ce chapitre seront également exprimées en unités de G_g.

2. Résultats du modèle pour un système homogène à une dimension

Afin de mieux comprendre les implications du modèle présenté précédemment, calculons la contrainte au plateau pour un système unidimensionnel uniforme pour un élément de Maxwell simple sans élasticité caoutchoutique. La loi donnant la contrainte au plateau – en régime stationnaire - est :

$$\sigma = G_g \tau_{sh} \dot{\varepsilon} = G_g \dot{\varepsilon} \tau_i e^{-\frac{\sigma}{\Sigma}}$$

Qui se réécrit :

$$\frac{\sigma}{\Sigma} e^{\frac{\sigma}{\Sigma}} = \frac{G_g \tau_i \dot{\varepsilon}}{\Sigma}$$

Et dont la solution s'écrit en fonction de la fonction W de Lambert :

$$\frac{\sigma}{\Sigma} = W\left(\frac{G_g \tau_i \dot{\varepsilon}}{\Sigma}\right)$$

Dans l'approximation de faible contrainte devant Σ on a $\sigma = G_g \tau_i \dot{\varepsilon}$ ce qui n'est autre que la loi linéaire de viscosité.

Dans le régime non-linéaire, la variation de l'exponentielle de la contrainte domine sur la variation de la contrainte. On voit sur la Figure 3 que $W(x)$ peut être écrite comme $W(x) = k(x)\log(x)$ avec k(x) une fonction variant peu entre x=2 et 9 (k(x) est compris entre 1.68 et 1.9 et est une fonction croissante de x).

Pour $x > 2$, on peut donc écrire $\sigma_y = \Sigma k(x)\log(x)$ avec k(x) de l'ordre de 1.8. D'autre part, on peut exprimer τ_{sh} dans ce régime :

$$\log(\tau_{sh}) = \log(\tau_i)\left(1 - \frac{k(x)}{\ln(10)}\right) - \frac{k(x)}{\ln(10)}\left(\log\left(\frac{G_g}{\Sigma}\right) + \log(\dot{\varepsilon})\right)$$

Tout d'abord, on observe que $\log(\tau_{sh})$ est abaissé d'un facteur $\frac{k(x)}{\ln(10)}\log\left(\frac{G_g}{\Sigma}\right)$ dans le régime non linéaire (x>1). Puisque $\log\left(\frac{G_g}{\Sigma}\right) = 2$ dans nos simulations, cet abaissement de $\log(\tau_{sh})$ est compris entre -1.46 pour $\log(\dot{\varepsilon}) = 0$ (correspond à $\log(x = 2)$) et -1.73 pour $\log(\dot{\varepsilon}) = 7$ ((correspond à $\log(x) = 9$)). $\log(\tau_{sh})$ présente une très faible dépendance linéaire à $\log(\tau_i)$ de pente 0.27 pour $\log(\dot{\varepsilon}) = 0$ (x=2) et 0.13 pour $\log(\dot{\varepsilon}) = 7$ (x=9). Cette faible

dépendance signifie que quelque soit τ_i les τ_{sh} seront du même ordre de grandeur pour un même taux de déformation local. Considérons maintenant la dépendance de $\log(\tau_{sh})$ avec le taux de déformation. Celui-ci est abaissé linéairement par rapport à $\log(\dot{\varepsilon})$ avec une pente de $-\frac{k(x)}{\ln(10)}$. Finalement, au premier ordre, on peut approximer l'expression de $\log(\tau_{sh})$ en :

$$\log(\tau_{sh}) \cong -0.8(2 - \log(\dot{\varepsilon}))$$

Pour des taux de déformation $\log(\dot{\varepsilon})$ compris entre 0 et 7.

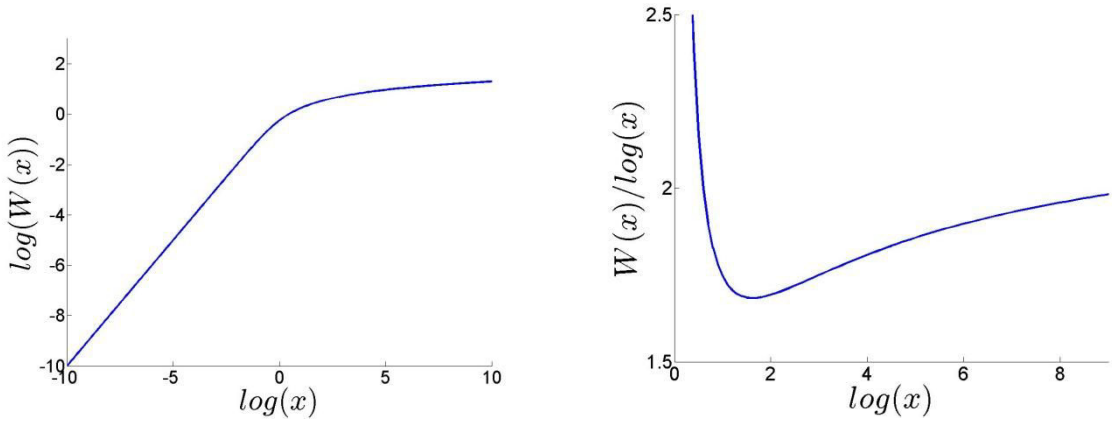


Figure 3 : (a) Evolution de $\boldsymbol{log(W(x))}$ en fonction de $\boldsymbol{log(x)}$ où $\boldsymbol{x}$ représente ici $\frac{G_g \tau_i \dot{\varepsilon}}{\Sigma}$. Si $\boldsymbol{x < -1}$, on retrouve donc le linéarité de $\boldsymbol{\sigma}$ avec $\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}$. A plus haute valeur de x, l'évolution de $\boldsymbol{log(W(x))}$ est moins rapide. (b) On observe que le ratio $\frac{W(x)}{log(x)}$ très stable entre log(x)=1 et log(x)=9 (celui-ci évolue entre 1.68 et 1.98) indiquant une dépendance quasi logarithmique de W(x) avec x. On pourra donc écrire dans ce régime que $\boldsymbol{W(x) = k(x)\log(x)}$ où k(x) est quasiment constant.

Cet argument s'applique également dans notre cas où G_r est non nul tant que $G_r \ll \Sigma$ comme dans le cas que nous allons considérer. On remarque que ce modèle correspond approximativement au modèle d'Eyring dans le cas où $\Sigma = G_g = \frac{kT}{v}$ où v est le volume d'activation.

II. Méthode de simulation par éléments finis

1. Mise en œuvre

Tout comme dans les chapitres précédents, commençons par décrire notre méthode de simulation par éléments finis. Celle-ci est la même que dans le chapitre 2 mis à part la loi

matériau : Le temps de relaxation $\tau_{sh}(\sigma)$ au temps de calcul numéro *n* est calculé en utilisant la moyenne du tenseur de contrainte sur le domaine considéré au temps *n-1*. L'algorithme utilisé est donc dit « non-local » car la loi matériau utilisée ne dépend pas de la contrainte au point d'intégration considéré mais de la contrainte moyenne sur un domaine. Cet algorithme est également dit « explicite » car il utilise la valeur de contrainte au temps *n-1* pour calculer τ_{sh}et non *n* comme c'est le cas dans les algorithmes implicites. Nous avons fait ce choix pour des raisons de simplicité et nous avons vérifié qu'en augmentant le nombre de pas de calcul, nous retrouvions les mêmes résultats pour chacun des calculs présentés. Mis à part cela, la viscosité est traitée de manière classique.[17]

Au cours de ce chapitre, nous allons étudier la réponse du système à un taux de déformation constant $< \dot{\varepsilon}_{22} >= -< \dot{\varepsilon}_{11} >$ imposé à l'échelle macroscopique. Deux nombres adimensionnés permettent de savoir si le nombre de pas de temps est suffisant pour une simulation:

- $\Pi_1 = \frac{G_g \Delta\varepsilon}{\Sigma} = \frac{G_g \dot{\varepsilon} \Delta t}{\Sigma}$

doit être suffisamment petit devant 1 pour que la variation de τ_{sh} entre deux incréments de temps soit petite. Dans le cas d'un algorithme implicite cette condition serait bien moins sévère.

- $\Pi_2 = \frac{\Delta t}{\tau_{sh}}$

doit également être petit devant 1 afin que la contrainte locale ne relaxe pas en un seul pas de temps.

2. Test mécanique

Le test mécanique effectué sur le système bidimensionnel présenté au paragraphe précédent est une traction selon l'axe 2 (verticale) et une compression selon l'axe 1 (horizontale). On impose donc $\dot{\varepsilon}_{22} = -\dot{\varepsilon}_{11}$ sur les conditions limites périodiques et on impose l'ensemble des autres composantes du tenseur de déformation nulles. Il s'agit donc de cisaillement pur. Par rapport au premier chapitre, cela revient à effectuer une rampe en cisaillement simple mais orienté à 45° dans le repère de ce chapitre. On pourra donc faire le

lien avec les résultats du chapitre 2 en effectuant cette rotation de 45° et en comparant $\frac{\varepsilon_{22}-\varepsilon_{11}}{2}$ et $\frac{\sigma_{22}-\sigma_{11}}{2}$ dans les tests de ce chapître à ε_{12} et σ_{12} dans le chapitre 2.

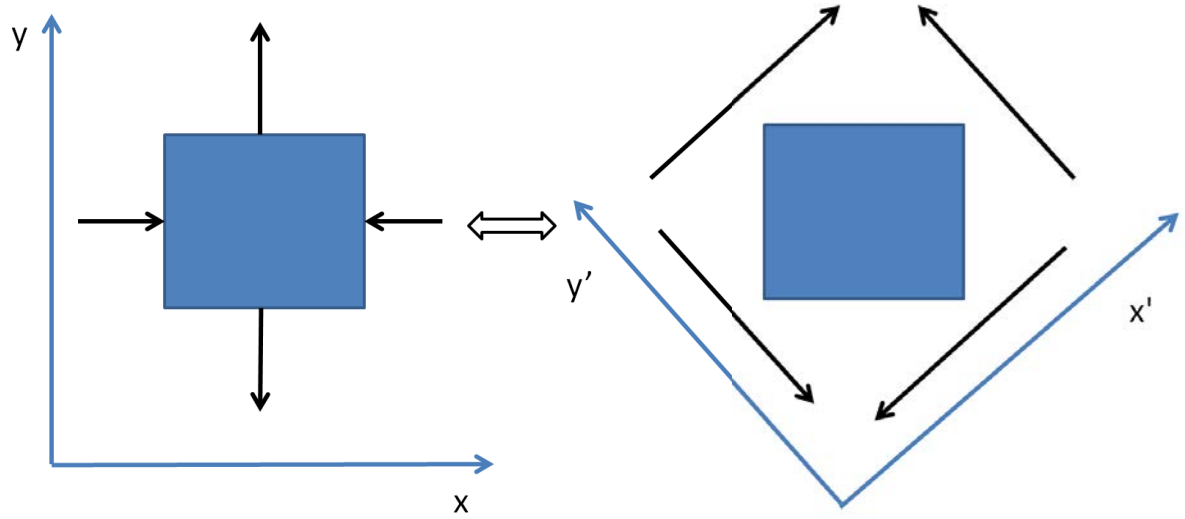


Figure 4 : Equivalence entre une traction/compression et un cisaillement pur dans le repère orienté à 45° du premier.

3. Effet du nombre de domaines

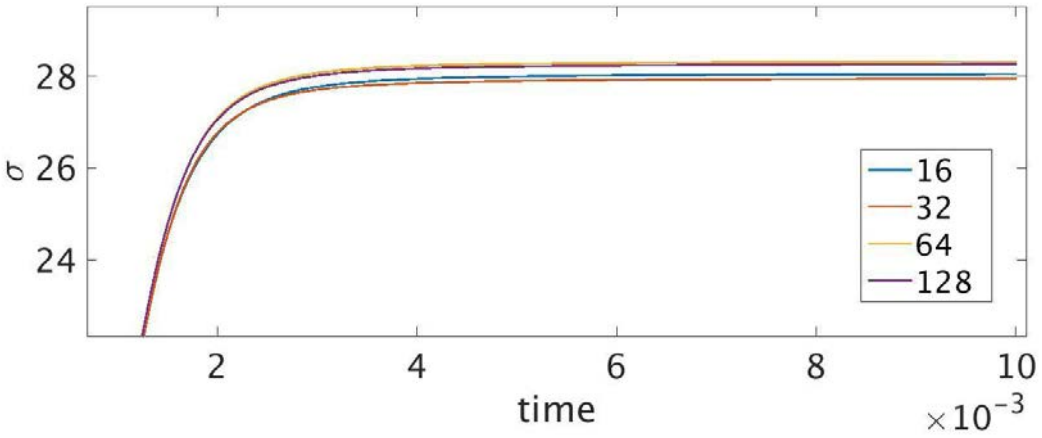


Figure 5 : Contrainte σ_{22} en fonction du temps pour des systèmes de taille 16*16, 32*32, 64*64 et 128*128 domaines pour $r = 1$ et $log(\dot{\varepsilon}) = 3$. L'effet du nombre de domaine sur la courbe de charge est peu perceptible dès $16 * 16$ domaines.

En augmentant le nombre de domaines, nous observons une faible variation de la courbe contrainte-déformation à partir d'un système de taille $32 * 32$ domaines. (cf. Figure 5) Ces calculs de vérifications ont été effectués pour $r = \sqrt{\left(\frac{N_{elements}}{N_{domaines}}\right)} = 1$ ce qui correspond à un élément par domaine. Nous choisissons d'effectuer nos calculs pour des systèmes de

$64 * 64$ domaines afin d'obtenir une meilleur statistique sur nos études ultérieures. (cf partie IV)

4. Effet de r

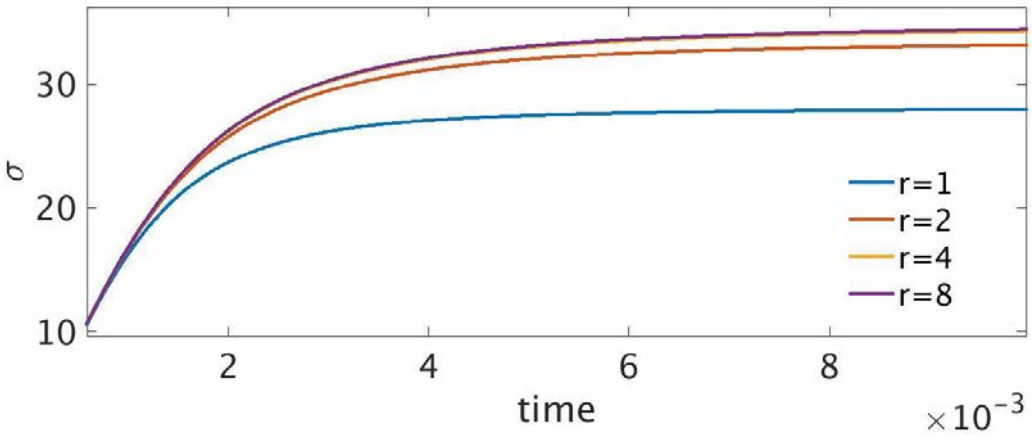


Figure 6 : Contrainte σ_{22} en fonction du temps pour des systèmes de taille 32*32 pour r=1, 2, 4 et 8 et déformés à une vitesse de $log(\dot{\varepsilon}) = 3$. Pour $r = 2$, on converge déjà avec moins de 3% d'erreur vers la limite pour $r \to \infty$.

Dans le paragraphe précédent, nous avons défini r de façon à ce que r^2 soit le nombre d'éléments utilisés pour décrire un domaine. r décrit donc le nombre de degrés de liberté en déformation accessible à un domaine. Nous utilisons dans cette étude des éléments quadratiques de sorte que chaque élément apporte quatre nœuds supplémentaires où un domaine. Sur la Figure 6, nous observons que l'effet de r devient faible à partir de $r = 2$ Afin d'optimiser le temps de calcul sans perdre pour autant plus de 3% de précision sur la contrainte au maximum, nous devrions choisir donc de travailler avec $r = 2$ ce qui correspondent à 4 éléments quadratiques par domaines. Cependant, pour des raisons de temps, l'ensemble du travail présenté dans ce chapitre de thèse provient de simulations effectuées pour $r = 1$. Les résultats obtenus pour r=2 seront très prochainement disponibles et seront ceux qui seront par la suite publiés.

III. Résultats macroscopiques

1. Courbes contrainte déformation

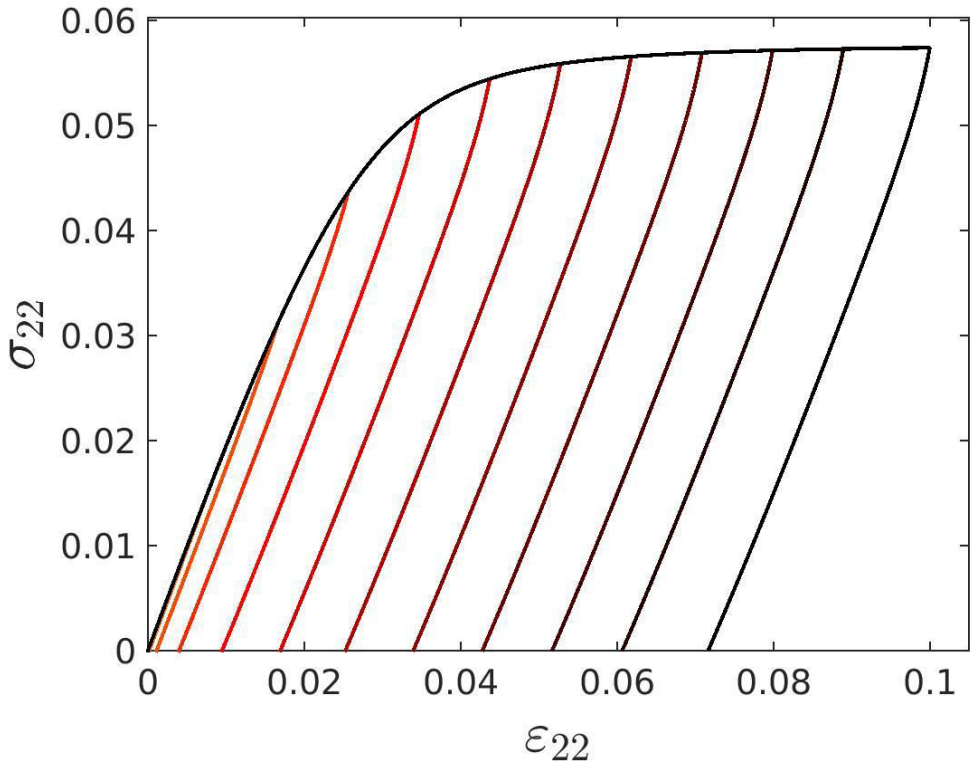


Figure 7 : Evolution de σ_{22} en fonction de ε_{22} lors d'une une charge à $log(\dot{\varepsilon}_{22}) = 3$ suivie de décharges effectuées à différents points de la charge. Les point où débutent les décharges sur ce graphe seront les points en lesquels une grande partie des graphes de ce chapitre seront tracés : $\varepsilon_{22} = 0.026, 0.044, 0.062, 0.08$ et 0.1

La Figure 7 représente l'évolution de σ_{22} en fonction de ε_{22} lors d'une une charge à $\log(\dot{\varepsilon}_{22}) = 3$ suivie de décharges effectuées à différents points de la charge – au même taux de déformation, mais de signe inverse. On remarque une grande similarité avec l'expérience : Après un régime élastique linéaire, la contrainte suit un plateau. L'excès de déformation est transféré dans le patin du modèle de Maxwell qui correspond ici à une déformation viscoplastique. Cette déformation viscoplastique est observée à la décharge. En effet, après une décharge à même vitesse que la charge, après avoir atteint le régime visco-plastique, le système ne revient pas à déformation nulle. Dans un modèle de Maxwell linéaire, un plateau visqueux apparait également suite à une rampe en déformation et la déformation résiduelle à

la décharge correspond alors à la déformation visqueuse. On compare donc les résultats des lois de Maxwell linéaire et non-linéaire en Figure 8.

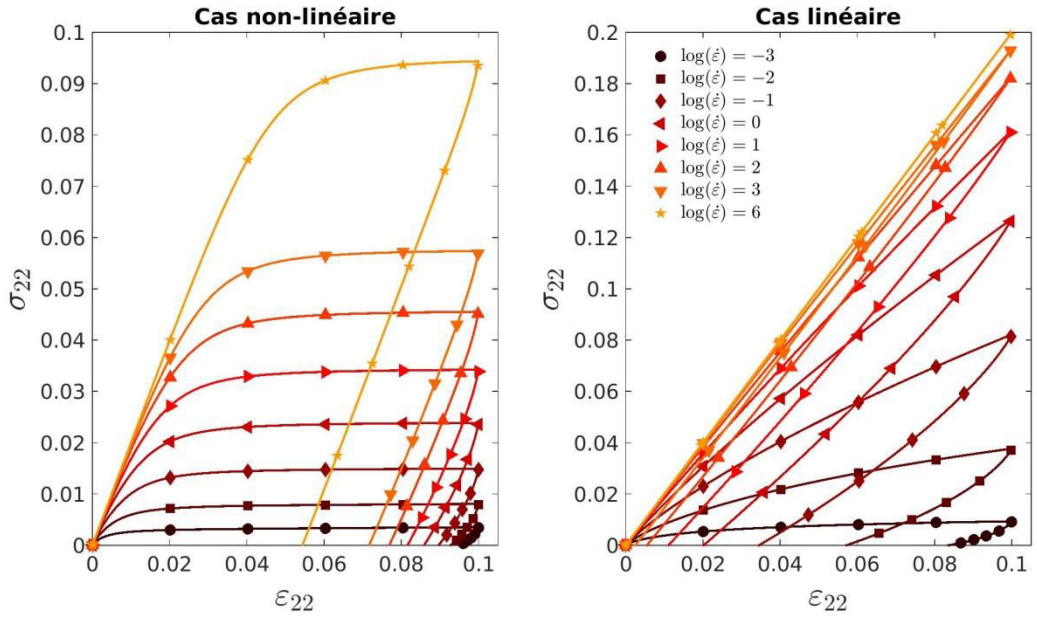


Figure 8 : Effet de la vitesse de déformation sur la charge pour la loi viscoélastique linéaire (a) et pour le modèle non linéaire (b). Nous portons à l'attention du lecteur que l'échelle des ordonnées n'est pas la même dans les deux graphes. Le cas non-linéaire conduit à des niveaux de contrainte plus faibles.

Les courbes de contrainte en fonction de la déformation pour un taux de déformation constant sont tracées sur la Figure 8 d'une part pour des conditions linéaires viscoélastiques ($\tau_{sh} = \tau_i$) et d'autre part pour la loi non-linéaire (visco-élasto-plastique). On observe que pour la loi non-linéaire, il n'y a pas d'effet d'overshot en contrainte (ou de dépassement de contrainte) entre ces deux régimes. Notre modèle n'est donc pas apte à modéliser cet effet qui provient du vieillissement comme décrit au chapitre 1. A faible niveau de contrainte, les temps de relaxation locaux sont peu modifiés par rapport au calcul en linéaire et l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation est donc identique en forme entre une loi visco-élastique linéaire et la loi non-linéaire.

Dans le modèle d'Eyring, la contrainte varie comme le logarithme du taux de déformation. La Figure 9 représente la contrainte au plateau en fonction de $\log(\dot{\varepsilon}_{22})$ pour la loi non linéaire. On observe qu'à partir d'une certaine valeur de vitesse de déformation correspondant à une contrainte au plateau de l'ordre de Σ, $\frac{\sigma_{22,y}}{\Sigma}$suit une dépendance linéaire avec $log(\dot{\varepsilon}_{22})$ avec une pente de l'ordre de 0.9. Cette dépendance est semblable à celle observée expérimentalement. Le modèle d'Eyring prédit également la linéarité entre la

contrainte au seuil de plasticité et le logarithme de la vitesse de déformation. Dans notre modèle unidimensionnel homogène présenté en première partie de ce chapitre, dans le régime non-linéaire,

$$\frac{\sigma}{\Sigma} = W\left(\frac{G_g \tau_i \dot{\varepsilon}}{\Sigma}\right) \cong 1.8\left(\log\left(\frac{G_g}{\Sigma}\right) + \log(\tau_i \dot{\varepsilon})\right)$$

Selon ce modèle, σ_y/Σ varie donc linéairement avec $log(\dot{\varepsilon}_{22})$ avec une pente de l'ordre de 1.8 environ. Sur la Figure 9, la pente est de 1.2 environ. Cette différence provient simplement du caractère tridimensionnel de nos simulations. En effet, puisque la contrainte est ici un tenseur, il n'y a aucune raison pour que $\sigma_{22,y}(\log(\dot{\varepsilon}_{22})$ ait la pente que $\sigma(\log(\dot{\varepsilon}))$ en unidimensionnel. Le calcul effectué en première partie devrait cependant pouvoir être étendu à trois dimensions pour un test de cisaillement pur tel qu'effectué dans nos simulation.

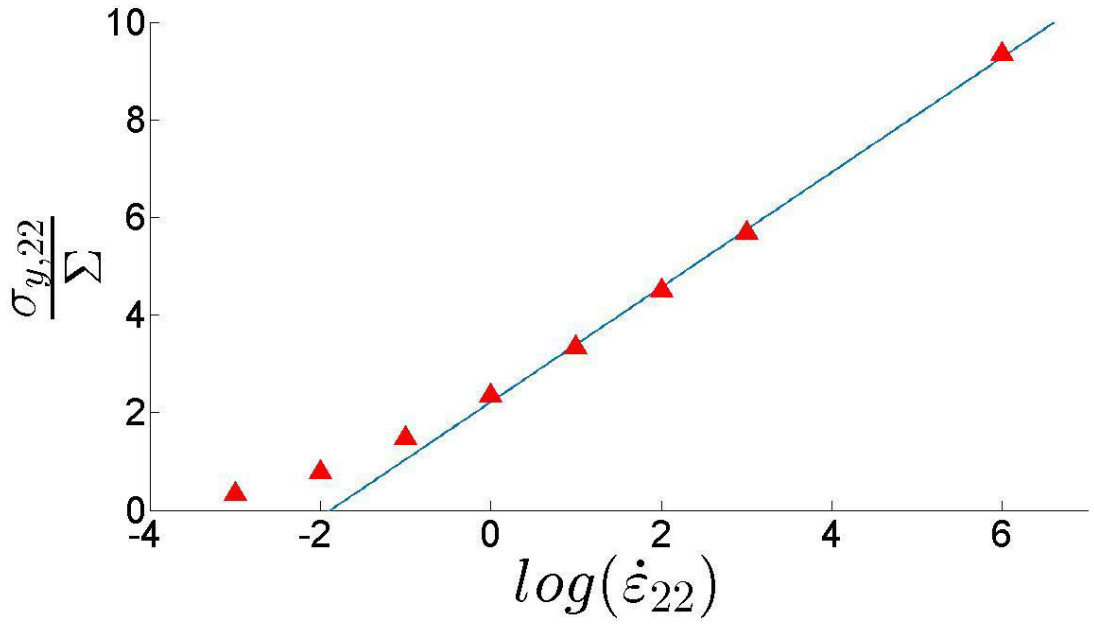


Figure 9 : Contrainte au plateau en fonction de la vitesse de déformation dans notre modèle. La pente est ici de 1.2 ce qui correspond à une pente de l'ordre de 12MPa en unités physiques. On observe que le régime linéaire qui correspond à une régime pleinement plastique commence pour des vitesses de l'ordre de $log(\dot{\varepsilon}_{22}) = 0$.

Ces premiers résultats sont encourageants car ils décrivent bien les caractéristiques de base attendus pour un modèle élasto-visco-platique. On peut se demander si notre modèle est également capable de décrire le stockage d'énergie non récupérable consécutivement à une déformation plastique. C'est ce à quoi nous allons nous efforcer de répondre maintenant.

2. Etude énergétique

On peut se demander si notre modèle basé sur la description du rôle mécanique des hétérogénéités dynamiques permet de décrire les effets d'énergie stockée non récupérable à la décharge tels que décrits expérimentalement il y a plus de 20 ans[3–5]. En effet, les approches qualitatives développées pour expliquer ce stockage d'énergie par le système à contrainte macroscopique nulle ont principalement invoqué une hétérogénéité de déformation au sein du système qui pourrait être responsable d'un réseau de contrainte interne au système.

On peut calculer l'énergie fournie au système ($W = \int_{\varepsilon=0}^{\varepsilon} \sigma_{macro} : d\varepsilon_{macro}$), (l'indice macro voulant dire que l'intégrale se fait sur les valeurs macroscopiques de la déformation et de la contrainte) l'énergie élastique stockée dans le système ($E_{el} = \frac{1}{V}\int \frac{1}{2}\sigma : \varepsilon_{el}\, dV$) ainsi que l'énergie dissipée par le système ($Q = W - E_{el}$). Les niveaux d'énergie fournie au système W, d'énergie élastique du système (E_{el}), ainsi que d'énergie dissipée (Q) sont tracés en fonction du temps lors d'une charge suivie d'une décharge à $\log(\dot{\varepsilon}_{22}) = 3$ sur la Figure 10-a.

A titre indicatif, la contrainte est également tracée en fonction du temps sur ce même graphe. Après avoir atteint le plateau en contrainte, le système est déchargé jusqu'à une contrainte nulle à la même vitesse que la vitesse de charge. On observe qu'une partie de l'énergie élastique macroscopique n'est pas restituée à la décharge. On nomme énergie élastique non-récupérable, et on la note E_{irr}^{el} .

$$E_{irr}^{el} = W_0 - Q_0$$

Où W_0 (respectivement Q_0) est l' énergie mécanique fournie (respectivement dissipée) au cours de tout le cycle jusqu'à la décharge à contrainte nulle. Il est clair que :

$$E_{irr}^{el} = \frac{1}{V}\int \frac{1}{2}\sigma_0 : \varepsilon_{el_0}\, dV$$

Où l'indice 0 signifie encore que le calcul s'effectue juste après la décharge à contrainte macroscopique est nulle.

Nous mettons donc en évidence qu'en prenant en compte l'hétérogénéité dynamique d'un matériau amorphe, une partie de l'énergie élastique stockée à la contrainte au plateau n'est pas restituée à la décharge. Ce modèle permet donc de rendre compte de l'énergie interne récupérable et irrécupérable observée expérimentalement par Oleynik (si tant est que

l'ensemble de la variation de l'énergie interne mesurée au cours de la charge soit exclusivement de l'énergie élastique stockée dans les domaines.)

En effectuant des décharges à différents niveaux de déformation au cours de la charge, on peut calculer l'évolution de E_{irr}^{el} au cours de la déformation. W, Q, E_{el} et E_{irr}^{el} sont tracés en fonction de ε_{22} sur la Figure 10-b. On observe que l'énergie non récupérable est d'abord nulle dans le régime élastique puis augmente progressivement lors du passage par le seuil de plasticité pour enfin atteindre un plateau quand le plateau en contrainte est atteint. On observe que seuls 15% d'énergie élastique restent stockés après décharge au maximum alors qu'Oleynik mesure de 40 à 85% de l'énergie interne irrécupérable. Ces niveaux de rapport ont été mesurés à 298K pour du polystyrène ($T_g = 368K$), du polycarbonate ($T_g = 423K$) , des réseaux époxy-amine ($T_g = 417$ et 346K) à $\varepsilon_{22} = 40\%$ pour une charge à $\dot{\varepsilon}_{22} = 5.10^{-4}s^{-1}$ dans un test de compression uniaxiale. Ces mesures ont donc été effectuées de 50K à 125K en dessous de la température de transition vitreuse. La Figure 11 représente le ratio $\mathrm{R} = \frac{\mathrm{E_{irr}^{el}}}{\mathrm{E_{el}}}$ pour nos simulations en fonction de $\log(\dot{\varepsilon}_{22})$. A titre de comparaison, le ratio $R_U = \frac{\Delta U_{irr}}{\Delta U_\varepsilon}$ mesuré par Oleynik dans le cas du polycarbonate (PC) a également été inclus sur cette figure. La vitesse de déformation équivalente pour ce système a été déduite de $T - T_g$ et des mesures de a_T effectuées par O'Connel et McKenna pour du PC également[18]. La Figure 11-b permet de se rendre compte que les énergies élastiques mesurées à faible vitesse sont extrêmement faibles. En revanche, on observe une nette tendance à la baisse de R avec $\log(\dot{\varepsilon}_{22})$.

Les résultats présentés dans cette partie sont encourageants quand à la capacité de ce modèle à capter la physique de la mécanique non linéaire des polymères proche de la transition vitreuse. Cependant, les niveaux de ratio $\mathrm{R} = \frac{\mathrm{E_{irr}^{el}}}{\mathrm{E_{el}}}$ sont bien inférieurs aux niveaux de ratio R_U mesurés par Oleynik. Il nous faut donc comprendre d'où provient exactement cette énergie non récupérable. Nous allons maintenant reprendre ce point important dans la discussion en cherchant à comprendre comment la contrainte se repartit dans l'espace au cours des charges et des décharges.

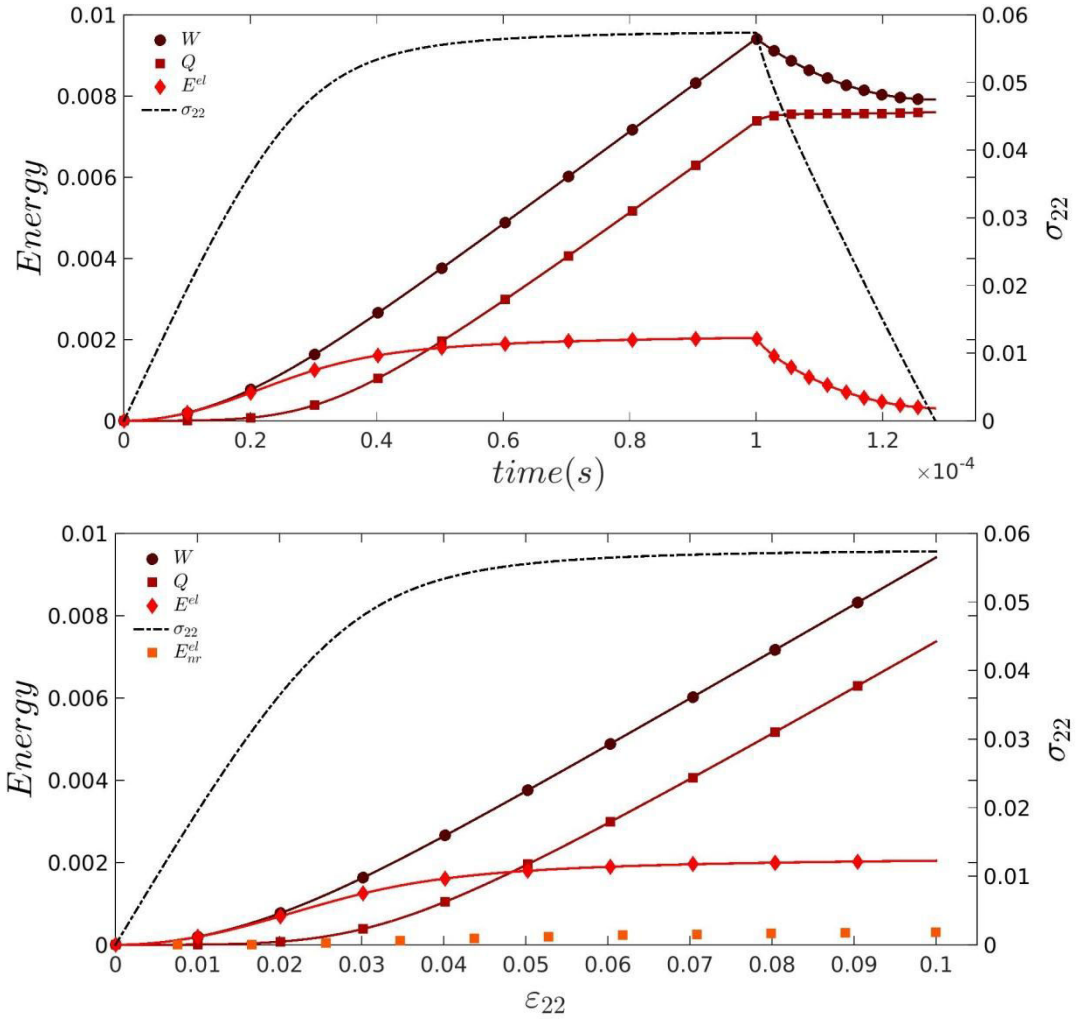


Figure 10 : (a) Travail fourni au système (W), énergie élastique stockée (E_{el}) et énergie dissipée (Q) en fonction du temps lors d'une charge suivie d'une décharge à une vitesse $log(\dot{\varepsilon}_{22}) = 3$. Seule une partie de l'énergie élastique est restituée à la décharge. (b) W, Q, E_{el} et E^{el}_{irr} en fonction de la déformation.

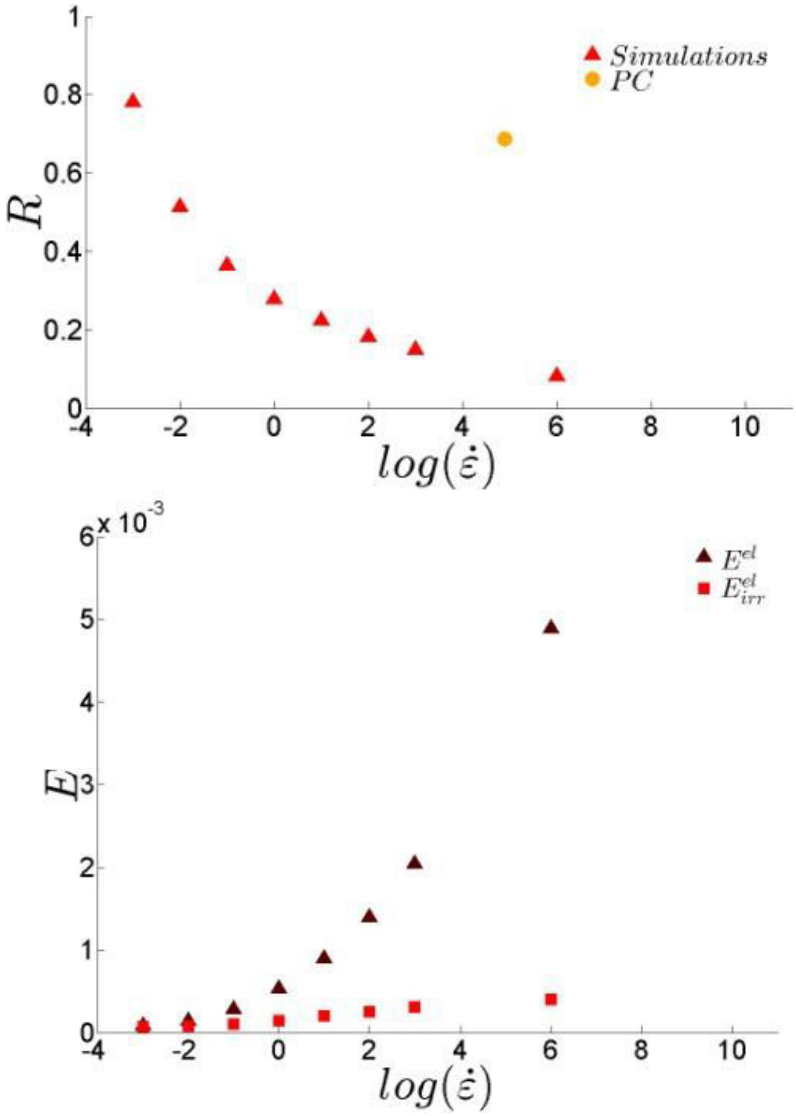


Figure 11 : (a) Evolution de ratio $R = \frac{E_{irr}^{el}}{E_{el}}$ (triangles rouges) en fonction de $log(\dot{\varepsilon}_{22})$ pour nos simulations (triangles). Sur le même graphe sont également représentés à les ratios $R_U = \frac{\Delta U_{irr}}{\Delta U_{\varepsilon}}$ expérimental[3] obtenus à 298K pour du polycarbonate ($T_g = 423K$) à $\varepsilon_{22} = 40\%$ (la mesure n'étant pas faite pour 10%) pour une charge à $\dot{\varepsilon}_{22} = 5.10^{-4}s^{-1}$ dans un test de compression uniaxiale. La valeur de $log(\dot{\varepsilon}_{22})$ en abscisse pour ces points expérimentaux a été déduite de la mesure de a_T effectuée par O'Conell et Mc Kenna.[18] (b) Simulations. Evolution de l'énergie élastique totale et de l'énergie élastique non-récupérable au plateau ($\varepsilon = 0.1$).

IV. Discussion

Dans cette partie, nous allons discuter les résultats présentés dans la partie précédente à l'aune de l'observation des observables locales comme la contrainte, la déformation et le temps de relaxation.

Il a été montré au chapitre 2 qu'en régime linéaire[19], un réseau de percolation de domaines lents pouvant transmettre la contrainte formait un réseau de lignes de forte contrainte orientées selon les vecteurs propres du tenseur de déformation imposé. La dépercolation de ce réseau de domaines lents entraine la transition vitreuse. La contrainte dans la zone de la transition vitreuse est contrôlée par la relaxation des quelques éléments les plus rapides du réseau de percolation de domaines lents. Enfin, des lignes de forte déformation se forment à 45° des axes propres du tenseur de déformation. Ce résultat qui peut paraitre contre-intuitif est pourtant en accord avec le calcul de l'inclusion Eshelby : Une inclusion molle dans une matrice dure conduira à la même géométrie de localisation de déformation.

Ici, contrairement au second chapitre, on effectue une rampe plus ou moins rapide en déformation. Le temps caractéristique de déformation est donc $\frac{1}{\dot{\varepsilon}}$. Pour une loi linéaire, l'ordre de grandeur de pulsation équivalente à ce taux de déformation serait de l'ordre de $\omega \sim \dot{\varepsilon}$.

Au cours de cette partie IV, beaucoup de cartes de contrainte, déformation, temps de relaxation, et autres seront tracées. Les valeurs de déformation auxquelles sont tracées ces cartes sont : $\varepsilon_{22} = 0.007$, 0.026, 0.035, 0.053 et 0.1 sauf mention explicite du contraire.

1. Etude de la charge

a) Retour sur la loi linéaire pour une rampe de déformation.

Afin de mieux comprendre l'effet de la non-linéarité de la loi étudiée ici, il faut comprendre ce qu'il se passe avec cette même loi écrite en linéaire.

Au chapitre 2, l'existence d'un réseau de percolation de lignes de forte contrainte orientées à 45° des vecteurs propres du tenseur de déformation imposé macroscopiquement a été montré en régime linéaire. Celui-ci apparait proche de la transition vitreuse et -et la contrôle. Il a également été montré que ce réseau était composé de domaines lents (τ_i faibles). La contrainte dans la zone de la transition vitreuse est dominée par la relaxation des quelques éléments les plus rapides du réseau de percolation des domaines lents. Enfin, des lignes de forte déformation se forment à 45° des axes propres du tenseur de déformation.

Ici, on applique une rampe en déformation. La localisation de la déformation dans le régime élastique va dépendre du taux de déformation comme on le voit sur la Figure 14. En effet, à une vitesse de déformation locale grande devant $\frac{1}{\tau_i}$, un domaine réagira de façon

élastique (tout l'incrément de déformation local est stocké dans le ressort de module G_g en déformation élastique ε_{el}). Les autres domaines sont visqueux avec une faible viscosité. Ils ne portent donc pas de contrainte. Quand la contrainte augmente, puisque $\dot{\varepsilon}_{vp} = \frac{\sigma}{G_g \tau_i}$, si $\frac{\sigma}{G_g \tau_i} \cong \dot{\varepsilon}$, tout l'incrément de déformation passe dans le patin visqueux ε_{vp}. La contrainte augmentant, de nouveaux domaines deviennent donc liquides avec des viscosités plus fortes (d'avantages de domaines à forte déformation locale sur les figures 12 et 13 pour $\log(\dot{\varepsilon}_{22}) = 0$). Quand ces domaines liquides percolent, la contrainte suit alors un plateau. La déformation se localise alors sur les bandes de domaines rapides percolant. En effet, contrainte n'augmentant plus, aucun autre domaine que ceux du réseau de domaines rapides ne se déforme de façon visqueuse une fois le plateau atteint. C'est donc uniquement dans le régime visqueux qu'on verra apparaitre un réseau bandes de cisaillement au sein du matériau comme observé au chapitre 2. Dans les bandes de cisaillement formées par les domaines les plus rapides, les domaines les plus lents (les plus visqueux) de ces bandes sont soumis à une forte contrainte qu'ils transmettent aux domaines lents alentours (points jaunes observés sur les cartes de contrainte de la Figure 13 dans les bandes de cisaillement). Ce phénomène conduit à l'observation d'un réseau de contrainte sur la Figure 13. Ce réseau apparait moins localisé que celui observé après un échelon de déformation (cf. chapitre 2). Cela n'a rien de choquant puisque qu'au lieu d'imposer un Dirac en $\dot{\varepsilon}$, nous appliquons ici un échelon en $\dot{\varepsilon}$. Nous comprenons donc que ce sont les domaines les plus lents des bandes de cisaillement qui fixent le niveau de contrainte au plateau. Ceux-ci sont évidemment également les domaines les plus rapides du réseau de domaines lents décrit au chapitre 2. Le point de vue présenté ici est totalement cohérent avec celui adopté au chapitre 2, à savoir la description de la dépercolation des domaines lents.

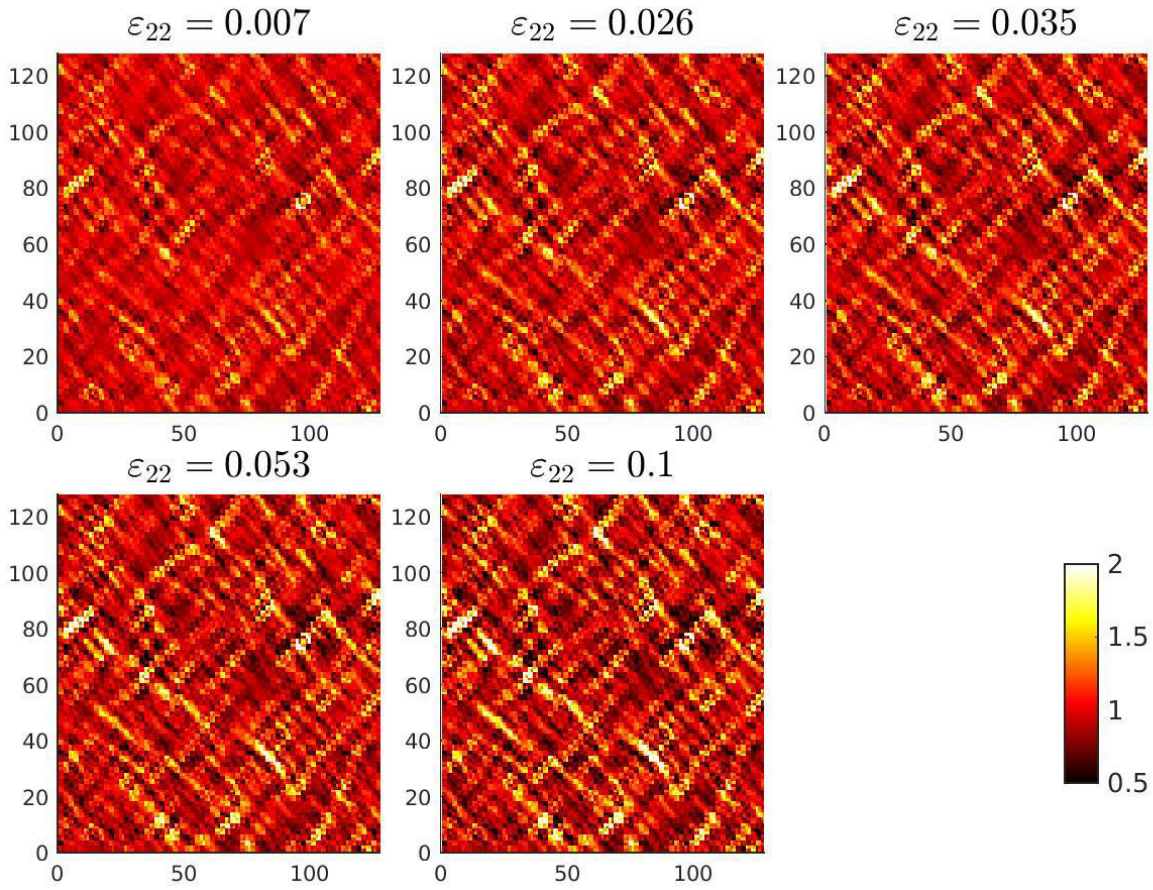


Figure 12 : Déformation normalisée pour une loi linéaire à $log(\dot{\varepsilon}_{22}) = 0$ à différents niveaux de déformation et au plateau.

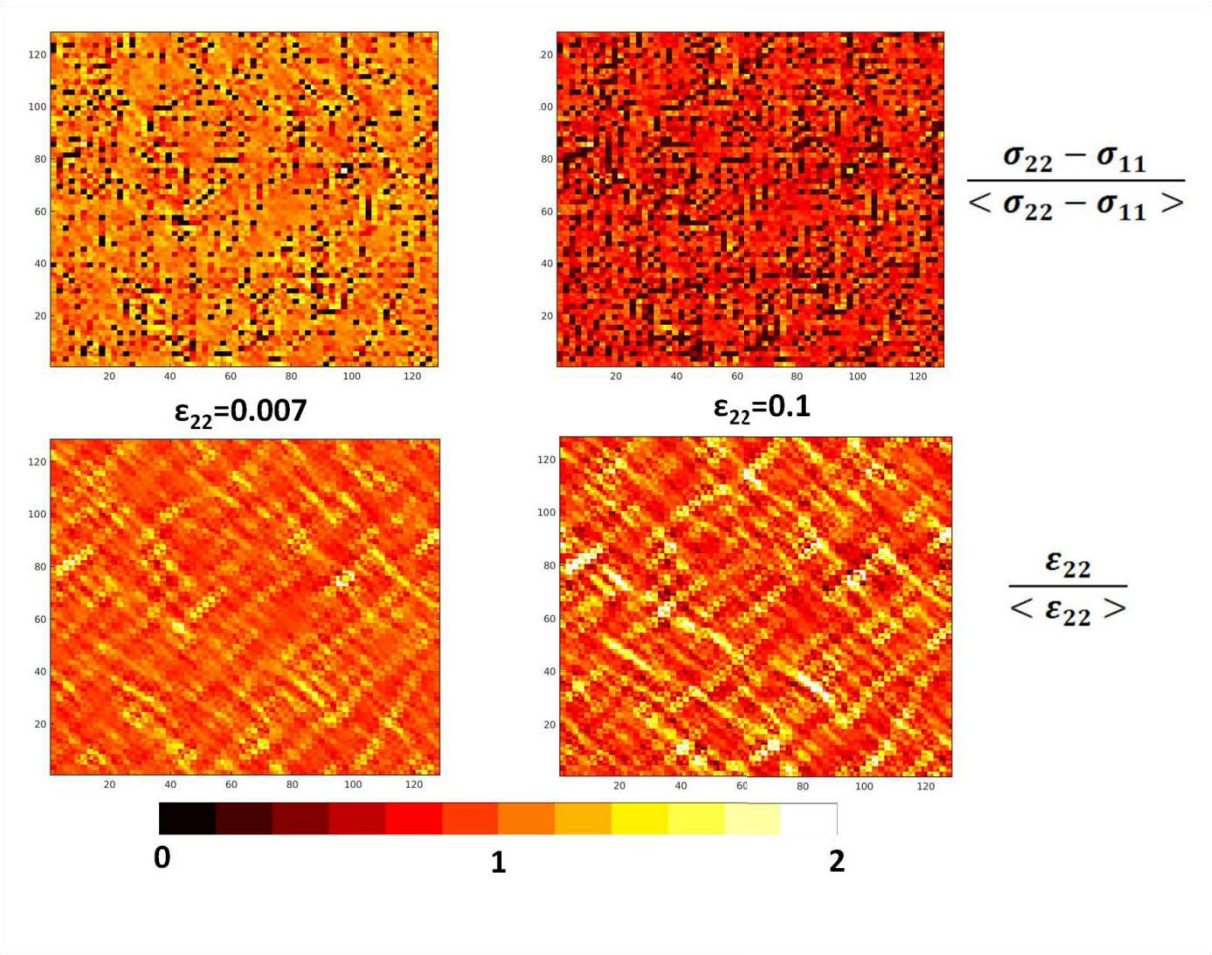


Figure 13 : Figure tracée pour la loi linéaire à $log(\dot{\varepsilon}_{22}) = 0$. En haut, réseau de contrainte $\frac{\sigma_{22}-\sigma_{11}}{<\sigma_{22}-\sigma_{11}>}$ pour $\varepsilon_{22} = 0.007$ (domaine élastique) et $\varepsilon_{22} = 0.1$ (au plateau). En bas, $\frac{\varepsilon_{22}}{<\varepsilon_{22}>}$ pour ces mêmes niveaux de déformation. Dans le régime élastique (cartes de gauche), la déformation se localise déjà sur des bandes de cisaillement. En effet, un grand ombre de domaines est déjà liquide à cette vitesse et les domaines les plus lents de ces bandes portent une contrainte plus importante que la moyenne (en jaune). Au plateau (à droite), la déformation a continué à se localiser sur des bandes de cisaillement. D'avantage de domaines apparaissent noirs sur les cartes de contrainte et ces domaines se situent sur les bandes de cisaillement. Ces domaines sont devenus liquides à temps long. Cependant, des domaines situés dans les bandes continuent de porter une contrainte supérieure à la moyenne (points jaunes). Le réseau de contrainte est moins net qu'après un échelon de déformation (cf. chapitre 2).

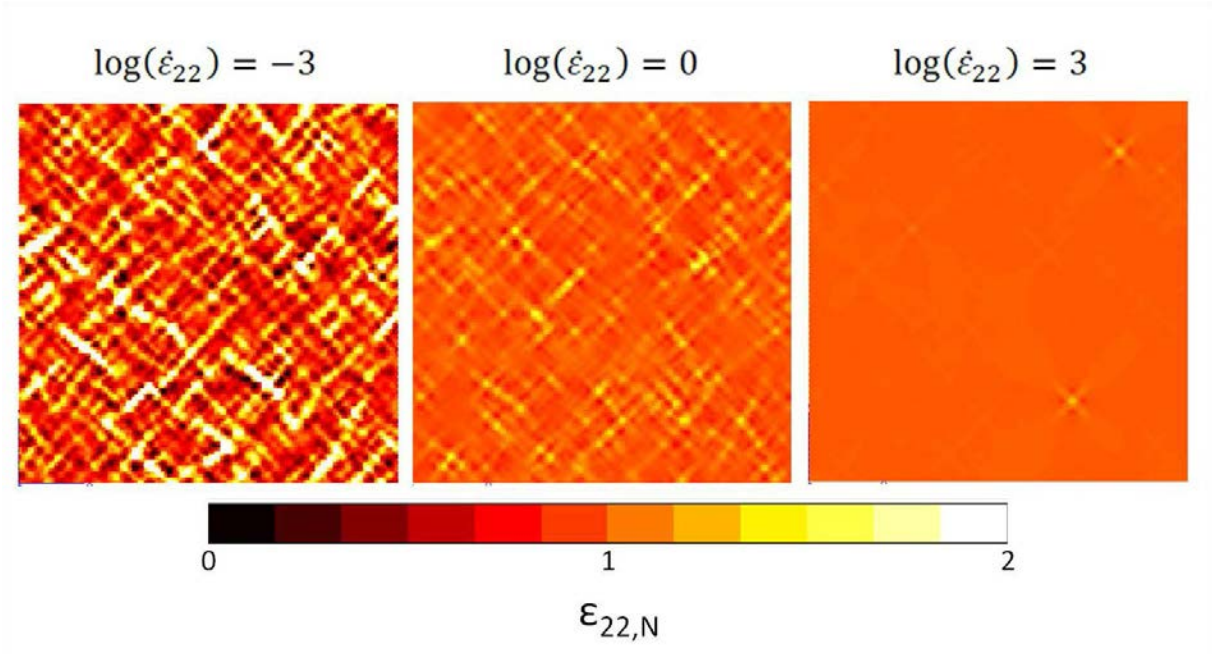


Figure 14 : Evolution de la localisation pour une loi linéaire en fonction de $log(\dot{\varepsilon})$. Ces cartes correspondent à la localisation au premier incrément de déformation considéré : $\varepsilon = 1.005 . 10^{-3}$. La localisation de la déformation change très peu de géométrie au cours de la charge dans le régime élastique. Pour les grandes vitesses de déformation, lors de la transition vers le régime visqueux, la géométrie de localisation se fait de plus en plus selon les lignes de déformation visibles sur la carte de gauche.

Maintenant que nous avons une vision claire des phénomènes dominant la mécanique linéaire de notre modèle, étudions comment la non linéarité de la loi considérée se traduit.

b) Hétérogénéité de la déformation et réseau de contrainte

Localisation de la déformation. La localisation de la déformation au cours de la charge peut être étudiée en traçant des cartes de déformation locale normalisée par la déformation macroscopique : $\varepsilon_N = \frac{\varepsilon_{22}}{<\varepsilon_{22}>}$. La Figure 15 représente la déformation normalisée par la déformation moyenne avec la loi non-linéaire pour $\log(\dot{\varepsilon}_{22}) = 3$. Elle est donc à comparer avec la Figure 12. La Figure 16 représente la différence entre la déformation pour la loi non-linéaire et celle pour la loi linéaire. Cette dernière figure représente donc l'effet de la non-linéarité de notre modèle. On observe que dans le régime élastique, la déformation normalisée est la même en linéaire ou en non-linéaire et correspond à peu près à la localisation observée à $\omega = \dot{\varepsilon}$ dans le régime linéaire (cf. chapitre 2). En revanche, proche du seuil et sur le plateau, la localisation de la déformation augmente considérablement avec la loi non-linéaire par rapport à la loi linéaire. La géométrie des bandes semble en revanche conservée. Une fois sur le plateau en contrainte, la localisation de la déformation est de plus en plus importante sur

ces lignes qui concentrent donc la déformation supplémentaire qui provient de la non-linéarité locale. Ces lignes forment donc ce que l'on peut appeler des bandes de cisaillement à l'échelle de seulement quelques hétérogénéités dynamiques. Sur la Figure 17, on observe que la différence de localisation de la déformation entre les calculs effectués avec la loi non-linéaire et la loi linéaire est d'autant plus importante que la vitesse de déformation est grande. On voit néanmoins que la géométrie des bandes n'est pas modifiée par la vitesse de déformation.

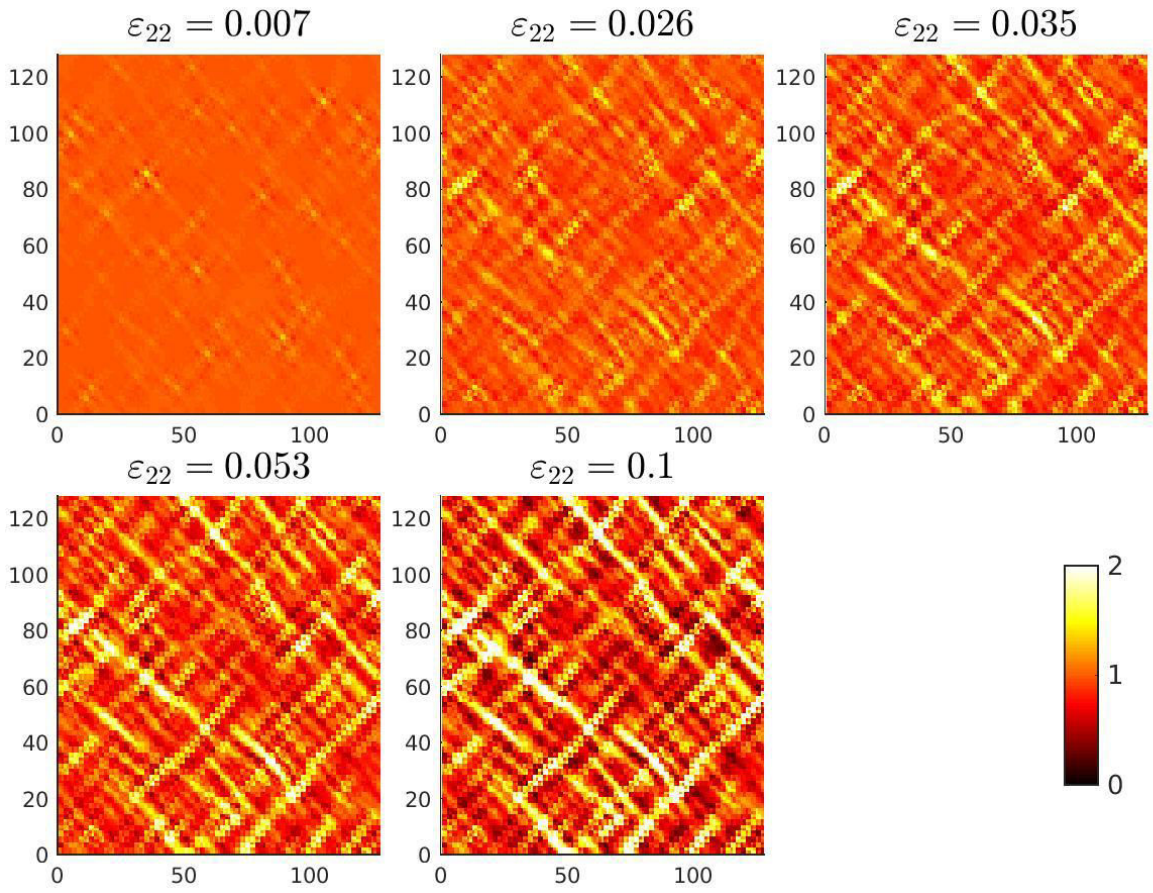


Figure 15 : Déformation normalisée ε_N à différents instants de la charge en condition non linéaire. La localisation de la déformation se fait sur des lignes orientées à 45° des axes propres du tenseur de déformation macroscopique. Cette localisation s'amplifie au cours de la charge.

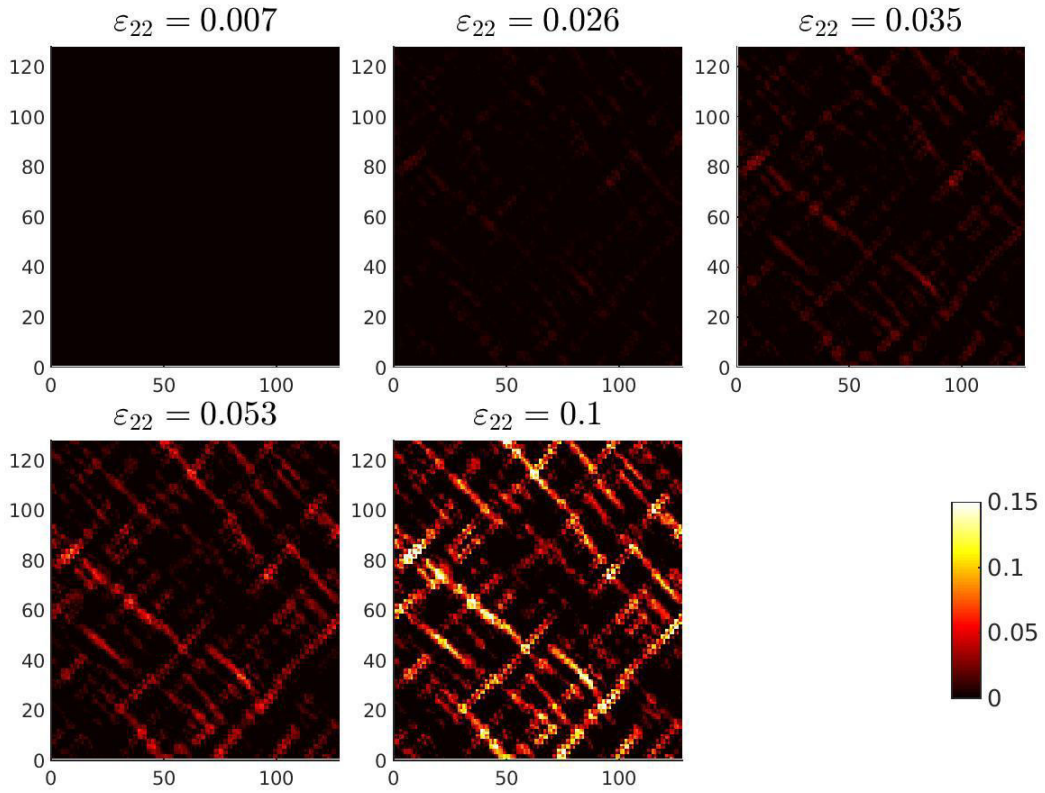


Figure 16: Différence entre la déformation dans notre modèle non-linéaire et la déformation pour la loi viscoélastique linéaire.

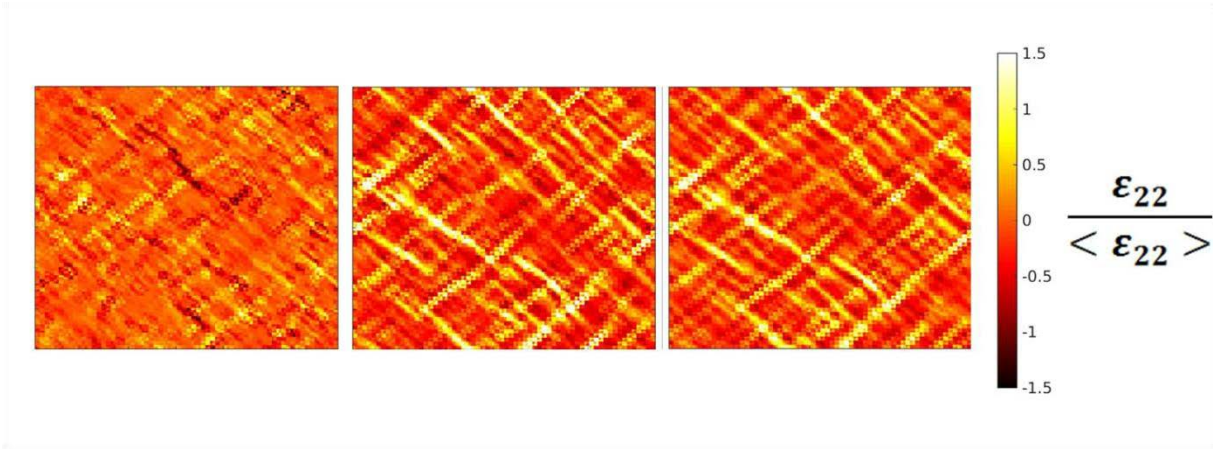


Figure 17 : Effet de la vitesse sur la différence de localisation de déformation. Des cartes de $\frac{(\varepsilon_{22,NL}-\varepsilon_{22,lin})}{\varepsilon_{22,macro}}$ sont tracées à $\varepsilon_{22,macro} = 0.1$ pour les vitesses de déformation suivantes : $log(\dot{\varepsilon}_{22})$ =-3, 0 et 3.

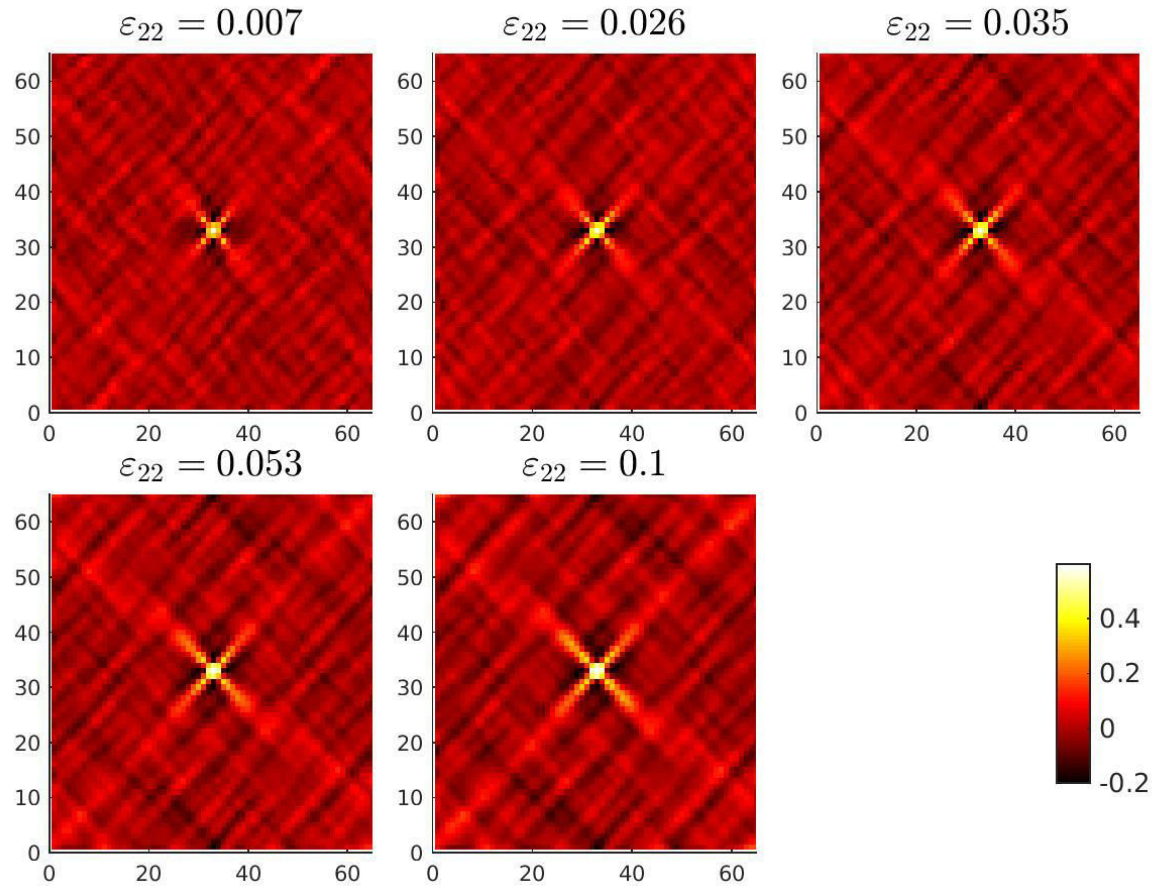


Figure 18 : Corrélation spatiale de la déformation ε_{22} au cours de la charge. La géométrie quadripolaire de la déformation est maintenue tout le long de la charge. L'amplitude de corrélation augmente au cours de la charge ce qui est synonyme d'une localisation de déformation qui augmente. De plus des lobes à longue portée apparaissent à 45° comme signature des bandes de localisation. L'anti-corrélation selon les directions horizontales et verticales semble en revanche rester à courte portée.

La Figure 18 représente l'évolution de la corrélation spatiale de ε_{22} au cours de la charge. Elle montre que la géométrie quadripolaire de la corrélation est conservée, et que l'on observe une augmentation de l'amplitude de corrélation au cours de la charge. La portée de la corrélation (à 0 et 90°) parait en revanche plus grande quand la portée de l'anti-corrélation (à 45 et -45 °) parait, elle, conservée. Ceci confirme donc la présence d'une localisation de déformation dans le régime plastique qui se poursuit tout le long du plateau de contrainte macroscopique (tant que l'extensibilité limite des chaines n'est pas atteint, sans doute).

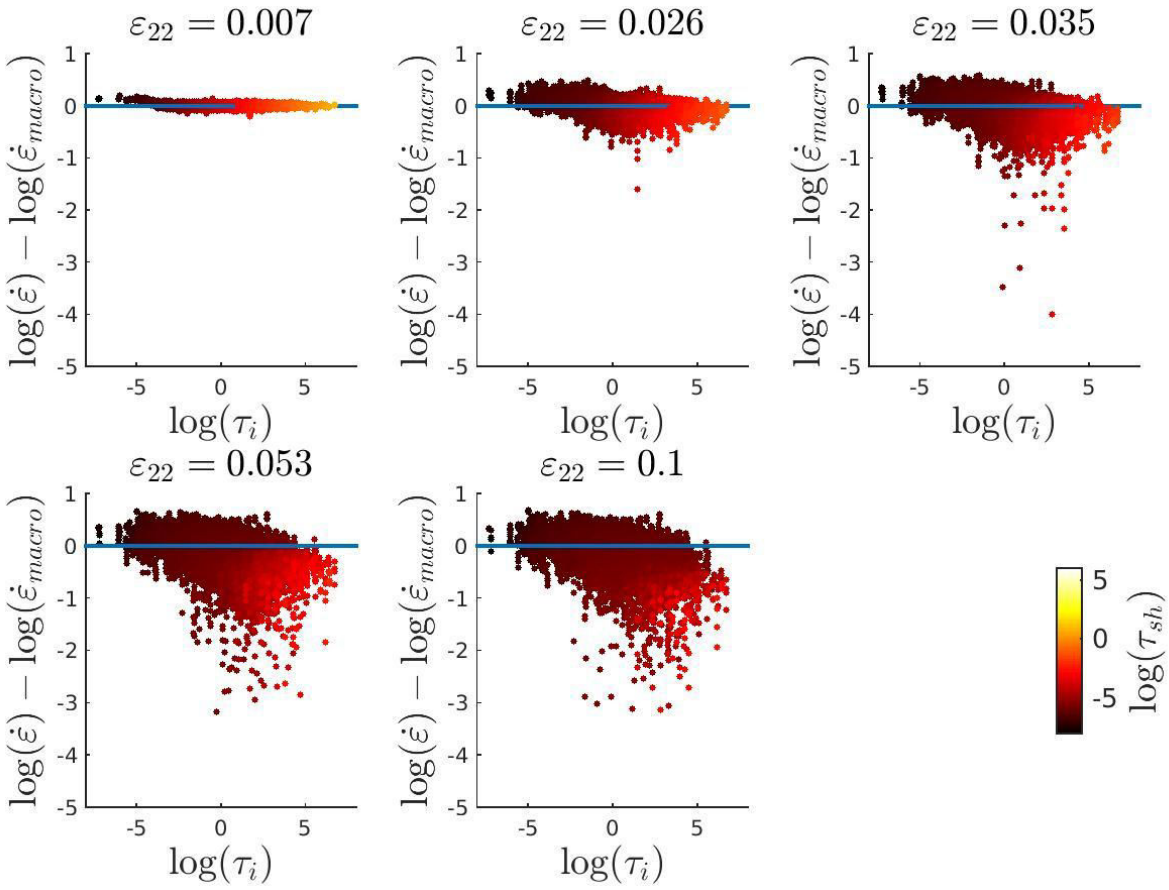


Figure 19 : Corrélation entre $log(\dot{\varepsilon}_{22}/\dot{\varepsilon}_{22,macro})$ et $log(\tau_i)$ pour $log(\dot{\varepsilon}_{22})$ =3. Le trait horizontal bleu représente le taux de déformation macroscopique. On observe une augmentation du désordre en taux de déformation au sein du système. $\varepsilon = 0.007$ correspond au régime élastique. $\varepsilon = 0.007$, 0.035 et 0.053 correspondent respectivement à des points juste avant le seuil, au seuil et au début du plateau. $\varepsilon = 0.1$ correspond au plateau en contrainte bien établi. (cf. Figure 8)

La **Figure 19** représente la corrélation entre $log(\frac{\dot{\varepsilon}_{22}}{\dot{\varepsilon}_{22,macro}})$ et $log(\tau_i)$ au cours de la charge. On observe que la charge est synonyme d'une augmentation du désordre en taux de déformation au sein du système. Alors qu'au début de la charge, l'incrément de déformation est réparti de façon quasi-homogène, sur le plateau, certains domaines subissent un incrément de déformation jusqu'à 3 à 5 fois plus grands que la moyenne. Les bandes de localisation de déformation correspondent au haut du nuage de points représenté sur cette figure.

Pour les temps les plus courts, on observe deux populations : Les temps courts qui se déforment d'avantage que la moyenne et les temps longs qui se déforment moins. Proche du seuil ($\varepsilon = 0.026$), la limite entre ces deux populations s'est décalée vers des $log(\tau_i) = 0$. Au seuil et sur le plateau, le désordre en taux de déformation devient très grand. Certains domaines à τ_i longs se déforment plus que la moyenne quand certains domaines à τ_i courts se déforment moins que la moyenne ! Cependant, on observe toujours une anti-corrélation entre le taux de la déformation et

log (τ_i). Pour $\varepsilon = 0.1$, le système est en régime stationnaire : $\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_{el} + \dot{\varepsilon}_{vp} = \dot{\varepsilon}_{vp}$. On représente donc sur ce dernier graphe la corrélation entre le taux de déformation visco-plastique $\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_{\boldsymbol{22,vp}}$ et $\mathbf{log}\,(\boldsymbol{\tau_i})$. Certains domaines à temps $\boldsymbol{\tau_i}$ longs fluent très peu au plateau (jusque 100 fois moins que la moyenne). Cependant, cela ne les empêche pas de porter une déformation élastique et donc une contrainte.

Les effets présentés sont caractéristiques de la non-linéarité de la loi. Avec la loi linéaire, jamais un temps long n'aurait acquis une déformation visqueuse tant sa viscosité est grande. Ici la viscosité est diminuée par la contrainte et certains domaines à temps $\boldsymbol{\tau_i}$ très longs finissent par acquérir un temps $\boldsymbol{\tau_{sh}}$ suffisamment petit pour pouvoir subir un taux de déformation de l'ordre du taux de déformation macroscopique. On remarque enfin que la localisation de la déformation visqueuse est source d'une dissipation d'énergie sur les bandes de cisaillement comme observé sur la **Figure 20**.

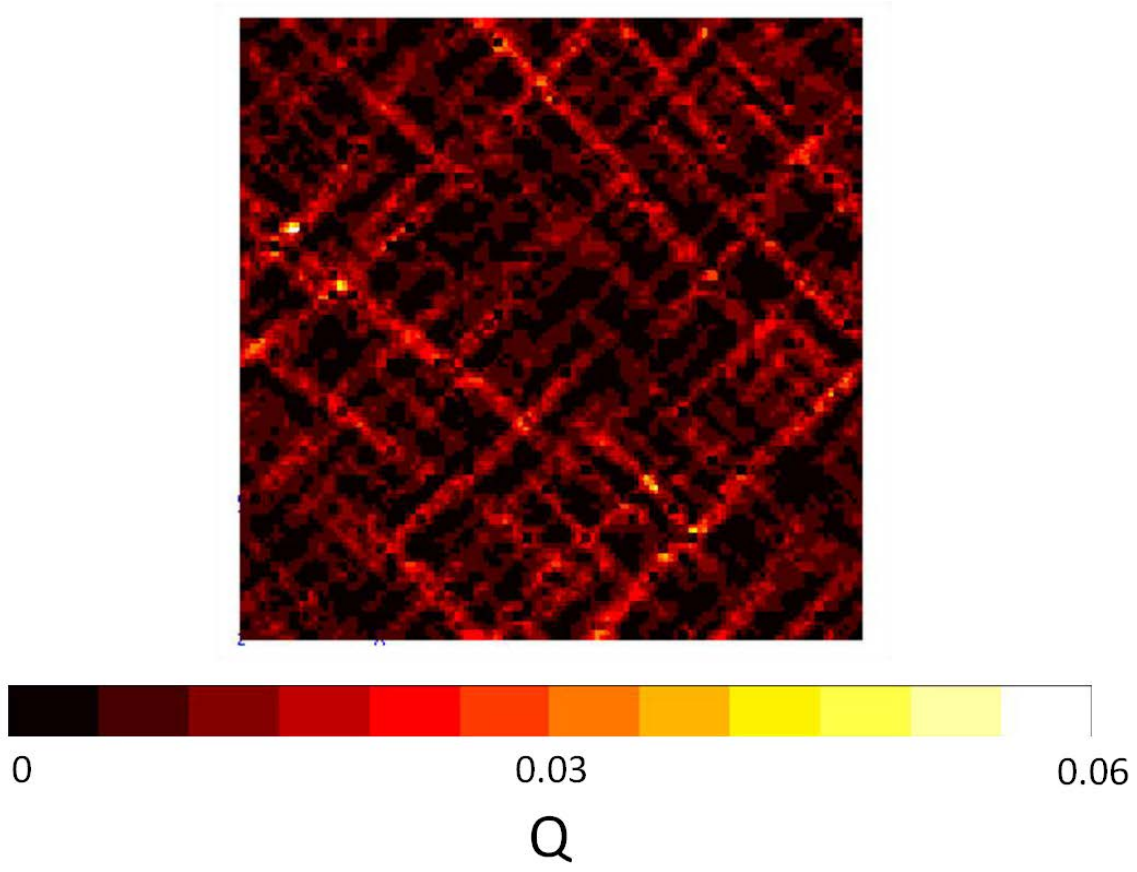


Figure 20 : Localisation de la dissipation d'énergie à la fin de la charge pour $log(\dot{\varepsilon}) = 3$. La localisation de la dissipation se fait sur les bandes de cisaillement à 45° des axes propres du tenseur de déformation comme observé expérimentalement à plus grande échelle.

Réseau de contrainte.

La **Figure 21** représente l'évolution de la contrainte de cisaillement $(\sigma_{22} - \sigma_{11})$ avec la déformation dans notre modèle. La contrainte $\sigma_{22} - \sigma_{11}$ représente, à un facteur près, la contrainte de cisaillement tout comme σ_{12} au chapitre 2. Dans le régime élastique, la répartition de la contrainte de cisaillement est semblable à ce qu'elle serait avec une loi viscoélastique linéaire à $\omega = \dot{\varepsilon}$. Le réseau de contrainte apparait proche du seuil de plasticité et s'amplifie jusqu'au plateau. Ce réseau de contrainte au plateau apparait plus hétérogène qu'il ne l'est avec une loi linéaire au seuil visqueux. Celui-ci semble également moins structuré spatialement que les réseaux de contrainte observés jusqu'à présent.

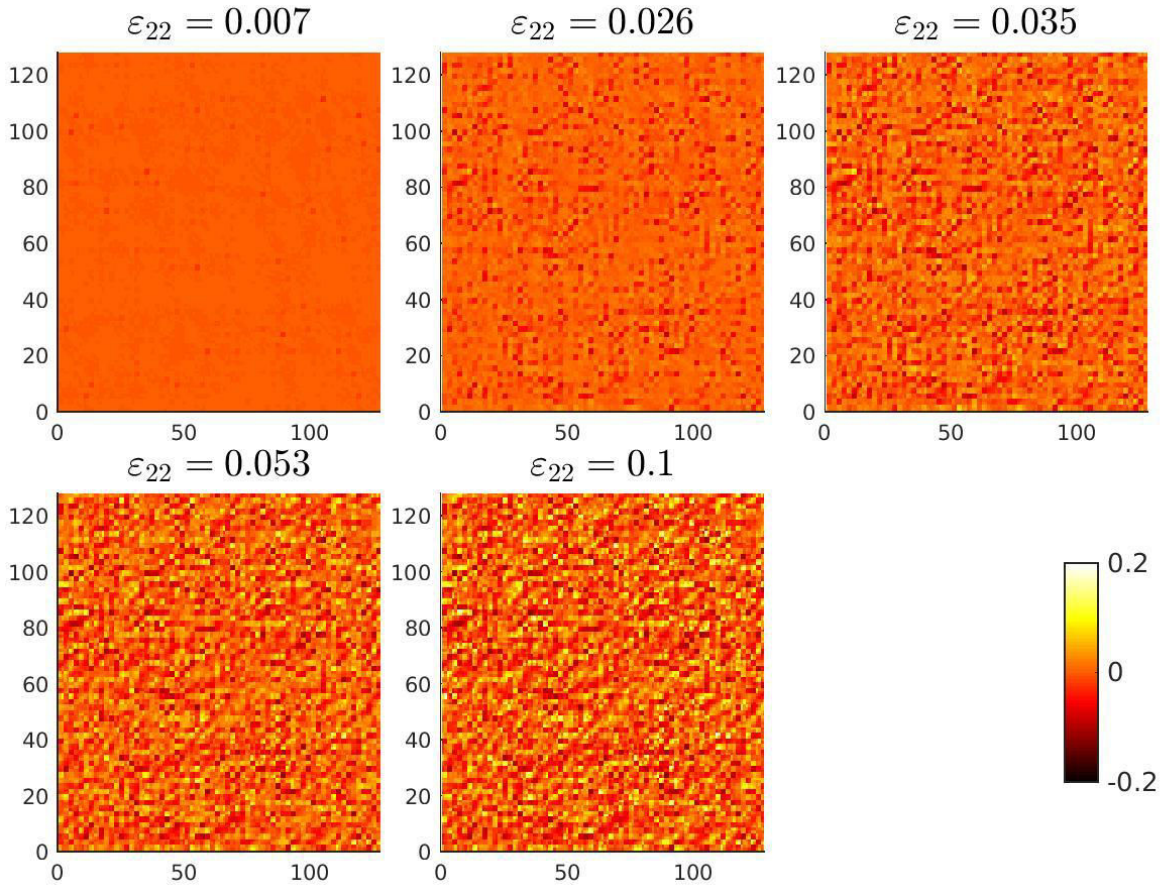


Figure 21 : Cartes de $\sigma_{22} - \sigma_{11}$ pour différentes instants d'une charge à $log(\dot{\varepsilon}_{22}) = 3$. Le réseau de contrainte subsiste et s'amplifie au cours de la charge.

c) Etude de la distribution des temps de relaxation τ_{sh}

Etudions tout d'abord le cas d'une grande vitesse de déformation $(\log(\dot{\varepsilon}_{22}) = 3)$ par rapport aux temps du système. Nous étendrons nos observations aux vitesses plus faibles ultérieurement.

S'il est clair qu'une accélération des temps de relaxation se produit pour des contraintes macroscopiques de l'ordre de Σ, la distribution de cette quantité est moins évidente. La Figure 22 représente l'évolution de la distribution des temps de relaxation au cours de la charge pour $\log(\dot{\varepsilon}_{22}) = 3$. On observe d'abord un décalage progressif de la distribution de temps de relaxation qui est suivi d'un rétrécissement considérable de la distribution autour d'une valeur moyenne de l'ordre de $\log(\tau_{sh}) = -4.5$. Cette valeur correspond à la valeur estimée pour un système homogène en partie I : $log(\tau_{sh}) = -0.8\,(\log(\dot{\varepsilon}_{22}) + \log(\frac{G_g}{\Sigma}))$. On prévoit donc, comme démontré expérimentalement[12], une homogénéisation des temps de relaxation dans le régime de déformation non linéaire.

Pour représenter cet effet en fonction de la vitesse de déformation, nous traçons l'évolution de la moyenne et l'écart-type de la distribution de τ_{sh}avec la déformation sur la Figure 24, et ce, pour différentes vitesses comprises entre $log(\dot{\varepsilon}_{22}) = -3$ et 3. On observe que la moyenne de la distribution de temps de relaxation diminue avec la déformation jusqu'à atteindre un plateau quand la contrainte atteint un plateau. On observe bien comme attendu une accélération de la dynamique globale du système. De plus, plus la vitesse de déformation est forte et plus la moyenne de la distribution est basse. La Figure 23 représente l'évolution de la moyenne de $\log(\tau_{sh})$ au plateau en fonction de $\log(\dot{\varepsilon}_{22})$. Pour des vitesses supérieures à $\log(\dot{\varepsilon}_{22}) = 1$, $< \log(\tau_{sh}) >$ suit une loi linéaire de pente -0.9 environ ce qui correspond au résultat pressenti pour un système homogène dans la première partie de ce chapitre. Pour de plus hautes vitesse de déformation, cette pente devrait finir par atteindre -1 ce qui correspond à la droite orange tracée également en Figure 23. Sur la Figure 24, on étudie la diminution de l'écart-type de la distribution de temps de relaxation avec la déformation. Plus la vitesse de déformation est grande et plus cet écart-type diminue. On a donc une homogénéisation de τ_{sh}autour de sa valeur attendu pour un système homogène et cette homogénéisation est d'autant plus forte que la vitesse de déformation est forte. On observe cependant que l'écart-type de la distribution semble converger vers une valeur de l'ordre de $\sigma_{\tau_{sh}}$=0.5 à haute vitesse. Qualitativement cet effet de resserrement de la distribution est similaire à celui observé expérimentalement par Ediger.[12] Il faudrait en fait comparer plus précisément la largeur des distributions de τ_{sh} avec les paramètres β de la loi KWW mesurés expérimentalement par photo-blanchiment. Ceci serait probablement très instructif quand à la validité de notre modèle tout comme l'énergie non récupérable l'est par ailleurs.

d) Conséquences sur les distributions de $f(\sigma)$ et $\sigma_{22} - \sigma_{11}$

La distribution de τ_{sh}étant très étroite sur le plateau en contrainte, la distribution de $f(\sigma)$ doit nécessairement s'élargir lors de cette phase de la charge puisque les τ_i sont très largement distribués. C'est en effet ce qui est observé sur la Figure 25 où l'évolution de la distribution de $f(\sigma)$ au cours de la charge est représentée. On observe même que $f(\sigma)$ tend vers une Gaussienne. En fait, puisque $\log(\tau_{sh}) = \log(\tau_i) - \frac{f(\sigma)}{\Sigma \ln(10)}$, si $\log(\tau_{sh})$ est à peu près constant, $f(\sigma)$ se corrèle complètement à $\log(\tau_i)$ et se distribue selon une Gaussienne. L'écart-type de cette Gaussienne peut même être estimé à $\Sigma\, \sigma \ln(10) = 4.6\ 10^{-2}$ si les τ_{sh}étaient totalement homogènes. Cette estimation est plus que correcte ici puisqu'on mesure un écart-type de la distribution de $f(\sigma)$ égal à $4.5\ 10^{-2}$.

On observe sur la Figure 26 que $\sigma_{22} - \sigma_{11}$ se distribue également sur une Gaussienne d'écart-type et moyenne sensiblement égaux à ceux observé pour $f(\sigma)$. L'effet de la pression est assez faible ou en tout cas ne décorrèle pas ces deux grandeurs sur le plateau. Nous avons en effet vérifié que la pression était faible devant la contrainte de Von Mises dès que $\log(\dot{\varepsilon}_{22}) \geq 0$. Puisque, dans ce cas, $f(\sigma) \cong \sqrt{\frac{(\sigma_{22}-\sigma_{11})^2+(\sigma_{33}-\sigma_{11})^2+(\sigma_{22}-\sigma_{33})^2}{2}}$, le fait que la distribution de $\sigma_{22} - \sigma_{11}$ suive une distribution semblable à celle de $f(\sigma)$ au plateau n'a rien d'évident. Cette observation semble cependant relativement robuste par rapport à une variation de $\log(\dot{\varepsilon}_{22})$.

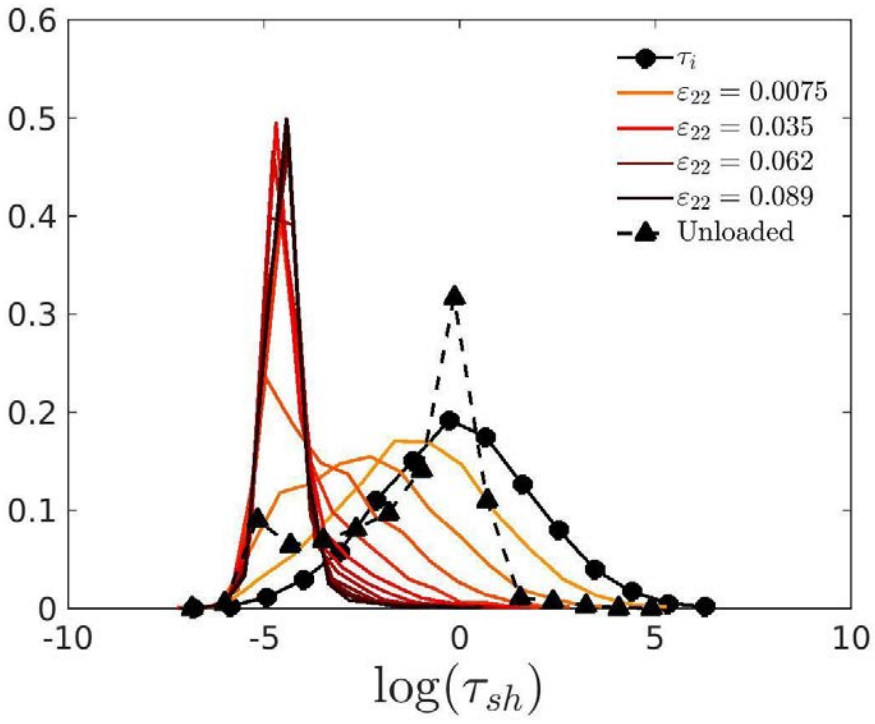


Figure 22 : Evolution des distributions de temps de relaxation τ_{sh} au cours de la charge et après la décharge.

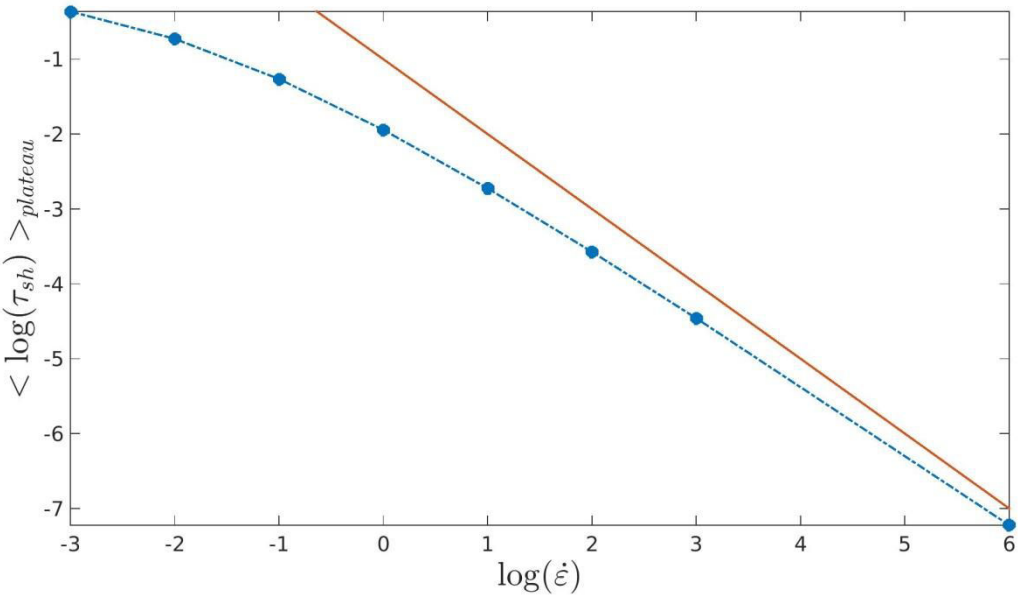


Figure 23 : Evolution de la moyenne de $log(\tau_{sh})$ au plateau en fonction de la vitesse de charge. On observe que la loi prédite pour le régime plastique n'apparait évidemment que pour de fortes vitesses de déformation $log(\dot{\varepsilon}_{22})$. La pente de ce scaling est de l'ordre de -0.9 ici. En orange, la droite de pente -1 a été tracée à titre indicatif. Le modèle unidirectionnel présenté en partie I prédit que $log(\tau_{sh})$ en fonction de $log(\dot{\varepsilon}_{22})$ devrait finir suivre cette pente -1 à très haute vitesse de déformation.

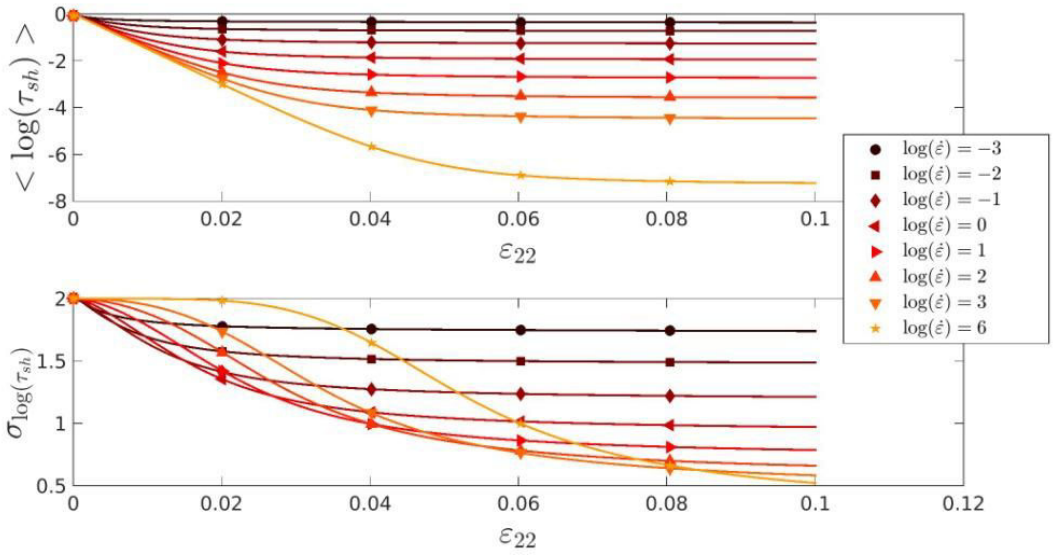


Figure 24 : Evolution de la moyenne et de l'écart-type de la distribution de temps de relaxation au cours de la charge pour différentes vitesses de déformation. De bas en haut,$log(\dot{\varepsilon})$ évolue de -3 à 3 par pas de 1.

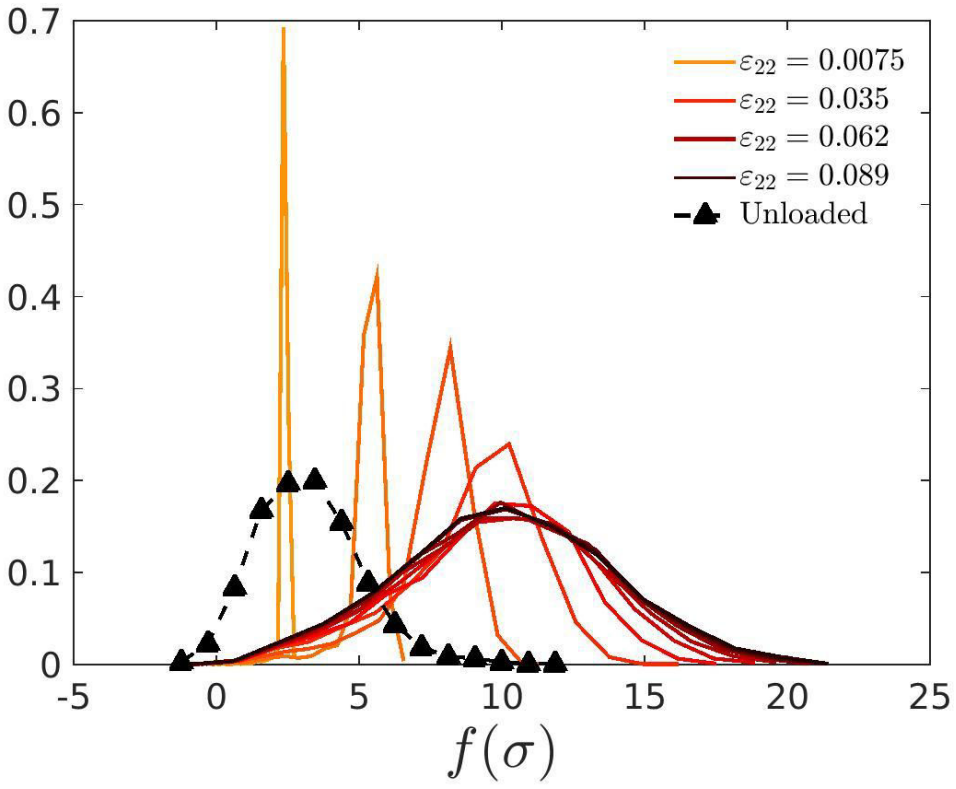


Figure 25 : Distribution de f(σ) au cours de la charge et après décharge. Cette distribution tend vers une Gaussienne dont l'écart-type est égal à $\Sigma\sigma ln(10) = 4.6\ 10^{-2}$ avec une précision de l'ordre de 0.02 et centré sur $< f(\sigma) >_{yield}$.

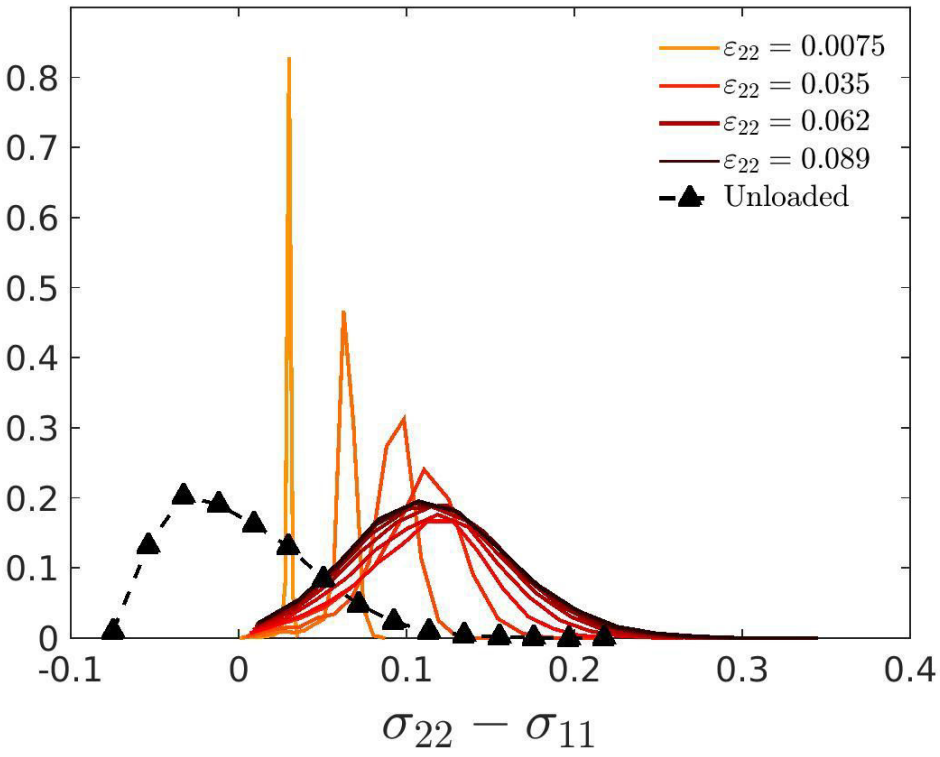


Figure 26 : Distribution de $\sigma_{22} - \sigma_{11}$ au cours de la charge et après décharge. Cette distribution tend vers une Gaussienne pour des vitesses de déformation grandes. ($log(\dot{\varepsilon}_{22}) \geq 3$) A la décharge, la distribution se décale de façon quasi-homogène vers les basses contraintes jusqu'à atteindre une moyenne nulle. L'écart-type de la distribution est lui quasiment inchangé.

La **Figure 27** représente $\log(\tau_{sh})$ en fonction de $\log(\tau_i)$ pour chaque point d'intégration (chaque oint sur le graphe correspond à un point d'intégration). La couleur correspond à la valeur de $f(\sigma)$. Chaque graphe correspond à une valeur de déformation qui augmente de gauche à droite. Ces graphes correspondent à une vitesse de déformation de $\log(\dot{\varepsilon}_{22}) = 3$. On observe qu'au départ, $f(\sigma)$ est faible partout et les temps de relaxation se décalent de manière homogène vers les temps courts. Puis, au fur et à mesure, les temps de relaxation se concentrent autour de $-\log(\dot{\varepsilon}_{22}) - \log\left(\frac{G_g}{\Sigma}\right) = -4.5$. Au plateau, même si cet effet est faible, les temps τ_i longs conservent un temps de relaxation τ_{sh} plutôt long (cf. 5ème carte de la **Figure 27**). On observe même une faible dépendance linéaire entre $\log(\tau_{sh})$ et $\log(\tau_i)$ avec une pente d'environ 0.15. Cette pente correspond approximativement à la pente 0.19 prédite par le modèle présenté en partie I. Pour des $\log(\tau_i) \geq 0$, plus $\log(\tau_i)$ est grand et plus certains domaines s'écartent de la loi linéaire valables pour des $\log(\tau_i)$ plus courts. Certains domaines à très grands τ_i ont un temps de relaxation τ_{sh} 10 à 10000 fois plus grand que s'ils suivaient la dépendance linéaire décrite plus haut. Ces domaines portent une

contrainte modérée car ils supportent un taux de déformation bien plus faible que les autres. Ce phénomène est donc un effet du désordre de contrainte et déformation dans le système. Ces temps τ_i très longs ne peuvent être raccourcis plus que ne le permet le niveau de contrainte dans le système qui est piloté par les temps τ_i intermédiaires (qui sont responsables de la percolation des domaines rapides). Les temps τ_{sh} longs sont ceux qui ne fluent pas ou très peu sur la Figure 19. En effet, en régime stationnaire, $\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_{vp} = \frac{\sigma}{G_g \tau_{sh}}$. Au plateau, le désordre de $\log(\tau_{sh})$ pour un $\log(\tau_i)$ donné est donc concomitant au désordre en $\log(\dot{\varepsilon}_{22})$ observé en Figure 19. Les niveaux de contrainte portés par ces domaines sont néanmoins supérieurs à la moyenne (cf. échelle de couleur en **Figure 27**). Cela veut dire qu'ils portent une forte déformation élastique puisque $\varepsilon_{el} = \frac{\sigma}{G_g}$. Nous reviendrons sur ce point.

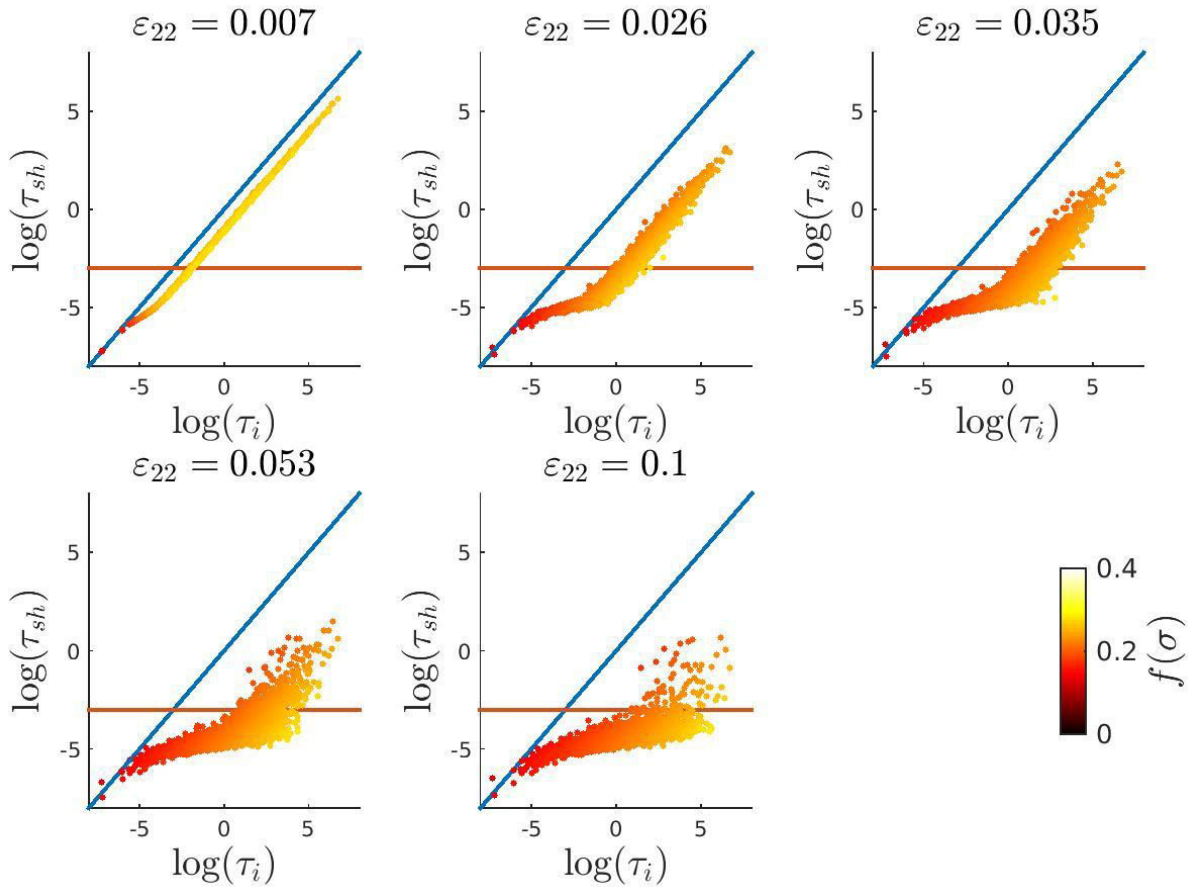


Figure 27 : Evolution du la corrélation entre τ_{sh} et τ_i au cours d'une charge à $\log(\dot{\varepsilon}_{22}) = 3$. Pour de faibles déformations, la baisse de $\log(\tau_{sh})$ due à la contrainte est uniforme puis la concentration progressive de $\log(\tau_{sh})$ vers -5 se produit en commençant par les τ_i les plus faibles.

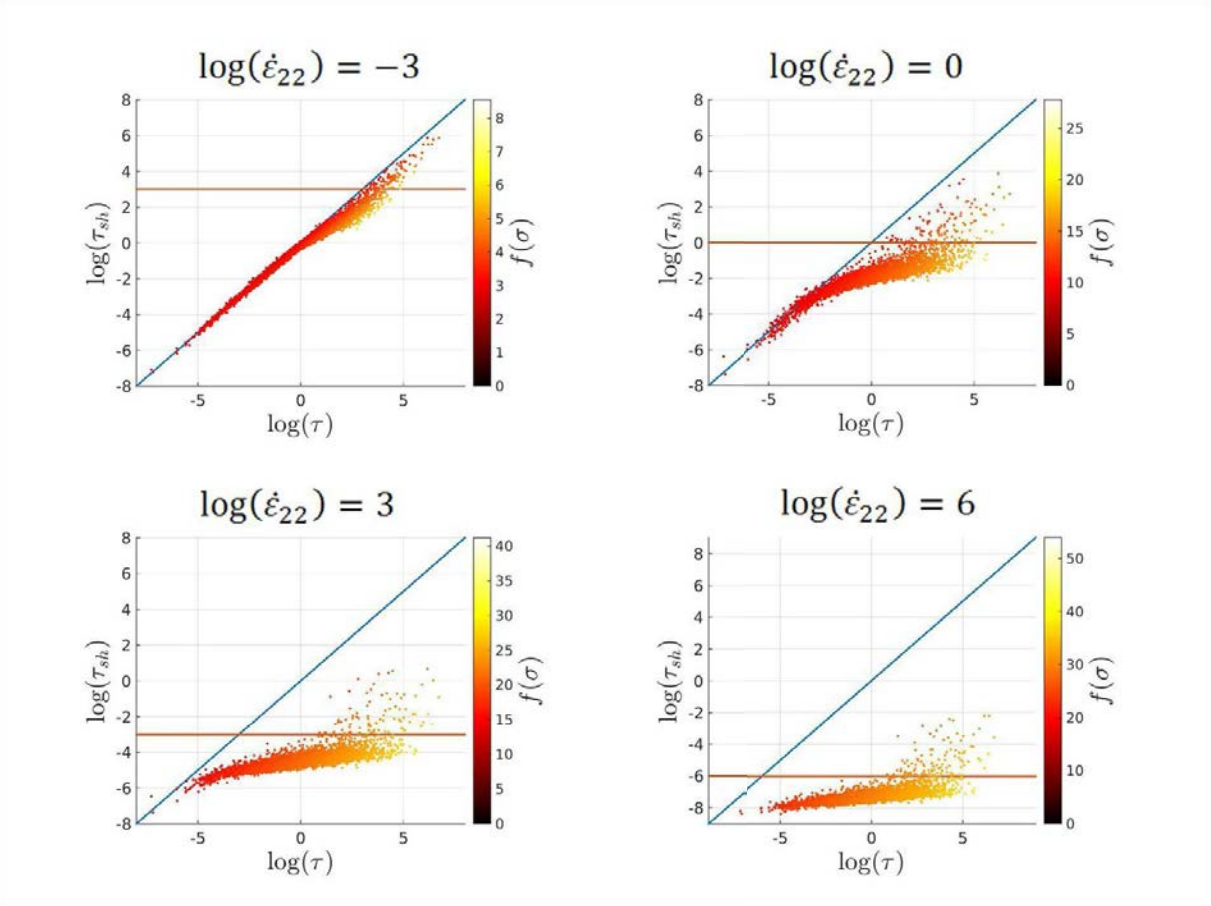


Figure 28 : Corrélation entre τ_{sh} et τ_i en fin de charge à $\log(\dot{\varepsilon}_{22}) = -3$, 0 et 3. Données correspondant à une déformation $\dot{\varepsilon} = 0.1$

La Figure 28 reprend représente également la corrélation entre τ_{sh}et τ_i mais cette fois en comparant ce graphe pour différentes vitesses de déformation à nouveau comprises entre $\log(\dot{\varepsilon}_{22}) = -3$ et 6. Tous ces graphes correspondent à la valeur de déformation maximum au cours de nos simulations à savoir $\varepsilon = 0.1$. A partir du plateau, ces graphes n'évoluent plus ou très peu comme observé sur la **Figure 27**. On observe sur la Figure 28 que les τ_i courts ont un τ_{sh} égal à τ_i. Ces domaines ne portent pas de contrainte suffisante pour se décaler en temps de relaxation. En fait, le logarithme de leur temps de relaxation intrinsèque τ_i est plus petit que $-0.8(\log(\dot{\varepsilon}_{22}) + \log(\frac{G_g}{\Sigma}))$ et tout se passe comme ci ces domaines étaient liquides avec une faible viscosité Newtonienne. En revanche, les temps plus longs que cette limite convergent vers la loi décrite en partie I. Au contraire, pour $\log(\dot{\varepsilon}_{22}) = 3$ ou 6 l'effet de la contrainte se fait sentir sur toute la distribution de temps. Cela explique pourquoi l'écart-type de la distribution de τ_{sh} diminue dès le début de la charge à vitesse faible alors qu'il ne commence à diminuer que plus tard à grande vitesse de déformation (cf Figure 25).

De plus, on observe que les pentes de $\log(\tau_{sh})$ en fonction de $\log(\tau_i)$ dépend de la vitesse de déformation comme prédit en partie I. Cette pente diminue bien avec la vitesse de déformation et passe de 0.4 environ pour $\log(\dot{\varepsilon}_{22}) = 0$ à 0.10 pour $\log(\dot{\varepsilon}_{22}) = 6$.

Cartes de τ_{sh} et corrélation spatiale du temps de relaxation local

La Figure 29 représente des cartes de $\log(\tau_{sh})$ pour différentes valeur de déformation au cours d'une charge à $\log(\dot{\varepsilon}_{22}) = 3$. On voit apparaitre des lignes de faible temps de relaxation τ_{sh} au cours de la charge notamment à partir du début du régime plastique. Cette corrélation spatiale est étudiée en Figure 30 pour les mêmes valeurs de contrainte. Au départ, de la traction, $\log(\tau_{sh})$ est proche de $\log(\tau_i)$ dont la corrélation spatiale est nulle. Puis, $\log(\tau_{sh})$ devient corrélé de manière quadripolaire. Les temps de relaxation intrinsèques τ_i n'étant pas corrélés entre deux domaines puisque tirés aléatoirement dans une distribution log-normale. Cette corrélation provient donc du fait que l'écoulement s'homogénéise sur des bandes de cisaillement. Ceci traduit une nouvelle fois l'existence de bandes de cisaillements.

On observe par contre pour de $f(\sigma)$ une corrélation de signe opposé à celle des $\log(\tau_{sh})$. Ce résultat a priori surprenant s'explique en fait facilement : le champ de contrainte suit, comme dans le cas linéaire, une corrélation de type Eshelby (cf. chapitre 2). Mais ici, contrairement au cas linéaire, la contrainte est plus homogène. Cette corrélation est donc très faible et diminue au plateau de contrainte au cours de la déformation. Elle n'est donc pas antinomique de la corrélation en $\log(\tau_{sh})$.

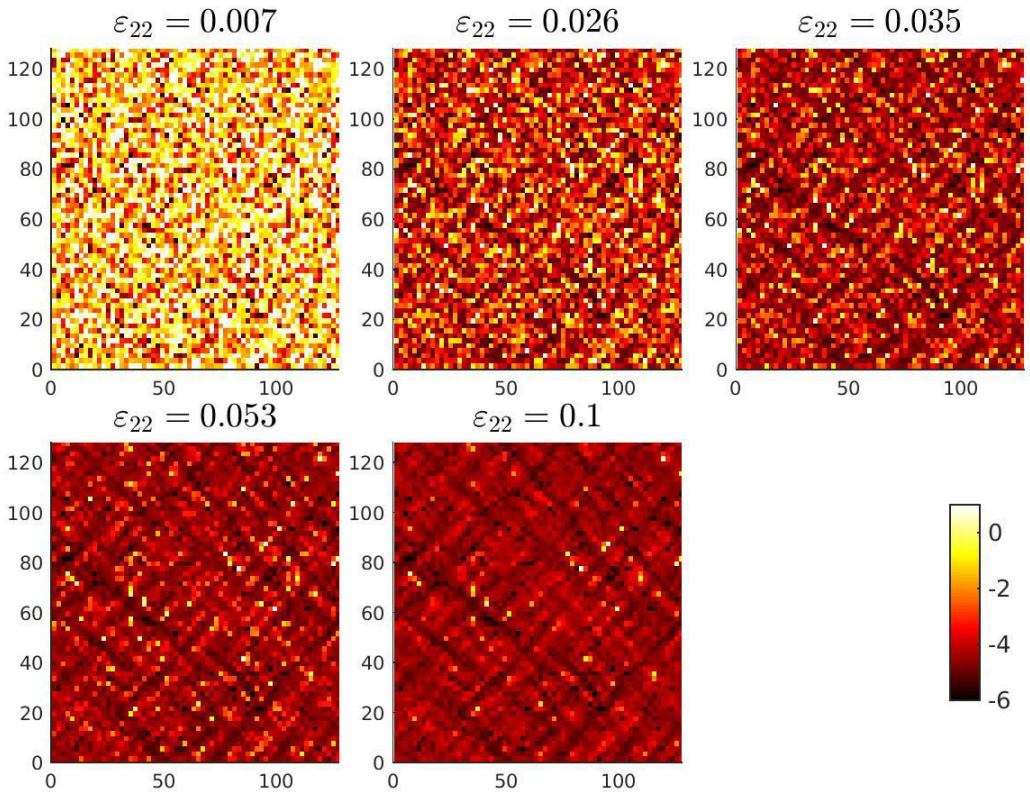


Figure 29 : Evolution des cartes de temps de relaxation τ_{sh} au cours de la charge pour $log(\dot{\varepsilon}_{22}) = 3$

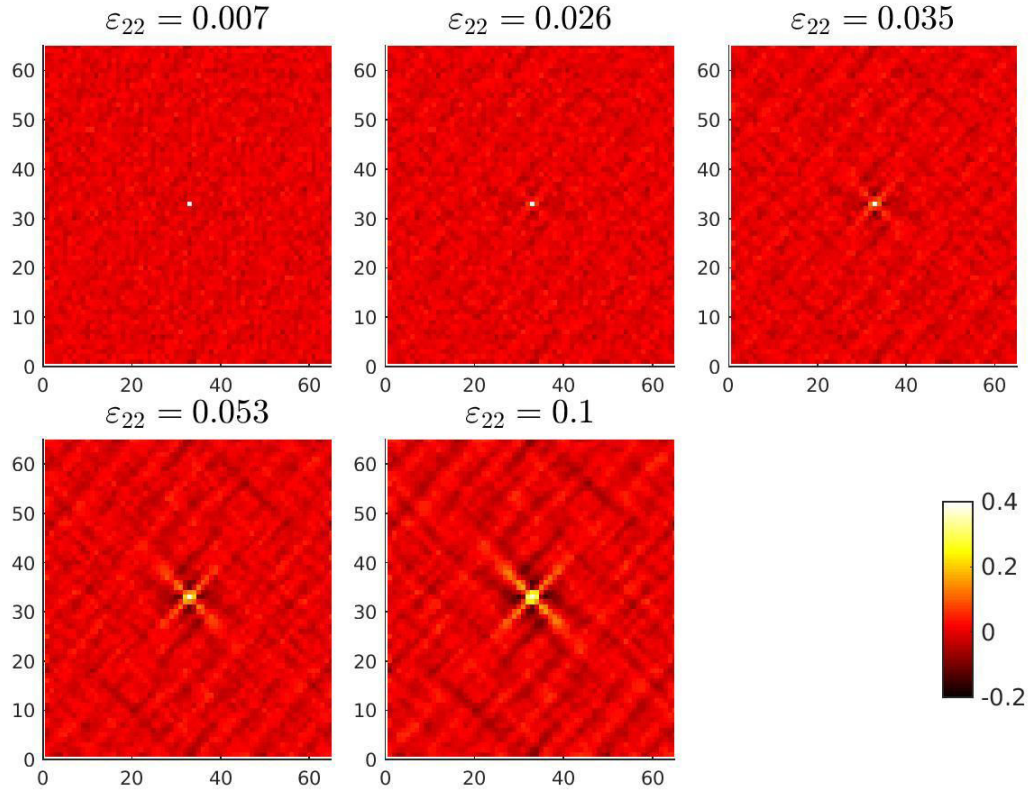


Figure 30 : Corrélation spatiale de τ_{sh} au cours de la charge pour $log(\dot{\varepsilon}_{22}) = 3$.

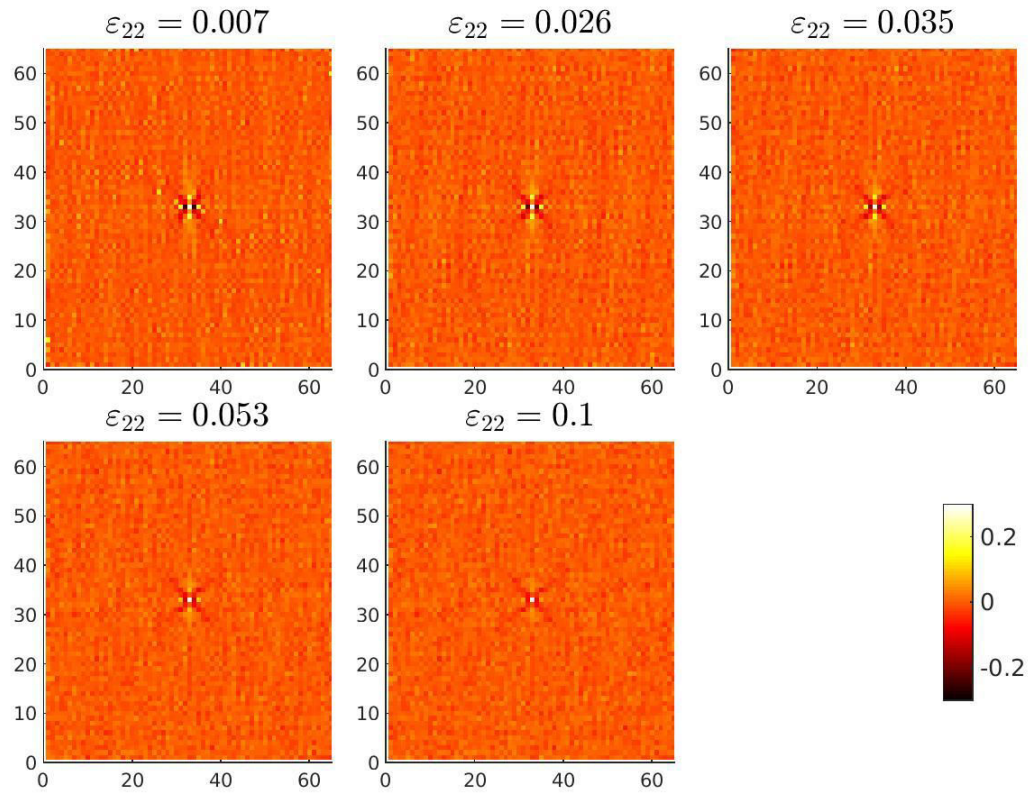


Figure 31 : Corrélation spatiale de $f(\sigma)$ au cours d'une charge pour $log(\dot{\varepsilon}_{22})$.

2. Etude de la contrainte interne après décharge et de son origine

L'étude des variables impliquées dans notre modèle lors de la charge nous a permis de donner une vision précise des phénomènes d'interaction mécanique entre hétérogénéités dynamiques. Nous allons maintenant nous intéresser à ce qui se passe lors d'une décharge vers un état de contrainte macroscopique nulle. L'objectif de cette partie est de comprendre d'où vient l'énergie élastique non-récupérable après décharge. L'autre objectif est de comprendre ce que signifierait un ratio entre énergie élastique non-récupérable et énergie élastique totale de l'ordre de 45 à 80% qui est l'ordre de grandeur de ratio entre énergie interne non récupérable et énergie interne totale mesuré expérimentalement[3].

La contrainte interne au système quand il est déchargé jusqu'à une valeur de contrainte nulle est responsable de la partie de l'énergie élastique non récupérable. Si de nombreux auteurs ont attribué cet effet au désordre de la déformation plastique induite lors de la charge[4,5], notre modèle permet une visualisation directe de ce désordre et son étude.

Pour ce faire, nous allons plus particulièrement étudier la décharge effectuée à une vitesse de log ($|\dot{\varepsilon}_{22}|$)=3 après une charge jusque $\varepsilon_{22} = 0.1$.

a) Origine de l'énergie élastique non récupérable

La Figure 32 représente la localisation de la différence de déformation entre avant la décharge et après celle-ci. Cette différence est normalisée par la déformation avant décharge. On observe que la déformation après décharge ressemble à la déformation avant décharge : La localisation de la déformation plastique n'est pas remise en cause. De plus, on observe que la décharge conduit à une baisse de la déformation étonnamment d'avantage localisée en dehors des bandes de cisaillement. La Figure 33 représente la carte la carte du rapport entre la variation de la déformation visco-plastique et la variation de la déformation totale.

$$d = \frac{\varepsilon_{22}^{vp}(plateau) - \varepsilon_{22}^{vp}(decharge)}{\varepsilon_{22}(plateau) - \varepsilon_{22}(decharge)}$$

Ce rapport est théoriquement compris entre 0 et 1. Or celui-ci est nul presque partout sauf en quelques points où il vaut 1, correspondant aux domaines très rapides. Autrement dit, la décharge ne concerne que la déformation élastique et pas la déformation visco-plastique. On observe sur la Figure 22 qu'après décharge, la plupart des τ_{sh} sont revenus proches de τ_i puisque la contrainte locale est devenue plus faible (cf. Figure 25 où la distribution de $f(\sigma)$ après décharge est également tracée). Les domaines qui fluaient au cours de la charge sont redevenus lents très tôt au cours de la décharge et répondent donc de manière élastique au cours de celle-ci.

La distribution de $\sigma_{22} - \sigma_{11}$ à la décharge est particulièrement frappante sur la Figure 26. Celle-ci est en première approximation une simple translation de la distribution de $\sigma_{22} - \sigma_{11}$ au plateau vers les contraintes négatives. La valeur de cette translation n'est autre que la contrainte de cisaillement macroscopique au seuil : $(\sigma_{22} - \sigma_{11})_{yield,macro}$. En fin de décharge, la moyenne de cette distribution est nulle mais son écart-type est lui quasiment inchangé par rapport à sa valeur au plateau. Tout se passe comme si la déformation élastique consécutive à la décharge était uniformément répartie. Sur la Figure 34, on observe en effet une translation homogène de la contrainte sur tout le système mis à part pour les domaines rapides devant $1/\dot{\varepsilon}$: Ces domaines les plus rapides portent une contrainte nulle au plateau et

gardent une contrainte nulle après la décharge. Ce sont les seuls à ne pas translater leur contrainte de manière homogène. La proportion de ces derniers diminue donc avec la vitesse de décharge.

Puisque chaque domaine – a l'exception de ceux qui sont très rapides - répond de manière élastique au cours de la décharge, cette translation quasi-uniforme de la contrainte se traduit également par une translation quasi-uniforme de la déformation élastique et donc de la déformation totale.

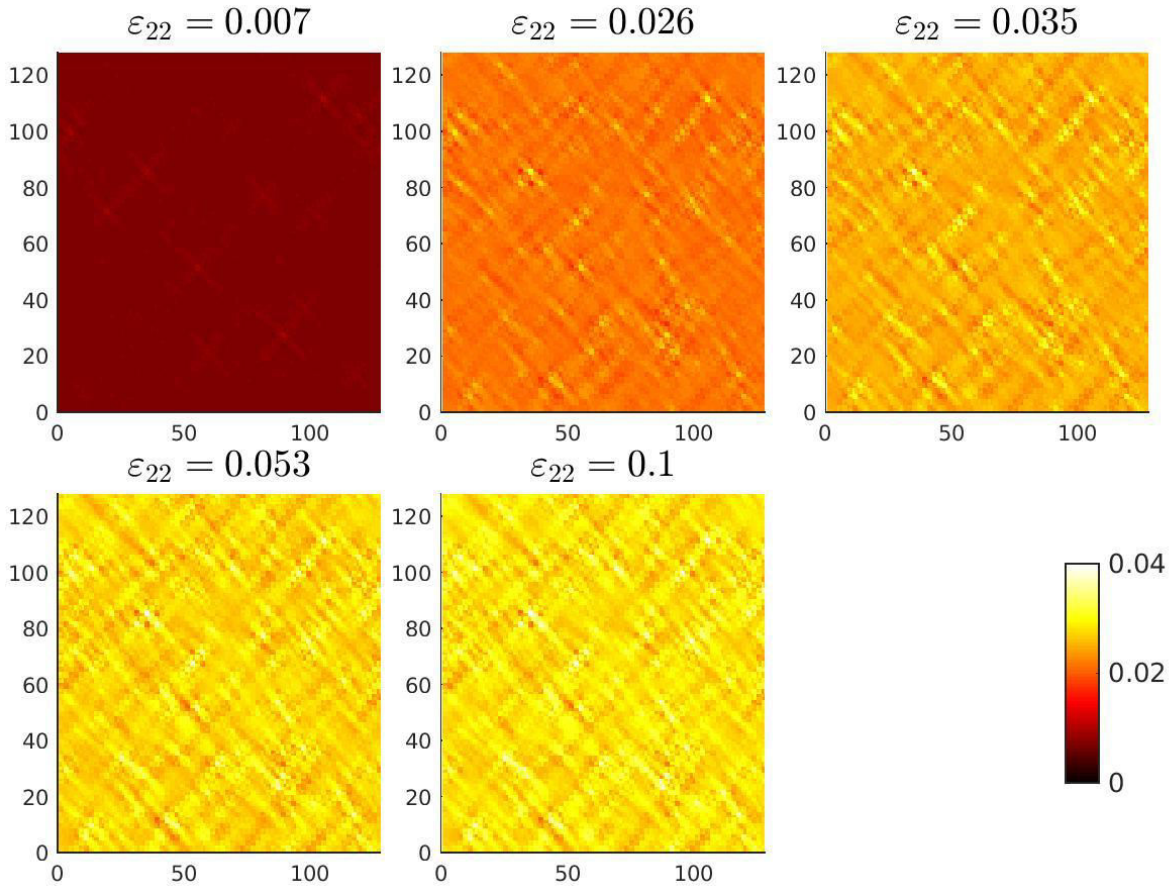


Figure 32 : Carte de la différence de déformation ε_{22} entre avant la décharge et après celle-ci. La différence de déformation est relativement homogène.

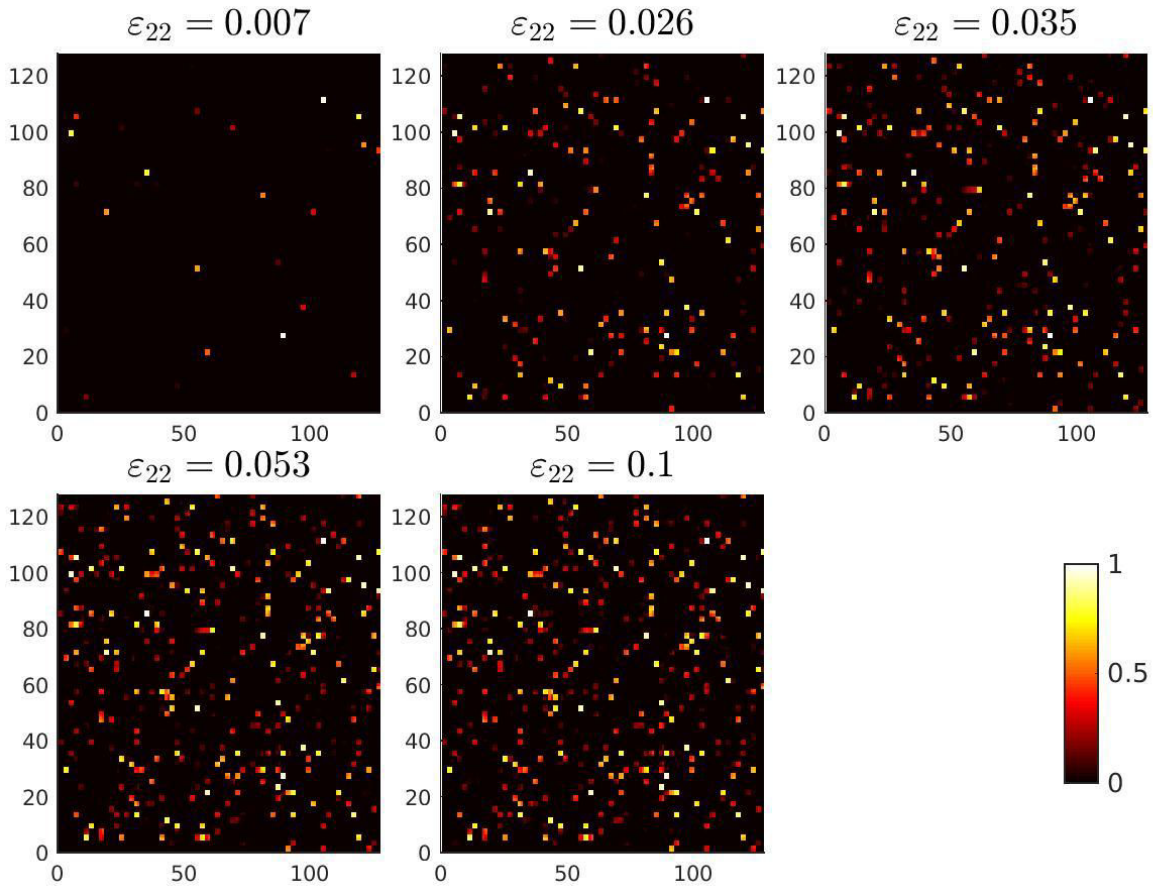


Figure 33 : Différence entre la déformation visco-plastique dans le patin de la loi de Maxwell au plateau et la la charge normalisé par la différence de déformation locale entre charge et décharge pour une décharge à $\varepsilon_{22} = 0.1$ (fin de la charge). $d = \frac{\varepsilon_{22}^{vp}(plateau) - \varepsilon_{22}^{vp}(decharge)}{\varepsilon_{22}(plateau) - \varepsilon_{22}(decharge)}$. Cette grandeur est comprise entre 0 et 1. Ici quasiment toutes les valeurs de d sont proches de 0 ce qui veut dire qu'aucune déformation visco-plastique ne s'est produite à la décharge mis à part les domaines très rapides qui apparaissent en plus clair sur ces cartes.

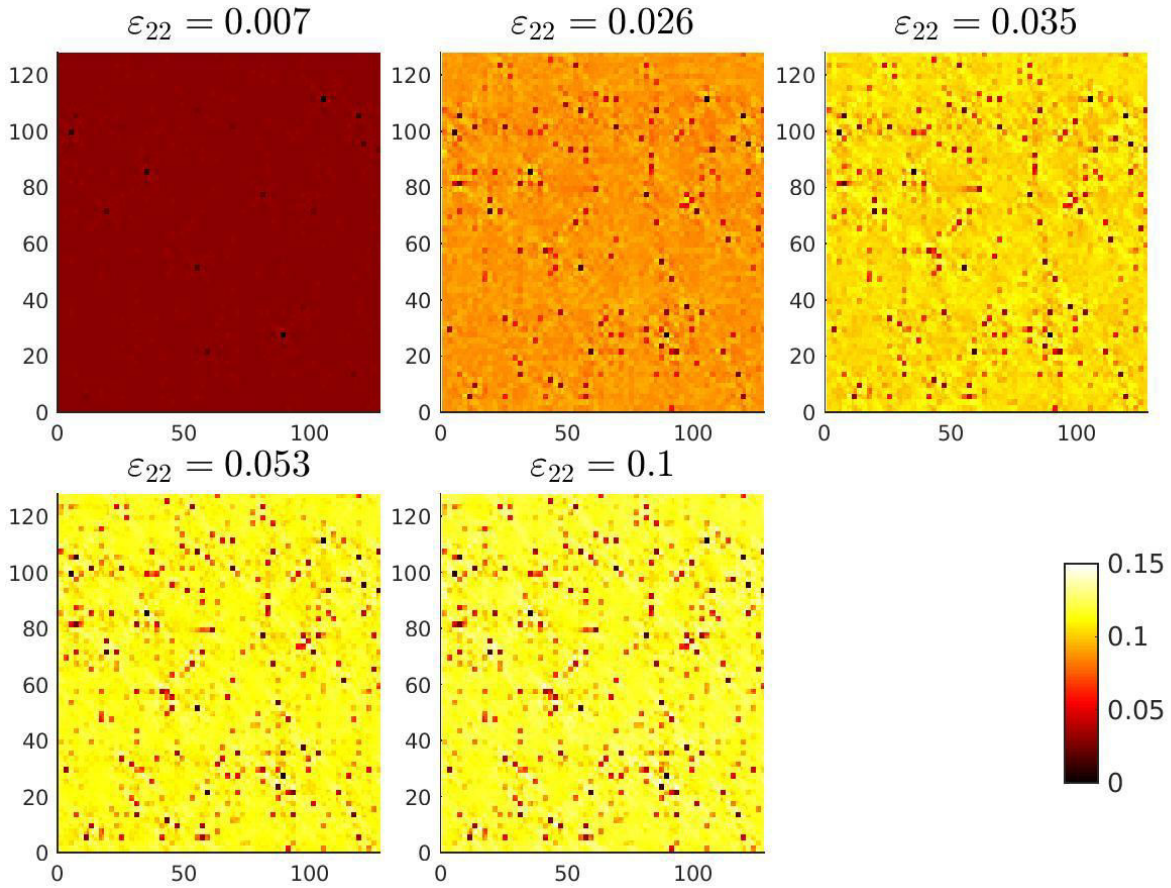


Figure 34 : Différence de $\sigma_{22} - \sigma_{11}$ entre avant la décharge et après celle-ci pour différents niveaux de déformation avant décharge. Ces cartes sont quasiment homogènes ce qui montre un décalage quasi-uniforme en contrainte à la décharge.

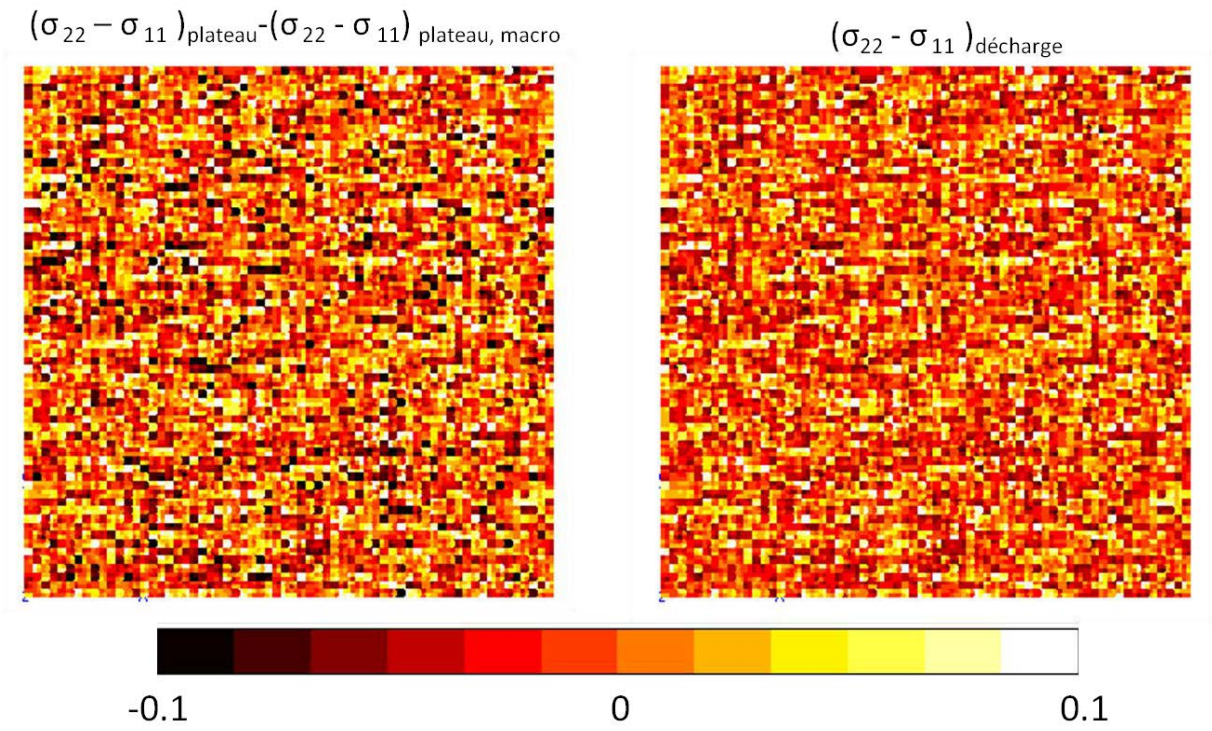


Figure 35 : A gauche : Différence entre $\sigma_{22} - \sigma_{11}$ au plateau et $\sigma_{22} - \sigma_{11}$ moyenné spatialement au plateau. A Droite : $\sigma_{22} - \sigma_{11}$ à la décharge. On observe que la carte de contrainte de droite est exactement la même qu'à gauche sauf en quelques domaines très rapides qui ne portent de contrainte ni au plateau ni à la décharge. Ces domaines apparaissent en noir sur la carte de gauche.

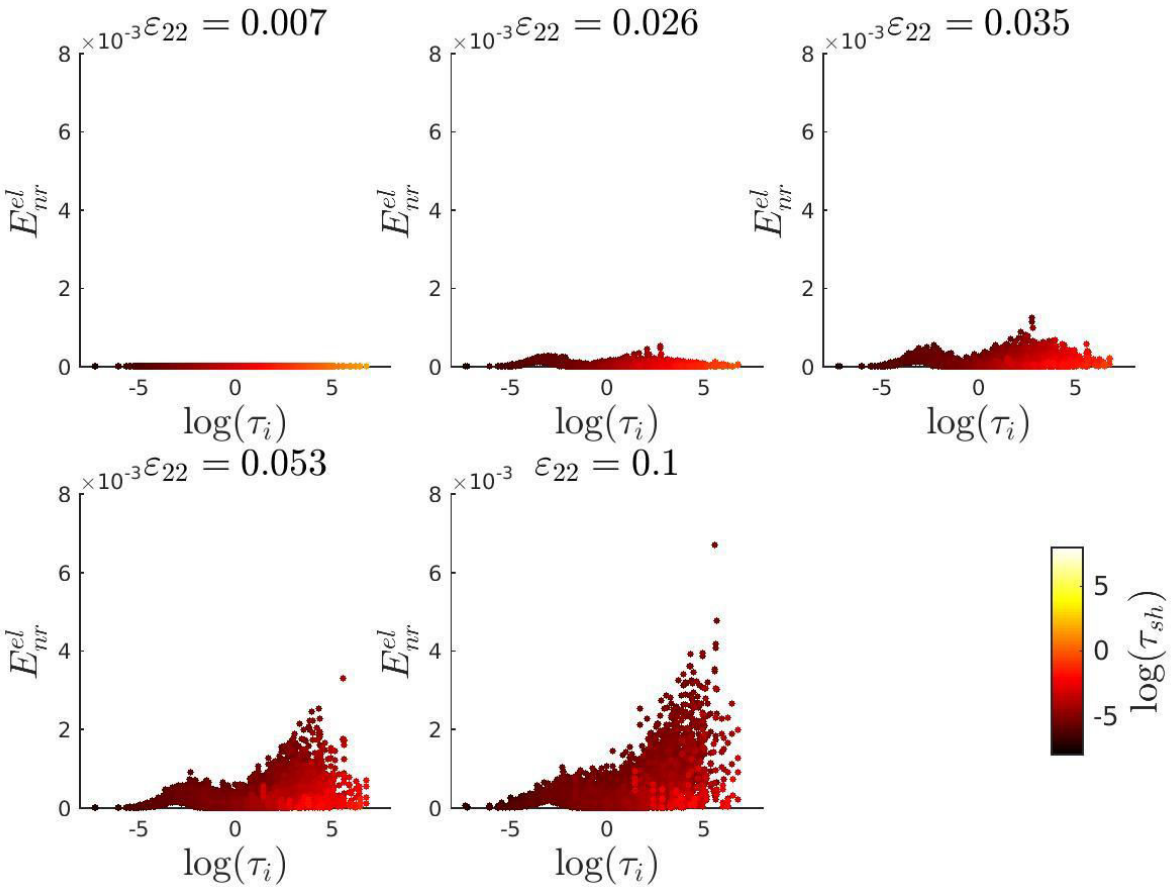


Figure 36 : Corrélation entre énergie interne non-récupérable et temps de relaxation τ_i

Sur la Figure 36, l'évolution de la corrélation entre E_{nr}^{el} et $\log(\tau_i)$ est tracée en différents points de décharge. Nous avons vu sur la Figure 28 que $\log(\tau_{sh})$ était corrélé linéairement à $\log(\tau_i)$. $f(\sigma)$ est donc lui aussi corrélé linéairement à $\log(\tau_i)$. Il est donc logique que l'énergie mécanique non récupérable macroscopiquement soit corrélée aux temps de relaxation intrinsèques. On observe en fait que l'énergie non récupérable présente un minimum autour de $log(\tau_i) = 0$ qui correspond à la zone de la distribution de contrainte $\sigma_{22} - \sigma_{11}$ proche de 0, donc portant peu d'énergie. Il ne faut pas en fait oublier que cette énergie étant quadratique en contrainte, une distribution de contrainte homogène conduira à un minimum en énergie pour les contraintes nulles. Pour des $\log(\tau_i)$ plus petits, la contrainte est négative et pour les plus grands τ_i, la contrainte est positive. Enfin, les τ_i les plus faibles sont trop rapides pour porter de l'énergie élastique comme vu précédemment. Sur la Figure 37, on observe que l'énergie irrécupérable apparait peu corrélée spatialement ce qui est normal puisqu'elle apparait corrélée à τ_i qui est lui-même non corrélé spatialement. Les zones sombres sur ce graphe correspondent aux bandes de cisaillement qui semble porter

moins d'énergie non-récupérable. En effet, les temps courts portent moins d'énergie non-récupérable que les temps longs sur la Figure 36.

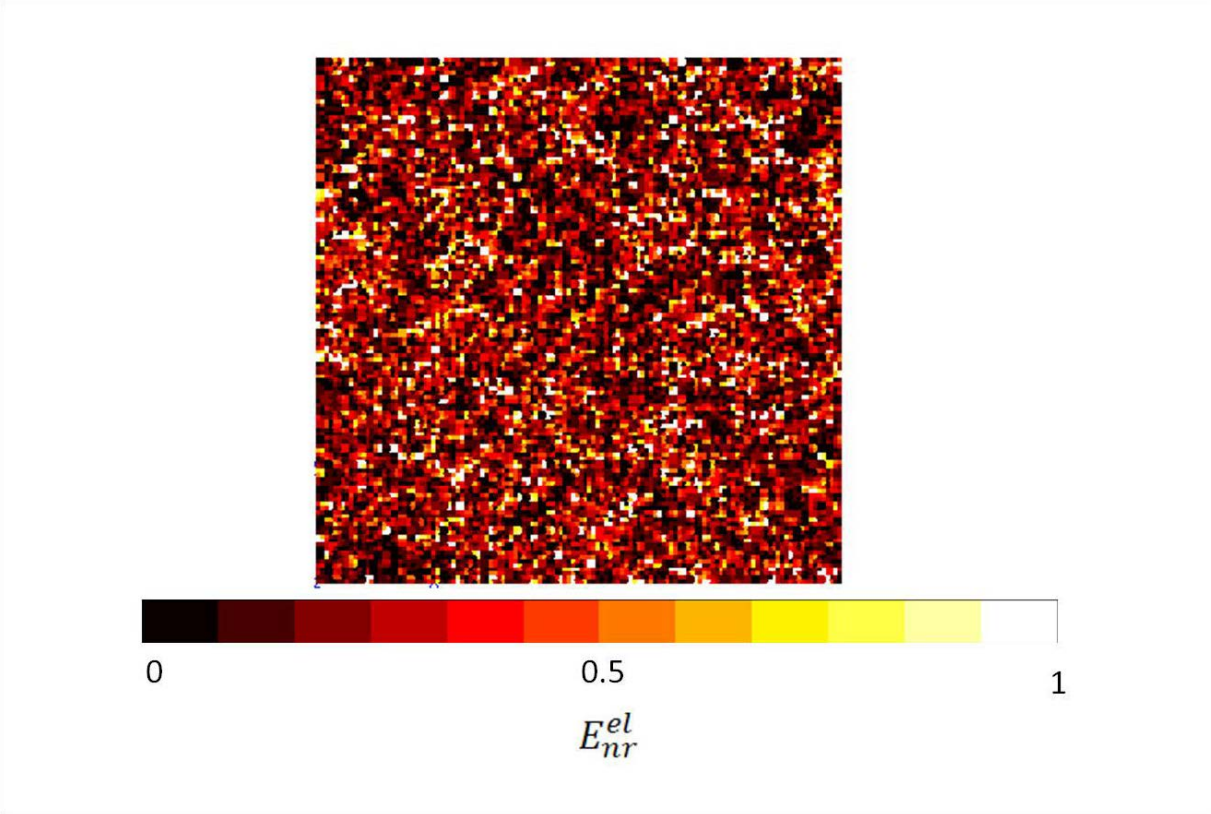


Figure 37 : Carte d'énergie interne non récupérable. Celle-ci correspond à l'énergie élastique après décharge. On n'observe pas vraiment de structure spatiale mis à part des zones sombres qui correspondent aux bandes de cisaillement qui portent en moyenne moins d'énergie élastique que les zones de temps longs.

b) Estimation du ratio $R = \frac{E_{irr}^{el}}{E_{el}}$

Nous avons montré que la distribution des temps de relaxation τ_{sh} était quasiment uniforme lors de la charge ce qui amène $f(\sigma)$ à se corréler à $\log(\tau_i)$. Les distributions de $f(\sigma)$ et $\sigma_{22} - \sigma_{11}$ deviennent par ce fait Gaussiennes. Lors de la décharge, la distribution de $\sigma_{22} - \sigma_{11}$ se translate jusqu'à ce que sa valeur moyenne soit nulle. L'amplitude de cette translation est donc de $\sigma_y = (\sigma_{22} - \sigma_{11})_{yield,macro}$. Dans cette partie, nous allons mettre en évidence une expression du ratio entre énergie élastique irrécupérable et énergie élastique au plateau.

Pour simplifier l'écriture et le raisonnement, nous ferrons comme si la loi matériau était unidimensionnelle et nos noterons s la contrainte. Soit $p(s)$ la distribution de contrainte à la

décharge. La distribution de contrainte au plateau est alors $p(s+s_y)$ où s_y est la contrainte macroscopique au plateau.

On a alors $R = \frac{\int s^2 p(s) ds}{\int (s+s_y)^2 p(s) ds}$. Le numérateur n'est autre que la variance σ_s^2 de la distribution de contrainte égal à $(\Sigma\sigma \ln(10))^2$.

En développant le dénominateur, on trouve :

$$R = \frac{1}{1 + \left(\frac{s_y}{\sigma_s}\right)^2}$$

En remplaçant l'expression de σ_s on a alors :

$$R = \frac{1}{1 + \left(\frac{s_y}{\Sigma\sigma \ln(10)}\right)^2}$$

Ce qui s'écrit aussi d'après le calcul effectué en première partie de ce chapitre :

$$R = \frac{1}{1 + \left(\frac{W(\frac{G_g \tau_{i,perco} \dot{\varepsilon}}{\Sigma})}{\sigma \ln(10)}\right)^2}$$

Où τ_{macro} est le temps intrinsèque des τ_i les plus lents du réseau de percolation des domaines rapides. Ce temps est de l'ordre de 1. Puisque dans le régime plastique, $\log\left(\frac{G_g \tau_{macro} \dot{\varepsilon}}{\Sigma}\right) > 3$, On peut approximer la fonction de Lambert par

$$W(x) = 1.8 \log(x)$$

Ainsi,

$$R = \frac{1}{1 + \left(\frac{0.78 \log(\frac{G_g \tau_{i,perco} \dot{\varepsilon}}{\Sigma})}{\sigma}\right)^2}$$

Cette relation prédit bien la décroissance de R avec le taux de déformation puisque s_y W est une fonction croissante qui tend vers l'infini de façon quasi-logarithmique. On observe de plus une augmentation de R avec σ, l'écart-type de la distribution de temps intrinsèque τ_i.

c) Comparaison numérique

Comparons maintenant l'estimation du ratio R effectuée au paragraphe précédent à ceux mesurés à l'issue de nos simulations. Cette comparaison apparait en Figure 38. Nous avons ici directement mesuré la contrainte au plateau $s_y = (\sigma_{22} - \sigma_{11})_{plateau}$ et tracé :

$$R = \frac{1}{1 + \left(\frac{s_y}{\Sigma\sigma \ln(10)}\right)^2}$$

Ce scaling ne marche évidemment pas pour les vitesses plus faibles que $\log(\dot{\varepsilon}) = 2$ puisque la distribution de contrainte au plateau n'y est pas gaussienne. En effet, beaucoup de temps de la distribution de temps τ_i sont trop rapides en dessous de cette valeur pour porter de la contrainte. En revanche, grâce à ce scaling simple, nous retrouvons un bon accord avec les ratios R mesurés à l'issue de nos simulations. Cela veut dire que nous avons bien compris les phénomènes mis en jeu au cours d'une décharge qui mènent à une énergie non récupérable à la décharge.

Pour du polycarbonate (PC), nous avons estimé les valeurs des paramètres de notre modèle via les courbes de mécanique obtenues par Oleynik en traction uniaxiale. L'identification de ces paramètres est très approximative et méritera d'avantage de précision. Nous obtenons donc : $G_g = 1600MPa$ et Σ=7MPa. Nous supposons que $\sigma = 2$. En supposant que l'énergie élastique au plateau est proportionnelle à $(\sigma)^2$, nous obtenons un ratio $R = 0.26$ dans notre modèle. On est encore très loin du rapport R_U=0.69 obtenu expérimentalement.

L'analyse faite dans ce paragraphe nous a permis de comparer notre modèle aux ratios R_U obtenus par Oleynik. La conclusion est sans appel, notre modèle mène à des ratios trop faibles (d'un facteur 2 à peu près) pour qu'il soit acceptable en l'état. Ceci signifie sans doute que les choix des lois non-linéaires sont trop éloignées de la réalité. En fait comme montré

dans ce chapitre, la forme précise de la distribution de contrainte – qui provient du lien entre le temps de relaxation linéaire, et sa variation avec la contrainte, contrôle ce ratio. Il est aussi possible que d'autres effets dus à l'extensibilité des chaines qui n'a pas été considéré ici, aient un rôle crucial. Quoi qu'il en soit, cette étude nous donne des pistes pour mieux comprendre ce phénomène de stockage d'énergie et réussir à modéliser quantitativement les ratios R_U mesurés expérimentalement.

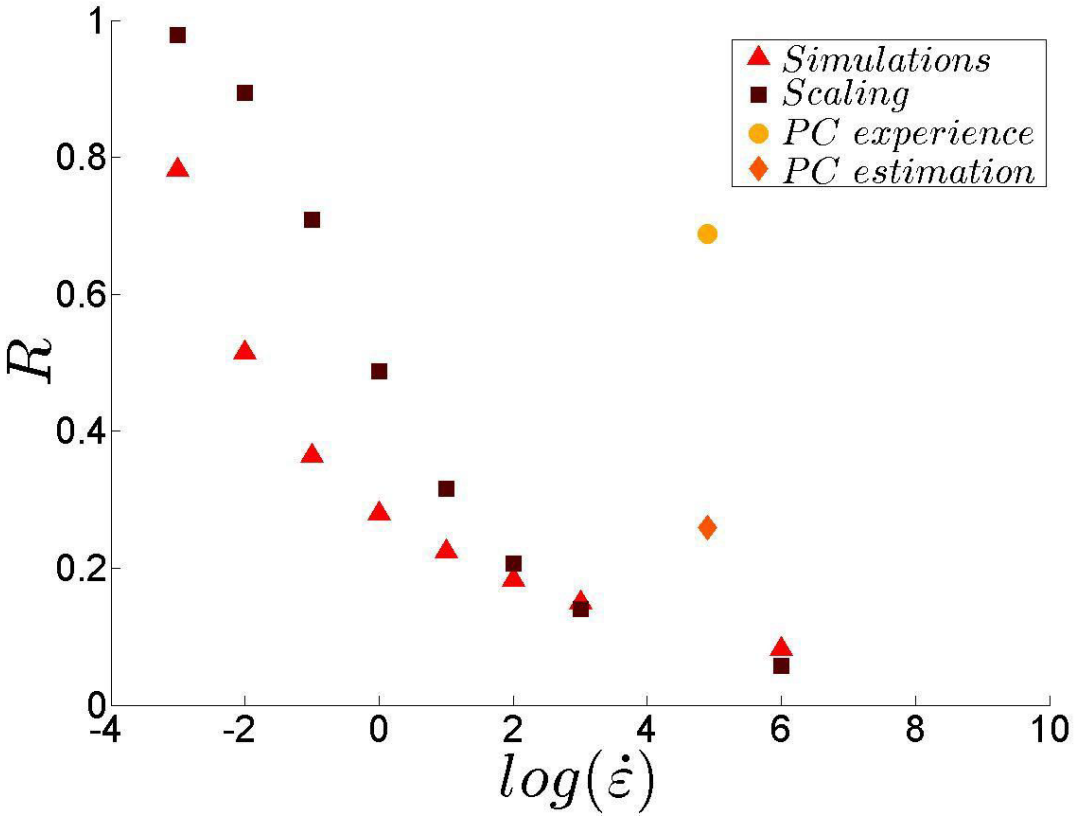


Figure 38 : (a) Evolution de ratio $R = \frac{E_{irr}^{el}}{E_{el}}$ (triangles rouges) en fonction de $log(\dot{\varepsilon}_{22})$ pour nos simulations. Sur le même graphe est également représenté le ratio $R_U = \frac{\Delta U_{irr}}{\Delta U_{\varepsilon}}$ expérimental[3] obtenus à 298K pour du polycarbonate ($T_g = 423K$) $\varepsilon_{22} = 40\%$ pour une charge à $\dot{\varepsilon}_{22} = 5.10^{-4}s^{-1}$ dans un test de compression uniaxiale. La valeur de $log(\dot{\varepsilon}_{22})$ en abscisse pour ces points expérimentaux ont été déduites de l'écart à la température de transition vitreuse et du coefficient a_T mesuré expérimentalement[18]. On observe une diminution du ratio R_U avec $log(\dot{\varepsilon}_{22})$ également. L'ordre de grandeur de ration R estimé pour le PC via notre modèle (losange) reste assez éloigné du niveau de R_U mesuré expérimentalement (cercle).

d) Discussion sur la signification physique de R

L'ensemble de cette partie tend à explorer des pistes d'amélioration de notre modèle dans l'état actuel des choses. Les idées avancées ici ne sont donc que des pistes sujettes à discussion.

On a vu qu'au premier ordre dans le régime plastique, R ne dépend que du rapport $\frac{G_g}{\Sigma}$, de σ et de $\tau_{i,perco}\dot{\epsilon}$.

Dans le modèle tel qu'écrit actuellement, pour avoir un niveau de ratio $R_U = 69\%$ tel qu'observé par Oleynik pour de PC, il faut donc avoir $\frac{\sigma_y}{\Sigma\sigma\ln(10)} = \sqrt{\frac{1-R_U}{R_U}}$=0.67 ce qui reviendrait soit à diminuer la valeur de $\frac{\sigma_y}{\Sigma}$, soit à augmenter σ. Dans l'état actuel du modèle, nous ne pensons pas pouvoir franchir ce cap.

σ_y/Σ est une grandeur déterminée par le processus de transition entre le domaine élastique et le plateau. Cette grandeur est donc directement liée au réseau de contrainte locale et à la façon dont le désordre de déformation s'organise. Nous sommes relativement confiants sur ce processus détaillé au chapitre 2 et au cours de ce chapitre. L'estimation de $\sigma = 2$ nous apparait aussi plutôt robuste.

En revanche, le fait de décaler les temps de manière exponentielle $\tau_{sh} = \tau_i e^{-f(\sigma)/\Sigma}$ n'a pas de fondement théorique solide. L'expression de la fonction $f(\sigma)$ pourrait aussi être remise en cause. Ainsi, nous avons montré que sur le plateau, τ_{sh} s'homogénéise de façon à ce que f(σ) se distribue de la même façon que τ_i. Si le phénomène d'homogénéisation de τ_{sh} nous apparait robuste, la façon de l'exprimer nous l'apparait moins. Ainsi, en changeant cette expression nous pourrions augmenter l'écart-type de la distribution de contrainte au plateau et ainsi augmenter le ratio R obtenu via nos simulations. Les données de Mark Ediger obtenues par photo-bleaching[12] donnant l'écart-type de la distribution de temps au cours d'une charge pourraient nous donner une assise solide pour tester une nouvelle approche théorique menée en parallèle. Parmi les approches théoriques possibles, nous pouvons citer une façon de décaler les temps de relaxation avec la contrainte qui découle de la théorie du volume libre développée par Didier Long et qui sera publiée prochainement.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous montrons qu'avec un modèle inspiré du modèle d'Eyring mais avec une distribution de temps de relaxation (ce qui correspond à une distribution de hauteur de barrière d'énergies dans le modèle d'Eyring), nous reproduisons au moins qualitativement l'ensemble des phénomènes exposés au chapitre 1 sur la mécanique des polymères dans le régime non linéaire. En effet, nous reproduisons en sus d'une accélération des temps de relaxation locaux, une homogénéisation de ces temps comme décrit expérimentalement.

Rappelons les différents phénomènes observés à grande vitesse de déformation et de décharge. Ce travail démontre que l'accélération des temps de relaxation par la contrainte amène le système à se déformer de façon visco-plastique pour des contraintes bien plus faibles que pour une loi viscoélastique linéaire. La transition entre le régime élastique et le régime visco-plastique se produit lors de la percolation de zones plus rapides que $\log(\dot{\varepsilon})$. Le niveau de contrainte du système et donc le niveau de contrainte au plateau sera donc contrôlé par les zones les plus lentes (de viscosité les plus élevées) de ce réseau de percolation de domaines rapides. Ces domaines à plus forte viscosité transmettront cette contrainte à leurs voisin plus lents que $\log(\dot{\varepsilon})$ et forment avec eux le réseau de lignes de fortes contraintes analogue à celui décrit au chapitre 2 bien que plus dense (cela est dû au test mécanique appliqué qui est ici une rampe en déformation à la place d'un échelon de déformation au chapitre 2). En revanche, l'augmentation de la déformation et l'arrivée au plateau amène à une perte d'organisation spatiale de la contrainte. Les temps de relaxation τ_{sh} s'homogénéisent. Ainsi, le désordre en contrainte au plateau est caractérisé par la distribution de $f(\sigma)$ qui se corrèle à la distribution de temps intrinsèque τ_i que nous avons choisie gaussienne.

Nous montrons également qu'à la décharge, très vite, les temps de relaxations locaux τ_{sh} redeviennent plus grands que $\log\left(\frac{1}{\dot{\varepsilon}}\right)$ et, si la vitesse de charge et décharge est suffisamment grande par rapport à tous les temps du système, tous les domaines se déforment de façon élastique. On a alors une simple translation de la distribution de contrainte jusqu'à ce que celle-ci acquière une moyenne nulle. L'écart-type de celle-ci est en revanche quasiment conservé. Nous avons montré que les temps les plus courts du système supportent plutôt une contrainte négative alors que les temps longs ont plutôt une contrainte positive après décharge c'est-à-dire au point où la contrainte macroscopique est revenue à zéro. Ce phénomène de désordre en contrainte (aussi appelé contrainte interne) est responsable de l'énergie élastique non récupérable observée expérimentalement. Le modèle présenté ici et les simulations par

éléments finis qui l'accompagnent permettent une visualisation inédite de cette contrainte interne et plus généralement de la contrainte et la déformation dans le régime non-linéaire.

Si notre modèle en l'état actuel des choses a démontré dans ce chapitre son pouvoir descriptif de l'ensemble des subtilités de la mécanique non linéaire des polymères amorphes décrites au chapitre 1, l'étude actuelle faillit à démontrer son efficacité quantitative et il faudrait certainement réfléchir sur le choix de la non-linéarité pour poursuivre plus avant la discussion. Il faudrait aussi, comme suggéré par D. Long envisager des couplages entre la mobilité et l'extension des chaines, qui augmenterait significativement les niveaux de contraintes internes. Ce travail apporte donc un cadre nouveau pour développer des pistes de réflexion théoriques et de nouveaux moyens de valider les différents modèles développés jusqu'à présents sur l'accélération des temps de relaxation par la contrainte. Une approche couplée entre nos simulations et la comparaison aux expériences de photo blanchiment et de mesures d'énergie non récupérable nous apparait par exemple extrêmement prometteuse.

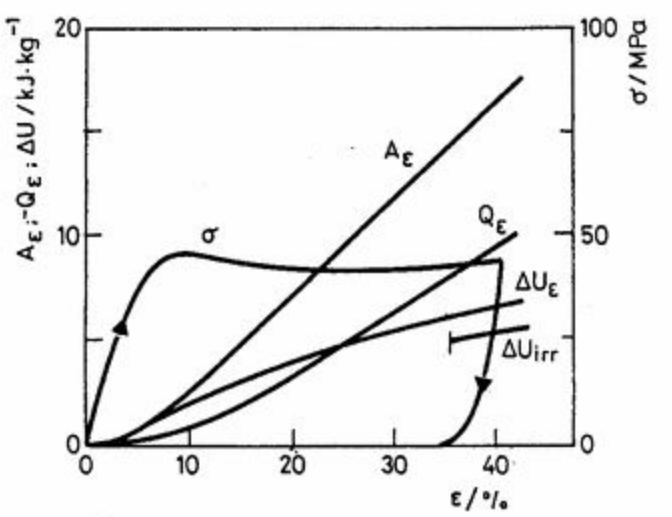


Fig. 7 The same as for Fig. 3. Polymer: PC

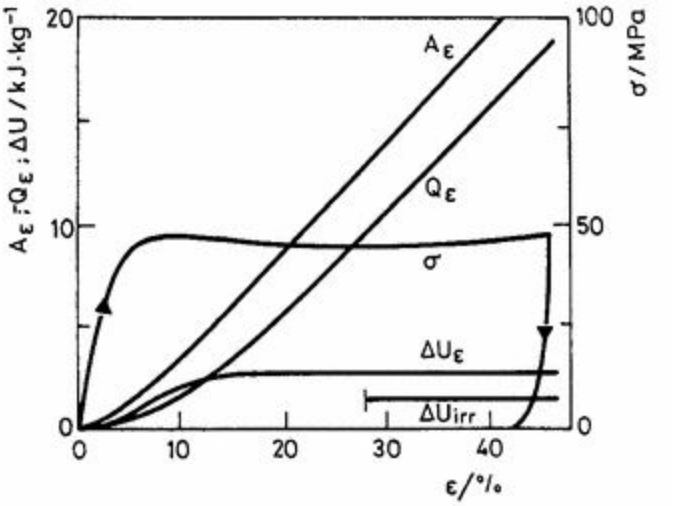


Fig. 8 The same as for Fig. 3. Polymer: ABS

Figure 39 : Evolution de A_ε, Q_ε, σ, ΔU_ε et ΔU_{irr} en fonction de la déformation pour du PC (en haut) et de l'ABS (en bas). $\frac{d\varepsilon}{dt} = 3.10^{-2} min^{-1}$ et T=298K. Mesures réalisées en imposant un test en compression uniaxiale. Tg=417K à 1Hz

Les résultats d'Oleynik montrent que l'énergie interne à la charge et l'énergie interne non récupérable continuent d'augmenter après que le plateau en contrainte soit atteint. L'énergie récupérable reste constamment de l'ordre de l'énergie interne stockée à la transition entre régime élastique et régime plastique. L'augmentation de l'énergie interne du système au plateau est uniquement due à l'augmentation de l'énergie non-récupérable. La question est de savoir sous quelle forme est cette augmentation. Le modèle tel qu'il est écrit plafonne la contrainte dans le système en conférant aux domaines trop contraints un temps de relaxation rapide. Or le désordre de contrainte doit s'amplifier sur le plateau tout en maintenant la

contrainte moyenne constante, ce qui n'est pas le cas pour notre modèle dans sa version actuelle. L'augmentation de l'énergie interne proviendrait d'une amplification des fortes contraintes locales au plateau, celles-ci étant compensées par une baisse de la contrainte sur d'autres domaines. Les fortes contraintes créant des énergies élastiques bien plus grandes (puisque l'énergie est quadratique en contrainte), l'énergie interne du système augmenterait alors. En injectant une non-linéarité supplémentaire qui rigidifie les domaines très déformés, on pourrait peut-être expliquer les résultats d'Oleynik. Ceci pourrait par exemple provenir de l'extensibilité limite des chaînes – c'est-à-dire d'une rigidification des domaines lorsque les chaines sont très étirées. Nous prévoyons de tester l'effet d'une extensibilité limite de chaine sur nos résultats.

Un autre effet envisageable est plus macroscopique. En fait, l'énergie interne non récupérable créée au plateau pourrait être associée à un changement de densité locale provoqué par la déformation plastique. En effet, Whitney et Andrews[20] ont montré qu'en compression uniaxiale, une augmentation du volume de l'échantillon (de l'ordre de 0.5% - donc significative sur les temps de relaxations) avait lieu alors même que la pression augmente en compression uniaxiale. Il faudrait également comprendre pourquoi ce changement de densité est conservé après décharge de la contrainte amenant ainsi à l'observation de l'exotherme dans une large gamme de températures inférieurs et même supérieure à T_g[5].Cet effet est d'ailleurs peut être assez proche de l'effet d'extensibilité limite, les deux effets pouvant être en fait couplés.

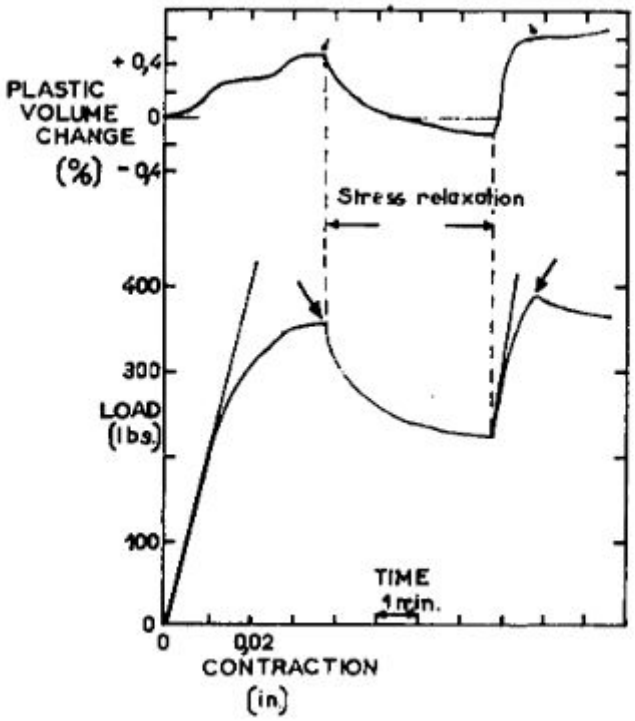


Figure 40 : Courbe de changement de volume et courbe de la contrainte en fonction de la déformation au cours d'une charge interrompu et reprise.[20]

Pour conclure, nous avons montré, qu'une augmentation de la mobilité sous l'effet de la contrainte, génère naturellement de la contrainte interne après décharge. Néanmoins cet effet seul n'est pas capable de reproduite quantitativement les observations expérimentales. Il faut vraisemblablement introduire localement un terme de rigidification – similaire au strain hardening macroscopique - sous déformation pour expliquer quantitativement les expériences d'Oleynik et d'Hasan-Boyce.

Bibliographie

(1) Nanzai, Y.; Miwa, A.; Cui, S. Z. *JSME Int. J. Ser. A* **1999**, *42* (4), 479–484.
(2) Nanzai, Y. *J. Non-Cryst. Solids* **2002**, *307–310*, 481–488.
(3) Salamatina, O. B.; Rudnev, S. N.; Voenniy, V. V.; Oleynik, E. F. *J. Therm. Anal.* **1992**, *38* (5), 1271–1281.
(4) Rudnev, S. N.; Salamatina, O. B.; Voenniy, V. V.; Oleynik, E. F. *Colloid Polym. Sci.* **1991**, *269* (5), 460–468.
(5) Hasan, O. A.; Boyce, M. C. *Polymer* **1993**, *34* (24), 5085–5092.
(6) Ferry, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*; John Wiley & Sons, 1980.
(7) Eyring, H. *J. Chem. Phys.* **1936**, *4* (4), 283–291.
(8) Loo, L. S.; Cohen, R. E.; Gleason, K. K. *Science* **2000**, *288* (5463), 116–119.
(9) Kalfus, J.; Detwiler, A.; Lesser, A. J. *Macromolecules* **2012**, *45* (11), 4839–4847.
(10) Lee, H.-N.; Riggleman, R. A.; de Pablo, J. J.; Ediger, M. D. *Macromolecules* **2009**, *42* (12), 4328–4336.

(11) Bending, B.; Christison, K.; Ricci, J.; Ediger, M. D. *Macromolecules* **2014**, *47* (2), 800–806.
(12) Riggleman, R. A.; Lee, H.-N.; M. D. Ediger; de Pablo, J. J. *Soft Matter* **2010**, *6* (2), 287–291.
(13) Leonforte, F.; Boissière, R.; Tanguy, A.; Wittmer, J. P.; Barrat, J.-L. *Phys. Rev. B* **2005**, *72* (22), 224206.
(14) Rottler, J.; Robbins, M. O. *Phys. Rev. E* **2001**, *64* (5), 051801.
(15) Merabia, S.; Sotta, P.; Long, D. R. *Macromolecules* **2008**, *41* (21), 8252–8266.
(16) Halary, J. L.; Laupretre, F.; Monnerie, L. *Polymer Materials: Macroscopic Properties and Molecular Interpretations*; John Wiley & Sons, 2011.
(17) Simo, J. C.; Hughes, T. J. R. *Computational Inelasticity*; Springer Science & Business Media, 2006.
(18) O'Connell, P. A.; McKenna, G. B. *Polym. Eng. Sci.* **1997**, *37* (9), 1485–1495.
(19) Masurel, R. J.; Cantournet, S.; Dequidt, A.; Long, D. R.; Montes, H.; Lequeux, F. *Macromolecules* **2015**, *48* (18), 6690–6702.
(20) Whitney, W.; Andrews, R. D. *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* **1967**, *16* (5), 2981–2990.

Conclusion générale et perspectives

Au cours de cette thèse, nous avons mis en lumière les mécanismes qui font des hétérogénéités dynamiques l'acteur central de la mécanique des polymères dans la zone de transition vitreuse.

Régime linéaire

Notre modèle consiste à distribuer aléatoirement des temps de relaxation sur des domaines représentant une hétérogénéité dynamique selon une loi log-normale distribuée sur 4 à 8 décades de temps, en accord avec les résultats expérimentaux. Ainsi, dans le domaine linéaire, nous avons montré que la transition vitreuse correspond à la percolation d'hétérogénéités dynamiques lentes par rapport à la fréquence de sollicitation. Décrivons la variation de la structure pour des fréquences de sollicitations croissantes. A basse fréquence, seuls quelques domaines à fort module sont présents dans une matrice à faible module. Ces domaines très lents génèrent dans leur voisinage immédiat une modulation de la contrainte et de la déformation dans des lobes à 45° des axes propres du tenseur de déformation comme prédit par le calcul de l'inclusion d'Eshelby. Lorsque la fréquence d'observation augmente, la déformation se localise sur des bandes à 45° des axes principaux du tenseur de contrainte laissant les autres domaines peu déformés. Puis, en augmentant encore la fréquence, on voit apparaitre des lignes de fortes contraintes qui traversent l'échantillon. Ces lignes de domaines lents vont percoler pour des fréquences croissantes. Proche de la percolation les domaines les plus lents de ces bandes de forte déformation commencent à présenter un module de plus en plus élevé entrainant une augmentation rapide du niveau de contrainte à l'intérieur du système. Dans ce régime, le comportement est contrôlé par les plus rapides des domaines lents situés sur les lignes de contraintes. A l'échelle macroscopique celui-ci est quasi-Maxwellien dans ce régime. A très haute fréquence, lorsque le module des hétérogénéités les plus lentes du réseau de domaine rapides devient égal au module vitreux, le module macroscopique est très proche de sa valeur maximum et croît à nouveau très peu avec la fréquence. Dans ce régime de fréquence, seuls quelques domaines rapides subsistent. On retrouve alors la situation symétrique à la situation initiale : on a finalement quelques domaines mous dans une matrice dure.

Tout ceci contrôle l'évolution du module macroscopique dans le régime linéaire et amène à un accord convainquant entre les simulations et l'expérience en ajustant simplement l'écart-type σ de la distribution log-normale de temps de relaxation.

Dans tout ce processus, il est important de noter que les transferts de contraintes ont un rôle majeur. En fait, les domaines rapides écrantent les domaines lents. Cela se traduit par le fait que le spectre de temps viscoélastique macroscopique est partiellement tronqué dans le domaine des basses fréquences par rapport à celui des temps intrinsèques. Cet effet a une conséquence importante sur le confinement comme exposé maintenant.

Confinement

La même approche a été menée sur les films de polymères confinés à l'échelle de quelques hétérogénéités dynamiques. Il a été démontré que des décalages de transition vitreuse vers les hautes températures sont observés lorsque l'épaisseur du film confiné est comprise entre 1 à 8 hétérogénéités dynamiques. Cela correspond à des épaisseurs de 3 à 40nm selon la taille des hétérogénéités dynamiques qui est un paramètre assez peu précisément connu (2 à 5nm) et variant avec la température. Notre modèle retrouve la loi de puissance- mesurée expérimentalement et prédite théoriquement- décrivant l'évolution du décalage de température de transition vitreuse avec l'épaisseur du film considéré. Dans une géométrie très confinée, la dynamique de relaxation du module est fortement modifiée par des contraintes géométriques. En effet, la dynamique de relaxation décrite précédemment ne peut plus s'opérer dans un polymère confiné car l'épaisseur du film n'est pas suffisante pour que le réseau de contrainte et de déformation tel que décrits précédemment puisse se former. En revanche, il suffira de très peu de chemins composés de domaines lents entre les deux parois rigides confinant le système pour considérablement durcir le module de relaxation d'un film de polymère. En fait contrairement au cas « bulk » il n'y a pas d'écrantages des domaines lents par les domaines rapides. La distribution de temps de la raideur du système est proche de la relaxation de temps intrinsèques. L'absence de troncature de la distribution aux temps longs peut être interprétée en première approximation comme un décalage de la fréquence de transition vitreuse. Pour des films d'une seule hétérogénéité dynamique d'épaisseur, notre modèle prédit des décalages de T_g de l'ordre d'une décade en fréquence soit environ 4K pour des distributions de fluctuations dynamiques caractéristiques d'homopolymères.

Pour estimer la contribution propre aux hétérogénéités intrinsèques d'un verre dans les décalages de T_g observés pour des polymères vitreux en milieu confiné, il est nécessaire de

connaitre la taille d'une hétérogénéité qui serait comprise entre 2 et 5nm. On obtient ainsi un accord raisonnable avec les données expérimentales obtenues par RMN dans une matrice polyethylacrylate renforcée par des nanoparticules si on fixe la taille d'une hétérogénéité dynamique à 5nm. Dans ce cas, le hétérogénéités intrinsèques à la matrice polymère vitreuse entraineraient des décalages de température de transition vitreuse de l'ordre de 4K pour les films polymères de 5nm d'épaisseur confinés entre 2 nanoparticules On en déduit que les décalages plus importants – de l'ordre de 10 à 20K- observés dans d'autres systèmes ne peuvent être exclusivement expliqués par les hétérogénéités dynamiques existant dans le système massif. D'autres facteurs contribuent au ralentissement dynamique observé en milieu confiné, telles que les modifications structurales observées pour les chaines polymères en forte interaction avec des surfaces solides. Ils devraient entrainer une modification de la fonction de distribution des temps de relaxation intrinsèque du polymère confiné, ce qui n'a pas été considéré dans cette étude. Pour une description quantitative de la dynamique de verres en milieu confiné, ces effets structuraux doivent être pris en compte au même titre que les effets des hétérogénéités dynamiques.

Finalement, dans ce chapitre, nous isolons précisément le rôle des hétérogénéités dynamiques sur la modification de la mécanique des polymères confinés, en les quantifiant dans l'hypothèse simple où les temps de relaxation ne sont pas du tout modifiés par le confinement.

Régime non-linéaire

Nous avons poursuivi notre approche en modélisant la mécanique non linéaire avec, pour seul ingrédient supplémentaire, une accélération des temps de relaxation avec la contrainte, qui est celle des observations macroscopiques et du modèle d'Eyring. Notre hypothèse est que cette accélération est similaire à celle observée macroscopiquement. Pour des vitesses de relaxation grandes devant les temps de relaxation intrinsèques des hétérogénéités dynamiques, la déformation est uniforme dans le régime élastique puisque tous les domaines sont élastiques à de telles vitesses (il n'y a pas d'hétérogénéité de module dans le modèle). La contrainte augmentant, les temps de relaxation locaux diminuent et certains domaines deviennent des liquides visqueux où se localise la déformation. Au fur et à mesure que la déformation macroscopique augmente, la contrainte macroscopique croît, favorisant localement le ramollissement de plus en plus de domaines. Ainsi des lignes de domaines à temps de relaxation courts se forment. Celles-ci sont orientées à 45° des axes

propres du tenseur de déformation. Lorsque ces lignes se rejoignent, le système est alors traversé par un réseau formé de domaines de type liquides visqueux sur lesquels la déformation va continuer de se localiser. A ce stade, la contrainte macroscopique cesse d'augmenter et se stabilise autour d'une valeur plateau qui correspond à la contrainte au seuil de plasticité.

Le niveau de contrainte macroscopique porté par le système est donc déterminé par les propriétés des domaines les plus lents du réseau de bandes de cisaillement – les bandes étant constituées des domaines les plus rapides -tout comme dans le domaine linéaire. Par contre, dans ces lignes de cisaillement, les temps de relaxation τ_{sh} sont courts et très homogènes et la contrainte qui y est supportée est stable.

En dehors de ces bandes de cisaillement, la contrainte locale qui est supportée par les domaines les plus lents croît avec la déformation. Néanmoins, contrairement au régime linéaire, les zones de plus fortes contraintes sont assez uniformément réparties au-delà du seuil de plasticité. Cette homogénéisation résulte de l'abaissement des temps de relaxation locaux sous l'effet d'une forte contrainte locale, et d'un écrantage du champ de contrainte d'Eshelby autour des zones lentes. La distribution des temps de relaxation locaux se décale vers les temps courts au début de la déformation macroscopique puis devient très étroite au seuil de plasticité et au-delà. L'uniformisation des temps de relaxation locaux τ_{sh} entraine une corrélation de la contrainte locale avec τ_i le temps de relaxation intrinsèque du système : la distribution de τ_i étant log-normale, la contrainte locale se distribue simplement selon une loi normale au plateau de contrainte plastique macroscopique.

A grande vitesse de déformation, lorsque l'on ramène la contrainte macroscopique à zéro (décharge) nous montrons que tous les temps de relaxation locaux redeviennent alors très vite très grands par rapport à la vitesse de déformation élevée imposée. Aucun domaine ne flue donc au cours de la décharge et la déformation élastique est répartie aléatoirement de manière uniforme sur tout le système. La distribution de contrainte subie en fait une translation à la décharge jusqu'à ce que la moyenne de cette distribution soit nulle. L'écart-type de celle-ci est inchangé pendant la décharge.

Ces observations nous ont permis de déterminer une loi simple permettant de déterminer l'énergie élastique stockée après décharge. Par ailleurs, nous montrons que les niveaux d'énergie élastique élastiques non récupérables dans notre modèle ne peuvent atteindre en l'état les niveaux de ratios entre énergie interne non-récupérable et énergie

interne à la charge mesurés par Oleynik. Cette observation suggère qu'il faille ajouter un terme supplémentaire de rigidification aux fortes déformations dans la loi locale. Notre travail offre ainsi un cadre d'étude prometteur afin de décrire ce phénomène.

Perspectives

Ce travail de thèse a ouvert le champ à plusieurs autres études.

Nous pourrons poursuivre la comparaison de notre modèle à d'autres systèmes que des polymères purs. L'extension de la comparaison de notre modèle à des mélanges de polymères idéaux pour lesquels les distributions de temps sont modulables pourra être menée. Cette étude serait un bon test de notre modèle et pourrait également apporter une contribution intéressante à la compréhension de la mécanique de ces systèmes.

Nos simulations permettront également de fournir un cadre d'étude afin de mieux modéliser la mécanique non linéaire des polymères. Une analyse couplée entre expériences de photo-blanchiment et nos simulations ainsi qu'une comparaison aux expériences d'Oleynik devrait pouvoir être menée. Des pistes théoriques doivent être développées et testées comme celles de la rigidification et/ou de la densification sous étirement

Nouveau modèle

Nous commencé de développer un modèle de relaxation par saut de déformation plastique. Dans ce modèle, chaque domaine a un temps de vie avant de sauter en déformation plastique. A chaque saut, un domaine se verra attribué un nouveau temps de relaxation tiré au sort dans une distribution de temps d'équilibre. La distribution d'équilibre pourra être choisie différente de la distribution de temps initiale afin de modéliser les effets de vieillissement. Ce modèle – plus conforme avec l'idée de base des relaxations par saut des domaines introduites par D.Long - doit être comparé aux résultats de nos simulations avec des éléments de Maxwell. De plus, le fait d'attribuer de nouveaux temps de relaxation à chaque saut devrait modifier la mécanique non linéaire étudiée au chapitre 4. En particulier, c'est une façon de générer les « overshot » ou dépassement de contraintes observées expérimentalement et sensibles au vieillissement. Ce modèle nous apparait donc également plutôt prometteur.