

N° d'ordre : 2587

50376-
1999-
289

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE
EN
SCIENCES DES MATERIAUX**

par

Olivier BUSTIN



**Relaxation structurale des matériaux vitrifiables par
calorimétrie à balayage modulé**

Soutenue le 5 octobre 1999 devant la commission d'examen :

M. Alain Hédoux

M. Marc Bée

M. Marcel Bertault

M. Joaquim Moura Ramos

M. Jean-Marc Buisine

M. Marc Descamps

Professeur, Université de Lille 1

Professeur, Université de Grenoble 1

Professeur, Université de Rennes 1

Professeur, Université de Lisbonne

Professeur, Université du Littoral

Professeur, Université de Lille 1

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Directeur de thèse

A mes parents,

à Sophie.

« Voulez-vous que je vous enseigne le moyen d'arriver à la science véritable ?
Ce qu'on sait, savoir qu'on le sait ;
ce qu'on ne sait pas, savoir qu'on ne le sait pas.
C'est savoir véritablement »

Confucius,
Couvreur, Dans la Chine
Mazenod, 1970.

« Au fond, on ne sait que lorsqu'on sait peu ;
avec le savoir croît le doute. »

Johan Wolfgang Goethe
Sentences en prose, 1970, tr. Lichtenberger,
dans la sagesse de Goethe,
La Renaissance du Livre, 1930.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires de l'Université des Sciences et Technologies de Lille. Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Jacques Lefebvre pour m'avoir accueilli au laboratoire.

La thèse s'est effectuée sous la direction du Professeur Marc Descamps. Je tiens tout d'abord à le remercier de la confiance qu'il m'a témoignée en m'acceptant dans son équipe. Je tiens également à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour l'aide qu'il m'a apportée pendant la thèse. Par sa compétence et sa culture, il en a grandement facilité la réalisation.

Je remercie également Monsieur le Professeur Alain Hédoux pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse.

Messieurs les Professeurs Marcel Bertault et Marc Bée me font l'honneur d'être rapporteurs de cette thèse. Je les remercie vivement de l'intérêt qu'ils portent à ce travail.

Messieurs les Professeurs Joaquim Moura Ramos et Jean-Marc Buisine ont accepté de juger ce travail. J'en suis très honoré et je les prie de trouver ici l'expression de ma gratitude.

Je remercie le Docteur Jean-François Maingonnat pour m'avoir permis de réaliser des mesures de viscosité au sein de son laboratoire à l'INRA.

J'exprime ma gratitude envers les Docteurs Laurent Carpentier, Jean-François Willart et Frédéric Affouard pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

Je remercie sincèrement le Professeur Michel Foulon pour le temps qu'il m'a consacré lors des discussions que nous avons eues.

Je remercie Dominique Prévost pour l'assistance technique qu'il m'a apportée notamment dans la préparation des échantillons et pour sa bonne humeur de tous les instants.

Je voudrais également remercier Yolande Odou pour toute l'aide administrative qu'elle m'a apportée.

Je remercie Messieurs Serge Fauquemberg et Pascal Bonte pour la reproduction de cette thèse.

Je voudrais remercier tout particulièrement Yves Quiquempois pour son soutien moral et sa bonne humeur communicative.

Je remercie également tous les collègues de thèse et étudiants de DEA qui m'ont côtoyés durant ces années.

L'aide la plus précieuse que j'ai reçue au cours de ces années n'est pas d'ordre scientifique. Je la dois à Sophie qui par son aide, sa patience, et son soutien moral lors des moments difficiles a largement contribué à la réalisation de ce travail. Je la dois aussi à mes parents, présents à chaque instant à mes côtés. Je suis heureux de pouvoir les remercier ici.

SOMMAIRE

<u>Introduction : Contexte général de l'étude</u>	1
<u>Références</u>	7
<u>Chapitre I : La transition vitreuse</u>	9
I. <u>Signatures thermodynamiques de la transition vitreuse</u>	11
A. Condition de vitrification.....	11
B. Manifestation calorimétrique de la transition vitreuse.....	13
C. Existence d'une singularité thermodynamique sous-jacente.....	17
II. <u>Caractéristiques de la relaxation structurale</u>	17
A. Comportement non Arrhénien du temps de relaxation : liquides fragiles et forts.....	18
B. Comportement non exponentiel de la relaxation.....	21
C. Non linéarité de la fonction de relaxation.....	22
III. <u>Tentatives d'interprétation de la transition vitreuse</u>	23
<u>Références</u>	24
<u>Chapitre II : Intérêts et préparation des matériaux étudiés</u>	27
I. <u>Intérêts des matériaux étudiés</u>	29
A. Un bon formateur de verre : le maltitol.....	29
B. Liquides vitrifiables de diverses fragilités	30
C. Matériaux d'intérêts physiques particuliers.....	31
D. Un liquide facilement cristallisable : le polyéthylène téréphtalate (P. E. T.).....	32
II. <u>Préparation des matériaux</u>	32
A. Préparation spécifique à chaque composé.....	32
B. Précautions particulières.....	33
<u>Références</u>	33
<u>Chapitre III : Techniques expérimentales – étalonnage de la DSC modulée</u>	37
I. <u>Techniques expérimentales</u>	39
A. Le viscosimètre de Searle Rhéomat 30.....	39
B. Calorimétrie différentielle à modulation : principe général et présentation de l'appareil.....	41
1) Principe général de la DSC.....	41
a) Technique de l'AED	41
b) Technique de l'ATD.....	41
2) La DSC modulée 2920 de TA Instrument.....	43
a) Principe de fonctionnement	43

b) Description de l'appareil	45
3) Description qualitative des signaux de la MDSC au voisinage de la transition vitreuse....	46
a) Identité du flux de chaleur moyen et du signal de DSC classique.....	48
b) Effet de la fréquence sur l'amplitude $\dot{Q}_0$ et sur le déphasage φ	49
c) Conclusion.....	52
4) Première analyse des signaux : contributions « réversible » et « non réversible ».....	52
II. Influence de la résistance thermique R et de la conductivité thermique κ des matériaux sur la mesure du flux de chaleur modulé	54
A. Transferts de chaleur entre l'échantillon et le calorimètre.....	54
B. Propagation de la chaleur dans l'échantillon.....	56
C. Conclusion.....	58
III. Etalonnages de l'appareil.....	60
A. Etalonnages communs avec les DSC classiques.....	60
1) Etalonnage de l'enthalpie et de la température.....	60
2) Etalonnage de la ligne de base.....	60
B. Etalonnages spécifiques à la DSC modulée.....	60
1) Etalonnage de la chaleur spécifique.....	60
a) Méthode proposée par TA Instrument.....	61
b) Prise en compte de la conductivité thermique des matériaux.....	61
2) Estimation de la part du déphasage φ dû aux transferts de chaleur entre l'échantillon et le calorimètre	62
a) Correction proposée par le constructeur de l'appareil.....	62
b) Correction proposée par Weyer et al.....	65
C. Précautions prises pour réaliser les étalonnages.....	65
<u>Références.....</u>	66
<u>Chapitre IV : Spectroscopie de chaleur spécifique par DSC modulée.....</u>	69
<u>I. Introduction.....</u>	71
<u>II. Analyse des signaux.....</u>	72
A. Perturbation modulée et réponse : signaux bruts.....	72
B. Susceptibilité dépendant de la fréquence.....	74
C. Processus contribuant à la susceptibilité : chaleur spécifique dépendant de la fréquence.....	75
1) La chaleur spécifique complexe $C_p^*(\omega)$ du matériau.....	75

2) La réponse cinétique $\chi^*_{\text{cin}}(\omega)$	76
D. Flux de chaleur « réversible » et « non réversible » – chaleur spécifique « statique ».....	79
1) Loin d'une transition vitreuse.....	79
2) Prés d'une transition vitreuse.....	80
a) Lors d'un refroidissement.....	80
b) Lors d'un réchauffage.....	80
III. Présentation des signaux de la DSC modulée	81
A. près d'une transition vitreuse.....	81
1) Description des signaux au refroidissement.....	81
2) Description des signaux au réchauffage et effet d'un vieillissement.....	84
B. Présentation d'un thermogramme complet	87
IV. Interprétation de la chaleur spécifique complexe à la transition vitreuse	89
A. Fonction réponse de la chaleur spécifique.....	89
B. Théorème de fluctuation – dissipation.....	90
C. Lois de Debye et autres fonctions de relaxation.....	91
Références.....	92
 Chapitre V : Etudes dynamique et thermodynamique du maltitol par DSC modulée	95
I. Introduction.....	97
II. Etude dynamique du maltitol liquide par DSC modulée.....	98
A. Introduction.....	98
B. Chaleur spécifique dépendant de la fréquence.....	99
1) Protocole expérimental.....	99
2) Résultats expérimentaux.....	100
3) Influence des différents paramètres de la rampe modulée de température.....	102
4) Analyse des données des relaxations enthalpiques.....	106
a) Dépendance en température des temps de relaxation – fragilité dynamique.....	107
b) Caractère non exponentiel de la relaxation enthalpique.....	111
5) Effets de la conductivité thermique des matériaux sur la forme des courbes de $Cp^*_{\omega}(T)$..	115
6) Conclusion.....	116
C. Mesures des relaxations enthalpiques du maltitol vitreux par DSC modulée.....	117
1) Introduction.....	117
2) Protocole expérimental.....	119

3) Résultats expérimentaux et analyse.....	120
4) Discussion.....	124
5) Conclusion.....	127
D. Comparaison des données spectroscopiques aux mesures en temps réel.....	127
E. Conclusion.....	129
III. Etude dynamique du maltitol liquide par d'autres techniques.....	130
A. Mesures de viscosité.....	130
B. Mesures de relaxation mécanique.....	132
C. Mesures de relaxation diélectrique.....	133
D. Caractère non Arrhénien de la dynamique du maltitol.....	134
E. Conclusion.....	135
IV. Etude thermodynamique du maltitol par DSC modulée – comparaison à la dynamique.....	136
A. Etude thermodynamique du maltitol par DSC Modulée.....	136
1) Mesures de la chaleur spécifique	136
2) Calcul de l'entropie d'excès : estimation de la température de Kauzmann.....	138
3) Calcul de l'entropie configurationnelle.....	139
4) Calcul de l'enthalpie d'excès du maltitol.....	140
B. Diagramme d'Adam et Gibbs du maltitol.....	142
C. Conclusion.....	144
<u>Références.....</u>	<u>144</u>
<u>Chapitre VI : Tests de fiabilité des données spectroscopiques de DSC modulée.....</u>	<u>147</u>
<u>I. Confrontation des mesures de MDSC à celles de la technique SCC de Birge et al.....</u>	<u>149</u>
A. Principe du spectromètre de chaleur spécifique SCC.....	150
B. Mesures de chaleur spécifique complexe par les deux techniques.....	152
1) Confrontation des susceptibilités mesurées.....	152
2) Comparaison des temps de relaxation.....	156
3) Comparaison des paramètres β	158
<u>II. Confrontation des mesures de MDSC et de l'analyse diélectrique : cohérence et complémentarité</u>	<u>159</u>
A. Etude de la métatoluidine : cohérence entre les mesures MDSC et diélectrique.....	159
B. Complémentarité des techniques MDSC et diélectrique.....	163
C. Un cas où les données des deux techniques sont différentes : le cyanoadamantane.....	164
<u>III. Capacité de la MDSC à évaluer les paramètres dynamiques des formateurs de verre.....</u>	<u>167</u>
A. Fragilité dynamique.....	170

B. Paramètre β exprimant le caractère non exponentiel de la relaxation enthalpique.....	172
C. Fragilité thermodynamique.....	172
D. Estimation directe de l'énergie d'activation.....	173
IV. Comparaison DSC classique – DSC modulée.....	175
Références.....	177
Chapitre VII : Simulations des expériences de MDSC à la transition vitreuse.....	181
I. Introduction.....	183
II. Principe de la simulation.....	184
A. Reproduction de la rampe de température.....	184
B. Description phénoménologique de la relaxation enthalpique.....	185
III. Comparaison des signaux simulés aux signaux expérimentaux.....	187
A. Choix des constantes intervenants dans la simulation.....	187
B. Présentation des signaux simulés : confrontation à la réalité.....	187
C. Propriétés des signaux simulés : confrontation à la réalité.....	190
IV. Interprétation de la forme de la courbe du flux de chaleur modulé à la transition vitreuse.....	192
V. Influence des paramètres de la vitesse de balayage modulée sur les signaux simulés.....	195
A. Influence des paramètres de la modulation A et ω	195
1) Présentation des courbes de $C_p^*(T)$	195
2) Diagrammes d'Arrhénius.....	196
B. Influence de la vitesse linéaire q : mise en évidence de l'aplanissement des pics de $C''_{\omega}(T)$	198
VI. Conclusion.....	200
Chapitre VIII : Analyse de ϕ au réchauffage d'un verre, à la recristallisation et à la fusion.....	203
I. Analyse du déphasage au réchauffage d'un verre.....	205
II. Analyse du déphasage à la recristallisation et à la fusion.....	209
A. Cas de la recristallisation.....	209
B. Cas de la fusion.....	212
III. Conclusion.....	215
Références.....	215
Conclusion.....	217
Références.....	223

INTRODUCTION

CONTEXTE GENERAL DE L'ETUDE

Le refroidissement d'un liquide surfondu conduit inévitablement à un accident thermodynamique qui se matérialise par un saut sur la courbe de la chaleur spécifique à la température de transition vitreuse calorimétrique T_g [1]. Ce saut est la conséquence de l'augmentation des temps de relaxation enthalpique du composé qui entrent en compétition avec l'échelle de temps expérimental impliquée dans le balayage en température. En tant que tel, cet accident n'est pas mystérieux et marque le passage d'une phase en équilibre interne (le liquide métastable) à une phase hors équilibre : le verre [2].

Le problème essentiel des verres réside dans le fait que l'évolution de la dynamique des systèmes vitrifiables est le plus souvent non Arrhénienne et non exponentielle [3]. L'origine de ces comportements et leur éventuelle corrélation est un des problèmes importants de la physique de la matière condensée [4]. Pour caractériser les divers formateurs de verre, il est nécessaire de connaître l'évolution de leur dynamique en fonction de la température sur un domaine de température le plus étendu possible et incluant le voisinage immédiat de la transition vitreuse calorimétrique où les temps caractéristiques sont de l'ordre de la seconde [5]. Aux plus hautes fréquences (hautes températures), on dispose de plusieurs techniques permettant de caractériser la dynamique. Il s'agit de la diffusion inélastique des neutrons, de la relaxation diélectrique, de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), Aux plus basses fréquences (près de T_g), le nombre de techniques disponibles est plus limité. La technique de diffusion des neutrons, par exemple, ne permet pas d'accéder à des temps supérieurs à la nanoseconde. Par ailleurs, certaines présentent des difficultés particulières de mise en application (problèmes de conductivité ionique dans le cas de la relaxation diélectrique [6]). Pour étudier l'approche de la transition vitreuse calorimétrique, il est donc utile de disposer de techniques spectroscopiques basses fréquences pouvant venir en relèvement de celles citées précédemment.

Les différentes techniques de relaxation traduisent des réponses spécifiques à des perturbations données (pour l'analyse diélectrique, la perturbation est un champ électrique, la réponse est la polarisation). La transition vitreuse calorimétrique à T_g est l'indication d'une évolution en température des temps de relaxation de la réponse particulière qu'est la fonction enthalpie. La dynamique associée à cette fonction n'est pas forcément confondue avec celle d'une autre fonction réponse. Pour étudier la dynamique près de T_g en continuité avec les mesures thermodynamiques, il est souhaitable de pouvoir réaliser une spectroscopie adaptée à ce type d'investigation. La possibilité de réaliser des investigations spectroscopiques

différentes dans le même domaine de température est par ailleurs préférable pour mettre en évidence d'éventuels découplages des dynamiques qui ont parfois été suggérés dans l'étude des verres [5].

L'accès à une chaleur spécifique complexe $C_p^*(\omega)$, dépendant de la fréquence d'oscillation de la température, a été suggéré dès la fin des années 1960 par Sullivan et al [7]. La possibilité de mesurer une telle grandeur a été montrée par Birge, Nagel, Dixon [8-11] et Christensen [12] en 1985. La technique développée à cette occasion (cf. chapitre VI) et non commercialisée, met en jeu la diffusion de la chaleur et ne permet d'accéder qu'à la quantité $\kappa \cdot C_p^*(\omega)$, produit de la conductivité thermique κ du matériau étudié par la chaleur spécifique complexe $C_p^*(\omega)$. Elle offre la possibilité d'accéder à une gamme assez étendue de fréquences (0.035 Hz à 6 kHz) mais ne présente pas la commodité d'emploi des techniques de calorimétrie différentielle à balayage courantes en laboratoire.

Une technique d'analyse thermique à balayage et modulation de la température (dites MDSC : « Modulated Differential Scanning Calorimetry ») a été récemment développée [13] et commercialisée en 1993. Cette technique permet d'appliquer à l'échantillon une petite modulation sinusoïdale de température $A \sin(\omega t)$, en supplément de la rampe linéaire de température de la technique DSC conventionnelle [14]. La réponse à cette perturbation consiste en un flux de chaleur présentant une composante modulée qui s'ajoute au flux de chaleur moyen associé à la vitesse moyenne de balayage. La MDSC présente donc a priori la capacité attrayante d'explorer simultanément la dynamique des relaxations enthalpiques et les propriétés thermodynamiques traditionnelles. Les fréquences $(\omega/2\pi)$ accessibles avec l'appareil étant comprises entre $1/10$ et $1/100 \text{ s}^{-1}$, ces modulations sont susceptibles de donner naissance à des « pics de perte » se produisant à des températures situées juste au dessus du domaine de transition vitreuse calorimétrique. La technique offre donc a priori de nouvelles possibilités d'investigation dynamique des matériaux vitrifiables [15].

Deux méthodes d'analyse des signaux de la DSC modulée ont jusqu'alors été proposées :

- La première [16] est fondée sur le fait que l'amplitude de la modulation du flux de chaleur est proportionnelle à la chaleur spécifique de l'échantillon. Il a alors été proposé de décomposer le signal global en deux contributions. La première, dite « réversible », est déduite directement de cette estimation de chaleur spécifique. La seconde, dite « non

réversible », résulte de la différence entre le flux de chaleur moyen et la contribution « réversible ». Elle est supposée ne refléter que les contributions de non équilibre à la réponse thermique telles que les relaxations structurales à T_g , les recristallisations, les transformations chimiques, Si une telle possibilité de séparer ces contributions pouvait être établie de manière sûre, cette méthode serait très pratique pour étudier les relaxations enthalpiques des matériaux vitreux se produisant aux températures inférieures à T_g .

- La seconde [17], en cours de développement, introduit le concept de chaleur spécifique complexe $C_p^*(\omega)$ dont les parties réelle et imaginaire correspondent aux composantes de la partie modulée du flux de chaleur respectivement en phase et en opposition de phase avec la vitesse de variation de la température de l'échantillon.

Au début de ce travail de thèse (1995 - 1996), ces deux approches n'avaient pas été mises en application de manière précise. En particulier pour l'étude des verres, des incohérences existaient dans les publications relatives à l'utilisation des composantes « réversible » et « non réversible » (cf. chapitre V). La possibilité de réaliser effectivement une mesure de chaleur spécifique complexe $C_p^*(\omega)$ n'était pas démontrée. A plus forte raison, la cohérence et la validité de cette mesure n'avaient pas été discutées.

Au cours de cette thèse, nous avons testé les possibilités d'application de la DSC modulée en analysant différents liquides formateurs de verre dans leur domaine de transition vitreuse. Nous nous sommes plus spécifiquement concentrés sur son aptitude à réaliser des mesures spectroscopiques de chaleur spécifique. Les objectifs poursuivis étaient les suivants :

- Compléter et préciser les analyses théoriques existantes des signaux de la DSC modulée, et montrer la possibilité d'effectuer des mesures de chaleur spécifique complexe avec cet appareil.
- Montrer expérimentalement la possibilité d'accéder à une chaleur spécifique complexe et identifier les conditions opératoires optimales d'une telle mesure.
- Analyser la cohérence des données MDSC de spectroscopie de chaleur spécifique obtenues sur divers composés et les confronter à d'autres mesures spectroscopiques.
- Etudier en temps réel les relaxations lentes se produisant en dessous de T_g pour valider et discuter les possibilités d'application du concept de composante « non réversible ».

Le mémoire est organisé de la façon suivante :

- Au chapitre I, nous rappelons brièvement les mécanismes de la transition vitreuse. Les principales caractéristiques de la relaxation structurale sont décrites afin de préciser les notions utiles à la compréhension du mémoire et la problématique des verres.
- Au chapitre II, nous présentons les matériaux choisis et nous décrivons leurs intérêts dans le cadre de l'étude.
- Les techniques expérimentales utilisées sont décrites au chapitre III. Une large partie de ce chapitre est consacrée à la description de la DSC modulée. Les effets de transferts de chaleur et de déphasage entre les divers signaux sont analysés. On en déduit les procédures d'étalonnages spécifiques à la technique.
- Au chapitre IV, nous introduisons le concept de chaleur spécifique complexe $C_p^*(\omega)$ et montrons comment elle peut être obtenue à partir des différents signaux expérimentaux.
- Au chapitre V, nous montrons la capacité de la DSC modulée à réaliser une telle mesure. Cette étude est faite sur le cas particulier du maltitol au voisinage de sa transition vitreuse. Nous nous concentrons en particulier sur l'effet des différents paramètres disponibles (vitesse de balayage, fréquence et amplitude de modulation). Les données dynamiques obtenues, sont complétées par celles obtenues à partir d'autres techniques (viscosité, relaxation diélectrique, relaxation mécanique) dans le but de caractériser précisément le degré de « fragilité » de ce matériau. Les paramètres de fragilité déduits des mesures de calorimétrie dynamique sont confrontés à ceux obtenus par une procédure thermodynamique classique de balayage. Finalement, nous présentons les résultats d'une investigation des relaxations enthalpiques lentes du maltitol vitreux. Les résultats permettent de discuter l'apport de la modulation dans les investigations en temps réel (concept de « réversibilité »). Ils permettent aussi de discuter de l'évolution des temps de relaxation sur tout le domaine de température inférieure à T_g .
- Au chapitre VI, nous testons la fiabilité des mesures de $C_p^*(\omega)$ de la DSC modulée réalisées sur une sélection de composés vitrifiables. Les données spectroscopiques tirées de la MDSC ont pour cela été confrontées à celles déduites de la technique de spectroscopie de chaleur spécifique de Birge, Nagel et Dixon [9-12] et à celles d'autres techniques (dont notamment l'analyse diélectrique). Nous avons en particulier testé la capacité de la DSC

modulée à fournir des estimations cohérentes du degré de fragilité des différents formateurs de verre.

- Au chapitre VII, nous décrivons les résultats d'une simulation des signaux de la DSC modulée dans le but de confirmer la possibilité d'effectuer des mesures de chaleur spécifique complexe avec cette technique, d'aider à analyser les signaux et d'optimiser les différents paramètres disponibles de la rampe de température.
- Dans un dernier chapitre, nous abordons de manière succincte les possibilités d'application de la DSC modulée à l'étude des transitions thermodynamiques (fusion et recristallisation) ainsi qu'aux relaxations enthalpiques.

Références

- [1] M. D. Ediger, C. A. Angell, S. R. Nagel, J. Phys. Chem., **100**, (1996), 13200
- [2] J. Jäcke, Rep. Prog. Phys., **49**, (1986), 171
- [3] C. A. Angell, Relaxation in complex systems, K. L. Ngai et G. B. Wright, eds. NRL, Washington, (1985)
- [4] R. Böhmer, J. Non Crys. Solids, **172-174**, (1994), 628
- [5] C. A. Angell, J. Non Crys. Solids, **131-133**, (1991), 13
- [6] A. K. Jonsher, Dielectric relaxation in solids, Chelsea Dielectric Press, London (1983)
- [7] P. Sullivan, G. Seidel, Ann. Acad. Sci. Fennicace, **A VI**, (1966) 58
- [8] N. O. Birge, S. R. Nagel, Phys. Rev. Lett. **54**, (1985), 2674
- [9] N. O. Birge, Phys. Rev B, **34**, 3, (1986), 1631
- [10] P. K. Dixon, Phys. Rev. B, **42**, 13, (1990), 8179
- [11] N. O. Birge, S. R. Nagel, Rev. Sci. Instrum., **58**, 8, (1987), 1464
- [12] T. Christensen, J. Phys (Paris), colloq. **46**, (1985), C8-635
- [13] M. Reading, D. Elliot, V. L. Hill, J. Therm. Anal., **40**, (1993), 941
- [14] B. Wunderlich, Y. Jin, A. Boller, Thermochim. Acta, **238**, (1994), 277
- [15] O. Bustin, M. Descamps, J. Chem. Phys., **110**, 23, (1999), 10987
- [16] M. Reading, Trends polym. Sci., **1**, (1993), 248
- [17] J. E. K. Schawe, Thermochim. Acta, **260**, (1995), 1

CHAPITRE I

LA TRANSITION VITREUSE

I. SIGNATURES THERMODYNAMIQUES DE LA TRANSITION VITREUSE

A. CONDITION DE VITRIFICATION

Pour atteindre l'état vitreux, il faut sous refroidir le système suffisamment rapidement pour éviter la recristallisation. Cette dernière est un processus thermiquement activé qui commence par l'apparition de noyaux (ou nucléation) de la phase cristalline dans la phase liquide [1]. Pour que le noyau formé à partir d'une fluctuation soit stable, sa taille doit être supérieure à une taille critique. Lorsqu'un noyau stable est formé, il peut continuer de croître à une vitesse dépendant de la température. Les vitesses de nucléation et de croissance sont représentées à la figure I.1 en fonction de la température. Elles présentent toutes deux un maximum généralement à des températures différentes. L'aire hachurée représente le domaine de température dans lequel la recristallisation est susceptible de se produire. Elle correspond à la vitesse de transformation du liquide en cristal. L'aptitude du système à recristalliser résulte de la compétition entre la force motrice de cristallisation et la dynamique des molécules. La première prédomine pour des sous refroidissements faibles et la deuxième pour des sous refroidissements importants [1].

L'image classique du processus de vitrification d'un liquide est illustrée schématiquement par le diagramme TTT (Température, Temps, Taux de transformation) de la figure I.2. Ce diagramme indique que le temps t nécessaire pour atteindre un taux de cristallisation x donné, présente un minimum pour une certaine température T_N . Pour atteindre l'état vitreux, il faut refroidir le liquide suffisamment rapidement pour passer rapidement ce « nez de cristallisation » où la durée de vie métastable est la plus courte, faute de quoi le système cristallise.

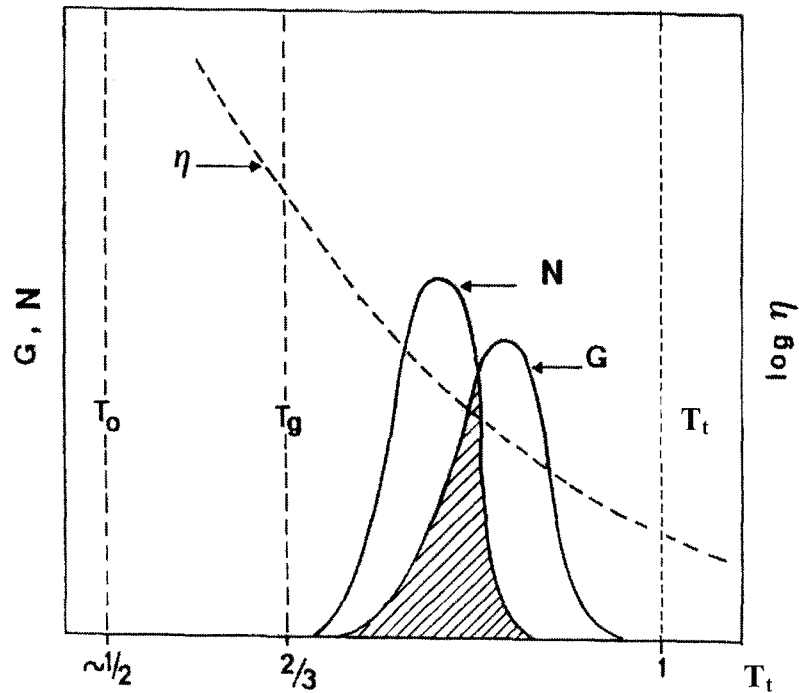


Fig. I.1 : Evolution en température typique des vitesses de nucléation N et de croissance G . T_t est la température de fusion. η est la viscosité du matériau.

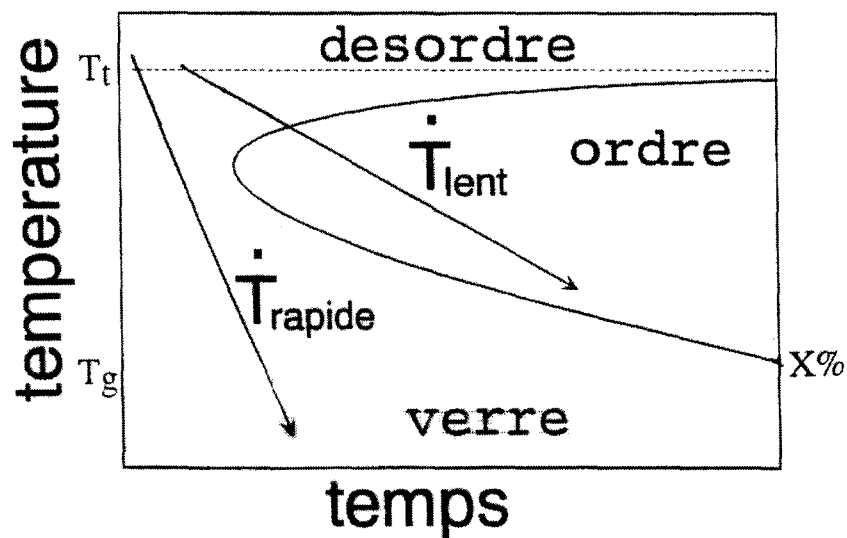


Fig. I.2 : Diagramme Température – Temps – Taux de transformation ($T T T$) [2]. La ligne courbe correspond à un taux donné de transformation ($x\%$). Ce diagramme permet de situer la transition d'équilibre à T_t , le domaine de métastabilité et le domaine du verre. Pour atteindre l'état vitreux, il faut tremper la phase liquide de manière à passer rapidement le nez de transformation le plus rapide.

B. MANIFESTATION CALORIMETRIQUE DE LA TRANSITION VITREUSE

La figure I.3 montre l'évolution de la chaleur spécifique C_p au cours du refroidissement d'un liquide surfondu dont la cristallisation a pu être évitée en le trempant suffisamment rapidement. Le saut de chaleur spécifique marque le passage du liquide surfondu (ou sous refroidi) au verre. La transition vitreuse n'est pas d'ordre thermodynamique puisqu'aucun changement structural ne l'accompagne (cf. fig. I.4). Elle est d'ordre cinétique et marque le passage d'un état d'équilibre métastable (le liquide surfondu) à un état de déséquilibre (le verre) à une température T_g dite de transition vitreuse [4,5]. La transition vitreuse apparaît lorsque certains mouvements moléculaires, très ralentis à basse température, ne permettent plus au système de se rééquilibrer suffisamment rapidement.

La figure I.5 illustre l'augmentation du temps de relaxation du matériau à l'approche de la transition vitreuse qui se traduit par une augmentation de la viscosité (le modèle viscoélastique simplifié de Maxwell permet de relier la viscosité η au temps de relaxation structurale τ par la relation $\tau = \eta / G_\infty$ où le module de cisaillement à fréquence infinie G_∞ dépend peu de la température). A T_g , $\eta(T_g) = 10^{13}$ Poises [6]. On note sur la figure I.5 que pour certains matériaux, le temps de relaxation semble diverger à une température T_0 inférieure à T_g .

A la transition vitreuse, l'échelle des temps des mouvements moléculaires impliqués est de l'ordre de grandeur du temps caractéristique de l'expérience. La température de transition vitreuse T_g est ainsi très dépendante de la vitesse de refroidissement [4]. La figure I.6 montre en particulier qu'un refroidissement plus lent repousse T_g vers les températures plus basses.

Au cours d'un vieillissement à des températures inférieures à T_g , le verre formé tend à regagner l'état d'équilibre liquide métastable en réduisant son enthalpie d'excès (cf. fig. I.7a) [8,9]. La relaxation du verre est mise en évidence au réchauffage sous la forme d'un pic supplémentaire de la chaleur spécifique à T_g (cf. fig. I.7b). Ce pic correspond à la restitution de l'enthalpie configurationnelle relaxée au cours du vieillissement du verre en dessous de T_g .

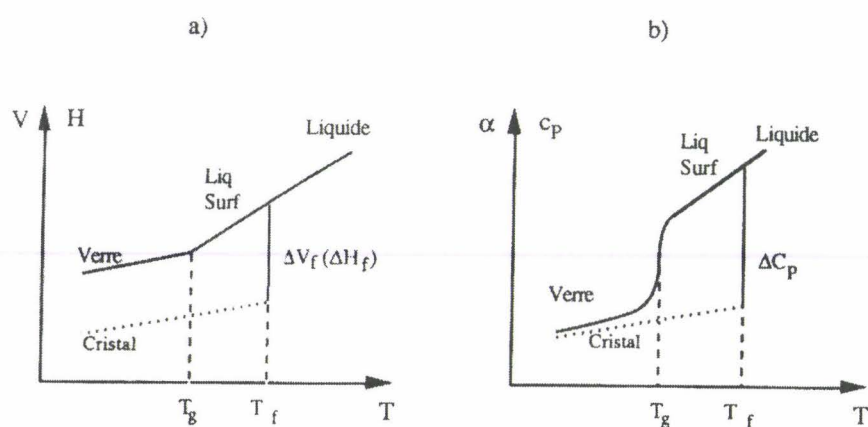


Fig. I.3 [7] : Courbes représentatives de l'évolution en température de :
a) L'enthalpie et le volume.
b) La chaleur spécifique C_p et le coefficient de dilatation thermique.

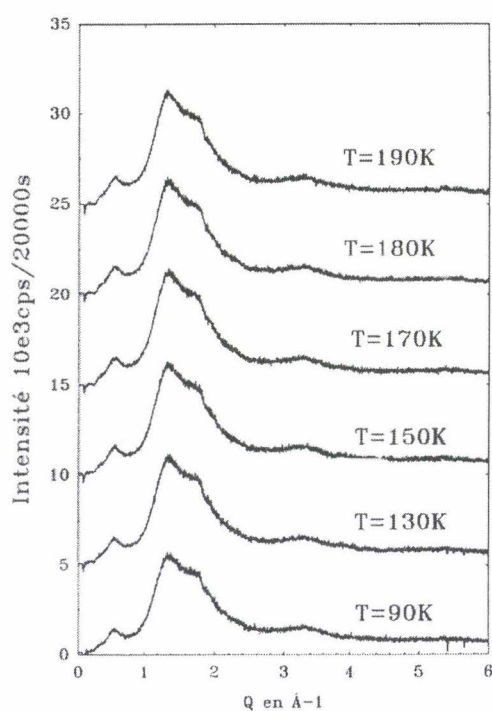


Fig. I.4 [3] : Evolution au cours du refroidissement, des spectres de diffusion de la métatoluidine enregistrés à température ambiante et dans les domaines liquides stable et métastable [3]. On n'observe aucun changement structural significatif lorsque le liquide devient vitreux.

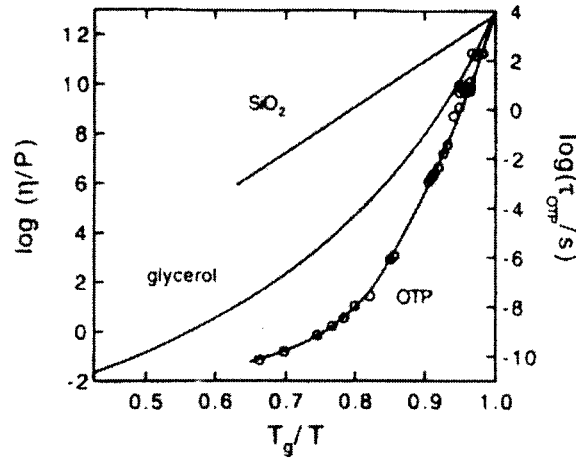


Fig. I.5 [10] : Evolution en température de la viscosité de divers composés dans un diagramme d'Arrhénius. On observe pour certains composés une augmentation dramatique de la viscosité à l'approche de T_g .

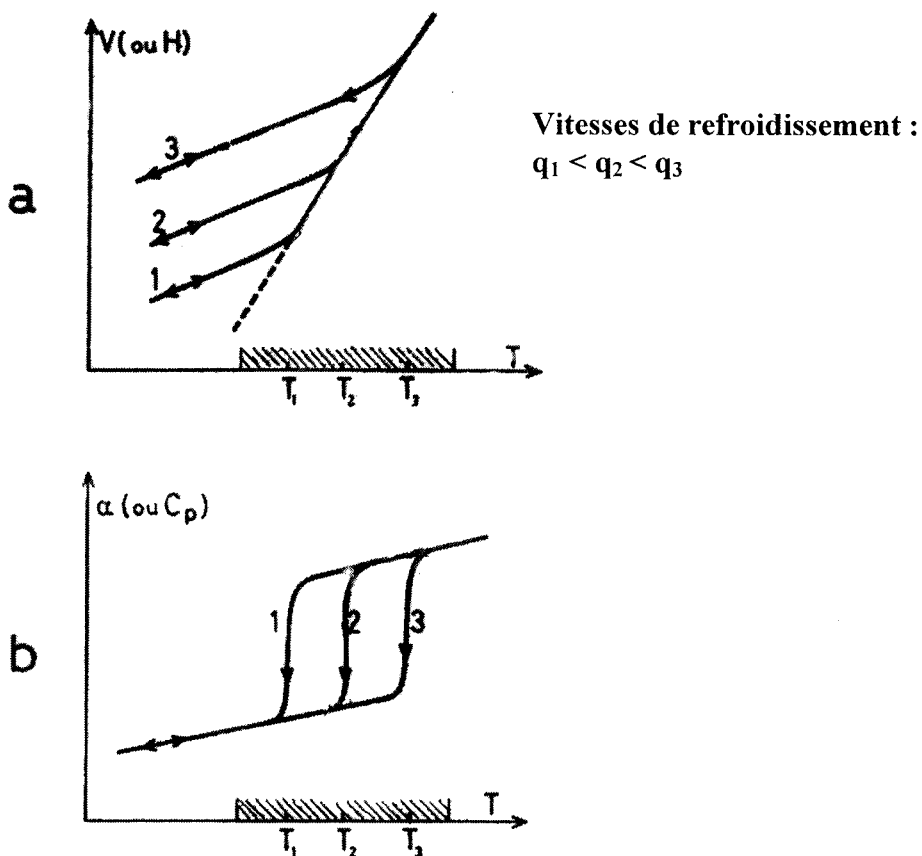


Fig. I.6 [7] : Evolution en fonction de la température de :

a) L'enthalpie et le volume.

b) La chaleur spécifique et le coefficient de diffusion thermique.

Un refroidissement plus lent repousse la température de transition vitreuse T_g vers les basses températures.

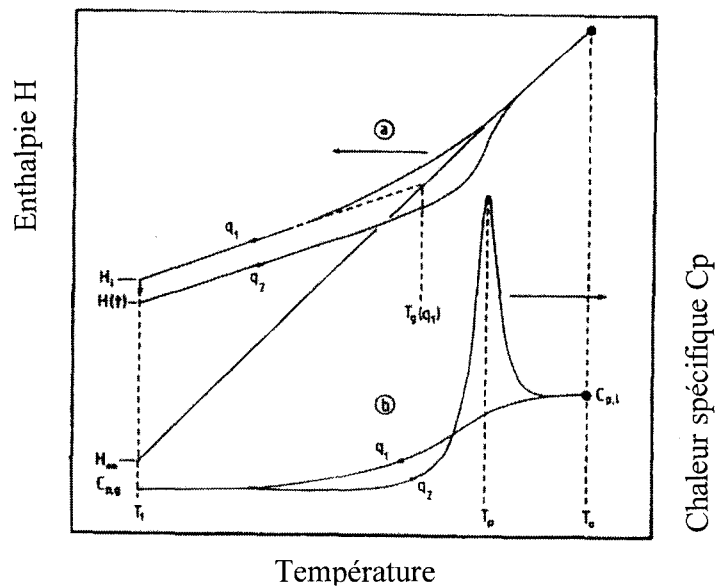


Fig. 1.7 [7] : a) Evolution en température de l'enthalpie au refroidissement et au réchauffage. Le verre tend à regagner l'état d'équilibre.
 b) Evolution en température de la chaleur spécifique au refroidissement et au réchauffage. Le pic observé au réchauffage correspond à la restitution de l'enthalpie configurationnelle relaxée au cours du vieillissement du verre en dessous de T_g .

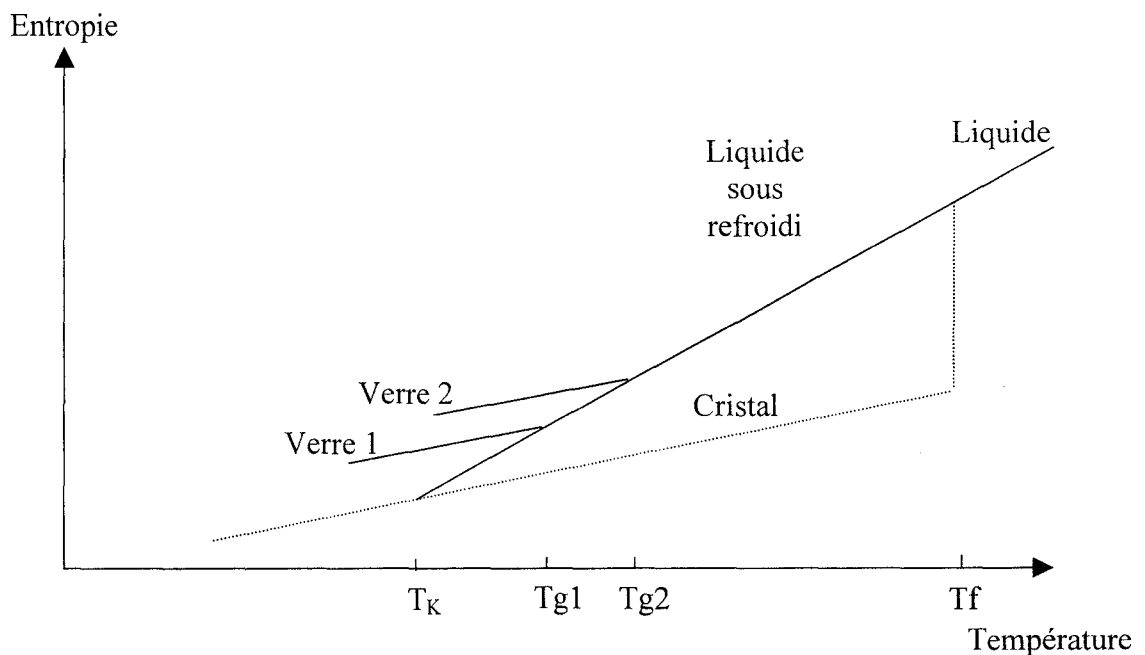


Fig. 1.8 [7] : Evolution en température de l'entropie du liquide sous refroidi et du cristal. L'entropie d'excès du liquide par rapport au cristal s'annule à la température de Kauzmann T_K .

C. EXISTENCE D'UNE SINGULARITE THERMODYNAMIQUE SOUS-JACENTE

De nombreuses investigations tentent de définir une « transition vitreuse idéale » par extrapolation aux vitesses de refroidissement infiniment lentes [10,11]. Pour de nombreux chercheurs, elle correspondrait à une transition de phase thermodynamique. Cette hypothèse a été émise pour interpréter deux observations expérimentales majeures :

- L'entropie d'excès des liquides sous refroidis en équilibre métastable par rapport à l'entropie du cristal serait négative aux températures inférieures à T_K (cf. fig. I.6). Cette observation constitue le paradoxe de Kauzmann [12]. L'entropie du liquide sous refroidi ne pouvant être plus faible que celle du cristal, on suppose l'existence d'une transition de phase se produisant entre la fusion et T_K .
- Adam et Gibbs [13] ont remarqué que la température T_0 à laquelle la viscosité diverge est, pour la plupart des liquides vitrifiables, proche de la température de Kauzmann T_K .

En dehors de ces deux observations expérimentales, il n'existe aucune preuve accréditant la thèse d'une transition de phase thermodynamique sous-jacente à la transition vitreuse. Diverses théories, accréditant ou non une transition de phase pour expliquer ce paradoxe, sont présentées au paragraphe III.

II. CARACTERISTIQUES DE LA RELAXATION STRUCTURALE

Le processus de relaxation structural (dénommé α) qui suit la sollicitation extérieure (refroidissement, compression, ...) et dont le ralentissement conduit à la transition vitreuse, est révélé par de nombreuses techniques spectroscopiques (relaxation diélectrique, relaxation mécanique, mesures de viscosité, ...). Ces différentes techniques mettent en évidence trois caractéristiques importantes de la relaxation structurale : le comportement non arrhénien du temps de relaxation et les aspects non exponentiel et non linéaire de la fonction de relaxation [14].

A. COMPORTEMENT NON ARRHENIEN DU TEMPS DE RELAXATION : LIQUIDES FRAGILES ET FORTS

Le temps de relaxation, tout comme la viscosité, devrait classiquement suivre en fonction de la température un comportement Arrhénien :

$$\tau(T) = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{E}{T}\right) \quad (I.1)$$

τ_0 est associé à la fréquence de vibration des particules (τ_0 est en général compris entre 10^{-13} s et 10^{-16} s). E est la barrière d'énergie du système, qui est indépendante de la température. Cependant de nombreux matériaux vitrifiables présentent des écarts plus ou moins importants à cette loi (cf. figure I.9) dont l'origine est encore inconnue : la barrière d'énergie du système semble augmenter lorsque la température diminue et le temps de relaxation semble diverger à une température T_0 nommée température de Vogel. T_0 est souvent proche de la température de Kauzmann T_K qui avoisine pour la plupart des verres la moitié de la température de fusion T_f [14,15]. La dépendance en température du temps de relaxation est alors bien représentée par l'équation de Vogel – Fulcher – Tamman :

$$\tau(T) = A \cdot \exp\left(\frac{D \cdot T_0}{T - T_0}\right) \quad (I.2)$$

où A et D et T_0 sont des constantes [16].

Angell a proposé une classification des liquides selon que la déviation à la loi d'Arrhénius est plus ou moins importante [16]. Le diagramme de la figure I.9 est à la base de la classification d'Angell des liquides vitrifiables. Il a l'avantage de forcer toutes les courbes de viscosité à passer par deux points communs : le premier correspond à la température T_g à laquelle le temps de relaxation des matériaux est égale à 100 s, le second correspond à la température infinie à laquelle la mécanique quantique attribue un temps de relaxation égal à 10^{-14} s. Les liquides dits « forts » présentent un comportement Arrhénien avec une énergie d'activation unique. Il se traduit dans l'équation I.2 par des valeurs de D assez grandes ($D \geq 100$ [17,18]). Les liquides fragiles sont ceux qui s'écartent le plus fortement de ce comportement, ce qui correspond à de faibles valeurs de D ($D \leq 10$ [18]) et à des valeurs élevées de T_0 . Le degré de fragilité a été défini selon ce concept par un indice de fragilité [18,19] :

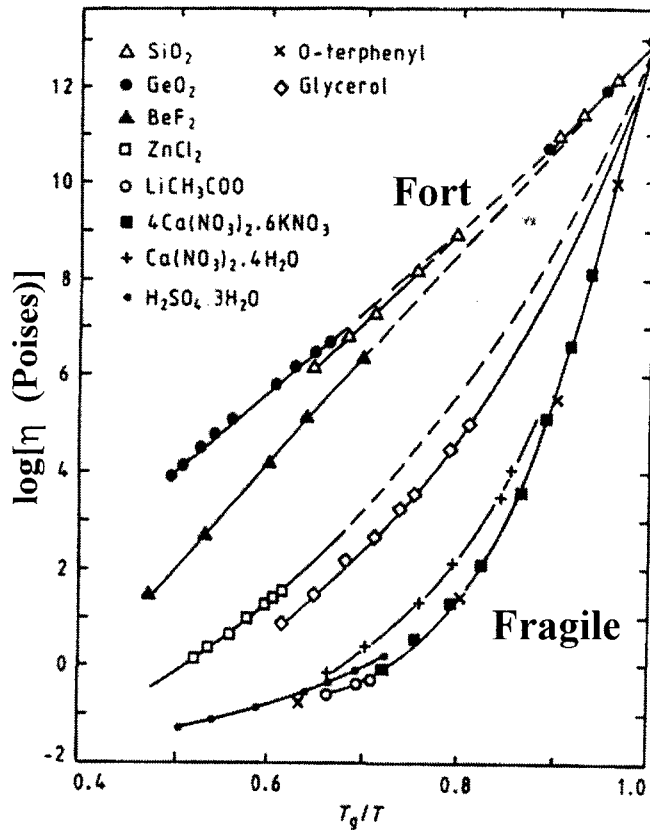


Fig. I.9 [16] : Diagramme d'Angell [10], pour quelques composés. Ce diagramme est à la base de la classification des liquides fragiles et forts.

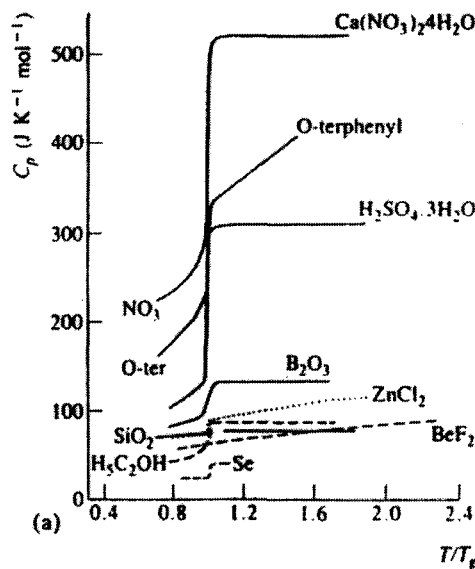


Fig. I.10 [16,21] : Evolution en température de la chaleur spécifique des composés présentés à la figure I.9. La confrontation des figures I.9 et I.10 montre la corrélation existant entre l'amplitude du saut de C_p à la transition vitreuse et le comportement non Arrhénien de l'évolution de la viscosité.

$$m = \left. \frac{d \log \tau(T)}{d(T_g / T)} \right|_{T=T_g} \quad (\text{I.3})$$

m représente la pente de la courbe d'Arrhénius en $T = T_g(\tau = 100\text{s})$.

Böhmer et al ont déterminé une relation liant les paramètres de fragilité m et D [14] :

$$m = 16 + 590 / D \quad (\text{I.4})$$

On établit cette relation en combinant les expressions I.3 et I.2 [14,18] :

$$m = m_{\min} T_g / (T_g - T_0) \quad (\text{I.5})$$

avec

$$m_{\min} = D T_0 / (T_g - T_0) \ln(10) \quad (\text{I.6})$$

Cette dernière quantité est égale à m lorsque T_0 tend vers 0 K, ce qui correspond à un comportement Arrhénien (ou fort). Les liquides fragiles sont caractérisés par des valeurs de m élevées. Vilgis affirme qu'il existe une fragilité maximale : $m_{\max} = 200$ [22]. L'équation I.6 révèle que m est proportionnel à $1 / (T_g - T_0)$. Il est en effet reconnu que la transition vitreuse des liquides les plus fragiles a lieu à une température plus proche de leur température de Vogel T_0 que les liquides forts [8]. Si l'on suppose que $T_g = T(\tau = 100 \text{ s})$ et que $A \approx 10^{-14} \text{ s}$, on trouve $m_{\min} = 16$ [14]. La quantité sans dimension m est alors reliée à la constante D de l'équation I.2 par la relation I.4.

La température T_0 peut également être estimée à partir de la relation I.6 :

$$16 = (D T_0) / (T_g - T_0) \ln(10) \quad (\text{I.7})$$

L'intérêt de la classification d'Angell en liquides fragiles et forts est d'illustrer des corrélations entre différentes propriétés communes aux éléments d'une même classe chimique. Elle a notamment été associée au rôle de la nature chimique du liquide ainsi qu'à l'intensité du saut de chaleur spécifique observé au passage de la transition vitreuse (cf. figure I.10). Cette dernière propriété semble indiquer qu'il existe une corrélation entre le comportement dynamique et thermodynamique des liquides vitrifiables. De nombreux modèles théoriques tentent d'expliquer la fragilité des liquides sous refroidis et son lien avec la valeur du saut de C_p à T_g [1,9].

B. COMPORTEMENT NON EXPONENTIEL DE LA RELAXATION

Une autre caractéristique essentielle des processus de relaxation structurale est leur nature non exponentielle [14]. De manière générale, la réponse d'un liquide sous refroidi à une perturbation extérieure (changement de température, de pression, ajout d'un champ, ...), c'est à dire les grandeurs thermodynamiques telles le volume ou l'enthalpie, n'approche pas la valeur d'équilibre de manière exponentielle (cf. fig. V.13). On utilise souvent la fonction de Kohlrausch – Williams – Watts (KWW) pour décrire de manière *phénoménologique* ces relaxations [23] :

$$Y(t) = Y(0) \cdot \exp \left\{ - \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right\} \quad (\text{I.8})$$

où Y représente la grandeur physique qui relaxe au cours du temps. τ est le temps de relaxation. Il dépend de la température. β est un paramètre compris entre 0 et 1 exprimant le caractère non exponentiel de la relaxation. On « explique » la présence de ce paramètre inférieur à 1 comme la conséquence de l'existence d'une distribution de temps de relaxation τ_i dans le système [24] :

$$Y(t) \propto \sum_i g_i \exp(-t / \tau_i) \quad (\text{I.9})$$

où g_i est un paramètre de poids.

L'origine de cette distribution de temps de relaxation, c'est à dire le caractère non exponentiel, est encore inconnue. L'intérêt porte actuellement sur l'interprétation de ce paramètre, de son caractère universel et de son lien avec la fragilité [25]. Il apparaît que les liquides les plus fragiles sont ceux dont le coefficient de non exponentialité β est le plus petit [18]. Une étude synthétique de près de 70 composés vitreux [18] a révélé que le paramètre de fragilité m varie de façon approximativement linéaire avec le coefficient β par la relation :

$$m = m_0 - s\beta_0 \quad (\text{I.10})$$

avec $m_0 = 250 \pm 30$ et $s = 320$. β_0 est le paramètre β mesuré à la température de transition vitreuse T_g . Les verres orientationnels et les monoalcools aliphatiques font toutefois exception à cette règle, leur physique étant différente [18].

C. NON LINEARITE DE LA FONCTION DE RELAXATION

Cette situation se rencontre dans l'état vitreux lorsque la température change très peu sur une période petite comparée au temps de relaxation du verre [14]. Le temps de relaxation dépend alors non seulement de la température mais aussi de l'histoire thermique du système. Les effets de non linéarité sont mis en évidence par la dépendance du paramètre de non exponentialité β avec la vitesse de refroidissement (ou le saut de température) et par une diminution du domaine de transition vitreuse au réchauffage d'un verre qui a vieilli (cf. fig. V.12) [5,8]. Il est pratique d'exprimer le temps de relaxation par une température fictive T_f définie comme la température à laquelle la valeur observée d'une grandeur physique serait celle de l'équilibre [14]. La dépendance de τ avec T et T_f a été décrite par une loi d'Arrhénius modifiée [26,27] :

$$\tau \approx \exp\left[x\Delta H / T + (1 - x)\Delta H / T_f\right] \quad (I.11)$$

x est une constante ($0 < x < 1$) exprimant la non linéarité : plus la relaxation est non linéaire, plus le paramètre x est petit. ΔH est une énergie d'activation effective. Les expériences effectuées sur différents matériaux montrent que x semble être inversement proportionnel à la fragilité m [28].

Fujimori et al. ont défini un autre paramètre exprimant la non linéarité [29,30] :

$$\delta = \frac{d(\beta / \beta_0)}{d(\Delta_j T / T_a)} \quad (I.12)$$

où $\Delta_j T = T_a - T_i$ est un saut de température qui amène le matériau de la température T_i où il se trouve à l'équilibre à la température T_a où sont mesurées les relaxations. β est le paramètre de non exponentialité obtenu pour le saut de température considérée. β_0 est le paramètre de non exponentialité obtenu pour un saut $\Delta_j T = 0$. Différentes expériences effectuées montrent que plus la fragilité m du matériau est élevée, plus le paramètre δ a une valeur élevée.

Il semble donc exister des corrélations entre les propriétés des relaxations des verres que d'actives recherches tentent de mettre à jour [14].

III. TENTATIVES D'INTERPRETATION DE LA TRANSITION VITREUSE

Diverses théories complémentaires sont proposées [4,5,11] pour expliquer le changement dramatique de la dynamique des liquides fragiles à l'approche de la transition vitreuse. En les résumant synthétiquement, l'origine de l'augmentation dramatique des temps de relaxation à l'approche de T_g est contenue dans deux domaines de température distincts. Le premier est situé à basse température, en dessous de T_g . Le second est situé à haute température, dans le liquide sous refroidi, près de la température de fusion.

Le modèle entropique de Adam et Gibbs [13] suppose l'existence de régions (ou domaine) de réarrangements coopératifs (par des mouvements coopératifs) de plusieurs molécules (z^*) dans le liquide surfondu dont la taille (z^*) augmente lorsque la température diminue. L'énergie d'activation effective $z^* \Delta \mu$ (où la constante $\Delta \mu$ est la variation d'énergie mise en jeu par une molécule lors du processus de relaxation structurale) augmente lorsque la taille des domaines augmente, c'est à dire lorsque la température diminue et explique le comportement non Arrhénien du temps de relaxation qui s'exprime par la relation :

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{z^* \Delta \mu}{kT}\right) \quad (\text{I.13})$$

L'expression I.13 est généralement reformulée en introduisant l'excès d'entropie configurationnelle du liquide sous refroidi par rapport au cristal ΔS_c :

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{C}{T \cdot \Delta S_c}\right) \quad (\text{I.14})$$

où C est une constante. La température T_0 à laquelle le temps de relaxation diverge est ainsi identifiée à la température T_K à laquelle ΔS_c devient nulle (paradoxe de Kauzmann). Généralement, pour les liquides fragiles, les paramètres T_0 déduits de l'ajustement des données dynamiques avec une loi VTF I.2 concordent assez bien avec les mesures de T_K obtenues par calorimétrie.

La théorie de couplage de modes (ou de modes couplés) [31,32] considère par contre que la transition vitreuse est inévitable et qu'elle est déjà contenue dans l'hydrodynamique de la phase liquide (à haute température) par l'intermédiaire d'un couplage non linéaire des fonctions de fluctuation de densité [31]. La transition idéale vers un régime non ergodique

serait ainsi initiée à une température critique T_c très supérieure à T_g ($T_c = 1.25 T_g$). Taborek et al ont notamment observé pour plusieurs composés [32] une variation de la viscosité avec la température qui s'exprime par la relation suivante :

$$\eta = \left(\frac{T_c}{T - T_c} \right)^{\gamma} \quad (I.15)$$

dans le domaine liquide sous refroidi. Cependant, il est maintenant admis que cette loi n'est pas valable lorsque la température diminue c'est à dire lorsque les interactions entre particules deviennent prédominantes [33].

Références

- [1] R. Becker, W. Doring, Ann. Phys, **24**, (1935), 719
- [2] O. Delcourt, Thèse d'Université (1993)
- [3] V. Legrand, Thèse d'université, (1996)
- [4] J. Jäckle, Rep. Prog. Phys., **49**, (1986), 171
- [5] C. T. Moynihan, A. J. Easteal, J. Wilder, J. Tucker, J. Phys. Chem., **78**, 26 1974), 2673
- [6] P. Papon, J. Leblond, Thermodynamique des états de la matière, Hermann
- [7] J. Zarzycki, Les verres et l'état vitreux, (1982), Masson
- [8] J. M. Hutchinson, M. Ruddy, J. Pol. Sci. Part B, **26**, (1988), 2341
- [9] I. M. Hodge, J. non-Cryst. Solids, **169**, (1994), 211
- [10] C. A. Angell, J. Non Crys. Solids, **131-133**, (1991), 13
- [11] M. D. Ediger, C. A. Angell, S. R. Nagel, J. Phys. Chem., **100**, (1996), 13200
- [12] W. Kauzmann, Chem. Rev., **43**, (1948), 219
- [13] G. Adam, J. M. Gibbs, J. Chem. Phys., **43**, (1964), 139
- [14] R. Böhmer, J. Non Crys. Solids, **172-174**, (1994), 628
- [15] E. Caillot, M. Duclot, J. L. Souquet, C. R. Acad. Sci. Hebd. Serie, **2**, 313, (1991), 447
- [16] C. A. Angell, Relaxation in complex systems, K. L. Ngai et G. B. Wright, eds. NRL, Washington, (1985)
- [17] C. A. Angell, J. Non-Cryst. Solids, **102**, (1988), 205
- [18] R. Böhmer, K. L. Ngai, C. A. Angell, D. J. Plazek, J. Chem. Phys., **99**, 5, (1993), 4201

- [19] D. J. Plazek, K. L. Ngai, *Macromolécules*, **24**, (1991), 1222
- [20] R. Böhmer, C. A. Angell, *Phys. Rev. B*, **45**, (1992), 10091
- [21] S. A. Brawer, *Relaxation in viscous liquids and glasses*, N. Y. Am. Ceram. Soc., (1983)
- [22] T. A. Vilgis, *Phys. Rev. B*, **47**, (1993), 2882
- [23] J. M. Hutchinson, M. D. Ingram, A. J. Pappin, *J. Non-Cryst. Solids*, **131-133**, (1991), 483
- [24] M. Mizukami, H. Fujimori, M. Oguni, *J. Phys. : Condens. Matter* **7**, (1995), 6747
- [25] L. M. Torell, L. Börjesson, M. Elmroth, *J. Phys. 2*, (1990), SA207
- [26] A. Q. Tool, *J. Am. Ceram. Soc.*, **29**, (1946) 2401
- [27] O. S. Narayanaswamy, *J. Am. Ceram. Soc.* **34**, (1971), 491
- [28] I. M. Hodge, *Macromolécules*, **20**, (1987), 2897
- [29] H. Fujimori, Y. Adachi, M. Oguni, *Phys. Rev. B*, **46**, (1992), 14501
- [30] H. Fujimori, *Thèse Doctorale, Faculté de Science, Tokyo Institute of Technology*, (1995)
- [31] W. Götze, *Liquids freezing and the glass transition*, J. P. Hansen et D. Leveque, eds, Plenum, New York, (1989)
- [32] P. Taborek, R. N. Kleiman, D. J. Bishop, *Phys. Rev. B*, **34**, (1986), 1835
- [33] D. Alicante, *J. Non-Cryst. Solids*, **172-174**, (1994), 420

CHAPITRE II

INTERETS ET PREPARATION
DES MATERIAUX ETUDIES

Ce chapitre a pour but de décrire les matériaux étudiés et leur intérêt spécifique dans cette étude. Ils ont été sélectionnés pour diverses raisons physiques et chimiques. Ce sont des matériaux moléculaires, organiques pour la plupart et de fragilités différentes. L'étude est complétée par un Oxyde parce que les composés de cette famille ont la particularité d'être des matériaux peu fragiles. Certains sont des verres modèles (cristaux vitreux, ...).

Les intérêts particuliers à chaque composé sont présentés au premier paragraphe. La préparation des échantillons est présentée au second paragraphe.

I. INTERETS DES MATERIAUX ETUDIES

A. UN BON FORMATEUR DE VERRE : LE MALTITOL

Le thème principal de ce mémoire est consacré à l'étude des possibilités de la DSC modulée à analyser les relaxations enthalpiques lentes qui ont lieu au voisinage de la transition vitreuse. Le choix du matériau est essentiel car il ne doit pas compliquer la procédure d'investigation (par exemple par un polymorphisme riche). Nous avons choisi le maltitol, un sucre de nomenclature officielle D-Glucitol-4-o- α -D-Glucopyranosyl [1] et de formule générale $C_{12}H_{24}O_{11}$. Il est issu de l'hydrogénation du maltose et provient des laboratoires Aldrich Chemical Company, inc qui garantissent un taux de pureté de 98 %.

C'est un matériau idéal pour étudier la transition vitreuse car il possède de nombreuses qualités pratiques [1] :

- Il a un comportement thermique simple (pas de polymorphisme connu à l'état cristallin).
- Le liquide a une température de transition vitreuse située dans un domaine de température facile à explorer expérimentalement, juste au dessus de l'ambiante ($T_g \approx 320$ K).
- Il est facile à manipuler expérimentalement car il ne recristallise pas.
- Il possède un saut de C_p important à T_g .
- Il conduit assez bien la chaleur.

Le maltitol présente aussi un intérêt industriel considérable car il entre dans la composition de nombreux produits comme les cosmétiques, les dentifrices, l'aspartame,

B. LIQUIDES VITRIFIABLES DE DIVERSES FRAGILITES

Le principal objectif du travail présenté dans ce mémoire est de démontrer la possibilité d'effectuer des mesures de chaleur spécifique complexe avec la DSC modulée. La mesure d'une telle grandeur doit permettre en principe de déterminer l'indice de fragilité m du matériau étudié. Pour vérifier la fiabilité de la DSC modulée, il est indispensable de réaliser des mesures de chaleur spécifique complexe sur divers matériaux de référence et de fragilités différentes afin de confronter les résultats obtenus à ceux d'autres techniques expérimentales.

- Le glycérol, le propylène glycol et le salol

Ces matériaux sont des carbohydrates. Ils sont liquides à température ambiante et proviennent des laboratoires Aldrich qui garantissent un taux de pureté de 99.5 %.

Des mesures de chaleur spécifique complexe ont été réalisées sur ces trois composés voici quelques années par Birge, Nagel, et Dixon avec un appareil fiable mais non commercialisé [2-5]. De manière à vérifier la qualité des mesures effectuées avec la DSC modulée, nous avons entrepris une étude comparative des deux techniques sur ces composés. Le glycérol et le propylène glycol sont des matériaux connus pour être de fragilité intermédiaire. Le salol est un liquide réputé fragile.

- Le sorbitol, l'orto-terphényl et l'anhydride borique (B_2O_3)

Le sorbitol et l'orto-terphényl sont des carbohydrates. Ils sont cristallins à température ambiante. L'anhydride borique (B_2O_3) est un matériau inorganique. Sa phase stable à température ambiante est cristalline. L'anhydride borique utilisée est au départ vitreuse et sous forme de poudre. Ces trois matériaux proviennent des laboratoires Aldrich qui garantissent un taux de pureté de 99 %.

Le sorbitol et l'orto-terphényl sont des liquides fragiles selon la classification d'Angell [6-12]. B_2O_3 est un matériau intéressant car c'est l'un des rares liquides peu fragiles à présenter une température de transition vitreuse assez basse [13] ($T_g = 554$ K) et donc facile à atteindre par DSC. Ces matériaux ont été activement étudiés par différentes techniques expérimentales (analyse diélectrique, mesure de viscosité,...) [6-12 ; 14-17].

C. MATERIAUX D'INTERETS PHYSIQUES PARTICULIERS

- Le cyanoadamantane

Le cyanoadamantane (CN-ADM) est un cristal plastique [19] qui présente une transition vitreuse vers 170 K (cristal vitreux). Il provient des laboratoires Aldrich qui garantissent un taux de pureté de 97 %.

Certains cristaux moléculaires, dits « plastiques », présentent à haute température un désordre orientationnel dynamique de leurs molécules et peuvent être profondément sous refroidis en dessous de leur température de remise en ordre. Certains, dits cristaux vitreux, peuvent même atteindre un état de déséquilibre où certains degrés de liberté orientationnels sont gelés. Le gel observé se produit à basse température et présente tous les caractères thermodynamiques et relaxationnels d'un verre obtenu par trempe d'un liquide [20]. La persistance d'un réseau cristallin support et le nombre limité de degrés de liberté impliqués dans le désordre fait de ces systèmes des modèles pour l'étude des situations de non équilibre.

Le cyanoadamantane (CN-ADM) est un cristal plastique qui a été longuement étudié au laboratoire [21-48]. Il présente l'avantage sur les autres cristaux vitreux connus de donner des cristaux parfaits qui peuvent être trempés sans dommage [21]. Cette propriété a permis d'obtenir des informations structurales précises qui éclairent les études dynamiques.

- La métatoluidine

La métatoluidine est liquide à température ambiante et provient des laboratoires Aldrich Chemical Company, inc qui garantissent un taux de pureté de 98 %. C'est un liquide moléculaire aromatique de molécule chimiquement simple. Le cycle benzénique est disubstitué par les groupements méthyle et amine. Ce matériau présente des interactions intermoléculaires de types liaisons hydrogène. L'influence de ce type de liaison chimique sur la vitrification des liquides moléculaires fragiles est très activement étudiée actuellement [49]. Ce matériau fait partie des liquides les plus fragiles selon la classification d'Angell.

Ce liquide développe en outre un ordre à moyenne portée à l'approche de la transition vitreuse [50,51]. Il a pu être mis en évidence par l'apparition d'un prépic à $0.5 \text{ \AA}^{-1}$ dans le facteur de structure statique. Cet ordre qui se développe à l'approche de la transition vitreuse pourrait confirmer les théories prédisant l'existence d'une transition de phase évitée par le gel à T_g .

D. UN LIQUIDE FACILEMENT CRISTALLISABLE : LE POLYETHYLENE TEREPHTHALATE (P. E. T.)

Le polyéthylène téréphtalate (P. E. T.) a été choisi pour étudier la recristallisation et la fusion avec la DSC modulée. Il est facile à tremper et la température de fusion est assez basse ($T_f = 500$ K) [52]. Les polymères sont de plus des systèmes importants pour l'utilisation de la DSC modulée.

II. PREPARATION DES MATERIAUX

A. PREPARATION SPECIFIQUE A CHAQUE COMPOSE

- Le maltitol

Pour les études calorimétriques du maltitol, nous avons préalablement pris soin de sécher le maltitol cristallin en l'amenant à 400 K ($T_f = 420$ K). La présence d'eau dans le composé décale en effet la transition vitreuse de quelques degrés vers les basses températures. Nous avons ensuite placé l'échantillon dans des capsules non hermétiques d'aluminium. Ces capsules assurent de meilleurs transferts de chaleur entre l'échantillon et le calorimètre.

- Le glycérol, le propylène glycol et l'anhydride borique (B_2O_3)

Ces matériaux étant très hygroscopiques [2-4,14-17], nous avons préalablement pris soin de les sécher convenablement avant de réaliser les mesures. Ils ont pour cela été chauffés à 180°C pendant 2 heures et sous pression réduite, l'eau extraite étant piégée par de l'azote liquide. La présence d'eau dans les matériaux est très néfaste et a pour conséquence de déplacer la transition vitreuse vers les basses températures. Les échantillons ont pour cette raison été placés dans des capsules hermétiques. La même capsule a ainsi pu être utilisée pour toutes les expériences.

- La métatoluidine

La métatoluidine est un matériau hygroscopique facilement oxydable par l'air et la lumière. Chaque série d'expériences est donc précédée d'une purification chimique [50] et le produit est placé dans des capsules hermétiques.

- Le cyanoadamantane

Le CN-ADM a été préalablement purifié au laboratoire par sublimation et sous pression réduite de manière à éliminer tout produit de synthèse persistant. Le taux de pureté ainsi obtenu est proche de 100 %. Le CN-ADM étant très peu conducteur de la chaleur, le produit obtenu de la purification a été tamisé par filtre à nylon afin d'obtenir la poudre la plus fine possible. La finesse de la poudre obtenue améliore la conductivité thermique au sein de l'échantillon et diminue aussi le taux de cristallisation de la phase métastable sous refroidie vers la phase stable. La poudre a finalement été placée dans des capsules non hermétiques pour assurer un meilleur contact thermique entre l'échantillon et le calorimètre.

- Le sorbitol, l'o-terphényl, le salol, et le polyéthylène téréphtalate (P. E. T.)

Ces différents matériaux ne présentent pas de difficultés de préparation particulières. Les matériaux liquides à température ambiante ont été placés dans des capsules hermétiques et les matériaux solides dans des capsules non hermétiques.

B. PRECAUTIONS PARTICULIERES

Les masses de matériau utilisées avec les capsules non hermétiques sont comprises entre 7 et 20 mg. Les capsules hermétiques étant plus petites, les masses de matériau utilisées sont comprises entre 3 et 8 mg. Ces petites valeurs assurent de faibles écarts thermiques dans le composé et minimisent les problèmes de conductivité thermique. Elles permettent en outre à l'échantillon de suivre les oscillations thermiques imposées.

Avant chaque expérience, nous faisons d'abord fondre les matériaux cristallins en les amenant à une température assez élevée, 10 K au dessus de leur température de fusion et pendant un temps assez long (15 mn) afin d'éliminer toute cristallisation rémanente. Nous prenons également soin de ne pas casser les molécules en portant les échantillons à trop haute température.

Références

- [1] M. Siniti, Thèse de doctorat, INSA Lyon, (1995)
- [2] N. O. Birge, S. R. Nagel, Phys. Rev. Lett. **54**, (1985), 2674
- [3] N. O. Birge, Phys. Rev B, **34**, 3, (1986), 1631

- [4] N. O. Birge, S. R. Nagel, Rev. Sci. Instrum., **58**, 8, (1987), 1464
- [5] P. K. Dixon, Phys rev. B, **42**, 13, (1990), 8179
- [6] R. Nozaki, D. Suzuki, S. Ozawa, Y. Shiozaki, J. Non-Cryst. Solids, **235-237**, 393
- [7] A. Barkatt, C. A. Angell., J. Chem. Phys., **70**, 2, (1979), 901
- [8] K. L. Ngai, R. W. Rendell, D. J. Plazek, J. Chem. Phys., **94**, 4, (1991), 3018
- [9] C. A. Angell, R. C. Stell, W. Sichina, J. Phys. Chem. **86**, (1982), 1540
- [10] C. angell, D. L. Smith, J. Phys. Chem., **86**, (1982), 3845
- [11] W. T. Laughlin, D. R. Uhlmann, J. Phys. Chem., **76**, 16, (1972), 2317
- [12] P. K. Dixon, S. R. Nagel, Phys. Rev. B, **61**, 3, (1988), 341
- [13] R. Böhmer, K, L, Ngai, C. A. Angell, D. J. Plazek, J. chem. Phys., **99**, 5, (1993), 4201
- [14] P. B. Macedo, W. Capps, T. A. Litovitz, J. Chem. Phys., **44**, 9, (1966), 3357
- [15] W. Capps, P. B. Macedo, B. O'Meara, T. A. Litovitz, J. Chem. Phys., **45**, 9, (1966), 3431
- [16] P. B. Macedo, A. Napolitano, J. Chem. Phys., **49**, 4, (1968), 1887
- [17] J. A. Bucaro, H. D. Dardy, R. D. Corsaro, J. Appl. Phys., **46**, 2, (1975), 741
- [18] Kivelson D., Kivelson S. A., Zhao X., Nussinov Z., Tarjus G., Physica A, **219**, 27, (1995), 27
- [19] J. N. Sherwood, The plastically Crystalline State, John Wiley et Sons
- [20] H. Suga, S. Sehi, J. Non-Cryst solids, **16**, 171
- [21] M. Foulon, J. P. Amoureux, J. L. Sauvajol, J. Lefebvre, M. Descamps, J. Phys C : Solid State Phys., **16**, (1983), L265
- [22] M. Foulon, J. P. Amoureux, J. L. Sauvajol, J. P. Cavrot, M. Muller, J. Phys C : Solid State Phys., **17**, (1984), 4213
- [23] C. Caucheteux, thèse d'Université, Lille 1, (1987)
- [24] M. Descamps, C. Caucheteux, J. Phys C : Solid State Phys., **20**, (1987), 5073
- [25] M. Descamps, C. Caucheteux, Time-dependent effect in desordered materials (R. Pynn-Triste EDS) Plenum, (1988), 388
- [26] J. P. Amoureux, J. L. Sauvajol, M. Bee, Acta. Cryst., **A37**, (1981), 97
- [27] M. Foulon, J. Lefebvre, J. P. Amoureux, M. Muller, D. Magnier, J. Phys., **46** (1985), 919
- [28] M. Descamps, J.F. Willart, Phase Transition, **31**, (1991), 247
- [29] J.F. Willart, M. Descamps, J. Naudts, Phase Transition, **31**, (1991), 261
- [30] M. Descamps, J. F. Willart, O. Delcourt, Amer. Inst. Phys., **256**, (1991), 71

- [31] J. F. Willart, O. G. Mouritsen, J. Naudts, M. Descamps, Phys. Rev. B, **46**, (1992), 8089
- [32] M. Descamps, J. F. Willart, G. Odou, K. Eichhorn, Journ. Phys., **1**, 6, (1992), 813
- [33] J.F. Willart, M. Descamps, M. Bertault, N. Benzakour, J. Phys. C, **4**, (1992), 9509
- [34] J. Naudts, J. F. Willart, and M. Descamps, J. Phys. A., **25**, (1992), 6623
- [35] M. Descamps, J.F. Willart, O. Delcourt, Physica A, **201**, (1993), 346
- [36] M. Descamps, J.F. Willart, J. of non cryst. solids, **172/174**, (1994), 510
- [37] M. Descamps, M. Bée, P. Derollez, J.F. Willart, L. Carpentier, World Scientific Publishing, **1**, (1994), 107
- [38] M. Descamps, J.F. Willart, O. Delcourt, M. Bertault, Thermochim. Acta, **266**, (1995), 49
- [39] J.F. Willart, M. Descamps, N. Benzakour, J. Chem. Phys., **104**, (1996), 2508
- [40] J.F. Willart, L. Carpentier, M. Descamps, J.L. Sauvajol, Sol. Stat. Comm., **101**, (1997), 319
- [41] O. Delcourt, M. Descamps, J. Even, M. Bertault, J.F. Willart, J. Chem. Phys., **215**, (1997), 51
- [42] J.F. Willart, M. Descamps, Prog. Theor. Phys., **126**, (1997), 239
- [43] J.F. Willart, M. Descamps, J.C. van Miltenburg, J. Therm. Anal., **51**, 1988, 943
- [44] M. Descamps, J. F. Willart, B. Kuchta, F. Affouard, J. Non-Cryst. Solids, **235**, (1998), 559
- [45] B. Kuchta, M. Descamps, F. Affouard, J. chem. Phys., **109**, (1998), 6753
- [46] B. Kuchta, M. Descamps, J.F. Willart, J. Chem. Phys., **243**, (1999), 169
- [47] F. Affouard, M. Descamps, Phys. Rev. B, **59**, (1999), 9011
- [48] J.F. Willart, M. Descamps, O. Bustin, J. C. van Miltenburg, Submitted to J. Chem Phys. (juin 99)
- [49] C. A. Angell, Hydrogen Bonded liquid, J. C. Dore and J. Teixeira (eds), by Kluwer Academic Press (1991), 59
- [50] V. Legrand, Thèse d'Université, Lille1, (1996)
- [51] M. Descamps, V. Legrand, Y. Guinet, A. Amazzal, C. Alba., J. Dore, Prog. Theor. Phys., **126**, (1997), 207
- [52] A. Toda, C. Tomita, M. Hikosaka, Y. Saruyama, Polymer, **38**, 11, (1997), 2849

CHAPITRE III

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

-

ETALONNAGE DE LA DSC MODULEE

Le thème principal de la thèse présentée dans ce manuscrit est l'étude des possibilités d'investigation par DSC modulée des transitions thermodynamiques et vitreuse. Une large partie de ce chapitre est pour cette raison consacrée à la technique MDSC, à son principe de fonctionnement et à la description des signaux qu'elle délivre.

Dans une première partie, nous décrivons les techniques expérimentales employées. La DSC modulée est décrite en dernier lieu. Dans une seconde partie, nous analysons l'influence de la résistance thermique de l'appareil et de la conductivité thermique des matériaux sur la mesure du flux de chaleur fournie par la DSC modulée. Dans une troisième et dernière partie, nous décrivons les étalonnages à réaliser avant les mesures avec cette technique.

I. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A. LE VISCOSIMETRE DE SEARLE RHEOMAT 30

Les mesures de viscosité ont été réalisées à l'aide d'un viscosimètre rotatif système Searle (Rhéomat 30) [1] au Laboratoire de Génie des Procédés et Technologies Alimentaires de l'INRA.

Le dispositif de mesure est composé de deux cylindres coaxiaux (cf. fig. III.1). Le cylindre intérieur (appelé rotor) tourne à une vitesse V définie. Le cylindre extérieur (godet) est creux et immobile. Le cylindre rotatif intérieur force le liquide à s'écouler dans la fente annulaire (cf. fig. III.1). Cet écoulement peut être considéré comme le déplacement de couches concentriques superposées les unes sur les autres. La résistance du liquide au cisaillement créé par la rotation du rotor engendre sur ce dernier un couple C_η lié à la viscosité η qui s'oppose au couple produit par le moteur d'entraînement. Un capteur de couple (en général un ressort) est placé entre le moteur d'entraînement et l'axe du cylindre intérieur. La torsion du ressort du capteur est la mesure directe de la viscosité de l'échantillon testé. La viscosité s'exprime selon la loi de Newton par la relation :

$$\sigma_t = \eta \cdot D \quad (\text{III.1})$$

σ_t est la contrainte tangentielle de cisaillement et D , le gradient de vitesse. La géométrie de l'appareillage (de coordonnée cylindrique) permet de les définir en fonction des grandeurs connues du dispositif [1] :

$$\sigma_t(R_i) = \frac{C_\eta}{R_i} \cdot \frac{1}{2\pi \cdot R_i \cdot h} = f \cdot C_\eta \quad (\text{III.2})$$

$$D(R_i) = 2 \cdot 2\pi V \cdot \frac{R_a^2}{R_a^2 - R_i^2} = M \cdot V \quad (\text{III.3})$$

R_i et h sont respectivement le rayon et la hauteur du cylindre intérieur. R_a est le rayon du cylindre extérieur. Ces trois relations permettent de déterminer la viscosité du matériau étudié. Les constantes M et f prennent en compte le facteur d'étalonnage de l'appareil. Ce facteur est propre à chaque cylindre et vitesse V utilisés.

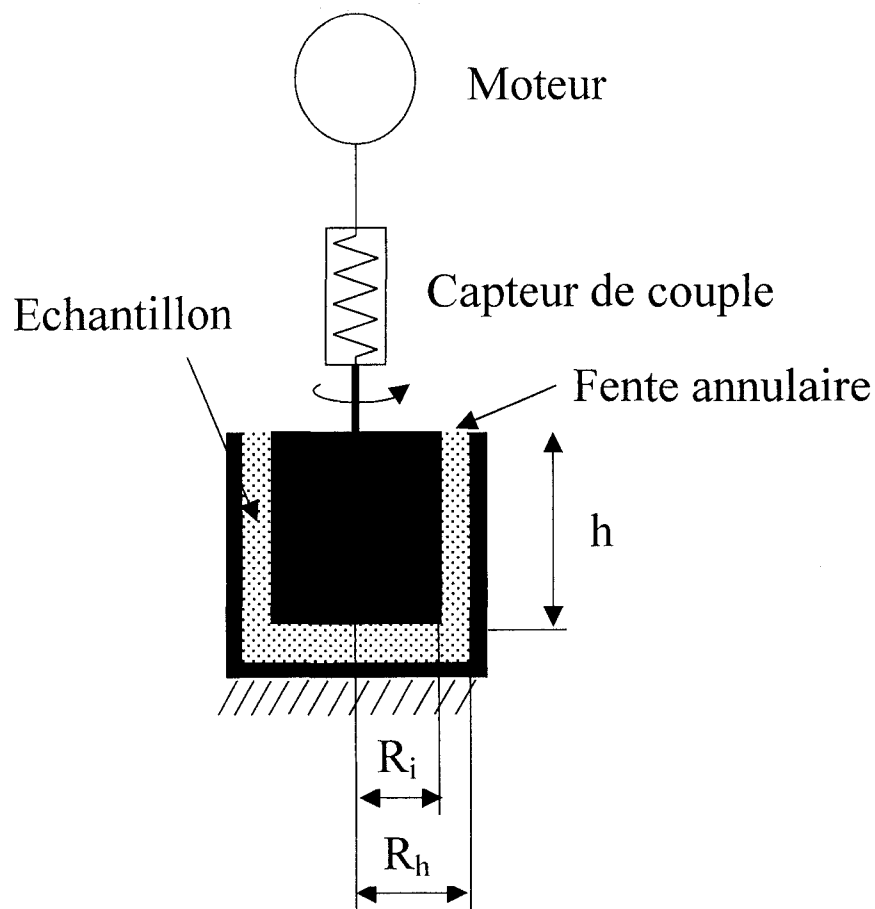


Fig. III.1 : Système Searle [1] : dispositif de mesure à cylindres coaxiaux

Le contrôle de la température est assuré par un bain thermostatique (il permet une étude en température s'étalant de l'ambiante à 470 K). Aucun écart de plus de 1 K n'a été constaté entre la température du bain et celle du matériau étudié.

B. CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE MODULE : PRINCIPE GENERAL ET PRESENTATION DE L'APPAREIL

1) Principe général de la DSC

Le terme DSC (Differential Scanning Calorimetry) est en général aussi bien utilisé pour l'AED (Analyse Enthalpique Différentielle) que pour l'ATD (Analyse Thermique Différentielle), mais il convient de bien distinguer ces deux techniques d'analyse thermique.

a) Technique de l'AED [2]

Ces appareils sont conçus pour déterminer *directement* les enthalpies des processus thermodynamiques en mesurant le flux de chaleur différentiel, apporté par puissance électrique, nécessaire *pour maintenir à la même température* l'échantillon étudié et une référence inerte. L'échantillon et la référence sont pour cela placés *dans deux fours différents* comme le montre la figure III.2a.

b) Technique de l'ATD [3]

Il existe deux types d'ATD : l'ATD classique et l'ATD de Boersma. Dans les deux cas, l'échantillon et la référence sont chauffés ensemble *dans le même four* par une même source de chaleur (cf. fg. III.2b). A la différence de l'AED, les températures du four $T_b(t)$, de l'échantillon $T_e(t)$ et de la référence $T_r(t)$ ne sont pas maintenues identiques (elles diffèrent en particulier lors d'un accident calorimétrique). L'appareil possède des capteurs thermiques qui mesurent ces différentes températures. Les enthalpies des processus thermodynamiques sont alors déterminées *indirectement*, par le calcul, grâce à la loi de Newton [3] (cf. relations III.5 et III.6).

Le flux de chaleur absorbé ou émis par l'échantillon est défini par :

$$dQ / dt = dQ_e / dt - dQ_r / dt \quad (\text{III.4})$$

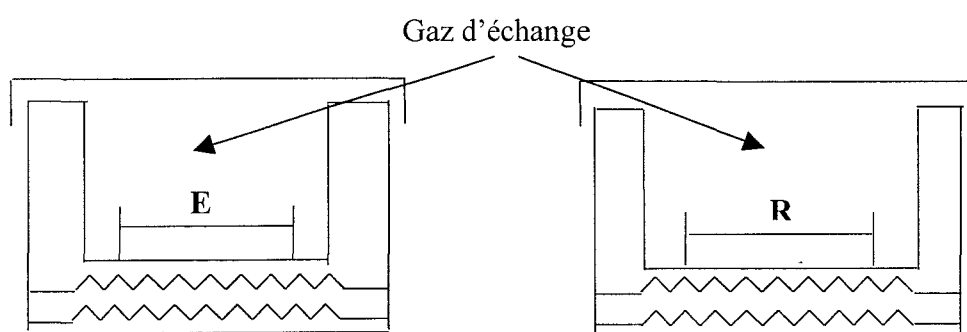
où dQ_e / dt et dQ_r / dt sont respectivement les flux de chaleur *fournis* à l'échantillon et à la référence. Ils s'obtiennent à partir de la relation de Newton :

$$dQ_e / dt = (1 / R_e) \times (T_b(t) - T_e(t)) \quad (\text{III.5})$$

$$dQ_r / dt = (1 / R_r) \times (T_b(t) - T_r(t)) \quad (\text{III.6})$$

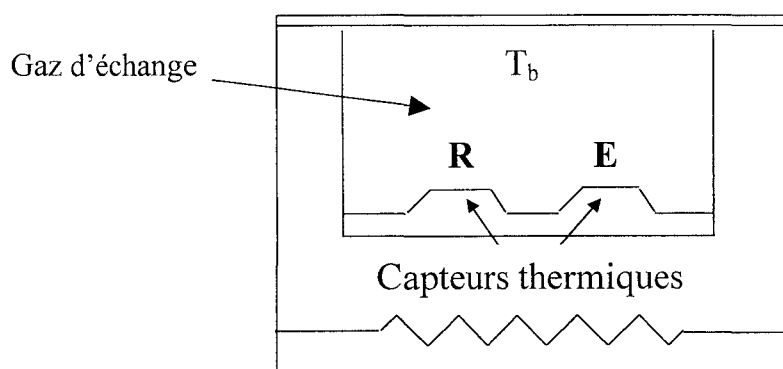
où R_e et R_r sont les résistances thermiques associées à l'échantillon et à la référence. Leur valeur dépend du gaz d'échange (gaz facilitant les transferts de chaleur entre l'échantillon et le calorimètre, cf. fig. III.2) utilisé.

a. Schéma de principe de l'AED :



SOURCE DE CHALEUR INDIVIDUELLE

b. Schéma de principe de l'ATD de Boersma :



SOURCE DE CHALEUR UNIQUE

Fig. III.2 : Comparaison AED – ATD de Boersma.

- Dans le cas de l'ATD classique, les températures de l'échantillon et de la référence sont mesurées directement par des capteurs thermiques placés dans l'échantillon et dans la référence.
- Dans le cas de l'ATD de Boersma, les capteurs thermiques sont fixés aux coupelles sur lesquelles sont posées les capsules contenant l'échantillon et la référence (cf. fig. III.2b). Pour ce type d'appareil, les résistances thermiques R_e et R_r des deux coupelles sont égales. Le calcul du flux de chaleur est par conséquent plus facile : il est obtenu en faisant la différence des équations III.5 et III.6 où R_e et R_r sont égaux à R . On obtient ainsi :

$$dQ / dt = K \times [T_r(t) - T_e(t)] \quad (\text{III.7})$$

$K = 1 / R$ est la constante de Newton.

La calorimétrie différentielle à balayage est une méthode dynamique de mesures de dégagement de chaleur (phénomène exothermique) ou d'absorption de chaleur (phénomène endothermique). Les avantages de ces appareils résident dans la faible quantité de matière utilisée (de l'ordre d'une dizaine de milligrammes). Les rampes de température $T_b(t)$ du four servant au refroidissement ou au réchauffage d'un échantillon sont en général linéaires :

$$T(t) = T_i + qt \quad (\text{III.8})$$

où T_i est la vitesse initiale, et q la vitesse de balayage.

2) La DSC modulée 2920 de TA Instrument

La DSC modulée (ou MDSC) est une technique de calorimétrie à balayage qui a été développée au début des années 1990. Celle que nous avons utilisée est la DSC 2920 de TA Instrument.

a) Principe de fonctionnement

Ce type d'appareil a pour principe de base celui de l'ATD de Boersma (cf. paragraphe I.B.1b) [4]. Il a pour cette raison été renommé depuis peu Modulated Temperature DSC (MT – DSC). La seule différence avec les appareils classiques est l'évolution temporelle de la température programmée du four $T_b(t)$ qui possède une partie sinusoïdale s'ajoutant à la partie linéaire des DSC classiques [5] (cf. fig. III.3) :

$$T_b(t) = T_i + qt + A \sin \omega t \quad (\text{III.9})$$

T_i : température initiale

q : vitesse linéaire de balayage (elle peut varier de 0.01 K / mn à 10 K / mn)

A : amplitude de la modulation (elle peut varier de 0 à 10 K)

ω : pulsation de la modulation (la période $2\pi / \omega$ peut varier de 10 à 100 secondes).

Ces trois derniers paramètres doivent être ajustés pour permettre à l'échantillon de suivre les oscillations thermiques imposées.

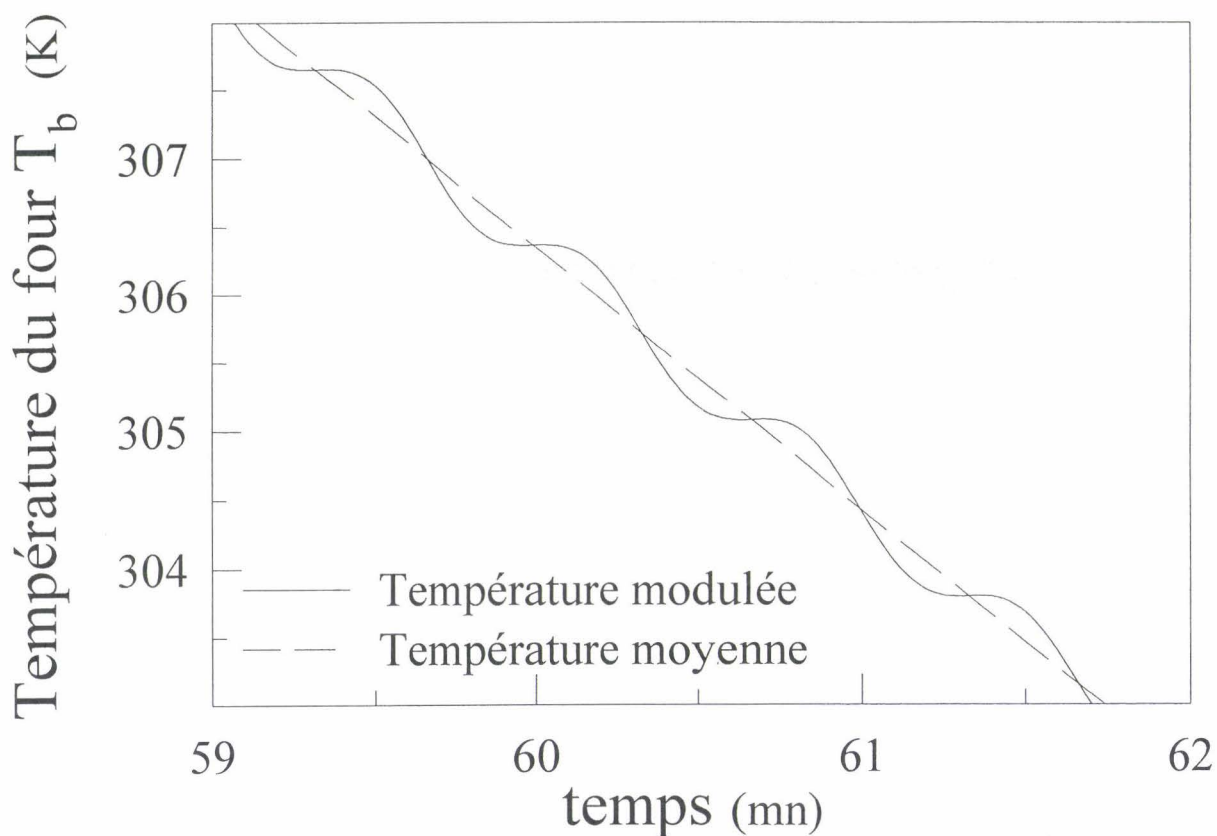


Fig. III.3 : La température programmée du four possède une partie sinusoïdale qui s'ajoute à la partie linéaire.

b) Description de l'appareil [4]

La DSC 2920 se compose de deux parties (cf. fig. III.4) : le module 2920 qui contient les systèmes électroniques, et la cellule qui contient ses propres thermocouples (ou capteurs de température) pour contrôler le flux de chaleur différentiel et la température. Nous disposons au laboratoire de trois cellules interchangeables :

- Une cellule DSC Standard adaptée aux hautes températures [100°C , 750°C].
- Une cellule DSC adaptée aux températures intermédiaires [-60°C , 400°C]. Le dispositif de refroidissement (Refrigerated cooling system ou RCS) est un réfrigérateur qui envoie de l'air refroidi à -70°C .
- Une cellule DSC adaptée aux très basses températures [-150°C , 400°C]. C'est un dispositif de refroidissement par azote liquide (Liquid Nitrogen Cooling Accessory ou LNCA) qui permet d'atteindre -150°C .

Le gaz d'échange utilisé préférentiellement est l'hélium car il est d'une plus grande conductivité thermique que l'azote. Il est de plus recommandé pour de faibles vitesses moyennes de balayage q et pour des paramètres de modulation (A et ω) extrêmes [4]. Le pilotage de l'appareil est assuré par un ordinateur.

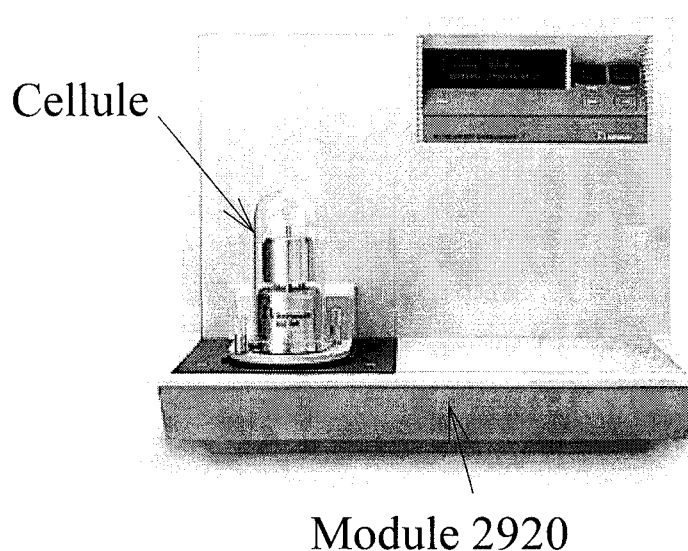


Fig. III.4 : La DSC 2920 de TA Instrument : les systèmes électroniques et la cellule.

3) Description qualitative des signaux de la MDSC au voisinage de la transition vitreuse

Pour des raisons pratiques que nous précisons par la suite, il est utile de représenter la perturbation par la dérivée de la température du four $T_b(t)$.

$$\dot{T}_b(t) = \frac{dT}{dt} = q + \dot{T}_0 \cdot \cos \omega t \quad (\text{III.10})$$

avec $\dot{T}_0 = A \cdot \omega$.

La réponse obtenue, comme dans toute technique ATD est le flux de chaleur *reçu par l'échantillon* qui s'écrit :

$$dQ(t) / dt = \dot{Q}(t) = K [T_r(t) - T_e(t)] \quad (\text{III.11})$$

où K est la constante de Newton. Les oscillations de $T_b(t)$ entraînent celles de $T_r(t)$ et de $T_e(t)$, donc celles du flux de chaleur. Il est nommé par la suite flux de chaleur modulé.

Les observations qualitatives réalisées près de la transition vitreuse révèlent les similitudes et les différences qui existent entre la DSC modulée et la DSC classique. Elles rendent compte aussi des possibilités d'analyse spectroscopique de cette nouvelle technique de calorimétrie à balayage. Ces observations sont faites au voisinage de la transition vitreuse car son origine cinétique permet de révéler les effets des différentes échelles de temps impliquées dans un balayage modulé (q et ω).

Les signaux exprimés par les relations III.10 et III.11 sont les signaux bruts de la DSC modulée. Ils sont présentés sur la figure III.5a dans le cas particulier de la transition vitreuse du maltitol, en parallèle avec leur moyenne temporelle (respectivement q et $\langle \dot{Q}(t) \rangle$). La figure III.5b présente les signaux qui dérivent des signaux bruts :

- Le flux de chaleur moyen $\langle \dot{Q}(t) \rangle$ (en valeur absolue). C'est la moyenne temporelle du flux de chaleur modulé. Il présente une chute d'intensité dans le domaine attendu de la transition vitreuse du composé ($T_g = 317$ K, au point milieu).
- L'amplitude $\dot{Q}_0$ de la réponse modulée autour du signal moyen $\langle \dot{Q}(t) \rangle$. Elle présente elle aussi une chute d'intensité au voisinage de T_g . Cette chute se produit cependant à une température T_ω plus élevée que la température T_g ($T_\omega = 321$ K, au point milieu).

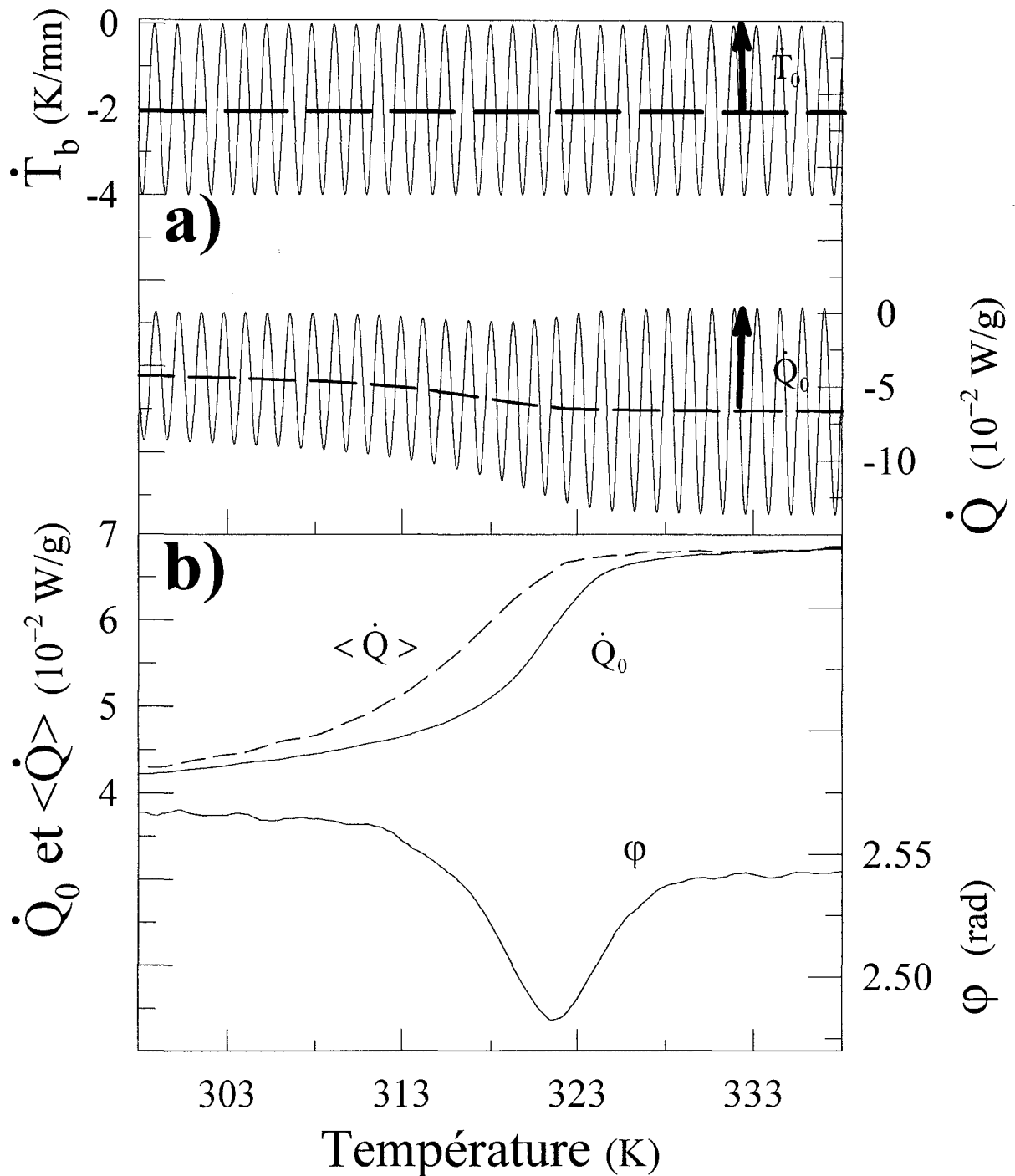


Fig. III.5 : Evolution en température des principaux signaux de la DSC modulée lors d'un refroidissement. Les paramètres expérimentaux sont $q = -2 \text{ K / mn}$, $A = 0.212 \text{ K}$ et $\omega / 2\pi = 1 / 40 \text{ s}^{-1}$. a) Les signaux bruts de la DSC modulée et leur moyenne temporelle. b) L'amplitude $\dot{Q}_0$ du flux de chaleur modulé et le déphasage ϕ entre les signaux bruts en parallèle avec le flux de chaleur moyen $\langle \dot{Q} \rangle$ (en valeur absolue). L'amplitude diminue fortement à une température T_0 supérieure à la température de transition vitreuse calorimétrique $T_g(q)$. Le déphasage présente un pic à la température T_0 à laquelle l'amplitude diminue.

Rq : $\langle \dot{Q} \rangle$ et $\dot{Q}_0$ sont en général différents même en dehors de la transition vitreuse mais dans le cas présent $q \equiv \dot{T}_0$.

La figure III.5b met en évidence l'existence d'un déphasage φ entre $\dot{Q}(t)$ et $\dot{T}(t)$. Il présente un pic exactement centré sur la température T_{ω} .

Les effets des paramètres de la rampe modulée de température sur les différents signaux sont analysés qualitativement dans les paragraphes qui suivent.

a) Identité du flux de chaleur moyen et du signal de DSC classique

Sur la figure III.5a, il apparaît que les moyennes temporelles des signaux bruts sont les signaux que l'on obtiendrait d'une DSC classique. Cela est démontré sur la figure III.6 où sont représentés, ensemble, les résultats de deux expériences réalisées avec la même vitesse moyenne de balayage $q = 5 \text{ K / mn}$, l'une en modulant la température (la valeur de la fréquence elle-même n'influence pratiquement pas le flux de chaleur moyen), l'autre sans moduler. Ces résultats montrent que la moyenne temporelle du flux de chaleur modulé se confond avec le flux de chaleur obtenu sans moduler (l'écart maximum relatif est de 0.7 %) de sorte que l'on peut séparer la partie moyenne $\dot{Q}(q)$ associée à la vitesse moyenne de balayage et la contribution purement modulée.

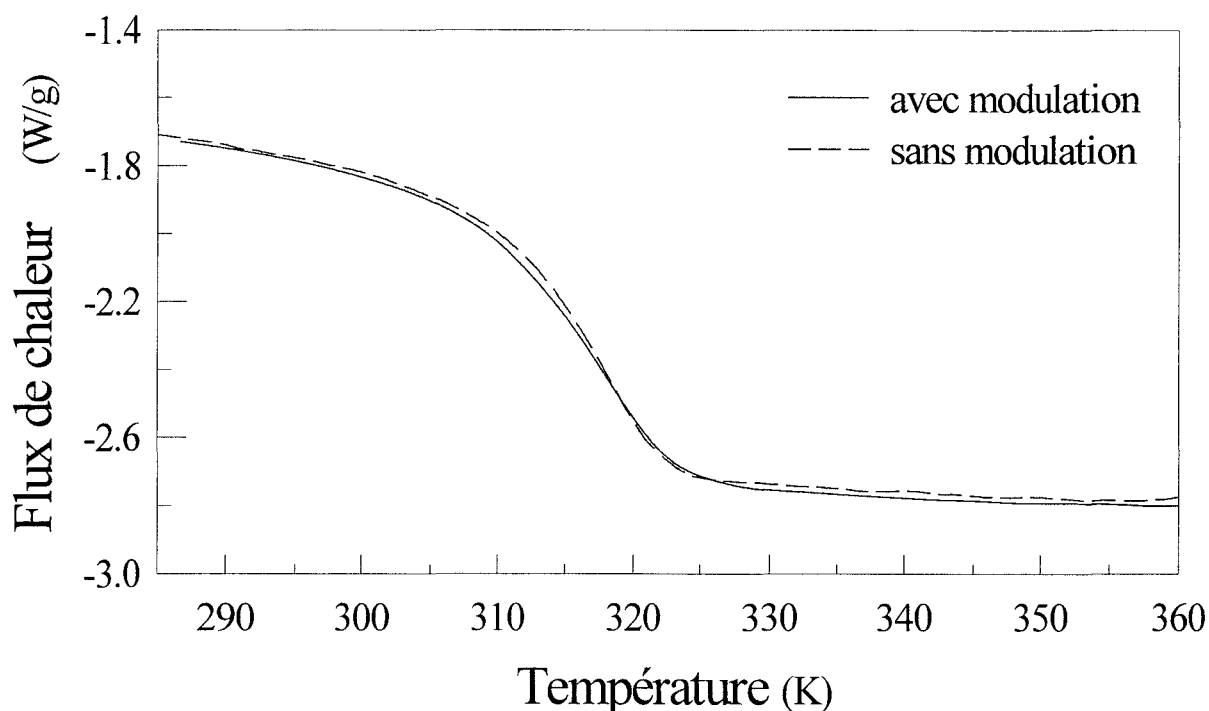


Fig. III.6 : Evolution en température du flux de chaleur moyen ($q = -2 \text{ K / mn}$, $A = 0.4 \text{ K}$ et $\omega / 2\pi = 1 / 80 \text{ s}^{-1}$) et du flux de chaleur ($q = -2 \text{ K / mn}$, sans moduler). Ces flux de chaleur se confondent à 0.7 % près.

Le flux de chaleur modulé peut donc s'écrire :

$$\dot{Q}(t) = \dot{Q}(q) + \dot{Q}_0 \cdot \cos(\omega t - \varphi) \quad (\text{III.12})$$

Les informations fournies par les DSC classiques sont donc accessibles avec la DSC modulée par l'intermédiaire du flux de chaleur moyen.

b) Effet de la fréquence sur l'amplitude $\dot{Q}_0$ et sur le déphasage φ

La figure III.5b a révélé l'existence d'un déphasage non nul à toutes températures qui, de plus, présente un pic à une température T_ω supérieure à la température de transition vitreuse calorimétrique usuelle $T_g(q)$. Une étude systématique de l'évolution de φ en fonction de la fréquence doit permettre de mettre en évidence les différentes contributions au déphasage φ . Les effets de la fréquence sont présentés sur la figure III.7. On constate que :

- La température T_ω prise au maximum du pic de phase glisse continûment vers les hautes températures lorsque la fréquence de la modulation augmente. Nous avons observé par ailleurs que la vitesse moyenne de balayage q n'a aucune influence sur la position en température de ce pic contrairement au saut du flux de chaleur moyen qui y est très sensible (cf. fig. V.3 du chapitre V). Ces observations révèlent clairement l'origine relaxationnelle du pic de phase (que nous exploiterons plus tard aux chapitres IV et V).

- La valeur absolue du déphasage φ n'est pas nulle aux températures éloignées de la zone de transition vitreuse et diminue lorsque la fréquence augmente. L'insert de la figure III.7 montre que *loin du pic de phase situé en T_ω* , le déphasage φ est proportionnel à la pulsation ω . L'évolution de φ avec ω est donnée par la relation :

$$\varphi = \pi - \omega \cdot a \quad (\text{modulo } 2\pi) \quad (\text{III.13})$$

Jiang et al [6] ont trouvé pour φ une relation similaire ($\varphi = -\omega \cdot a$). Si l'existence d'un pic de phase et l'évolution de sa position en température révèle clairement son origine relaxationnelle, la valeur absolue du déphasage pose des problèmes supplémentaires qui ont été analysés en particulier par Weyer et al [7] et Jiang et al [6]. Ils ont attribué la valeur du déphasage en dehors de la transition vitreuse au retard engendré par les transferts thermiques entre l'échantillon et le calorimètre (cf. paragraphe II.A).

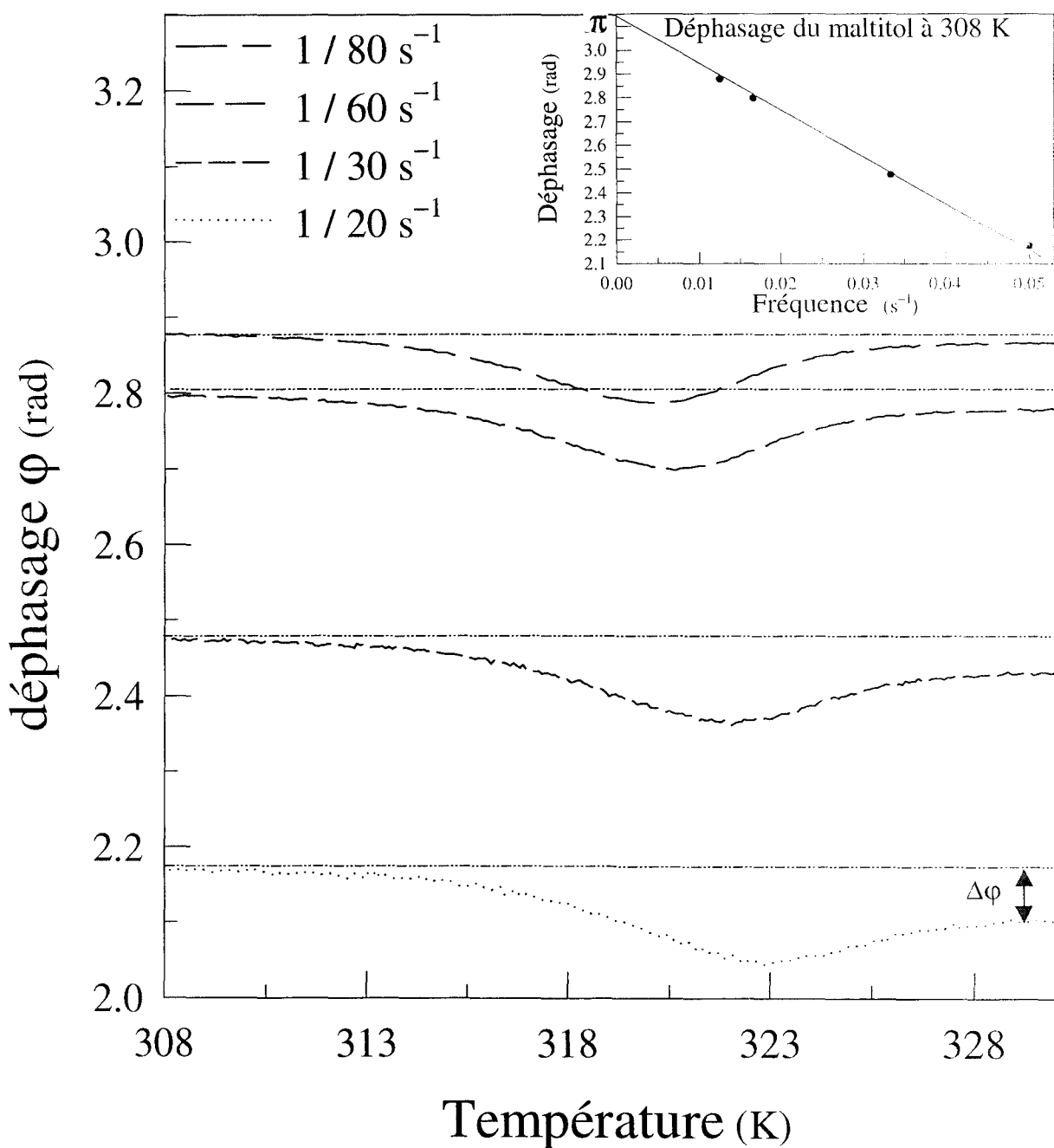


Fig. III.7 : Evolution du déphasage ϕ (cas du maltitol) en fonction de la température à différentes fréquences près de T_g . ϕ est la superposition du déphasage ϕ_{tc} attribué aux transferts de chaleur entre l'échantillon et le calorimètre et du déphasage ϕ_0 attribué aux relaxations structurales. On observe en outre sur la courbe de ϕ un saut $\Delta\phi$ qui se superpose au pic attribué aux relaxations structurales et qui augmente avec la fréquence de la modulation. En insert : le déphasage ϕ mesuré à 308 K évolue de façon linéaire avec la fréquence.

Rq : Le déphasage à la fréquence $1/100 \text{ s}^{-1}$ n'a pas été représenté car ses valeurs dans ce domaine de température sont négatives : $\phi_{1/100}(308 \text{ K}) = -3.36 \text{ rad}$. En ajoutant $2\pi \text{ rad}$, on trouve : $\phi_{1/100}(308 \text{ K}) + 2\pi = 2.92 \text{ rad}$. Cette valeur étant dans la continuité de celles des autres fréquences, nous pouvons affirmer que les déphasages sont déterminés modulo 2π .

• φ présente un saut $\Delta\varphi$ de part et d'autre du pic attribué au processus de relaxation en T_∞ (cf. Fig. III.7). La figure III.8 montre que $\Delta\varphi$ augmente lui aussi linéairement avec la fréquence (la pente de la droite obtenue est cependant légèrement plus faible que celle obtenue avec φ). Weyer et al ont également attribué $\Delta\varphi$ au retard engendré par les transferts de chaleur entre l'échantillon et le calorimètre (cf. paragraphe II.A).

A la transition vitreuse, le déphasage φ entre les signaux bruts est la superposition de la part φ_0 due aux processus de relaxation qui ont lieu dans l'échantillon et d'une part φ_{tc} :

$$\varphi = \varphi_{tc} + \varphi_0 \quad (\text{III. 15})$$

φ_{tc} est inévitable et doit être pris en compte pour mesurer précisément le déphasage φ_0 [7] (cf. paragraphe III.B.2).

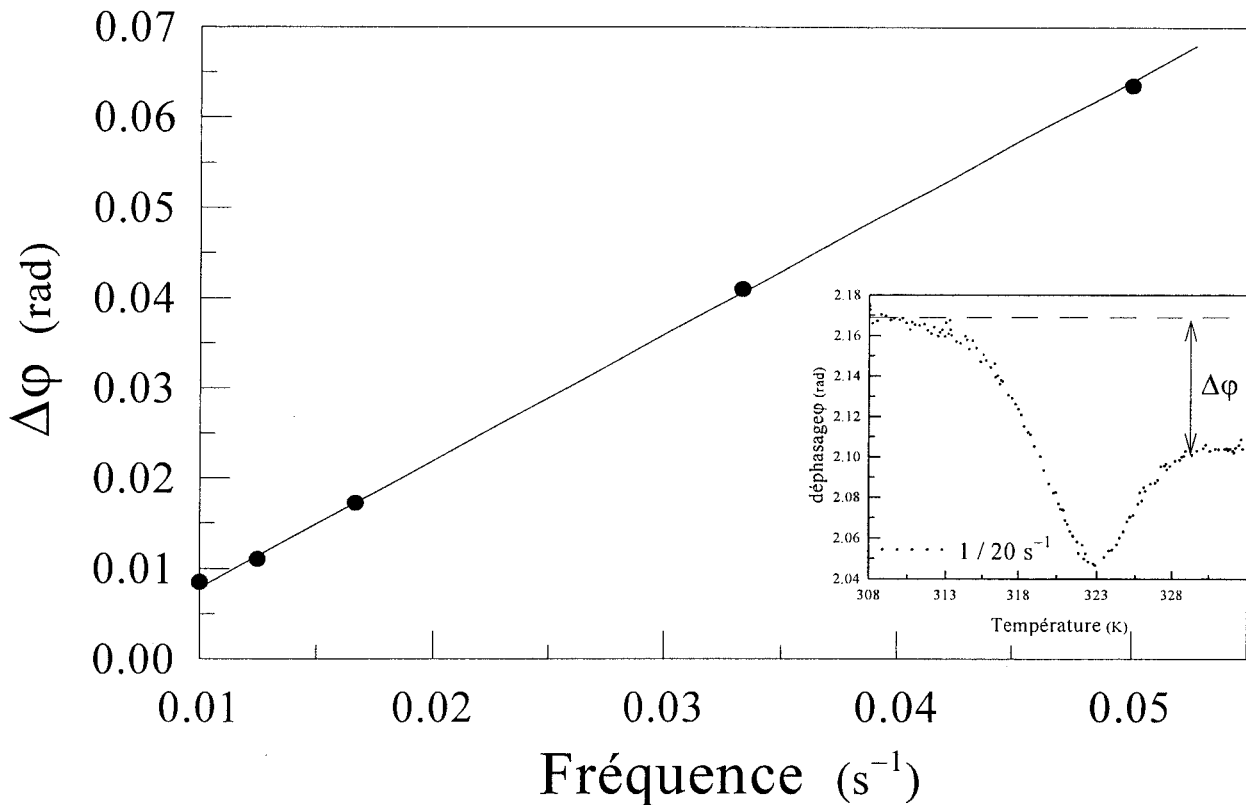


Fig. III.8 : Le saut $\Delta\varphi$ (en valeur absolue) du déphasage à T_∞ évolue linéairement avec la fréquence. En insert : Visualisation de $\Delta\varphi$ pour la fréquence $1/20 \text{ s}^{-1}$.

Rq : Contrairement à la pente de la droite présentée dans l'insert de la figure III.7, celle représentée ici est positive. La relation III.28 montre en effet que $\Delta\varphi$ devrait être négatif si l'on considère ΔC_p positif.

c) Conclusion

Les observations qualitatives présentées mettent en évidence les possibilités d'analyses spectrales de la DSC modulée. En analyse diélectrique, il est bien connu que le déphasage entre la perturbation (le champ électrique) et la réponse (la polarisation) est directement lié aux processus de relaxation dans le matériau. L'opportunité d'une spectroscopie de la chaleur spécifique au voisinage de la transition vitreuse est l'un des avantages de la DSC modulée [8,9] par rapport aux DSC classiques. Le déphasage φ doit néanmoins être corrigé afin d'éliminer la part φ_{tc} du déphasage attribué aux transferts de chaleur entre l'échantillon et le calorimètre. Nous verrons au paragraphe III différentes méthodes qui permettent de le corriger plus ou moins efficacement.

4) Analyse initiale des signaux : contributions « réversible » et « non réversible »

La première analyse des signaux bruts de la DSC modulée a été développée par Reading et al [10-12]. Elle est fondée sur le fait qu'une estimation de la chaleur spécifique C_p du matériau étudié est fournie par l'amplitude de la réponse modulée (cf. chapitre IV) :

$$C_p = \frac{\dot{Q}_0}{\dot{T}_0} \quad (\text{III.16})$$

Cette estimation de la chaleur spécifique doit *en principe* permettre de séparer du flux de chaleur moyen les contributions réversibles (celles attribuables à la chaleur spécifique) des contributions irréversibles (dites cinétiques) telles que les relaxations enthalpiques ou les recristallisations. En effet, dans le cas d'un système dont le comportement thermodynamique est régi uniquement par une chaleur spécifique C_p (au sens classique du terme) due aux mouvements moléculaires et indépendante du temps, on peut écrire :

$$dQ = C_p \cdot dT \quad (\text{III.17})$$

mais aussi :

$$dQ/dt = C_p \cdot dT/dt \quad (\text{III.18})$$

Dans le cas où le système subit aussi des évolutions cinétiques dues à des réactions chimiques ou des transformations (par exemple une recristallisation ou une relaxation structurale), la relation III.17 devient :

$$dQ = C_p \cdot dT + dQ_{\text{cin}} \quad (\text{III.19})$$

de sorte que le flux de chaleur mesuré avec la DSC s'écrit :

$$dQ/dt = C_p \cdot dT/dt + dQ_{\text{cin}}/dt \quad (\text{III.20})$$

Le premier terme du membre de droite est la part réversible du flux de chaleur : elle est mesurée aussi bien au refroidissement qu'au réchauffage. Le second terme du membre de droite est la contribution irréversible du flux de chaleur : elle n'est pas mesurée au refroidissement. La mesure de la chaleur spécifique C_p selon la relation III.16 permet la détermination du flux de chaleur dit « réversible » en multipliant $\dot{Q}_0 / \dot{T}_0$ par la vitesse moyenne de balayage q (cf. relation IV.26 du chapitre IV). Le flux de chaleur dit « non réversible » est obtenu en retranchant le flux de chaleur « réversible » au flux de chaleur moyen (cf. relation IV.27 du chapitre IV) [5]. Initialement, ce flux était supposé ne contenir que la part irréversible du flux de chaleur. L'analyse des signaux présentée au chapitre IV montre cependant qu'il contient aussi une petite part réversible.

Les différents signaux mesurés avec la DSC modulée et obtenus dans le cas particulier d'une transition vitreuse, d'une recristallisation et d'une fusion seront analysés au chapitre suivant.

II. INFLUENCE DE LA RESISTANCE THERMIQUE R ET DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE κ DES MATERIAUX SUR LA MESURE DU FLUX DE CHALEUR MODULE

Nous avons vu au paragraphe précédent qu'il existe un déphasage φ_{tc} entre le flux de chaleur modulé et la vitesse modulée de balayage qui s'ajoute à celui dû aux relaxations structurales du matériau (φ_0). Nous allons voir dans la première partie de ce paragraphe que ce sont les transferts de chaleur entre l'échantillon et le calorimètre qui sont à l'origine du déphasage φ_{tc} . Nous verrons dans la deuxième partie de ce paragraphe que les transferts de chaleur au sein de l'échantillon lui même posent aussi des problèmes. Ils provoquent en particulier une diminution de l'amplitude du flux de chaleur modulé qui nécessite d'étalonner la chaleur spécifique mesurée par l'appareil.

A. TRANSFERT DE CHALEUR ENTRE L'ECHANTILLON ET LE CALORIMETRE

Les transferts de chaleur entre l'échantillon et le calorimètre suivant la loi de Newton, l'expression du flux de chaleur est donnée par la relation III.5 (la référence est une capsule d'aluminium, matériau qui conduit très bien la chaleur, par conséquent nous supposons que la température de la référence $T_r(t)$ est égale à celle du four $T_b(t)$). Puisque par définition, la chaleur absorbée (ou émise) par l'échantillon lors d'un saut de température $dT_e(t)$ est donnée par l'expression suivante :

$$dQ(t) = C_p \cdot dT_e(t) \quad (\text{III.21})$$

où C_p est la chaleur spécifique de l'échantillon, le flux de chaleur s'exprime également par l'expression suivante :

$$\dot{Q}(t) = C_p \cdot \frac{dT_e(t)}{dt} \quad (\text{III.22})$$

En égalant les relations III.5 et III.22, on obtient une équation différentielle dont la solution donne l'expression de la température de l'échantillon [5,6,13,14] en fonction de $T_b(t)$:

$$R \cdot C_p \cdot \frac{dT_e(t)}{dt} + T_e(t) = T_b(t) \quad (\text{III.23})$$

Cette relation est analogue à celle que l'on obtient en étudiant un circuit RC en électronique [15]. Par analogie, il y a correspondance entre :

- La température de l'échantillon T_e et la tension V_1 mesurée aux bornes du condensateur.
- La température du four T_b et la tension V_0 délivrée par le générateur.
- La chaleur spécifique C_p et la capacité du condensateur C
- La résistance thermique R et la résistance électrique R

On peut par conséquent définir un temps τ_{tc} caractéristique des transferts de chaleur entre l'échantillon et le calorimètre [15] :

$$\tau_{tc} = R \cdot C_p \quad (\text{III.24})$$

responsable du déphasage φ_{tc} que nous avons mis en évidence au paragraphe I.B.3.b. La résolution de l'équation III.23 permet de quantifier φ_{tc} . Nous passons pour cela en écriture complexe. La température du four et de l'échantillon s'écrivent respectivement $T_b^*(t) = \hat{T}_b \cdot e^{-i\omega t}$ et $T_e^*(t) = \hat{T}_e \cdot e^{-i\omega t}$, où $\hat{T}_b$ et $\hat{T}_e$ sont les amplitudes complexes. L'expression de $\hat{T}_e$ en fonction de $\hat{T}_b$ est alors donnée par :

$$(1 - i \cdot \omega \cdot R \cdot C_p) \cdot \hat{T}_e = \hat{T}_b \quad (\text{III.25})$$

Cette relation révèle l'existence d'un déphasage φ_{tc} entre la température de l'échantillon et la température du four tel que [6,13,14] :

$$\tan \varphi_{tc} = -\omega \cdot R \cdot C_p \quad (\text{III.26})$$

Généralement, le déphasage induit par les transferts de chaleur est assez petit (< 0.8 rad), et l'expression III.26 du déphasage peut se simplifier [6,7] :

$$\varphi_{tc} = -\omega \cdot R \cdot C_p \quad (\text{III.27})$$

La chaleur spécifique C_p à considérer ici est celle qui correspond à la partie modulée de la réponse (cf. relation III.16).

L'équation III.25 révèle en outre que l'amplitude des modulations de la température de l'échantillon est plus petite que celle de la température du four [15].

L'évolution linéaire du déphasage ϕ avec la pulsation ω en dehors de la transition vitreuse (cf. insert de la figure III.7 et relation III.13) confirme la relation III.27. Cet effet est également rencontré en calorimétrie ac [8,16,17]. Le saut $\Delta\phi$ visible sur la courbe du déphasage ϕ à la transition vitreuse (cf. fig. III.7) est attribué au saut ΔC_p de la chaleur spécifique à la transition vitreuse [7] :

$$\Delta\phi = -\omega \cdot R \cdot \Delta C_p \quad (\text{III.28})$$

Le signe moins explique que le déphasage ϕ_{tc} est plus petit dans le domaine liquide que dans le domaine vitreux (c'est l'inverse pour la chaleur spécifique). La pente de la droite de la figure III.8 est plus petite que celle de l'insert de la figure III.7 car seule la chaleur spécifique de l'échantillon est à prendre en compte dans la relation III.28, l'aluminium cristallin ne pouvant pas présenter de transition vitreuse.

B. PROPAGATION DE LA CHALEUR DANS L'ECHANTILLON

Pour que les lois de la convection (formule de Newton) puissent être applicables, il faut qu'à l'instant t , le matériau soit en tous points à la même température. Cela n'est possible que si les conditions opératoires (choix des paramètres q , A et ω de la rampe de température modulée) sont bien adaptées, c'est à dire si le temps caractéristique de la mesure est beaucoup plus grand que le temps τ_D de diffusion thermique du matériau. Dans une expérience de DSC modulée, le temps de la mesure peut être assimilé à l'inverse de la pulsation ($1/\omega$). Si l'on suppose que le transfert de chaleur s'effectue selon l'axe vertical de la capsule, instantané selon les autres directions de l'espace, et que la distance de matériau à traverser est d (hauteur de la capsule), le temps de diffusion est [18,8] :

$$\tau_D = C_p d^2 / 4 \kappa \quad (\text{III.29})$$

où C_p est la chaleur spécifique volumique et κ la conductivité thermique. La constante de diffusion thermique des liquides organiques susceptibles de former des verres est en général très petite ($\kappa / C_p \approx 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$). d ne dépasse jamais 0.2 cm. On attend ainsi pour τ_D des temps de l'ordre de 10 s, ce qui correspond à une période minimale de $10 / 2\pi$ s.

Une étude plus approfondie tient compte des ondes thermiques qui se déplacent dans l'échantillon et qui dépendent de la conductivité thermique propre à chaque matériau [18]. Si

l'on considère le problème comme unidimensionnel, dans une direction x et schématisé sur la figure III.9, l'équation de la chaleur s'écrit [19] :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (\text{III.30})$$

où $D = \kappa / (\rho \cdot C_v)$ est la diffusivité thermique qui dépend de la chaleur spécifique C_v , de la conductivité thermique κ et de la masse volumique ρ du matériau. L'échantillon est en contact avec le thermocouple en $x = 0$. Sa surface est ainsi soumise aux conditions périodiques de la température du four :

$$T_b(t) = \bar{T} + A \sin \omega t \quad (\text{III.31})$$

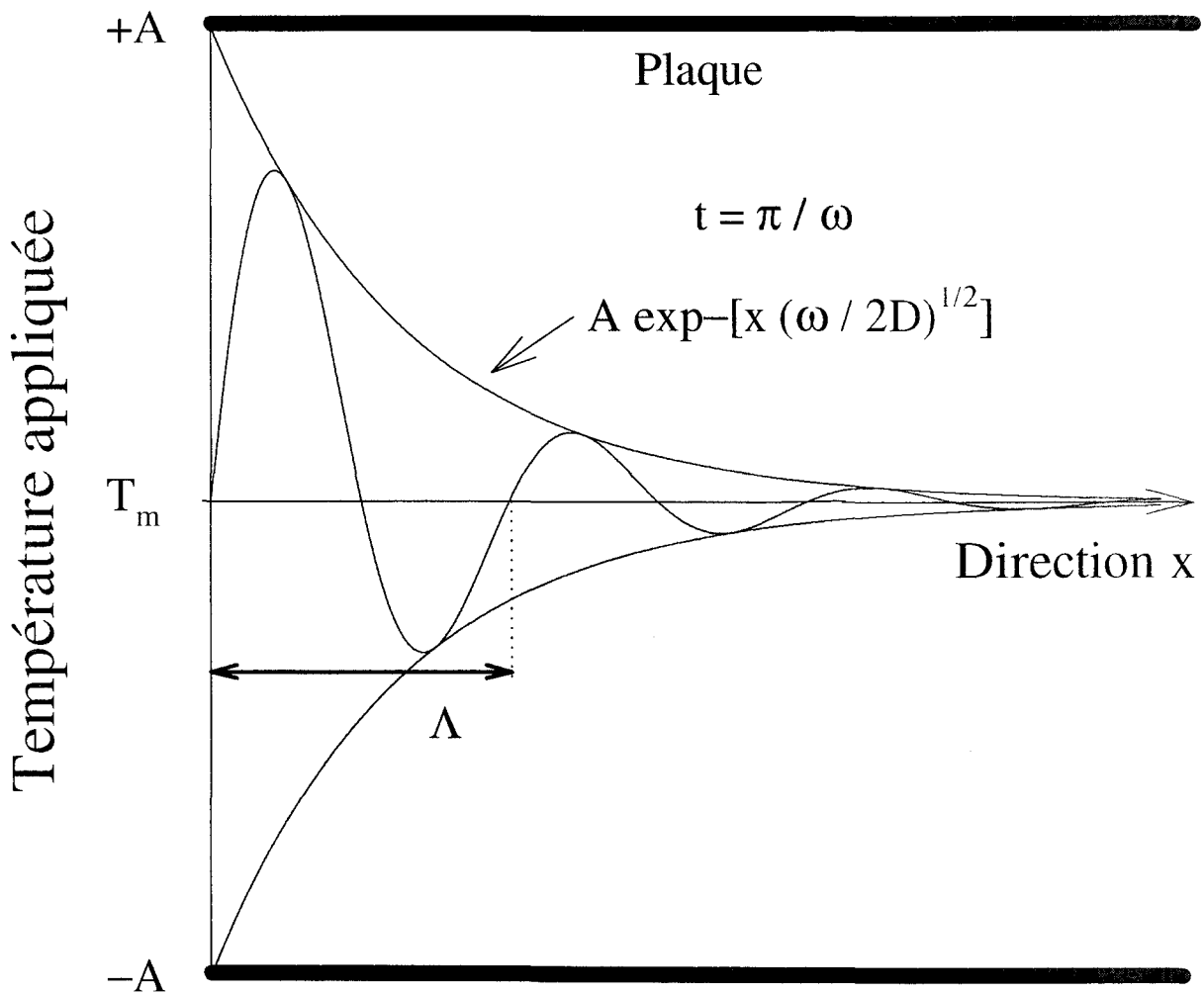


Fig. III.9 : Diffusion périodique de la chaleur dans une plaque solide [19]. On impose une variation périodique de température $A \sin \omega t$ par rapport à la température moyenne T_m de la face avant. La courbe en trait plein représente la variation de la température à l'intérieur de la plaque selon la direction x à l'instant $t = \pi / \omega$. Λ désigne la longueur d'onde associée à III.32. L'amplitude s'amortit de manière exponentielle.

La résolution de l'équation III.30 fournit la température de l'échantillon en tout point x et à tout instant t [19] :

$$T_s(t) = A \cdot e^{-\sqrt{\frac{\omega}{2D}} \cdot x} \cdot \sin \left(\omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2D}} x \right) \quad (\text{III.32})$$

Ce sont des ondes thermiques amorties (cf. fig. III.9) qui se propagent dans le matériau avec une vitesse de phase $V = \sqrt{2D\omega}$ et une longueur d'onde $\Gamma = V \cdot 2\pi / \omega$. Cette longueur caractérise en quelque sorte l'épaisseur de pénétration des oscillations de la température. Elle augmente quand la fréquence diminue.

La température $T(t)$ dans le matériau à l'instant t n'est donc pas uniforme et est très différente de la température $T_b(t)$ appliquée par l'appareil. En particulier, les oscillations de $T(t)$ s'amortissent de plus en plus au sein du matériau selon l'exponentielle. La moyenne temporelle $\bar{T}$ de la température du matériau n'est cependant pas modifiée (au retard induit par la résistance thermique R près, cf. paragraphe précédent).

C. CONCLUSION

Le flux de chaleur moyen mesuré avec la DSC modulée correspond bien à celui que l'on obtiendrait d'une expérience de DSC classique comme le confirme la figure III.6. Cependant, à cause des transferts de chaleur entre l'échantillon et le calorimètre et de l'amortissement des oscillations de la température dans le matériau, le flux de chaleur modulé mesuré n'est pas celui qui correspond aux oscillations de la température $T_b(t)$.

- Les transferts de chaleur entre l'échantillon et le calorimètre et au sein de l'échantillon lui même provoquent une diminution de l'amplitude $\dot{Q}_0$ mesurée (c'est à dire la chaleur spécifique, cf. relation III.16). La figure III.10 montre sur l'exemple du saphir que l'écart de la chaleur spécifique (calculée en faisant le rapport $\dot{Q}_0 / \dot{T}_0$) à la valeur théorique augmente avec la fréquence comme le révèle les relations III.25 et III.32. C'est certainement la raison principale qui explique la nécessité de calibrer la chaleur spécifique mesurée par l'appareil.

• En dehors de la transition vitreuse, le déphasage entre le flux de chaleur modulé $\dot{Q}(t)$ et la vitesse modulée de balayage $\dot{T}_b(t)$ est dû au déphasage ϕ_{tc} entre la température de l'échantillon et la température du four. A T_g , le déphasage ϕ mesuré est la somme du déphasage ϕ_0 dû aux propriétés dynamiques de l'échantillon et de ϕ_{tc} .

Les différentes corrections à apporter aux signaux mesurés (étalonnages) sont explicitées au paragraphe suivant.

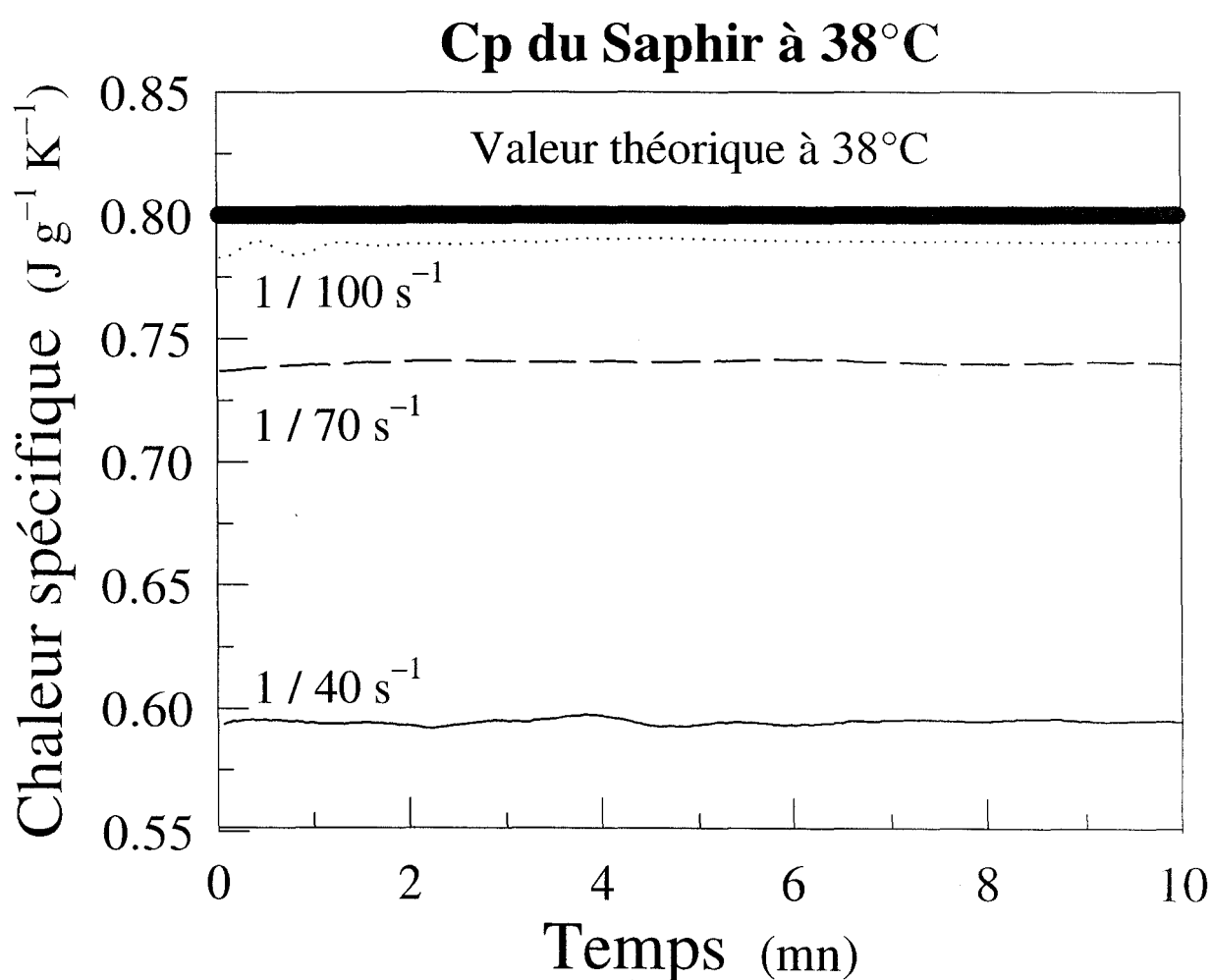


Fig. III.10 : Mesures de la chaleur spécifique du saphir avec la DSC modulée à différentes fréquences (en isotherme) et sans étalonner. La chaleur spécifique est déterminée en calculant le rapport des amplitudes des signaux bruts. Plus la fréquence est petite, plus la valeur de la chaleur spécifique mesurée se rapproche de la valeur théorique représentée en trait gras.

III. ETALONNAGES DE L'APPAREIL

Toutes les mesures effectuées avec la DSC modulée nécessitent un étalonnage précis. Il consiste à déterminer les différentes constantes qui servent à corriger les principales grandeurs mesurées par l'appareil.

Dans la première partie de ce paragraphe, nous décrivons brièvement les étalonnages qui sont communs avec les DSC classiques (température, enthalpie et ligne de base). Dans la deuxième partie, nous décrivons les étalonnages qui sont spécifiques à la DSC modulée (chaleur spécifique et déphasage entre les signaux bruts). Nous verrons qu'ils requièrent une rigueur toute particulière pour atténuer les problèmes dus aux transferts de chaleur entre le calorimètre et l'échantillon et dans l'échantillon lui même (cf. paragraphes I.B et II). Diverses précautions prises pour réaliser les étalonnages sont discutées dans une dernière partie.

A. ETALONNAGES COMMUNS AVEC LES DSC CLASSIQUES

1) Etalonnage de l'enthalpie et de la température [4]

C'est le premier étalonnage à réaliser. Comme pour les DSC classiques, on l'effectue à l'aide d'un échantillon étalon (généralement l'indium) dont on connaît les valeurs théoriques d'enthalpie et de température de fusion. Les mesures de ces grandeurs sont comparées aux valeurs théoriques et les écarts fournissent les constantes d'étalonnage.

2) Etalonnage de la ligne de base [4]

Il a pour but de régler le « zéro » de l'appareil. Il s'effectue à l'aide de deux capsules vides (une en lieu d'échantillon et l'autre en lieu de référence) dans la gamme de température que l'on souhaite étudier. Du thermogramme obtenu, on mesure la pente et l'ordonnée à l'origine dont les valeurs nous servent de constantes d'étalonnage.

B. ETALONNAGES SPECIFIQUES A LA DSC MODULEE

1) Etalonnage de la chaleur spécifique

Comme pour la température et l'enthalpie, la chaleur spécifique mesurée par l'appareil en faisant le rapport des signaux bruts (cf. relation III.17) doit être étalonnée. Les raisons ont été données au paragraphe II. Cet étalonnage est spécifique à la DSC modulée qui a

l'avantage sur les autres techniques DSC de déterminer en un seul balayage de température modulée la chaleur spécifique du matériau étudié (cf. chapitre IV).

Dans la première partie de ce paragraphe, nous décrivons l'étalonnage de la chaleur spécifique tel qu'il est proposé par le constructeur de l'appareil. Cet étalonnage ne prend pas en compte la différence de conductivité thermique entre l'échantillon étudié et le matériau étalon. Nous avons vu au paragraphe II qu'il est nécessaire d'en tenir compte pour mesurer correctement la chaleur spécifique. Divers protocoles opératoires qui améliorent l'étalonnage de la chaleur spécifique sont discutés dans la seconde partie.

a) Méthode proposée par TA Instrument [4]

L'étalonnage est effectué à partir de la mesure de la chaleur spécifique d'un matériau étalon (généralement le saphir) à une température T assez proche du domaine de température étudié. La constante d'étalonnage $K(C_p)$ est alors calculée en divisant la valeur théorique à la température T de la chaleur spécifique du saphir $C_{p_{théo.}}$ par la valeur expérimentale mesurée $C_{p_{mes.}}$:

$$K(C_p) = \frac{C_{p_{théo.}}}{C_{p_{mes.}}} \quad (III.33)$$

La valeur de $K(C_p)$ dépend très fortement de la fréquence utilisée [20-22] (cf. fig. III.10) et l'étalonnage doit donc être renouvelé chaque fois que la fréquence est modifiée.

b) Prise en compte de la conductivité thermique des matériaux

Au paragraphe A, nous avons montré que la conductivité thermique κ des matériaux influence fortement la valeur de la chaleur spécifique mesurée par la DSC modulée. Par conséquent, l'étalonnage réalisé selon le protocole précédent n'est correct que pour un matériau possédant la même conductivité thermique que l'échantillon étalon. C'est pourquoi nous proposons dans ce paragraphe différents protocoles qui permettent d'améliorer l'étalonnage proposé par le constructeur de l'appareil :

- D'après les relations III.25 et III.32, l'erreur faite sur la mesure de la chaleur spécifique diminue avec la fréquence de modulation imposée. L'étalonnage le plus satisfaisant (mais sans pour autant être exact), est donc celui réalisé à la plus petite fréquence disponible, $1 / 100 \text{ s}^{-1}$. Il suffit ensuite d'ajuster la chaleur spécifique mesurée aux autres fréquences sur celle mesurée à $1 / 100 \text{ s}^{-1}$ pour réaliser un étalonnage assez satisfaisant.

- Un meilleur étalonnage est réalisé en l'effectuant directement avec le matériau étudié. Pour connaître la valeur théorique $C_{p_{théo}}$ du matériau, il faut posséder une mesure de calorimétrie adiabatique, seule technique capable de mesurer correctement cette grandeur.
- On peut vérifier la justesse de l'étalonnage effectué en observant la courbe du flux de chaleur « non réversible » à la transition vitreuse (cf. chapitres IV et V). Si l'étalonnage est juste, ce flux doit avoir la valeur zéro avant et après la transition puisque l'amplitude des sauts de chaleur spécifique notés sur les flux de chaleur « réversible » et moyen doivent être égaux (on suppose l'étalonnage du flux de chaleur moyen correct). Le flux de chaleur « non réversible » peut aussi servir à étalonner convenablement la chaleur spécifique d'un matériau en déterminant la constante $K(C_p)$ qui permet à ce flux de chaleur d'avoir la même valeur avant et après la transition vitreuse :

$$K(C_p) = \frac{\langle \dot{Q}(T < T_g) \rangle_{N.R.}}{\langle \dot{Q}(T > T_g) \rangle_{N.R.}} \quad (III.34)$$

- La conductivité thermique des matériaux et les transferts de chaleur entre l'échantillon et le calorimètre sont très dépendants de la température. Par conséquent, lorsque le domaine de température étudié est assez large (> 50 K), il est nécessaire de déterminer la constante $K(C_p)$ à toutes les températures du domaine, puis de corriger la courbe de la chaleur spécifique $C_p(T)$ par la courbe d'étalonnage $K(C_p(T))$.

2) Estimation de la part du déphasage ϕ due à l'appareillage

a) Correction proposée par le constructeur de l'appareil [4]

La correction du déphasage ϕ proposée par le constructeur de l'appareil est fondée sur l'hypothèse que le saut $\Delta\phi = 0$. Elle s'effectue de la même manière que celle apportée à la ligne de base : on estime la part du déphasage ϕ_{tc} , due aux transferts de chaleur, en déterminant la droite qui passe par deux points de la courbe de ϕ situés en début et en fin de transition (cf. fig. III.11 et III.13). Ces points sont à fournir au logiciel de l'appareil. Les figures III.12 et III.14 montrent le déphasage ϕ_0 ainsi obtenu à la transition vitreuse pour deux fréquences de modulation différentes. Aubuchon et Gill proposent de prendre ces points juste avant la transition vitreuse et juste après la fusion [23].

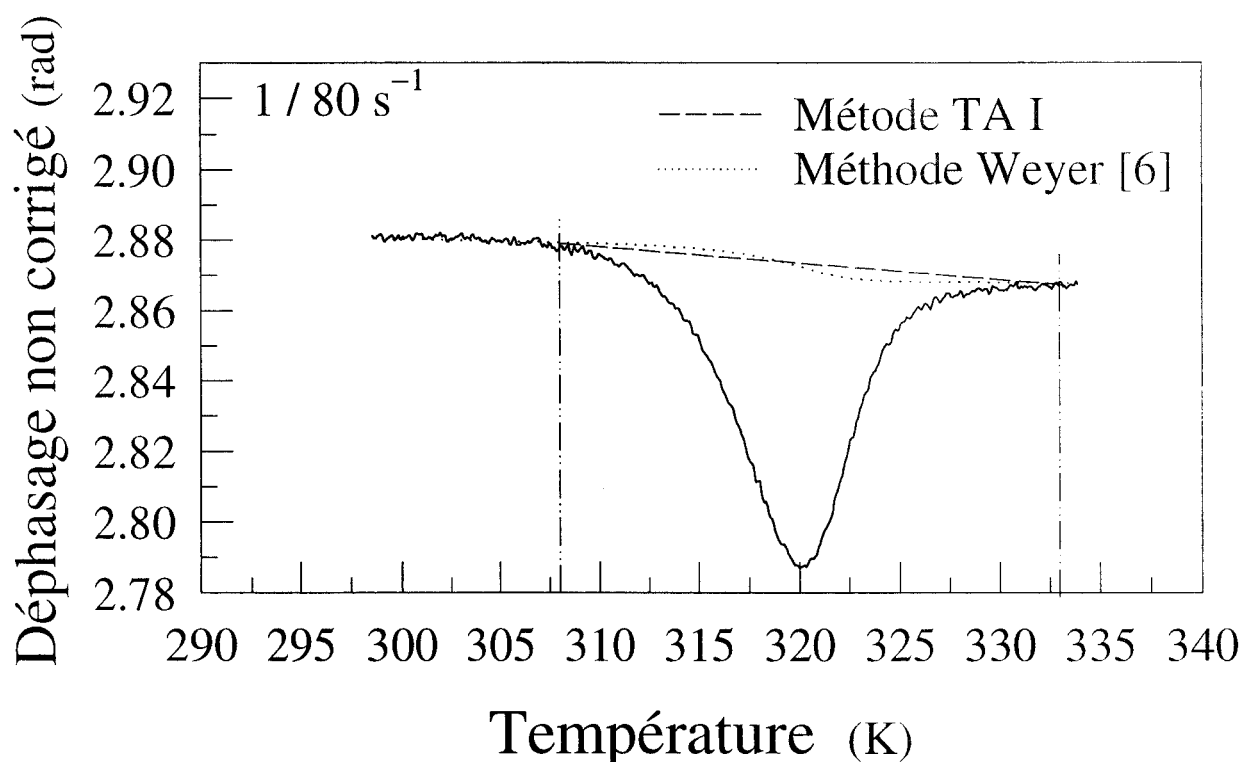


Fig. III.11 : Correction du déphasage ϕ entre les signaux bruts à la fréquence $\omega / 2 \pi = 1 / 80 \text{ s}^{-1}$ (exemple du maltitol). La ligne en trait discontinu est l'estimation de la part ϕ_{tc} (due aux transferts de chaleur) proposée par TA Instrument. La sigmoïde est l'estimation de la part ϕ_{tc} proposée par Weyer et al [7] (cf. relation III.27).

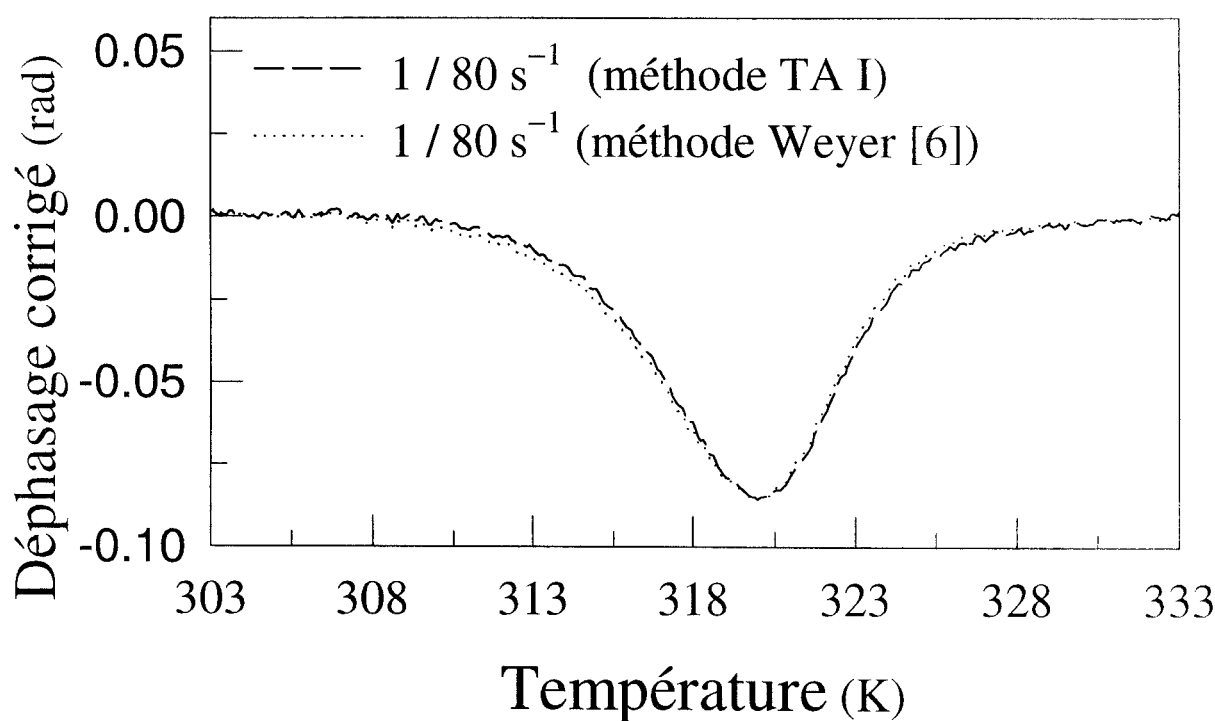


Fig. III.12 : Déphasage corrigé à la fréquence $\omega / 2 \pi = 1 / 80 \text{ s}^{-1}$ (cas du maltitol). Ligne en trait discontinu : méthode proposée par TA Instrument. Ligne en pointillé : méthode proposée par Weyer et al [7]. Les deux corrections sont quasiment identiques.

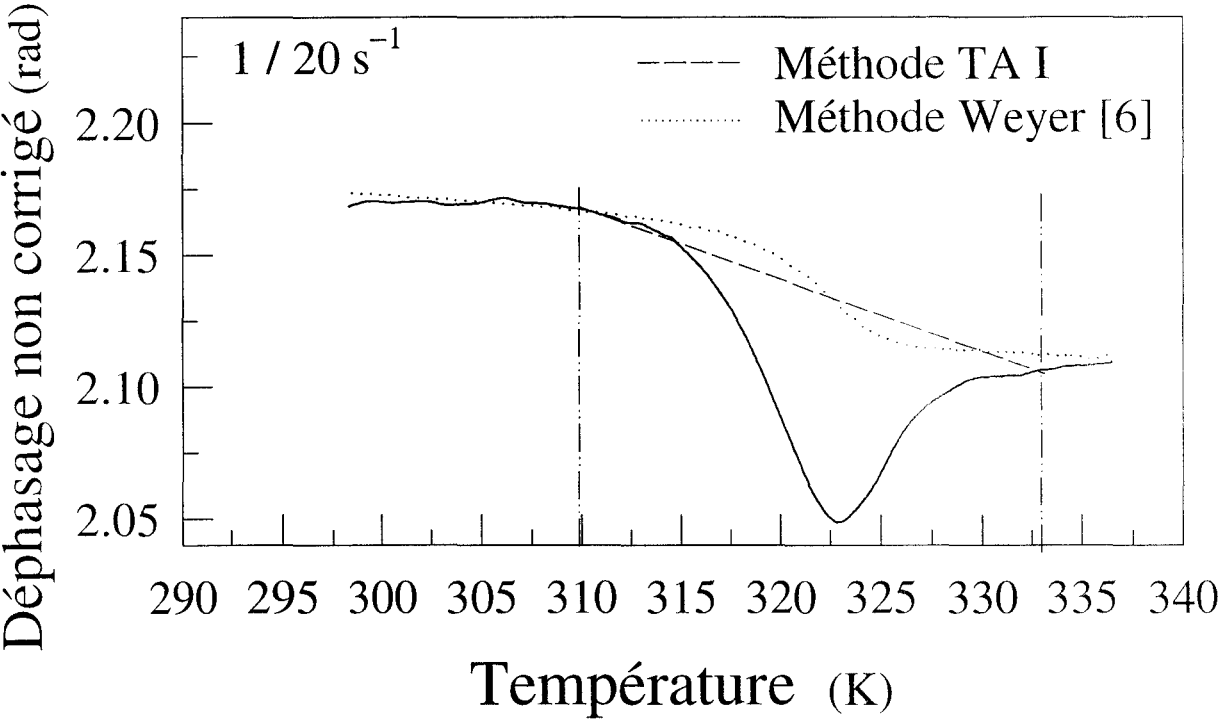


Fig. III.13 : Correction du déphasage entre les signaux bruts à la fréquence $\omega / 2\pi = 1 / 20 \text{ s}^{-1}$ (exemple du maltitol). La ligne en trait discontinu est l'estimation de la part ϕ_{tc} proposée par TA Instrument. La sigmoïde est l'estimation de la part ϕ_{tc} proposée par Weyer et al [7] (cf. relation III.27).

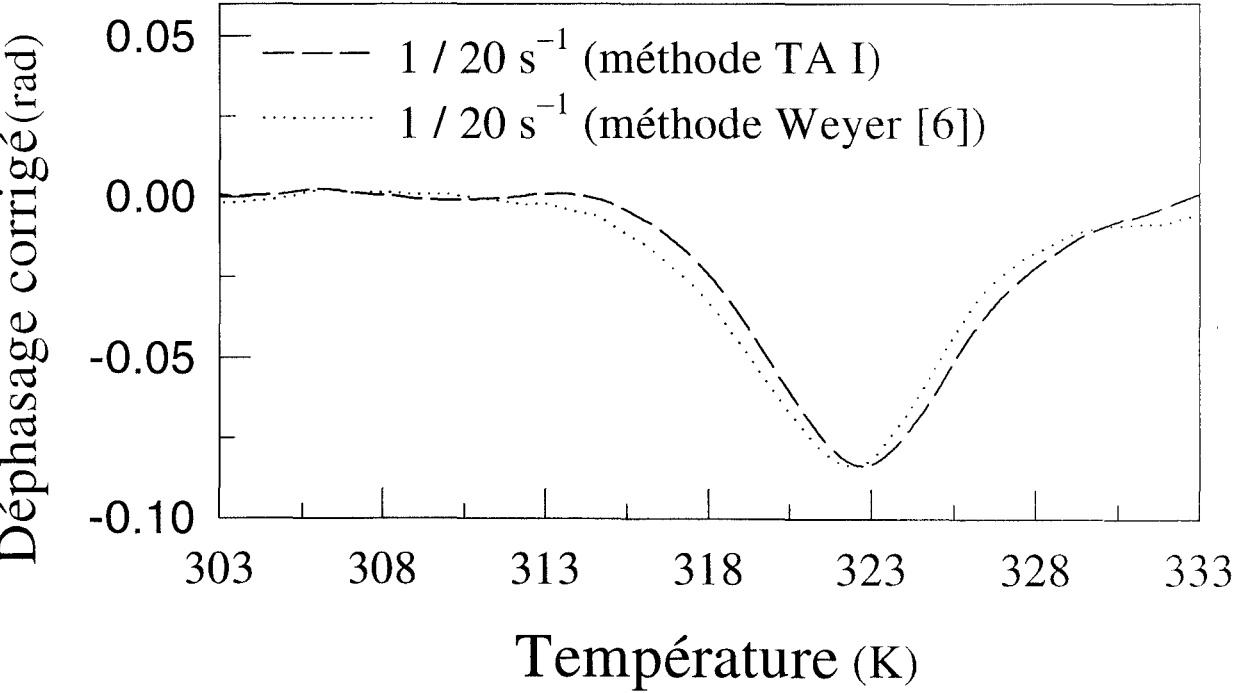


Fig. III.14 : Déphasage corrigé à la fréquence $\omega / 2\pi = 1 / 20 \text{ s}^{-1}$ (exemple du maltitol). Ligne en trait discontinu : méthode proposée par TA Instrument. Ligne en pointillé : méthode proposée par Weyer et al [7]. La différence entre les deux corrections n'est pas négligeable.

b) Correction proposée par Weyer et al [7]

Lorsque la fréquence de la modulation est importante ($> 1 / 50 \text{ s}^{-1}$), le déphasage présente un saut $\Delta\phi$ à la transition vitreuse et nécessite une meilleure correction que celle proposée par TA Instrument. Weyer et al ont proposé une correction [7] dont le principe est montré sur les figures III.11 et III.13. Puisque $\Delta\phi$ est attribué au saut $\Delta C'$ de la chaleur spécifique (cf. relations III.15 et III.28), la part à retirer à ϕ est proportionnelle à la chaleur spécifique :

$$\phi_{ic} \approx a + b \cdot \frac{\dot{Q}_0}{T_0} \quad (\text{III.35})$$

où a et b sont des constantes ajustées. Les figures III.11 et III.13 montrent que $\Delta\phi$ est correctement ajusté par le saut de la chaleur spécifique. Lorsque $\Delta\phi$ est petit, les deux corrections proposées sont équivalentes (cf. fig. III.12). La différence n'est plus négligeable lorsque $\Delta\phi$ est plus accentué (cf. fig. III.14). La correction proposée par Weyer et al améliore nettement la détermination du déphasage ϕ_0 dû à l'échantillon puisqu'elle tient compte de l'origine de $\Delta\phi$ (cf. relation III.14). La forme du pic est par conséquent mieux restituée et la fonction de corrélation est déterminée beaucoup plus précisément.

C. PRECAUTIONS PRISES POUR REALISER LES ETALONNAGES

L'étalonnage de l'appareil est très dépendant des paramètres opératoires q , A et ω utilisés. Nous avons pris soin de calibrer correctement l'appareil avant chaque série d'expériences et avec les paramètres utilisés pour les mesures. Nous avons également pris soin d'utiliser les mêmes types de capsules (hermétique ou non hermétique), de masses à peu près équivalentes, pour réaliser l'étalonnage et l'expérience correspondante.

Le matériau étalon choisi pour calibrer la température et l'enthalpie est l'indium. L'étalonnage de la chaleur spécifique a été réalisé avec un échantillon de saphir à la fréquence $1 / 100 \text{ s}^{-1}$ et les mesures réalisées aux autres fréquences ont été remises à l'échelle. La chaleur spécifique du maltitol a été mesurée par calorimétrie adiabatique. Pour ce matériau, l'étalonnage de la chaleur spécifique a donc pu être réalisé en confrontant les mesures de la DSC modulée avec celles de la calorimétrie adiabatique. Lorsque le domaine de température

étudié est important (> 60 K), la constante $K(C_p)$ a été déterminée à toute température. Le déphasage φ a été corrigé selon la méthode proposée par Weyer [7].

Références

- [1] G. Schramm, Introduction à la viscosimétrie pratique, Haake Viscosimètre
- [2] Référence technique Perkin Elmer
- [3] Cour DESS Sciences des Matériaux, M. Foulon
- [4] Référence Technique TA Instrument
- [5] B. Wunderlich, Y. Jin, A. Boller, Thermochim. Acta, **238**, (1994), 277
- [6] Z. Jiang, C. T. Imrie, J. M. Hutchinson, Thermochim. Acta, **315**, (1988), 1
- [7] S. Weyer, A. Hensel, C. Schick, Thermochim. Acta, **304-305**, (1997), 267
- [8] E. Gmelin, Thermochim. Acta, **304-305**, (1997), 267
- [9] J. E. K. Schawe, Thermochim. Acta, **260**, (1995), 1
- [10] P. S. Gill, S. R. Sauerbrunn, M. Reading, J. Therm. Anal., **40** (1993) 941
- [11] M. Reading, D. Elliot, V. L. Hill, J. Therm. Anal., **40**, (1993), 941
- [12] M. Reading, Trends polym. Sci., **1**, (1993), 248
- [13] A. Boller, Y. Jin, B. Wunderlich, J. of Therm. Analysis, **42**, (1994), 307
- [14] A. Boller, C. Schick, B. Wunderlich, Thermochim. Acta, **266**, (1994), 277
- [15] M. Bertin, J. P. Faroux, J. Renault, Électromagnétisme, **tome 2**, (1985) Dunod Université
- [16] P. Sullivan, G. Seidel, Ann. Acad. Sci. Fennicace, **A VI**, (1966) 58
- [17] P. F. Sullivan, G. Seidel, Phys. Rev., **173**, (1968) 679
- [18] N. O. Birge, Phys. Rev B, **34**, 3, (1986), 1631
- [19] P. Papon, J. Leblond, Thermodynamique des états de la matière, Hermann
- [20] F. Cser, F. Rasoul, E. Kosior, J. Therm. Anal., **50**, (1997), 727
- [21] B. Wunderlich, A. Boller, I. Okazaki, K. Ishikiriya, Thermochim. Acta, **304-305**, (1997), 125
- [22] J. E. K. Schawe, W. Winter, Thermochim. Acta, **298**, (1997), 9
- [23] S. R. Aubuchon, P. S. Gill, J. Therm. Anal., **49**, (1997), 1039

CHAPITRE IV

SPECTROSCOPIE DE CHALEUR SPECIFIQUE
PAR DSC MODULEE

Ce chapitre est consacré à l'analyse théorique et à la présentation des signaux de la DSC modulée.

IV. INTRODUCTION

Au chapitre précédent, nous avons vu qu'il existe un déphasage φ entre le flux de chaleur modulé $\dot{Q}(t)$ et la vitesse modulée de balayage $\dot{T}_b(t)$ imposée par le four. La figure IV.1 montre le déphasage φ_0 obtenu après la correction proposée par Weyer et al (cf. chapitre précédent). φ_0 correspond au déphasage entre le flux de chaleur modulé $\dot{Q}(t)$ et la vitesse de balayage $\dot{T}(t)$ ressentie par l'échantillon. Il présente un pic dans le domaine de la transition vitreuse à une température T_ω qui dépend de la fréquence de modulation appliquée. Sur la base de cette constatation, couplée au fait que l'amplitude du flux de chaleur modulé diminue brusquement à la température T_ω , on peut entreprendre un développement théorique cohérent en terme de chaleur spécifique complexe.

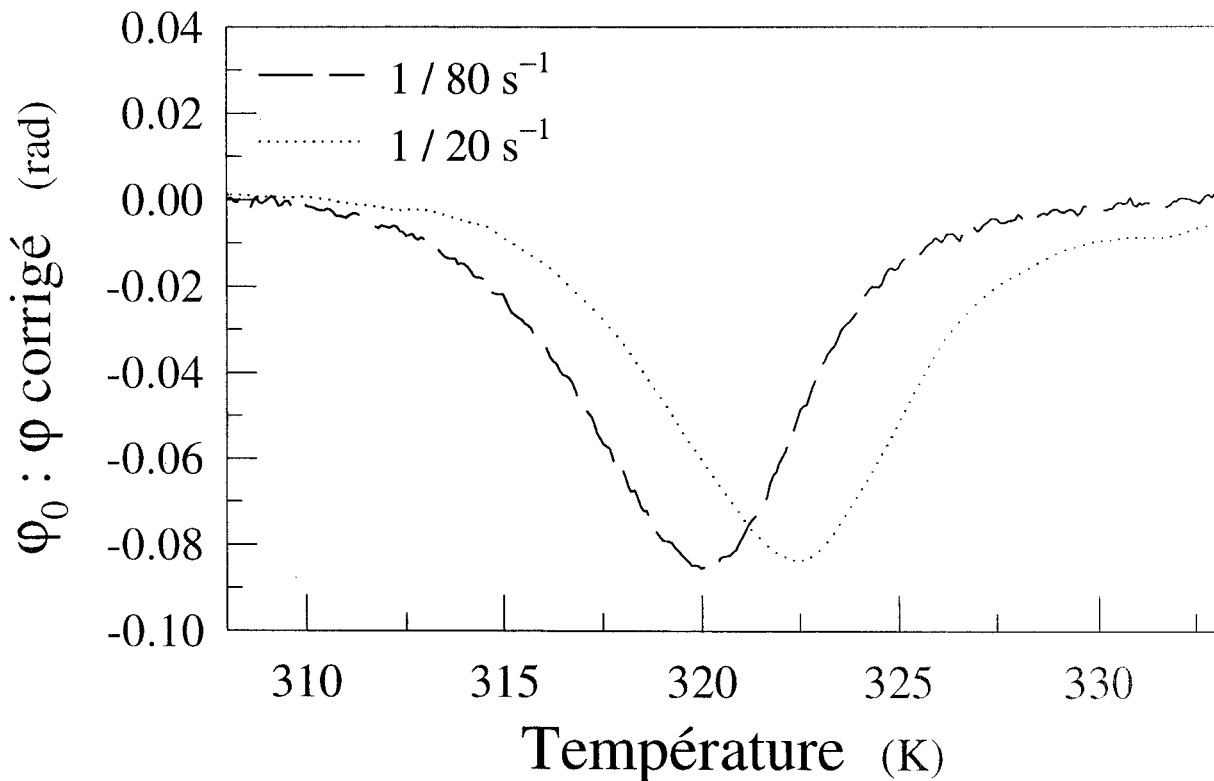


Fig. IV.1 : Evolution en température du déphasage φ_0 (obtenu du déphasage φ entre $\dot{Q}(t)$ et $\dot{T}_b(t)$ après la correction proposée par Weyer et al) au voisinage de T_g à différentes fréquences de modulation. La position en température du pic dépend de $\omega / 2\pi$.

L'analyse théorique des signaux de la DSC modulée est développée au deuxième paragraphe. Nous montrons que la DSC modulée est susceptible de mesurer la chaleur spécifique complexe du matériau étudié et nous précisons les analyses des signaux proposées par Reading [1-2] et Schawe [3-4]. Les principaux signaux sont présentés au paragraphe III. L'exploitation qualitative de la chaleur spécifique complexe est abordée au quatrième et dernier paragraphe. De manière similaire à une analyse diélectrique, la mesure d'une telle susceptibilité doit permettre la détermination des temps de relaxation du matériau, de l'énergie d'activation et de la fonction du processus de relaxation lui même.

II. ANALYSE DES SIGNAUX

A. PERTURBATION MODULEE ET REPOSE : SIGNAUX BRUTS

On considère, pour simplifier l'analyse, que la température $T(t)$ de l'échantillon au temps t s'écrit selon la relation III.9 où

$$T_{sm} = A \sin \omega t \quad (IV.1)$$

est la partie modulée [5] (A est l'amplitude de la modulation et ω , la pulsation). On ne prend donc pas en compte le déphasage φ_{tc} et la différence d'amplitude induits par les transferts de chaleur entre l'échantillon et le calorimètre et dans l'échantillon lui même. Les erreurs créées sont corrigées par les étalonnages des différents signaux de la DSC modulée (en particulier ceux de la phase et de la chaleur spécifique, cf. chapitre III). La DSC modulée étant une technique d'analyse calorimétrique à balayage, il est approprié de considérer la vitesse de balayage modulée ($\dot{T} = dT / dt$) comme étant la perturbation appliquée à l'échantillon (cf. relation III.10).

Nous avons vu au chapitre III que le flux de chaleur résultant peut se séparer en deux composantes :

$$\dot{Q}(t) = \dot{Q}(\dot{T}(t)) = \dot{Q}(q + \dot{T}_0 \cdot \cos \omega t) = \dot{Q}(q) + \dot{Q}(\dot{T}_0 \cdot \cos \omega t) \quad (IV.2)$$

Le premier terme du membre de droite est la moyenne temporelle du flux de chaleur modulé. Le second terme est la partie purement modulée de ce signal. Cette approximation linéaire est

possible si la perturbation III.10 appliquée n'est pas trop importante. La figure III.6 du chapitre précédent montre que cette approximation est valable pour $q = 5 \text{ K / mn}$ et $\dot{T}_0 = 5 \text{ K / mn}$. Par conséquent, elle s'applique pour des paramètres q , A et ω vérifiant $q + \dot{T}_0 < 10 \text{ K / mn}$. Les paramètres des expériences réalisées au cours de ce travail vérifient systématiquement cette condition. L'équation du flux de chaleur modulé peut alors se décomposer selon l'expression IV.2 et peut dès lors s'écrire :

$$\dot{Q}(t) = q \cdot Cp(q, \bar{T}) + \dot{Q}_{\text{cin}}(\bar{T}, t) + \dot{Q}_0(\omega) \cdot \cos(\omega t - \varphi) \quad (\text{IV.3})$$

- Les deux premiers termes sont ceux qui sont produits dans une expérience de DSC classique. Ils sont aussi évalués avec la DSC modulée en faisant la moyenne temporelle du flux de chaleur modulé sur quatre cycles de modulation [6]. Le flux de chaleur moyen au temps t et à la température moyenne $\bar{T}$ s'écrit ainsi :

$$\dot{Q}(q) = \langle \dot{Q}(\bar{T}, t) \rangle = q \cdot Cp(q, \bar{T}) + \dot{Q}_{\text{cin}}(\bar{T}, t) \quad (\text{IV.4})$$

Ces deux termes sont intrinsèquement mélangés dans une expérience de DSC classique. $Cp(q, T)$ est la chaleur spécifique « statique » du matériau. A l'équilibre, cette composante n'a pas d'évolution isotherme. Dans un balayage, elle peut dépendre de la vitesse linéaire q près d'une transition vitreuse où il est connu que le saut apparent de chaleur spécifique est en fait un accident cinétique résultant de la brisure d'ergodicité du système [7,8] (cf. chapitre I) : le liquide passe d'un état en équilibre métastable (pour $T > T_g$) à un état instable hors équilibre (pour $T < T_g$). Ce passage est dû au ralentissement important de certains degrés de liberté moléculaire dont l'échelle des temps propres devient de l'ordre de grandeur des temps caractéristiques de l'expérience impliquant un balayage en température [7-8]. Le second terme est le flux de chaleur attribué aux effets cinétiques tels les recristallisations ou le rattrapage rapide de l'enthalpie que l'on observe au réchauffage d'un verre. Ces derniers processus peuvent induire un flux de chaleur spontané et isotherme [9].

- Le dernier terme est la part purement modulée du signal où $\dot{Q}_0$ est l'amplitude et φ le déphasage. Elle possède une partie en phase et une partie en opposition de phase avec la vitesse de balayage modulée :

$$\dot{Q}(\dot{T}_0 \cdot \cos \omega t) = \dot{Q}_{\text{sm}}(t) = \dot{Q}_0 \cdot \cos(\omega t - \varphi) = \dot{Q}_0 \cdot \cos \varphi \cdot \cos \omega t + \dot{Q}_0 \cdot \sin \varphi \cdot \sin \omega t \quad (\text{IV.5})$$

Ces deux quantités vont permettre l'introduction d'une susceptibilité linéaire dépendant de la fréquence dont l'une des composantes est la chaleur spécifique complexe $C_p^*(\omega)$.

Ces signaux (flux de chaleur modulé et vitesse modulée de balayage) sont présentés pour différents cas particuliers sur les figures IV.3a, IV.4a, IV.5a et IV.6a.

B. SUSCEPTIBILITE DEPENDANT DE LA FREQUENCE

Comme dans tout système à réponse linéaire, excité par une perturbation sinusoïdale, il est très commode d'introduire et d'utiliser des grandeurs complexes pour simplifier les expressions. On peut ainsi définir l'amplitude complexe $\dot{Q}_{sm}^*$ de $\dot{Q}_{sm}(t)$ selon la relation suivante :

$$\dot{Q}_{sm}(t) = \text{Réel} \left(\dot{Q}_{sm}^* \cdot e^{-i\omega t} \right) \quad (\text{IV.6})$$

La vitesse de balayage modul  e s'écrit de façon similaire :

$$\dot{T}_{sm}(t) = \text{Réel} \left(\dot{T}_0 \cdot e^{-i\omega t} \right) \quad (\text{IV.7})$$

Comme la perturbation modul  e appliquée à l'échantillon n'est pas trop importante, la réponse, suppos  e linéaire, permet de définir une susceptibilité $\chi^*(\omega)$:

$$\frac{\dot{Q}_{sm}^*}{\dot{T}_0} = \chi^*(\omega) \quad (\text{IV.8})$$

La partie modul  e du flux de chaleur est not  e alors :

$$\dot{Q}_{sm}(t) = \dot{Q}_0 \cdot \cos(\omega t - \varphi_0) = \text{Réel} \left(\chi^*(\omega) \cdot \dot{T}_0 \cdot e^{-i\omega t} \right) \quad (\text{IV.9})$$

$\chi^*(\omega)$ possède une partie réelle et une partie imaginaire :

$$\chi^*(\omega) = \chi'(\omega) + i \chi''(\omega) = |\chi^*(\omega)| \cdot e^{i\varphi_0} \quad (\text{IV.10})$$

En développant la relation IV.9, on obtient :

$$\dot{Q}_0 \cdot \cos \varphi_0 \cdot \cos \omega t + \dot{Q}_0 \cdot \sin \varphi_0 \cdot \sin \omega t = \chi' \cdot \dot{T}_0 \cdot \cos \omega t + \chi'' \cdot \dot{T}_0 \cdot \sin \omega t \quad (\text{IV.11})$$

Les parties réelle et imaginaire de la susceptibilité sont d  termin  es par les relations suivantes :

$$\chi'(\omega) = \frac{\dot{Q}_0 \cdot \cos \varphi_0}{\dot{T}_0} \quad (\text{IV.12})$$

$$\chi''(\omega) = \frac{\dot{Q}_0 \cdot \sin \varphi_0}{\dot{T}_0} \quad (\text{IV.13})$$

On déduit de ces expressions le module de la susceptibilité linéaire complexe. Il s'exprime uniquement en fonction du rapport des amplitudes des signaux bruts :

$$|\chi^*(\omega)| = \sqrt{\chi'^2(\omega) + \chi''^2(\omega)} = \dot{Q}_0 / \dot{T}_0 \quad (\text{IV.14})$$

Le déphasage φ_0 (entre le flux de chaleur modulé et la vitesse de balayage modulée) s'exprime quant à lui en fonction des parties réelle et imaginaire de $\chi^*(\omega)$:

$$\tan \varphi_0 = \frac{\chi''(\omega)}{\chi'(\omega)} \quad (\text{IV.15})$$

Cette analyse met en évidence la possibilité de mesurer une susceptibilité linéaire complexe $\chi^*(\omega)$ avec la DSC modulée. Les résultats expérimentaux et théoriques exposés au cours de ce chapitre et dans les prochains chapitres le confirmeront. Au paragraphe suivant, nous déterminons les quantités qui composent $\chi^*(\omega)$.

C. PROCESSUS CONTRIBUANT A LA SUSCEPTIBILITE : CHALEUR SPECIFIQUE DEPENDANT DE LA FREQUENCE

Deux processus différents peuvent contribuer à la susceptibilité qui s'écrit :

$$\chi^*(\omega) = C_p^*(\omega) + \chi_{\text{cin}}^*(\omega) \quad (\text{IV.16})$$

1) La chaleur spécifique complexe $C_p^*(\omega)$ du matériau

$C_p^*(\omega)$ est une susceptibilité dynamique définie de la même manière que d'autres susceptibilités telles la permittivité diélectrique $\epsilon^*(\omega)$ et le module dynamique $G^*(\omega)$. L'introduction d'une telle grandeur est pratique lorsque les temps de relaxation caractéristiques du liquide sous refroidi augmentent assez pour induire un déphasage entre les oscillations du flux de chaleur et celles de la vitesse de balayage modulée. C'est le cas à assez basse température près de la transition vitreuse d'un matériau quand les temps de relaxation

caractéristiques sont de l'ordre de $1/\omega$. La possibilité de mesurer une chaleur spécifique complexe offre une nouvelle perspective d'étude spectroscopique de la transition vitreuse. Les principes de cette spectroscopie ont été développés voici quelques années par Birge et Nagel [11-13] et Christensen [14] pour étudier les propriétés de relaxation de liquides formant des verres avec des appareils fondés sur un autre principe (cf. paragraphe I.A du chapitre VI). Le développement récent et la commercialisation de la DSC modulée permettent d'étudier de telles propriétés sur une gamme de fréquences assez limitée (0.01 Hz – 0.1 Hz), mais au cours d'une simple expérience de calorimétrie à balayage (cf. chapitres suivants). Les modes d'interprétation de la chaleur spécifique complexe sont présentés au paragraphe IV.

2) La réponse cinétique $\chi^*_{\text{cin}}(\omega)$

Ce terme est la réponse dépendant de la fréquence de la part du flux de chaleur associée aux transformations cinétiques du matériau, telles les recristallisations [9,15] ou les relaxations structurales. De tels effets cinétiques, quand ils existent, impliquent une dépendance naturelle en température du flux de chaleur $\dot{Q}_{\text{cin}}(T)$ que nous allons quantifier.

La température oscille autour de $\bar{T}(t)$ selon :

$$T(t) = \bar{T} + A \sin \omega t \quad (\text{IV.17})$$

Si l'on suppose que l'échelle des temps du processus cinétique est beaucoup plus petite que celle de la température modulée ($1/\omega$), $\dot{Q}(t, T)$ est en phase avec la modulation de la température. Dans une approximation linéaire, $\dot{Q}_{\text{cin}}(t, T)$ suit alors au cours de la transformation une loi sinusoïdale de même pulsation ω que la température (cf. fig. IV.2) :

$$\dot{Q}_{\text{cin}}(t, T) = \dot{Q}_{\text{cin}}(t, \bar{T}) + \dot{Q}_0(t, T) \cdot \sin \omega t \quad (\text{IV.18})$$

$\dot{Q}_{\text{cin}}(t, \bar{T})$ est le flux de chaleur moyen au temps t et à la température moyenne $\bar{T}$. $\dot{Q}_0$ est l'amplitude des oscillations de $\dot{Q}_{\text{cin}}(t, T)$ qui peut s'écrire d'après la figure IV.2 :

$$\dot{Q}_0(t, T) = \frac{\dot{Q}_{\text{cin}}(t, \bar{T} + A) - \dot{Q}_{\text{cin}}(t, \bar{T} - A)}{2} = A \cdot \frac{d\dot{Q}_{\text{cin}}(t, \bar{T})}{dT} \quad (\text{IV.19})$$

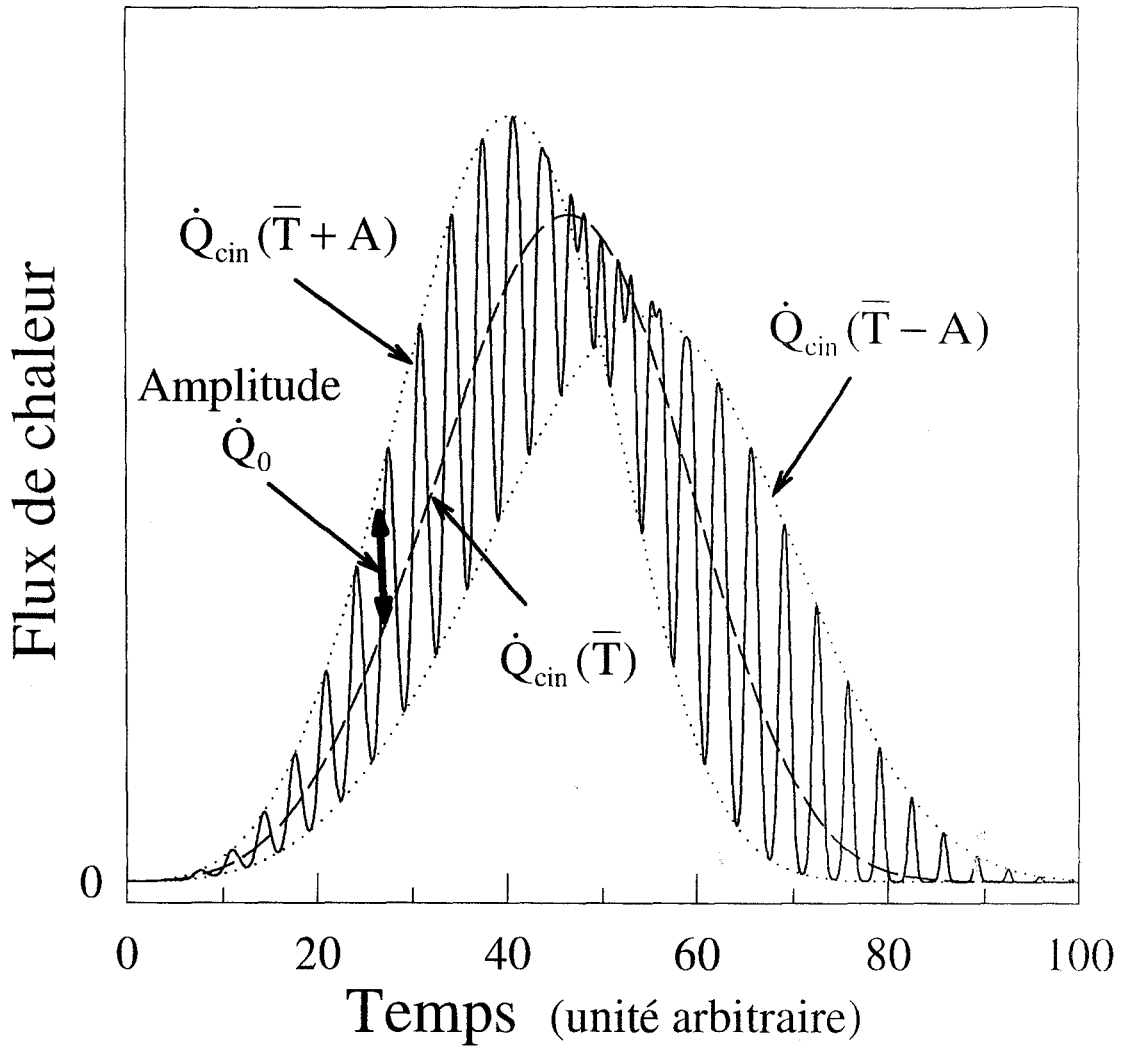


Fig. IV.2 : Evolution au cours du temps de la chaleur dégagée par unité de temps (ou flux de chaleur) lorsque la température oscille de manière sinusoïdale autour d'une valeur moyenne $\bar{T}$. A est l'amplitude de la modulation.

$\dot{Q}_{\text{cin}}(t, T)$ s'écrit alors :

$$\dot{Q}_{\text{cin}}(t, T) = \dot{Q}_{\text{cin}}(t, \bar{T}) + \frac{d\dot{Q}_{\text{cin}}(t, \bar{T})}{d\bar{T}} \cdot A \cdot \sin \omega t \quad (\text{IV.20})$$

En introduisant l'amplitude $\dot{T}_0$:

$$\dot{T}_0 = A \cdot \omega \quad (\text{IV.21})$$

dans l'équation III.20, le flux de chaleur résultant du processus cinétique s'écrit [9,15] :

$$\dot{Q}_{\text{cin}}(t) = \dot{Q}_{\text{cin}}(t, \bar{T}) + \frac{1}{\omega} \cdot \frac{d\dot{Q}_{\text{cin}}}{dT} \cdot \dot{T}_0 \cdot \sin \omega t \quad (\text{IV.22})$$

Dans une expérience de DSC, la dérivée de la température $\dot{T}$ (pas la température T) est prise comme perturbation. On obtient donc en passant en écriture complexe :

$$\dot{Q}_{\text{cin}}(t) = \text{Re} \left(\chi_{\text{cin}}^*(\omega) \cdot \dot{T}_0 \cdot e^{-i\omega t} \right) = \chi'_{\text{cin}} \cdot \dot{T}_0 \cdot \cos \omega t - \chi''_{\text{cin}} \cdot \dot{T}_0 \cdot \sin \omega t \quad (\text{IV.23})$$

$\chi_{\text{cin}}^*(\omega)$ est aussi une susceptibilité linéaire que l'on nomme par commodité susceptibilité « cinétique ». Les parties réelle et imaginaire sont déterminées par les relations suivantes :

$$\chi'_{\text{cin}} = 0 \quad (\text{IV.24})$$

$$\chi''_{\text{cin}} = -\frac{1}{\omega} \cdot \frac{d\dot{Q}_{\text{cin}}}{dT} \quad (\text{IV.25})$$

La susceptibilité $\chi_{\text{cin}}^*(\omega)$ apporte ainsi une contribution supplémentaire à la susceptibilité $\chi^*(\omega)$ mesurée par l'appareil. L'amplitude de la partie imaginaire est le reflet de la dépendance en température de la vitesse du processus cinétique. Diverses études menées au chapitre VIII à la fois à la transition vitreuse et à la recristallisation confirmeront les expressions des relations IV.24 et IV.25.

Lorsque la contribution cinétique est associée à une recristallisation, elle se produit généralement dans un domaine de température bien au dessus de la température de transition vitreuse T_g . Dans ce cas, $C_p^*(\omega)$ et $\chi_{\text{cin}}^*(\omega)$ ne contribuent pas simultanément à $\chi^*(\omega)$. A la formation d'un verre, $C_p^*(\omega)$ peut ainsi être mesurée séparément à différentes fréquences et à différentes températures. Ce sera démontré au chapitre V. La situation est potentiellement beaucoup plus complexe quand on réchauffe un verre vieilli au delà de la transition vitreuse : les températures où $C_p^*(\omega)$ évolue fortement doivent coïncider avec celles pour lesquelles le rattrapage de l'enthalpie est le plus rapide. $C_p^*(\omega)$ et $\chi_{\text{cin}}^*(\omega)$ contribuent alors en même temps à $\chi^*(\omega)$.

D. FLUX DE CHALEUR « REVERSIBLE » ET « NON REVERSIBLE » – CHALEUR SPECIFIQUE « STATIQUE »

Le module de la susceptibilité, $|\chi^*(\omega)|$, est utilisé par le logiciel de l'appareil pour séparer les composantes nommées « réversible » (R.) et « non réversible » (N. R.) du flux de chaleur moyen [17]. Elles sont respectivement calculées à partir des expressions suivantes :

$$\langle \dot{Q}(t) \rangle_{R.} = q \cdot |\chi^*(\omega)| \quad (IV.26)$$

et

$$\langle \dot{Q}(t) \rangle_{N.R.} = \langle \dot{Q}(t) \rangle - \langle \dot{Q}(t) \rangle_{R.} = \langle \dot{Q}(t) \rangle - q \cdot |\chi^*(\omega)| \quad (IV.27)$$

La théorie initiale de la DSC modulée [1-4] suppose que le flux de chaleur « non réversible », déterminé par la relation IV.27, ne contient que les contributions cinétiques du flux de chaleur telles les recristallisations et les relaxations structurales. Nous allons voir qu'à la transition vitreuse, il contient aussi une faible contribution réversible.

D'après la relation IV.4, le flux de chaleur « non réversible » peut s'écrire :

$$\langle \dot{Q}(t) \rangle_{N.R.} = \dot{Q}_{cin}(\bar{T}, t) + q \cdot (Cp(q, \bar{T}) - |\chi^*(\omega)|) \quad (IV.28)$$

1) Loin d'une transition vitreuse

Aux températures où la chaleur spécifique ne dépend pas du temps caractéristique de l'expérience, l'identité suivante est vérifiée :

$$Cp(q, T) = C'(\omega) = |\chi^*(\omega)| \quad (IV.29)$$

Si de plus aucun processus cinétique (tel une recristallisation ou une relaxation) n'a lieu, on peut écrire d'après la relation IV.16 :

$$|\chi^*(\omega)| = |\chi^*(\omega)| \quad (IV.30)$$

Ces deux dernières quantités peuvent alors être confondues avec la chaleur spécifique statique usuelle $Cp(q, T)$. La contribution purement modulée du flux de chaleur fournit ainsi une estimation indépendante de la chaleur spécifique de par la relation :

$$|\chi^*(\omega)| = \frac{\dot{Q}_o}{\dot{T}_o} \equiv C_p = \frac{dQ}{dT} = \frac{dQ/dt}{dT/dt} \quad (\text{IV.31})$$

comme montrée dans la théorie initiale de la DSC modulée.

2) Près d'une transition vitreuse

Aux températures proches de T_g , $C_p(q, \bar{T})$ et $|C_p^*(\omega)|$ sont différentes puisqu'elles dépendent toutes deux de leur propre échelle de temps. Les processus de refroidissement et de réchauffage doivent cependant être distingués.

a) Lors d'un refroidissement

La relation IV.29 n'est pas valable puisque le temps associé à la vitesse de refroidissement q n'est pas le même que celui associé à la fréquence $\omega / 2\pi$. De plus aucun processus cinétique résultant d'un vieillissement basse température du verre ne peut survenir. La relation IV.30 est donc encore applicable et le flux de chaleur « non réversible » peut se simplifier de la façon suivante :

$$\langle \dot{Q}(t) \rangle_{N.R.} = q \cdot (C_p(q, \bar{T}) - |C_p^*(\omega)|) \quad (\text{IV.32})$$

Cette relation explique le pic visible sur la courbe du flux de chaleur « non réversible » au refroidissement (cf. fig. IV.3c).

b) Lors d'un réchauffage

Les relations IV.29 et IV.30 ne sont pas valables. Le flux de chaleur « non réversible » donné par la relation IV.28 ne peut pas être simplifié. L'étude menée au prochain chapitre confirmera que le flux de chaleur « non réversible » n'est pas uniquement composé de la partie cinétique du flux de chaleur. Il doit être corrigé par le dernier terme de l'équation IV.28 de manière à fournir une mesure précise de la relaxation enthalpique d'un verre qui a vieilli. Ce terme de correction peut être estimé au refroidissement puisque le flux de chaleur « non réversible » est alors quasiment égal à la correction à apporter (cf. relation IV.32). La différence entre le dernier terme de la relation IV.28 et le terme de la relation IV.32 peut en effet être négligé puisque la chaleur spécifique complexe est la partie prépondérante de $\chi^*(\omega)$.

III. PRESENTATION DES SIGNAUX DE LA DSC MODULEE

Dans ce paragraphe, nous présentons les principaux signaux mesurés avec la DSC modulée. La chaleur spécifique complexe sera présentée ultérieurement dans les prochains chapitres.

La première partie décrit les signaux de la DSC modulée à la transition vitreuse, domaine de température où l'appareil est susceptible de mesurer la chaleur spécifique complexe d'un matériau. La seconde partie présente un thermogramme complet dans le but de décrire les signaux de la DSC modulée à la recristallisation et à la fusion.

A. PRES D'UNE TRANSITION VITREUSE

Nous allons montrer sur l'exemple du maltitol, le type d'information qui peut être obtenu à partir d'investigation par MDSC d'une transition vitreuse simple et d'effets cinétiques dans le voisinage de celle-ci.

Nous partirons des signaux bruts de température et de flux de chaleur afin de mettre en évidence qualitativement les effets d'une modulation de la température. Nous appliquerons à ces signaux les traitements standards proposés qui permettent d'obtenir la chaleur spécifique et les contributions dites « réversibles » et « non réversibles ».

Afin de mettre en évidence les évolutions possibles de toutes ces quantités, nous considérons les thermogrammes enregistrés avec les mêmes consignes de balayage thermique (vitesse moyenne, amplitude et fréquence de modulation) au refroidissement et au réchauffage sur deux échantillons d'un même verre ayant subi des vieillissements isothermes de durées très différentes en dessous de T_g . On attend alors au réchauffage des signatures calorimétriques des relaxations enthalpiques très différentes.

Les échantillons ont été préparés comme décrit au chapitre II.

1) Description des signaux au refroidissement

Afin de dégager de manière intuitive les effets de la modulation nous avons délibérément utilisé des paramètres expérimentaux tels que la vitesse minimale de refroidissement *soit nulle* (spécifiquement $q = -2 \text{ K / mn}$, $A = 0.212 \text{ K}$ et $\omega / 2\pi = 1 / 40 \text{ s}^{-1}$,

de sorte que la vitesse de refroidissement oscille constamment entre 0 et 4 K / mn). La figure IV.3a présente les signaux bruts obtenus :

- La dérivée par rapport au temps de la température du four $\dot{T}_b(t)$. C'est la vitesse de balayage appliquée à l'échantillon (cf. relation III.10).
- Le flux de chaleur modulé calculé selon la relation III.11.

La figure IV.3b présente les deux signaux importants et spécifiques à la DSC modulée qui permettent, au refroidissement, le calcul de la chaleur spécifique complexe :

- le module de la susceptibilité linéaire ($|\chi^*|$). Ce signal est calculé en faisant le rapport des amplitudes des signaux bruts $\dot{Q}_0 / \dot{T}_0$ multiplié par la constante $K(C_p)$ obtenue de l'étalonnage de la chaleur spécifique. ($|\chi^*|$ fournit une estimation de la chaleur spécifique du matériau).
- le déphasage φ (non corrigé) entre les signaux bruts.

La figure IV.3c présente les flux de chaleur moyen et « non réversible ».

Les maximums de la courbe du flux de chaleur modulé (cf. fig. IV.3a) représentent les points pour lesquels la valeur absolue de la vitesse instantanée est à son minimum, zéro dans notre cas. D'après les équations III.15 et III.16 précédentes, si la vitesse de chauffage est nulle, le flux de chaleur modulé devrait l'être également en l'absence de processus « cinétiques ». On peut vérifier que cela est réalisé de part et d'autre d'un accident central se situant vers 321 K. Cela signifie que pour les basses et hautes températures, seule contribue au flux de chaleur la *chaleur spécifique* de l'échantillon. Ces deux domaines sont par contre caractérisés par une *différence de l'amplitude* du flux de chaleur modulé. Elle est beaucoup plus petite dans le domaine vitreux que dans le domaine liquide métastable, ce qui est le reflet direct d'une *différence de valeur de la chaleur spécifique* : elle subit clairement un *saut* dans le domaine de température de l'accident central, comme le montre la courbe de $|\chi^*|$ à la figure IV.3b. La courbe φ représente le déphasage entre les signaux bruts (cf. fig. IV.3b). φ présente un pic à la même température $T_0 = 321$ K à laquelle $|\chi^*|$ diminue. L'appareil induit lui aussi un déphasage et explique que φ ne soit pas nul en dehors de la transition vitreuse. Le léger saut sur la courbe de φ à la transition vitreuse a été expliqué au chapitre III.

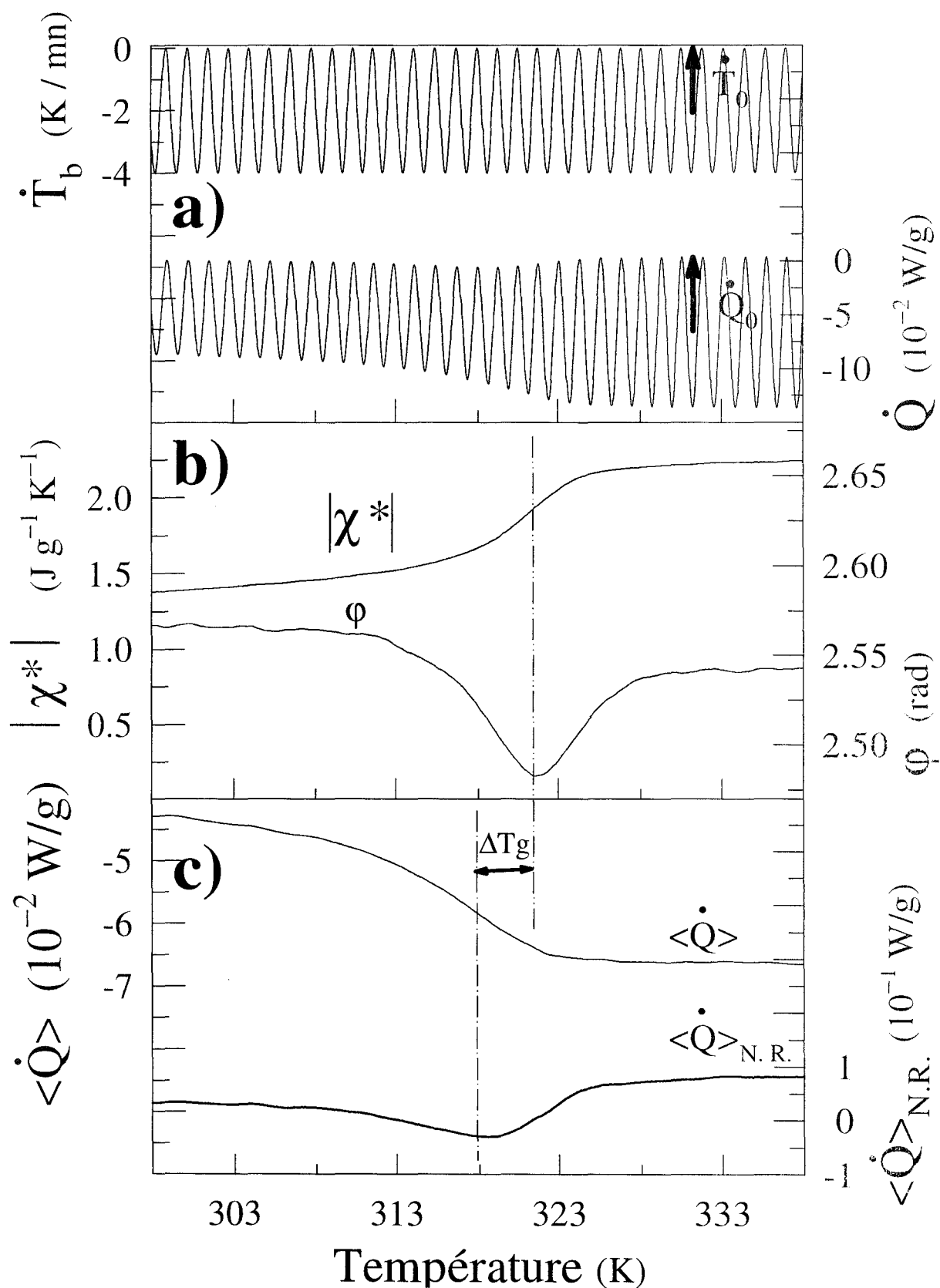


Fig. IV.3 : Evolution en température des principaux signaux de la DSC modulée à la transition vitreuse du maltitol lors d'un refroidissement. Les paramètres expérimentaux sont : $q = -2 \text{ K / mn}$, $A = 0.212 \text{ K}$ et $\omega / 2\pi = 1 / 40 \text{ s}^{-1}$. a) Les signaux bruts de la DSC modulée. b) Les signaux qui permettent la détermination de la chaleur spécifique complexe (le déphasage ϕ n'est pas corrigé). c) Les flux de chaleur moyen et « non réversible ».

La figure IV.3c montre que le flux de chaleur moyen $\langle \dot{Q} \rangle$ présente aussi un saut à une température légèrement plus basse $T_q = 317$ K. Cette température correspond à la température de transition vitreuse calorimétrique usuelle $T_g(q)$ pour la vitesse moyenne de balayage utilisée $q = -2$ K / mn. La différence de position des températures où $|\chi^*|$ et $\langle \dot{Q} \rangle$ chutent donne naissance à un pic dans le flux de chaleur nommé usuellement « non réversible » (cf. fig. IV.5c). Puisque l'expérience est réalisée au refroidissement, le pic du flux de chaleur « non réversible » ne peut pas être attribué à un effet « cinétique » tel une relaxation enthalpique. Ce flux de chaleur ne contient donc pas uniquement la signature des relaxations structurales mais aussi une petite part réversible (cf. chapitre IV).

2) Description des signaux au réchauffage et effet d'un vieillissement

Les figures IV.4a, IV.4b et IV.4c montrent les évolutions en température des quantités précédentes en réchauffant directement l'échantillon après le refroidissement. Cette situation implique quand même un court effet de vieillissement basse température au cours du réchauffage. Les figures IV.5a, IV.5b et IV.5c montrent sur ces mêmes signaux, l'influence d'un long vieillissement isotherme basse température de 1000 minutes à 301 K, c'est à dire 16 K en dessous de la température de transition vitreuse $T_g(q)$.

Les signaux obtenus présentent les mêmes caractéristiques que ceux obtenus au refroidissement. L'accident central est néanmoins beaucoup plus marqué. Le vieillissement a pour effet de réduire le domaine de température où s'effectue l'accident de $|\chi^*|$ et d'augmenter la hauteur du pic de ϕ . Ces effets sont imputables à la relaxation du verre. $\langle \dot{Q} \rangle$ présente « l'overshoot » habituel au réchauffage qui culmine juste après le saut de C_p à T_g (cf. chapitre I). Ce pic est dû au rattrapage rapide de l'enthalpie du liquide par l'enthalpie du verre vieilli à l'approche de la transition vitreuse. Le système regagne de cette manière l'enthalpie qu'il a perdue au cours du réchauffage et du vieillissement isotherme qu'il a subis en dessous de $T_g(q)$. « L'overshoot » augmente en conséquence avec le temps de vieillissement.

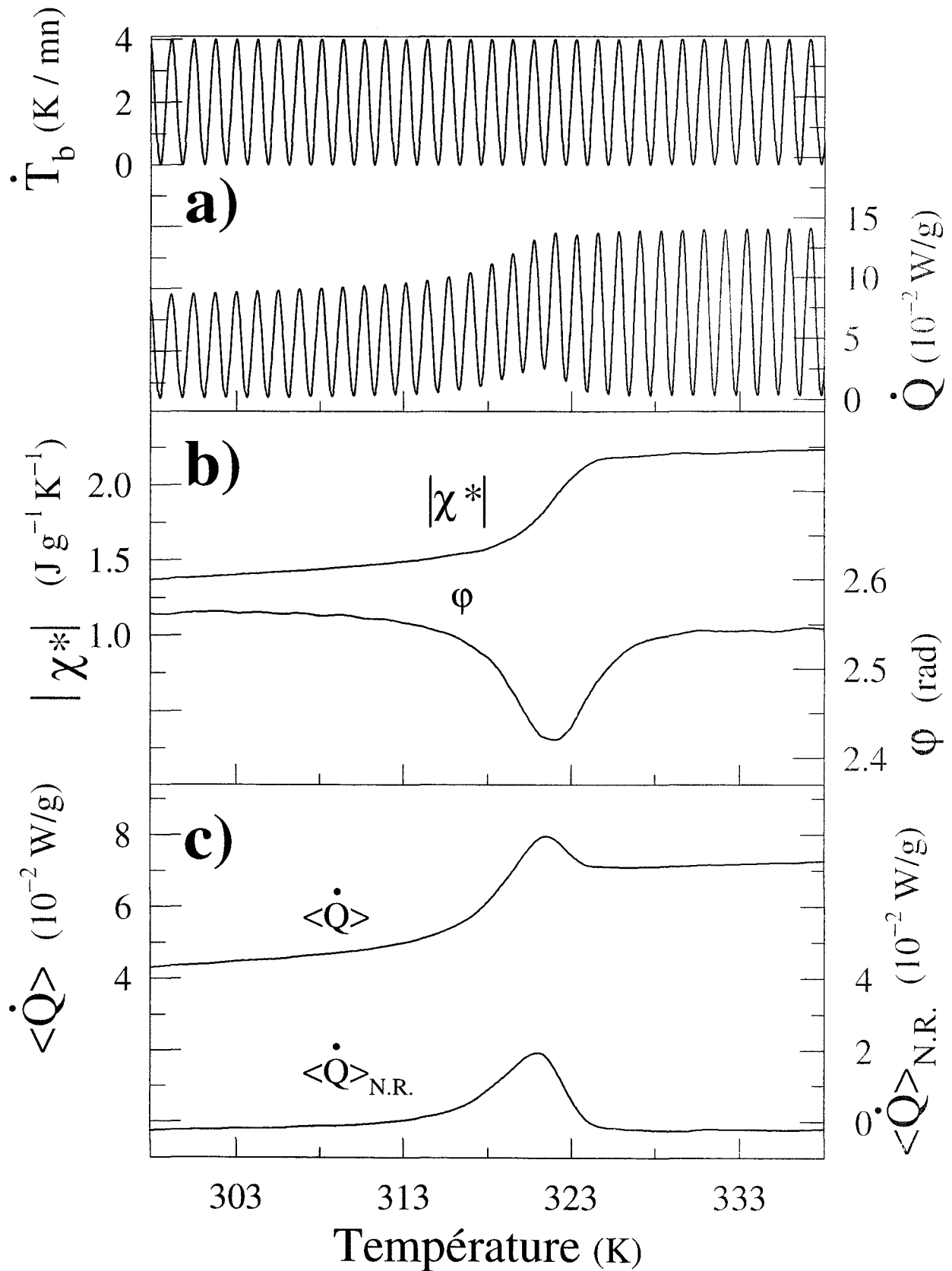


Fig. IV.4 : Evolution en température des principaux signaux de la DSC modulée à la transition vitreuse du maltitol lors d'un réchauffage et sans vieillissement à basse température ($q = -2 \text{ K / mn}$, $A = 0.212 \text{ K}$, $\omega / 2\pi = 1 / 40 \text{ s}^{-1}$). Les signaux présentés sont les mêmes que ceux présentés sur la figure IV.4.

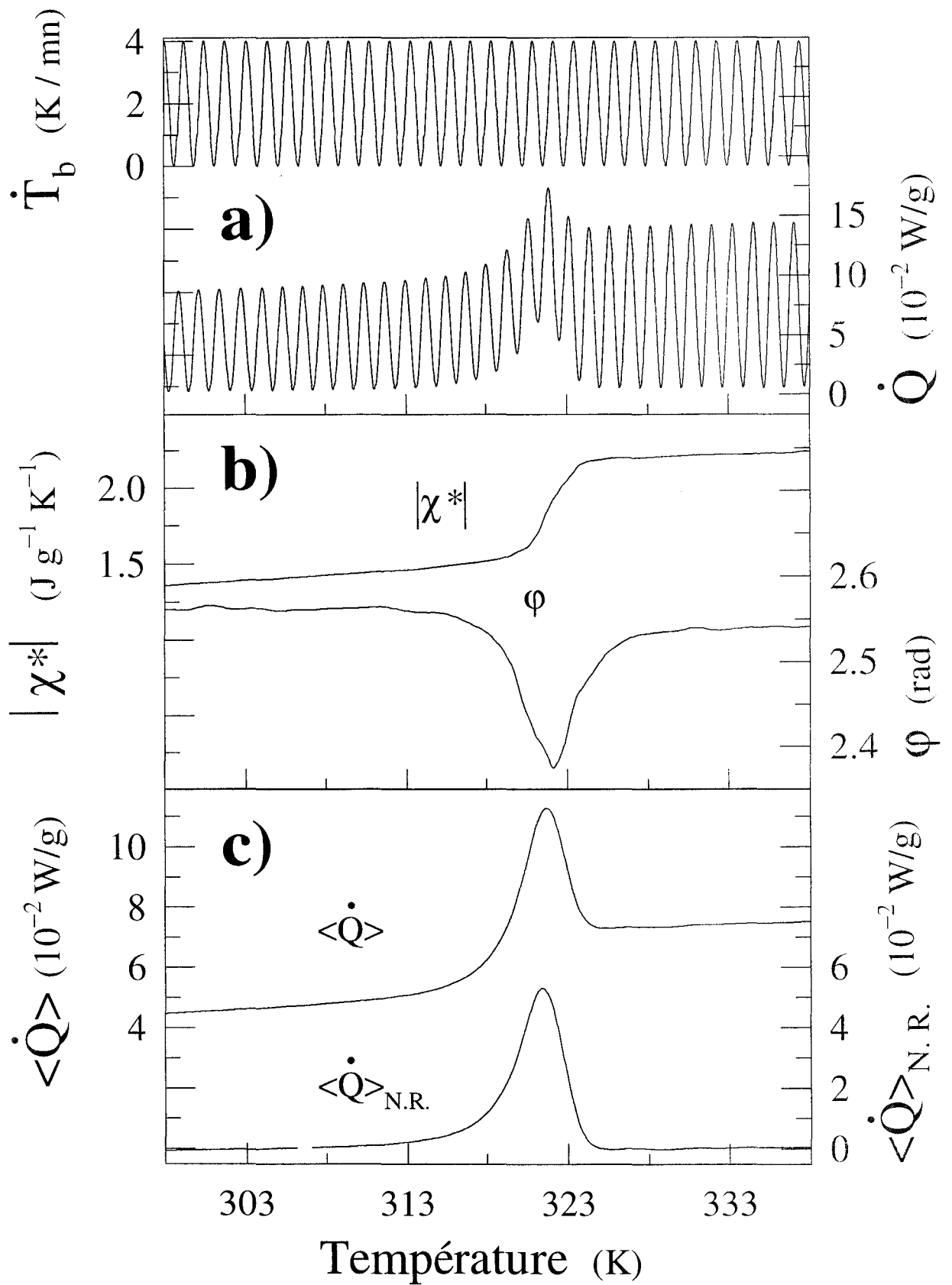


Fig. IV.5 : Evolution en température des principaux signaux de la DSC modulée à la transition vitreuse du maltitol lors d'un réchauffage et après un long vieillissement isotherme de 1000 mn à basse température ($q = -2$ K / mn, $A = 0.212$ K, $\omega / 2\pi = 1 / 40$ s⁻¹). Les signaux présentés sont les mêmes que ceux présentés sur la figure IV.4.

B. PRESENTATION D'UN THERMOGRAMME COMPLET

Le maltitol ne recristallisant pas, nous présentons dans ce paragraphe le thermogramme complet (transition vitreuse, recristallisation et fusion) du polyéthylène téréphthalate (P. E. T.) mesuré en réchauffant un échantillon trempé dans de l'azote liquide.

Comme au paragraphe précédent, nous partirons des signaux bruts de température et de flux de chaleur afin de mettre qualitativement en évidence les effets d'une modulation. Nous appliquerons à ces signaux les traitements standards proposés qui permettent d'obtenir la chaleur spécifique et les contributions dites « réversibles » et « non réversibles ». Les échantillons ont été préparés comme décrit au chapitre II.

Les paramètres de la rampe modulée utilisés sont : $q = -2 \text{ K / mn}$, $A = 0.35 \text{ K}$ et $\omega / 2\pi = 1 / 70 \text{ s}^{-1}$, de sorte que la vitesse de réchauffage est toujours strictement positive (elle oscille entre 0.1 et 3.9 K / mn). La figure IV.6a présente la vitesse de balayage modulée et les flux de chaleur moyen et modulé. La figure IV.6b présente $|\chi^*|$ et le déphasage ϕ . La figure IV.6c présente les flux de chaleur moyen, « réversible » et « non réversible ».

L'allure des signaux à la transition vitreuse a été décrit au paragraphe précédent. A la recristallisation, les courbes des flux de chaleur moyen et modulé présentent un pic exothermique correspondant à l'enthalpie perdue par le système au cours de la transformation. On observe un saut sur les courbes de $|\chi^*|$ et du flux de chaleur « réversible » qui montre que la chaleur spécifique du liquide est légèrement plus grande que celle du cristal. Ces courbes ne présentent pas de pic exothermique et prouvent que la part cinétique se trouve totalement dans le pic exothermique du flux de chaleur « non réversible ». On observe un déphasage important entre les signaux bruts dont l'origine sera expliquée au chapitre VIII.

Les phénomènes observés à la fusion sont plus compliqués. On observe sur la courbe du flux de chaleur moyen le pic endothermique classique correspondant à la fusion du cristal. Le flux de chaleur modulé présente aussi un pic endothermique classiquement attendu et un pic exothermique plus difficile à expliquer. Le pic endothermique se retrouve sur les courbes de $|\chi^*|$ et du flux de chaleur « réversible ». Le pic exothermique se retrouve quant à lui sur la courbe du flux de chaleur « non réversible ». Ce pic semble montrer l'existence de recristallisations préfusionnelles. Il existe un déphasage important entre les signaux bruts.

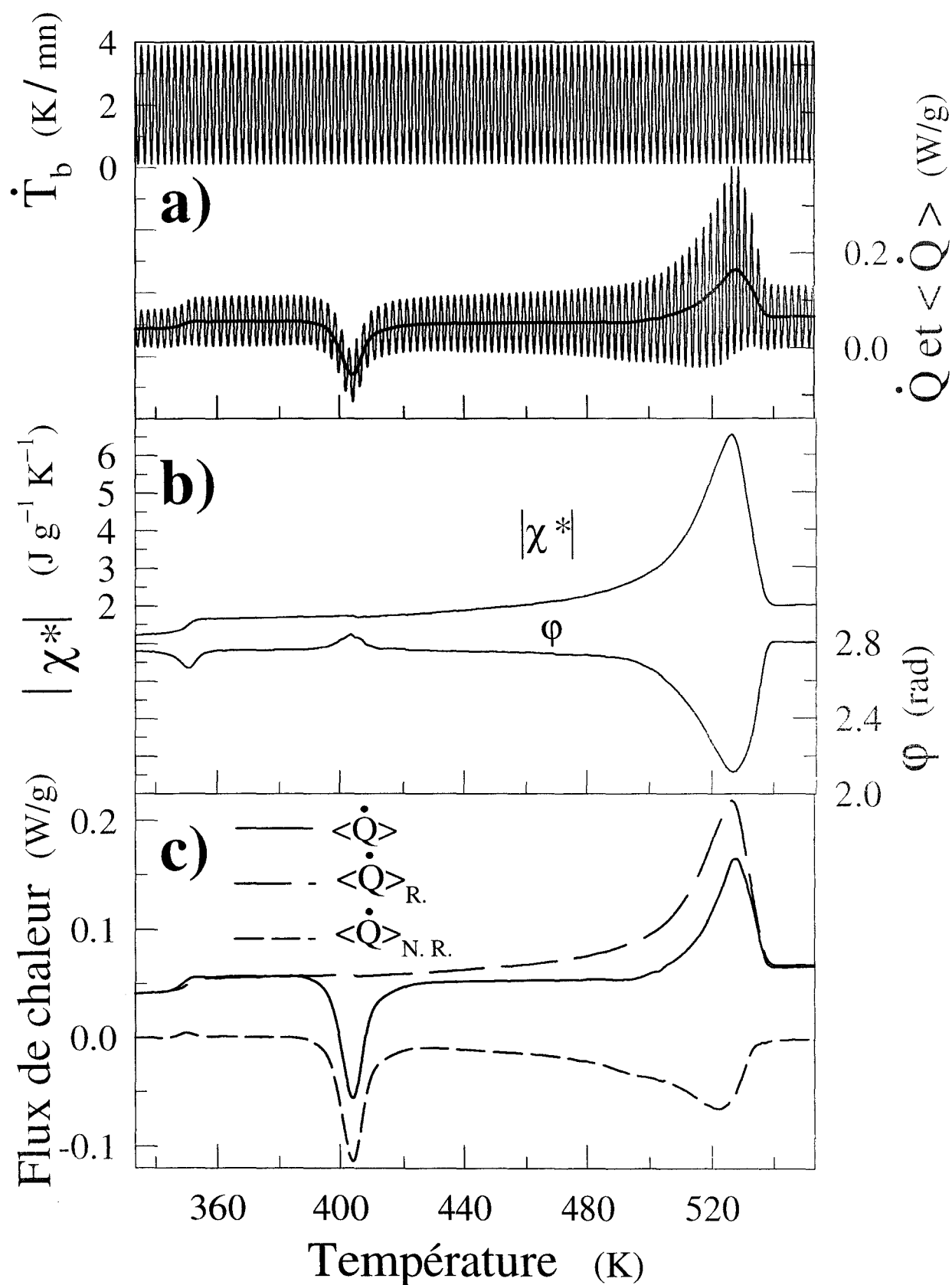


Fig. IV.6 : Evolution en température des principaux signaux de la DSC modulée à la transition vitreuse, à la recristallisation et à la fusion du polyéthylène téréphtalate lors d'un réchauffage et sans vieillissement isotherme à basse température ($q = -2 \text{ K / mn}$, $A = 0.35 \text{ K}$, $\omega / 2\pi = 1 / 70 \text{ s}^{-1}$). Les signaux présentés sont les mêmes que ceux présentés sur la figure IV.4.

IV. INTERPRETATION DE LA CHALEUR SPECIFIQUE COMPLEXE A LA TRANSITION VITREUSE

Au paragraphe II.B, nous avons introduit la chaleur spécifique complexe $C_p^*(\omega)$. C'est une susceptibilité linéaire qui caractérise la relaxation enthalpique d'un matériau. Dans ce paragraphe, nous allons rappeler brièvement le développement théorique de Birge et al [12] qui associe $C_p^*(\omega)$ à une fonction de relaxation en adaptant l'analyse faite pour la constante diélectrique $\epsilon^*(\omega)$ [17]. Nous associerons aussi la chaleur spécifique aux fluctuations de l'enthalpie par le théorème de fluctuations – dissipations [18, 19].

A. FONCTION REPONSE DE LA CHALEUR SPECIFIQUE

Lorsque l'échelle des temps de certains degrés de liberté moléculaire devient de l'ordre de grandeur du temps caractéristique de l'expérience, les mouvements moléculaires impliqués n'arrivent plus à suivre les oscillations imposées de la température. S'il existe un retard du flux de chaleur $\dot{Q}_{sm}(t)$ par rapport à la vitesse de balayage $\dot{T}_{sm}(t)$, cela signifie que, à un instant t , $\dot{Q}_{sm}(t)$ est fonction non seulement de la vitesse $\dot{T}_{sm}(t)$ à l'instant t mais aussi des valeurs de la vitesse aux temps antérieurs $t - t'$, c'est à dire à $\dot{T}_{sm}(t - t')$. En supposant une approximation linéaire, $\dot{Q}_{sm}(t)$ s'exprime alors par la relation générale :

$$\dot{Q}_{sm}(t) = \int_0^\infty F(t') \cdot \dot{T}_{sm}(t - t') \cdot dt' \quad (IV.33)$$

La fonction réponse $F(t')$ décrit la dépendance temporelle des degrés de liberté moléculaire. Lorsque la vitesse de refroidissement est sinusoïdale, on peut écrire en notation complexe :

$$\dot{T}_{sm}(t - t') = \dot{T}_{sm}(t) \cdot e^{i\omega t'} \quad (IV.34)$$

L'expression IV.33 devient :

$$\dot{Q}_{sm}(t) = \left(\int_0^\infty F(t') \cdot e^{i\omega t'} \cdot dt' \right) \dot{T}_{sm}(t) \quad (IV.35)$$

On en déduit donc l'expression de la susceptibilité :

$$\chi^*(\omega) = \int_0^\infty F(t') \cdot e^{i\omega t'} dt' \quad (\text{IV.36})$$

Quand il n'y a pas d'effets cinétiques, la susceptibilité $\chi^*(\omega)$ est la chaleur spécifique complexe $C_p^*(\omega)$. Deux contributions composent $C_p^*(\omega)$: une contribution C_{p_∞} due aux processus qui ne gèlent pas à T_g et une composante $C_{p_s} - C_{p_\infty}$ due à ceux qui gèlent. $C_p^*(\omega)$ s'écrit ainsi :

$$C_p^*(\omega) = C_{p_\infty} + (C_{p_s} - C_{p_\infty}) \int_0^\infty F(t') \cdot e^{i\omega t'} dt' \quad (\text{IV.37})$$

La fonction réponse $F(t')$ est reliée à la fonction de relaxation $\Phi(t')$ par l'expression [17] :

$$F(t') = - \frac{\partial \Phi(t')}{\partial t} = - \dot{\Phi}(t') \quad (\text{IV.38})$$

$C_p^*(\omega)$ est associée à la fonction de relaxation par l'expression :

$$C_p^*(\omega) = C_{p_\infty} + (C_{p_s} - C_{p_\infty}) \int_0^\infty -\dot{\Phi}(t') \cdot e^{i\omega t'} dt' \quad (\text{IV.39})$$

Comme pour la permittivité diélectrique, les parties réelle et imaginaire de $C_p^*(\omega)$ doivent satisfaire les relations de Kramers – Kronig [18].

B. THEOREME DE FLUCTUATION – DISSIPATION

Le théorème de fluctuation – dissipation pour la chaleur spécifique associe la fonction de relaxation $\Phi(t)$ aux fluctuations de l'enthalpie $h(t)$ autour de la valeur moyenne $\bar{h}$ par la relation [19] :

$$(C_{p_s} - C_{p_\infty}) \cdot \Phi(t) = \frac{1}{kT^2} \left\langle [h(0) - \bar{h}] \cdot [h(t) - \bar{h}] \right\rangle \quad (\text{IV.40})$$

$C_p^*(\omega)$ est ainsi associée aux fluctuations de l'enthalpie par la relation suivante :

$$C_p^*(\omega) = C_{p_\infty} + (C_{p_s} - C_{p_\infty}) \cdot \frac{1}{kT^2} \int_0^\infty -\frac{d}{dt} \left\langle [h(0) - \bar{h}] \cdot [h(t) - \bar{h}] \right\rangle \cdot e^{i\omega t} dt \quad (\text{IV.41})$$

Le théorème de fluctuation – dissipation révèle que la dynamique qui gouverne la réponse à une perturbation en température (refroidissement à une certaine vitesse) est la même que celle qui gouverne les fluctuations spontanées de l'enthalpie. Les temps microscopiques des

mouvements moléculaires correspondent donc aux temps de relaxation mesurés lors de la réponse à une perturbation en température. La fonction de relaxation des processus microscopiques elle-même correspond à la fonction du processus de relaxation obtenue.

C. LOIS DE DEBYE ET AUTRES FONCTIONS DE RELAXATION

D'après le travail original de Debye [20], la fonction de relaxation d'un système régi par un temps caractéristique τ unique suit une loi exponentielle fonction de τ :

$$\Phi(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{IV.42})$$

En remplaçant $\Phi(t)$ dans l'expression IV.39, on obtient la fonction de Debye :

$$C_p^*(\omega) = C_{p_\infty} + \frac{(C_{p_s} - C_{p_\infty})}{1 - i\omega\tau} \quad (\text{IV.43})$$

Les expressions des parties réelle et imaginaire de $C_p^*(\omega)$ sont représentées à la figure IV.7. Elles sont très utilisées en analyse diélectrique car elles ont l'intérêt de représenter assez bien l'évolution de la susceptibilité diélectrique $\epsilon^*(\omega)$. Elles permettent la mesure des temps de relaxation du matériau. A une température T fixée, le maximum de la résonance sur la courbe de $C''(\omega)$ se situe à la pulsation égale à l'inverse du temps de relaxation : $\tau = 1 / \omega_{\max}$. On peut alors déduire la valeur du temps de relaxation enthalpique τ à la température T .

D'après la relation IV.43, C'' s'exprime en fonction C' par la relation :

$$C' = C_\infty + \frac{C''}{\omega \cdot \tau(T)} \quad (\text{IV.44})$$

Cette relation montre que dans une expérience de DSC modulée, la correspondance entre le temps caractéristique $1 / \omega$ et le temps de relaxation $\tau(T)$ (c'est à dire la température) n'existe que si les courbes de C' et C'' à différentes fréquences suivent la même courbe maîtresse lorsqu'elles sont tracées dans un diagramme de Cole et Cole (C' en fonction de C'') [21].

L'hypothèse d'un temps de relaxation τ unique n'est pas toujours vérifiée expérimentalement et le modèle théorique de Debye nécessite des corrections. Pour tenir compte d'une distribution de temps de relaxation répartis autour d'une valeur moyenne $\langle\tau\rangle$,

diverses expressions phénoménologiques généralisant la fonction de relaxation $\Phi(t)$ IV.42 [22] ou la relation de Debye IV.43 [23] sont proposées. Elles introduisent toutes un paramètre β traduisant le caractère non exponentiel de la relaxation. Quelques unes de ces fonctions de relaxation seront introduites au chapitre V pour analyser les relaxations enthalpiques du maltitol.

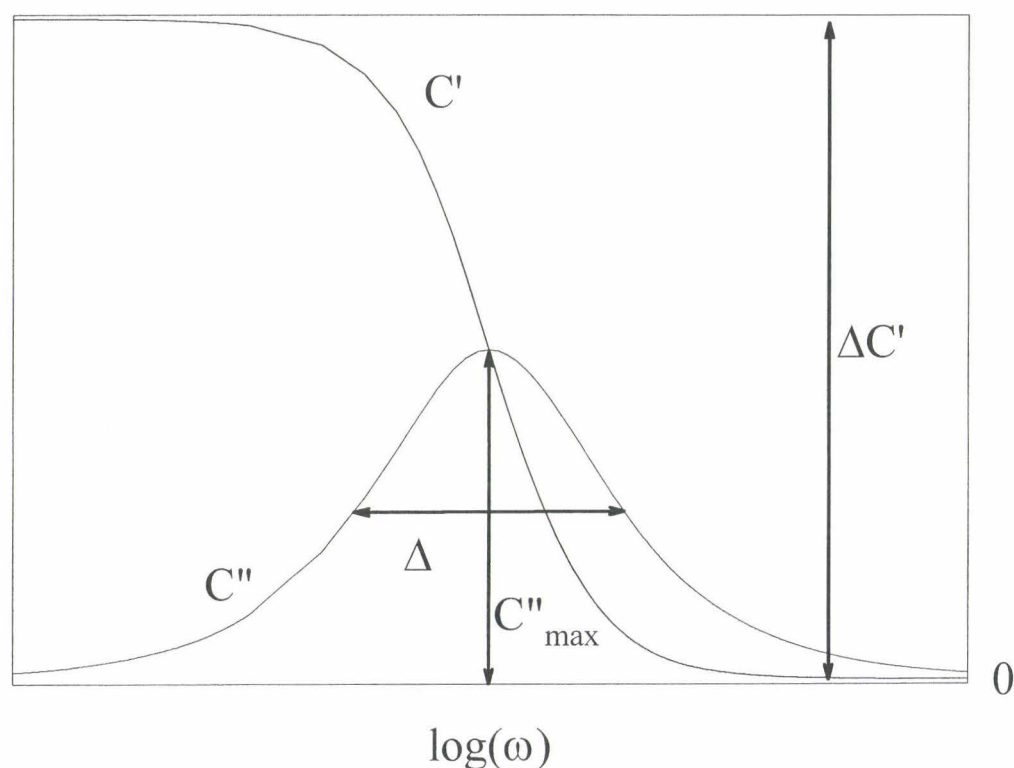


Fig. IV.7 : Expressions des courbes de Debye. $C''_{\max}$ est la hauteur du pic de la partie imaginaire. Elle vaut la moitié de l'amplitude $\Delta C'$ du saut de C' .

Références

- [1] M. Reading, D. Elliot, V. L. Hill, J. Therm. Anal., 40, (1993), 941
- [2] M. Reading, Trends polym. Sci., 1, (1993), 248
- [3] J. E. K. Shawe, Thermochim. Acta, 260, (1995), 1
- [4] J. E. K. Shawe, Thermochim. Acta, 261, (1995), 183
- [5] B. Wunderlich, Y. Jin, A. Boller, Thermochim. Acta, 238, (1994), 277

- [6] A. Boller, C. Schick, B. Wunderlich, Proc. 23rd NATAS Conf., J. B. Enns, editor, pp. 464-469 (1994). Full paper *Thermochim. Acta*, **266**, (1995), 97
- [7] J. Jäckle, Rep. Prog. Phys., **49**, (1986), 171
- [8] C. T. Moynihan, A. J. Easteal, J. Wilder, J. Tucker, J. Phys. Chem., **78**, 26 (1974), 2673
- [9] A. Toda, C. Tomita, M. Hikosaka, Prog. Theor. Phys., **Suppl. 126**, (1997), 103
- [10] A. Toda, T. Oda, M. Hikosaka, Y. Saruyama, *Thermochim. Acta*, **293**, (1997), 47
- [11] N. O. Birge, S. R. Nagel, Phys. Rev. Lett. **54**, (1985), 2674
- [12] N. O. Birge, Phys. Rev B, **34**, 3, (1986), 1631
- [13] N. O. Birge, S. R. Nagel, Rev. Sci. Instrum., **58**, 8, (1987), 1464
- [14] T. Christensen, J. Phys (Paris), colloq. **46**, (1985), C8-635
- [15] A. Toda, C. Tomita, M. Hikosaka, Y. Saruyama., Polym., **38**, 11, (1997), 2849
- [16] M. Reading, A. Luget, R. Wilson, *Thermochim. Acta*, **238**, (1994), 295
- [17] R. Kubo, M. Toda, N. Hashitsume, Statistical Physics II, Springer-Verlag
- [18] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, Electrodynamics of Continuous Media, Pergamon, Oxford (1962)
- [19] J. K. Nielsen, J. C. Dyre, Phys. Rev. B, **54**, 22, (1996), 15754
- [20] P. Debye, Polar Molecules, Dover, New York, (1945)
- [21] A. K. Jonsher, Dielectric relaxation in solids, Chelsea Dielectric Press, London (1983)
- [22] C. T. Moynihan, L. P. Boesch, N. L. Laberge, Phys. Chem. Glass., **14**, 6, (1973) 122
- [23] C. J. F. Böttcher, P. Bordewijk, Theory of electric polarization, Volume II, Elsevier Scientific Publishing Compagny, (1978)

CHAPITRE V

ETUDES DYNAMIQUE ET
THERMODYNAMIQUE DU MALTITOL
PAR DSC MODULEE

I. INTRODUCTION

L'étude théorique et expérimentale présentée aux chapitre III et IV suggère que la DSC modulée permet d'accéder à la mesure d'une susceptibilité linéaire : la chaleur spécifique complexe $C_p^*(\omega)$. Les fréquences accessibles avec l'appareil sont comprises entre $1/100 \text{ s}^{-1}$ et $1/10 \text{ s}^{-1}$. Cette technique est donc susceptible de mesurer les relaxations enthalpiques d'un matériau par analyse spectroscopique dans un domaine de température situé juste au dessus de la température de transition vitreuse calorimétrique $T_g(q)$ dont le temps associé est généralement 500 s. Le module de la chaleur spécifique complexe $|C_p^*(\omega)|$ est aussi une mesure directe de la chaleur spécifique « statique ». Il permet le calcul des flux de chaleur « réversible » et « non réversible ». Ce dernier contient au réchauffage d'un verre vieilli, la contribution des relaxations enthalpiques. Par conséquent, le flux de chaleur « non réversible » peut être pratique pour suivre en temps réel les relaxations structurales aux températures inférieures à $T_g(q)$. Au paragraphe II de ce chapitre, nous testons les possibilités d'application de cette nouvelle technique sur le maltitol dans son domaine de transformation en verre. Ce carbohydrate montre un intérêt spécifique dans l'étude de la transition vitreuse puisque le liquide métastable peut être continûment étudié sans qu'aucune recristallisation n'apparaisse et n'interfère les résultats (cf. chapitre II).

Dans ce chapitre nous essayons en outre d'extraire du domaine liquide métastable et vitreux du maltitol, des informations à la fois dynamiques et thermodynamiques dans le but de caractériser le degré de fragilité de ce matériau selon la classification d'Angell. L'une des problématiques actuelles du processus de vitrification consiste à trouver une corrélation entre la signature calorimétrique ou thermodynamique de la transition vitreuse et les évolutions de la dynamique relaxationnelle à l'approche de celle-ci. Les investigations menées sur le maltitol révèlent qu'une telle corrélation existe dans ce matériau. Elles montrent aussi que la DSC modulée s'avère être une technique bien adaptée à ce type d'étude. En effet, il a été montré qu'elle donne une bonne estimation de l'évolution en température de la chaleur spécifique $C_p(T)$. Cela mène en principe à la détermination de la température de Kauzmann T_K . La DSC modulée fournit donc un moyen intéressant de corréler, en un ensemble d'expériences données, la valeur de T_K à l'énergie d'activation effective du processus de relaxation enthalpique. Les données dynamiques obtenues de cette technique calorimétrique sont complétées au paragraphe III par celles provenant d'autres techniques expérimentales

(relaxation diélectrique, relaxation mécanique et mesure de viscosité). La comparaison et la confrontation des données dynamiques aux données thermodynamiques du maltitol sont présentées au paragraphe IV.

Le résultat original de cette étude est la mise en évidence des possibilités d'analyse spectroscopique de la DSC modulée. Elle permet d'effectuer des mesures de chaleur spécifique complexe dans le cadre d'une expérience de laboratoire courante : la calorimétrie différentielle à balayage modulé. Les mesures réalisées sur le maltitol permettent de discuter des avantages, des limitations et aussi des imperfections des deux méthodes d'application citées précédemment. Elles démontrent par exemple l'existence d'une compétition forte entre la vitesse linéaire q et la fréquence de modulation $\omega / 2\pi$. Cette compétition a pour effet d'induire un aplanissement (ou « smearing effect ») des résonances apparaissant sur les courbes de la partie imaginaire de la chaleur spécifique complexe. Diverses précautions expérimentales qui permettent d'atténuer ce « smearing effect » sont discutées. Nos résultats montrent en particulier que cet effet n'existe plus pour des vitesses moyennes de balayage q suffisamment faibles.

II. ETUDE DYNAMIQUE DU MALTITOL LIQUIDE PAR DSC MODULEE

A. INTRODUCTION

L'accident thermodynamique qui survient à la transition vitreuse lors du refroidissement d'un liquide sous refroidi est fondamentalement la conséquence de la compétition qui s'exerce entre les temps de relaxation du matériau et l'échelle de temps expérimental impliquée dans le balayage en température [1,2]. Les temps caractéristiques associés aux fréquences $\omega / 2\pi$ accessibles avec la DSC modulée ($1 / 10$ à $1 / 100 \text{ s}^{-1}$) sont donc susceptibles de donner naissance à des résonances à des températures *juste au dessus* du domaine de transformation des liquides sous refroidis en verres. La DSC modulée offre ainsi un nouvel outil d'investigation spectroscopique des systèmes vitrifiables [3].

Les possibilités d'analyse spectroscopique sont décrites et discutées au paragraphe II.B suivant. Les temps obtenus peuvent être confrontés à ceux déterminés à partir des évolutions en temps réel des relaxations enthalpiques à des températures *inférieures* à T_g . Le



flux de chaleur « non réversible » doit permettre leur mesure beaucoup plus facilement et précisément [3]. Les possibilités d'investigation du domaine vitreux offertes par ce flux de chaleur spécifique à la DSC modulée sont explorées au paragraphe II.C. Les temps caractéristiques mesurés dans les deux domaines de température sont confrontés et discutés au paragraphe II.D.

B. CHALEUR SPECIFIQUE DEPENDANT DE LA FREQUENCE

Des informations spectroscopiques peuvent être obtenues des mesures. C' et C'' sont calculées en traitant les données telles que celles de la figure IV.3 du chapitre IV selon les relations IV.13 et IV.14.

1) Protocole expérimental

De manière à obtenir la chaleur spécifique complexe $C_p^*(\omega)$, nous avons réalisé les mesures au refroidissement. Ce sens de balayage évite les processus cinétiques tel le rattrapage rapide de l'enthalpie qui a toujours lieu au réchauffage d'un verre et qui induit une contribution χ^*_{cin} supplémentaire à la susceptibilité (cf. paragraphe II.C du chapitre IV et chapitre VIII). Puisque la gamme de fréquences disponibles avec la DSC modulée est très étroite (une décade), les relaxations enthalpiques ont été déterminées par des mesures isochrones de $C'_\omega(T)$ et de $C''_\omega(T)$. Chaque cycle de mesures consiste à répéter le balayage en température de 350 K à 290 K pour différentes fréquences de la gamme accessible et en utilisant la même vitesse linéaire q .

Afin d'appréhender les effets de compétition possible entre la vitesse moyenne de balayage q et la fréquence $\omega / 2\pi$, nous avons réalisé les mesures en utilisant trois vitesses q différentes : -2 ; -0.5 ; et -0.1 K / mn. Pendant toute la durée des expériences, l'échantillon n'a pas été manipulé afin de garantir le même contact thermique entre le composé et le calorimètre.

L'amplitude et la fréquence de modulation ont été choisies de telle façon que l'amplitude de la vitesse modulée $\dot{T}_0 = A \cdot \omega$ soit toujours constante et égale à $\pi / 100$. Pour étudier plus spécifiquement l'influence de l'amplitude de la modulation sur la chaleur spécifique complexe, la fréquence a été choisie égale à $1 / 40 \text{ s}^{-1}$. L'ensemble de ces paramètres assure une bonne conduction thermique au sein du matériau et permet à

l'échantillon de suivre les oscillations thermiques imposées. Ils assurent aussi quatre périodes de modulation sur le domaine de transition vitreuse comme requis pour déconvoluer convenablement les signaux bruts.

Pour déterminer correctement la chaleur spécifique complexe, nous devons retirer du déphasage ϕ , la part ϕ_{ic} due aux transferts de chaleur entre l'échantillon et le calorimètre. La procédure de correction est exposée au paragraphe III.B.2 du chapitre III.

2) Résultats expérimentaux

La figure V.1a montre la chaleur spécifique « statique » $C_p(q, \bar{T})$, obtenue en divisant le flux de chaleur moyen par la vitesse moyenne de refroidissement q , et les composantes de la chaleur spécifique complexe $C_p^*(\omega, T)$ à différentes fréquences de la gamme accessible et à la même vitesse moyenne de refroidissement $q = -2 \text{ K / mn}$. Cette dernière est responsable de la mise hors équilibre de l'échantillon à la température $T_g(q)$. $T_g(q)$ est la température de transition vitreuse usuelle, dite calorimétrique, où $C_p(q, \bar{T})$ présente un saut (responsable du saut du flux de chaleur moyen). Chacune des parties réelles $C'_\omega(T)$ de la chaleur spécifique complexe présente aussi un saut à une température T_ω supérieure à $T_g(q)$. Il s'accompagne d'un pic dans la partie imaginaire $C''_\omega(T)$ de la chaleur spécifique complexe. Plus la fréquence augmente, plus ces sauts se font à haute température.

La figure V.1b montre les mêmes signaux, aux mêmes fréquences, mais à la vitesse moyenne de refroidissement $q = -0.5 \text{ K / mn}$. Le saut de $C_p(q, \bar{T})$ se produit 2.5 K plus bas que celui qui est observé à $q = -2 \text{ K / mn}$. Au contraire, ceux de $C'_\omega(T)$ n'ont quasiment pas changé de position.

La figure V.1c montre $C'_\omega(T)$ et $C''_\omega(T)$ de nouveau aux mêmes fréquences mais à la vitesse de balayage moyenne de refroidissement $q = -0.1 \text{ K / mn}$. A cette vitesse très lente, il est impossible de détecter le saut de $C_p(q, \bar{T})$ mais il est supposé avoir lieu à encore plus basse température que celui observé à $q = -0.5 \text{ K / mn}$. Les positions des sauts de $C'_\omega(T)$ n'ont de nouveau quasiment pas changé.

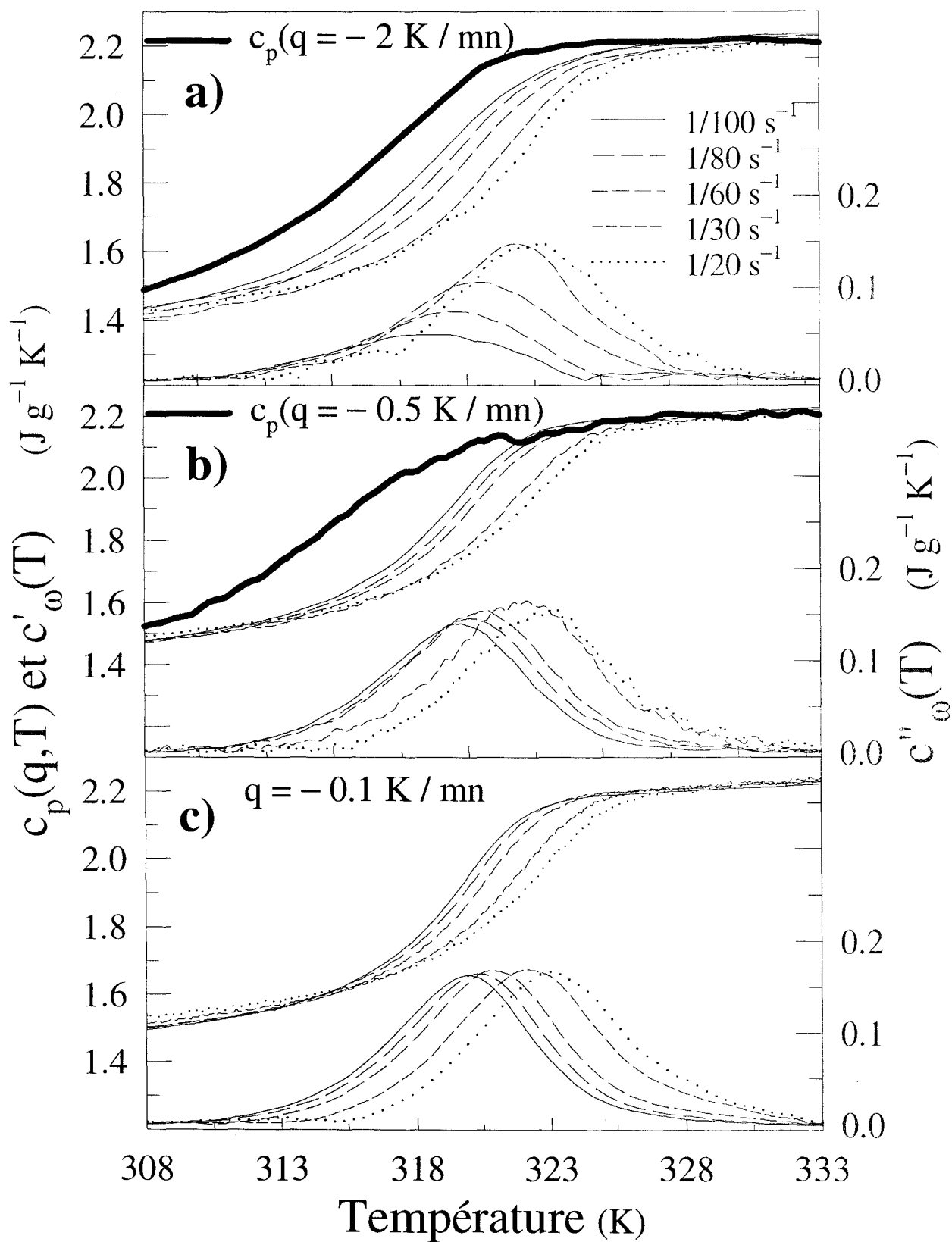


Fig. V.1 : Les parties réelle et imaginaire de la chaleur spécifique complexe $c_p^*_{\omega}(T)$ du maltitol en fonction de la température à différentes fréquences en parallèle avec la chaleur spécifique thermodynamique $c_p(q)$. a) $q = -2 \text{ K / mn}$. A cette vitesse, l'amplitude du pic de c'' diminue avec la fréquence $\omega / 2\pi$ en raison de la compétition entre les deux perturbations appliquées (q et ω). b) $q = -0.5 \text{ K / mn}$. A cette vitesse, l'aplanissement est beaucoup moins important. c) $q = -0.1 \text{ K / mn}$. L'aplanissement est cette fois négligeable.

La figure V.2 montre les composantes $C'_{\omega}(T)$ mesurées à la même fréquence $\omega / 2\pi = 1 / 40 \text{ s}^{-1}$, à la même vitesse moyenne $q = -2 \text{ K / mn}$ et à différentes amplitudes A de la gamme accessible avec l'appareil ($0.05 < A < 1 \text{ K}$). Les courbes sont parfaitement superposables et montrent que l'amplitude de la modulation n'influence pas $C'_{\omega}(T)$.

3) Influence des différents paramètres de la rampe modulée de température

De l'ensemble des résultats précédents, on peut noter qu'une variation d'une décade de la vitesse de balayage moyenne n'entraîne pas de déplacement clair du T_g noté T_{ω} sur la partie réelle de la chaleur spécifique complexe $Cp^*_{\omega}(T)$. La figure V.3 présente $Cp^*_{\omega}(T)$ et $Cp(q, \bar{T})$ aux différentes vitesses moyennes q et à la fréquence de $1 / 100 \text{ s}^{-1}$. On observe une légère augmentation de l'amplitude du saut de $C'_{\omega}(T)$ lorsque la vitesse q augmente. Par contre la position du saut de $C'_{\omega}(T)$ est quasiment insensible à la vitesse moyenne sous-jacente. L'évolution du saut de chaleur spécifique $Cp(q, \bar{T})$ donne au contraire un saut à T_g qui se déplace vers les hautes températures lorsque la vitesse moyenne q augmente. On note sur la figure V.3 une variation de 2.5 K lorsque q passe de 2 K / mn à 0.5 K / mn . C'est le résultat classique observé avec les techniques DSC conventionnelles. Par contre $Cp(q, \bar{T})$ ne dépend pas des paramètres de la modulation. Ces résultats illustrent bien le fait que lors d'une expérience de DSC modulée, on exerce sur l'échantillon deux perturbations aux temps caractéristiques différents (cf. relation IV.3) :

- Une perturbation moyenne dont le temps caractéristique est associé à la vitesse linéaire q . Il est de l'ordre de 500 secondes pour les vitesses de balayages moyennes q habituellement utilisées. La réponse à cette perturbation apparaît dans le flux de chaleur moyen, c'est à dire dans $Cp(q, \bar{T})$.
- Une perturbation modulée dont le temps caractéristique est associé à la pulsation ω (la figure V.2 montre que l'amplitude de la modulation n'a aucune influence sur les courbes). La réponse à cette perturbation apparaît cette fois dans la chaleur spécifique complexe $Cp^*_{\omega}(T)$.

Dans une expérience de DSC modulée, le système est donc sensible à deux valeurs différentes de T_g .

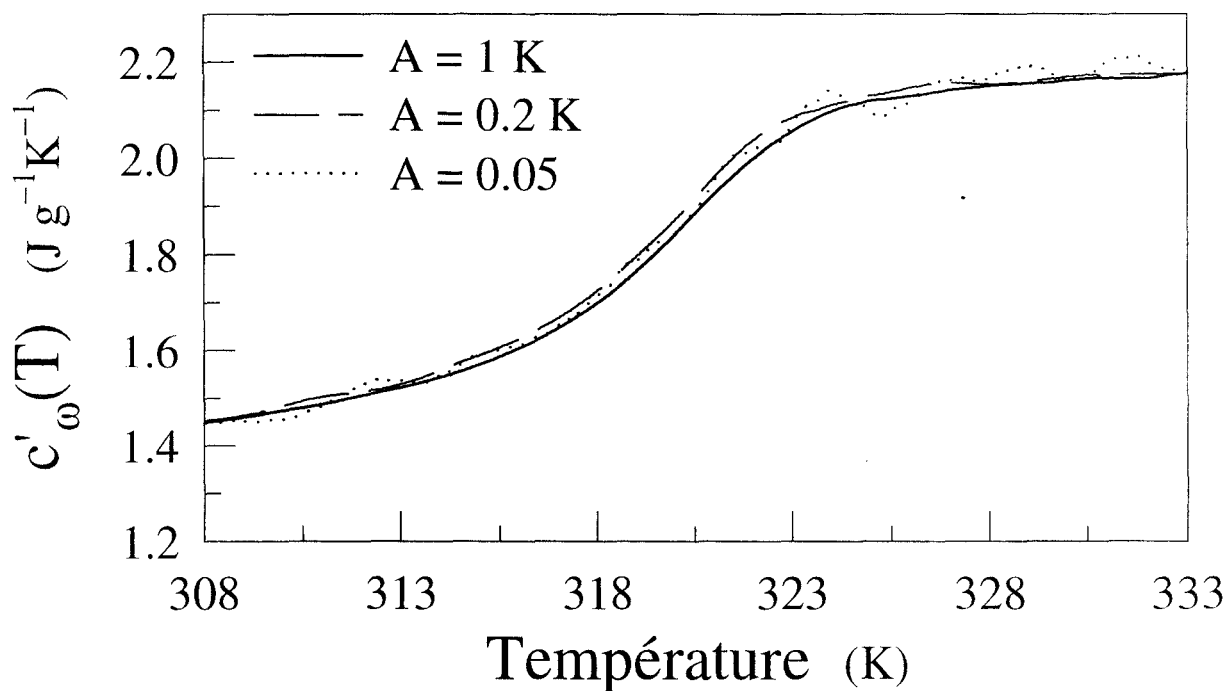


Fig. V.2 : La partie réelle de la chaleur spécifique complexe à différentes amplitudes de la gamme accessible ($q = -2 \text{ K / mn}$, $\omega / 2\pi = 1 / 40 \text{ s}^{-1}$). L'amplitude de la modulation n'influence pas la chaleur spécifique complexe.

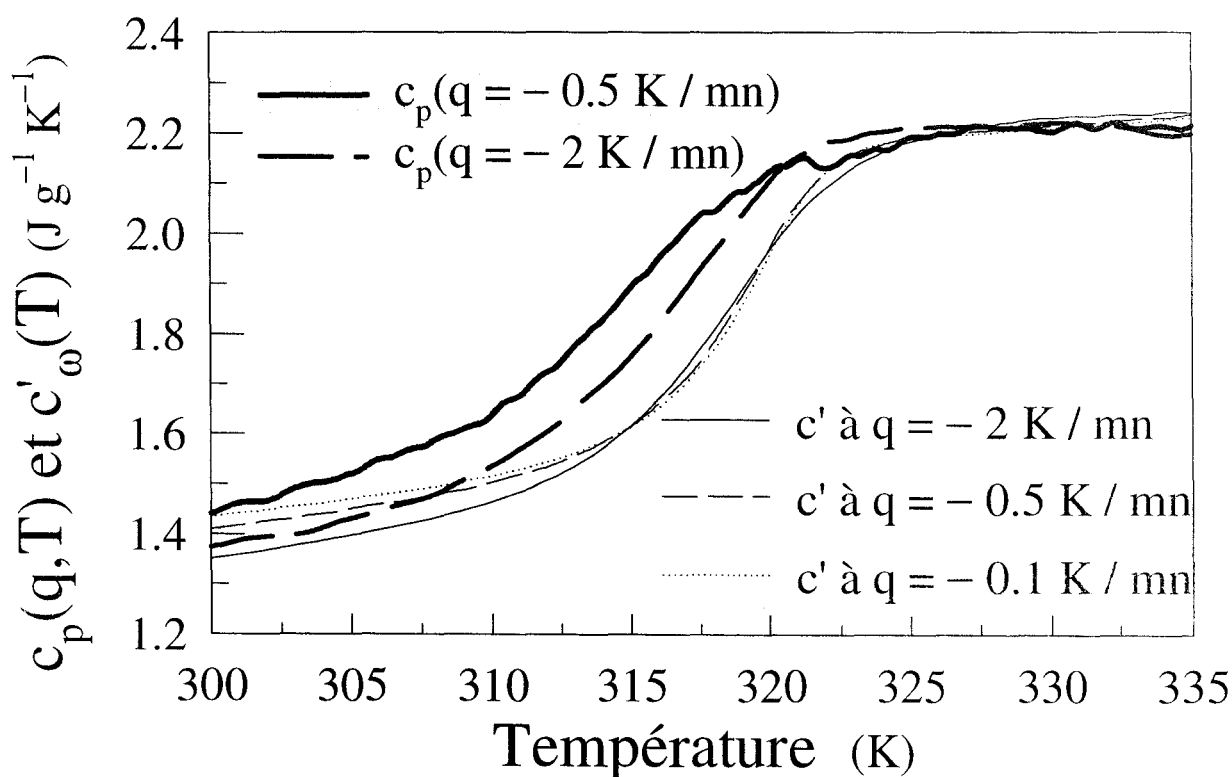


Fig. V.3 : La partie réelle de la chaleur spécifique complexe à la fréquence de $1 / 100 \text{ s}^{-1}$ et la chaleur spécifique « statique » $C_p(q,T)$ à différentes vitesses moyennes q . La vitesse q n'influence pas la chaleur spécifique complexe. $C_p(q,T)$ est par contre est très influencée.

Le saut du flux de chaleur moyen (ou de $C_p(q, \bar{T})$) obtenu à la vitesse moyenne $q = -2 \text{ K / mn}$ se produit 2 K en dessous du saut de $C'_\omega(T)$ mesurée avec une fréquence de $1 / 100 \text{ s}^{-1}$. Le temps caractéristique d'une expérience de DSC classique effectuée à cette vitesse, de l'ordre de 500 s, est ainsi supérieur aux temps caractéristiques associés aux fréquences disponibles avec l'appareil. Plus le saut de $C'_\omega(T)$ se rapproche du saut de $C_p(q, \bar{T})$, plus les résonances sont aplanies, c'est à dire plus leur maximum diminue. Cela montre l'existence d'une compétition entre les deux perturbations exercées sur l'échantillon qui modifie aussi l'amplitude du saut de $C'_\omega(T)$. L'effet de cette compétition peut nuire à la détermination précise du sommet des résonances et donc des temps caractéristiques du matériau étudié. Il est donc nécessaire de repousser suffisamment le saut de $C_p(q, \bar{T})$ vers les basses températures afin de séparer suffisamment les effets des deux perturbations appliquées.

L'utilisation d'une vitesse linéaire $q = -0.5 \text{ K / mn}$ montre que cette vitesse n'est pas encore assez faible pour éviter la compétition entre les deux perturbations exercées sur l'échantillon. Les courbes de $C''_\omega(T)$ sont encore légèrement aplanies, surtout pour les fréquences les plus basses (cf. figure V.1b).

L'utilisation d'une vitesse $q = -0.1 \text{ K / mn}$ donne un ensemble homogène de chaleurs spécifiques complexes $Cp^*_\omega(T)$, comme on peut le voir sur la figure V.1c. On ne détecte cette fois aucune diminution des maxima des courbes de $C''_\omega(T)$. Ils sont tous égaux à $0.17 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$. La figure V.1c présente par conséquent la chaleur spécifique dépendant de la fréquence *du liquide métastable en équilibre interne*. Cela est démontré à la figure V.4a qui prouve qu'il n'existe aucune différence entre les signaux obtenus en refroidissant l'échantillon et ceux obtenus en le réchauffant lorsque la vitesse q est égale à 0.1 K / mn et lorsque la fréquence $\omega / 2\pi$ est égale à $1 / 100 \text{ s}^{-1}$. La figure V.4b montre qu'en utilisant une vitesse moyenne q plus grande (2 K / mn), il existe une différence notable entre les valeurs de $Cp^*_\omega(T)$ mesurées au refroidissement et celles mesurées au réchauffage. Cette différence indique que la chaleur spécifique complexe mesurée à cette vitesse n'est pas celle du liquide métastable. L'échantillon est passé dans un état hors équilibre au cours de l'expérience. La vitesse $q = 0.1 \text{ K / mn}$ est la mieux adaptée à la mesure des temps caractéristiques de l'échantillon étudié et à l'analyse de la forme des résonances. En effet, lorsque cette vitesse est supérieure à 0.1 K / mn , la compétition entre les deux perturbations exercées sur le

matériau a pour effet d'aplanir les résonances ; lorsqu'elle est inférieure à 0.1 K / mn, le temps de l'expérience est allongé sans pour autant améliorer la qualité des courbes de $C''_{\omega}(T)$.

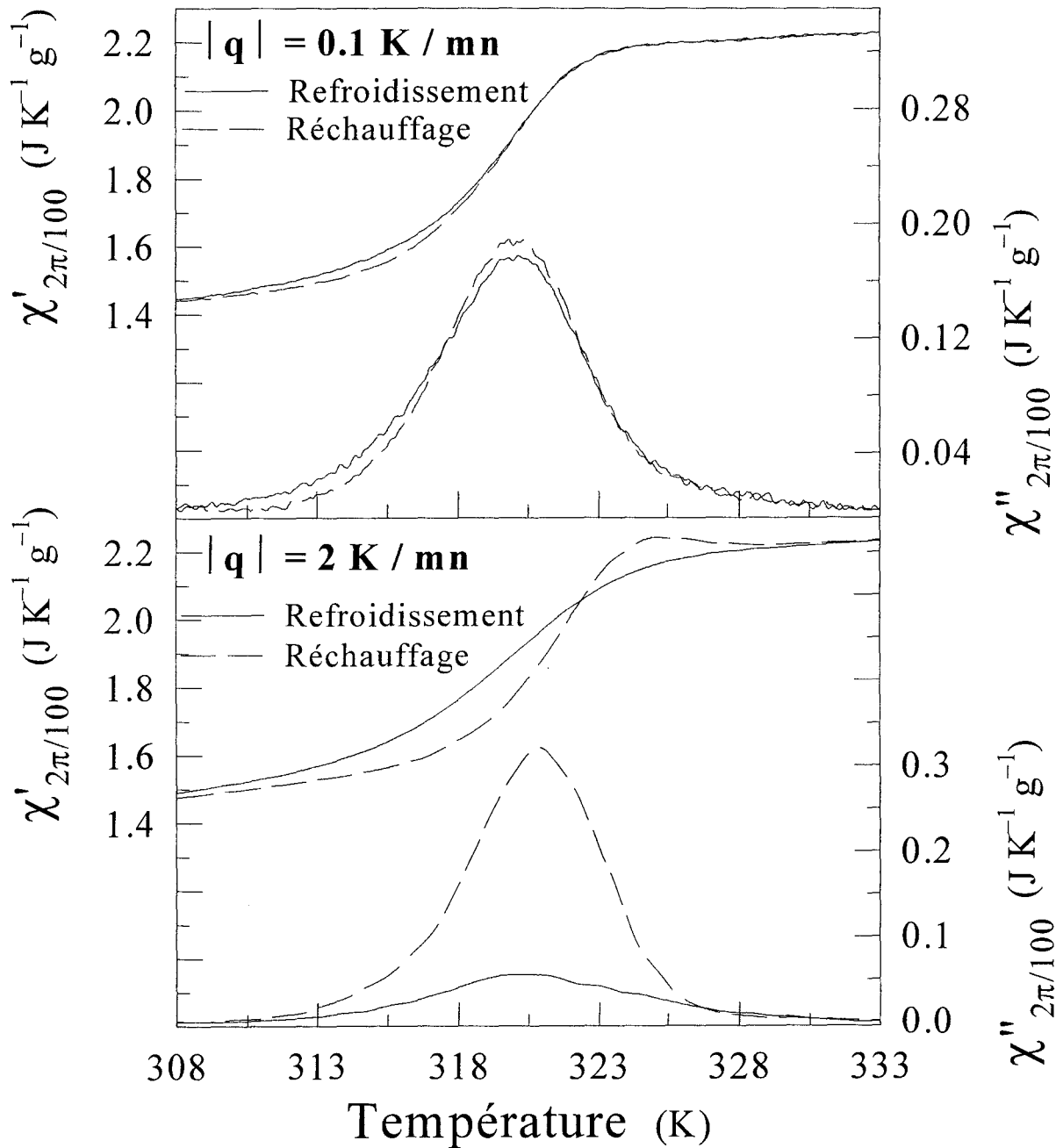


Fig. V.4 : Les parties réelle et imaginaire de $\chi^*_{\omega}(T)$ ($\omega / 2\pi = 1 / 100 \text{ s}^{-1}$) au refroidissement et au réchauffage à deux vitesses moyennes différentes (0.1 K / mn et 2 K / mn). Les données obtenues avec la vitesse $q = 0.1 \text{ K / mn}$ sont réversibles.

4) Analyse des données des relaxations enthalpiques

$C'_\omega(T)$ et $C''_\omega(T)$ ont les formes caractéristiques d'une susceptibilité linéaire complexe d'un processus de relaxation [4]. Leurs évolutions en fonction de la fréquence indiquent que les temps de relaxation dans le liquide métastable augmentent quand la température diminue. La température T_ω , correspondant au maximum de $C''_\omega(T)$ pour une certaine fréquence $\omega / 2\pi$, varie fortement avec la pulsation ω . Elle correspond à la température à laquelle le temps de relaxation caractéristique du matériau $\tau(T_\omega)$ est le plus probablement égal à $1 / \omega$ si l'on suppose le modèle de Debye applicable. La figure V.5 présente la partie imaginaire de la chaleur spécifique complexe en fonction de la partie réelle (diagramme de Cole et Cole) à différentes fréquences et à la vitesse moyenne $q = -0.1 \text{ K / mn}$, C' et C'' étant normalisées selon la relation :

$$\tilde{Cp}^*_\omega(T) = \frac{Cp^*_\omega(T) - Cp_\infty}{Cp_s - Cp_\infty} \quad (V.1)$$

Cp_s et Cp_∞ représentent les limites haute et basse température de $C'_\omega(T)$ à une fréquence donnée. Les courbes correspondantes sont pratiquement superposables, bien que celles obtenues avec les deux plus basses fréquences présentent de petits écarts à cette superposition dans le domaine vitreux. Cette propriété révèle qu'il existe une corrélation entre le temps caractéristique de l'expérience ($1 / \omega$) et la température à laquelle se produit le saut de $C'_\omega(T)$ [5] (cf. paragraphe IV.C du chapitre IV et équation IV.44).

A une fréquence donnée, la limite haute température ($T > T_g$) de la chaleur spécifique complexe inclut tous les degrés de liberté du liquide. La limite basse température ($T < T_g$) ne reflète que les contributions des modes rapides, ceux qui ne gèlent pas à T_g . La figure V.1 montre que la différence $\Delta Cp = Cp_s - Cp_\infty$ entre les limites haute et basse température de $C'_\omega(T)$ à une fréquence donnée est à peu près égale à la différence entre la chaleur spécifique statique $Cp(q, \bar{T})$ du liquide et celle du verre. Les modes lents, correspondants au réarrangement structural du liquide lorsque la température change, sont complètement gelés dans le domaine vitreux. Cette expérience montre clairement que les modes rapides et les modes lents peuvent être séparés même dans le domaine liquide métastable en équilibre interne, c'est à dire à des températures supérieures à la température de transition vitreuse calorimétrique $T_g(q)$ obtenue d'un balayage normal de DSC.

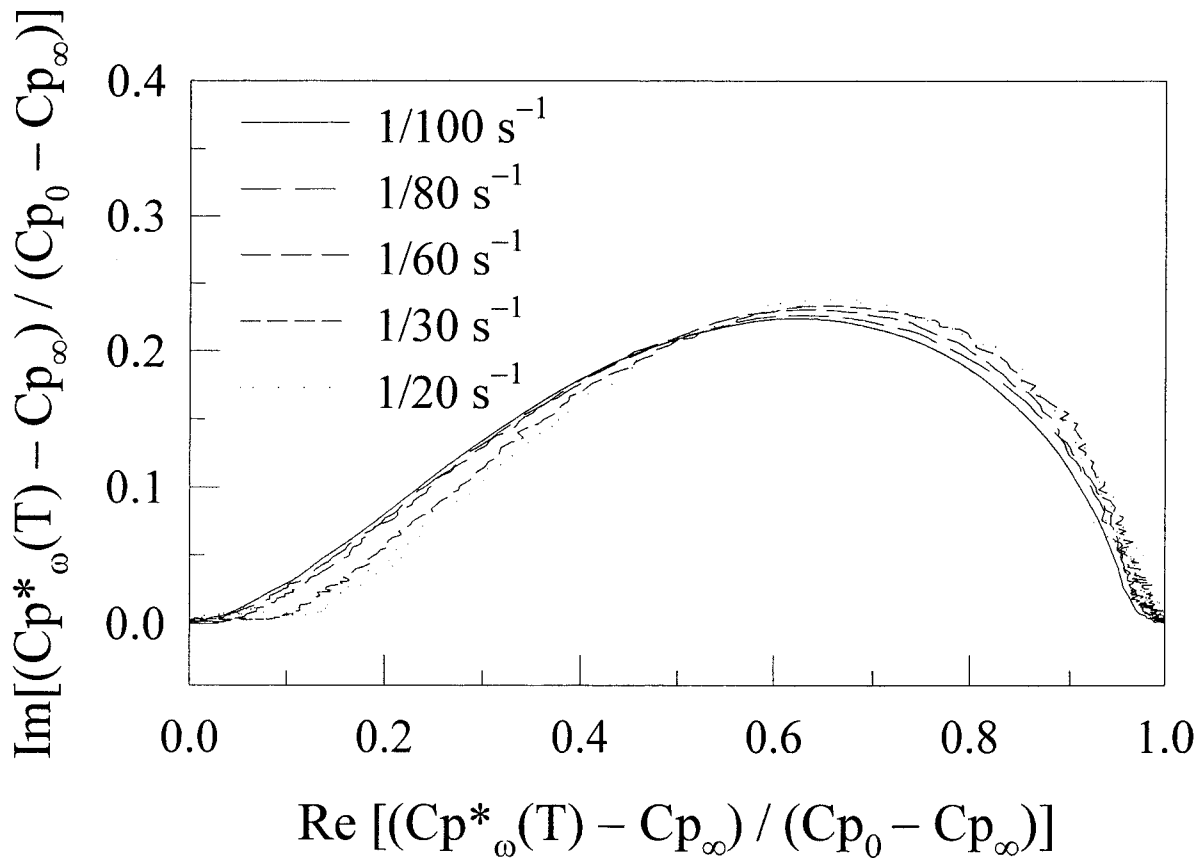


Fig. V.5 : Les parties réelle et imaginaire normalisées de la chaleur spécifique complexe à différentes fréquences de la gamme accessible dans un diagramme de Cole et Cole. La quasi superposabilité des courbes révèle une correspondance entre le temps caractéristique de l'expérience ($1 / \omega$) et la température à laquelle se produit le saut de C' .

a) Dépendance en température des temps de relaxation – fragilité dynamique

Dans ce paragraphe, nous allons montrer qu'il est possible de déduire le degré de fragilité d'un liquide, selon la classification établie par Angell, à partir des mesures spectroscopiques de DSC modulée.

La figure V.6 montre la pulsation de la modulation, en échelle log, en fonction de l'inverse de la température prise au maximum du pic de résonance T_ω^{-1} pour les trois vitesses moyennes de balayage utilisées. Les données mesurées avec la vitesse la plus lente ($q = -0.1 \text{ K / mn}$) suivent parfaitement un comportement Arrhénien :

$$\omega = \tau_0^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{E}{T_\omega}\right) \quad (\text{V.2})$$

où E est une énergie d'activation et τ_0 un temps caractéristique. Un tel comportement est attendu sur une gamme de fréquences aussi réduite. Ces courbes montrent que l'effet de l'aplanissement n'est pas négligeable et qu'il perturbe légèrement la détermination précise du sommet des résonances. Les données mesurées avec la plus grande vitesse dévient même légèrement d'une loi d'Arrhénius. Nous limitons ainsi la discussion aux données obtenues avec la vitesse la plus lente.

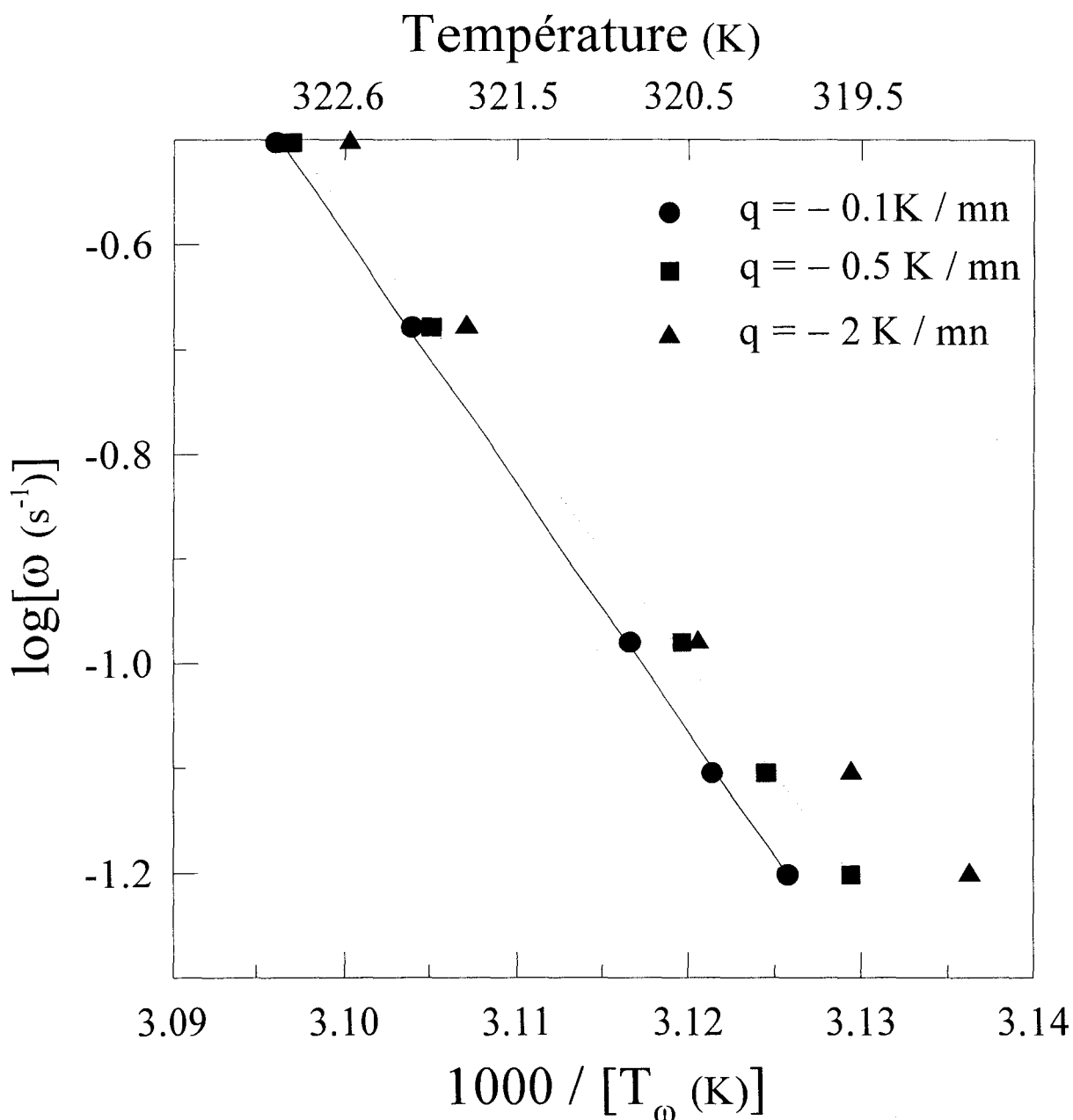


Fig. V.6 : La pulsation de la modulation, en échelle log, en fonction de l'inverse de la température du pic de résonance T_{ω}^{-1} pour les trois vitesses moyennes de balayage utilisées. Les données mesurées avec la vitesse la plus lente suivent un comportement parfaitement Arrhénius. L'influence du « smearing effect » n'est pas négligeable.

Un ajustement de ces points avec une loi d'Arrhénius donne pour énergie d'activation $E \approx 55\,000\text{ K}$ et pour facteur pré exponentiel $\tau_0 \approx 8.8 \cdot 10^{-74}\text{ s}$. Ces valeurs anormalement élevées n'ont bien entendu aucune signification physique mais indiquent clairement qu'il y a eu un changement dramatique de la dynamique du maltitol à l'approche de la transition vitreuse. Elles incitent à penser que ce sucre est un liquide dynamiquement fragile. Dans les liquides sous refroidis, les temps de relaxation s'ajustent généralement avec une loi de Vogel – Fulcher – Tamman (VTF) lorsque le domaine de température étudié est plus grand :

$$\langle \tau \rangle = \tau_{vf} \cdot \exp\left(\frac{D \cdot T_0}{T - T_0}\right) \quad (\text{V.3})$$

où T_0 est un paramètre positif. Les liquides dénommés fragiles sont ceux qui dévient le plus du comportement Arrhénien. Ils correspondent à la fois à des valeurs petites de D ($D < 10$ [6]) et à des valeurs de T_0 proche de T_g ($T_g / T_0 < 1.2$ [7]). La DSC modulée ne permet pas la mesure de $\langle \tau \rangle$ dans une gamme de température suffisamment large pour permettre la détermination de D et T_0 . Cependant une autre mesure pratique de la fragilité est donnée par la pente caractéristique m de la courbe du temps de relaxation sur le diagramme d'Arrhénius à la température T_g [6,8] à laquelle le temps de relaxation est égal à 100 s :

$$m = \left. \frac{d \log_{10} \langle \tau \rangle}{d(T_g / T)} \right|_{T=T_g} \quad (\text{V.4})$$

m est dénommé indice de fragilité. La valeur minimale de l'indice de fragilité équivaut à $m = 16$. A cette valeur correspond un comportement parfaitement Arrhénien [6]. La technique DSC modulée permet le calcul de la fragilité m en utilisant les équations V.2 et V.4 :

$$m = \frac{E}{T_g \cdot \ln(10)} \quad (\text{V.5})$$

$T_g(\omega = 1 / 100\text{ s}^{-1}) \approx 316.6\text{ K}$ est déterminée par extension de la courbe d'Arrhénius (cf. fig. V.7). De la relation V.5, nous trouvons :

$$m = 75 \quad (\text{V.6})$$

Cette valeur confirme la fragilité dynamique du maltitol. Pour comparaison, elle est du même ordre de grandeur que celle du sorbitol ou de l'o-terphényl [10-11] (cf. chapitre VI).

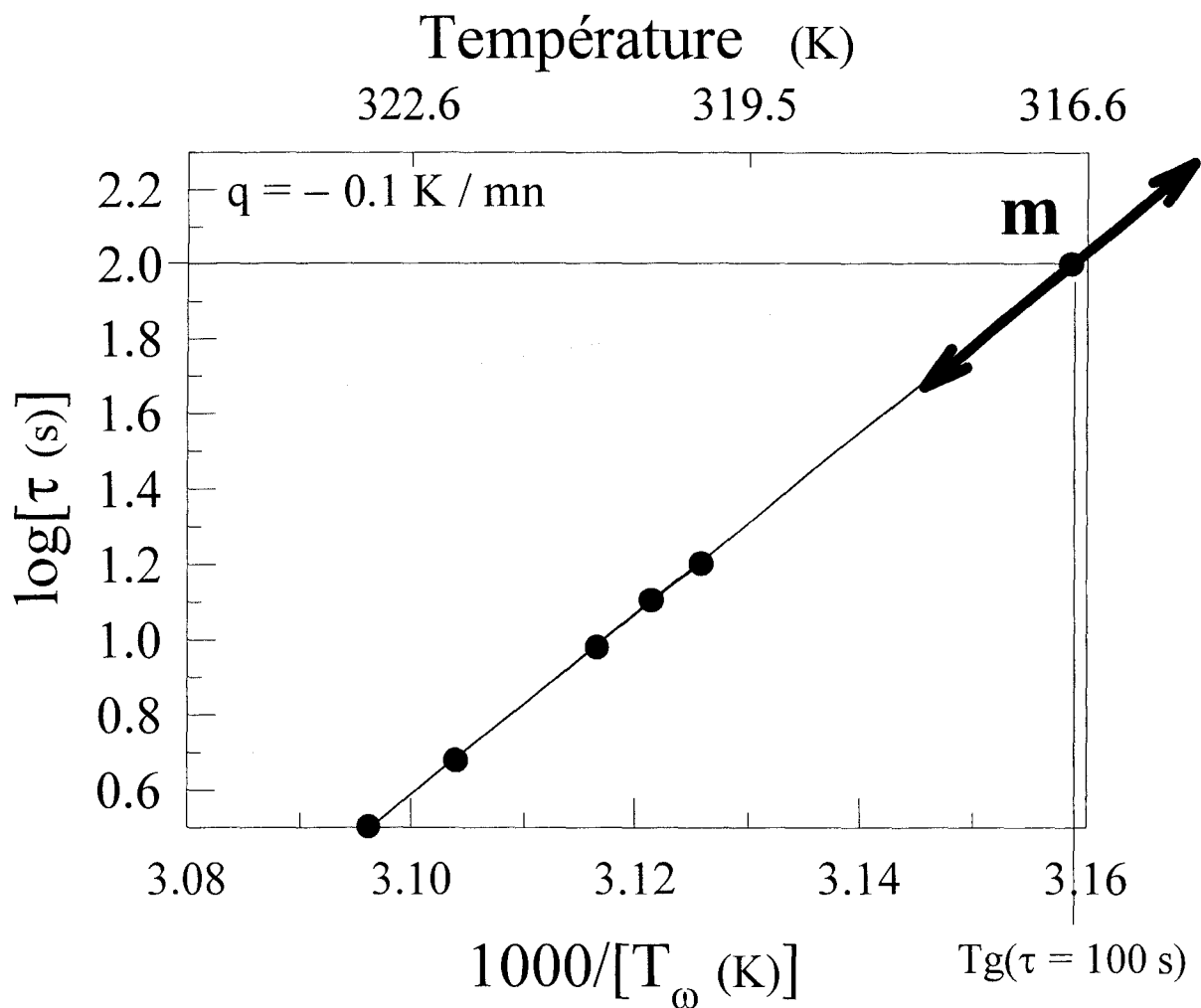


Fig. V.7 : Les temps de relaxation $\tau(T_\omega) = 1 / \omega$ du maltitol, en échelle log, en fonction de l'inverse de la température. L'indice de fragilité m correspond à la pente de la courbe d'Arrhénius à $T_g(\tau = 100 \text{ s})$. $m = 75$ pour le maltitol.

Böhmer et al. ont trouvé une relation reliant le paramètre D de la relation V.3 à l'indice de fragilité m [6] en supposant pour τ_{vf} une valeur égale à 10^{-14} s (cf. chapitre I) :

$$m = 16 + 590 / D \quad (\text{V.7})$$

Cette relation mène à une estimation du paramètre T_0 par la relation (cf. chapitre I) :

$$T_0 = \frac{16 \cdot \ln(10) \cdot T_g}{16 \cdot \ln(10) + D} \quad (\text{V.8})$$

Les valeurs obtenues de ces relations donnent, *sans ajustement avec une loi VTF V.3*, un ordre de grandeur des paramètres D et T_0 caractéristiques du comportement dynamique. Des relations V.7 et V.8, nous trouvons $D \approx 10$ et $T_0 \approx 249 \text{ K}$. Nous avons aussi estimé ces

paramètres en ajustant les temps de relaxation avec une équation VTF V.3 et avec τ_{vf} présélectionné à 10^{-14} s (cf. fig. V.16). Les valeurs déduites de l'ajustement sont $T_0 = 257 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$ et $D = 8.6 \pm 0.1$. T_0 est dans les deux cas très proche de la température de transition vitreuse T_g ($T_0 / T_g \approx 1.23$). Les valeurs des deux paramètres confirment que le maltitol est un liquide dynamiquement fragile selon la classification établie par Angell [7,9].

b) Caractère non exponentiel de la relaxation

Dans ce paragraphe, nous allons tenter d'identifier la fonction de relaxation du maltitol. La position en température et la forme d'une résonance doivent en principe révéler l'énergie d'activation et le paramètre β traduisant le caractère non exponentiel du processus de relaxation.

La chaleur spécifique complexe dépend de la fonction de relaxation enthalpique $\Phi(t)$ (cf. relation IV.39). La forme des parties réelle et imaginaire de la chaleur spécifique complexe $C_p^*(\omega)$ peut en principe donner une idée de la forme de la fonction de relaxation associée aux mouvements les plus lents qui gèlent à T_g [14]. Avec la technique DSC modulée, il n'est pratiquement pas possible d'obtenir $C'(\omega)$ et $C''(\omega)$, c'est à dire d'effectuer les mesures en isotherme et en balayant en fréquence. On peut cependant obtenir des informations sur $\Phi(t)$ au travers des mesures isochrones que l'on a réalisées, en supposant l'existence d'une loi décrivant l'évolution en température du temps de relaxation $\tau(T)$. Nous avons donc essayé d'ajuster les données sur trois des différentes fonctions de relaxations empiriques employées pour interpréter les données diélectriques (cf. chapitre IV). La première, couramment utilisée de par sa simplicité, est la fonction de Debye :

$$C_p^*_{\omega}(T) = C_{p\infty}(T) + (C_{ps}(T) - C_{p\infty}(T)) \cdot \frac{1}{1 + i \cdot \omega \cdot \tau(T)} \quad (\text{V.9})$$

La deuxième fonction utilisée est celle de Cole – Davidson :

$$C_p^*_{\omega}(T) = C_{p\infty}(T) + (C_{ps}(T) - C_{p\infty}(T)) \cdot \frac{1}{(1 + i \cdot \omega \cdot \tau(T))^{\beta}} \quad (\text{V.10})$$

Elle est pratique pour ajuster les résonances qui présentent une dissymétrie aux basses températures. Pour ajuster les courbes expérimentales à ces fonctions de relaxation, nous avons tenu compte de la dépendance en température de $C_{p\infty}$ et de C_{ps} . Ces quantités ont pour

cela été préalablement ajustées avec une loi linéaire $a + bT$. La troisième fonction utilisée est la transformée de Fourier de la fonction de Kohlraush – Williams – Watts [KWW] :

$$\exp[-(t / \tau(T))^{\beta}] \quad 0 < \beta < 1 \quad (\text{V.11})$$

- Fonction de Debye

En utilisant pour l'évolution en température des temps de relaxation une forme Arrhénienne de paramètres E et τ_0 égaux à ceux obtenus de l'ajustement de la courbe d'Arrhénius de la figure V.6 ($E = 55\,000\text{ K}$ et $\tau_0 = 8.8 \cdot 10^{-74}\text{ s}$), une simple fonction de Debye donne, *sans ajuster*, une assez bonne représentation de la partie imaginaire de $C_p^*(T)$. La figure V.8 montre en particulier que la position des maxima des pics de résonance est exactement reproduite pour chaque fréquence utilisée. Cette propriété prouve la consistance interne des valeurs de la chaleur spécifique complexe obtenues des données de la DSC modulée. Les pics expérimentaux sont cependant plus larges et certains plus dissymétriques que ceux obtenus à partir de la fonction de Debye.

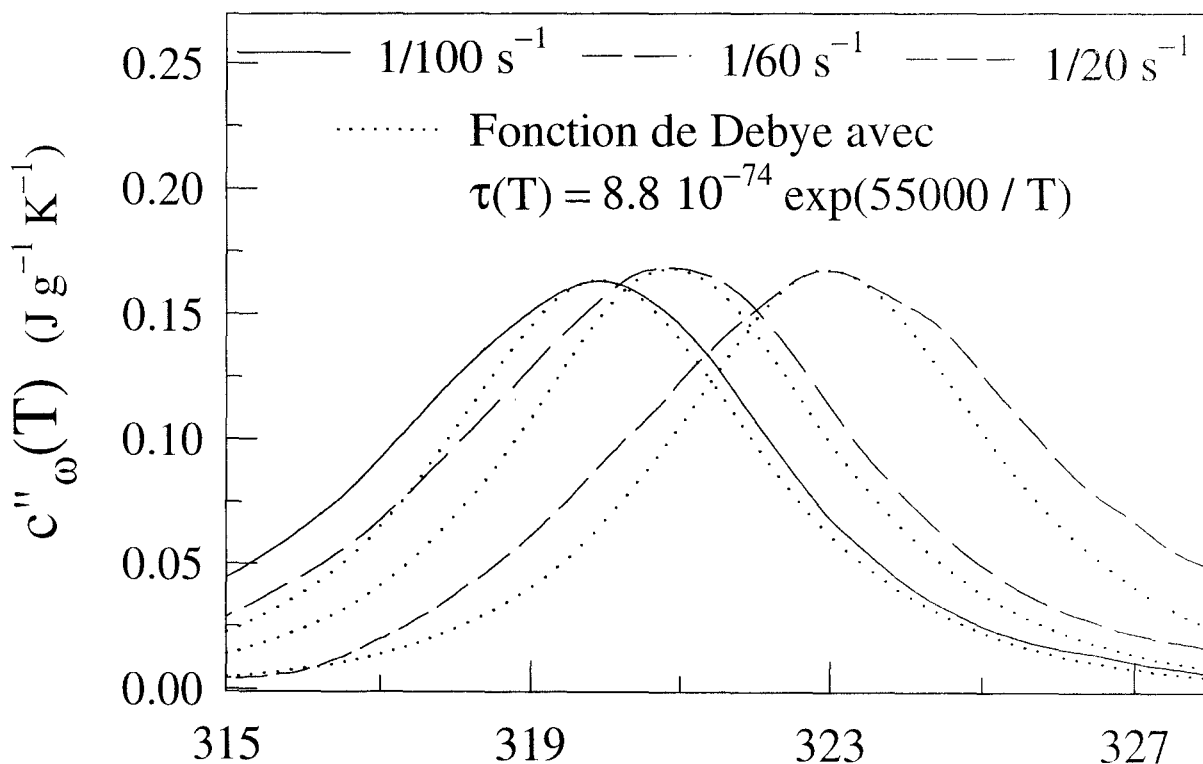


Fig. V.8 : La partie imaginaire de la chaleur spécifique complexe à différentes fréquences de la gamme accessible en parallèle avec la partie imaginaire de la fonction de Debye V.9. $\tau(T)$ a pour paramètres ceux obtenus du diagramme d'Arrhénius de la figure V.6. Pour chaque fréquence utilisée, la position des maximums des pics de résonance est exactement reproduite.

Pour mettre en évidence l'influence des paramètres E et τ_0 de la loi d'Arrhénus sur l'allure des courbes théoriques de Debye, nous avons réalisé une série de tests qui consistent à déterminer, pour une valeur de τ_0 donnée, la valeur du paramètre E qui restitue parfaitement la position du maximum de la résonance. Ces tests ont été réalisés pour chacune des fréquences utilisées.

- *Cas des résonances obtenues aux fréquences de $1/100\text{ s}^{-1}$, $1/80\text{ s}^{-1}$ et $1/60\text{ s}^{-1}$:*

Lorsque le paramètre τ_0 est inférieur à 10^{-75} s , le paramètre E trouvé est toujours supérieur à 60 000 K. La résonance n'est jamais parfaitement ajustée : la courbe théorique est plus étroite que la courbe expérimentale. Lorsque $10^{-75}\text{ s} < \tau_0 < 10^{-67}\text{ s}$, le paramètre E trouvé est compris entre 50 000 K et 55 000 K. La partie haute température du pic de $C''_{\omega}(T)$ est correctement ajustée. La courbe théorique est cependant plus étroite que la courbe expérimentale, ce qui indique que $C''_{\omega}(T)$ est dissymétrique aux basses températures. Les différents tests montrent que la dissymétrie diminue quand la fréquence augmente. Lorsque $10^{-67}\text{ s} < \tau_0 < 10^{-55}\text{ s}$, le paramètre E trouvé est compris entre 40 000 K et 50 000 K. La partie gauche du pic de résonance est cette fois correctement ajustée. La courbe théorique est cependant devenue plus large que la courbe expérimentale. Enfin, lorsque $\tau_0 < 10^{-55}\text{ s}$, le paramètre E trouvé est inférieur à 40 000 K. La courbe théorique est plus large que la résonance.

- *Cas des résonances obtenues aux fréquences de $1/30\text{ s}^{-1}$ et $1/20\text{ s}^{-1}$:*

Lorsque τ_0 est inférieur à 10^{-60} s , le paramètre E trouvé est toujours supérieur à 45 000 K. La résonance est plus large que la courbe théorique. Lorsque $10^{-60}\text{ s} < \tau_0 < 10^{-55}\text{ s}$, le paramètre E trouvé est compris entre 40 000 K et 45 000 K. La résonance est correctement ajustée et n'est pas dissymétrique. Lorsque τ_0 est supérieur à 10^{-55} s , le paramètre E trouvé est inférieur à 40 000 K et la courbe théorique est plus large que la résonance.

Les tests montrent que la dissymétrie diminue quand la fréquence augmente et qu'elle disparaît totalement lorsque $\omega/2\pi = 1/30\text{ s}^{-1}$. Ils montrent également qu'aux basses fréquences ($1/100$, $1/80$ et $1/60\text{ s}^{-1}$), l'ajustement de la partie haute température du pic de $C''_{\omega}(T)$ restitue les paramètres E et τ_0 obtenus de l'ajustement de la courbe d'Arrhénus de la figure V.6. Aux hautes fréquences ($1/30$ et $1/20\text{ s}^{-1}$), les paramètres E et τ_0 qui permettent d'ajuster correctement $C''_{\omega}(T)$ ne sont plus égaux respectivement à 55 000 K et $8.8 \cdot 10^{-74}\text{ s}$.

- Fonction de Cole – Davidson :

Aux basses fréquences ($1/100$, $1/80$ et $1/60 \text{ s}^{-1}$), une meilleure représentation de la partie imaginaire de $C_p^*(T)$ est obtenue avec une fonction de Cole et Davidson V.12 qui tient compte de la dissymétrie. Nous utilisons toujours pour $\tau(T)$ une loi Arrhénius. Pour une fréquence égale à $1/100 \text{ s}^{-1}$, on obtient les paramètres ajustés : $E = 53\,000 \text{ K}$, $\tau_0 = 2.24 \cdot 10^{-71} \text{ s}$ et $\beta = 0.74$. E et τ_0 sont proches des valeurs obtenues en ajustant la courbe d'Arrhénius de la figure V.6. L'utilisation de ces paramètres dans la loi d'Arrhénius :

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{E}{T}\right) \quad (\text{V.13})$$

à la température T_ω correspondant au maximum du pic de résonance donne $\tau = 20 \text{ s}$. Cette valeur est peu différente de la valeur $1/\omega = 16 \text{ s}$ prédite par le modèle de Debye.

Les valeurs des paramètres E , τ_0 et β varient avec la fréquence. Les tests effectués précédemment montrent que le caractère non exponentiel de la relaxation tend à diminuer lorsque la fréquence augmente et même à disparaître aux fréquences les plus élevées.

- Transformée de Fourier de la fonction de Kohlraush – Williams – Watts (KWW)

Moynihan et al. ont montré [15] que la hauteur du pic de résonance normalisée par l'amplitude du saut de C' , $C''_{\text{max}} / \Delta C'$ (cf. fig. IV.3), est liée à la valeur du paramètre β intervenant dans la transformée de Fourier de la fonction KWW. Cette fonction est très utilisée pour étudier les évolutions en temps réel des relaxations structurales des matériaux vitreux. Le rapport $C''_{\text{max}} / \Delta C'$ vaut 0.5 lorsque le processus de relaxation est exponentiel, c'est à dire lorsque le temps caractéristique τ du matériau est unique. $C''_{\text{max}} / \Delta C'$ devient plus petit lorsque β augmente selon la table établie par Moynihan et al. [15]. Cette méthode a l'avantage d'estimer rapidement et précisément la valeur du paramètre β . Nous l'appliquons aux mesures isochrones que nous avons réalisées sur le maltitol. Cependant, les courbes de $C_p^*(T)$ ne dépendent pas seulement du paramètre β mais aussi de la valeur de l'énergie d'activation effective E dans le domaine du pic de perte. La largeur du pic de perte en est très dépendante. La hauteur normalisée de ce pic fournit quand même une excellente estimation de ce paramètre puisqu'elle ne dépend pas de l'énergie d'activation effective E [16]. A partir des données de chaleur spécifique complexe du maltitol mesurée à $q = -0.1 \text{ K/mn}$, nous trouvons $C''_{\text{max}} / \Delta C' = 0.23 \pm 0.03$, ce qui correspond à un paramètre $\beta = 0.42 \pm 0.05$.

5) Effets de la conductivité thermique des matériaux sur la forme des courbes de $C_p^*(T)$

Nous avons ajusté les courbes de $C''_{\omega}(T)$ avec une fonction de Cole – Davidson. Les paramètres déduits des ajustements sont très différents d'une fréquence à l'autre. β passe de 0.74 à la fréquence $1 / 100 \text{ s}^{-1}$ à 1 aux fréquences les plus élevées. Une telle différence de valeurs sur une gamme de fréquences aussi réduite ne peut pas être attribuée aux processus de relaxation enthalpique seuls. La non linéarité de la relaxation et la dépendance du paramètre β avec la température (dont nous n'avons pas tenu compte pour les ajustements) sont des phénomènes qui modifient légèrement la forme des pics de $C''_{\omega}(T)$ mesurés aux différentes fréquences, mais il apparaît clairement que les pics de résonance sont déformés et que la déformation s'accroît avec la fréquence. Au chapitre III, nous avons montré que la conductivité thermique diminue très fortement lorsque la fréquence augmente. Parallèlement, la déformation des résonances s'amplifie. La trop faible conductivité thermique du matériau à ces fréquences en est donc certainement à l'origine. Elle peut déformer la forme des courbes de $C''_{\omega}(T)$ et expliquer pourquoi les pics de $C''_{\omega}(T)$ deviennent symétriques.

Les ajustements avec les fonctions de Debye et de Cole et Davidson doivent satisfaire aux relations de Kramers – Kronig [17]. Par conséquent, les paramètres qui ajustent correctement la partie imaginaire de la fonction de relaxation à $C''_{\omega}(T)$ doivent aussi ajuster correctement la partie réelle de la fonction de relaxation à $C'_{\omega}(T)$. La figure V.9 montre le résultat obtenu à une fréquence de $1 / 100 \text{ s}^{-1}$ pour laquelle on espère une conductivité thermique suffisante pour ne pas trop altérer la forme de la résonance. La qualité des ajustements montre que ces deux fonctions ne sont pas les bonnes fonctions de relaxation. La fonction de Cole et Davidson avec $\beta = 0.74$ donne un domaine de transition vitreuse plus étroit que celui visible sur la courbe expérimentale. Le paramètre $\beta = 0.74$ est donc trop élevé.

L'ensemble des courbes de $C''_{\omega}(T)$ indique que la hauteur des pics de $C''_{\omega}(T)$ n'est pas altérée par la mauvaise conductivité thermique du matériau puisqu'elle est conservée quelle que soit la fréquence lorsque $q = 0.1 \text{ K / mn}$, contrairement à la largeur des pics qui est certainement très nettement faussée. La valeur de β estimée par la méthode de Moynihan est en outre beaucoup plus petite que celle obtenue en ajustant la résonance avec une fonction de

Cole – Davidson. La fonction KWW semble donc plus appropriée pour déterminer la valeur du paramètre β traduisant le caractère non exponentiel de la relaxation.

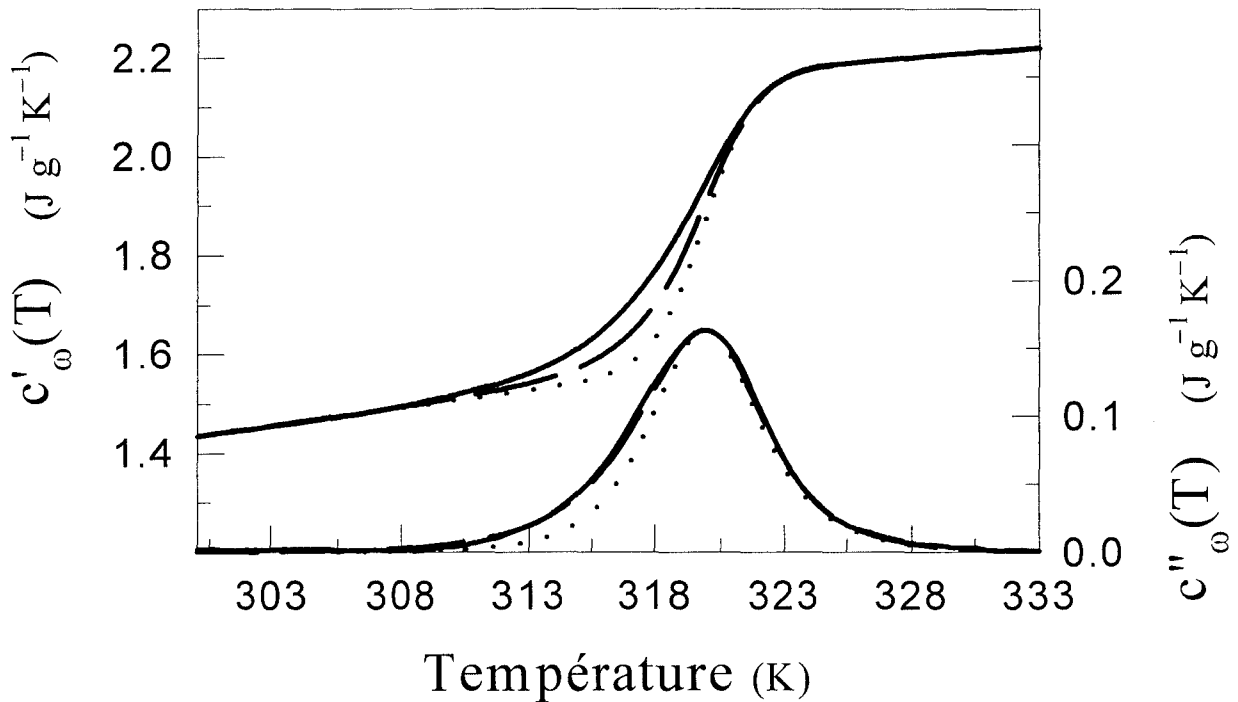


Fig. V.9 : Comparaison des courbes expérimentales de $c_p^*(T)$ (ligne en trait plein) à celles obtenues de la fonction de Debye avec $\tau_0 = 8.8 \cdot 10^{-74}$ s et $E = 55\,000$ K (ligne en pointillé) et à celles obtenues d'un ajustement des données avec une fonction de Cole et Davidson (ligne en trait discontinu). La fréquence utilisée est $\omega / 2\pi = 1 / 100$ s $^{-1}$.

6) Conclusion

Bien que ne disposant que d'une seule décade de fréquence, la DSC modulée donne accès aux temps caractéristiques des matériaux dans un domaine de température situé juste au-dessus de T_g . Cette décade est suffisante pour déterminer le degré de fragilité dynamique d'un matériau et pour estimer le paramètre T_0 . T_0 est la température à laquelle le temps de relaxation moyen $\langle \tau \rangle$ du matériau semble diverger. Elle est identifiée par de nombreux chercheurs à la température de Kauzmann T_K [12]. T_K est la température à laquelle le cristal et le liquide auraient la même entropie si le liquide était sous refroidi suffisamment lentement (et sans recristallisation) pour éviter la rupture d'ergodicité qui se produit à T_g lors d'un refroidissement [13]. Au chapitre IV, nous avons vu que la DSC modulée mesure la chaleur spécifique C_p . Elle permet par conséquent la détermination de T_K . La valeur de T_K est comparée à celle du paramètre T_0 au paragraphe IV. Cette comparaison est réalisée à partir des données provenant d'une seule et même grandeur physique : l'enthalpie.

Il est en outre possible de déterminer la fonction de relaxation enthalpique du matériau étudié. On introduit pour cela une loi décrivant l'évolution en température du temps de relaxation $\tau(T)$. Cette détermination ne peut se faire qu'à la fréquence la plus basse disponible ($1 / 100 \text{ s}^{-1}$) pour diminuer les effets de la conductivité thermique sur la forme des résonances, et à la vitesse moyenne $q = 0.1 \text{ K / mn}$ pour éviter totalement l'aplanissement des pics de C'' . La transformée de Fourier de la fonction KWW est la fonction de relaxation qui ajuste le mieux les parties réelle et imaginaire de la chaleur spécifique complexe du maltitol. Elle a l'avantage sur les autres fonctions d'estimer correctement le paramètre β . La détermination précise de ce paramètre ne nécessite qu'une seule expérience à la vitesse $q = 0.5 \text{ K / mn}$ et à la fréquence la plus basse disponible ($1 / 20 \text{ s}^{-1}$) pour éviter l'aplanissement des pics de C'' .

C. MESURES DES RELAXATIONS ENTHALPIQUES DU MALTITOL VITREUX PAR DSC MODULEE

1) Introduction

L'objectif de ce paragraphe est d'explorer les possibilités d'investigation du domaine vitreux offertes par la DSC modulée. Nous avons spécifiquement cherché à exploiter les potentialités de cette méthode à l'étude des relaxations enthalpiques qui ont lieu dans ce domaine. Il existe actuellement un grand intérêt pour la caractérisation des processus de non équilibre se produisant en dessous de T_g . Ce problème est très discuté en relation avec l'éventualité d'un comportement universel des dynamiques observées. Les mesures thermodynamiques permettent d'en appréhender un aspect global au travers de l'évolution de l'enthalpie qui accompagne les lents réarrangements structuraux du verre vers l'état liquide métastable en équilibre interne. Les techniques structurales traditionnelles (diffraction des rayons x ou diffraction des neutrons) sont très peu sensibles à ces évolutions contrairement aux mesures calorimétriques. Les techniques DSC ne permettent cependant pas de les obtenir directement à partir du signal.

Lors des expériences de DSC classiques, la quantité de chaleur émise par un verre qui a relaxé est visible au réchauffage dans « l'overshoot » du flux de chaleur qui culmine à la fin du saut de C_p à T_g (cf. fig. V.10) [18-22]. Ce pic est la manifestation d'un phénomène irréversible puisqu'il n'est pas détecté au refroidissement. La perte d'enthalpie durant le vieillissement et la température fictive T_f définie à la figure V.10 sont obtenues de la courbe du flux de chaleur à partir d'une loi d'égalité d'aire, qui nécessite de prolonger la partie

liquide $\langle \dot{Q} \rangle_{\text{liq.}}$ de la courbe du flux de chaleur dans le domaine du verre [21,22]. Ce prolongement peut induire des incertitudes non négligeables dans l'évaluation des relaxations enthalpiques et des températures fictives T_f . De cette imprécision, il résulte une impossibilité de mesurer le pic associé à des relaxations peu prononcées. C'est un problème important pour caractériser aux premiers temps l'évolution $H(t_a)$ de l'enthalpie en fonction de la durée de vieillissement isotherme t_a .

Avec la DSC modulée, les flux de chaleur dénommés « réversible » (R.) et « non réversible » (N. R.) peuvent être déconvolués du signal brut (cf. relations IV.26 et IV.27). $\langle \dot{Q} \rangle_{\text{N. R.}}$ prend en compte les effets cinétiques comme les relaxations enthalpiques et offre ainsi une possibilité pratique et intéressante de les mesurer au réchauffage d'un verre vieilli [23]. Cette possibilité d'investigation de la transition vitreuse encore peu exploitée a par exemple été utilisée pour étudier le vieillissement d'un polymère [24].

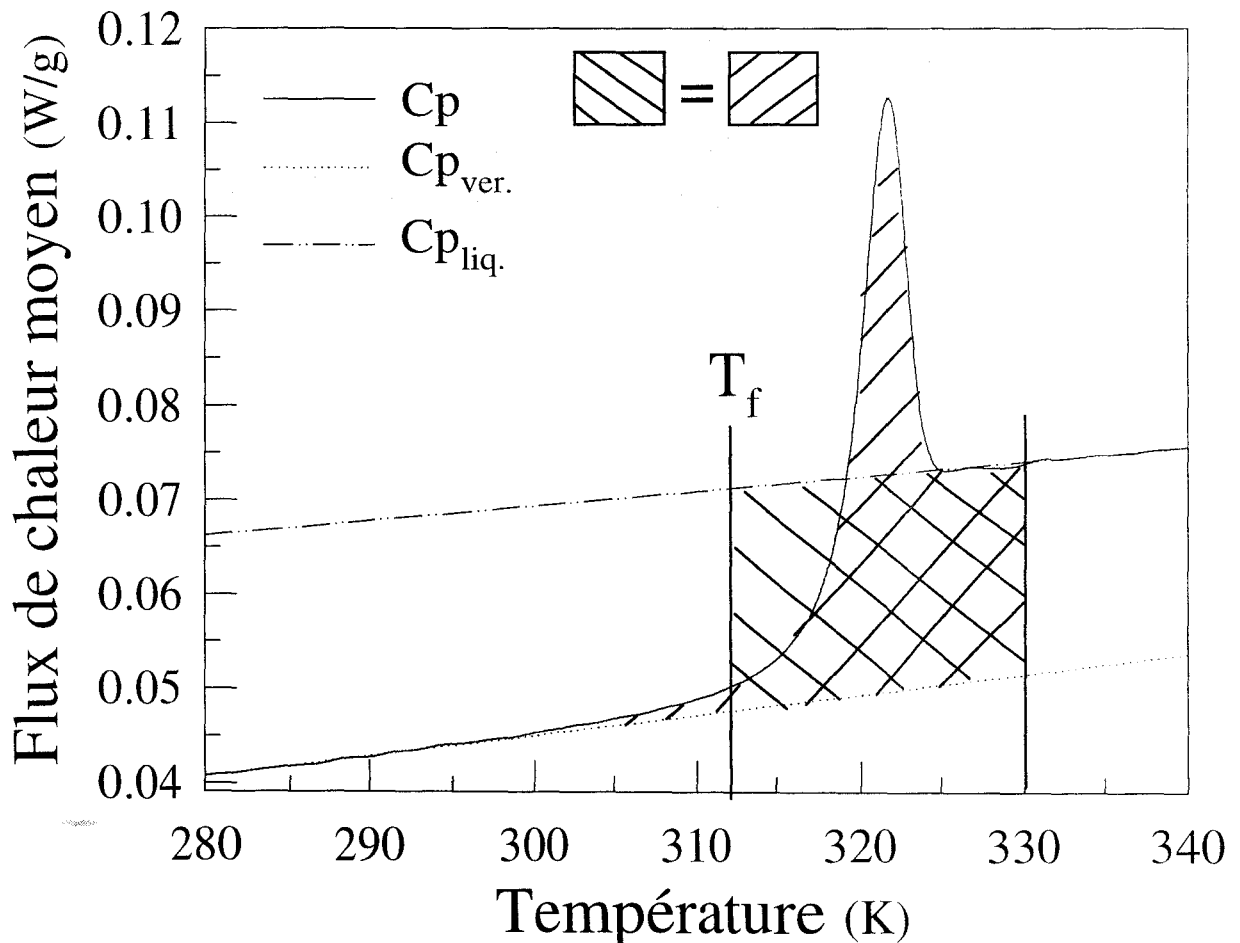


Fig. V.10 : Evolution en température du flux de chaleur moyen après un vieillissement de 1000 mn du verre de maltitol à 301 K. La loi d'égalité des aires définit la température fictive T_f qui mesure le degré de relaxation enthalpique.

Cependant, comme le montre la relation IV.28 et la figure IV.3c, $\langle \dot{Q} \rangle_{N.R.}$ prend aussi en compte les contributions réversibles à des fréquences plus basses que celle de la modulation et plus hautes que celle correspondant à la vitesse de balayage linéaire q . Ces contributions au flux de chaleur « non réversible » ont été reconnues par Reading et al [24], mais considérées comme mineures et négligeables.

Pour mener des investigations sur les relaxations enthalpiques très lentes du maltitol aux températures inférieures à la température de transition vitreuse calorimétrique $T_g(q)$ et vérifier la consistance des mesures spectroscopiques hautes températures, nous avons suivi l'évolution de $\langle \dot{Q} \rangle_{N.R.}$ sur le même échantillon vieilli après différents temps (t_a), à trois températures T_a (301, 311, 313 K). A ces températures, des relaxations enthalpiques notables peuvent être observées. Elles sont d'une durée qui varie de quelques minutes à quelques jours. L'ensemble des observations développées au chapitre IV sur la nature et l'évolution des grandeurs accessibles nous ont permis de définir une stratégie de mesure et d'analyse.

2) Protocole expérimental

Les mesures ont été obtenues à partir d'une série de cycles de refroidissement et de réchauffage sans bouger l'échantillon. La séquence temps – température est schématisée à la figure V.11. Elle est choisie pour minimiser les effets de stabilisation en température. La plus haute température du cycle (353 K) est située dans le domaine liquide métastable.

- Démarrant à 353 K, l'échantillon est refroidi (rampe 1) à la vitesse $q = 2 \text{ K / mn}$ jusqu'à 273 K de manière à le tremper à suffisamment basse température. De 273 K, l'échantillon est ensuite réchauffé (rampe 2) à $q = 2 \text{ K / mn}$ jusqu'à la température de vieillissement T_a où on le laisse vieillir en isotherme pendant un temps t_a . Nous avons étudié les relaxations enthalpiques pour différentes valeurs de T_a dans un domaine de température situé juste en dessous du T_g calorimétrique (301 K, 311 K et 313 K).

- De manière à obtenir les signaux sur tout le domaine de transition vitreuse, l'échantillon est ensuite refroidi (rampe 3) de T_a à 273 K à $q = 2 \text{ K / mn}$. A cette faible température, aucune relaxation supplémentaire ne peut avoir lieu durant la stabilisation thermique du calorimètre. L'échantillon est ensuite réchauffé (rampe 4) jusqu'à 355 K à $q = 2 \text{ K / mn}$. Les paramètres de modulation utilisés sont $A = 0.212 \text{ K}$ et $\omega / 2\pi = 1 / 40 \text{ s}^{-1}$.

- Les étapes précédentes sont répétées pour les différentes valeurs de T_a et de t_a . Entre chaque cycle, l'échantillon est laissé à 355 K pendant quelques minutes.

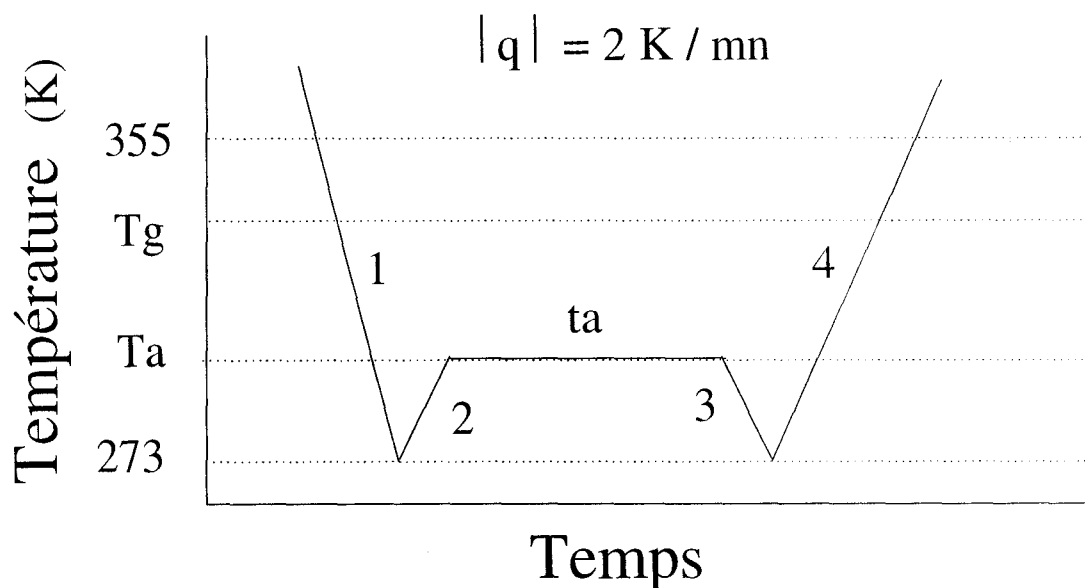


Fig. V.11 : Protocole suivi pour étudier les relaxations enthalpiques du maltitol dans le domaine vitreux. T_a : Température de vieillissement ; t_a : durée du vieillissement.

L'acquisition des données sous modulation a été réalisée à la fois au réchauffage et au refroidissement à la même vitesse $q = 2 \text{ K / mn}$, de manière à estimer séparément les contributions réversibles basses fréquences du flux de chaleur N. R. mesuré au réchauffage (cf. chapitre IV). La fréquence de modulation utilisée ($\omega / 2\pi = 1 / 40 \text{ s}^{-1}$) garantit au moins quatre périodes de modulation dans le domaine de la transition vitreuse, quel que soit le temps de vieillissement t_a (le domaine de température couvrant la transition vitreuse se réduit en effet considérablement quand t_a devient long). Cela permet une déconvolution précise des signaux obtenus pour chaque valeur différente de t_a . L'amplitude de la modulation ($A = 0.212 \text{ K}$) est choisie pour assurer un balayage en température en « heat only ». Un bon étalonnage de la ligne de base et de la chaleur spécifique sont nécessaires pour accéder à des mesures correctes de flux de chaleur N. R.. Ces paramètres de modulation permettent de vérifier la qualité de l'étalonnage de la ligne de base puisqu'ils imposent au flux de chaleur modulé d'être périodiquement égal à zéro (cf. fig. IV.3, IV.4 et IV.5).

3) Résultats expérimentaux et analyse

La figure V.12 montre la contribution « non réversible » $\langle \dot{Q} \rangle_{\text{N.R.}}$ au refroidissement et un exemple d'évolution de $\langle \dot{Q} \rangle_{\text{N.R.}}$ obtenu au réchauffage après différents temps de vieillissement à la température $T_a = 301 \text{ K}$. Les mesures ont été réalisées pour des temps de vieillissement t_a compris entre 0 et 15 000 minutes. L'origine du pic visible sur la courbe de

$\langle \dot{Q} \rangle_{N.R.}$ au refroidissement a été donnée au paragraphe II.D du chapitre IV (cf. équation IV.32). Au réchauffage, on peut noter l'augmentation des pics N. R. quand le temps de vieillissement t_a augmente. La forte dépendance du pic N. R. avec les conditions de vieillissement basse température révèle la situation de non équilibre du système vitreux. Nous notons également que ce pic se déplace vers les hautes températures et se rétrécit quand t_a augmente. Pour chaque temps de vieillissement, le flux N. R. tend exactement vers zéro aux températures inférieures et supérieures au domaine de transition vitreuse. C'est une bonne indication de la qualité de l'étalonnage effectué (chaleur spécifique et ligne de base).

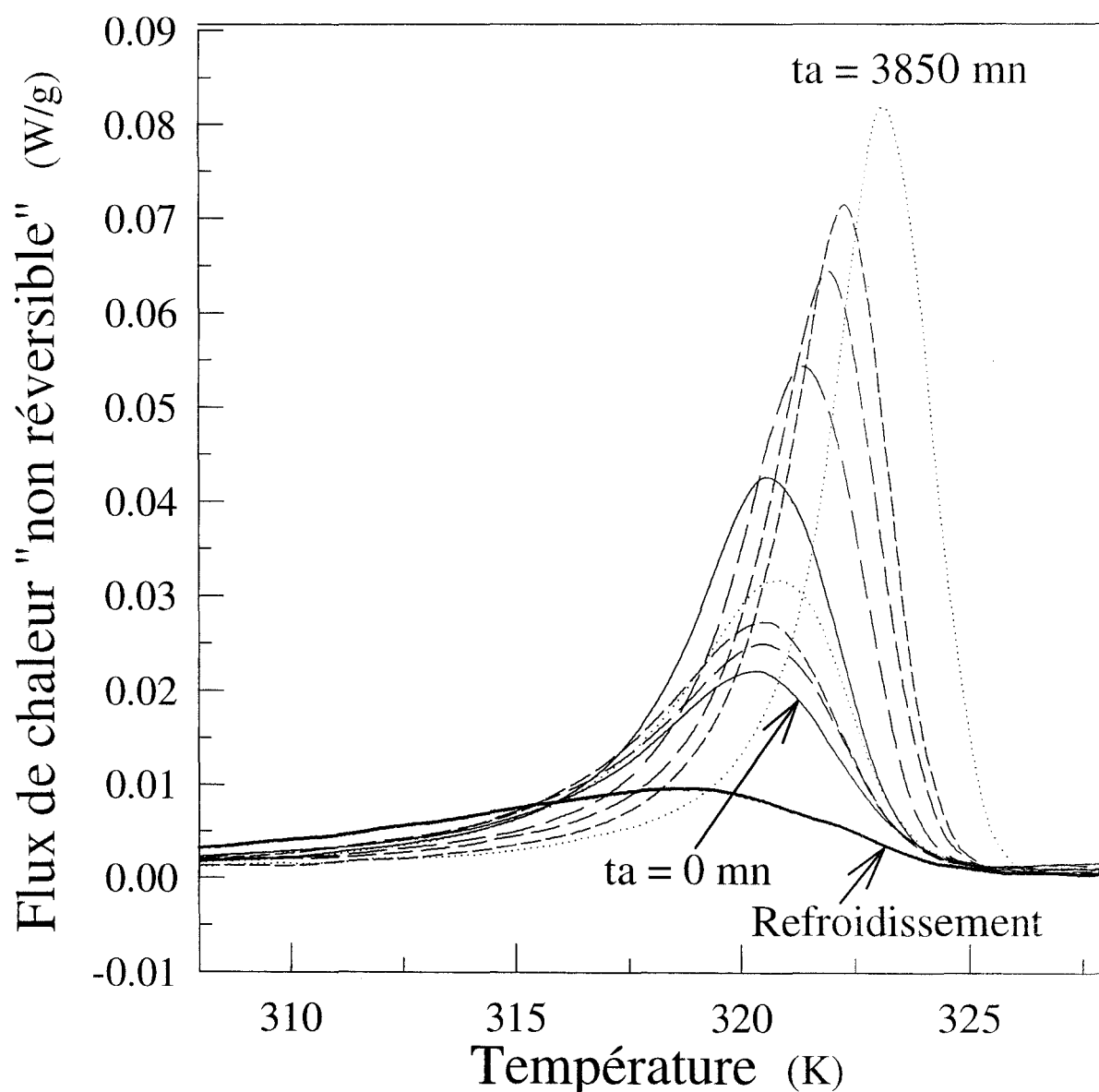


Fig. V.12 : Evolution du flux de chaleur « non réversible » mesuré au refroidissement et au réchauffage après vieillissement de durées différentes (entre 0 et 3850 mn) à $T_a = 301$ K. La courbe mesurée au refroidissement doit être soustraite de celles mesurées aux réchauffages pour obtenir l'enthalpie perdue au cours du vieillissement.

Les évolutions temporelles des aires des pics N. R. sont reportées sur les figures V.13a, V.13b et V.13c pour les trois températures de vieillissement envisagées. On observe dans chaque cas que l'évolution est très rapide aux premiers temps et qu'elle ralentit considérablement au dernier stade. L'échelle de temps des évolutions est très dépendante de la température. On constate par exemple que pour une température de vieillissement T_a égale à 301 K, un vieillissement de 14 000 minutes n'est pas suffisant pour atteindre l'équilibre.

Pour interpréter quantitativement ces évolutions, on doit distinguer les différentes contributions intervenant dans l'aire $H_{Ta}(ta)$ du pic N. R. mesuré au réchauffage du verre vieilli pendant la durée ta à la température T_a . $H_{Ta}(ta)$ peut ainsi se décomposer selon :

$$H_{Ta}(ta) = H_{Ta}(ta = 0) + \Delta H_{Ta}(ta) = [H_{ref.} + H_{Ta}^{sc}] + \Delta H_{Ta}(ta) \quad (V.14)$$

$\Delta H_{Ta}(ta)$ est la chaleur perdue lors du vieillissement isotherme de durée ta et à la température T_a . C'est l'évolution temporelle de cette quantité que nous voulons déterminer. L'aire du pic N. R. obtenue après $ta = 0$ mn est elle même composée de deux contributions :

- Les contributions réversibles basses fréquences notées $H_{ref.}$. Elles peuvent être estimées séparément en mesurant l'aire du pic N. R. obtenu au refroidissement : $H_{ref.} = 3 \text{ J / g}$.
- La contribution de toutes les relaxations qui ont lieu au cours du balayage en température du domaine vitreux. Cette contribution est notée H_{Ta}^{sc} . Elle dépend de T_a puisque les relaxations qui ont lieu au cours de la rampe 2 sont sensibles à la valeur de T_a (cf. fig. V.11). Elles sont négligeables lorsque T_a est à assez basse température. C'est le cas pour $T_a = 301 \text{ K}$ qui se situe 16 K en dessous de la température de transition vitreuse T_g . On peut ainsi estimer séparément la contribution des relaxations qui ont lieu au cours de la rampe 4.

Les valeurs de ces différentes contributions sont regroupées au tableau V.1. Les figures V.13a, V.13b, V.13c montrent les évolutions des différentes contributions de l'intégrale du pic N. R. mesurées au réchauffage du verre vieilli pendant ta à T_a .

Les évolutions aux premiers temps sont accessibles assez précisément avec la DSC modulée, à condition d'opérer avec grand soin les étalonnages et les mesures des différentes contributions. Il est important de noter que les décompositions faites précédemment sont des approximations du fait de la non linéarité intrinsèque de la relaxation du verre. Elle est notamment à l'origine du rétrécissement du domaine de transition vitreuse visible au réchauffage lorsque le temps de vieillissement ta augmente [18-20].

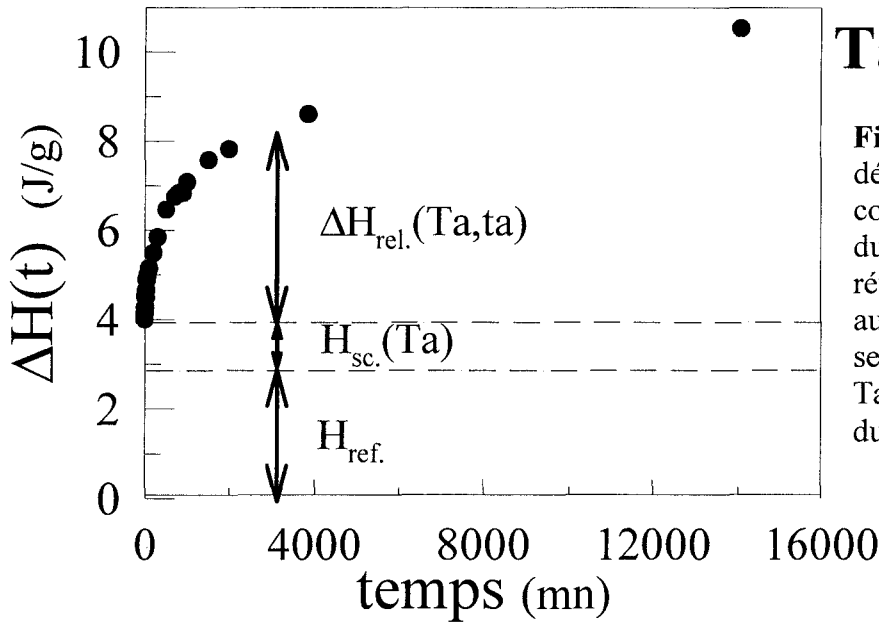


Fig. V.13a : Evolution et définition des différentes contributions de l'aire du pic du flux de chaleur « non réversible » $H_{Ta}(ta)$ mesuré au réchauffage après vieillissement à la température $Ta = 301$ K / mn en fonction du temps de vieillissement ta .

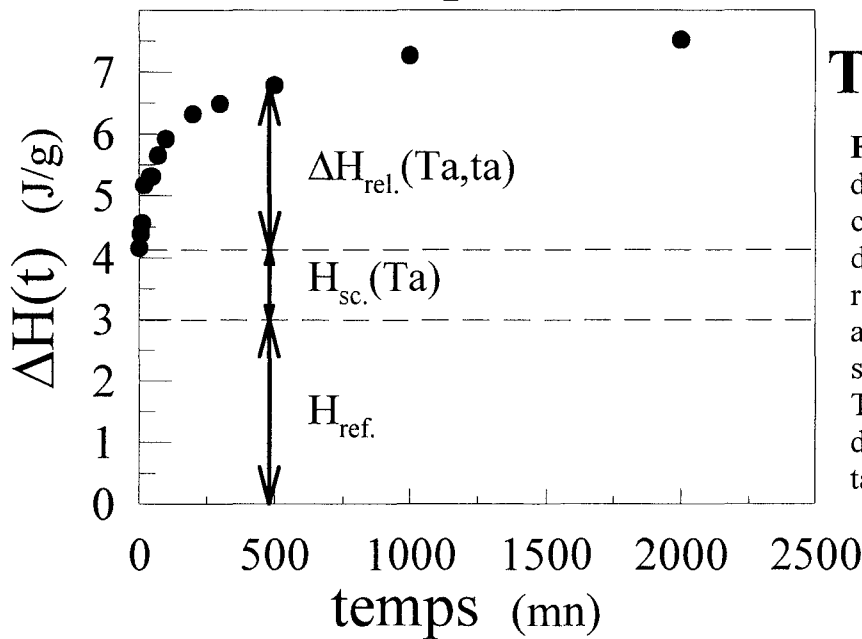


Fig. V.13b : Evolution et définition des différentes contributions de l'aire du pic du flux de chaleur « non réversible » $H_{Ta}(ta)$ mesuré au réchauffage après vieillissement à la température $Ta = 311$ K / mn en fonction du temps de vieillissement ta .

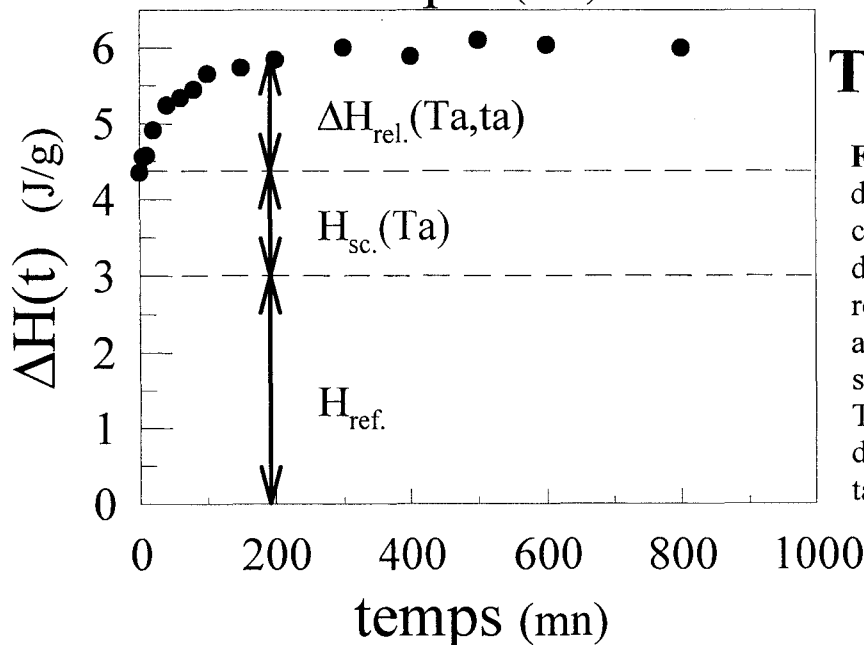


Fig. V.13c : Evolution et définition des différentes contributions de l'aire du pic du flux de chaleur « non réversible » $H_{Ta}(ta)$ mesuré au réchauffage après vieillissement à la température $Ta = 313$ K / mn en fonction du temps de vieillissement ta .

4) Discussion

La décomposition proposée au paragraphe précédent montre que la contribution réversible basse fréquence représente une part non négligeable de l'aire du pic N. R. et qu'elle doit être prise en compte pour estimer quantitativement la relaxation enthalpique. Les mesures sont cependant beaucoup plus précises qu'avec les DSC classiques car il n'est pas nécessaire de prolonger virtuellement les courbes du flux de chaleur moyen du liquide et du verre.

L'amplitude de la partie relaxationnelle pure $\Delta H_{Ta}(\infty)$ est la quantité de chaleur que l'échantillon doit libérer pour atteindre son état d'équilibre métastable à la température T_a où s'effectue le vieillissement isotherme. $\Delta H_{Ta}(\infty)$ augmente quand T_a diminue. Cette quantité peut être estimée séparément grâce aux mesures de chaleur spécifique des différentes phases du maltitol (cristal, liquide et verre) que l'on a réalisées, en calculant l'enthalpie d'excès $\Delta H_{ex}(T)$ du maltitol (cf. paragraphe IV). Les valeurs de $\Delta H_{Ta}(\infty)$ ainsi estimées pour les trois températures de vieillissement T_a sont présentées au tableau V.1. Il est à noter que si l'on ne tenait pas compte des contributions réversibles basses fréquences $H_{ref.}$, l'amplitude de relaxation ne serait pas nulle à la température de transition vitreuse $T_g(q)$. Cela justifie la correction $H_{ref.}$ à apporter.

La détermination indépendante de $\Delta H_{Ta}(\infty)$ permet d'ajuster beaucoup plus précisément les évolutions temporelles de l'aire du pic N. R.. Pour chaque température T_a , la courbe de relaxation obtenue est très bien ajustée avec une fonction exponentielle étirée :

$$\Delta H_{Ta}(ta) = \Delta H_{Ta}(\infty) \cdot \left[1 - \exp \left(- \left(\frac{ta}{\tau_\beta} \right)^\beta \right) \right] \quad (V.15)$$

L'enthalpie qui a relaxé au cours de la rampe 2 a pour effet de décaler l'origine des temps de la fonction de relaxation. Une partie non négligeable de $\Delta H_{Ta}(\infty)$ est en effet comblée pendant cette rampe de température (cf. valeurs de $H_{Ta}(0)$ présentées au tableau V.1). Le décalage temporel peut être estimé en supposant une évolution linéaire de l'aire des pics N. R. aux tous premiers temps. Pour chaque température T_a , le temps t_c qui correspond à $\Delta H_{Ta}(t_c)$ égale à l'enthalpie qui a relaxé au cours de la rampe 2, est une estimation du décalage temporel. Les meilleurs ajustements avec la fonction V.15 des courbes de relaxations obtenues aux différentes températures T_a et qui tiennent compte du décalage

temporel sont présentés ensemble sur la figure V.14. Les valeurs des temps de relaxation τ_β et des paramètres β obtenus sont reportées au tableau V.1.

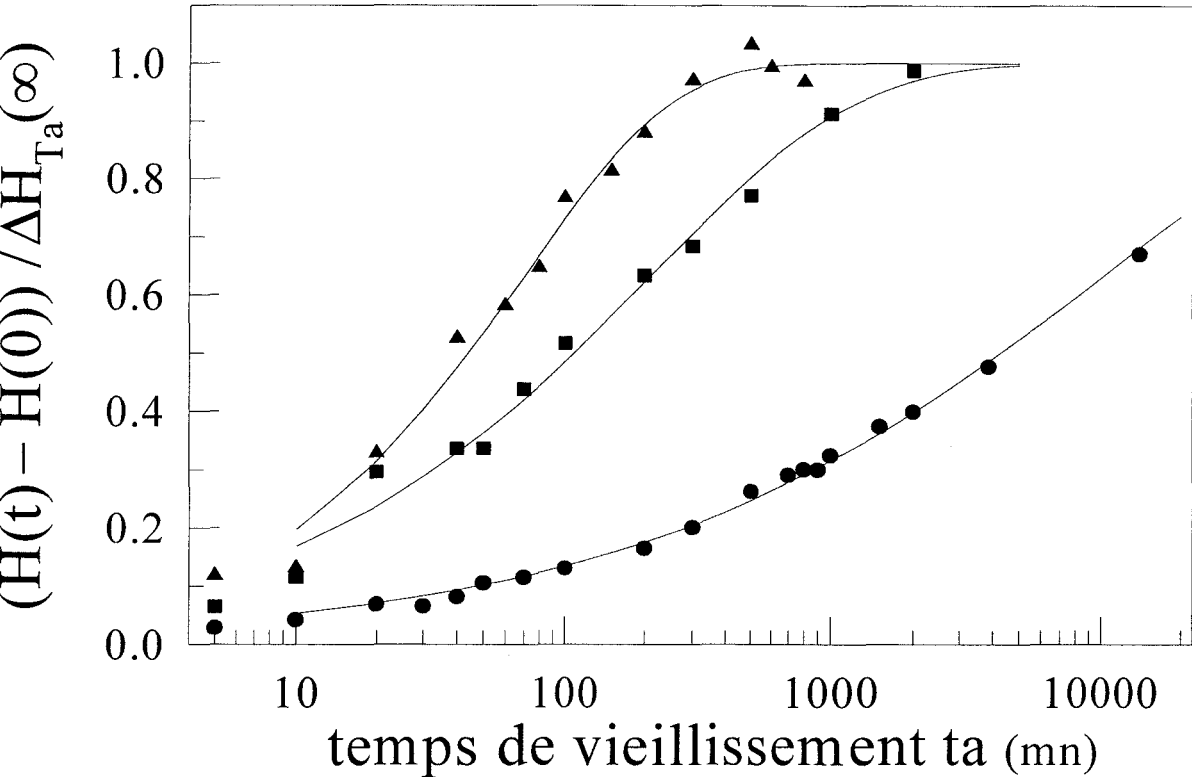


Fig. V.14 : Evolution de l’aire des pics « non réversibles » mesurés au réchauffage en fonction du temps de vieillissement t_a pour les trois températures de vieillissement T_a (● 301 K, ■ 311 K, ▲ 313 K). Les lignes en trait plein sont des ajustements réalisés avec une fonction exponentielle étirée (V.15). Les paramètres ajustés sont présentés au tableau V.2.

T_a (K)	301	311	313
$H_{T_a}(0)$ (J/g)	4	4.165	4.35
ΔH_{T_a} (J/g)	10	3.6	2.1
$H_{T_a}(0) - H_{ref.}$ (J/g)	1	1.165	1.35
τ_β (min.)	10200 ± 800	198 ± 13	70 ± 4
β	0.42 ± 0.01	0.52 ± 0.03	0.75 ± 0.05
τ_i (min.)	580 ± 40	97 ± 7	55 ± 3

Tableau V.1 : Contributions des aires des pics du flux de chaleur « non réversible » au réchauffage, paramètres τ_β et β déduits des ajustements sur une loi exponentielle étirée pour les trois températures de vieillissements T_a et les valeurs τ_i correspondantes fournies par l’intégrale de $1 - [\Delta H_{T_a}(t_a) / \Delta H_{T_a}(t_a = \infty)]$.

Un autre moyen d'estimer l'échelle des temps caractéristiques impliqués dans la relaxation lente consiste à déterminer l'intégrale de la courbe de relaxation. Les valeurs τ_i correspondantes pour les trois température T_a sont reportées au tableau V.1. Les estimations des deux échelles de temps peuvent servir à définir un intervalle de confiance.

Le paramètre β diminue fortement avec la température de vieillissement T_a (cf. tableau V.1), ce qui démontre le caractère non linéaire de la relaxation enthalpique. Le comportement non exponentiel, exprimé par un paramètre β différent de 1 ($0 < \beta < 1$), est classiquement attendu dans les verres [1]. Ce paramètre est une mesure directe de la largeur de distribution des temps caractéristiques du matériau. La figure V.15 présente les trois fonctions de relaxation normalisées par les paramètres $\Delta H_{T_a}(\infty)$ et τ_β . Elle montre clairement que la fonction de relaxation change avec la température de vieillissement T_a , ce qui implique l'existence d'un changement des dynamiques moléculaires quand la température diminue. La diminution de β quand la température de vieillissement s'éloigne de T_g correspond à une augmentation de la distribution des temps caractéristiques du système. Il n'existe pas de prédiction théorique claire du comportement du paramètre β aux températures inférieures à T_g , le matériau étant à ces températures dans un état hors équilibre.

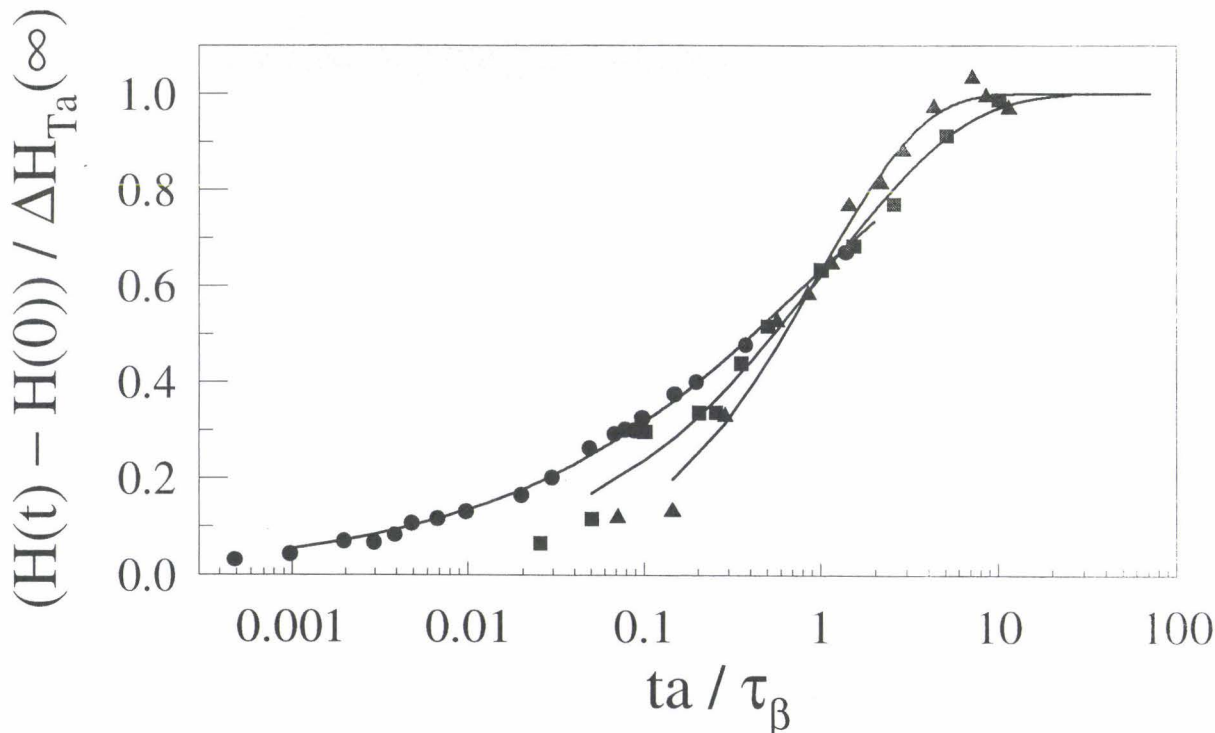


Fig. V.15 : Les trois fonctions de relaxation de la figure V.14 normalisées par les paramètres $\Delta H_{T_a}(\infty)$ et τ_β . Ces courbes montrent que la fonction de relaxation change avec la température (le paramètre β diffère à chaque température) ce qui implique un changement des dynamiques moléculaires quand la température diminue.

5) conclusion

Les études actuelles de la transition vitreuse portent sur une tentative d'interprétation de la valeur du coefficient de non exponentialité β , de son évolution en fonction de la température de vieillissement T_a et d'une explication du caractère apparemment universel de ce comportement [12]. Cette question est reconnue comme étant l'un des problèmes majeurs de la physique de la matière condensée [12]. Seules des interprétations phénoménologiques sont proposées : quand la température diminue, on explique l'écart croissant de la relaxation à un comportement exponentiel par une augmentation des effets de corrélation intermoléculaire et par une évolution de la distribution effective des temps de relaxation [6]. La DSC modulée, par la mesure du flux de chaleur « non réversible », est une technique expérimentale bien appropriée pour mesurer les temps de relaxation enthalpique et étudier le caractère non exponentiel de la relaxation aux températures inférieures à T_g . Elle permet en effet la connaissance précise de la fonction de relaxation aux tous premiers temps et donc celle des paramètres τ_β et β contrairement aux DSC classiques.

D. COMPARAISON DES DONNEES SPECTROSCOPIQUES AUX MESURES EN TEMPS REEL

La figure V.16 montre sur un plot d'Arrhénius les temps de relaxation obtenus à la fois des mesures spectroscopiques ($T > T_g$) et des mesures en temps réel ($T < T_g$). La figure montre que les deux types de mesures fournissent un ensemble cohérent de données bien que les temps de relaxation obtenus des mesures en temps réels ne soient pas exactement dans l'alignement de ceux obtenus des mesures spectroscopiques. Les temps de relaxation à $T_a = 313$ K et à $T_a = 311$ K sont plus grands que ceux prédits par l'ajustement avec l'équation VTF V.3 dans lequel $D = 8.6$ et $T_0 = 257$ K (cf. paragraphe II.B.4a), d'un écart (une décade) plus important que l'intervalle de confiance. Cette caractéristique importante indique que le paramètre T_0 qui s'applique aux températures juste inférieures à T_g a une valeur un peu plus élevée que celui qui s'applique à plus haute température (un ajustement qui prend en compte la valeur du temps de relaxation à $T_a = 313$ K fournit $T_0 = 267$ K). Les ajustements confirment l'apparente grande énergie d'activation du matériau près de T_g et par conséquent la fragilité du maltitol. On constate sur la figure V.16 que le processus de relaxation tend à retourner à un comportement Arrhénien aux basses températures.

Le comportement du paramètre β n'est pas très clair. Les valeurs de β aux températures inférieures à T_g (β passe de 0.79 près de T_g à 0.44 à $T_a = 301$ K) tendent à rejoindre celle du paramètre β du liquide sous refroidi ($\beta = 0.42$). Ce comportement a aussi été observé dans le cas d'un polymère [25].

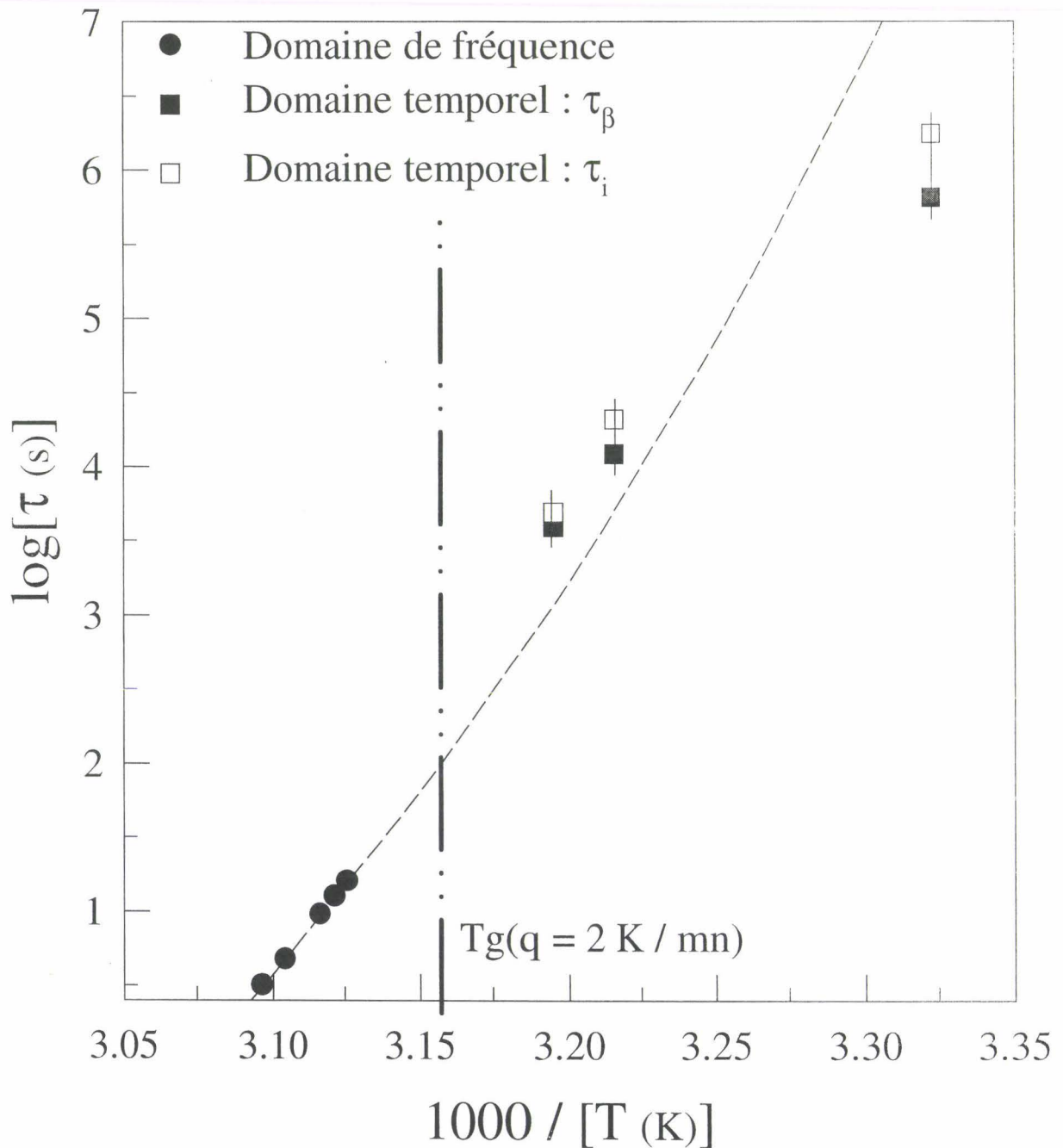


Fig. V.16 : Dépendance en température des temps caractéristiques du maltitol dans les domaines liquide et vitreux. La ligne en trait plein est un ajustement avec une fonction de Vogel – Fulcher – Tamman.

E. CONCLUSION

Dans une expérience de DSC modulée, l'échantillon est soumis à deux perturbations aux temps caractéristiques différents. La première est la rampe linéaire de température de la DSC conventionnelle dont le temps caractéristique est associé à la vitesse q . La seconde est la modulation de la température dont le temps caractéristique est associé à la fréquence $\omega / 2\pi$. La perturbation modulée offre de nouvelles possibilités d'investigations expérimentales que nous avons explorées dans le but d'étudier la transition vitreuse du maltitol.

Nous avons clairement mis en évidence que cette technique permet la mesure de la chaleur spécifique complexe $Cp^*_\omega(T)$ du maltitol au cours d'une simple expérience de DSC. La mesure d'une telle grandeur était déjà possible dans le cadre de techniques beaucoup plus sophistiquées mais non commercialisées [5,14,26-28]. Les relaxations enthalpiques sont accessibles dans un domaine de température limité et *situé juste au dessus de la température de transition vitreuse T_g* . La proximité des temps caractéristiques des deux perturbations exercées sur l'échantillon peut induire des effets mêlés qui ont été étudiés. On constate notamment qu'ils induisent un aplanissement ou « smearing effect » des courbes de la partie imaginaire de la chaleur spécifique complexe. Notre étude mène à recommander la vitesse linéaire $q = -0.1 \text{ K / mn}$. C'est la vitesse maximale qui permet encore de séparer suffisamment les domaines de température où agissent les deux perturbations pour éviter qu'elles rentrent en compétition. On obtient alors des mesures cohérentes à la fois dans la forme des courbes de la fonction de la chaleur spécifique complexe et dans l'évolution en température des temps de relaxation. Des problèmes dus à la conductivité thermique ont néanmoins été mis en évidence et ont nécessité de prudentes remises à l'échelle de manière à obtenir un ensemble de courbes telles que celles montrées aux figures V.1a, V.1b et V.1c.

La DSC modulée est aussi un nouvel outil spécifique à l'étude des relaxations lentes qui ont lieu *dans l'état vitreux*. Il a cependant été montré au paragraphe II.B.3 que le flux de chaleur nommé « non réversible » doit être corrigé de façon adéquate. La petite contribution réversible de ce flux de chaleur n'est pas négligeable. Elle peut être correctement évaluée expérimentalement par les mesures obtenues au refroidissement. L'amplitude de la relaxation enthalpique peut de plus être estimée à partir des mesures de chaleurs spécifiques (cf. paragraphe IV de ce chapitre). Un paramètre de fit est ainsi supprimé ce qui permet d'obtenir les autres paramètres de la fonction de relaxation avec une précision accrue.

L'ensemble des résultats montre que la DSC modulée permet d'étudier les relaxations structurales des verres à la fois dans le domaine de fréquence ($T > T_g$) et dans le domaine temporel ($T < T_g$). Les possibles extensions à ce travail sont nombreuses. On peut par exemple comparer les temps de relaxation diélectrique et enthalpique grâce aux mesures diélectriques et spectroscopiques de chaleur spécifique réalisées dans les mêmes conditions. On peut aussi réaliser une étude du caractère coopératif des relaxations dans le cadre de la théorie d'Adam et Gibbs grâce aux mesures parallèles des temps de relaxation et de l'entropie de configuration du liquide. Ces études font l'objet des paragraphes suivants.

III. ETUDE DYNAMIQUE DU MALTITOL LIQUIDE PAR D'AUTRES TECHNIQUES

Pour étudier plus précisément la dynamique du maltitol liquide sous refroidi, nous complétons les données spectroscopiques de DSC modulée (qui ne sont possibles que dans un domaine de température limité en raison de la seule décade de fréquences disponibles) par celles d'autres techniques expérimentales (relaxation diélectrique, relaxation mécanique et mesures de viscosité). Ces données complémentaires permettent aussi la confrontation des temps de relaxation du maltitol obtenus des différentes techniques expérimentales. On verra en particulier que les données diélectrique, mécanique et enthalpique de ce matériau sont cohérentes entre elles. C'est une première preuve accréditant la validité des mesures réalisées avec la DSC modulée. L'ensemble des mesures permettent d'estimer le coefficient de fragilité dynamique D du maltitol intervenant dans la loi de Vogel – Fulcher. La valeur obtenue peut être comparée à la valeur du coefficient de fragilité m déterminée grâce aux mesures de DSC modulée (cf. paragraphe II.B.4a).

Dans les trois premiers paragraphes, nous présentons les mesures obtenues avec les trois autres techniques expérimentales et nous les confrontons aux mesures calorimétriques. Nous discutons du comportement dynamique du maltitol au dernier paragraphe.

A. MESURES DE VISCOSITE

Les mesures de viscosité ont été réalisées avec un viscosimètre de type Searle (cf. chapitre III), calibré dans la gamme de viscosité $1 - 10^6$ P avec une huile standard. Les

températures de l'échantillon ont été maintenues constantes à 0.1 % près par un bain thermostatique. Deux tailles de cylindres ont été utilisées pour couvrir 6 décades de viscosité dans le domaine de température 443 K ($T_f + 20$ K) – 338 K ($T_g + 21$ K). La limite basse température a été imposée par les performances du viscosimètre.

La figure V.17 présente l'évolution en température de la viscosité η du maltitol tracée dans un diagramme d'Arrhénius. Ces mesures montrent que le domaine liquide se caractérise par une croissance assez rapide de la viscosité qui augmente de six décades sur l'intervalle de température étudié (100 K). La viscosité présente un comportement non Arrhénien. Elle augmente encore certainement dramatiquement sur l'intervalle de température précédant la transition vitreuse calorimétrique. D'après l'allure générale des points, la température à laquelle la viscosité est égale à 10^{13} poises est $T = 301$ K. Cette température se situe 15 K en dessous de la valeur du T_g calorimétrique mesurée à la vitesse 2 K / mn.

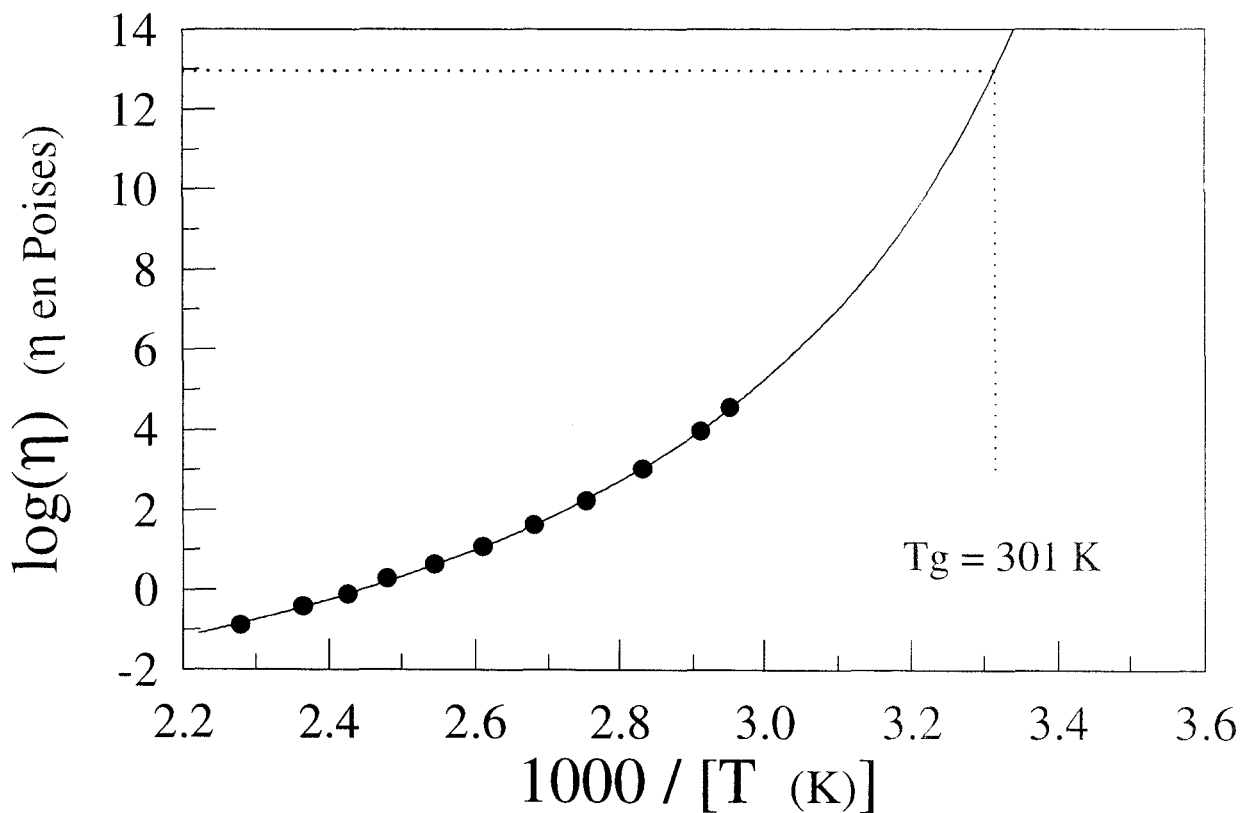


Fig. V.17 : Evolution en température de la viscosité du maltitol. On note une croissance rapide de la viscosité sur le domaine de température étudié. La température qui correspond à 10^{13} Poises est la température de transition vitreuse. Elle se situe 15 K en dessous du T_g calorimétrique.

Nous avons ajusté les données avec une loi de type Vogel – Fulcher – Tamman (VTF) :

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp\left(\frac{D \cdot T_0}{T - T_0}\right) \quad (\text{V.16})$$

D est un paramètre mesurant la fragilité et T_0 , un paramètre estimant la température à laquelle la viscosité semble diverger. L'ajustement présenté sur la figure V.17 illustre le meilleur ajustement avec cette loi. Il donne : $\eta_0 = (7.2 \pm 0.3) 10^{-6}$ poises, $D = 6.9 \pm 0.7$ et $T_0 = 259 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$. La faible valeur du coefficient D obtenu ($D < 10$) indique que le maltitol est un matériau extrêmement fragile. En outre, on note que la température de divergence T_0 est relativement proche du T_g calorimétrique : $T_g / T_0 = 1.22$.

Le temps de relaxation de cisaillement τ_s est relié à la viscosité η par la relation [29] :

$$\tau_s = \frac{\eta}{G_\infty} \quad (\text{V.17})$$

où le module de cisaillement mesuré à haute fréquence G_∞ a habituellement une faible dépendance avec la température. La valeur de ce paramètre a été mesurée par Faivre et al sur des données de relaxation mécanique [30]. $G_\infty = 3 \cdot 10^9$ Pa sur un domaine de température compris entre 280 K et 335 K. Les temps de relaxation τ_s et les temps de relaxation calorimétriques τ_β mesurés dans le domaine liquide métastable sont présentés à la figure V.18. Ils ont été ajustés séparément avec une fonction analogue à V.16 :

$$\tau = \tau_{vf} \cdot \exp\left(\frac{D \cdot T_0}{T - T_0}\right) \quad (\text{V.18})$$

Les paramètres τ_{vf} intervenant dans la relation V.18 ont été fixés à 10^{-14} s. Les ajustements des données calorimétriques et de viscosité donnent des paramètres de fragilité D égaux respectivement à 8.0 ± 0.1 et à 8.6 ± 0.1 et des paramètres T_0 égaux respectivement à $252 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$ et à $257 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$. Les valeurs assez proches des paramètres indiquent que les temps de relaxation mesurés par les deux techniques sont cohérents entre eux.

B. MESURES DE RELAXATION MECANIQUE

Des mesures de relaxation mécanique ont été réalisées sur le maltitol par Faivre et al. avec un pendule de torsion [30]. Ils ont déduit le module dynamique :

$$G^*(\omega, T) = G'(\omega, T) + iG''(\omega, T) \quad (V.19)$$

Les mesures isochrones ont été réalisées à 1 Hz en faisant varier la température de 100 K à T_g . Les mesures isothermes ont été réalisées dans la gamme de fréquences $[1 - 10^{-4} \text{ Hz}]$.

Les temps de relaxation mécanique des processus α sont présentés à la figure V.18. La pente de la courbe obtenue diffère légèrement de celle formée par les temps de relaxation enthalpique. L'indice de fragilité déduit est $m = 99$ (à comparer à $m = 75$ déduit des mesures enthalpiques). Les temps de relaxation sont néanmoins cohérents entre eux. Les mesures de Faivre et al ont révélé en outre l'existence d'un processus de relaxation secondaire β dans le domaine vitreux.

C. MESURES DE RELAXATION DIELECTRIQUE

Les parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique complexe $\epsilon^*(\omega)$ du maltitol ont été mesurées de 1 Hz à 30 kHz [31]. Le domaine de température correspondant (153 K à 373 K) couvre une grande partie des domaine vitreux et liquide sous refroidi. La conductivité électrique importante du maltitol a nécessité l'étude des processus α par mesures isochrones. Les relaxations dans le domaine vitreux ont été étudiées par mesures isothermes.

Les temps de relaxation diélectrique des processus α , déterminés à partir de la position du maximum du pic de perte, sont présentés à la figure V.18 (en échelle logarithmique) en fonction de l'inverse de la température.

Les mesures diélectriques révèlent l'existence de deux processus de relaxation secondaire β dans le domaine vitreux ($T < T_g$) [31]. Le premier présente toutes les caractéristiques des relaxations β observées dans de nombreux verres. Il est Arrhénien et est attribué à la relaxation secondaire dénommée Johari – Goldstein [32]. Le second est un processus à grande énergie d'activation qui semble indiquer un réarrangement coopératif des molécules décrit par une loi VTF V.18.

D. CARACTERE NON ARRHENIEN DE LA DYNAMIQUE DU MALTITOL

La combinaison des données des différentes techniques expérimentales étend la gamme des temps de relaxation τ à 12 décades (cf. fig V.18).

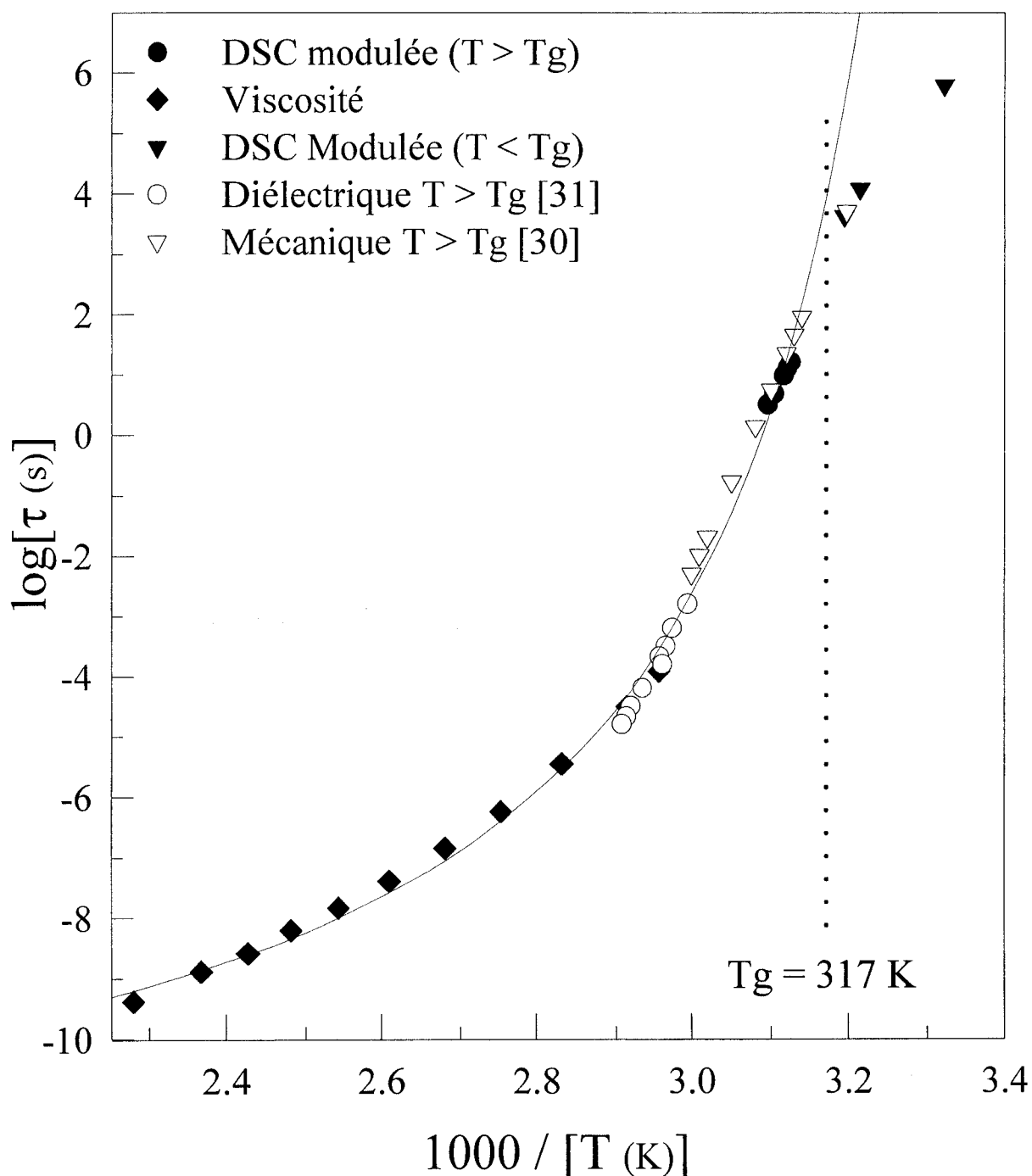


Fig. V.18 : Ensemble des temps de relaxation des processus α du maltitol mesurés par les différentes techniques et présentés dans un diagramme d'Arrhénius. La ligne en trait plein est le meilleur ajustement avec une fonction VFT V. 18. Les paramètres du fit sont donnés dans le texte. Les temps de relaxation calorimétrique sont cohérents avec ceux obtenus par les autres techniques.

Le comportement dynamique global montre qu'il existe une augmentation de type Vogel – Fulcher – Tamman des temps de relaxation du maltitol liquide à l'approche de la transition vitreuse. Aucune loi VTF (V.18) n'ajuste cependant *parfaitement* l'ensemble des temps de relaxation mesurés sur tout l'intervalle des temps correspondant à 12 décades. Le meilleur ajustement avec une équation VTF a pour paramètres $D = 3.5 \pm 0.3$, $\log(\tau_0) = -11.9 \pm 0.3$ et $T_0 = 290 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$ (cf. ligne continue de la figure V.17). Les données diélectriques et de viscosité, seules, sont cohérentes avec une équation VTF dans laquelle $D = 7.5 \pm 0.3$ et $T_0 = 256 \pm 2 \text{ K}$ et avec $\log(\tau_0)$ présélectionné à -14 . Un ajustement qui passe parfaitement par les points de DSC modulée (avec $\log(\tau_0) = -14$) a pour paramètres $D = 5.5$ et $T_0 = 276 \text{ K}$. Ces indications montrent que le paramètre T_0 qui s'applique augmente lorsque la température approche la température de transition vitreuse. Cette propriété n'est pas propre au maltitol mais a aussi été observée chez l'un de ses isomères : le sorbitol [33]. Cette augmentation du paramètre T_0 a lieu dans le domaine de température où la théorie de couplage de modes prédit l'existence d'une température critique T_c à laquelle apparaîtrait la transition idéale vers un système non ergodique [34].

E. CONCLUSION

Les différents paramètres T_0 obtenus à partir des ajustements sont très proches de la température de transition vitreuse T_g ($T_g / T_0 < 1.18$). Cette propriété et les valeurs extrêmement petites du paramètre de fragilité D ajusté ($D < 10$) confirment le caractère fragile du maltitol. Cette caractéristique dynamique avait été mise en évidence par les mesures de DSC modulée [3] (cf. paragraphe II.B.4). Le domaine de température sondé par cette technique est proche de la température de transition vitreuse, ce qui permet la détermination de l'indice de fragilité m avec une meilleure précision. Les mesures de chaleur spécifique complexe seules donnent ainsi une idée assez précise de l'évolution dynamique des temps de relaxation du maltitol avec la température.

La confrontation des temps de relaxation diélectrique, enthalpique et mécanique montre que ce sont les mêmes processus de relaxation qui sont en jeu. Le comportement dynamique des processus α du maltitol peut être assez bien représenté sur tout le domaine de température compris entre la température de fusion et la température de transition vitreuse (ce qui correspond à une amplitude en temps de relaxation égale à douze ordres de grandeur) par une équation VTF de paramètre $D = 3.5$, $\log(\tau_0) = -11.9$ et $T_0 = 290 \text{ K}$. Cette caractéristique

contraste avec le comportement de la plupart des liquides moléculaires, mais semble être une propriété commune à de nombreux polyalcools comme le glycérol et le butanediol [35]. Ce type de comportement a aussi été observé dans certains polymères [35]. Pour de tels systèmes, il est possible de tester de façon convaincante l'égalité entre le paramètre T_0 de l'équation VTF et la température de Kauzmann T_K . Ce test fait l'objet du paragraphe suivant.

IV. ETUDE THERMODYNAMIQUE DU MALTITOL PAR DSC MODULEE

– COMPARAISON A LA DYNAMIQUE

Il a été montré que le comportement dynamique fortement non Arrhénien des liquides est souvent corrélé avec un saut de chaleur spécifique important à la transition vitreuse [9]. Un tel saut (50 % de la valeur du C_p du verre à T_g) indique que l'entropie configurationnelle du liquide métastable décroît beaucoup plus rapidement que celle du cristal en équilibre interne quand la température diminue. La conséquence est que les entropies du cristal et du liquide métastable vont se croiser à une température positive appelée température de Kauzmann T_K . T_K est plus petite que la température de transition vitreuse T_g mais plus spécialement proche de T_g lorsque le saut de chaleur spécifique à la transition vitreuse est important. La température T_K est prudemment identifiée par de nombreux chercheurs [6,7] à la température de Vogel T_0 à laquelle le temps de relaxation du matériau semble diverger (cf. paragraphe précédent). Comme nous l'avons montré aux chapitres III et IV, la DSC modulée fournit en un seul balayage modulé de température la mesure de la chaleur spécifique [23-36]. La détermination de l'entropie d'excès $\Delta S_{ex}(T)$ du liquide sur le cristal permet alors d'estimer la température de Kauzmann T_K . Cette nouvelle technique calorimétrique offre ainsi un moyen attrayant de vérifier les corrélations susceptibles d'exister entre les comportements dynamique et thermodynamique des matériaux à travers la comparaison de T_0 et de T_K [37].

A. ETUDE THERMODYNAMIQUE DU MALTITOL PAR DSC MODULEE

1) Mesure de la chaleur spécifique

Des mesures précises de chaleur spécifique ont été effectuées en la calibrant sur des mesures réalisées avec un échantillon de saphir sur tout le domaine de température étudié. Les préparations de ces expériences sont décrites au paragraphe II du chapitre II. Les paramètres

les mieux adaptés aux mesures de chaleur spécifique sont $q = 2 \text{ K / mn}$; $A = 0.5 \text{ K}$; et $\omega / 2\pi = 1 / 60 \text{ s}^{-1}$. Ils permettent notamment de limiter les problèmes liés à la conductivité thermique des matériaux (cf. chapitre III) et assurent quatre périodes de modulation dans le domaine de transition vitreuse comme requis.

Les chaleurs spécifiques des phases liquide, vitreuse et cristalline, mesurées par DSC modulée et étalonnées minutieusement (cf. chapitre III), sont présentées à la figure V.19.

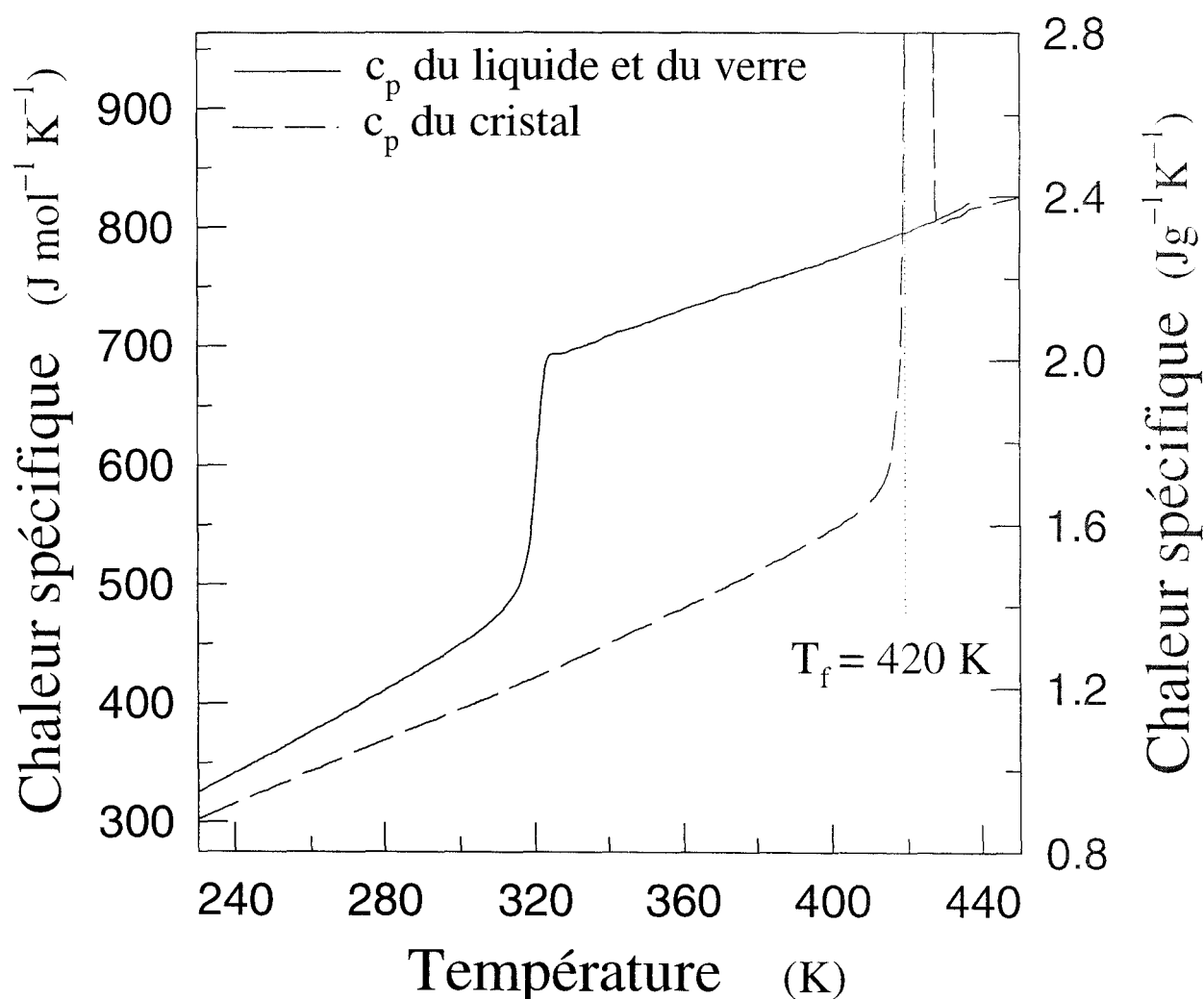


Fig. V.19 : Chaleur spécifique du maltitol déterminée à partir de la réponse modulée ($|C_p^*| = \dot{Q}_0 / \dot{T}_0$). Les paramètres utilisés sont : $q = 2 \text{ K / mn}$, $A = 0.3 \text{ K}$, $\omega / 2\pi = 1 / 60 \text{ s}^{-1}$. La fusion du cristal est observée à $T_f = 420 \text{ K}$; l'enthalpie de fusion est $\Delta H_f = 454.4 \text{ J / mol}$. Le saut de C_p sur la courbe du liquide indique la température de transition vitreuse correspondant à la fréquence de modulation du scan ($\omega / 2\pi = 1 / 60 \text{ s}^{-1}$).

La chaleur spécifique du liquide métastable présente un saut à $T_g = 322$ K. C'est la température de transition vitreuse qui correspond à la fréquence de modulation appliquée ($1 / 60 \text{ s}^{-1}$). La différence de chaleur spécifique entre le liquide métastable et le verre à T_g vaut : $\Delta C_p = 210 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Cette valeur, qui vaut près de 45 % de la valeur de la chaleur spécifique du verre à T_g , indique que le maltitol est un liquide thermodynamiquement fragile. La température, l'enthalpie et l'entropie de fusion valent respectivement : $T_f = 420$ K, $\Delta H_f = 54 \text{ kJ / mol}$, et $\Delta S_f = \Delta H_f / T_f = 128.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Ces valeurs sont en accord avec celles que l'on trouve dans la littérature [38,39]. On observe une grande différence de valeur entre les chaleurs spécifiques du verre et du cristal. Cette caractéristique inhabituelle semble indiquer l'existence de processus secondaires dans le système qui n'ont pas gelé à T_g . Un processus β est donc supposé avoir lieu à plus basse température. Ce processus n'a pas pu être mis en évidence par DSC. Les mesures de relaxation diélectrique ont par contre mis en évidence l'existence de deux processus de relaxation dans le domaine vitreux [31].

2) Calcul de l'entropie d'excès : estimation de la température de Kauzmann

Pour déterminer la température de Kauzmann T_K , nous devons évaluer l'entropie d'excès $\Delta S_{ex}(T)$ du liquide sur le cristal. En prenant pour référence l'entropie de fusion, $\Delta S_{ex}(T)$ est calculée par la relation :

$$\Delta S_{ex}(T) = \Delta S_m - \int_T^{T_m} \frac{C_{p_{liq.}}(T) - C_{p_{cr.}}(T)}{T} dT \quad (V.20)$$

L'évolution en température de l'entropie d'excès du maltitol est tracée à la figure V.20. De ce diagramme, nous pouvons estimer la température de Kauzmann à $T_K = 257 \text{ K} \pm 10 \text{ K}$. Cette valeur est très proche des paramètres T_0 déterminés par les différents ajustements réalisés au paragraphe III précédent. Une telle corrélation a déjà été décelée sur des isomères du sorbitol [36] (mannitol, dulcitol, rhannitol) à partir de données provenant de différentes techniques expérimentales (spectroscopie diélectrique, mesures de viscosité et calorimétrie conventionnelle). Elles donnent T_0 et T_K entièrement comprises dans la gamme de température 210 K – 235 K. Etant donné que les températures de transition vitreuse de ces isomères de plus faible masse moléculaire sont 40 K à 60 K plus basses que celle du maltitol, cette corrélation est très comparable à celle précisément déduite des données thermodynamiques pures.

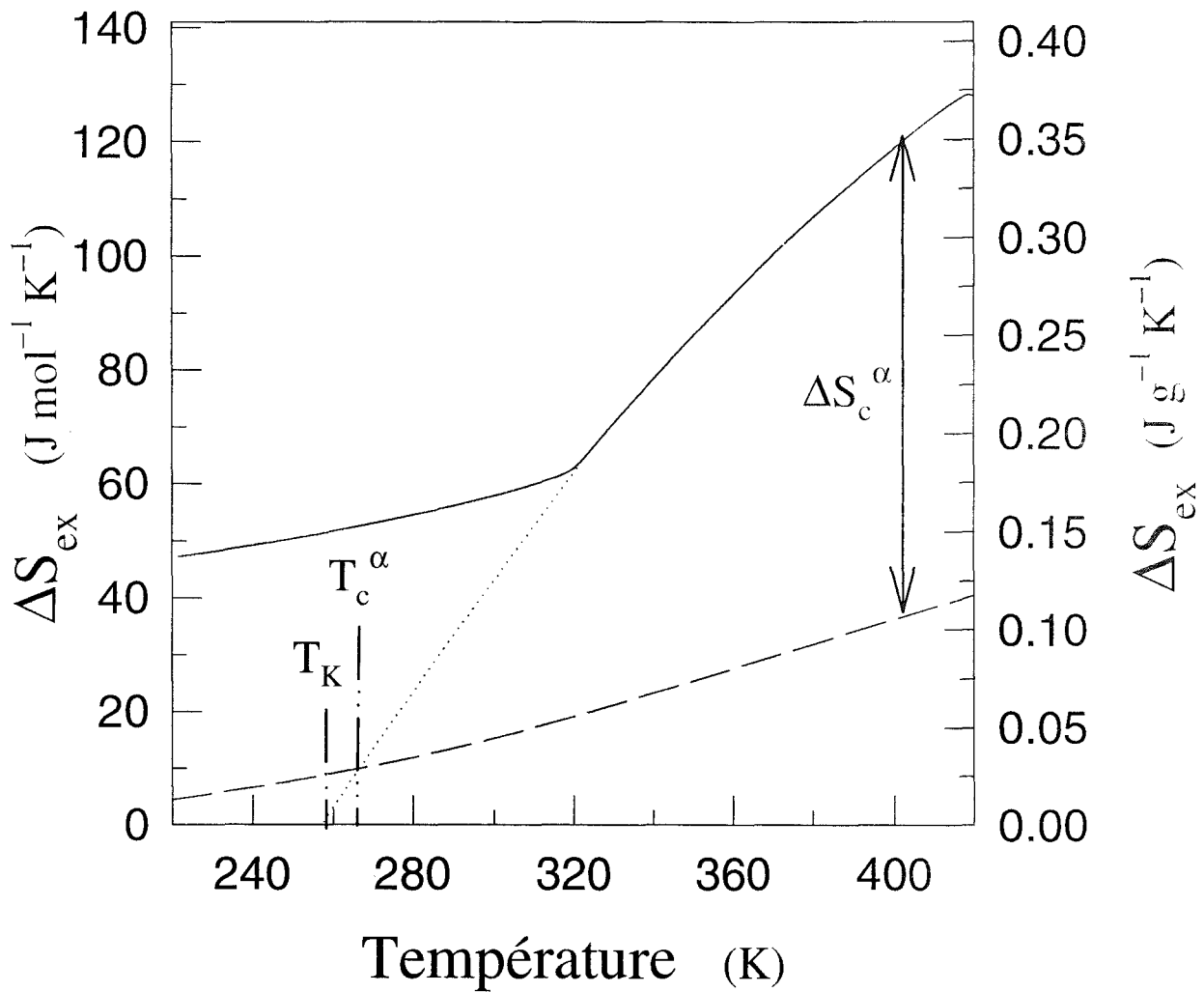


Fig. V.20 : Evolution en température de l'entropie d'excès ΔS_{ex} (cf. relation V.20) du maltitol. ΔS_c^α est l'entropie configurationnelle définie comme l'excès d'entropie du liquide sur le verre. (la ligne en trait discontinu représente l'entropie d'excès du verre sur le cristal). ΔS_{ex} tend à s'annuler à la température $T_K = 257$ K. ΔS_c^α devient nulle à $T_c^\alpha = 268$ K.

3) Calcul de l'entropie configurationnelle

Pour déterminer la température à laquelle l'excès d'entropie des processus α qui gèlent à T_g devient nul, il est nécessaire d'évaluer l'entropie configurationnelle $\Delta S_c^\alpha(T)$. Elle est définie comme l'excès d'entropie du liquide sur le verre :

$$\Delta S_c^\alpha(T) = S_{liq.}(T) - S_{ver.}(T) \quad (V.21)$$

L'excès d'entropie $\Delta S_{ex}(T)$ du liquide sur le cristal se décompose en fonction de $\Delta S_c^\alpha(T)$:

$$\Delta S_{ex}(T) = S_{liq.}(T) - S_{cr.}(T) = \Delta S_c^\alpha(T) + (\Delta S_{vib.}(T) + \Delta S_c^\beta(T)) \quad (V.22)$$

où sont inclus dans les parenthèses tous les termes (vibrations et relaxations β) qui ne contribuent pas à l'entropie configurationnelle des processus α . Toujours en prenant l'entropie de fusion comme référence, $\Delta S_c^\alpha(T)$ est calculé par l'expression suivante :

$$\Delta S_c(T) = \Delta S_{ex}(T) - \int_0^T \frac{Cp_{ver.}(T) - Cp_{cr.}(T)}{T} dT \quad (V.23)$$

La dernière intégrale de la relation V.23 est estimée en prolongeant la courbe de la chaleur spécifique de la phase vitreuse $Cp_{gla.}(T)$ dans le domaine liquide métastable. L'évolution en température de l'entropie configurationnelle du maltitol est tracée sur la figure V.20. De cette courbe, nous pouvons obtenir la température à laquelle l'entropie configurationnelle des processus α devient nulle : $T_c^\alpha = 268 \text{ K} \pm 10 \text{ K}$. Elle est environ 10 K supérieure à T_K . T_K et T_c^α sont proches de T_g ce qui confirme la fragilité thermodynamique du maltitol.

La différence entre T_K et T_c^α n'est pas négligeable. Les courbes de chaleur spécifique présentées à la figure V.19 montrent que la différence entre la chaleur spécifique du verre et du cristal se réduit très vite lorsque la température diminue. Cela peut être corrélé avec l'augmentation parallèle du paramètre T_0 dans ce domaine lorsque la température du liquide sous refroidi se rapproche de T_g . La valeur de T_K est en effet très proche du paramètre T_0 ajustant les données diélectriques et de viscosité seules. Par contre, la valeur de T_c^α est plus proche du paramètre T_0 qui ajuste l'ensemble des données dynamiques.

4) Calcul de l'enthalpie d'excès

L'enthalpie d'excès du maltitol est calculée grâce aux mesures de chaleur spécifique :

$$\Delta H_{ex}(T) = \Delta H_f - \int_T^{T_m} (Cp(T) - Cp_{cr.}(T)) dT \quad (V.24)$$

où ΔH_f est l'enthalpie de fusion. La figure V.21 montre la courbe obtenue. En pointillé est représentée l'extension de l'enthalpie d'excès du liquide métastable dans le domaine vitreux. A une température T du domaine vitreux, la différence entre l'enthalpie du liquide et du verre correspond à l'enthalpie $\Delta H_T(\infty)$ que doit perdre le verre pour atteindre l'état d'équilibre. $\Delta H_T(\infty)$ correspond à l'amplitude de relaxation du verre, ici formé à la fréquence $1 / 60 \text{ s}^{-1}$.

L'évaluation de cette différence d'enthalpie s'avère très utile pour analyser les relaxations enthalpiques qui ont lieu dans le domaine vitreux et que nous avons étudiées au

paragraphe II.B. Nous avons défini $\Delta H_{Ta}(\infty)$ comme étant l'amplitude de relaxation à la température T_a du verre formé au refroidissement de vitesse $q = -2 \text{ K / mn}$. De manière à mesurer précisément $\Delta H_{Ta}(\infty)$ grâce à l'évaluation de $\Delta H_{ex}(T)$, nous devons tenir compte de la différence ΔT_g (cf. fig. V.1a) entre la température de transition vitreuse correspondant à la fréquence de $1 / 60 \text{ s}^{-1}$ ($T_{(\omega = 2\pi / 60 \text{ s})}$) et celle correspondant à la vitesse linéaire de 2 K / mn ($T_g(q = -2 \text{ K / mn})$). L'excès d'entropie correspondant à la vitesse $q = 2 \text{ K / mn}$ est évalué en décalant la courbe obtenue à la fréquence de $1 / 60 \text{ s}^{-1}$ de ΔT_g vers les basses températures. On obtient la courbe en trait discontinu de la figure V.21. La différence entre les courbes continue et discontinue est égale à l'amplitude de relaxation $\Delta H_T(\infty)$ du verre formé à la vitesse de refroidissement $q = -2 \text{ K / mn}$ à la température T considérée. On détermine sur la figure V.22 la valeur de $\Delta H_{Ta}(\infty)$ à la température T_a à laquelle on laisse vieillir le verre.

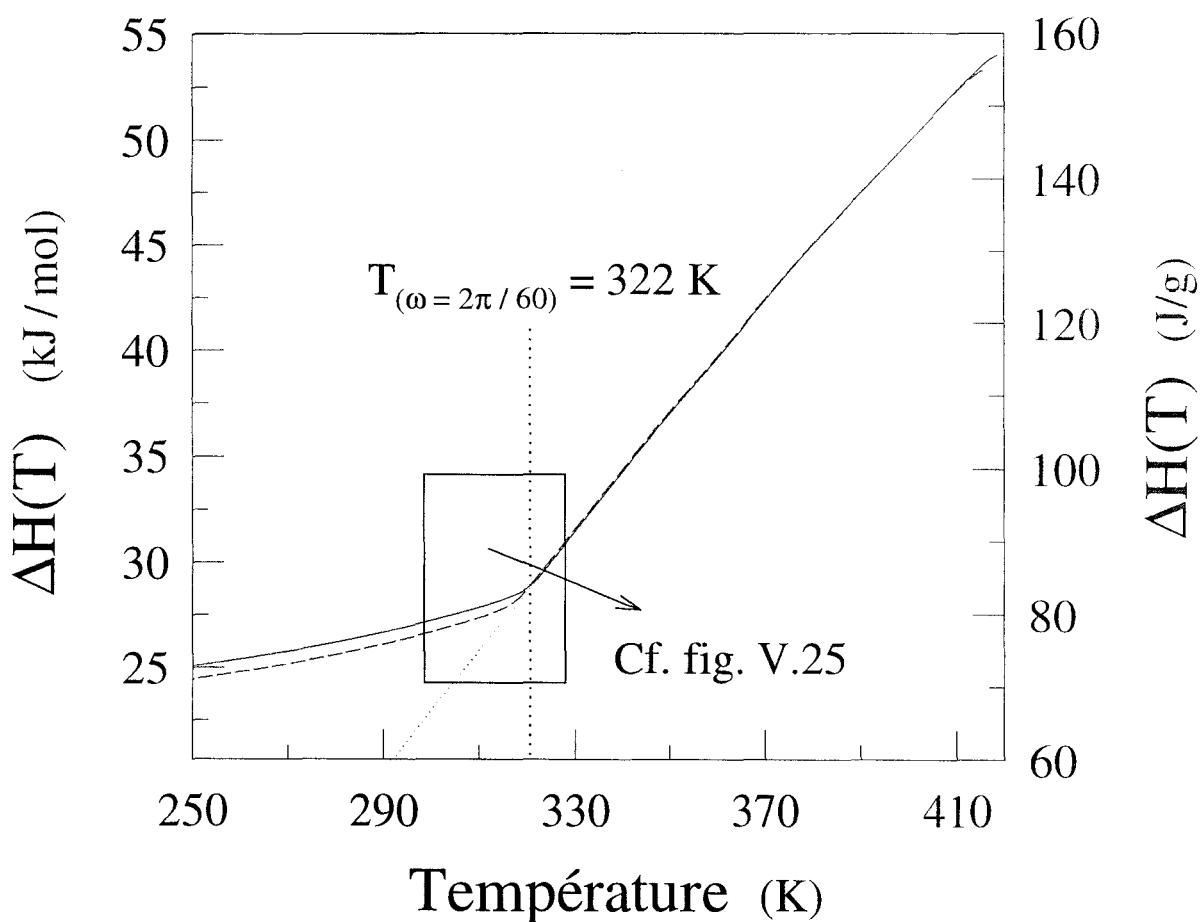


Fig. V.21 : Evolution en température de l'enthalpie d'excès $\Delta H_{ex}(T)$ du maltitol liquide :

- Ligne en trait plein : utilisation d'une fréquence de modulation $\omega / 2\pi = 1 / 60 \text{ s}^{-1}$.
- Ligne en trait discontinu : estimation pour une vitesse q de 2 K / mn .

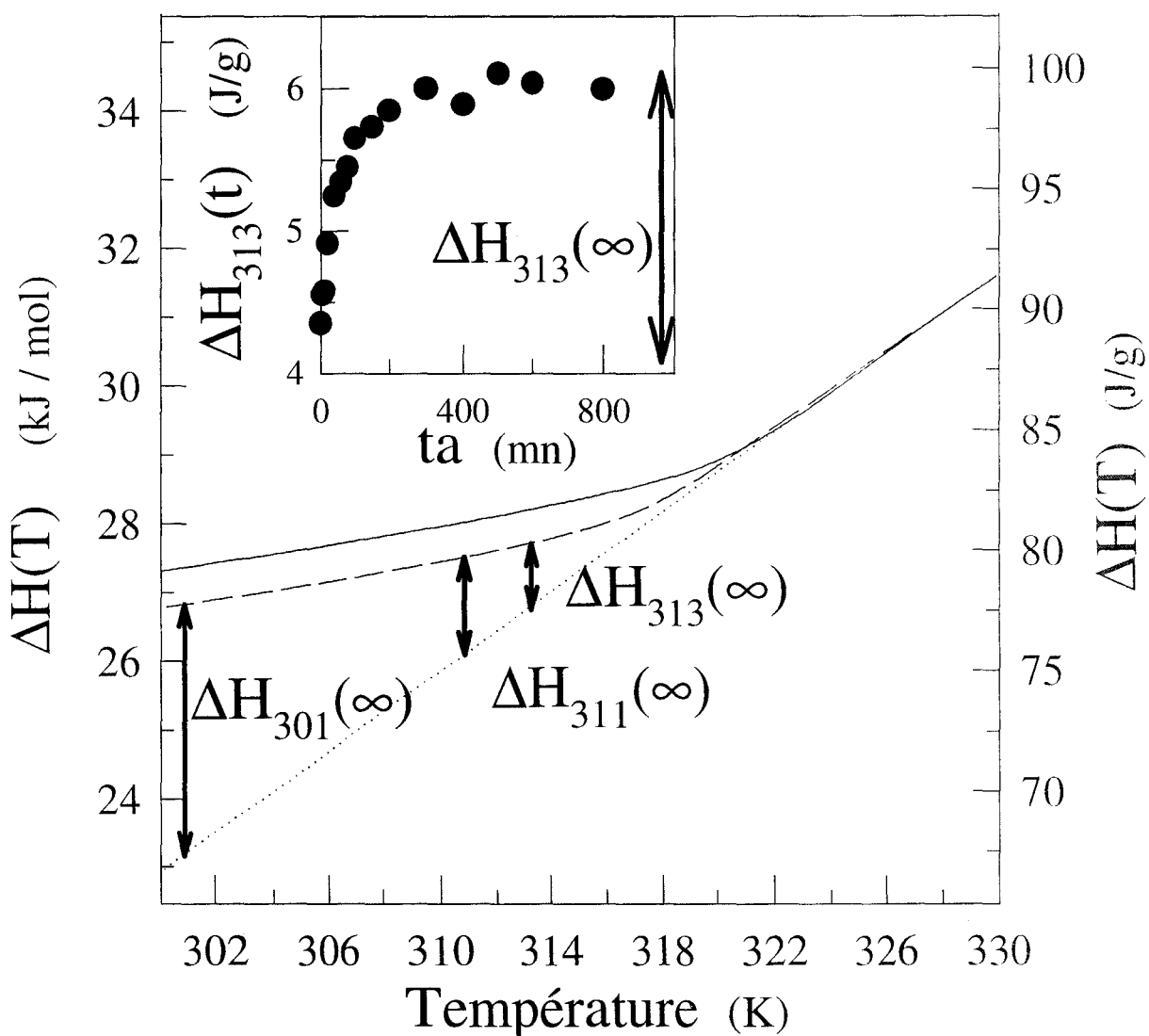


Fig. V.22 : Evolution en température de l'enthalpie d'excès $\Delta H_{ex}(T)$ du maltitol liquide au voisinage de T_g :

- Ligne en trait plein : utilisation d'une fréquence de modulation $\omega / 2\pi = 1 / 60 \text{ s}^{-1}$.
- Ligne en trait discontinu : estimation pour une vitesse q de 2 K / mn .

En insert : Evolution de l'aire du pic « non réversible » $H_{Ta}(ta)$ en fonction du temps de vieillissement ta à $T_a = 313 \text{ K}$.

B. DIAGRAMME D'ADAM ET GIBBS DU MALTITOL

Le maltitol est un liquide fragile à la fois dans son comportement dynamique et thermodynamique. La température de Kauzmann T_K est en outre très voisine de la température de Vogel T_0 . Il semble donc exister une corrélation entre les comportements dynamique et thermodynamique du maltitol. La corrélation entre la dynamique non Arrhénienne et la diminution rapide de l'entropie du liquide est justifiée par la théorie

d'Adam et Gibbs [37] qui postule que le réarrangement des molécules doit être coopératif et que la taille des clusters coopératifs doit nécessairement augmenter lorsque la température diminue. Selon cette approche, le temps de relaxation du matériau s'exprime en fonction de l'entropie configurationnelle ΔS_c par la relation I.15 du chapitre I. Adam et Gibbs ont expliqué par cette relation le comportement non Arrhénien de certains polymères.

Un test de cette théorie sur le maltitol est présenté sur la figure V.23. Elle montre l'ensemble des temps de relaxation (en échelle logarithmique) en fonction de l'inverse de l'entropie d'excès et de la température. Les points obtenus forment deux droites qui s'écartent légèrement. L'écart à un alignement parfait peut être dû à la dépendance en température du module de cisaillement G_∞ dont nous n'avons pas tenu compte. La courbure des temps de relaxation à l'approche de T_g est néanmoins très atténuée dans cette représentation.

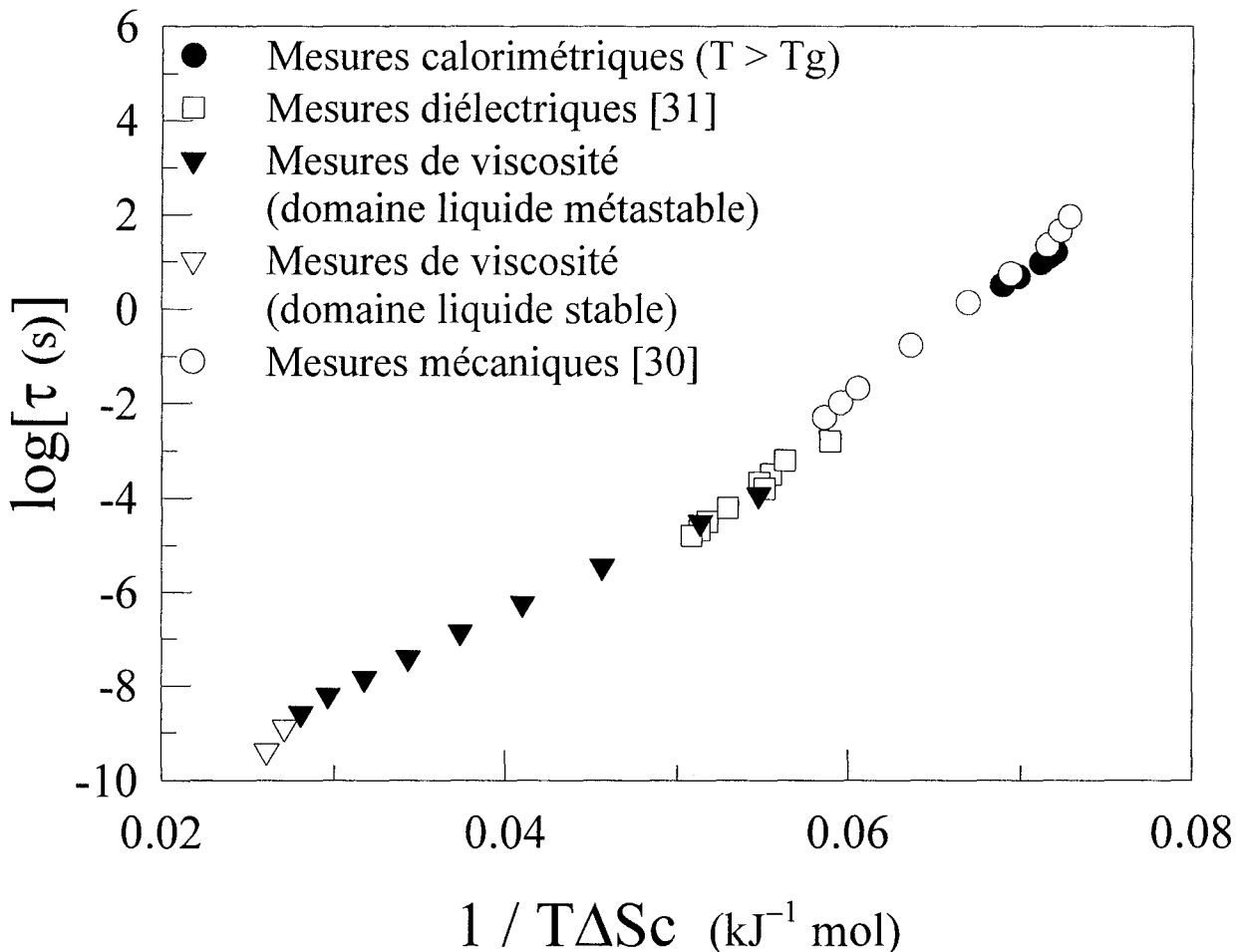


Fig. V.23 : Les temps de relaxation mesurés par les différentes techniques expérimentales, en échelle log, en fonction de l'inverse de l'entropie d'excès multiplié par la température. Les points sont quasiment alignés comme le prévoit la théorie d'Adam et Gibbs.

C. CONCLUSION

Lorsque la température diminue, l'entropie du liquide sous refroidi diminue également et correspond à une augmentation de l'ordre à courte portée des molécules. L'une des questions fondamentales de la physique des verres, encore sans réponse à l'heure actuelle, est de déterminer la nature des corrélations qui se développent dans le liquide sous refroidi lorsqu'on diminue la température [12]. Les verres fragiles sont ceux susceptibles d'apporter une réponse à cette question. Ces systèmes présentent en effet un saut de chaleur spécifique important à la transition vitreuse et leurs dynamiques sont fortement non Arrhéniennes contrairement aux verres forts. Ces derniers se caractérisent par une variation pratiquement imperceptible de leur chaleur spécifique à la transition vitreuse et d'une évolution Arrhénienne de leur dynamique à l'approche de T_g .

Les résultats du paragraphe précédent indiquent que la DSC modulée est une technique bien adaptée à ce type d'étude. Elle donne en effet accès à la fois au comportement dynamique et au comportement thermodynamique d'une seule et même grandeur physique : l'enthalpie du matériau. Ils montrent en outre que le maltitol est un bon système pour étudier les corrélations susceptibles d'exister dans le liquide sous refroidi.

Références :

- [1] J. Jäckle, Rep. Prog. Phys., **49**, (1986), 171
- [2] C. T. Moynihan, A. J. Easteal, J. Wilder, J. Tucker, J. Phys. Chem., **78** (1974), 2673
- [3] O. Bustin, M. Descamps, J. chem. Phys., **120**, 22, (1999), 10982
- [4] C. J. F. Böttcher, P. Bordewijk, Theory of electric polarization, Volume II, Elsevier Scientific Publishing Compagny, (1978)
- [5] T. Christensen, J. Phys (Paris), colloq. **46**, (1985), C8-635
- [6] R. Böhmer, J. Non Crys. Solids, **172-174**, (1994), 628
- [7] C. A. Angell, J. Non Crys. Solids, **131-133**, (1991), 13
- [8] R. Böhmer, C. A. Angell, Phys. Rev. B, **45**, 17, (1992), 10091
- [9] C. A. Angell, J. Phys. Chem. Solids, **49**, 8, (1988), 863
- [10] K. L. Ngai, R. W. Rendell, D. J. Plazek, J. Chem. Phys., **94**, 4, (1991), 3018
- [11] R. Böhmer, K. L. Ngai, C. A. Angell, D. J. Plazek, J. chem. Phys., **99**, 5, (1993), 4201

- [12] M. D. Ediger, C. A. Angell, S. R. Nagel, *J. Phys. Chem.*, **100**, (1996), 13200
- [13] W. Kauzmann, *Chem. Rev.*, **43**, (1948), 219
- [14] N. O. Birge, *Phys. Rev. B*, **34**, 3 (1986), 1631
- [15] C. T. Moynihan, L. P. Boesch, N. L. Laberge, *Phys. Chem. Glass.*, **14**, 6, (1973) 122
- [16] R. Böhmer, E. Sanchez, C. A. Angell, *J. Phys. Chem.*, **96**, 23, (1992), 9089
- [17] R. Kubo, M. Toda, N. Hashitsume, *Statistical Physics II*, Springer-Verlag
- [18] J. M. Hutchinson, M. Ruddy, *J. Pol. Sci. Part B*, **26**, (1988), 2341
- [19] J. M. Hutchinson, M. Ruddy, *J. Pol. Sci. Part B*, **28**, (1990), 2127
- [20] I. M. Hodge, *J. non-Cryst. Solids*, **169**, (1994), 211
- [21] C. T. Moynihan, A. J. Easteal, M. A. Debolt, J. Tucker, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 1 – 2, (1976), 12
- [22] O. Delcourt, M. Descamps, J. Even, M. Bertault, J. F. Willart, *J. Chem. Phys.*, **215**, (1997), 51
- [23] M. Reading, A. Luget, R. Wilson, *Thermochim. Acta*, **238**, (1994), 295
- [24] D. J Hourston, M. song, A. Hammiche, H. M. Pollock, M. Reading, *Polym.*, **37**, 2, (1996), 243
- [25] A. Allegria, E. Guerrica-Echevarria, I. Telleria, J. Colmenero, *Phys. Rev. B*, **47**, 4, (1993), 14857
- [26] N. O. Birge, S. R. Nagel, *Phys. Rev. Lett.* **54**, (1985), 2674
- [27] P. K. Dixon, *Phys. Rev. B*, **42**, 13, (1990), 8179
- [28] N. O. Birge, S. R. Nagel, *Rev. Sci. Instrum.*, **58**, 8, (1987), 1464
- [29] J. D. Feey, *viscoelastic properties of polymers* (New York), ch1, 3rd ed (1980)
- [30] A. Faivre, L. Davids, J. Perez, *J. Phys. II (France)*, **7**, (1997), 1635
- [31] L. Carpentier, M. Descamps, To be published
- [32] C. A. Angell, R. C. Stell, W. Sichina, *J. Phys. Chem.* **86**, (1982), 1540
- [33] G. P. Johari, M. Goldstein, *J. chem. Phys.*, **55**, (1971), 4245
- [34] W. Götze, *Liquids freezing and the glass transition*, J. P. Hansen et D. Leveque, eds, Plenum, New York, (1989)
- [35] C. Angell, D. L. Smith, *J. Phys. Chem.*, **86**, (1982), 3845
- [36] A. Boller, Y. Jin, B. Wunderlich, *J. Therm. Anal.*, **42**, (1994), 307
- [37] G. Adam, J. M. Gibbs, *J. Chem. Phys.*, **43**, (1964), 139
- [38] Y. Roos, *Carbohydrate Research*, **238**, (1993), 39
- [39] A. Remy, T. F. Schweitzer, *J. Therm. Anal.*, **28**, (1983), 95

CHAPITRE VI

TESTS DE FIABILITE DES DONNEES
SPECTROSCOPIQUES DE DSC MODULEE

Ce chapitre a pour objet :

- De confronter les données spectroscopiques ($C_p^*(T)$) tirées des mesures de DSC modulée à celles déduites de la technique de spectroscopie de chaleur spécifique (SCS) plus sophistiquée (et non commercialisée) développée par Birge, Nagel et Dixon [1-4]. Ces confrontations sont faites sur les composés (glycérol, propylène glycol et salol) qui ont permis initialement de mettre en évidence la possibilité d'accéder à une chaleur spécifique complexe par cette technique.
- De tester la cohérence des mesures spectroscopiques de DSC modulée avec les résultats obtenus à partir d'autres méthodes spectroscopiques. La confrontation aux mesures diélectriques permet en particulier de montrer que ces deux techniques peuvent se compléter efficacement lorsqu'on veut caractériser l'approche de la transition vitreuse de composés présentant une forte conductivité électrique.
- De tester la capacité de la DSC modulée à fournir des mesures fiables quel que soit le degré de fragilité des formateurs de verre. Cette investigation est menée sur une série de liquides de fragilité très différente mesurée par ailleurs.

I. CONFRONTATION DES MESURES DE MDSC A CELLES DE LA TECHNIQUE SCS DE BIRGE ET AL

La possibilité de réaliser une spectroscopie de chaleur spécifique a été mise en évidence par Birge et al en 1985. Ils ont mis au point un spectromètre de chaleur spécifique (SCS) performant qui permet des mesures de chaleur spécifique complexe sur un large domaine de fréquences (≈ 6 décades de 0.035 Hz à 6 kHz) [1-4]. Les investigations réalisées avec cette technique par Birge et al ont permis de caractériser en détail la dynamique de relaxation enthalpique de quelques liquides formant des verres.

Le but de ce paragraphe est de confronter les résultats obtenus par les deux techniques de spectroscopie de chaleur spécifique sur les composés étudiés par Birge et al : le salol qui est un liquide fragile, le glycérol et le propylène glycol qui sont des liquides de fragilité intermédiaire [5].

Les résultats des mesures expérimentales réalisées sur ces différents composés sont présentés et comparés au paragraphe B. Le paragraphe A rappelle tout d'abord le principe de la technique SCS.

A. PRINCIPE DU SPECTROMETRE DE CHALEUR SPECIFIQUE SCS

Le spectromètre de chaleur spécifique (SCS) utilisé par Birge et al permet de mesurer la chaleur spécifique complexe d'un matériau dans un état d'équilibre interne et dans un régime de réponse linéaire [2,3,4]. C'est une technique non adiabatique fondée sur la diffusion de la chaleur [2], à la différence de la technique DSC modulée qui est fondée sur la convection de la chaleur : l'échange de chaleur entre l'échantillon et le calorimètre se fait par le biais des mouvements de convection qui ont lieu dans le gaz d'échange (cf. fig. VI.9).

La source de chaleur de la technique SCS est une résistance qui a été réalisée en évaporant un fin film de nickel sur une fine lame de verre (cf. fig. VI.1). Elle est totalement immergée dans le liquide à étudier et sert à la fois de source de chaleur et de thermomètre.

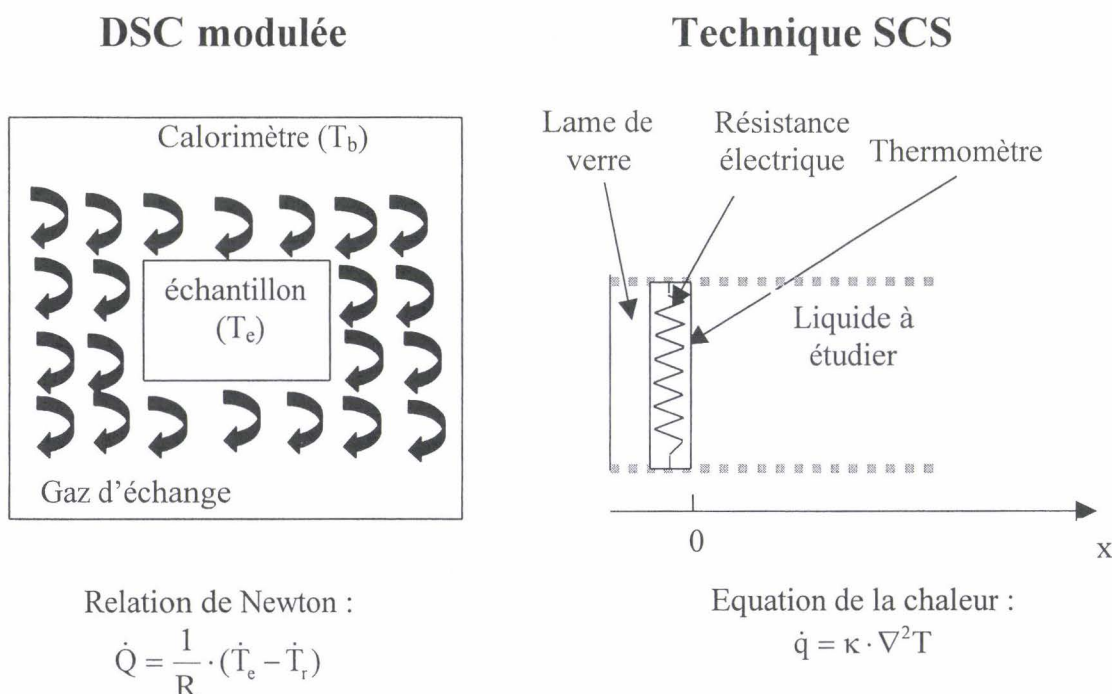


Figure VI.1 : Confrontation des schémas du spectromètre de chaleur spécifique utilisé par Birge et Nagel et de la DSC modulée.

Le courant électrique qui passe dans la résistance est sinusoïdal. La chaleur q dégagée par effet Joule diffuse par conséquent de manière sinusoïdale dans l'échantillon et dans la lame de verre. La réponse à cette perturbation est la température du matériau qui dépend des propriétés thermiques du liquide (chaleur spécifique C_p et conductivité thermique κ) et de la lame de verre (chaleur spécifique C_{ver} et conductivité thermique κ_{ver}). Elle est déterminée en résolvant l'équation fondamentale de la chaleur (établie par J. B. Fourier).

Pour déterminer cette équation, nous allons effectuer un bilan des échanges de chaleur dans un élément de volume dx, dy, dz du liquide. Soit C_p la chaleur spécifique par unité de volume et κ la conductivité thermique (isotrope) du matériau. Pendant l'intervalle de temps dt , l'accroissement de la température de l'élément de volume $dx dy dz$ est $\frac{\partial T}{\partial t} \cdot dt$, le bilan de la chaleur q gagnée, ou perdue, est donc [6] :

$$q = C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \cdot dt \cdot dx dy dz \quad (VI.1)$$

Ce bilan peut être calculé d'une autre façon en évaluant la chaleur gagnée et perdue par l'élément de volume $dx dy dz$ par chacune des faces. Cela mène à [6] :

$$q = \kappa \cdot (\nabla^2 T) \cdot dt \cdot dx dy dz \quad (VI.2)$$

En égalant les relations VI.1 et VI.2, on obtient l'équation de la chaleur :

$$C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \cdot \nabla^2 T \quad (VI.3)$$

Dans le cas présent, q et T dépendent tous deux du temps de manière sinusoïdale, la relation VI.3 s'écrit par conséquent :

$$-i \cdot \omega \cdot C_p(\omega) \cdot T(\omega) = \kappa \cdot \nabla^2 T(\omega) \quad (VI.4)$$

La chaleur dégagée par effet Joule chauffe à la fois le liquide à étudier et la lame de verre. L'équation VI.4 se décompose donc en deux contributions. La géométrie de la source est plane de sorte que l'équation différentielle est facile à résoudre. Sa résolution donne la valeur de la température $T(x,t)$ en tous points x du matériau ($x > 0$) et de la lame de verre ($x < 0$) et à chaque instant t . La température est mesurée au niveau de la source de chaleur (en

$x = 0$) et est reliée aux propriétés thermiques du liquide et de la lame verre par la relation suivante [2] :

$$T(x = 0, \omega) \propto 1 / [(\omega \cdot Cp(\omega) \cdot \kappa(\omega))^{1/2} + (\omega \cdot Cp_{\text{verre}} \cdot \kappa_{\text{verre}})^{1/2}] \quad (\text{VI.5})$$

De manière à isoler le produit $Cp(\omega) \cdot \kappa(\omega)$, il faut réaliser une expérience avec un échantillon vide pour déterminer la contribution de la lame de verre $Cp_{\text{ver}} \cdot \kappa_{\text{ver}}$. La technique de Birge et Nagel étant basée sur la diffusion thermique, elle mesure le produit $\kappa \cdot Cp$ plutôt que Cp seul [2]. Aux fréquences accessibles avec cette technique, la dépendance de κ avec ω est quasiment négligeable. Cette grandeur peut ainsi être considérée comme indépendante de ω . On mesure alors la dépendance en fréquence de la chaleur spécifique complexe seule.

Lors d'une expérience de DSC modulée, la température dans l'échantillon doit être uniforme pour que les lois de la convection puissent s'appliquer. Cette contrainte implique l'utilisation d'une très faible quantité de matière et une gamme de fréquence réduite ($1 / 100$ à $1 / 10 \text{ s}^{-1}$) pour que l'échantillon puisse suivre les oscillations thermiques imposées. Contrairement à la DSC modulée, la technique SCS n'impose pas d'utiliser une faible masse de matière et les fréquences sont accessibles dans une plus large gamme (0.035 Hz – 6 kHz).

B. MESURES DE CHALEUR SPECIFIQUE COMPLEXE PAR LES DEUX TECHNIQUES

1) Confrontations des susceptibilités mesurées

Les figures VI.2a, VI.2b et VI.2c montrent respectivement les composantes de $Cp^*_{\omega}(T)$ du glycérol, du propylène glycol et du salol mesurées par DSC modulée.

Pour le Salol, on ne dispose de la technique SCS que de données isothermes [3] qui ne peuvent être comparées aux mesures isochrones de DSC modulée. Pour le glycérol et le propylène glycol, on dispose à la fois de données isothermes et isochrones [1,2]. Les mesures couvrent un domaine de fréquence de 4.5 décades, de 0.2 Hz à 6 kHz. Les mesures isochrones obtenues à partir des deux techniques peuvent donc être comparées directement, ce qui est fait sur les figures VI.3 et VI.4. Puisque la technique SCS mesure le produit $Cp(\omega) \cdot \kappa(\omega)$, les courbes ont été normalisées par la valeur de $C'_{\omega}(T)$ mesurée à une température du domaine liquide (210 K pour le propylène glycol et 240 K pour le glycérol).

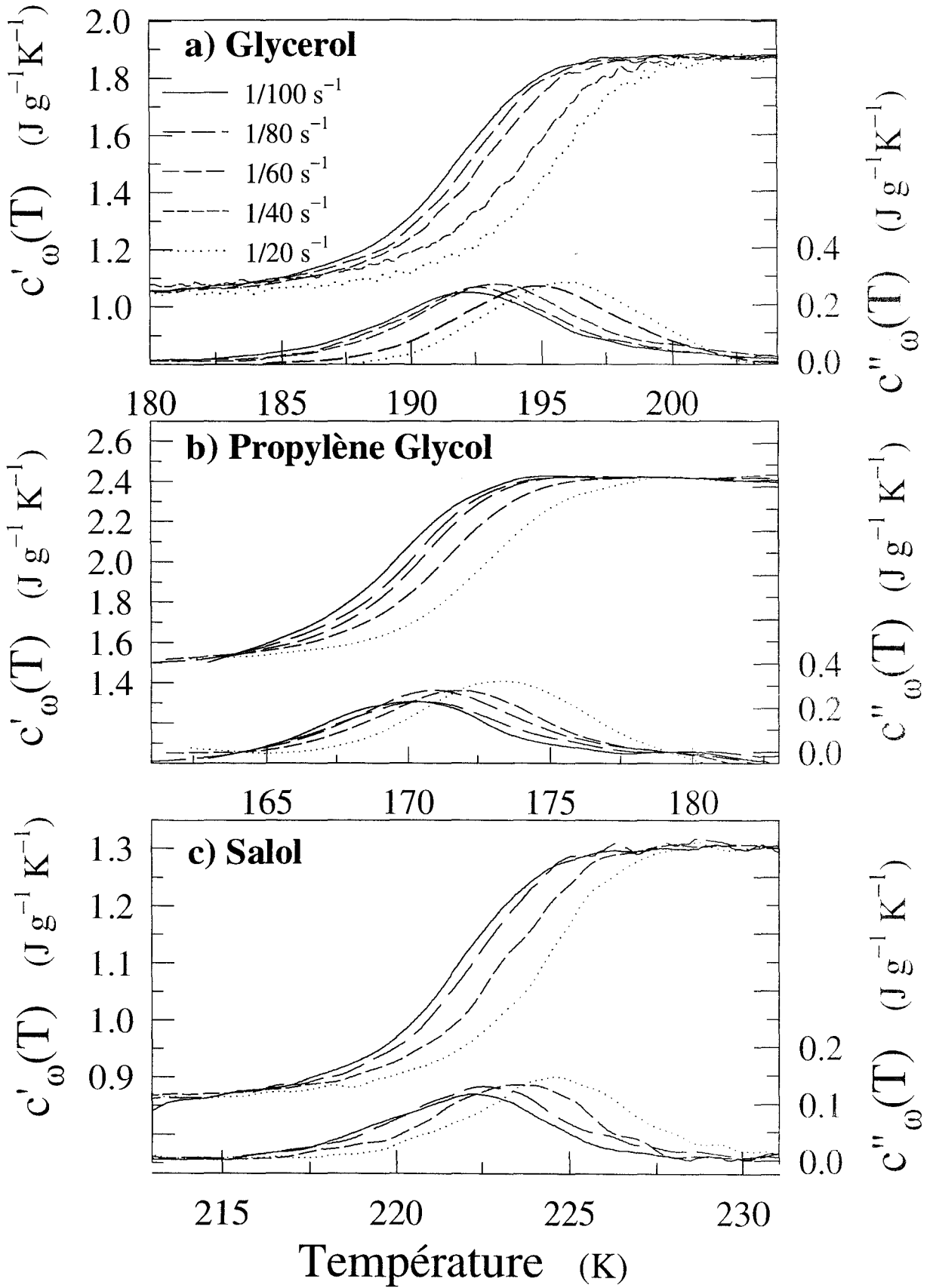


Fig. VI.2 : Evolution en température des composantes de $c_p^*_{\omega}(T)$ mesurées avec la DSC modulée ($q = -0.5 \text{ K / mn}$; $\dot{T}_0 = A \cdot \omega = \pi / 100$). a) Glycérol. b) Propylène glycol. c) Salol.

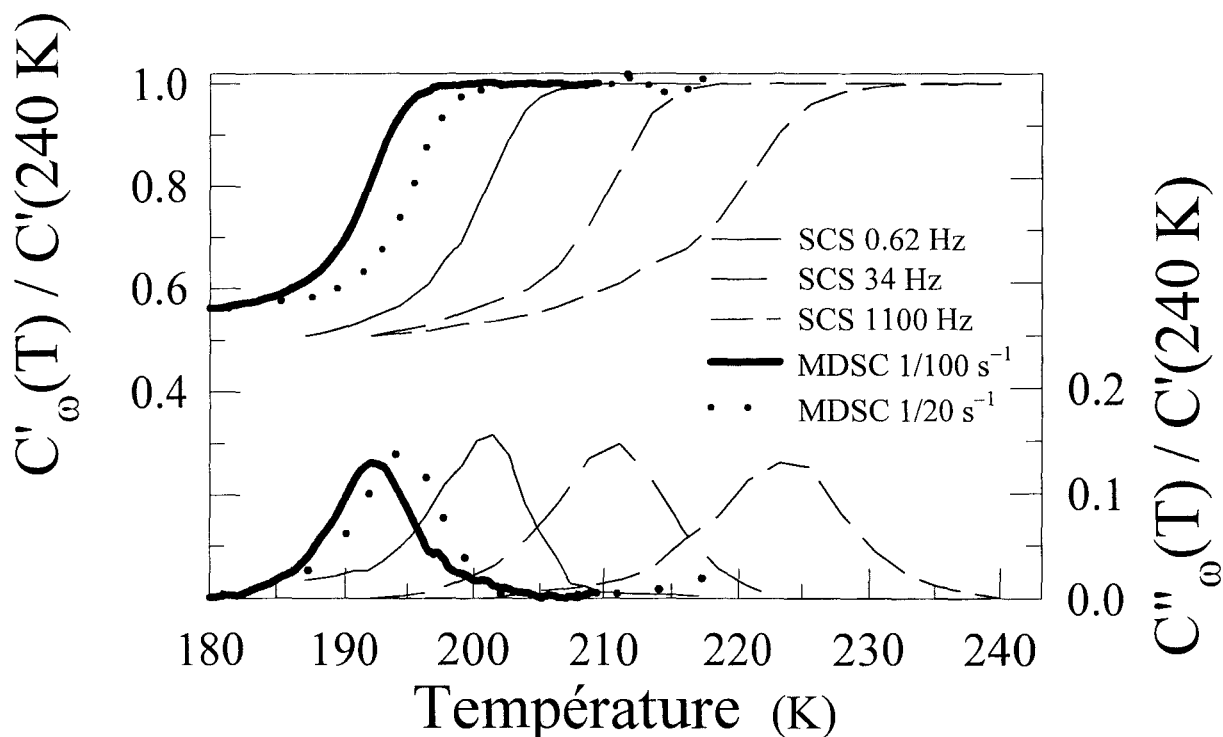


Fig. VI.3 : Evolution en température des parties réelle et imaginaire de la chaleur spécifique complexe du glycérol à différentes fréquences. Les courbes ont été normalisées par la valeur de $C'_\omega(T)$ mesurée à haute température. Les données des deux techniques sont cohérentes entre elles.

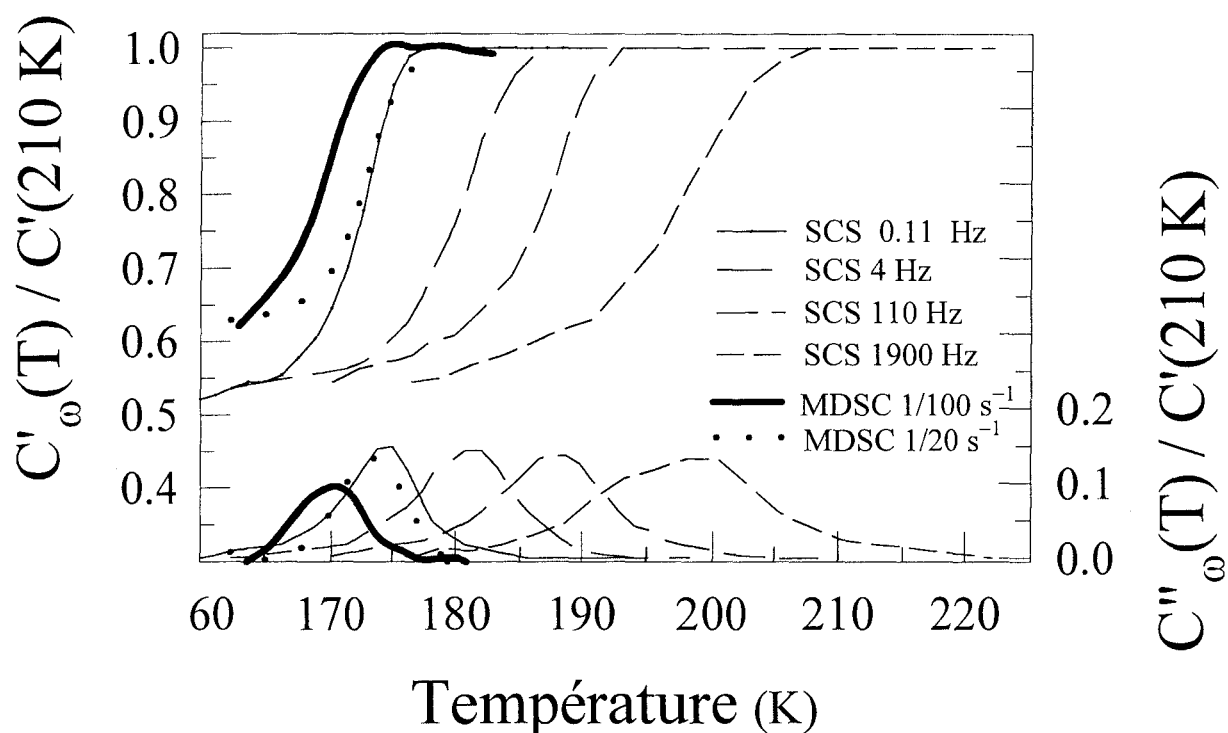


Fig. VI.4 : Evolution en température des parties réelle et imaginaire de la chaleur spécifique complexe du propylène glycol à différentes fréquences. Les courbes ont été normalisées par la valeur de $C'_\omega(T)$ mesurée dans le domaine liquide. La différence entre les amplitudes des sauts de $C'_\omega(T)$ est plus importante que pour le glycérol. Les données des deux techniques sont néanmoins cohérentes entre elles.

Les courbes obtenues à partir des deux types de mesure présentent les formes caractéristiques d'une susceptibilité complexe d'un processus de relaxation [7]. Il y a de plus parfaite continuité entre les deux ensembles de courbes, couvrant respectivement les domaines hautes températures et fréquences (SCS) et basses températures et fréquences (MDSC), lorsque la température diminue et que le temps de relaxation augmente. On constate néanmoins que les amplitudes des sauts de $C'_\omega(T)$ du propylène glycol sont assez différentes.

La forme des composantes de $Cp^*_\omega(T)$ du glycérol mesurées par les deux techniques est confrontée sur la figure VI.5. La température est pour cela normalisée par T_ω (la température du maximum). La mesure de Birge et Nagel a été réalisée à la fréquence de 0.11 Hz et celle de la DSC modulée à la fréquence de $1/20 \text{ s}^{-1}$ (0.05 Hz). Les deux fréquences sont assez proches pour négliger l'influence de la température. On constate que les courbes de $C''_\omega(T/T_\omega)$ se superposent presque parfaitement. Cela montre que les mesures de DSC modulée sont de qualité comparable à celles de la technique SCS.

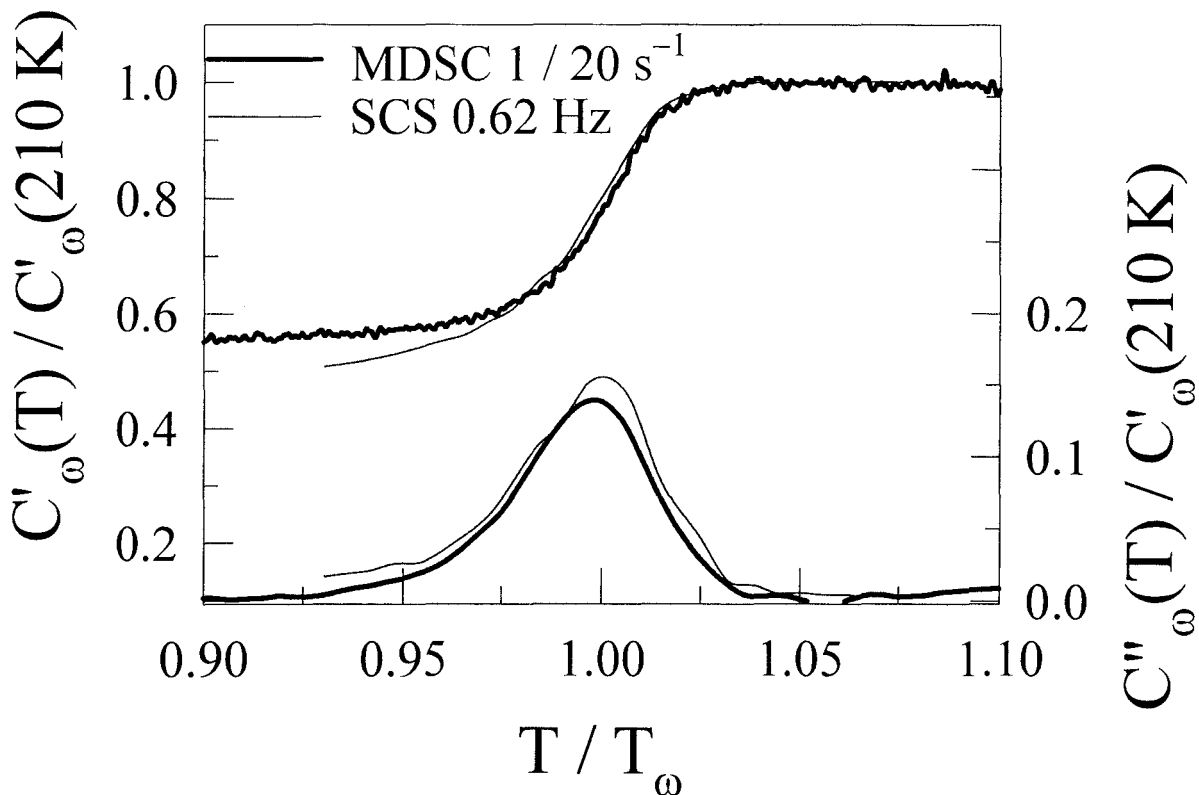


Fig. VI.5 : Confrontation de la forme des composantes de $Cp^*_\omega(T)$ mesurées par les deux techniques (SCS : 0.11 Hz ; MDSC : $1/20 \text{ s}^{-1} = 0.05 \text{ Hz}$). La température est normalisée par T_ω . Les fréquences sont assez proches pour négliger l'influence de la température. Cette figure montre que la courbe de $C''_\omega(T)$ obtenue avec la DSC modulée se superpose pratiquement à celle obtenue avec la technique SCS.

2) Comparaison des temps de relaxation

Les figures VI.6, VI.7 et VI.8 présentent respectivement pour le glycérol, le propylène glycol et le salol et pour les deux techniques, l'inverse de la pulsation (en échelle logarithmique) en fonction de l'inverse de la température du pic de résonance T_ω^{-1} tels qu'ils sont obtenus à partir des données isochrones. Pour les deux premiers composés, on constate que les données isochrones des deux techniques s'alignent parfaitement (on ne possède pas les données isochrones SCS du dernier composé). Les données isothermes de Birge et al permettent d'obtenir également un temps caractéristique. On peut prendre par exemple le temps τ correspondant à la fréquence mesurée au pic de $C''_T(\omega)$. L'évolution en température de ces temps caractéristiques est également reportée sur les différentes figures. Bien qu'on ne puisse pas attendre un recouvrement des valeurs numériques des temps « isochrones » et « isothermes » (leur définition est différente) dans le cas d'une relaxation non exponentielle*, on peut constater leur proximité et l'identité des pentes donc des énergies d'activation.

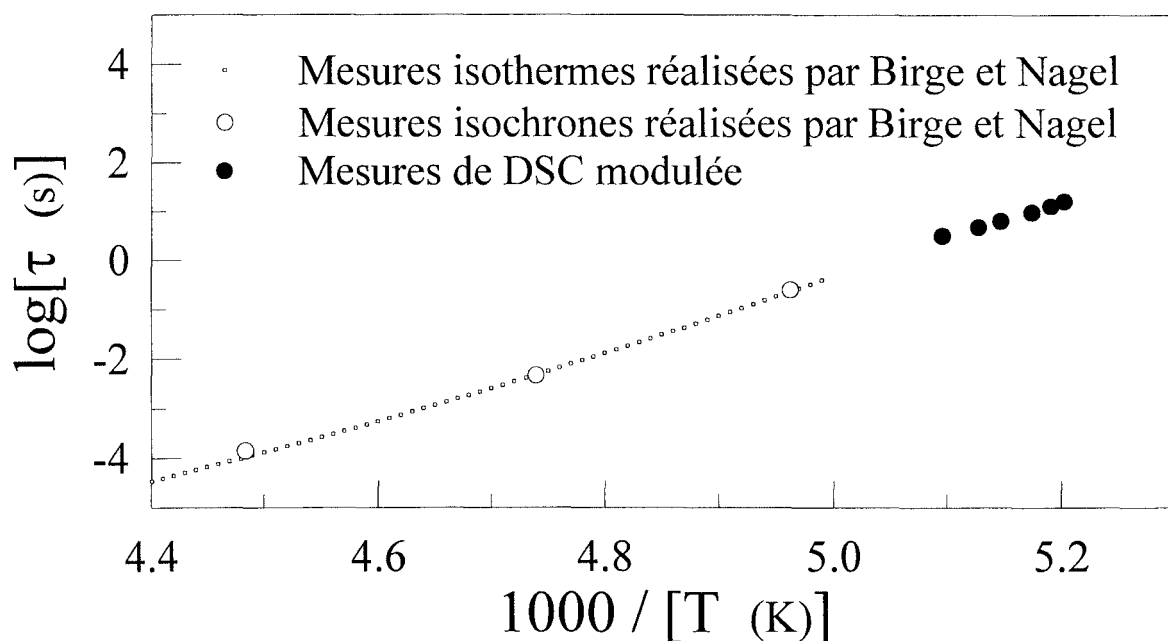


Fig. VI.6 : Les temps de relaxation $\tau(T_\omega)$ du glycérol pour les deux séries de mesures isochrones, en échelle log, en fonction de l'inverse de la température du pic de résonance T_ω^{-1} . Les données s'alignent parfaitement et suivent un comportement Arrhénien de même énergie d'activation $E = 15\,000$ K. L'évolution en température de ces temps de relaxation est cohérente avec celle des temps de relaxation obtenus des mesures *isothermes* de Birge et al.

* Le caractère non exponentiel de la relaxation (cf. paragraphe suivant) peut être à l'origine de la légère différence entre les données isothermes et isochrones. La simulation des signaux de la DSC modulée présentée au chapitre suivant montre en effet qu'il existe une différence entre le temps de relaxation déterminé au maximum de la résonance mesurée en expérience isochrone et le temps de relaxation réel lorsque $\beta \neq 1$.

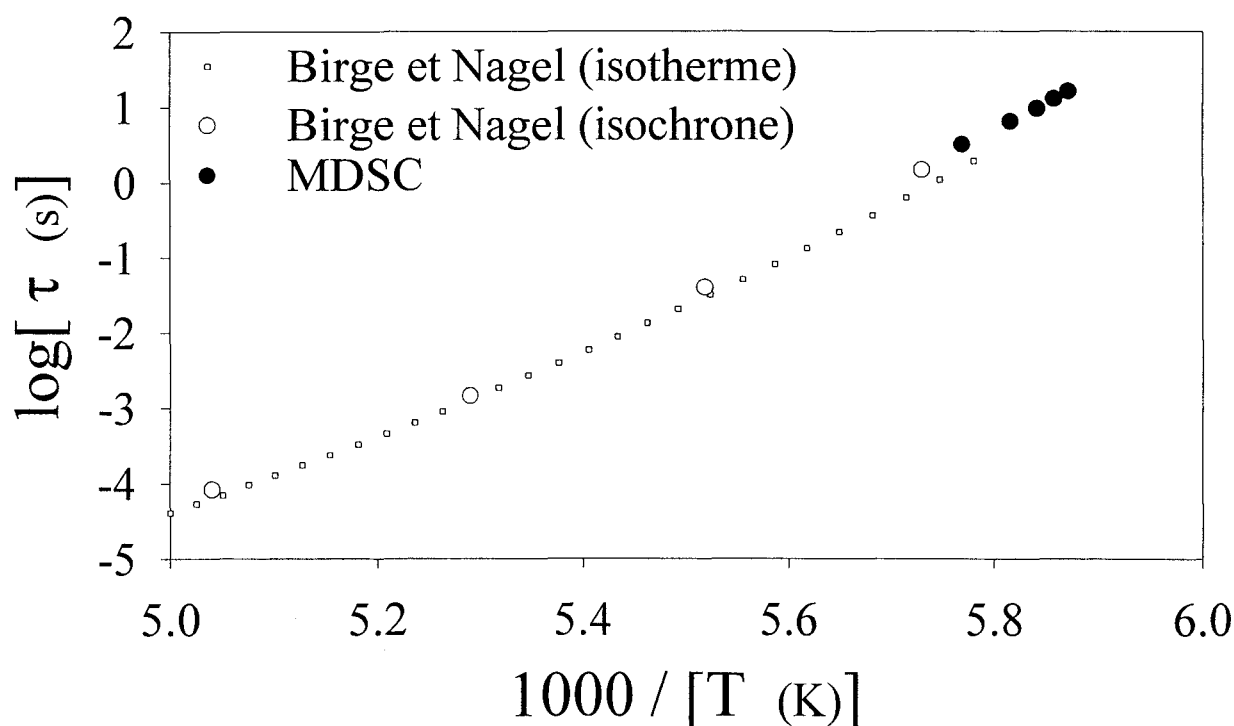


Fig VI.7 : Evolution des temps de relaxation $\tau(T_\omega)$ du propylène glycol pour les deux séries de mesures, en échelle log, en fonction de l'inverse de la température du pic de résonance T_ω^{-1} . Les données isochrones s'alignent parfaitement mais dévient légèrement d'un comportement Arrhénien. Les données isothermes de Birge et Nagel ne s'alignent pas tout à fait avec les données isochrones mais sont quand même cohérentes.

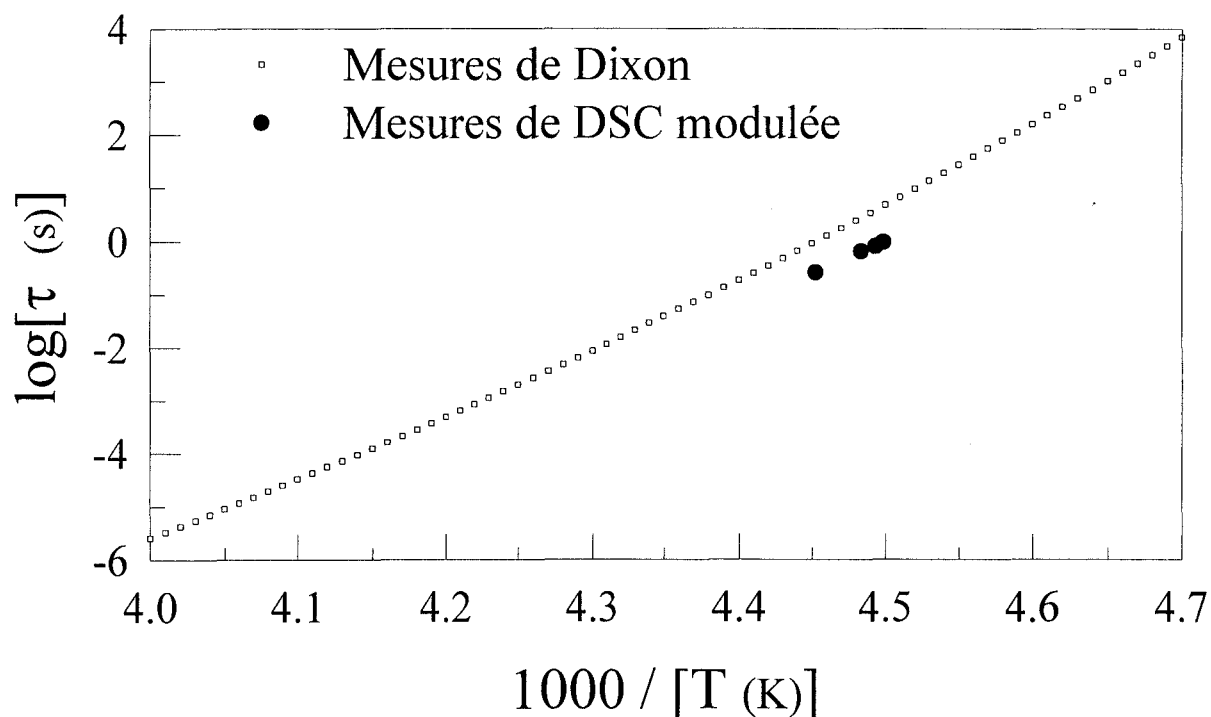


Fig. VI.8 : confrontation, dans un diagramme d'Arrhénus, des temps de relaxation obtenus des mesures isothermes de Dixon avec ceux obtenus des mesures isochrones de DSC modulée. Comme pour le propylène glycol, ces temps ne s'alignent pas parfaitement mais sont quand même cohérents entre eux.

Ces résultats montrent que les temps de relaxation déduits des mesures de DSC modulée sont cohérents avec ceux déduits de la technique SCS. Ces données sont de plus en accord avec les données diélectriques de Sandberg et al [8,2].

3) Comparaison des paramètres β

Les mesures de Birge et al, réalisées en mode isotherme ont permis d’obtenir le coefficient de non exponentialité β de la fonction exponentielle étirée $\phi(t) = \exp[-(t / \tau)^\beta]$ à partir de la forme des courbes de $C_p^*(\omega)$ [1-3]. Nous pouvons comparer ces valeurs à celles déduites de nos mesures de DSC modulée réalisées en mode isochrone en utilisant la méthode développée par Moynihan [9] et décrite au paragraphe II.B.4 du chapitre V. Il est de plus intéressant de comparer les résultats de spectroscopie de chaleur spécifique obtenus par les deux techniques à ceux de spectroscopie diélectrique disponibles afin de voir s’il y a identité entre les formes des fonctions de relaxation. L’ensemble des résultats est résumé dans le tableau V.1 :

	Glycérol	Propylène glycol	Salol
C_p^* (Birge et al)	0.65 ± 0.03 [1,2]	0.61 ± 0.04 [1,2]	0.65[3]
CP^* (DSC modulée)	0.65 ± 0.02	0.67 ± 0.02	0.65 ± 0.02
ϵ^* (Diélectrique)	0.80 ± 0.02 [8,10] 0.70 ± 0.02 [11]	0.75 [8]	

Tableau VI.1 : coefficient de non exponentialité β déduit des mesures SCS, MDSC et diélectriques en utilisant une fonction exponentielle étirée.

On peut constater que :

- Les deux méthodes de spectroscopie de chaleur spécifique donnent des valeurs de β très voisines et faibles. Cela démontre à la fois le caractère fortement non exponentiel de la relaxation enthalpique et la cohérence des résultats sur ce point.
- Les mesures de spectroscopie diélectrique mettent en évidence dans tous les cas des valeurs de β clairement plus élevées qui semblent montrer que la distribution des temps de polarisation est moins importante. Cette propriété peut s’expliquer par le fait que l’enthalpie prend en compte les relaxations de tous les degrés de liberté et pas seulement ceux de polarisation.

II. CONFRONTATION DES MESURES DE MDSC ET DE L'ANALYSE DIELECTRIQUE : COHERENCE ET COMPLEMENTARITE

Pour caractériser très précisément le comportement non Arrhénien des matériaux fragiles, il est nécessaire de mesurer les temps de relaxation sur une assez large gamme de fréquences (de l'ordre de 12 ordres de grandeur) et de températures. Les techniques les plus fréquemment utilisées sont les mesures de viscosité (en utilisant la relation de Maxwell $\tau = \eta / G_{\infty}$) et l'analyse diélectrique. Cependant, les domaines basses fréquences qui couvrent le voisinage proche de la transition vitreuse sont difficiles à atteindre dans de nombreux cas [12] :

- En relaxation diélectrique lorsque la conductivité électrique due aux impuretés ioniques contenues dans les matériaux provoque l'apparition d'une importante contribution dans le signal mesuré qui masque les processus de relaxation.
- Pour les matériaux hydratés (dont bons nombres de composés d'intérêts agronomiques et pharmaceutiques).

C'est une restriction très importante pour estimer précisément l'indice de fragilité m de ces matériaux vitrifiables.

Nous présentons ici une confrontation des données de spectroscopie diélectrique et calorimétrique que nous avons obtenues sur plusieurs matériaux moléculaires. Ces résultats permettent de discuter la cohérence et dans certains cas la complémentarité des deux techniques.

A. ETUDE DE LA METATOLUIDINE : COHERENCE ENTRE LES MESURES MDSC ET DIELECTRIQUE

La métatoluidine offre la possibilité de comparer les mesures de spectroscopie diélectrique et calorimétrique dans des conditions de mesures similaires. En effet, le signal de relaxation diélectrique peut être suivi jusqu'aux fréquences les plus basses sans qu'il soit perturbé par des phénomènes de conductivité électrique (cf. fig. VI.9). Nous avons effectué, avec les deux techniques, des mesures isochrones en utilisant la même vitesse de balayage ($q = -0.1 \text{ K / mn}$). Les mesures diélectriques ont été réalisées pour un ensemble de 15 fréquences comprises entre 0.05 Hz et 300 kHz. Ces mesures permettent de comparer l'évolution des temps de relaxation dans des domaines de température proches. De plus un

balayage a pu être réalisé à la même fréquence ($1/20 \text{ s}^{-1}$) avec les deux techniques ce qui permet de comparer directement les formes elles mêmes des susceptibilités.

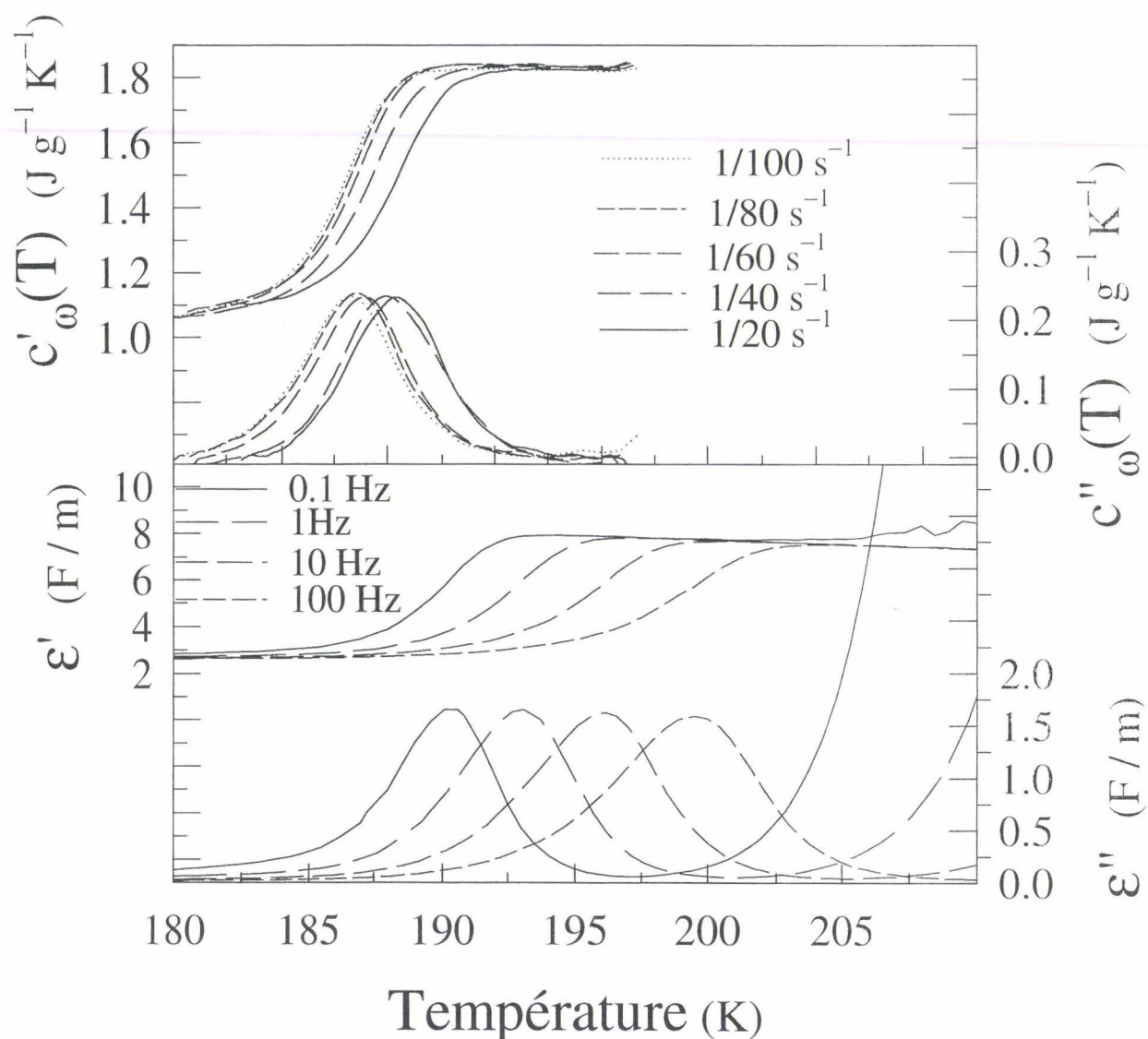


Fig. VI.9 : Evolution en température des composantes de $c_p^*(T)$ (mesurées avec la DSC modulée) et de $\epsilon^*(T)$ de la métatoluidine.

Les évolutions en température des temps de relaxation diélectrique et enthalpique sont présentées sur la figure VI.10. Elles mettent en évidence un alignement parfait des données. Pour la fréquence commune $1/20 \text{ s}^{-1}$, il y a recouvrement exact des temps caractéristiques de chaque technique. Prés de T_g , les données suivent un comportement Arrhénien (d'énergie d'activation $E = 27\,400 \text{ K}$, $\tau_0 = 2.69 \cdot 10^{-63} \text{ s}$). On déduit de ces données un indice de fragilité

$m = 65$. Ces valeurs laissent suspecter un comportement global non Arrhénien de la dynamique. Cela est mis en évidence par la courbure des temps « diélectriques » aux plus basses températures. Des mesures diélectriques isothermes ont également été réalisées. Les temps pris à la fréquence du pic de $\epsilon''(\omega)$ sont également reportés sur la figure VI.10. Leurs évolutions révèlent, à un glissement près, un comportement global de la dynamique similaire à celui des données isochrones.

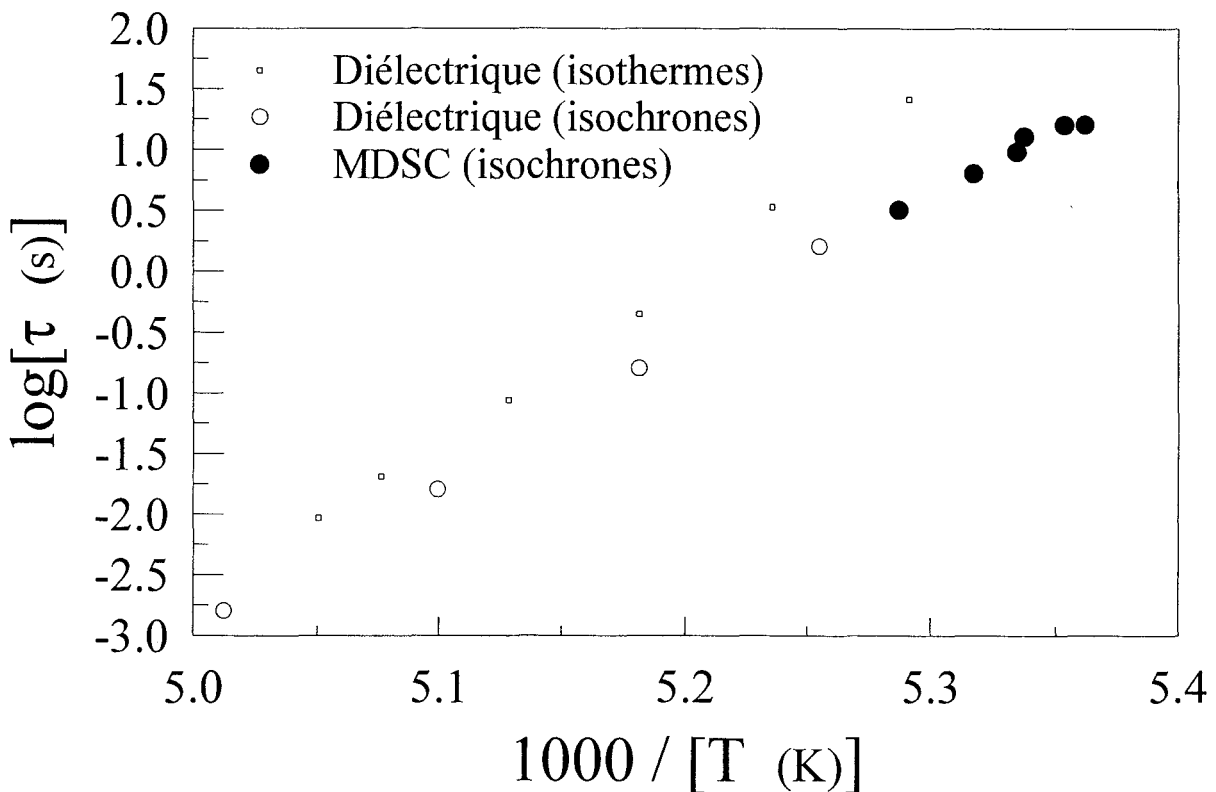


Fig. VI.10 : Evolution des temps de relaxation diélectrique et enthalpique de la métatoluïdine mesurés au maximum des résonances, en échelle log, en fonction de l'inverse de la température.

Pour chaque ensemble de mesures isochrones, le coefficient de non exponentialité β peut être déduit par la méthode de Moynihan [9]. On peut noter que pour les deux méthodes, les hauteurs des pics des parties imaginaires normalisées par l'amplitude du saut des parties réelles sont identiques ($\chi''_{\max} / \Delta\chi' \approx 0.3$). Cela donne un coefficient de non exponentialité $\beta = 0.55$. Cette valeur montre le caractère extrêmement non exponentiel de la relaxation. Les données diélectriques révèlent aussi une très légère augmentation de ce coefficient aux plus hautes températures.

Pour la fréquence $1 / 20 \text{ s}^{-1}$, il est possible de comparer les parties imaginaires des susceptibilités mesurées par les deux appareils (cf. fig. VI.11). Pour être confrontées, elles sont normalisées par la valeur du maximum de leur pic de perte. Globalement, les évolutions des parties imaginaires sont très superposables. On note en particulier que :

- Les largeurs à mi hauteur des pics de χ'' sont identiques.
- Les parties hautes températures, incluant les ailes, coïncident parfaitement.
- Aux basses températures, $C''_{\omega}(T)$ s'annule cependant plus rapidement que $\varepsilon''_{\omega}(T)$.

Cette figure révèle la cohérence globale des mesures diélectriques et calorimétriques. Les résultats montrent en particulier que les modes dont le gel est en cause à la transition vitreuse sont aussi ceux qui sont vus en relaxation diélectrique. Les écarts à basse température peuvent avoir plusieurs origines :

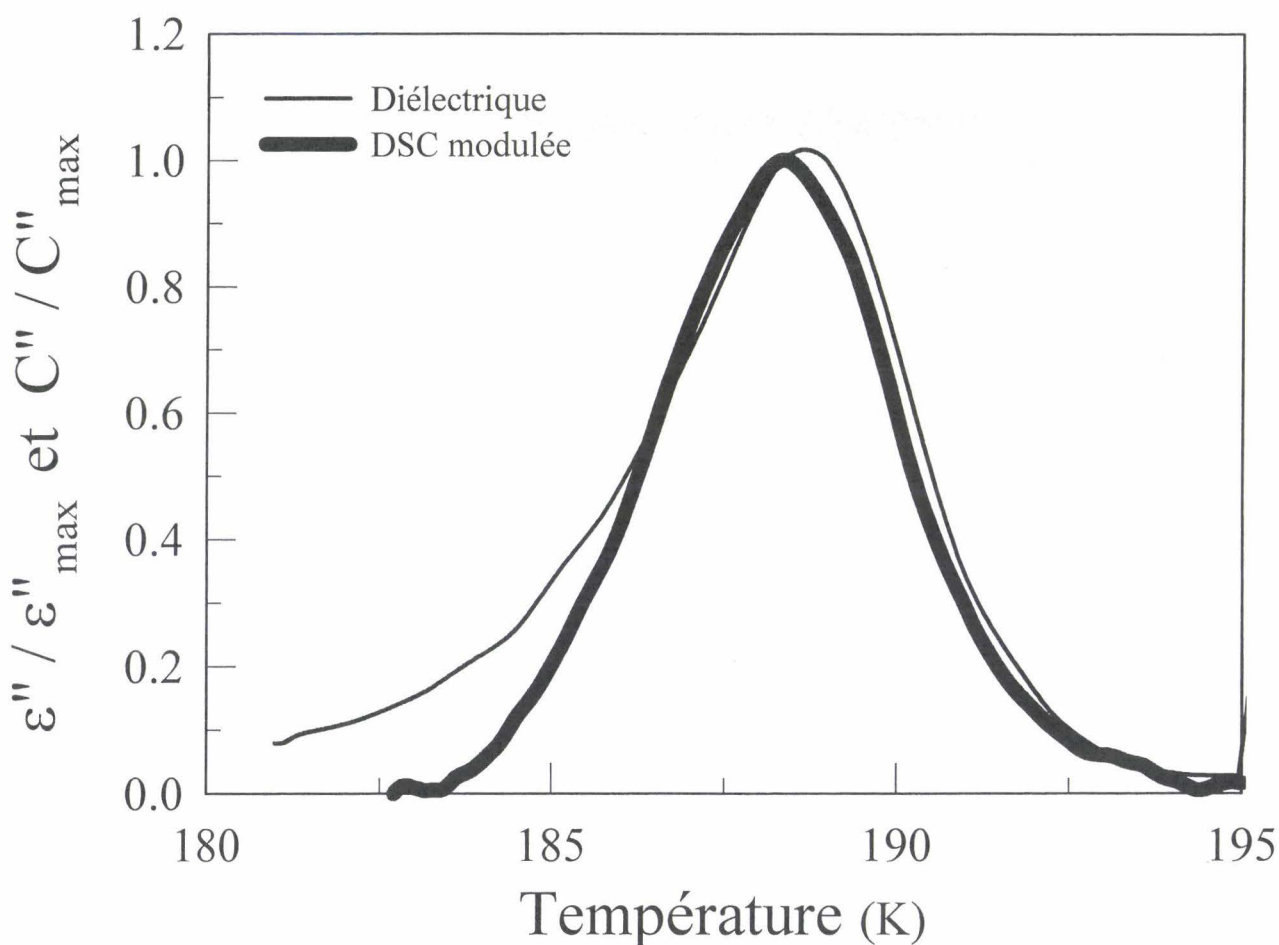


Fig. VI.11 : Confrontation de la forme des fonctions de relaxation diélectriques et enthalpiques de la métatoluïdine obtenues à la fréquence $\omega / 2\pi = 1 / 20 \text{ s}^{-1}$. Pour ce matériau, ce sont les mêmes processus de relaxation qui sont mesurés par les deux techniques.

- Si la vitesse de balayage est assez faible pour que, avec les deux techniques, on puisse considérer qu'un équilibre est effectivement atteint à chaque température, alors cette différence pourrait être attribuée à des contributions de modes différents. Dans la mesure où la relaxation enthalpique inclut a priori tous les modes envisageables, il est difficile d'invoquer cette hypothèse pour justifier de modes en excès dans les mesures diélectriques.
- Un certain aplanissement des courbes de C'' du côté basse température peut toujours être suspecté (cf. chapitre V), résultat de la compétition entre la fréquence de la modulation et la vitesse moyenne de balayage. Cependant, la simulation des signaux de la DSC modulée présentée au chapitre VII et les mesures réalisées sur le maltitol, qui est de fragilité identique à la métatoluidine, suggèrent qu'à la vitesse utilisée, cet effet doit être négligeable.
- Les masses de matériau utilisées en spectroscopie diélectrique laissent penser que la mise en équilibre thermique n'est pas atteinte. Cela peut entraîner un certain glissement très apparent des valeurs de ε'' du côté des basses températures.

B. COMPLEMENTARITE DES TECHNIQUES MDSC ET DIELECTRIQUE

Nous venons de montrer dans un cas favorable qu'il y a cohérence globale entre les données diélectriques et calorimétriques. Dans de nombreux cas, les mesures diélectriques ne permettent pas de suivre les mécanismes de relaxation jusqu'aux plus basses fréquences en raison de l'apparition d'effets de conductivité électrique qui les masquent [12]. Cela est illustré sur la figure VI.12 dans le cas particulier du maltitol.

Aux fréquences inférieures à 10 Hz, la contribution relaxationnelle disparaît des mesures de ε'' . Par contre, dans ce domaine de fréquence, un pic de relaxation est parfaitement résolu sur les courbes de C'' . L'évolution comparée des courbes de $C''_{\omega}(T)$ et de $\varepsilon''_{\omega}(T)$ ainsi que celle des temps de relaxation fournis par chaque technique (cf. fig. V.18) montrent que la DSC modulée s'avère être une technique spectroscopique complémentaire à l'analyse diélectrique. Cette propriété peut être particulièrement utile pour caractériser la mobilité moléculaire dans tous les cas où la conductivité électrique d'origine ionique est importante. C'est le cas en particulier des composés hydratés. Généralement, ces systèmes à forte conductivité ionique sont aussi ceux qui conduisent le mieux la chaleur. Ils donnent par conséquent un signal MDSC particulièrement bien résolu.

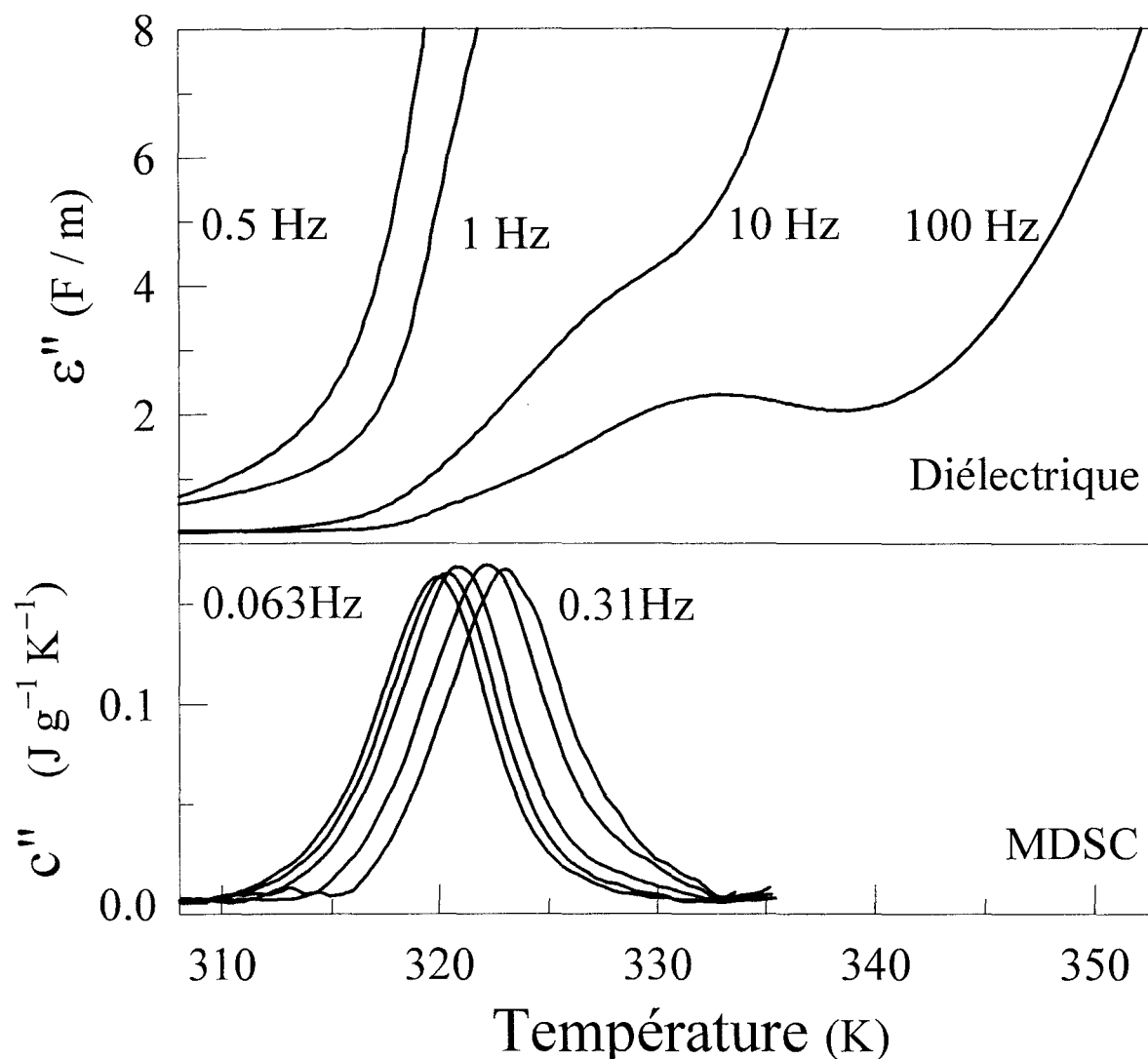


Fig. VI.12 : La partie imaginaire des susceptibilités diélectrique et enthalpique du maltitol à différentes fréquences. Dans le domaine de fréquences accessibles avec la DSC modulée, les processus de relaxation diélectrique sont masqués par la contribution de la conductivité électrique élevée du maltitol.

C. UN CAS OU LES DONNEES DES DEUX TECHNIQUES SONT DIFFERENTES : LE CYANOADAMANTANE

Dans ce paragraphe, nous présentons un cas où les temps de relaxation diélectrique et calorimétrique sont différents. Nous avons mesuré la chaleur spécifique complexe de la phase plastique sous refroidie du cyanoadamantane [13]. Pour éviter la recristallisation du composé, nous avons préalablement trempé les échantillons à 10 K / mn jusqu'à la température initiale

de l'expérience $T = 210 \text{ K}$ avant chaque mesure. Le protocole employé est celui présenté au paragraphe I.B.1.

La figure VI.13 présente les composantes de $C_p^*(T)$ du cyanoadamantane à différentes fréquences. La très mauvaise conductivité thermique et la recristallisation importante de ce matériau sont à l'origine des différences de hauteur des pics de C'' , malgré les remises à l'échelle sur la courbe de C' obtenue à la fréquence de $1 / 100 \text{ s}^{-1}$.

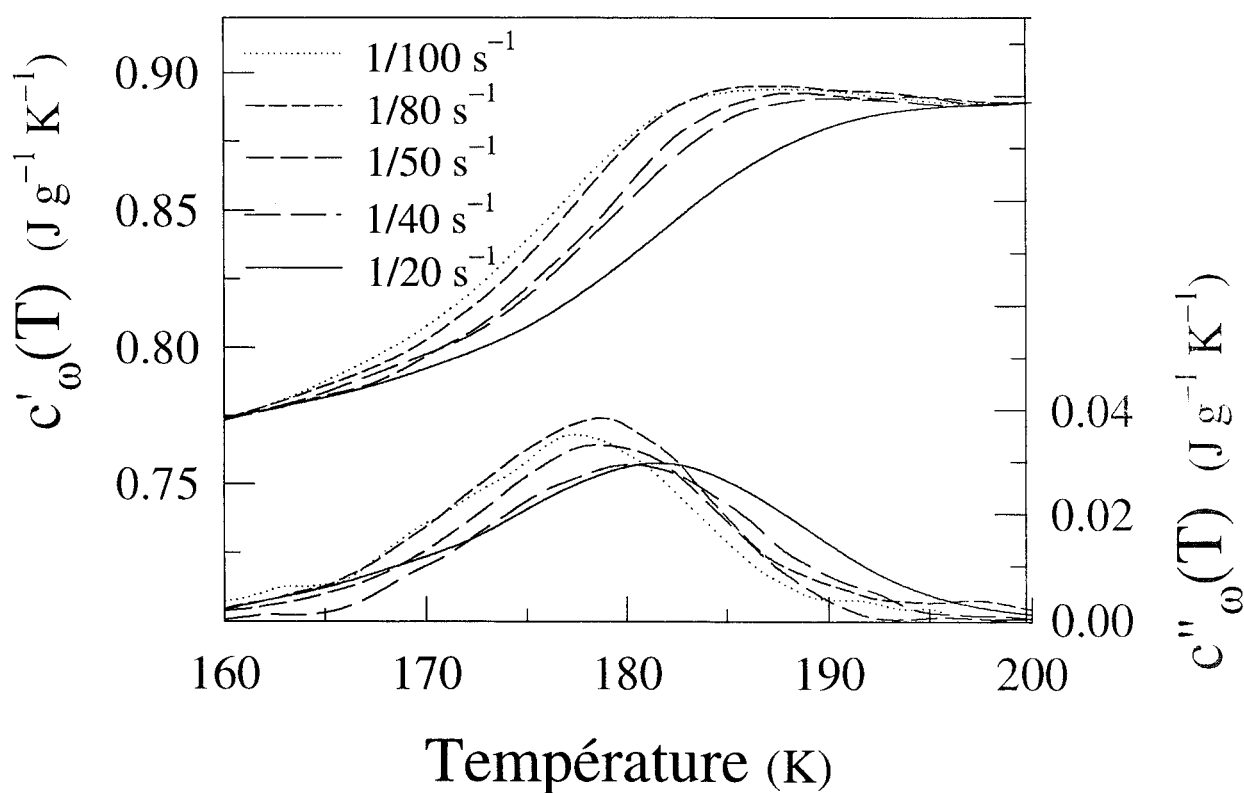


Fig. VI.13 : Evolution en température des composantes de $c_p^*(T)$ du cyanoadamantane mesurées avec la DSC modulée.

Les mesures diélectriques ont été réalisées à fréquence fixe, en variant la température. Quatre fréquences ont été sélectionnées : 1, 10, 100, 1000 Hz. Pour éviter toute recristallisation du composé, il est trempé à 30 K / mn depuis la température ambiante jusqu'à 200 K . De cette température les évolutions de ϵ' et ϵ'' sont enregistrées au refroidissement, simultanément pour les quatre fréquences, à 1 K / mn jusqu'à la température de 143 K .

La figure VI.14 confronte les temps de relaxation enthalpique et diélectrique mesurés au maximum des pics de résonance, en échelle logarithmique, en fonction de l'inverse de la température.

On constate que :

- Les temps de relaxation diélectrique suivent un comportement parfaitement Arrhénien d'énergie d'activation $E = 6\,900\text{ K}$ et de paramètre $\tau_0 = 1.15 \cdot 10^{-17}\text{ s}$. Ces valeurs correspondent à un indice de fragilité $m = 19$ révélant le caractère extrêmement peu fragile de la dynamique d'orientation des dipôles dans la phase plastique sous refroidie.
- Les temps de relaxation enthalpique suivent aussi un comportement Arrhénien mais d'énergie d'activation $E = 11\,500\text{ K}$ et de paramètre $\tau_0 = 1.22 \cdot 10^{-27}\text{ s}$. Ces valeurs correspondent à un indice de fragilité $m = 29$.

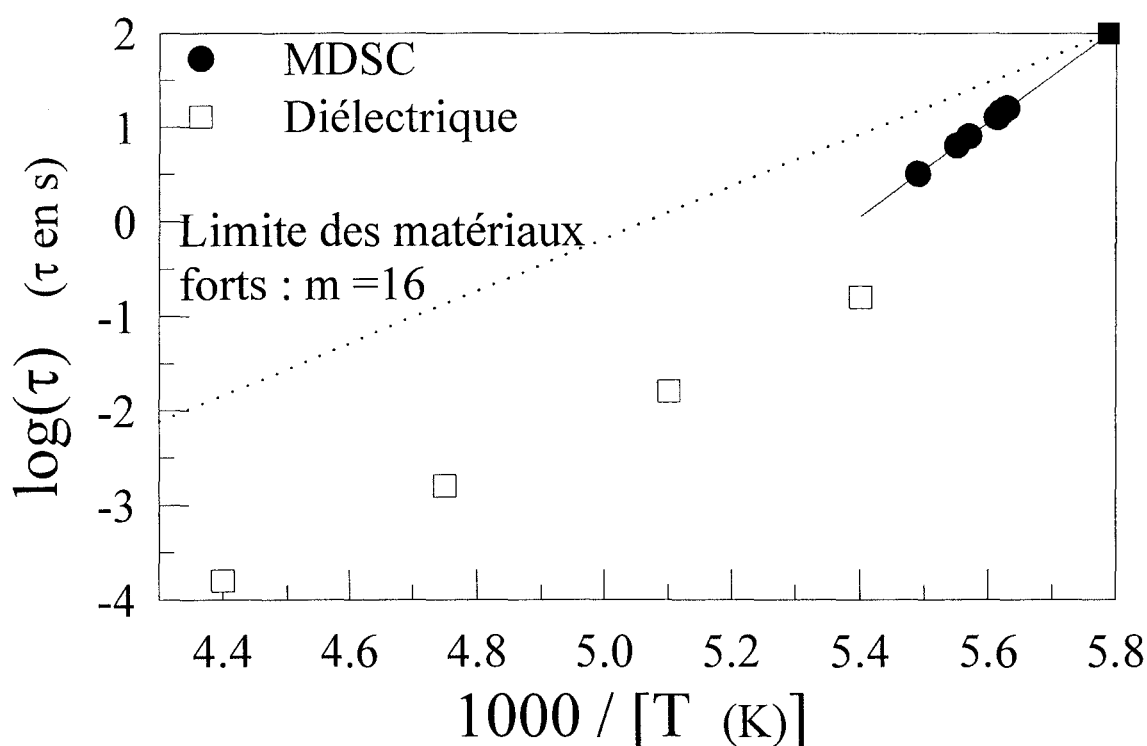


Fig. VI.14 : Evolution des temps de relaxation enthalpique et diélectrique du cyanoadamante mesurés au maximum des résonances, en échelle log, en fonction de l'inverse de la température. On constate une différence entre les temps de relaxation de près d'un ordre de grandeur.

- Un écart de près d'un ordre de grandeur entre les temps de relaxation des deux techniques. Il révèle que les fonctions de relaxation diélectrique et enthalpique sont différentes.

L'investigation par DSC modulée de tels composés cristaux plastiques et la confrontation des résultats qu'elle fournit à ceux d'autres techniques expérimentales devraient permettre de préciser la nature de la fonction de corrélation mesurée par cette technique. C'est une perspective d'étude du travail entrepris au cours de cette thèse.

III. CAPACITE DE LA MDSC A EVALUER LES PARAMETRES DYNAMIQUES DES FORMATEURS DE VERRE

Les investigations menées sur le maltitol au chapitre V ont montré que la DSC modulée offre la possibilité de réaliser une analyse spectroscopique de la chaleur spécifique dans une gamme de fréquences limitée (une décade de 0.01 Hz à 0.1 Hz). Il correspond cependant à un domaine de température situé juste au dessus de la température de transition vitreuse. Cela permet de déterminer l'énergie d'activation apparente du processus de relaxation enthalpique et donc d'accéder à l'indice de fragilité m [14]. Les études présentées aux paragraphes précédents ont de plus révélé sur certains matériaux la cohérence entre les évolutions aux différentes températures des temps de relaxations déduits des mesures de DSC modulée et de relaxation diélectrique basse fréquence. En conséquence, ces deux techniques conduisent à des énergies d'activation, mesurées près de T_g , similaires et à des indices de fragilité identiques.

Nous voulons tester ici la capacité de la DSC modulée à évaluer précisément l'indice de fragilité de différents formateurs de verre. Nous regroupons pour cela des résultats de mesures de chaleur spécifique complexe obtenus par DSC modulée de différents liquides vitrifiables connus par ailleurs pour être des matériaux de fragilité différente [5]. Le sorbitol, le salol, et l'*o*-terphényl sont des liquides réputés fragiles. Le glycerol et le propylène glycol sont des liquides de fragilité intermédiaire. B_2O_3 est un liquide fort. Les comportements dynamiques de ces matériaux ont été très étudiés par différentes techniques expérimentales (analyse diélectrique, spectroscopie de chaleur spécifique complexe, relaxation mécanique, mesure de viscosité, ...).

Ces composés ont des températures de transition vitreuse situées dans des domaines différents mais accessibles par DSC modulée en utilisant les différents fours disponibles. Les protocoles expérimentaux sont ceux utilisés pour l'étude du maltitol. Les expériences ont été réalisées au refroidissement pour éviter tout effet de vieillissement. Certains de ces composés sont hygroscopiques (cf. chapitre II). L'absorption d'eau est susceptible de modifier considérablement la mobilité moléculaire et de provoquer un décalage de T_g . Pour éviter toute absorption excessive d'eau et minimiser ces effets, nous avons réalisé les expériences avec la vitesse de refroidissement $q = -0.5 \text{ K / mn}$. Cette vitesse permet encore d'obtenir des évolutions de chaleur spécifique complexe satisfaisantes (cf. chapitre V).

Les courbes de $C_p^*(T)$ du glycérol, du propylène glycol, et du salol ont été présentées au paragraphe précédent. Les figures VI.15a, VI.15b et VI.15c montrent respectivement les parties réelle et imaginaire de $C_p^*(T)$ de B_2O_3 , de l'o-terphényle et du sorbitol. Ces courbes permettent de visualiser l'influence de la fréquence sur l'allure des susceptibilités elles mêmes.

On constate que :

- L'amplitude du saut de $C'_p(T)$ est plus grande pour les matériaux fragiles comme le sorbitol.
- La largeur à mi hauteur des pics de relaxation de B_2O_3 s'étend sur environ 30 K alors que celle du sorbitol ne s'étend que sur 5 K. La largeur à mi hauteur des courbes $C''_p(T)$ est donc plus importante pour les matériaux forts.
- Il existe un léger aplatissement des pics de $C''_p(T)$ dû à la vitesse linéaire q un peu trop élevée comme pour les courbes présentées au paragraphe I. Cette vitesse est néanmoins assez faible pour ne pas trop altérer les mesures des temps de relaxation enthalpiques et l'estimation du paramètre de non exponentialité β (cf. chapitre V).

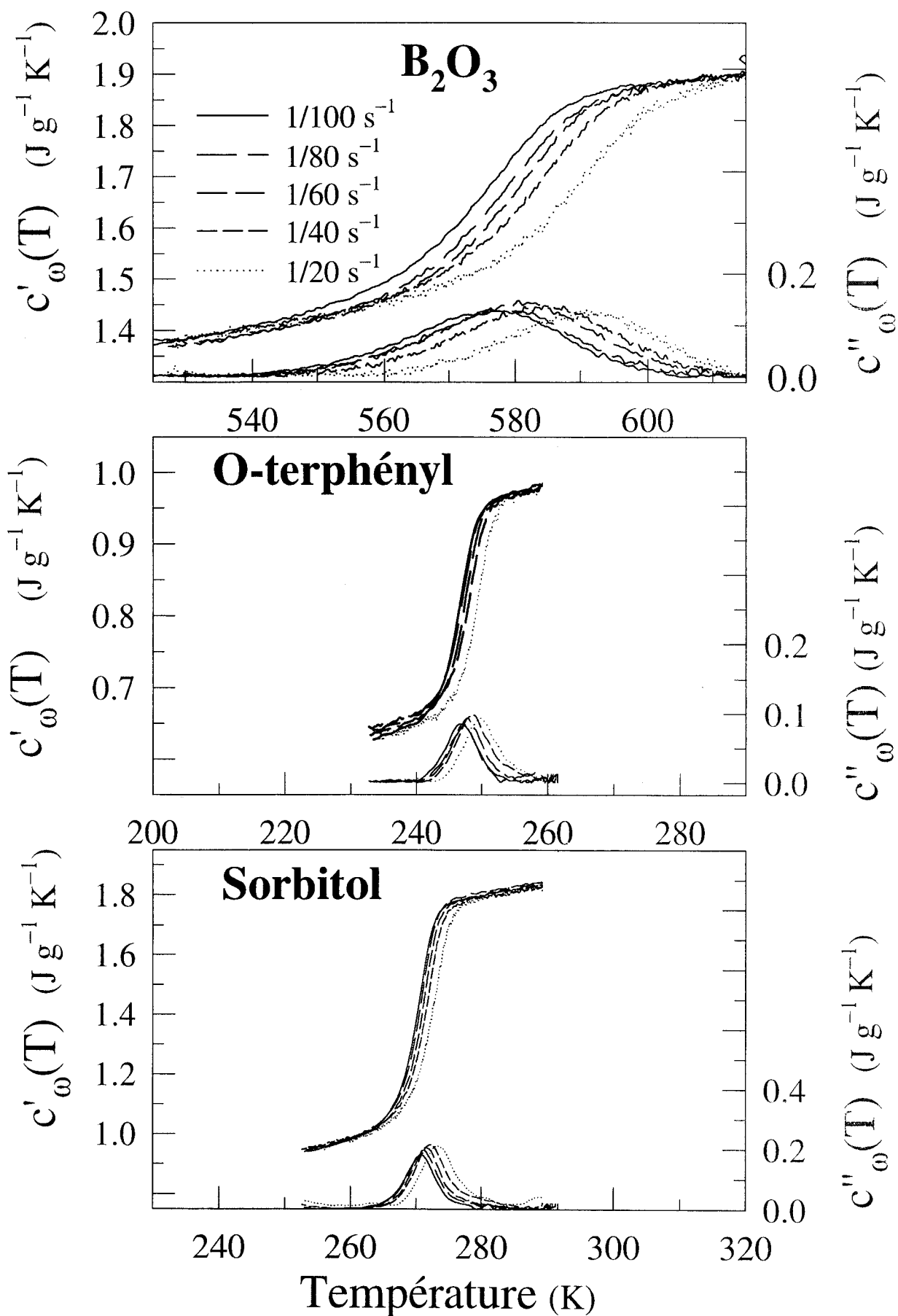


Fig. VI.15 : Evolution en température des composantes de $c_p^*\omega(T)$ mesurées avec la DSC modulée. a) B_2O_3 . b) O-terphényl. c) Sorbitol. Les courbes présentées sont à la même échelle en température.

A. FRAGILITE DYNAMIQUE

La figure VI.16 rassemble sur un même diagramme d'Arrhénius le logarithme des temps de relaxation enthalpique des différents composés obtenus avec la DSC modulée en fonction de $T_g(\tau = 100 \text{ s}) / T$. La droite en pointillé représente le comportement Arrhénien parfait (liquide de « force » maximale) et permet de situer les comportements des autres liquides. On constate que les mesures réalisées avec la DSC modulée conduisent à des droites très nettement différenciées par leurs pentes, c'est à dire leurs indices de fragilité. Comme attendu, le composé covalent B_2O_3 est le liquide le moins fragile alors que le sorbitol est le plus fragile. Le glycérol et le propylène glycol sont des matériaux de fragilité intermédiaire. L'o-terphényl et le salol sont des liquides fragiles.

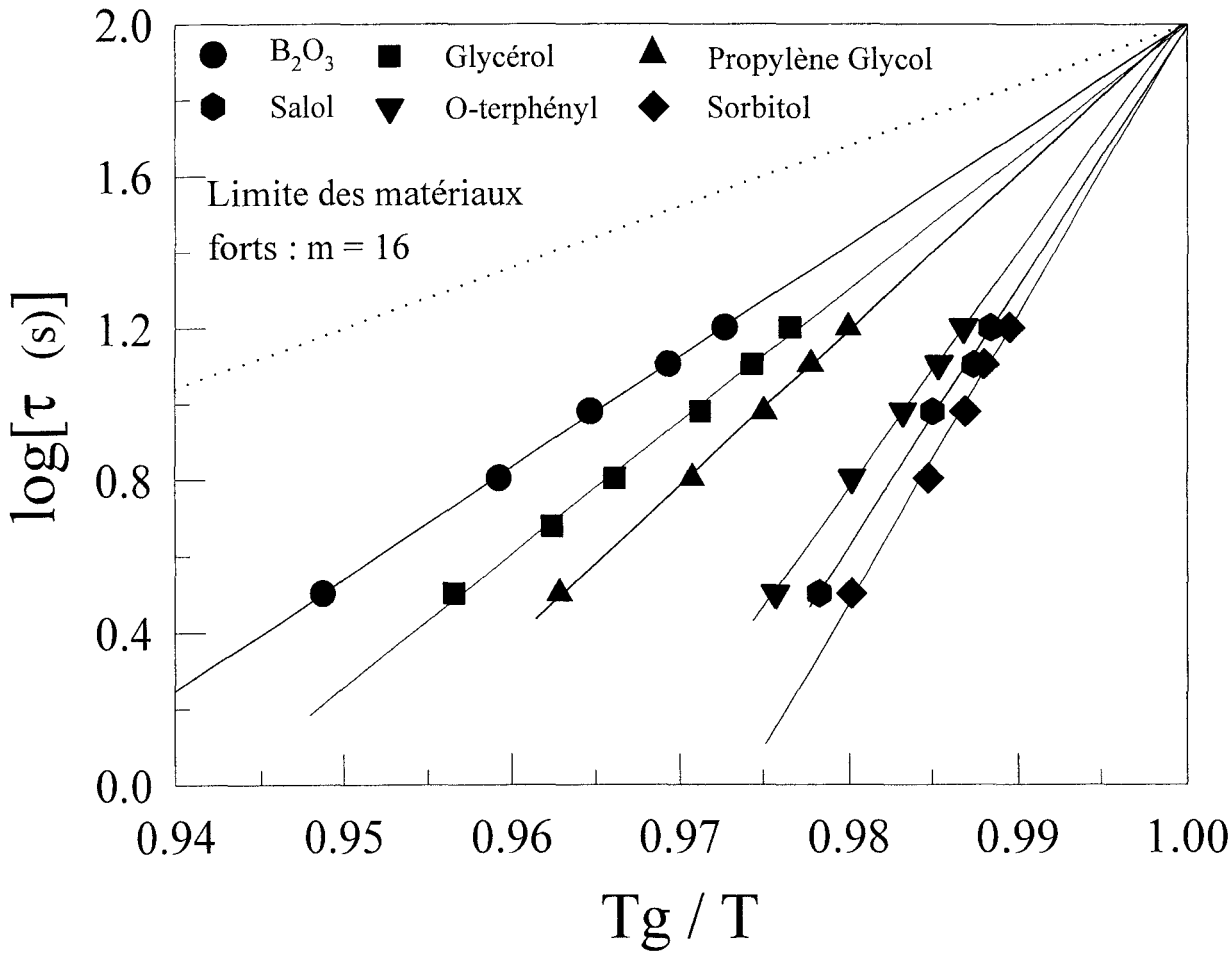


Fig. VI.16 : Evolution des temps de relaxation enthalpique ($\tau(T_\infty) = 1 / \omega$) des six composés mesurés avec la DSC modulée, en échelle log, en fonction de $T_g(\tau = 100 \text{ s}) / T$. Le comportement Arrhénien (ou fort) est représenté par la droite en pointillé. Le matériau le moins fragile est B_2O_3 . Le glycérol et le propylène glycol sont des matériaux de fragilité intermédiaire. Les autres matériaux sont de fragilité plus importante.

De plus, la DSC modulée est capable d'analyser précisément le comportement dynamique des matériaux puisqu'elle différencie parfaitement les matériaux de fragilité comparable. En particulier, on observe pour les matériaux fragiles une assez nette différence entre les pentes des droites d'Arrhénius obtenues. Cela confirme la possibilité de distinguer rapidement les liquides par cette technique, à partir de leurs indices de fragilité.

La température $T_g(\tau = 100 \text{ s})$, l'énergie d'activation E et le paramètre τ_0 , déduits d'un ajustement des temps de relaxation avec une loi d'Arrhénius (V.13) et les valeurs de l'indice de fragilité m (V.4) correspondant sont reportés pour chaque matériau dans le tableau VI.2.

	$E \text{ (K)}$	$\text{Log}(\tau_0)$ $\tau_0 \text{ en s}$	$T_g(100\text{s})$ (K)	m	ΔT_∞ (K)	$\Delta C_p/C_{p_{\text{ver}}}$ (%)	β
B_2O_3	37837	-27.287	561	29	30.5	35	0.6
Glycérol	15055	-32.8	187.8	35	7.8	76	0.65
Propylène Glycol	15750	-38.963	166.9	41	7	60	0.67
O-terphényl	34870	-60.14	243.7	62	6.5	69	0.55
Salol	34521	-66.25	219.7	68	5.3	54	0.65
Sorbitol	46715	-73.74	267.9	76	5.9	80	0.5

Tableau VI.2 : Les principaux paramètres déduits des mesures de DSC modulée caractérisant le comportement dynamique et thermodynamique de plusieurs composés vitrifiables.

Le tableau VI.3 présente les valeurs m des mêmes matériaux déterminées à partir des données d'autres techniques expérimentales. Il montre que les valeurs de m et β estimées par DSC modulée sont globalement en accord avec celles déterminées à partir des mesures publiées dans la littérature. Le classement des matériaux en fonction de leur degré de fragilité est notamment parfaitement respecté. On note néanmoins pour le sorbitol une différence d'indice m assez importante qui pourrait s'expliquer par une différence de pureté des produits utilisés.

La détermination de l'indice de fragilité m à partir des données dynamiques publiées dans la littérature a en outre révélé que certaines valeurs de m ne sont pas en accord avec celles référencées par Böhmer et al [5], en particulier pour le glycérol et l'o-terphényl.

	Tg(100s) _{biblio} (K)	Tg(100s) _{MDSC} (K)	m _{biblio}	m _{MDSC}	β _{biblio}	β _{MDSC}	Réfs
B ₂ O ₃	554	561	32	29	0.6	0.6	[15-18]
Glycérol	190	187.8	36.3	35	0.65	0.65	[1,2, 19-22]
Propylène Glycol	167	169.9	42.7	41	0.61, 0.8	0.67	[1,2] [8,9]
O-terphényl	241	243.7	63.6	62	0.57	0.55	[23,24]
Salol	218	219.7	71.3	68	0.6, 0.53	0.65	[19,25,26]
Sorbitol	274	267.9	88	76	0.5	0.5	[27-30]

Tableau VI.3 : Les principaux paramètres publiés dans la littérature caractérisant le comportement dynamique de plusieurs composés vitrifiables.

B. PARAMETRE β EXPRIMANT LE CARACTERE NON EXPONENTIEL DE LA RELAXATION

La valeur du paramètre β de chaque matériau, estimée à partir des données de la DSC modulée en utilisant la méthode de Moynihan (cf. chapitre 5), est reportée au tableau VI.2. Les valeurs obtenues concordent parfaitement avec celles trouvées dans la littérature et présentées au tableau VI.3.

A partir d'un grand nombre de mesures réalisées sur différents formateurs de verre, Böhmer et al ont proposé l'existence d'une corrélation entre les valeurs de m et β [5], le paramètre β augmentant lorsque m diminue. Bien que notre échantillonnage soit limité, on note à partir des données de la DSC modulée la même corrélation, par exemple en comparant les couples (m, β) des composés extrêmes de nos expériences : B₂O₃ (29, 0.6) et Sorbitol (88, 0.5).

C. FRAGILITE THERMODYNAMIQUE

Le tableau VI.2 regroupe également des paramètres caractérisant le comportement thermodynamique des liquides étudiés :

- la valeur du rapport $\Delta C_p / C_{p_{ver}}$ où ΔC_p est l'amplitude du saut de chaleur spécifique à T_g et où $C_{p_{ver}}$ est la valeur de la chaleur spécifique du verre mesurée à T_g. Un rapport $\Delta C_p / C_{p_{ver}}$ élevé est révélateur d'une fragilité thermodynamique importante.

- L'écart en température ΔT_{ω} des pics de $C''_{\omega}(T)$ correspondant aux fréquences extrêmes. Les matériaux dont le comportement thermodynamique est fragile sont caractérisés par des écarts ΔT_{ω} importants.

Les liquides dont le comportement dynamique est fragile sont généralement caractérisés par des valeurs ΔT_{ω} et $\Delta C_p / C_{p_{ver}}$ élevées [31]. Cette tendance est confirmée par les résultats de la DSC modulée. Seul le glycérol fait exception comme le révèle à la fois les résultats de la DSC modulée et ceux d'autres techniques expérimentales. C'est un liquide de fragilité intermédiaire caractérisé par un saut de chaleur spécifique important à T_g . Ce résultat indique que la DSC modulée restitue parfaitement à la fois les caractéristiques dynamiques et thermodynamiques des matériaux.

D. ESTIMATION DIRECTE DE L'ENERGIE D'ACTIVATION

Pour chaque matériau étudié avec la DSC modulée, en utilisant pour l'évolution en température des temps de relaxation une loi d'Arrhénius de paramètres E et τ_0 égaux à ceux obtenus du diagramme d'Arrhénius de la figure VI.16 (cf. tableau VI.2), une simple fonction de Debye donne, *sans ajuster*, une assez bonne représentation de la partie imaginaire de $C_p^*_{\omega}(T)$. Les figures VI.17a et VI.17b montrent les cas particuliers d'un matériau fort (B_2O_3) et d'un matériau intermédiaire (le glycérol). La figure V. 9 du chapitre V montre le cas particulier d'un matériau fragile (le maltitol, $m = 75$). On constate que :

- la position des maximums des pics de $C''_{\omega}(T)$ coïncide exactement pour chaque fréquence utilisée.
- La partie haute température du pic de la résonance est presque parfaitement reproduite lorsque la fréquence est égale à $1 / 100 \text{ s}^{-1}$.

Ces observations prouvent la consistance interne des mesures de chaleur spécifique complexe réalisées avec la DSC modulée quelle que soit la fragilité du matériau étudié. Elles montrent aussi qu'une seule expérience de DSC modulée réalisée à la fréquence de $1 / 100 \text{ s}^{-1}$ (avec $q < 0.5 \text{ K / mn}$), suffit à déterminer assez précisément les paramètres E et τ_0 de la loi d'Arrhénius en ajustant la partie haute température de la résonance avec une fonction de Debye.

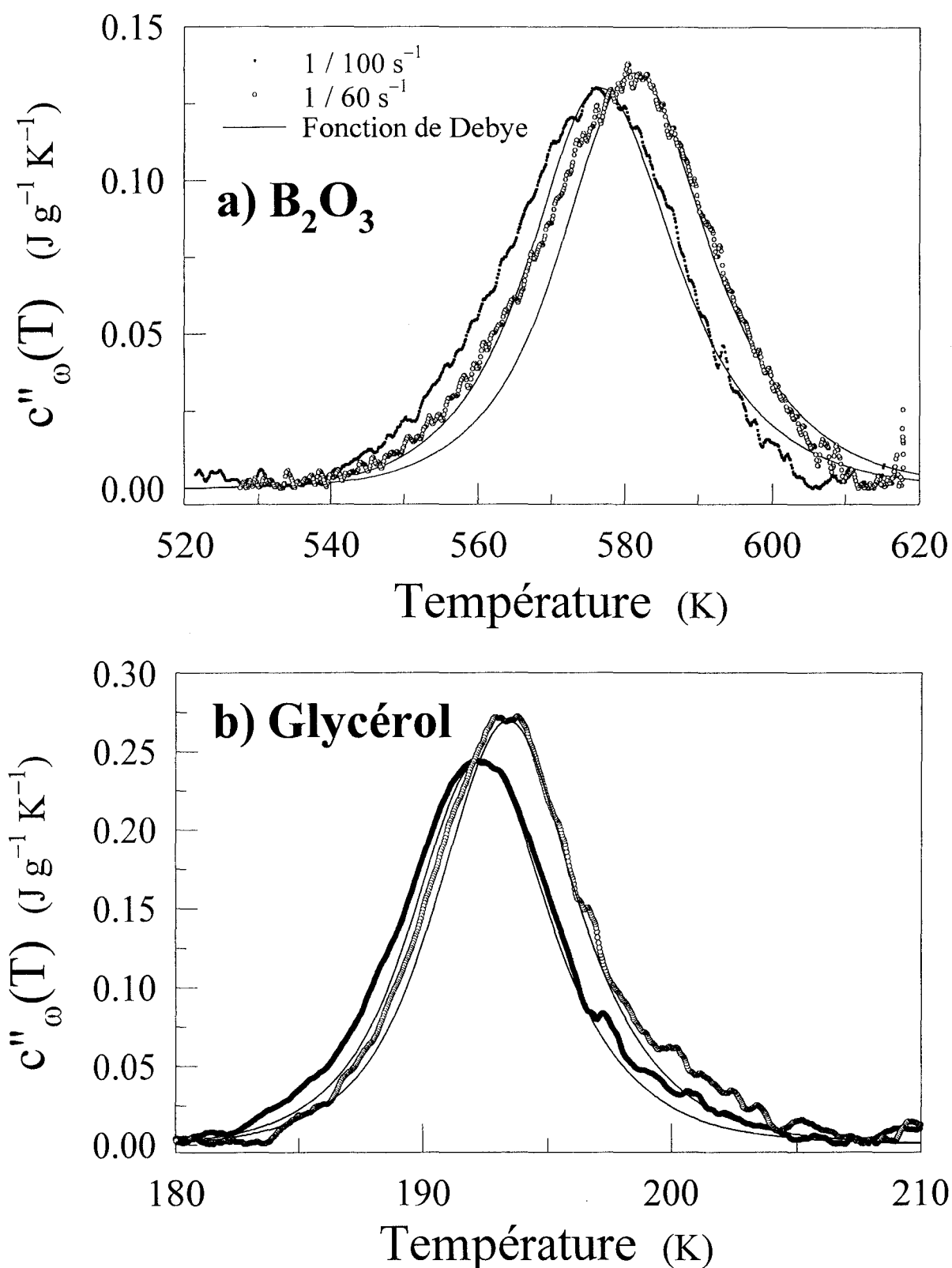


Fig. VI.17 : La partie imaginaire de la chaleur spécifique complexe à différentes fréquences en parallèle avec la partie imaginaire de la fonction de Debye V.10. a) B_2O_3 . b) Le glycérol. Pour les deux composés, $\tau(T)$ a pour paramètres ceux présentés dans le tableau V.1. Pour chaque fréquence utilisée, la position des maximums des pics et l'aile haute température des résonances sont exactement reproduites.

IV. COMPARAISON DSC CLASSIQUE – DSC MODULEE

Les travaux de Moynihan et al [32] ont montré que la dépendance en température du temps de relaxation τ des matériaux peut être évaluée assez précisément par la dépendance de la température de transition vitreuse T_g avec la vitesse moyenne de balayage q . Puisque la transition vitreuse se produit lorsque le temps de relaxation enthalpique τ du système est comparable au temps associé à la vitesse de balayage q , on peut attendre pour deux vitesses de balayages q_1 et q_2 différentes la relation suivante [33] :

$$q_1 \cdot \tau_1 = q_2 \cdot \tau_2 = \text{Cte} \quad (\text{VI.6})$$

Sur un domaine étroit de température, le comportement du temps de relaxation τ avec la température de transition vitreuse T_g est Arrhénien :

$$\tau(T_g) = \tau_0 \cdot \exp(E / T_g) \quad (\text{VI.7})$$

E est une énergie d'activation. D'après la relation VI.6, on en déduit pour la vitesse de balayage une relation analogue :

$$|q| \propto \exp(- E / T_g) \quad (\text{VI.8})$$

Pour un composé donné, en faisant varier la vitesse de balayage, et en prenant la même définition de la température de transition vitreuse calorimétrique (par exemple au point milieu), on peut donc estimer la valeur de l'énergie d'activation E apparente du processus de relaxation enthalpique.

Dans ce paragraphe, nous comparons sur l'exemple du maltitol et du sorbitol les données dynamiques obtenues de mesures de DSC classique à celles obtenues de mesures spectroscopiques de DSC modulée dans le but de déterminer les avantages de cette dernière par rapport à la DSC classique. Les expériences de DSC modulée ont été décrites aux paragraphes précédents. Les expériences de DSC classique ont été réalisées au réchauffage à des vitesses linéaires comprises entre 0.5 K / mn et 10 K / mn.

La figure VI.18 montre les résultats des expériences de DSC classique sur le maltitol. La vitesse de balayage q (en échelle logarithmique) est tracée en fonction de T_g (point milieu). L'évolution linéaire des points dans cette représentation confirme la relation VI.6. On

déduit de ce graphe une énergie d'activation de 54 000 K. Celle obtenue des investigations par DSC modulée est de 55 000 K (cf. chapitre V).

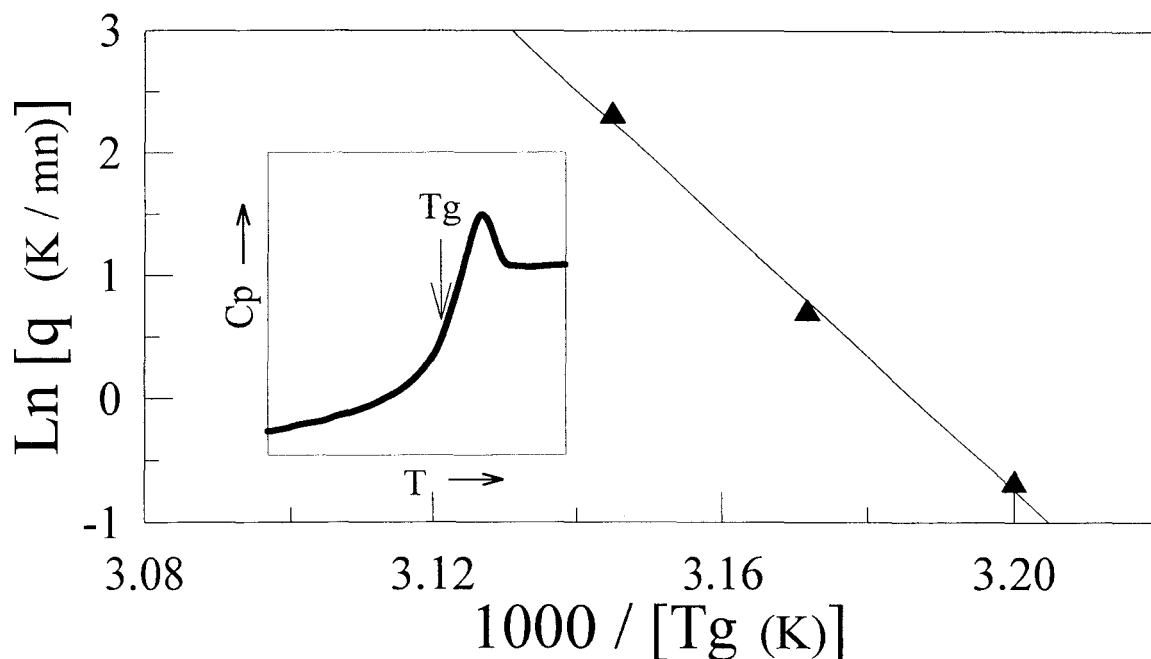


Fig. VI.18 : Diagramme représentant le logarithme de la vitesse q en fonction de $1000 / T_g$. L'évolution Arrhénienne confirme la relation VI.8. L'énergie d'activation déduite est de 54 000 K. En insert : définition de la température T_g sur la courbe de la chaleur spécifique du maltitol.

Simatos et al [33] ont déterminé l'énergie d'activation du sorbitol par DSC classique. En prenant pour T_g la définition précédente, ils trouvent au voisinage de la transition vitreuse une énergie d'activation de 355 kJ / mol. Des investigations par DSC modulée, nous déduisons dans ce même domaine de température une énergie d'activation de 46 700 K, soit 388 kJ / mol.

Pour les deux matériaux, les valeurs des énergies d'activation obtenues à partir des deux techniques correspondent parfaitement. La DSC classique est par conséquent en mesure de fournir les énergies d'activation des processus de relaxation dans un domaine de température proche de T_g . Cependant, la localisation de la température de transition vitreuse T_g avec cette technique est assez imprécise, et l'incertitude sur la valeur mesurée est assez élevée. De plus, la détermination précise de la fragilité d'un matériau est difficile puisque la localisation de la température $T_g(100 \text{ s})$, nécessaire à l'estimation de l'indice de fragilité m (cf. relation V.5), n'est pas possible, cette technique n'étant pas en mesure de fournir la valeur des temps de relaxation.

En relation avec la transition vitreuse et les relaxations enthalpiques associées décrites au chapitre I, les avantages de la DSC modulée par rapport aux techniques différentielles habituelles sont :

- La mesure directe de la chaleur spécifique « thermodynamique ». La technique DSC modulée permet en effet d'obtenir en une seule expérience la mesure absolue de la chaleur spécifique de l'échantillon (cf. équation IV.31). La qualité de cette mesure peut être estimée par comparaison avec les résultats précis de calorimétrie adiabatique.
- La séparation de la part « non réversible » attribuable *en grande partie* au rattrapage rapide du niveau liquide métastable (cf. fig. I.5). Il est clair en observant les courbes de flux de chaleur total mesurées au réchauffage (cf. fig. IV.4c et IV.5c) que ces deux événements sont mêlés dans un thermogramme de DSC standard.
- La mesure de la chaleur spécifique complexe qui permet une étude dynamique des relaxations enthalpiques du liquide métastable à l'approche de T_g .

Références

- [1] N. O. Birge, S. R. Nagel, Phys. Rev. Lett. **54**, (1985), 2674
- [2] N. O. Birge, Phys. Rev. B, **34**, 3 (1986), 1631
- [3] P. K. Dixon, Phys. Rev. B, **42**, 13, (1990), 8179
- [4] N. O. Birge, S. R. Nagel, Rev. Sci. Instrum., **58**, 8, (1987), 1464
- [5] R. Böhmer, K. L. Ngai, C. A. Angell, D. J. Plazek, J. chem. Phys., **99**, 5, (1993), 4201
- [6] P. Papon, J. Leblond, Thermodynamique des états de la matière, Hermann
- [7] A. K. Jonsher, Dielectric relaxation in solids, Chelsea Dielectric Press, London (1983)
- [8] O. Sandberg, P. Andersson, G. Backstrom, J. Phys. E, **10**, (1977), 474
- [9] C. T. Moynihan, L. P. Boesch, N. L. Laberge, Phys. Chem. Glass., **14**, 6, (1973) 122
- [10] F. S. Howell, Ph. D. thesis, The Catholic University of America, 1972
- [11] K. L. Ngai, R. W. Rendell, Phys. Rev. B, **41**, 1, (1990), 754
- [12] A. K. Jonsher, Dielectric relaxation in solids, Chelsea Dielectric Press, London (1983)
- [13] M. Foulon, J. P. Amoureux, J. L. Sauvajol, J. Lefebvre, M. Descamps, J. Phys C : Solid State Phys., **16**, (1983), L265
- [14] R. Böhmer, J. Non Crys. Solids, **172-174**, (1994), 628
- [15] P. B. Macedo, W. Capps, T. A. Litovitz, J. Chem. Phys., **44**, 9, (1966), 3357

- [16] W. Capps, P. B. Macedo, B. O'Meara, T. A. Litovitz, J. Chem. Phys., **45**, 9, (1966), 3431
- [17] P. B. Macedo, A. Napolitano, J. Chem. Phys., **49**, 4, (1968), 1887
- [18] J. A. Bucaro, H. D. Dardy, R. D. Corsaro, J. Appl. Phys., **46**, 2, (1975), 741
- [19] A. Barkatt, C. A. Angell, J. chem. Phys., **70**, (1979), 901
- [20] T. A. Litovitz, G. E. McDuffie, J. Chem. Phys., **39**, 3, (1963), 729
- [21] G. E. McDuffie, T. A. Litovitz, J. Chem. Phys., **37**, 8, (1962), 1699
- [22] D. W. Davidson, R. H. Cole, J. Chem. Phys. **19**, (1951), 1484
- [23] W. T. Laughlin, D. R. Uhlmann, J. Phys. Chem., **76**, 16, (1972), 2317
- [24] P. K. Dixon, S. R. Nagel, Phys. Rev. Let., **61**, 3, (1988), 341
- [25] P. K. Dixon, L. Wu, S. R. Nagel, B. D. Williams, J. P. Carini, Phys. Rev. Let., **65**, 9, (1990), 1108
- [26] D. L. Sidebottom, C. M. Sorensen, Phys. Rev. B, **40**, 1, (1989), 461
- [27] R. Nozaki, D. Suzuki, S. Ozawa, Y. Shiozaki, J. Non-Cryst. Solids, **235-237**, 393
- [28] K. L. Ngai, R. W. Rendell, D. J. Plazek, J. Chem. Phys., **94**, 4, (1991), 3018
- [29] C. A. Angell, R. C. Stell, W. Sichina, J. Phys. Chem. **86**, (1982), 1540
- [30] C. Angell, D. L. Smith, J. Phys. Chem., **86**, (1982), 3845
- [31] C. A. Angell, J. Non-Cryst. Solids, **131-133**, (1991), 13
- [32] C. T. Moynihan, A. J. Easteal, J. Wilder, J. Tucker, J. Phys. Chem., **78**, 26, (1974), 2673
- [33] D. Simatos, G. Blond, G. Roudaut, D. Champion, J. Perez, A. L. Faivre, J. Therm. Anal., **47**, (1996), 1419

CHAPITRE VII

SIMULATION DES EXPERIENCES
DE DSC MODULEE A LA TRANSITION
VITREUSE

I. INTRODUCTION

Nous avons réalisé une simulation numérique du mode de fonctionnement de la DSC modulée. Elle reproduit par le calcul tous les signaux délivrés par l'appareil à la transition vitreuse et a pour but de confirmer l'aptitude de cette technique à fournir des mesures spectroscopiques de chaleur spécifique.

La simulation nous permettra en particulier :

- De mieux comprendre l'allure des courbes du flux de chaleur modulé à la transition vitreuse.
- De démontrer que la DSC modulée permet la détermination des temps de relaxation enthalpique d'un matériau dans un domaine de température situé juste au dessus de la transition vitreuse.
- De préciser les effets de compétition entre les deux perturbations exercées sur l'échantillon, en particulier l'aplanissement du pic de la partie imaginaire de $C_p^*(\omega)(T)$ constaté expérimentalement (cf. paragraphe II du chapitre V).
- D'optimiser le choix de la vitesse moyenne de balayage pour éviter l'aplanissement du pic de $C''(\omega)(T)$

Pour traduire numériquement la relaxation enthalpique qui suit une variation ΔT de température, nous avons utilisé une loi phénoménologique (celle de Kohlrausch – Williams – Watts), fonction du temps et de la température, communément admise comme décrivant correctement le comportement d'un liquide vitrifiable. La simulation prend en compte un certain nombre de paramètres (q , A , ω) analogues à ceux de l'expérience. Les effets de transferts de chaleur et donc de déphasage entre la températures de l'échantillon et celle du four ne sont pas simulés.

Les résultats de la simulation sont présentés, analysés et discutés au paragraphe III. L'allure des courbes du flux de chaleur modulé à la transition vitreuse est interprétée au paragraphe IV. Au paragraphe V, nous analysons l'influence des paramètres de la rampe de température modulée sur les signaux simulés. Le paragraphe II décrit tout d'abord le principe de la simulation.

II. PRINCIPE DE LA SIMULATION

Le programme reproduit les principaux signaux fournis par l'appareil aussi bien au refroidissement qu'au réchauffage. Ce dernier sens de balayage peut être précédé d'un vieillissement isotherme à basse température. Tous les modes opératoires réalisés expérimentalement peuvent donc être simulés (étude de la chaleur spécifique complexe au refroidissement et au réchauffage et étude en temps réel des relaxations enthalpiques d'un verre qui a vieilli). Il est alors possible de comparer les résultats de la simulation aux résultats expérimentaux de la DSC modulée exposés aux chapitres précédents. Par la suite, nous décrivons principalement les résultats relatifs à la spectroscopie de chaleur spécifique.

A. REPRODUCTION DE LA RAMPE DE TEMPERATURE

Le principe utilisé pour calculer le flux de chaleur repose sur une discrétisation de la rampe de température. Un refroidissement (ou un réchauffage) à la vitesse q est en effet équivalent à une succession de sauts de température ΔT , chacun des sauts étant suivi d'un vieillissement isotherme Δt tel que $q = \Delta T / \Delta t$. La simulation est d'autant plus proche de la réalité que le saut ΔT (c'est à dire la durée Δt) est petit.

La température est modulée et s'exprime en fonction du temps par la relation :

$$T(t) = T_i + qt + A \sin(\omega t) \quad (\text{VII.1})$$

où T_i est la température initiale, A et ω , les paramètres de la modulation, et q , la vitesse de la rampe linéaire. Le saut de température ΔT à l'instant t se déduit de VII.1 par la relation :

$$\Delta T = T(t + \Delta t) - T(t) \quad (\text{VII.2})$$

Puisque la température est modulée, ΔT n'est pas constant. Les performances de l'ordinateur utilisé permettent de fixer Δt à 0.01 s. Une plus petite valeur augmente en effet le nombre de points à calculer et les capacités de l'ordinateur utilisé sont dépassées pour $\Delta t < 0.01$ s. Cette valeur est néanmoins assez petite pour retranscrire correctement la réalité, c'est à dire la continuité du refroidissement ou du réchauffage.

B. DESCRIPTION PHENOMENOLOGIQUE DE LA RELAXATION ENTHALPIQUE

Le temps de relaxation τ du « système » à la température $T(t)$ est calculé en utilisant la loi de Vogel – Fulcher – Tamman (VTF), modèle phénoménologique communément utilisé pour décrire l'évolution de τ en fonction de la température (cf. chapitre I) :

$$\tau(T(t)) = \tau_0 \cdot \exp[B / (T(t) - T_0)] \quad (\text{VII.3})$$

B , T_0 et τ_0 sont des paramètres choisis arbitrairement. La température de transition vitreuse du « système » dépend directement des valeurs de ces paramètres.

Le flux de chaleur à la température $T(t)$ est égal à la chaleur dégagée par unité de temps lors de la relaxation enthalpique qui suit le saut de température ΔT (cf. fig. VII.1). La relaxation enthalpique permet, lorsque la température est suffisamment élevée, le retour du « système » à l'équilibre. La variation de ΔT entraîne la modulation du flux de chaleur qui est composé de deux contributions. La première est attribuée aux degrés de liberté qui relaxent instantanément quelle que soit la température et qui donnent naissance à l'enthalpie du verre en dessous de T_g . La seconde est attribuée aux degrés de liberté qui gèlent à T_g . Pour le calcul du flux de chaleur modulé $\dot{Q}(T)$ à une température $T(t)$, nous devons imposer dans le programme :

- L'évolution de l'enthalpie du « liquide en équilibre métastable » en fonction de la température (cf. figure VII.1). Nous l'avons choisie linéaire par simplicité :

$$H_{\text{liq}}(t) = C_{p_{\text{liq}}} \cdot T(t) \quad \text{avec } C_{p_{\text{liq}}} = \text{Cte} \quad (\text{VII.4})$$

- L'évolution de l'enthalpie du « verre » en fonction de la température (cf. figure VII.1). Nous l'avons également choisie linéaire :

$$H_{\text{ver}}(t) = C_{p_{\text{ver}}} \cdot T(t) \quad (\text{avec } C_{p_{\text{ver}}} = \text{Cte} < C_{p_{\text{liq}}}) \quad (\text{VII.5})$$

- La loi décrivant l'évolution de l'enthalpie « perdue par le système » au cours de la relaxation enthalpique des processus qui gèlent à T_g . Nous avons utilisé la loi de Kohlrausch – Williams – Watts :

$$\Delta H_{\text{liq}} = \Delta H_{\infty}(T) \cdot [1 - \exp(-(\Delta t / \tau(T))^{\beta})] \quad (\text{VII.6})$$

L'amplitude $\Delta H_{\infty}(T)$ de la relaxation (cf. fig. VI.1) est calculée par itérations successives au cours du programme. Elle est fonction des enthalpies du liquide et du verre. Le temps de relaxation $\tau(T)$ est calculé comme indiqué précédemment. L'expression de l'enthalpie perdue par le « système » au cours de la relaxation enthalpique ΔH_{ver} des processus qui persistent aux températures inférieures à T_g est :

$$\Delta H_{\text{ver}} = C_{p_{\text{ver}}} \cdot \Delta T \quad (\text{VII.7})$$

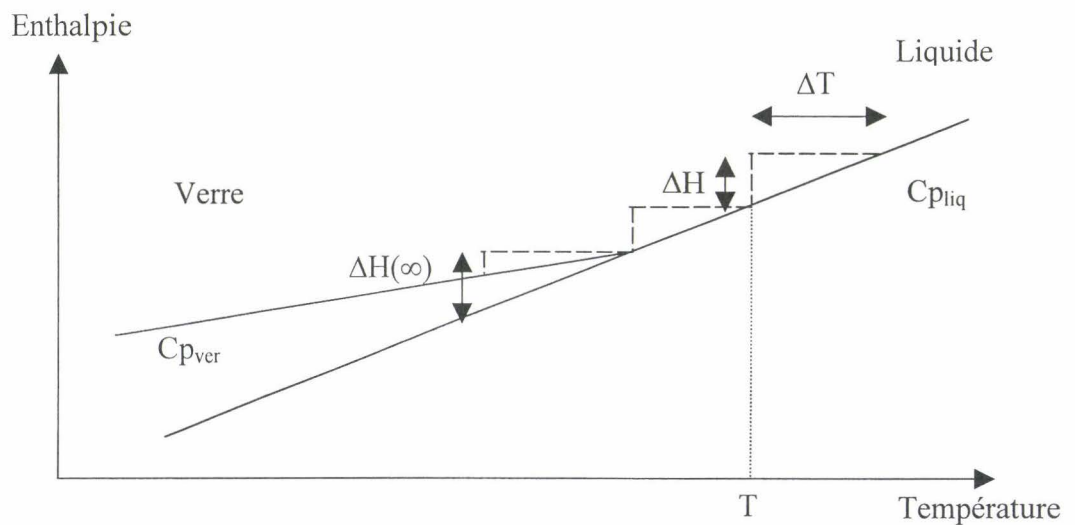


Fig. VII.1 : Principe de la simulation : discrétisation de la rampe de température.

Le flux de chaleur correspond à la chaleur dégagée par unité de temps :

$$\dot{Q}(t) = \Delta H_{\text{liq}} / \Delta t + \Delta H_{\text{ver}} / \Delta t \quad (\text{VII.8})$$

A chaque température $T(t)$, le flux de chaleur modulé est donc calculé par la relation :

$$\dot{Q}(T) = C_{p_{\text{ver}}} \cdot \Delta T / \Delta t + \Delta H_{\infty}(T) \cdot [1 - \exp(-(\Delta t / \tau(T))^{\beta})] / \Delta t \quad (\text{VII.9})$$

Le flux de chaleur moyen s'obtient de la même manière, la température utilisée pour déterminer le saut ΔT à un instant t étant la valeur moyenne de la température modulée ($\bar{T}(t) = T_i + qt$). La transition vitreuse a lieu lorsque $\tau \approx \Delta T / q$. Les flux de chaleur moyen et modulé étant calculés, on leur applique les traitements standards décrits au paragraphe II du chapitre IV. On en déduit la capacité calorifique complexe et les flux de chaleur « réversible » et « non réversible ».

III. COMPARAISON DES SIGNAUX SIMULES AUX SIGNAUX EXPERIMENTAUX

Dans ce paragraphe, nous testons la simulation en comparant les signaux qu'elle produit aux signaux expérimentaux.

A. CHOIX DES CONSTANTES INTERVENANTS DANS LA SIMULATION

Pour tester la validité des signaux obtenus par simulation, nous avons choisi comme paramètres dans la loi de Vogel – Fulcher – Tamman (cf. relation VII.3) ceux obtenus lors de l'étude du maltitol (cf. paragraphe II.B.4 du chapitre V) : $B = D \cdot T_0 = 2600 \text{ K}$, $T_0 = 257 \text{ K}$, $\tau_0 = 10^{-14} \text{ s}$. Nous avons choisi la valeur de β intervenant dans la loi de KWW égale à 0.6.

Nous utilisons des paramètres ($q = 2 \text{ K / mn}$, $A = 0.212 \text{ K}$, $2\pi / \omega = 1 / 40 \text{ s}^{-1}$) identiques à ceux utilisés pour les expériences. La vitesse oscille ainsi entre 0 et 4 K / mn (cf. fig. VII.2). Nous attendons donc une transition vitreuse aux environs de 320 K comme pour le maltitol.

B. PRESENTATION DES SIGNAUX SIMULES : CONFRONTATION A LA REALITE

Les figures VII.2 et VII.3 présentent de façon similaire aux figures IV.3a et IV.5a les signaux bruts (flux de chaleur modulé et vitesse de balayage modulée) obtenus respectivement au refroidissement et au réchauffage. La comparaison des figures montre que les courbes simulées du flux de chaleur modulé présentent *exactement* les mêmes caractéristiques que celles obtenues lors des expériences de DSC modulée :

- Les points du flux de chaleur modulé pour lesquels la vitesse de chauffage est nulle sont nuls de part et d'autre de l'accident central. Ils ne sont pas nuls à la transition et forment un pic dont l'origine sera expliquée au paragraphe IV.
- Les domaines séparés par l'accident central sont caractérisés par une différence de l'amplitude du flux de chaleur modulé.
- L'accident central présente au réchauffage un pic endothermique attribuable à la relaxation enthalpique du « verre ».

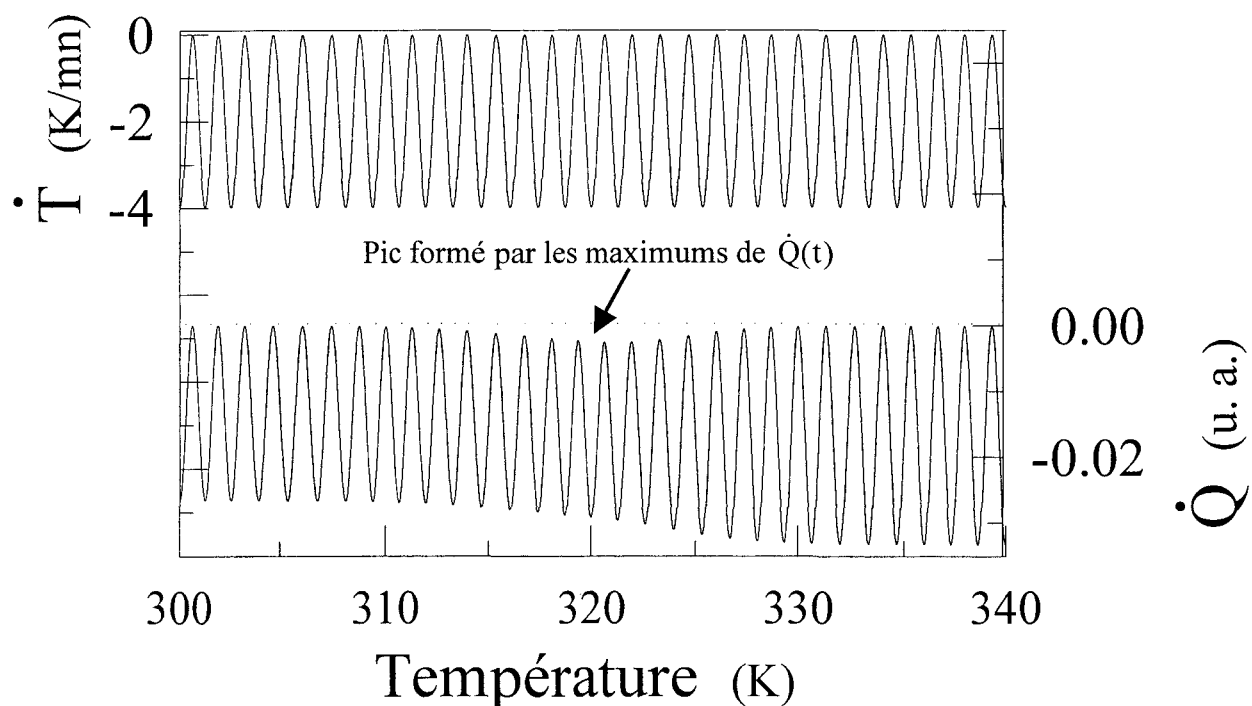


Fig. VII.2 : La vitesse de balayage et le flux de chaleur modulé, simulés au refroidissement ($q = 2 \text{ K / mn}$, $A = 0.212 \text{ K}$, $\omega / 2\pi = 1 / 40 \text{ s}^{-1}$). Les courbes simulées présentent les mêmes caractéristiques que les courbes expérimentales. Les maximums de $\dot{Q}(t)$ forment notamment un pic à T_g .

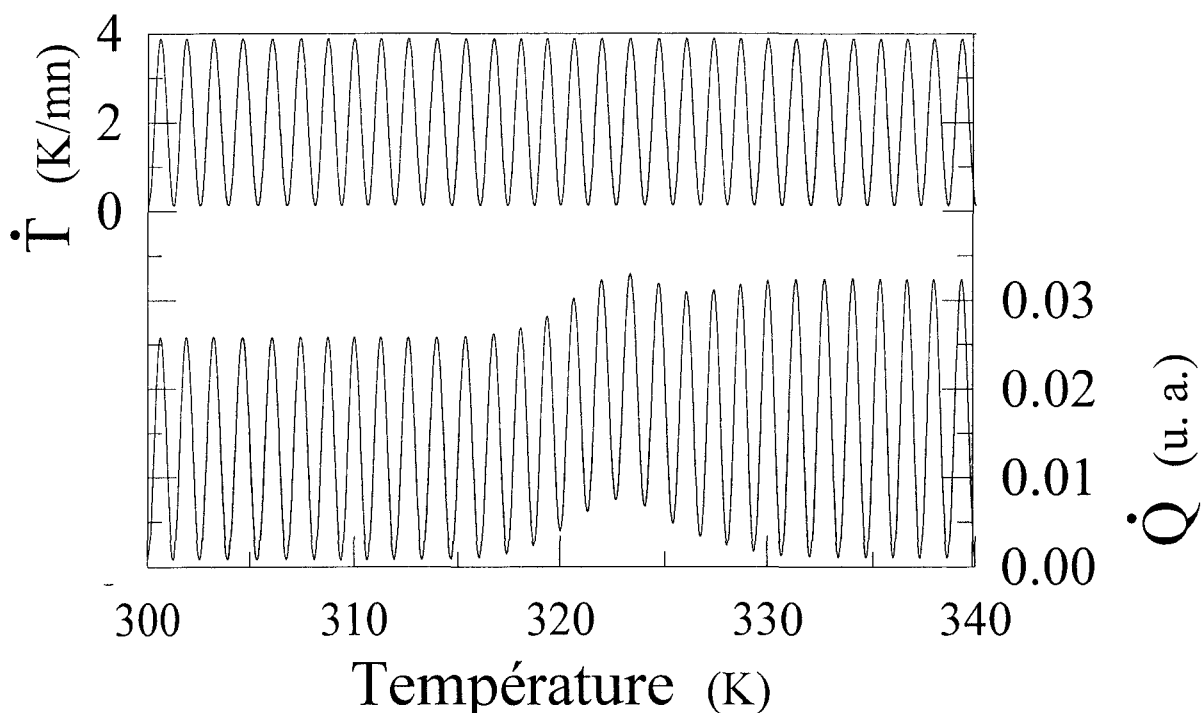


Fig. VII.3 : La vitesse de balayage et le flux de chaleur modulé, simulés au réchauffage ($q = 2 \text{ K / mn}$, $A = 0.212 \text{ K}$, $\omega / 2\pi = 1 / 40 \text{ s}^{-1}$). Les courbes simulées présentent les mêmes caractéristiques que les courbes expérimentales. Les valeurs des chaleurs spécifiques avant et après la transition vitreuse correspondent à celles imposées dans la simulation.

L'accident central a lieu à environ 320 K, une température proche de la température de transition vitreuse du maltitol obtenue à 2 K / mn, comme le laissait présager les paramètres de la loi VTF VII.3 employées.

La figure VII.4a présente, au refroidissement, le rapport des amplitudes des signaux bruts $|Cp^*_{\omega}(T)|$, en parallèle avec la chaleur spécifique statique $Cp(q,T)$. Les courbes de $|Cp^*_{\omega}(T)|$ et de $Cp(q,T)$ se superposent en dehors de la transition vitreuse. Comme pour les courbes expérimentales, on constate un écart en température significatif des sauts de Cp à la transition vitreuse. La figure VII.4a montre qu'il existe un déphasage entre les signaux bruts, là où se produit le saut de $|Cp^*_{\omega}(T)|$. La figure VII.4b présente les flux de chaleur moyens, « réversible » (R.) et « non réversible » (N. R.). Sur ce dernier, on observe un pic au refroidissement. Sur la figure VII.4c sont reportées les parties réelle et imaginaire de $Cp^*_{\omega}(T)$.

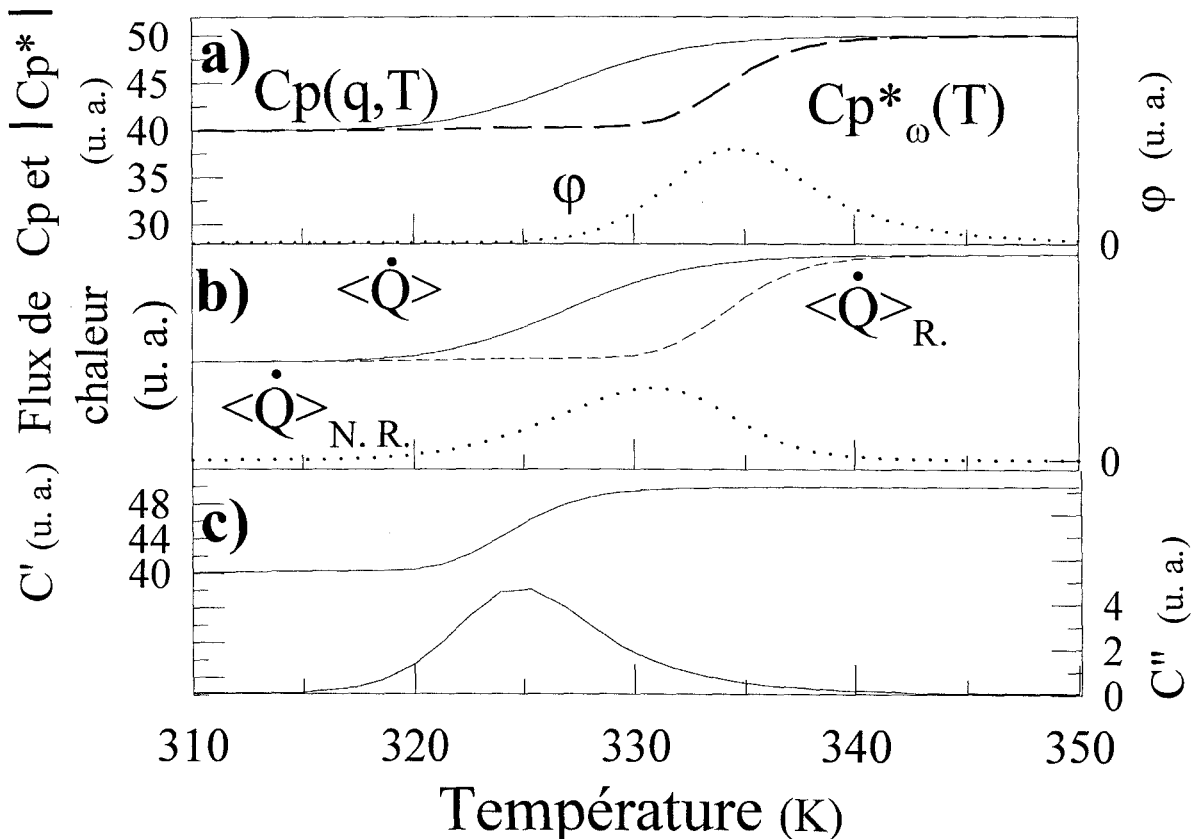


Fig. VII.4 : Signaux simulés au refroidissement ($q = 2 \text{ K / mn}$, $A = 0.212 \text{ K}$, $\omega / 2\pi = 1 / 40 \text{ s}^{-1}$). a) Le rapport des amplitudes des signaux bruts et le déphasage entre ces mêmes signaux. b) Les flux de chaleur moyen, « réversible » et « non réversible ». c) les parties réelle et imaginaire de $Cp^*_{\omega}(T)$. Les courbes présentent les mêmes caractéristiques que les courbes expérimentales.

C. PROPRIETES DES SIGNAUX SIMULES : CONFRONTATION A LA REALITE

Dans ce paragraphe, nous testons les signaux simulés en confrontant certaines de leurs propriétés (évolution de $|Cp^*_{\omega}(T)|$ et $Cp(q)$ avec $q, \dots$) à celles des signaux expérimentaux.

La figure VII.5 montre que les courbes de $|Cp^*_{\omega}(T)|$ ne varient pas lorsqu'on change la vitesse moyenne de refroidissement en maintenant les mêmes paramètres de modulation (comme pour les expériences), contrairement aux courbes de $Cp(q,T)$. Cette propriété confirme que la rampe de température modulée appliquée à l'échantillon deux perturbations (la vitesse moyenne q et la fréquence $\omega / 2\pi$) aux temps caractéristiques différents. Comme pour les courbes expérimentales (cf. chapitre IV), l'écart en température des sauts de chaleur spécifique $Cp(q,T)$ et $|Cp^*_{\omega}(T)|$ explique la présence du pic endothermique sur la courbe du flux de chaleur « non réversible » au refroidissement. Au réchauffage, cet écart existe aussi. La contribution qu'il apporte au flux de chaleur N. R. doit donc être retirée pour permettre la mesure des relaxations enthalpiques (cf. chapitres IV et V).

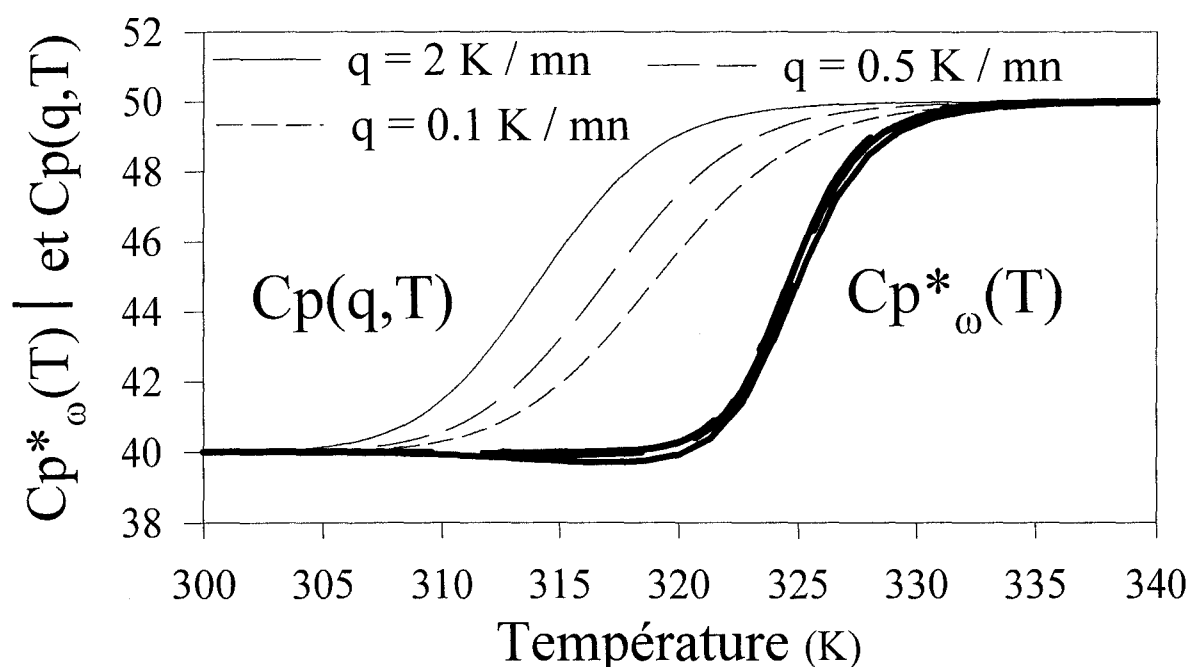


Fig. VII.5 : les courbes de $|Cp^*_{\omega}(T)|$ simulées au refroidissement à différentes vitesses moyennes de balayage q en parallèle avec les courbes simulées de $Cp(q,T)$ correspondantes ($A = 0.212 \text{ K}$, $\omega / 2\pi = 1 / 40 \text{ s}^{-1}$). Les courbes de $|Cp^*_{\omega}(T)|$ ne varient pas lorsqu'on change la vitesse moyenne q en maintenant les mêmes paramètres de modulation, contrairement aux courbes de $Cp(q,T)$.

La figure VII.6 présente au refroidissement les flux de chaleur modulé $\dot{Q}(t)$ et « non réversible » N. R.. La figure VII.7 présente les signaux *expérimentaux* correspondants obtenus lors de l'étude du maltitol. Dans les deux cas, le dernier signal coïncide exactement avec les maximums de $\dot{Q}(t)$.

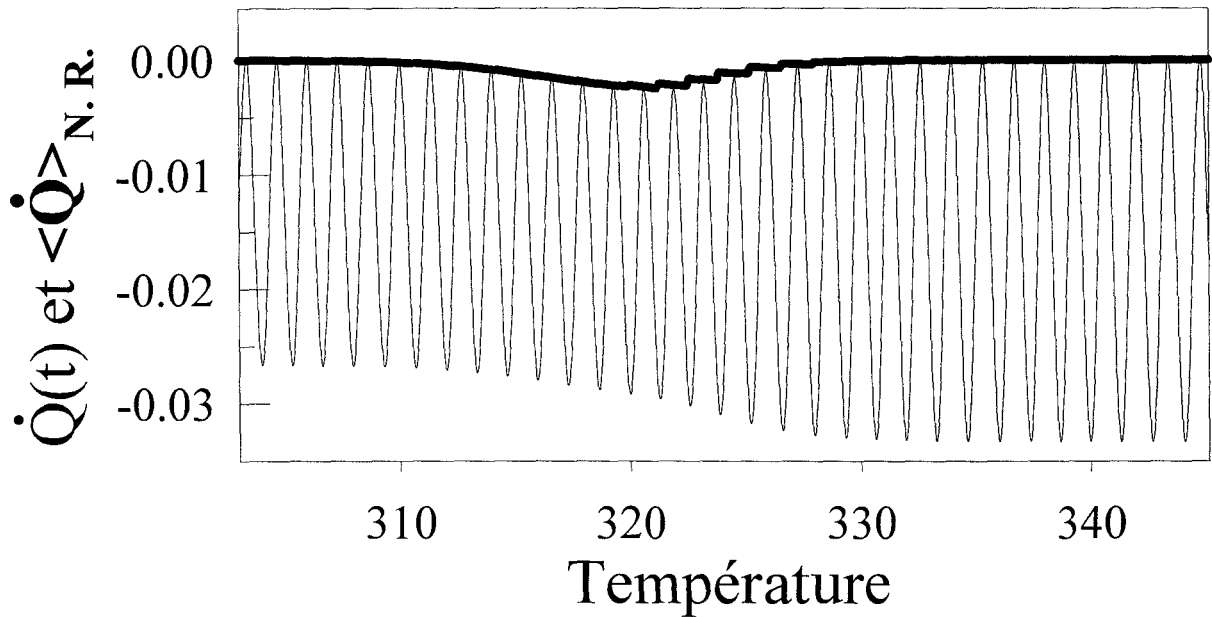


Fig. VII.6 : Evolution en température (au refroidissement) des courbes *simulées* des flux de chaleur modulé et « non réversible » ($q = 2 \text{ K / mn}$, $A = 0.212 \text{ K}$ et $\omega / 2\pi = 1 / 40 \text{ s}^{-1}$). Il y a reproduction exacte de ce dernier avec les maximums du flux de chaleur modulé.

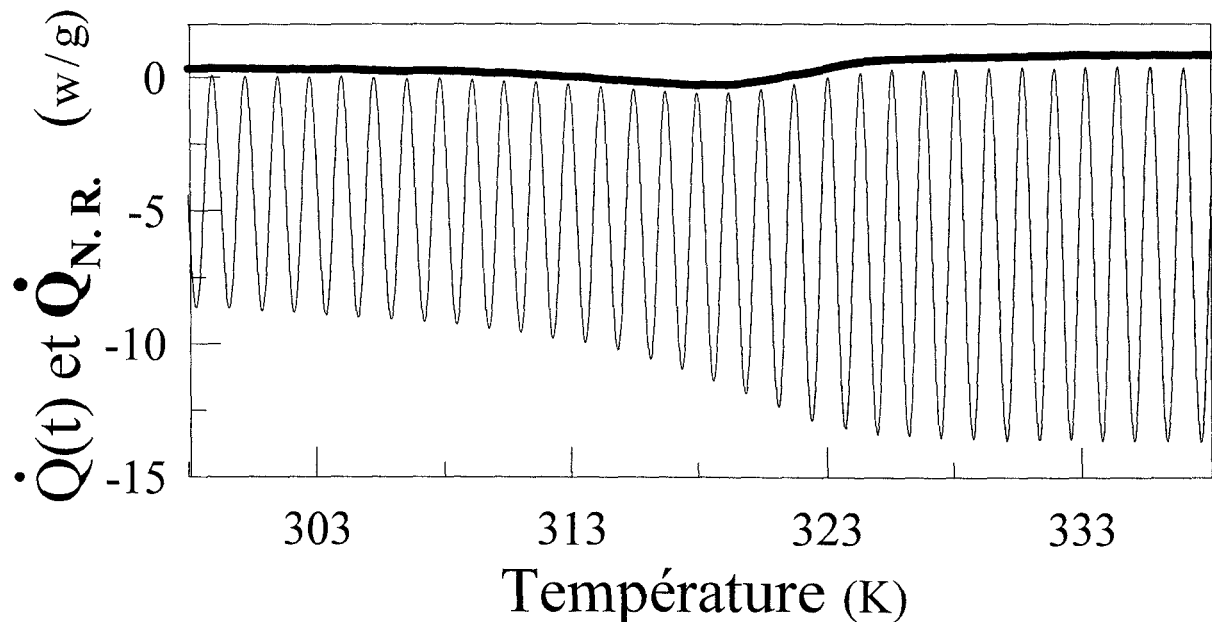


Fig. VII.7 : Evolution en température (au refroidissement) des courbes *expérimentales* des flux de chaleur modulé et « non réversible » du maltitol ($q = 2 \text{ K / mn}$, $A = 0.212 \text{ K}$ et $\omega / 2\pi = 1 / 40 \text{ s}^{-1}$). Il y a reproduction exacte de ce dernier avec les maximums de $\dot{Q}(t)$.

Les signaux déterminés par la simulation présentent *exactement* les mêmes caractéristiques que ceux mesurés au cours des expériences de DSC modulée. La simulation donne donc des résultats intéressants qui permettront d'affirmer (cf. paragraphe V) que la DSC modulée mesure la chaleur spécifique complexe $Cp^*_{\omega}(T)$.

IV. INTERPRETATION DE LA FORME DE LA COURBE DU FLUX DE CHALEUR MODULE A LA TRANSITION VITREUSE

Les courbes simulées étant semblables aux courbes expérimentales, nous pouvons expliquer au refroidissement la présence du pic formé par les points du flux de chaleur modulé pour lesquels la vitesse de chauffage $\dot{T}(t)$ est nulle (c'est à dire les maximums de $\dot{Q}(t)$, cf. fig. VII.2) à partir des relations phénoménologiques utilisées dans la simulation. Nous allons montrer que ce pic est à l'origine de la différence de position des sauts de $|Cp^*_{\omega}(T)|$ et de $Cp(q,T)$ et donc de la possibilité de mesurer la chaleur spécifique complexe.

D'après les figures VII.6 et VII.7, le flux de chaleur « non réversible » coïncide exactement au refroidissement avec les maximums de $\dot{Q}(t)$. La manière de calculer les flux de chaleur moyen $\langle \dot{Q}(t) \rangle$, « réversible » $\langle \dot{Q}(t) \rangle_R$ et « non réversible » $\langle \dot{Q}(t) \rangle_{N.R.}$ est à l'origine de cette coïncidence :

- $\langle \dot{Q}(t) \rangle$ est déterminé en *additionnant* les enveloppes formées par les maximums et les minimums de $\dot{Q}(t)$ puis en divisant par 2 (c'est la moyenne temporelle).
- $\langle \dot{Q}(t) \rangle_R$ est calculé en faisant la *différence* de ces enveloppes ($\langle \dot{Q}(t) \rangle_R$ est obtenu à partir de l'amplitude du flux de chaleur modulé).
- $\langle \dot{Q}(t) \rangle_{N.R.} = \langle \dot{Q}(t) \rangle - \langle \dot{Q}(t) \rangle_R$. $\langle \dot{Q}(t) \rangle_{N.R.}$ correspond à la différence entre la somme des enveloppes et leur différence. Il correspond par conséquent au pic formé par les maximums de $\dot{Q}(t)$. Ce pic est donc à l'origine de l'écart en température des sauts de $Cp(q,T)$ et de $|Cp^*_{\omega}(T)|$ (c'est à dire des sauts de $\langle \dot{Q}(t) \rangle$ et de $\langle \dot{Q}(t) \rangle_R$).

La présence du pic formé par les maximums de $\dot{Q}(t)$ peut être expliquée à partir des équations utilisées dans la simulation et plus précisément par la relation VII.6. La partie du flux de chaleur attribuée aux processus qui gèlent à T_g est constituée de deux contributions :

- L'exponentielle étirée : $1 - \exp[-(\Delta t / \tau)^\beta]$, qui passe de la valeur 1 au début de la transition ($T > T_g$), à la valeur 0 à la fin de la transition ($T < T_g$).
- L'amplitude de relaxation $\Delta H_\infty(T)$ qui dépend des sauts ΔT de température qui ont précédés, c'est à dire de la vitesse de balayage : plus elle est élevée, plus le saut ΔT de température est grand et par conséquent, plus l'amplitude de relaxation est importante.

L'évolution de l'amplitude de relaxation $\Delta H_\infty(T)$ avec la température qui oscille explique la présence du pic formé par les maximums de $\dot{Q}(t)$ à la transition vitreuse :

- Au début de la transition vitreuse (à haute température), $\Delta H_\infty(T) = 0$ et augmente quand la température diminue.
- Pendant la transition, aux points (ou températures) de $\dot{Q}(t)$ où la vitesse est minimale, la valeur de $\Delta H_\infty(T)$ est plus importante que celle que l'on obtiendrait si $\dot{T}(t)$ était toujours infiniment lente au cours du balayage. Lorsque la température diminue, la valeur de $\Delta H_\infty(T)$ (en ces points $\dot{Q}(t)$) augmente par conséquent de manière anormalement élevée et $\Delta H_\infty(T)$ n'est donc pas quasiment nulle *comme elle le serait pour une vitesse infiniment lente*.
- $\Delta H_\infty(T)$ est multiplié par l'exponentielle étirée qui passe de la valeur 1 au début de la transition à la valeur 0 à la fin de la transition.
- La courbe obtenue passe par conséquent par un maximum et forme un pic.
- L'importance du pic est très dépendante du nombre d'oscillations de la modulation.

La figure VII.8 présente au refroidissement le flux de chaleur modulé ($q = 2 \text{ K / mn}$, $A = 0.212 \text{ K}$ et $\omega / 2\pi = 1 / 40 \text{ s}^{-1}$) en parallèle avec le flux de chaleur moyen obtenu à la vitesse $q = 4 \text{ K / mn}$ (4 K correspond à la valeur maximale de $\dot{T}(t)$). Ce dernier coïncide exactement avec les minimums de $\dot{Q}(t)$ seulement en dehors de la transition vitreuse. Les minimums de $\dot{Q}(t)$ forment un creux à T_g qui a la même origine que celle du pic : $\dot{T}(t)$ n'est pas toujours égale à 4 K / mn. En ces points minimums, la valeur de $\Delta H_\infty(T)$ n'est donc pas aussi élevée qu'elle le serait si la vitesse de refroidissement $\dot{T}(t)$ était toujours égale à 4 K / mn.

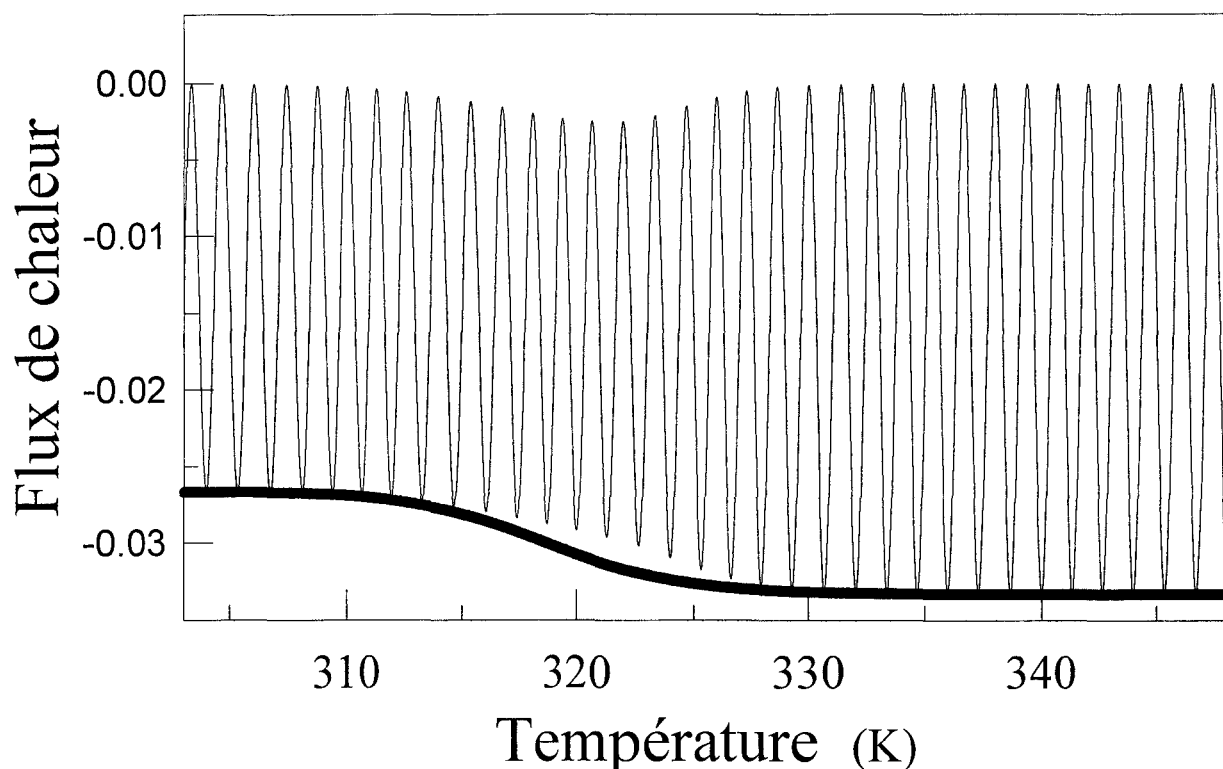


Fig. VII.8 : Evolution en température (au refroidissement) des courbes simulées du flux de chaleur modulé ($q = 2 \text{ K / mn}$, $A = 0.212 \text{ K}$ et $\omega / 2\pi = 1 / 40 \text{ s}^{-1}$) et du flux de chaleur moyen obtenu à la vitesse $q = 4 \text{ K / mn}$. Les minimums du flux de chaleur modulé correspondent aux points où la vitesse instantanée est égale à 4 K / mn . Ils coïncident exactement avec le flux de chaleur moyen obtenu à 4 K / mn seulement en dehors de la transition vitreuse.

Puisque le flux de chaleur moyen est la moyenne temporelle de $\dot{Q}(t)$, il ne correspond au flux de chaleur classique que lorsque le pic formé par les maximums de $\dot{Q}(t)$ et le creux formé par les minimums de $\dot{Q}(t)$ se compensent. Par conséquent, les écarts entre les vitesses instantanées maximale et minimale et la vitesse moyenne ne doivent pas être trop importants.

Les mêmes phénomènes se produisent au réchauffage. Ces résultats expliquent l'origine de la position à haute température du saut de C_p noté sur l'amplitude du flux de chaleur modulé. Ils montrent aussi qu'il est difficilement possible de lui associer une vitesse. Sa dépendance en température ne peut être associée qu'aux *oscillations* de la vitesse de balayage.

V. INFLUENCE DES PARAMETRES DE LA VITESSE MODULEE SUR LES SIGNAUX SIMULES

Dans ce paragraphe, nous allons exploiter les résultats de la simulation pour montrer que $C'_\omega(T)$ et $C''_\omega(T)$ sont les parties réelle et imaginaire d'une susceptibilité linéaire complexe. Nous avons pour cela entrepris une étude similaire à celle du paragraphe II du chapitre V : l'obtention du diagramme d'Arrhénius à partir de la position en température du sommet des résonances de $C''_\omega(T)$. L'analyse de ce diagramme doit en principe restituer les paramètres B et T_0 de la loi de Vogel – Fulcher – Tamman introduits dans la simulation. Si tel est le cas, la simulation aura prouvé que la DSC modulée permet une analyse spectroscopique de la relaxation enthalpique. Pour vérifier l'existence d'un aplatissement des courbes de $C''_\omega(T)$ lorsque la vitesse q est trop rapide, nous avons étudié l'influence de la vitesse q sur les courbes de $Cp^*_\omega(T)$.

A. INFLUENCE DES PARAMETRES DE LA MODULATION

1) Présentation des courbes de $Cp^*_\omega(T)$

La figure VII.9 montre que l'amplitude de la modulation n'influence pas les courbes simulées. Ces résultats révèlent que $|Cp^*_\omega(T)|$ ne dépend pas de l'amplitude de la modulation.

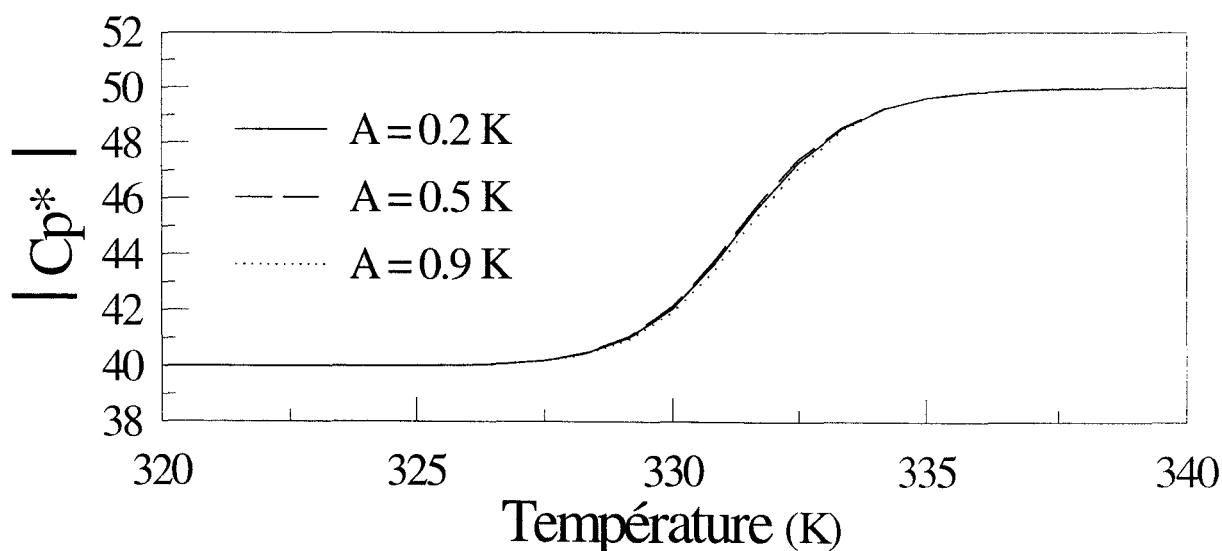


Fig. VII.9 : Evolution en température des courbes de $|Cp^*_\omega(T)|$ à différentes amplitudes ($q = 2$ K / mn et $\omega / 2\pi = 1 / 40$ s⁻¹). L'amplitude de la modulation n'influence pas les courbes simulées.

La figure VII.10 présente les composantes simulées de $Cp^*_\omega(T)$ à différentes fréquences et à la même vitesse moyenne de refroidissement $q = -0.1 \text{ K / mn}$. Ces courbes présentent les mêmes caractéristiques que les courbes expérimentales. On constate néanmoins une diminution du maximum de $C''_\omega(T)$ lorsque la fréquence augmente.

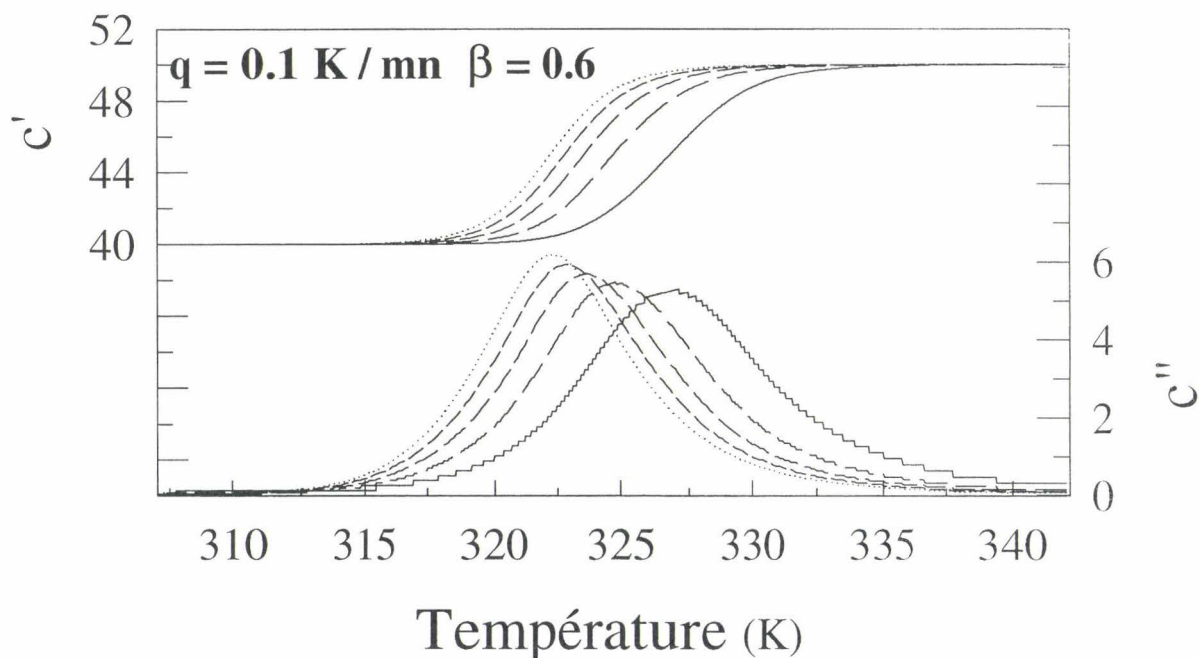


Fig. VII.10 : Les composantes simulées de la chaleur spécifique complexe $Cp^*_\omega(T)$ à différentes fréquences et à la même vitesse moyenne de refroidissement $q = -0.1 \text{ K / mn}$. Ces courbes présentent les mêmes caractéristiques que les courbes expérimentales. On constate néanmoins une diminution du maximum de $C''_\omega(T)$ lorsque la fréquence augmente.

2) Diagramme d'Arrhénius

La figure VII.11 présente les temps de relaxation τ (égal à l'inverse de la pulsation ω), en échelle logarithmique, en fonction de l'inverse de la température $T_{\max}$ correspondant à un maximum de $C''_\omega(T)$. Ils suivent un comportement parfaitement Arrhénien comme attendu sur une gamme de fréquence aussi réduite. Cette figure présente en parallèle les temps de relaxation calculés à partir de la loi de Vogel – Fulcher – Tamman VII.3 utilisée dans la simulation (cf. paragraphe II de ce chapitre) :

$$\tau(T) = 10^{-14} \cdot \exp\left(\frac{2600}{T - 257}\right) \quad (\text{VII.10})$$

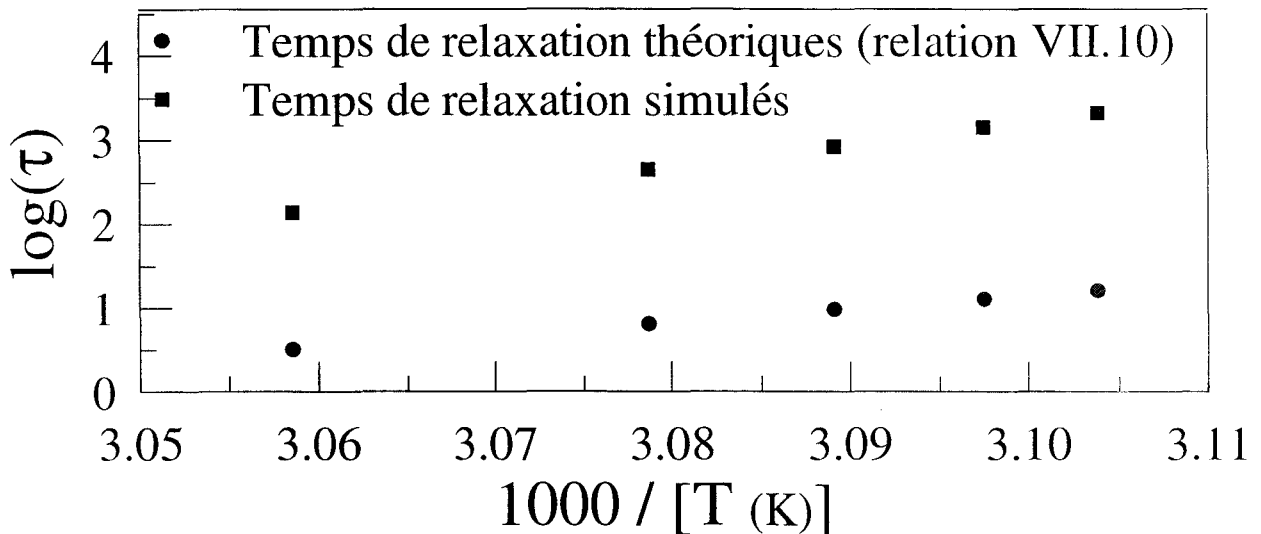


Fig. VII.11 : Les temps de relaxation $\tau = 1 / \omega$ (en échelle log) en fonction de l'inverse de la température $T_{\max}$ des pics de $C''_{\omega}(T)$ présentées sur la figure VII.10, en parallèle avec les temps de relaxation calculés à partir de la loi VII.10. Les différences de valeurs sont dues au paramètre $\beta \neq 1$ introduit dans la simulation.

On observe une différence importante entre les temps de relaxation simulés et calculés. Elle s'explique par la valeur différente de 1 du paramètre β introduit dans la simulation. La théorie de Debye justifiant la relation $\omega \cdot \tau(T_{\max}) = 1$ n'est valable que si la fonction de relaxation est exponentielle. La figure IV.12 montre que l'introduction de $\beta = 1$ dans la simulation déplace la transition vitreuse de 8 degrés vers les hautes températures.

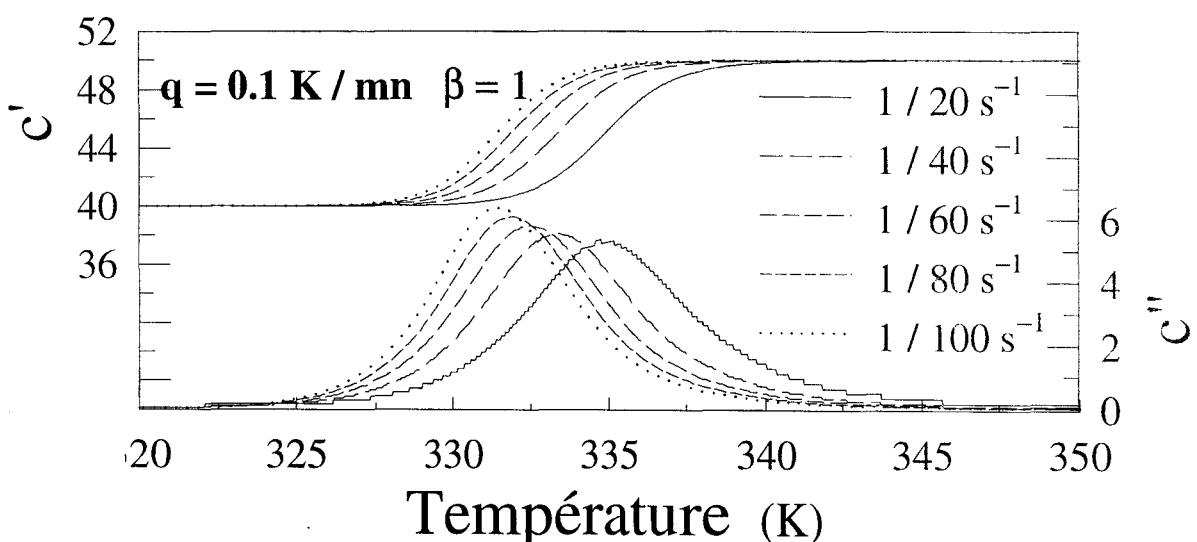


Fig. VII.12 : Mêmes courbes que celles présentées sur la figure VII.10 mais obtenues avec $\beta = 1$. L'introduction de $\beta = 1$ dans la simulation déplace la transition vitreuse de 8 degrés vers les hautes températures.

La figure VII.13 montre que les temps de relaxation redonnent cette fois quasiment parfaitement ceux de la loi théorique VII.10.

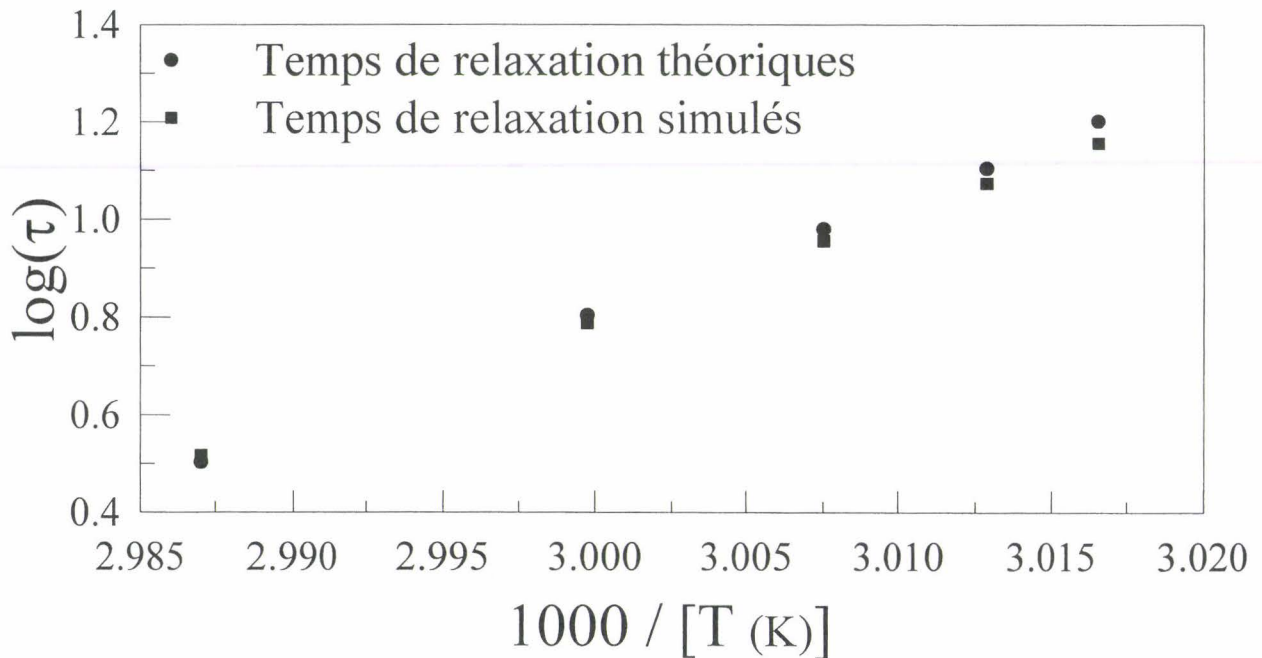


Fig. VII.13 : Les temps de relaxation $\tau = 1 / \omega$, en échelle log, en fonction de l'inverse de la température $T_{\max}$ des pics de $C''_{\omega}(T)$ présentées sur la figure VII.13, en parallèle avec les temps de relaxation calculés à partir de la loi VII.10. Les temps de relaxation simulés redonnent cette fois quasiment parfaitement ceux de la loi théorique VII.10.

B. INFLUENCE DE LA VITESSE LINEAIRE q : MISE EN EVIDENCE DE L'APLANISSEMENT DES PICS DE $C''_{\omega}(T)$

Nous avons entrepris une étude de l'influence de la vitesse linéaire q sur les composantes de $C_p^*(T)$. Les figures VII.14a à VII.14f présentent les composantes $C'_{\omega}(T)$ et $C''_{\omega}(T)$ à différentes fréquences, respectivement aux vitesses moyennes $q = -0.01, -0.1, -0.2, -0.5, -1$ et -2 K / mn . On constate que les courbes de $C''_{\omega}(T)$ sont aplanies d'autant plus fortement que le saut de $C'_{\omega}(T)$ se fait à basse température (c'est à dire basse fréquence) et que la vitesse q est grande. L'aplanissement n'existe plus lorsque q est inférieure ou égale à 0.1 K / mn : les courbes de $C''_{\omega}(T)$ à ces vitesses sont alors parfaitement superposables (cf. figures VII.14a et VII.14b).

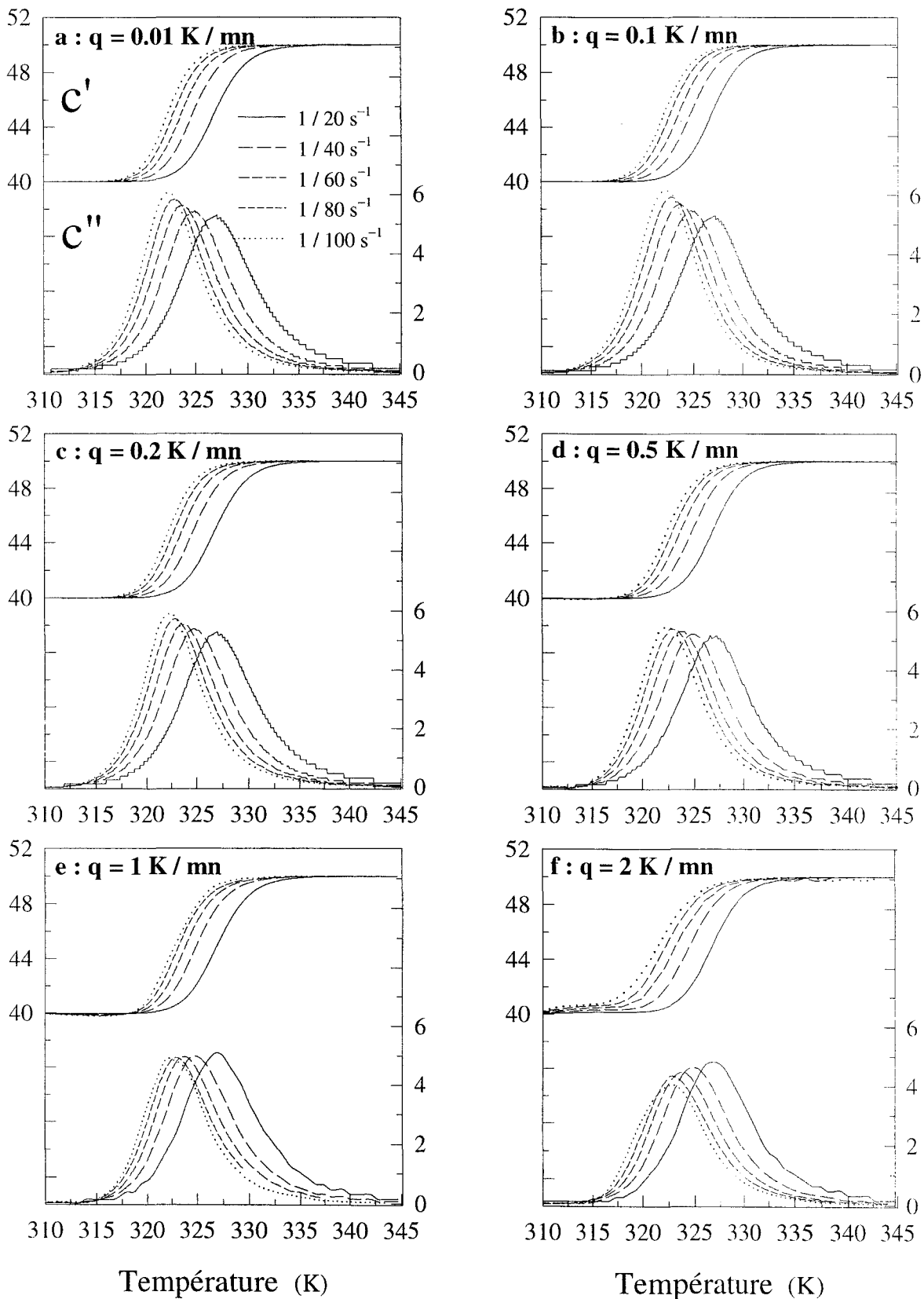


Fig. VII.14 : Les composantes simulées de la chaleur spécifique complexe $Cp^*_\omega(T)$ à différentes fréquences et différentes vitesses moyennes de refroidissement q . L'ensemble des courbes montre un aplatissement des pics de $C''_\omega(T)$ lorsque la vitesse augmente. Cet aplatissement n'existe plus aux vitesses inférieures à 0.1 K / mn .

VI. CONCLUSION

La simulation révèle que la position en température des résonances de $C''_{\omega}(T)$ donne une mesure directe du temps de relaxation lorsque le paramètre β introduit est égal à 1. Cela démontre que $C'_{\omega}(T)$ et $C''_{\omega}(T)$ sont bien les composantes d'une susceptibilité linéaire : la chaleur spécifique complexe $Cp^*_{\omega}(T)$. D'autre part, il existe un écart en température relativement important entre les temps de relaxation mesurés expérimentalement aux maximums de $C''_{\omega}(T)$ et les temps de relaxation réels, lorsque la relaxation n'est pas exponentielle ($\beta \neq 1$).

La simulation démontre aussi l'existence d'un aplanissement des courbes de $C''_{\omega}(T)$ lorsque la vitesse de refroidissement q est supérieure ou égale à 0.2 K / mn . Il est dû à la compétition qui s'exerce entre les perturbations appliquées à l'échantillon (cf. paragraphe II.B du chapitre V). La simulation montre que la vitesse la mieux adaptée aux mesures de $Cp^*(\omega)$ entreprises est $q = -0.1 \text{ K / mn}$, comme le confirme l'étude expérimentale menée sur le maltitol au chapitre V. La simulation nous a permis d'obtenir cette vitesse avant de réaliser les expériences.

La simulation confirme en outre que le flux de chaleur « non réversible » au réchauffage n'est pas uniquement composé de la contribution due aux relaxations structurales qui ont lieu dans l'état vitreux. Pour les mesurer, il faut retirer de ce flux de chaleur la part due à l'écart en température des sauts de $|Cp^*_{\omega}(T)|$ et $Cp(q,T)$.

CHAPITRE VIII

ANALYSE DU DEPHASAGE ϕ
AU RECHAUFFAGE D'UN VERRE
A LA RECRISTALLISATION ET
A LA FUSION

A ce point de l'étude, seules les possibilités d'investigation par DSC modulée de la transition vitreuse à la formation d'un verre ont été analysées et exploitées. Dans ce chapitre, nous étendons succinctement cette étude à la transition vitreuse au réchauffage d'un verre, à la recristallisation et à la fusion. Pour ces transformations, il existe une contribution cinétique $\chi_{\text{cin}}^*(T)$ qui s'ajoute à la chaleur spécifique complexe $C_p^*(\omega)(T)$ pour constituer la susceptibilité $\chi_{\omega}^*(T)$ mesurée par l'appareil (cf. chapitre IV). $\chi_{\text{cin}}^*(T)$ se matérialise sous la forme d'un pic dans le déphasage φ (cf. paragraphe III du chapitre IV). Cette contribution est susceptible d'apporter des informations supplémentaires à l'étude des transformations de phase.

Nous avons établi au chapitre IV l'expression des parties réelle et imaginaire de la susceptibilité $\chi_{\omega}^*(T)$ mesurée par l'appareil :

$$\chi'_{\omega}(T) = C'_{\omega}(T) \quad (\text{VIII.1})$$

$$\chi''_{\omega}(T) = C''_{\omega}(T) - \frac{1}{\omega} \cdot \frac{d\dot{Q}_{\text{cin}}(t, \bar{T})}{d\bar{T}} \quad (\text{VIII.2})$$

Le deuxième terme qui apparaît dans l'expression de la partie imaginaire VIII.2 est la partie cinétique de la susceptibilité. Nous avons montré au chapitre IV que ce terme ne constitue pas en lui même une susceptibilité. Il intervient dans la partie imaginaire et est proportionnel à l'inverse de la pulsation ω car au cours d'une expérience de DSC, c'est la dérivée de la température $\dot{T}(t) = -i \cdot \omega \cdot T(t)$ qui est prise comme perturbation, et non la température $T(t)$.

Au réchauffage d'un verre, les deux termes de droite de la relation VIII.2 se superpose à T_g . Par contre, en dehors de la transition vitreuse (notamment à la recristallisation et à la fusion) $C''_{\omega}(T) = 0$; de ce fait, seul le terme cinétique compose la partie imaginaire de la susceptibilité $\chi_{\omega}^*(T)$.

Dans ce chapitre, nous allons analyser par DSC modulée chacune des transformations citées précédemment dans le but de tester la validité des expressions VIII.1 et VIII.2. En particulier, la proportionnalité de la partie imaginaire de $\chi^*(\omega)$ avec l'inverse de la pulsation doit être vérifiée expérimentalement.

I. ANALYSE DU DEPHASAGE AU RECHAUFFAGE D'UN VERRE

Au réchauffage d'un verre, ce sont les relaxations structurales qui ont lieu pendant le vieillissement du verre qui sont responsables de la part cinétique $\chi^*_{\text{cin}}(T)$ de la susceptibilité.

Le matériau choisi pour analyser $\chi^*_{\text{cin}}(T)$ à la transition vitreuse est le maltitol ($T_g = 320 \text{ K}$). Le protocole expérimental employé est celui décrit au paragraphe I.B du chapitre V (cf. figure V.14). L'influence de la fréquence sur la susceptibilité a été analysée à la température $T_a = 306 \text{ K}$ et pour deux temps de vieillissement t_a (10 et 100 mn).

La figure VIII.1 présente le flux de chaleur moyen à différentes fréquences de la gamme accessible, à la même vitesse moyenne de balayage $q = 2 \text{ K / mn}$ et après un temps de vieillissement t_a identique (100 mn). Les flux de chaleur étant quasiment superposables, nous pouvons affirmer que la modulation de la température n'influence pratiquement pas la relaxation enthalpique du verre.

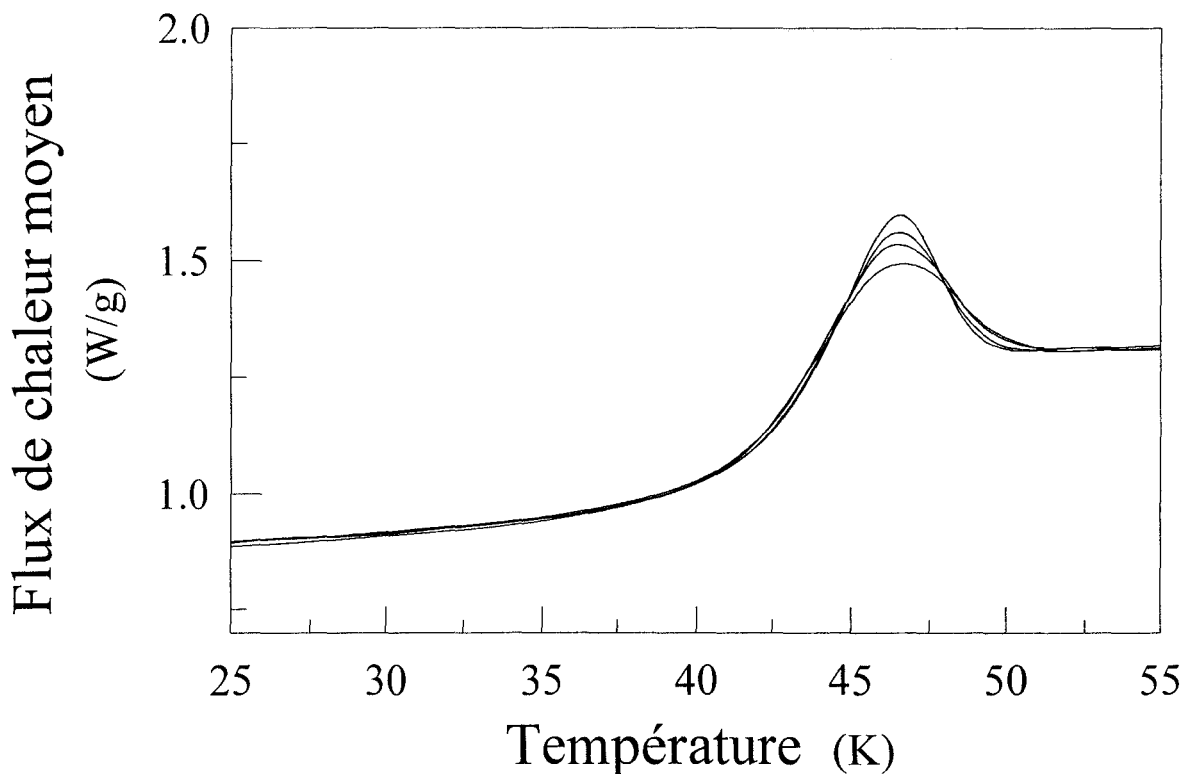


Fig. VIII.1 : Evolution en température du flux de chaleur moyen du maltitol à différentes fréquences, à la même vitesse moyenne $q = 2 \text{ K / mn}$ et après une durée t_a de vieillissement identique (100 mn). Les flux de chaleur moyens sont quasiment superposables, ce qui montre que la modulation de la température n'influence pratiquement pas la relaxation enthalpique du verre.

La figure V.1a du chapitre V et la figure VIII.2 présentent respectivement au refroidissement et au réchauffage les composantes de la susceptibilité complexe $\chi^*_{\omega}(T)$ à différentes fréquences et à la même vitesse moyenne $q = 2 \text{ K / mn}$. Au réchauffage, on constate que le domaine de température de la transition vitreuse est plus étroit qu'au refroidissement. Cette caractéristique a été décrite comme étant la conséquence des effets non linéaires de la relaxation des verres [1-3]. Malgré leur influence, la confrontation des courbes de $\chi'_{\omega}(T)$ obtenues au refroidissement et au réchauffage indique que seule la chaleur spécifique complexe contribue à $\chi'_{\omega}(T)$, confirmant l'expression de la relation VIII.1.

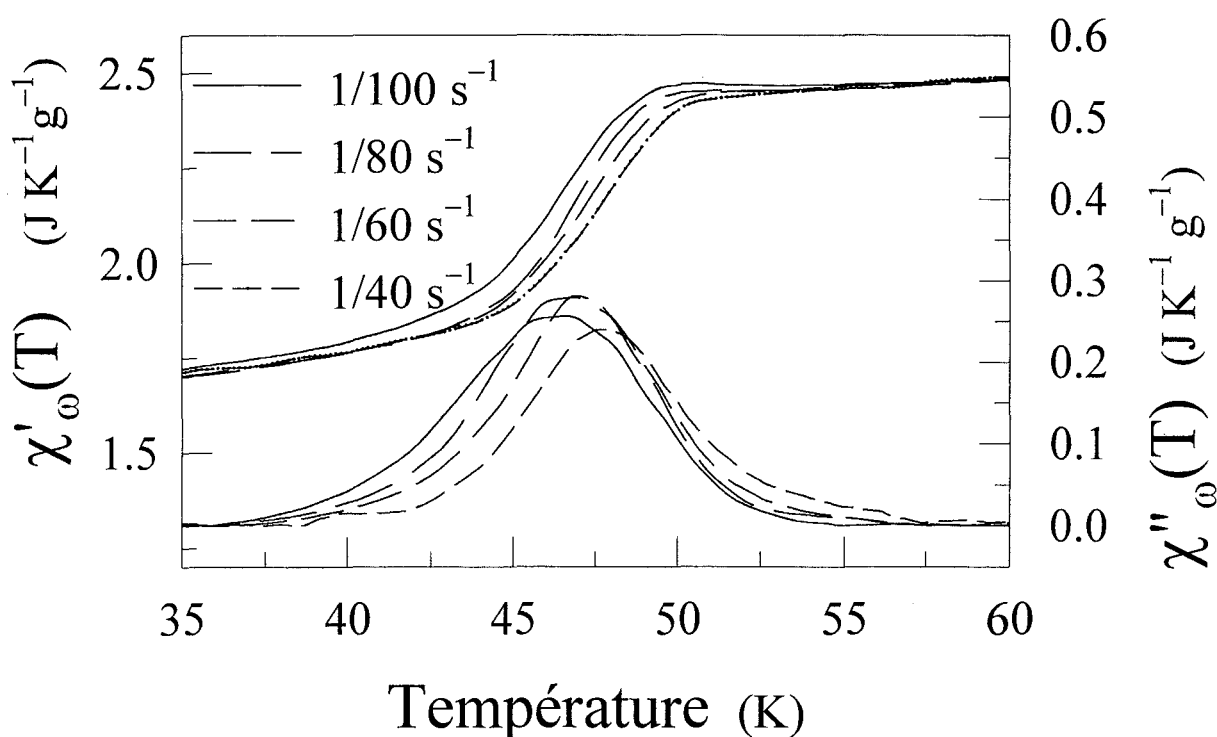


Fig. VIII.2 : Evolution en température et au réchauffage des composantes de la susceptibilité complexe $\chi^*_{\omega}(T)$ du maltitol à différentes fréquences et à la même vitesse moyenne $q = 2 \text{ K / mn}$.

Au réchauffage, outre la diminution du domaine de température de la transition vitreuse, la confrontation des courbes de la partie imaginaire de $\chi^*_{\omega}(T)$ avec celles obtenues au refroidissement révèle une augmentation des pics de $\chi''_{\omega}(T)$. La courbe de $\chi''_{\text{cin}}(T)$ est déterminée en faisant la différence entre la courbe de $\chi''_{\omega}(T)$ (mesurée au réchauffage) et celle de $C''_{\omega}(T)$ (mesurée au refroidissement, les paramètres q , A et ω étant identiques à ceux

employés au réchauffage). Pour chaque fréquence, les courbes de $\chi''_{\text{cin}}(T)$ ainsi obtenues sont présentées à la figure VIII.3.

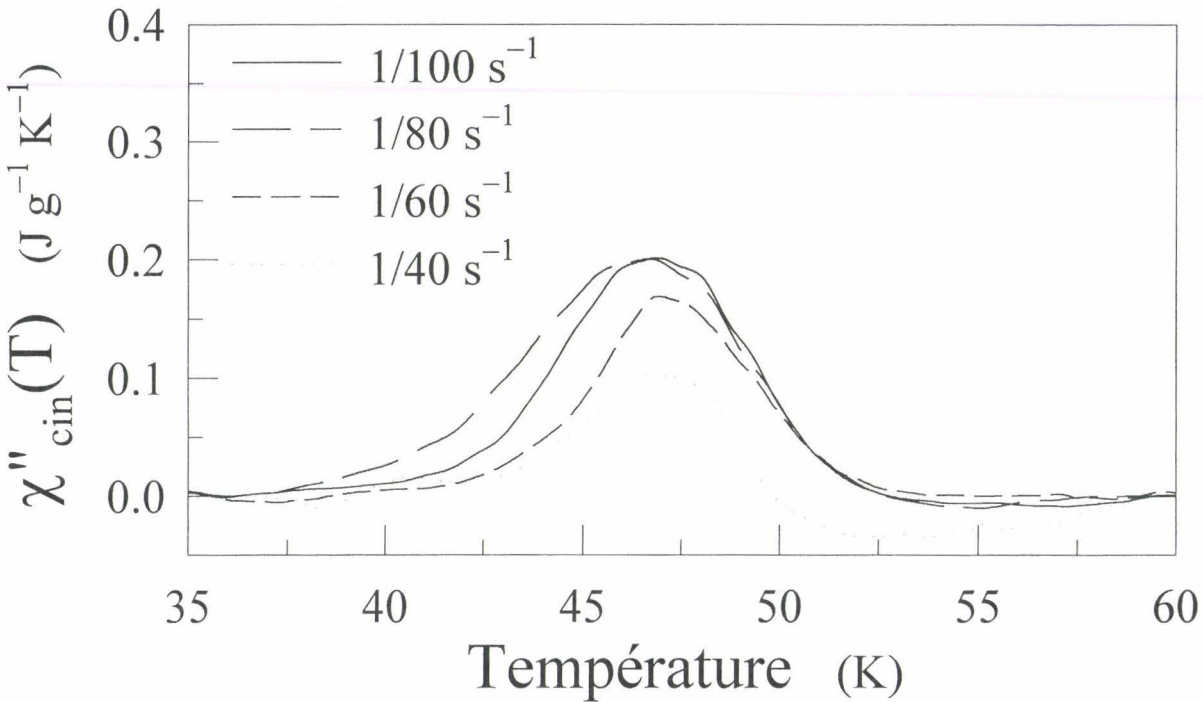


Fig. VIII.3 : Evolution en température de la partie imaginaire de $\chi^*_{\text{cin}}(T)$ du maltitol à différentes fréquences et à la vitesse moyenne $q = 2 \text{ K / mn}$. On observe une augmentation de la hauteur du pic de résonance avec la fréquence.

Pour vérifier la relation VIII.2, les maximums de $\chi''_{\omega}(T)$ sont tracés à la figure VIII.4 en fonction de $1 / \omega$. Pour les deux durées t_a de vieillissement, on observe que les maximums de $\chi''_{\omega}(T)$ sont proportionnels à $1 / \omega$, excepté à la fréquences de $1 / 100 \text{ s}^{-1}$. A cette fréquence, on peut suspecter un aplatissement important des pics de $\chi''_{\omega}(T)$, la valeur de la vitesse linéaire q étant égale à 2 K / mn (cf. chapitre V). Nous pouvons par conséquent affirmer que $\chi''_{\text{cin}}(T)$ est bien représentée par l'expression VIII.2 et que $d\dot{Q}_{\text{cin}}(t, \bar{T}) / d\bar{T}$ est indépendant de la fréquence de modulation.

La pente des droites présentées sur la figure VIII.4 ($d\dot{Q}_{\text{cin}}(t, \bar{T}) / d\bar{T}$) augmente avec la durée t_a du vieillissement. Cela indique que la vitesse de rattrapage de l'enthalpie perdue par

le verre au cours du vieillissement augmente lorsque la durée t_a du vieillissement est plus longue.

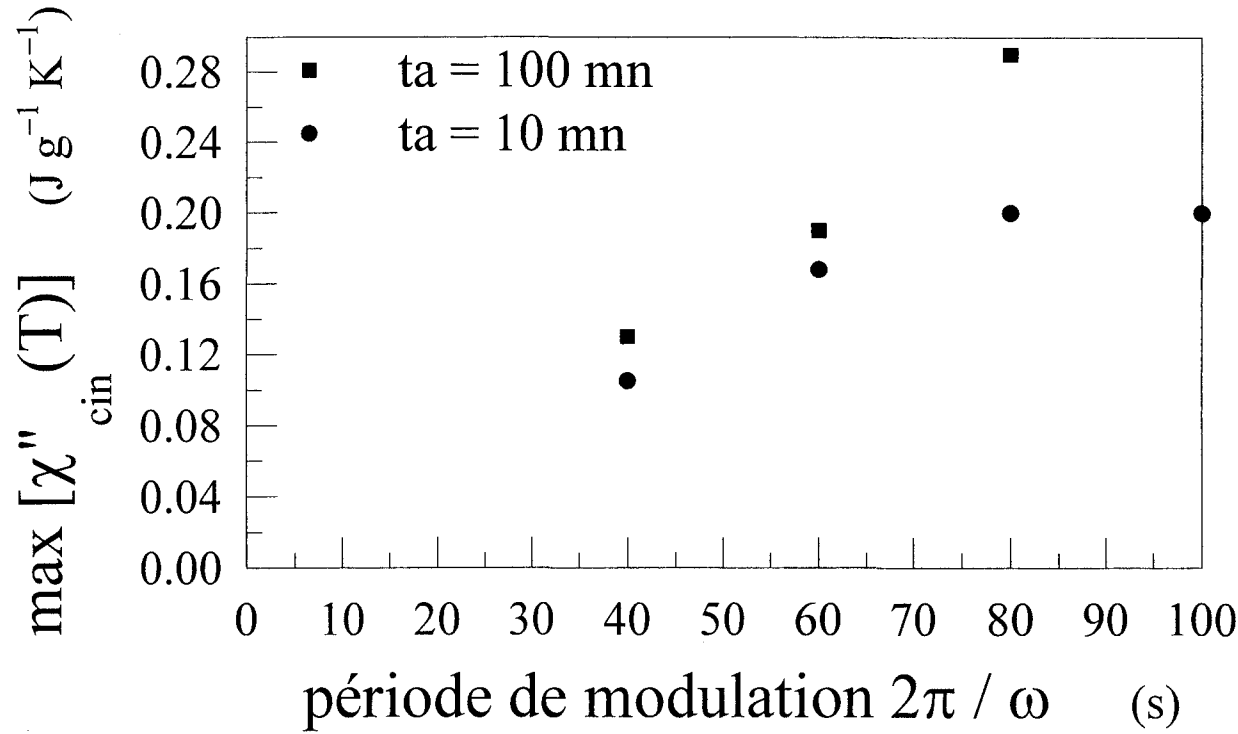


Fig. VIII.4 : Evolutions des maximums des pics de $\chi''_{cin}(T)$ en fonction de $1/\omega$ pour les deux temps de vieillissement t_a . Pour chaque durée t_a , on observe que les maximums de $\chi''_{cin}(T)$ sont proportionnels à $1/\omega$, excepté à la fréquence de $1/100 \text{ s}^{-1}$. A cette fréquence, on peut suspecter un « smearing effect » important perturbant la valeur de $\chi''_{cin}(T)$, la vitesse linéaire q étant égale à 2 K / mn (cf. chapitre V).

II. ANALYSE DE φ A LA RECRISTALLISATION ET A LA FUSION

Dans cette partie, nous mettons en évidence les effets de la recristallisation et de la fusion sur la susceptibilité $\chi^*_{\omega}(T)$. La figure IV.6b du chapitre IV montre la présence d'un pic sur la courbe du déphasage du polyéthylène téréphtalate aux températures de transformation thermodynamique. Ces pics ne sont pas la manifestation de relaxations structurales : le système est parfaitement équilibré à ces températures. Il est donc la manifestation des processus microscopiques mis en jeu au cours de la transformation du matériau.

Pour l'étude de la recristallisation et de la fusion, nous avons choisi un matériau facile à tremper et qui recristallise facilement : le polyéthylène téréphtalate (P. E. T.). Il est systématiquement trempé dans de l'azote liquide avant chaque cycle de mesures. La recristallisation et la fusion ont été étudiées au réchauffage par mesures isochrones de $\chi'_\omega(T)$ et $\chi''_\omega(T)$ en variant la température de 330 K à 560 K, à différentes fréquences et en utilisant la même vitesse linéaire $q = 2 \text{ K / mn}$. L'amplitude et la fréquence ont été choisies telles que $\dot{T}_0 = A \cdot \omega$ soit toujours égale à $\pi / 100$.

La figure VIII.5 présente le flux de chaleur moyen à différentes fréquences de la gamme accessible et à la même vitesse moyenne $q = 2 \text{ K / mn}$. Les flux de chaleur moyens sont quasiment parfaitement superposables, ce qui montre que la modulation de la température n'influence ni la recristallisation, ni la fusion. On peut donc considérer que les données à chaque fréquence correspondent au même taux de transformations (cf. fig. VIII.5).

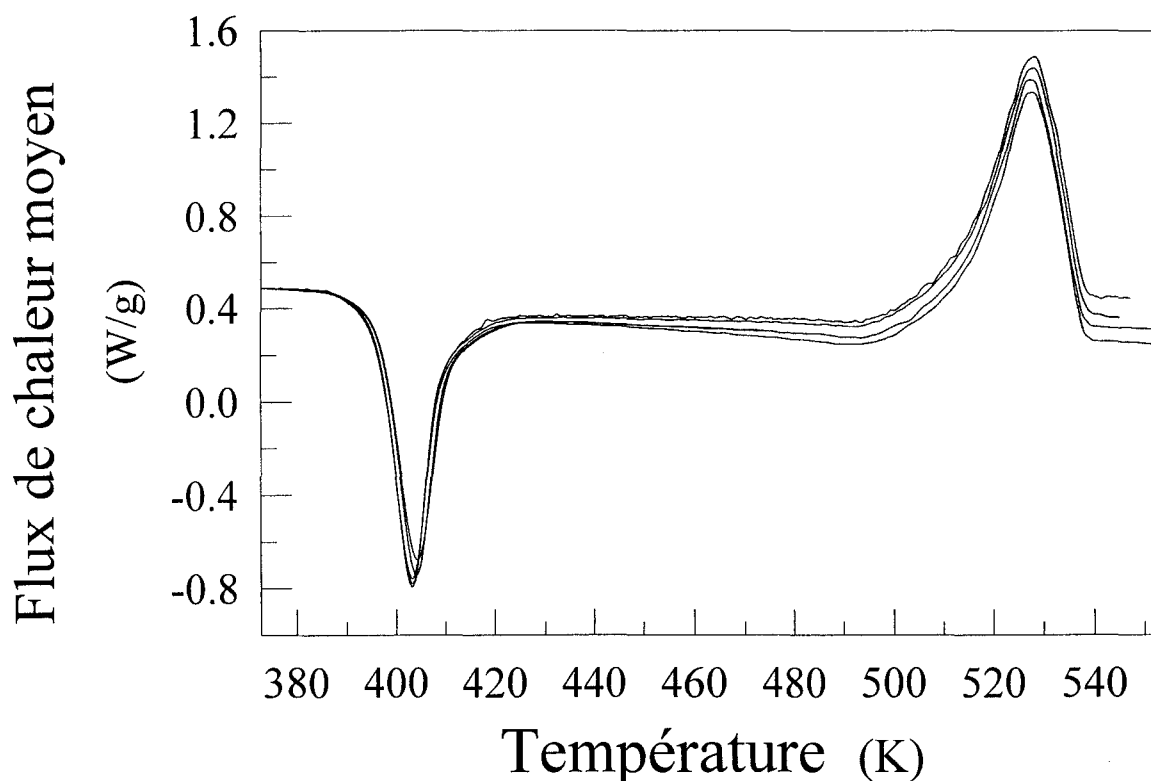


Fig. VIII.5 : Evolution en température à la recristallisation et à la fusion du flux de chaleur moyen du P. E. T. à différentes fréquences de la gamme accessible et à la même vitesse moyenne $q = 2 \text{ K / mn}$. Les flux de chaleur moyens sont quasiment parfaitement superposables, ce qui montre que la recristallisation et la fusion ne sont pas influencées par la modulation de la température.

A. CAS DE LA RECRISTALLISATION

La figure VIII.6 présente les composantes de la susceptibilité complexe $\chi^*_{\omega}(T)$ à différentes fréquences et à la même vitesse moyenne $q = 2 \text{ K / mn}$ dans le domaine de la recristallisation. On constate que la partie réelle de $\chi^*_{\omega}(T)$ n'est pas influencée par la fréquence de la modulation contrairement à la partie imaginaire. Puisque la partie imaginaire de la chaleur spécifique complexe est nulle dans ce domaine de température (cf. chapitre IV), les expressions des composantes de la susceptibilité mesurée sont théoriquement données par les relations suivantes :

$$\chi'_{\omega}(T) = C'_{\omega}(T) \quad (\text{VIII.3})$$

$$\chi''_{\omega}(T) = \chi''_{\text{cin}}(T) = -\frac{1}{\omega} \cdot \frac{d\dot{Q}_{\text{cin}}}{dT} \quad (\text{VIII.4})$$

où $\dot{Q}_{\text{cin}}(T)$ est la partie du flux de chaleur attribuable aux événements cinétiques.

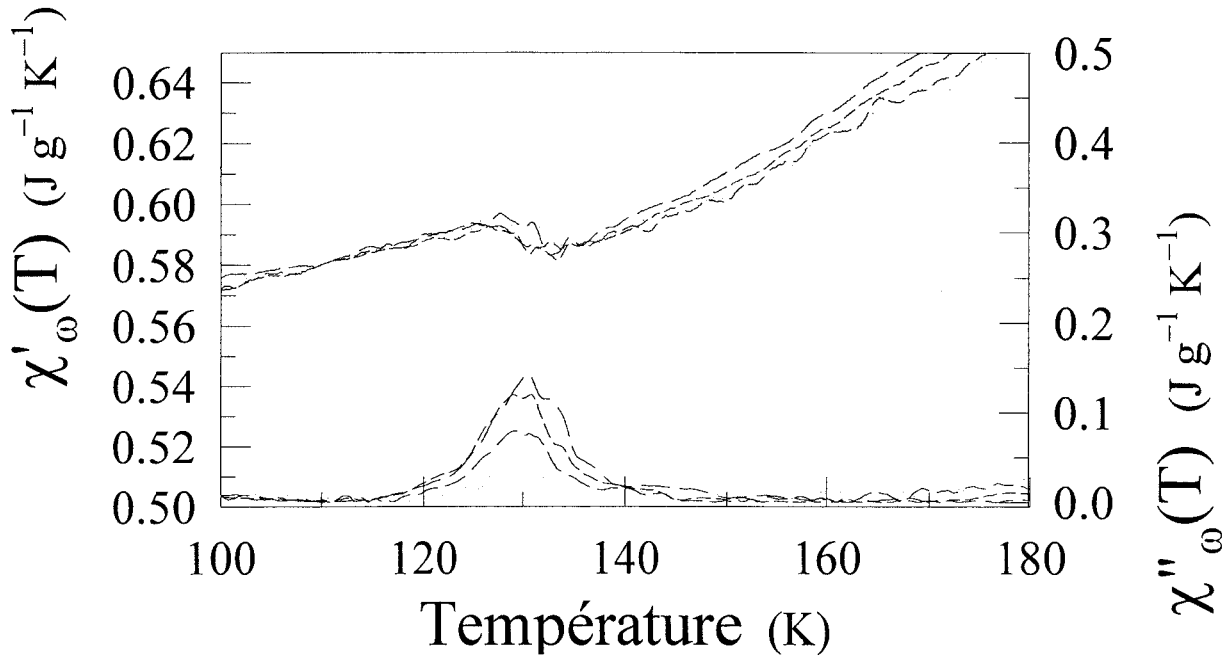


Fig. VIII.6 : Les composantes de $\chi^*_{\omega}(T)$ (à la recristallisation) à différentes fréquences et à la même vitesse moyenne $q = 2 \text{ K / mn}$. ω influence la partie imaginaire de $\chi^*_{\omega}(T)$ mais pas la partie réelle.

La figure VIII.7 présente les valeurs de la partie réelle de $\chi^*_{\omega}(T)$ en fonction de ω pour quatre températures situées dans le domaine de transformation. On constate que $\chi'_{\omega}(T)$

ne dépend pratiquement pas de la pulsation ω . Le saut visible sur la courbe de $\chi'_{\omega}(T)$ peut alors être expliqué par la différence entre la chaleur spécifique $C_{p_{liq.}}$ du liquide et $C_{p_{cr.}}$ du cristal :

$$\chi'_{\omega}(\bar{T}) = C'_{\omega}(\bar{T}) = X(t, \bar{T}) \cdot C_{p_{liq.}} + (1 - X(t, \bar{T})) \cdot C_{p_{cr.}} \quad (\text{VIII.5})$$

$X(t, T)$ est une fonction analogue à la loi d'Avrami qui décrit la quantité de matière transformée au cours du balayage. On note que la chaleur spécifique du cristal de PET est légèrement plus faible que celle du liquide. La relation VIII.3 est par conséquent vérifiée.

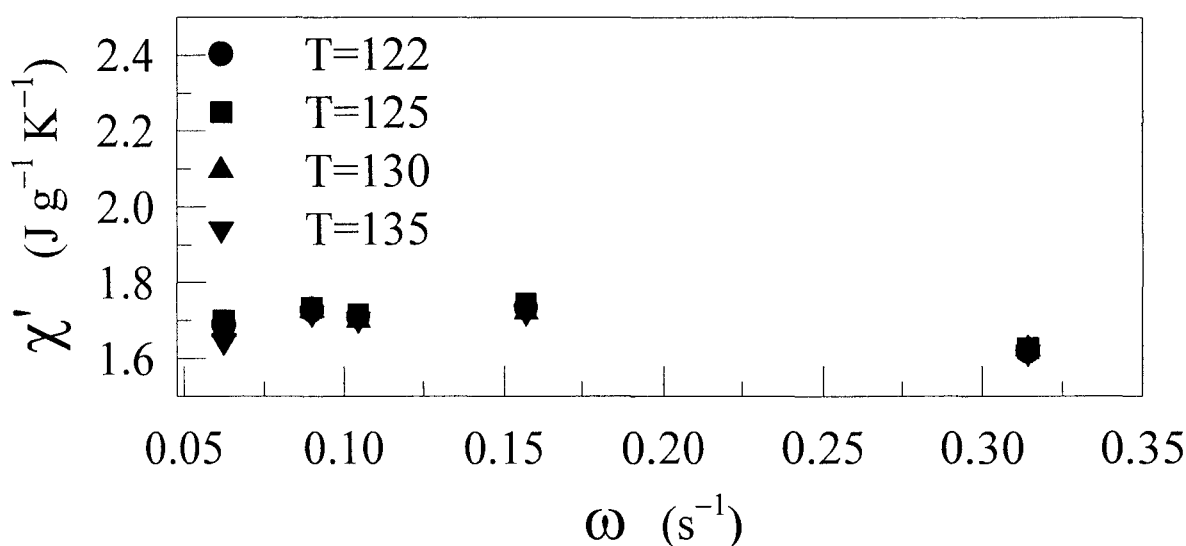


Fig. VIII.7 : Valeur de la partie réelle de $\chi^*_{\omega}(T)$ (à la recristallisation) à différentes températures en fonction de la pulsation ω .

La figure VIII.8 présente les valeurs de $\chi''_{\omega}(T)$ en fonction de $1/\omega$ pour les quatre températures précédentes. On constate que $\chi''_{\omega}(T)$ est proportionnelle à $1/\omega$. Par conséquent, nous pouvons pratiquement considérer que $\chi''_{cin}(T)$ est bien représentée par l'expression VIII.4 et que $d\dot{Q}_{cin}(t, \bar{T}) / d\bar{T}$ est indépendant de ω .

Les courbes de $\chi''_{cin}(\bar{T})$ en fonction de ω présentent des pentes qui diffèrent selon la température $\bar{T}$. Cela révèle une dépendance en température de $d\dot{Q}_{cin} / d\bar{T}$. Ce dernier est fonction de la vitesse de recristallisation du matériau et la mesure de $\chi^*_{cin}(T)$ est ainsi susceptible d'apporter des informations sur cette vitesse [4-6].

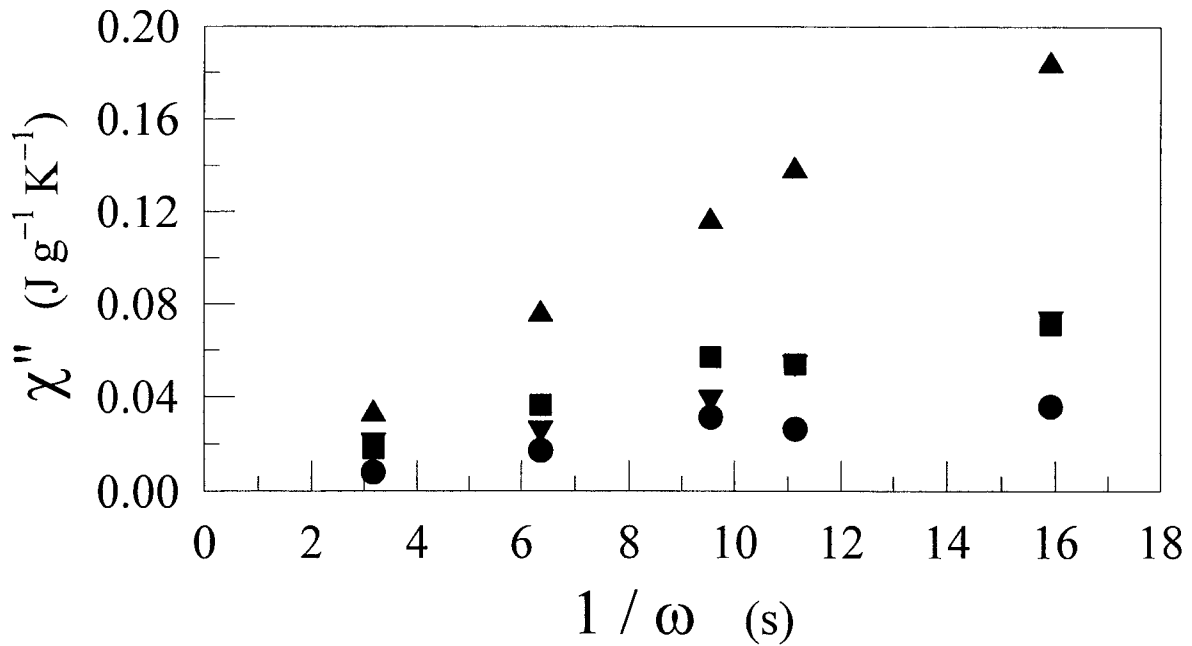


Fig. VIII.8 : Valeur de la partie imaginaire de $\chi^*_{\omega}(T)$ (à la recristallisation) à différentes températures en fonction de l'inverse de la pulsation ω .

B. CAS DE LA FUSION

La figure VIII.9 présente à la fusion les composantes de $\chi^*_{\omega}(T)$ à différentes fréquences et à la même vitesse moyenne $q = 2 \text{ K / mn}$. On constate que les parties réelle et imaginaire de $\chi^*_{\omega}(T)$ sont très dépendantes de la fréquence de la modulation.

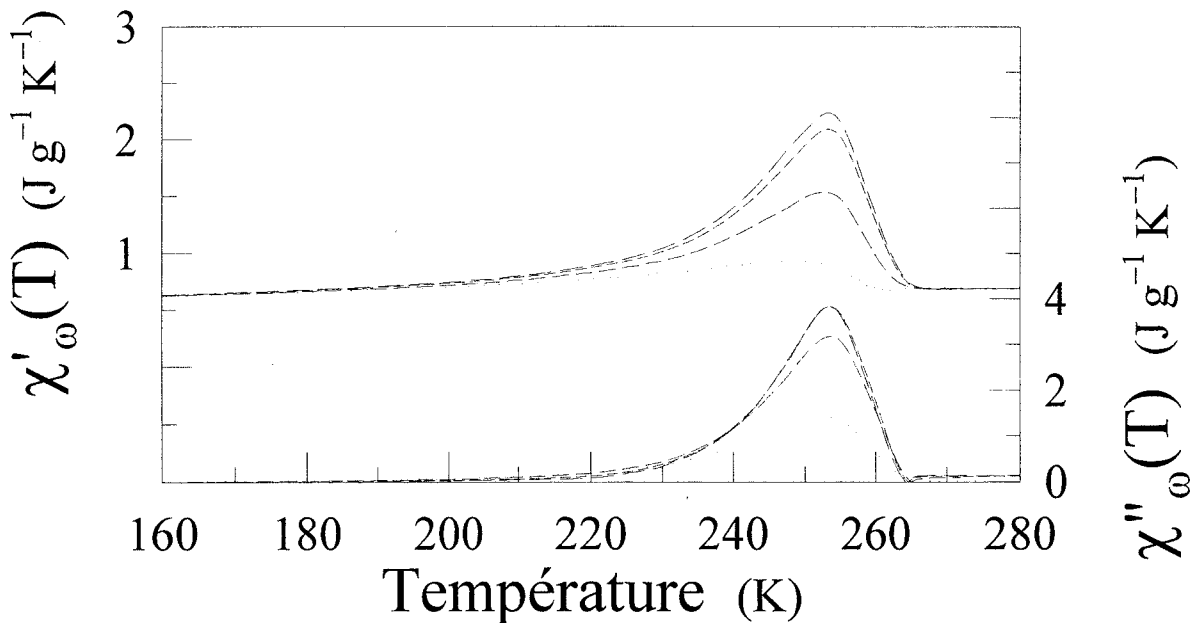


Fig. VIII.9 : Evolution en température à la fusion des composantes de la susceptibilité complexe $\chi^*_{\omega}(T)$ (à la fusion) à différentes fréquences et à la même vitesse moyenne $q = 2 \text{ K / mn}$.

Les valeurs de la partie imaginaire pour trois températures situées dans le domaine de transformation sont tracées en fonction de $1/\omega$ à la figure VIII.10. Les valeurs de la partie réelle aux mêmes températures sont tracées en fonction de ω à la figure VIII.11.

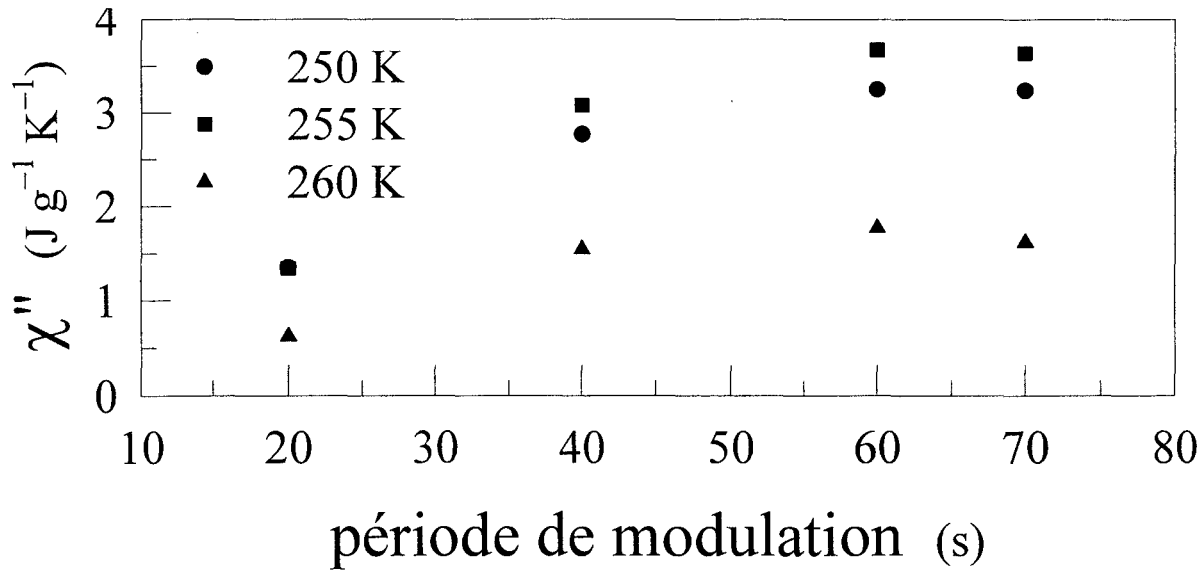


Fig. VIII.10 : Valeur de la partie imaginaire de $\chi^*_{\omega}(T)$ à différentes températures (à la fusion) en fonction de l'inverse de la pulsation ω .

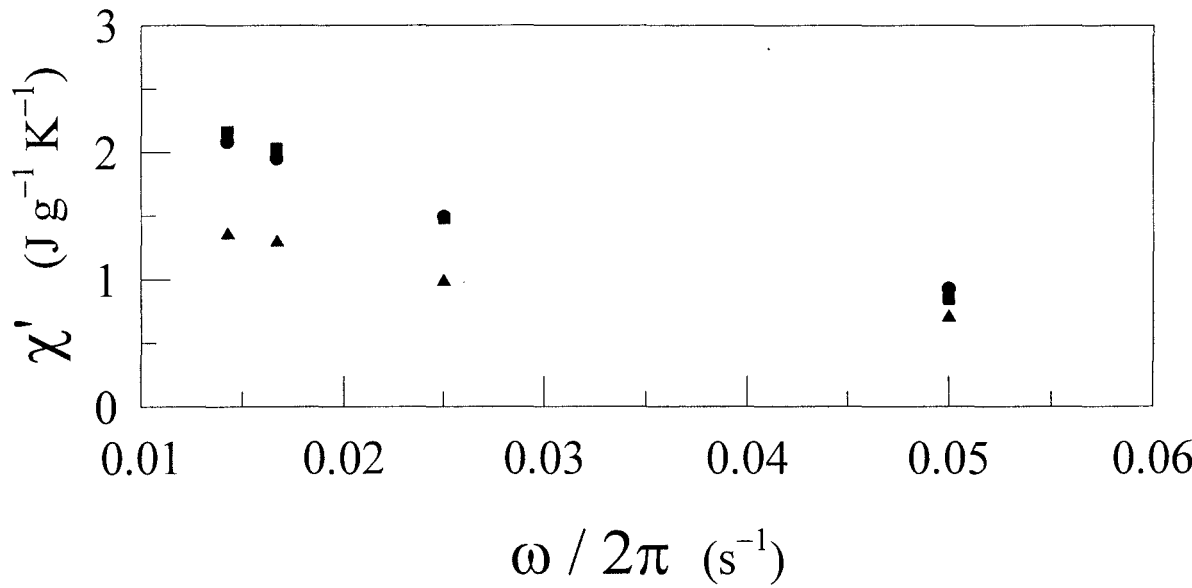


Fig. VIII.11 : Valeur de la partie réelle de $\chi^*_{\omega}(T)$ à différentes températures (à la fusion) en fonction de l'inverse de la fréquence.

Contrairement aux deux transformations précédentes, on constate que la partie réelle de $\chi^*_{\text{cin}}(T)$ dépend fortement de la pulsation ω et que la partie imaginaire n'est pas proportionnelle à $1/\omega$. Les processus microscopiques mis en jeu au cours de la fusion sont par conséquent différents de ceux mis en jeu au cours de la recristallisation. Leur compréhension n'a pas été abordée au cours de cette thèse.

III. CONCLUSION

L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre montre que l'analyse théorique développée au paragraphe II.C.2 du chapitre IV est valable pour la recristallisation et la transition vitreuse. La partie imaginaire de la susceptibilité mesurée contient par conséquent un terme qui est proportionnel à $d\dot{Q}/dT$. Contrairement à la DSC classique, la modulation de la température permet à la DSC modulée de mesurer $d\dot{Q}/dT$ au cours d'une expérience isotherme. Toda et al ont montré l'avantage que procure cette mesure [4-7] lors de la recristallisation des polymères. Elle donne accès à la dépendance en température de la vitesse de croissance des germes cristallins dans le liquide : $d(\ln R)/dT$. En effectuant plusieurs expériences isothermes, il est possible de déterminer $d(\ln R)/dT$ en fonction de T et ainsi déterminer la température T_r à laquelle la vitesse de croissance est la plus rapide. Ces renseignements ne sont pas fournis lors d'un balayage en température. En effet, dans ce type d'expérience, l'échantillon recristallise le plus souvent avant que la température T_r soit atteinte.

Références

- [1] J. M. Hutchinson, M. Ruddy, J. Pol. Sci. Part B, **26**, (1988), 2341
- [2] J. M. Hutchinson, M. Ruddy, J. Pol. Sci. Part B, **28**, (1990), 2127
- [3] I. M. Hodge, J. non-Cryst. Solids, **169**, (1994), 211
- [4] A. Toda, C. Tomita, M. Hikosaka, Y. Saruyama., Polym., **38**, 11, (1997), 2849
- [5] A. Toda, C. Tomita, M. Hikosaka, Prog. Theo. Phys. Suppl., **126**, (1997), 103
- [6] A. Toda, C. Tomita, M. Hikosaka, Y. Saruyama, Themchim. Acta, **293**, (1997), 47
- [7] A. Toda, Modulated DSC Practical Applications, (1997)

CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons principalement analysé les possibilités offertes par la DSC modulée d'étudier le voisinage d'une transition vitreuse calorimétrique. Cela nous a amené à :

- Discuter l'aptitude de la MDSC à fournir une information spectroscopique dans le domaine fréquentiel au dessus de T_g .
- Discuter les possibilités offertes par l'application d'une modulation de température dans le cadre de l'analyse des relaxations lentes dans le domaine vitreux ($T < T_g$).
- Réaliser des investigations complémentaires de viscosité et de relaxation diélectrique permettant d'étendre le domaine de fréquence et de température et de discuter la cohérence des analyses calorimétriques dynamiques avec les autres données spectroscopiques.
- Etudier en détail le cas du maltitol et à réaliser des études comparatives de plusieurs composés vitrifiables.

Le résultat original de cette étude est la mise en évidence des possibilités offertes par la technique de réaliser une spectroscopie de chaleur spécifique au cours d'une expérience courante de DSC. La mesure des caractéristiques du flux de chaleur modulé et de température modulée donne accès à la chaleur spécifique complexe (dépendant de la fréquence) $C_p^*(\omega)$. L'application d'une modulation accroît le nombre des paramètres de mesure et par conséquent multiplie et complique les problèmes d'étalonnage. Les possibilités d'interférence entre les effets produits par ces différents paramètres sont nombreuses. Nous avons donc pris soin d'analyser ces différents effets au niveau expérimental et également par le biais d'une simulation de la méthode. Nous avons proposé divers procédés de corrections des signaux et modes opératoires permettant d'accéder à une mesure satisfaisante de la chaleur spécifique complexe. Aux étalonnages classiques des DSC conventionnelles s'ajoutent ceux qui sont spécifiquement imposés par la modulation (étalonnage de la chaleur spécifique et du déphasage entre la réponse modulée et le signal perturbateur). Nous avons mis en évidence les problèmes engendrés par les transferts de chaleur entre l'échantillon et le calorimètre ainsi qu'au sein de l'échantillon lui même. Nous avons analysé en particulier les effets du déphasage φ_{tc} induits par ces transferts de chaleur qui s'ajoutent au déphasage relaxationnel pur φ_0 et qu'il faut corriger de manière appropriée.

Bien que l'on ne dispose que d'une seule décade de fréquence, nous avons montré que les analyses spectroscopiques par MDSC permettent :

- La mesure des temps de relaxation enthalpique dans un domaine étroit de température situé juste au dessus du domaine de transformation du liquide sous refroidi en verre. Cela est cependant suffisant pour déterminer les principaux paramètres qui caractérisent la mobilité moléculaire du matériau (l'énergie d'activation E et l'indice de fragilité m) ainsi que la température de Vogel – Fulcher T_0 à laquelle les temps de relaxation semblent diverger.
- Une estimation (par la méthode de Moynihan [1]) du paramètre β exprimant le caractère non exponentiel de la relaxation. Nous avons montré que cette technique permet par conséquent d'étudier les corrélations entre les paramètres m et β déduits de la relaxation enthalpique.

Ces données dynamiques peuvent être comparées aux données thermodynamiques également accessibles par DSC modulée.

- La mesure de la chaleur spécifique « statique » du composé permet d'accéder à la température de Kauzmann T_K en déterminant l'excès d'entropie du liquide par rapport au cristal. La comparaison de T_0 et de T_K peut donc être réalisée à partir des données d'une seule et même grandeur physique : l'enthalpie.
- Le degré de fragilité thermodynamique est estimé à partir du rapport $\Delta C_p / C_p$ à la transition vitreuse. Il peut être confronté à la donnée de fragilité dynamique m obtenue par la même technique.

La DSC modulée fournit également de nouvelles possibilités d'investigation des relaxations structurales lentes qui se produisent dans le domaine vitreux (à des températures inférieures à T_g) par le biais du flux de chaleur « non réversible ». Cependant, nous avons montré que si l'on désire estimer correctement les contributions cinétiques non réversibles, il faut corriger cette donnée des effets associés à la différence des temps caractéristiques intervenant dans la modulation et le balayage.

Une large part du travail a consisté à tester la validité des données obtenues par cette technique en les comparant à celles d'autres techniques expérimentales. Nous avons montré en particulier qu'elle fournit une mesure de la chaleur spécifique complexe, comparable à celle fournie par la technique SCS développée par Birge et al [2-5]. Cette comparaison porte à la fois sur les temps caractéristiques et la forme des fonctions de relaxation. Nous avons également montré que les données déduites des techniques MDSC et diélectriques sont cohérentes : elles donnent le plus souvent des énergies d'activation et des paramètres β assez

proches. En réalisant des études comparatives sur différents composés, nous avons pu constater la sensibilité de la MDSC et son aptitude à mesurer les énergies d'activation des processus relaxationnels et donc à différencier finement les indices de fragilité m . En outre, cette technique s'avère être une excellente technique de substitution aux techniques parfois plus difficiles à mettre en œuvre comme la spectroscopie diélectrique. Le domaine d'application de cette dernière est en effet très souvent limité dans la mesure où la présence d'eau ou d'autres défauts conducteurs de l'électricité occulte les réponses à basses fréquences, et notamment dans le domaine de fréquence accessible avec la DSC modulée.

La simulation numérique des signaux de la DSC modulée que nous avons réalisée vient confirmer la capacité de cette technique à mesurer une chaleur spécifique complexe. Elle montre aussi que l'estimation du temps de relaxation au sommet des pics de C'' est entachée d'une petite erreur due au caractère non exponentiel de la relaxation. Cette simulation nous a également permis de déterminer la vitesse moyenne de balayage q la plus propice à la mesure de $C_p^*(T)$. Elle a été estimée à $q = -0.1 \text{ K / mn}$. Les expériences réalisées sur le maltitol ont confirmé cette valeur.

L'intérêt essentiel de la DSC modulée, et qui la différencie des autres techniques spectroscopiques, est qu'elle offre la possibilité d'obtenir simultanément des données dynamiques et thermodynamiques. Dans le domaine de l'étude des composés vitrifiables, cela offre la possibilité de tester la corrélation existant entre l'évolution des temps de relaxation et l'entropie par le biais de la relation d'Adam et Gibbs [6] I.15 (cf. chapitre I). L'établissement d'une telle corrélation est l'une des questions ouvertes de la problématique des verres [7]. Si elle était établie de manière ferme, elle permettrait d'affirmer que l'évolution non Arrhénienne des temps de relaxation est associée à une évolution configurationnelle. Certaines publications récentes [8,9] proposent d'étendre le domaine de validité de la loi d'Adam et Gibbs au domaine de température inférieur à T_g : la brisure dans l'évolution de l'entropie configurationnelle d'excès $\Delta S(T)$ survenant à T_g étant reliée à la brisure de l'évolution de $\tau(T)$ (confrontation des figures V.18 et V.20). Cette proposition mérite d'être étudiée en détail de part son intérêt prédictif. Dans le domaine des médicaments ou des aliments par exemple, il est très important de pouvoir caractériser la mobilité moléculaire qui gère en grande partie les cinétiques de recristallisation et donc le conditionnement des

matériaux. La connaissance de l'évolution temporelle des grandeurs physiques des états amorphes est également une donnée fondamentale. Elle gère par exemple la biodisponibilité, l'aptitude à la dissolution, Les mesures de $\tau(T)$ réalisées près de T_g couplées à des mesures étendues de $\Delta S(T)$ devraient permettre de prédire les évolutions temporelles de $\tau(T)$ pour des températures très inférieures à T_g , dans des domaines où les temps de relaxation peuvent être de plusieurs jours à plusieurs années. Une estimation, même approchée, de cette dynamique très lente pourrait faire gagner un temps considérable dans la mise en œuvre des matériaux. La technique MDSC est la technique de choix permettant d'établir rapidement ces prédictions. Nous avons entamé une telle investigation au laboratoire

Les principaux prolongements à ce travail sont nombreux :

- Ils concernent notamment l'utilisation éventuelle des évolutions du déphasage se produisant lors des changements irréversibles que sont la recristallisation, la fusion et le recouvrement rapide de l'état métastable lors du réchauffage d'un verre. Des éléments possibles contribuant à cette étude ont été évoqués au paragraphe II.C.2 du chapitre IV (introduction de $\chi^*_{\text{cin}}(\omega)$). Nous avons également commencé une étude des mécanismes de recristallisation au chapitre VIII. Ces investigations préliminaires ont permis de mettre en évidence des évolutions cohérentes (variation de la partie imaginaire de $\chi^*_{\text{cin}}(\omega)$ en fonction de $1/\omega$). Au prix d'hypothèses sur les modes de transformation, l'application d'un balayage avec modulation devrait alors offrir la possibilité d'estimer rapidement des données telles que la vitesse de croissance à différentes températures. C'est un domaine ouvert, prometteur pour les applications.
- La nature de la fonction de corrélation enthalpique mesurée par la chaleur spécifique complexe est à préciser.

La technique elle-même peut être améliorée en étendant le domaine de fréquences disponibles. Notre étude montre cependant que l'intérêt d'une telle extension est limité en raison des effets liés à la conduction thermique des matériaux.

Références

- [1] C. T. Moynihan, L. P. Boesch, N. L. Laberge, Phys. Chem. Glass., **14**, 6, (1973) 122
- [2] N. O. Birge, S. R. Nagel, Phys. Rev. Lett. **54**, (1985), 2674
- [3] N. O. Birge, Phys. Rev. B, **34**, 3 (1986), 1631
- [4] P. K. Dixon, Phys. Rev. B, **42**, 13, (1990), 8179
- [5] N. O. Birge, S. R. Nagel, Rev. Sci. Instrum., **58**, 8, (1987), 1464
- [6] G. Adam, J. M. Gibbs, J. Chem. Phys., **43**, (1964), 139
- [7] M. D. Ediger, C. A. Angell, S. R. Nagel, J. Phys. Chem., **100**, (1996), 13200
- [8] C. A. Angell, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., **102**, (1997), 171
- [9] H. Fujimori, H. Oguni, J. Chem. Therm., **26**, (1994), 367

La possibilité de mesurer une chaleur spécifique complexe $C_p^*(\omega)$ dépendant de la fréquence a été montrée en 1985 par Birge et al. La technique (SCC) développée à cette occasion et non commercialisée ne permet d'accéder qu'à la quantité κC_p^* (κ : conductivité thermique) et ne présente pas la commodité d'emploi des DSC. Une DSC à modulation de la température (MDSC) a été récemment développée et présente a priori la capacité d'explorer simultanément la dynamique des relaxations enthalpiques et les propriétés thermodynamiques traditionnelles.

Nous avons complété et précisé les analyses théoriques existantes des signaux de la MDSC, et démontré la possibilité d'effectuer des mesures de C_p^* avec cet appareil. Nous avons montré expérimentalement la possibilité d'accéder à une telle grandeur et identifié les conditions opératoires optimales d'une telle mesure. Les corrections du déphasage ont notamment été abordées.

Une large part du travail a consisté à tester la validité des données de la MDSC en les comparant à celles d'autres techniques. Nous avons montré qu'elle fournit une mesure de C_p^* comparable à celle fournie par la technique SCC. Cette comparaison porte à la fois sur les temps caractéristiques et la forme des fonctions de relaxation. Nous avons également montré que les données (fragilité et non exponentialité) déduites des techniques MDSC et diélectrique sont cohérentes. En réalisant des études comparatives sur différents composés, nous avons également pu constater la sensibilité de la MDSC, son aptitude à mesurer les énergies d'activation des processus relaxationnels et donc à différencier finement les indices de fragilité. En outre la MDSC s'avère être une excellente technique de substitution à l'analyse diélectrique lorsque les relaxations diélectriques basses fréquences sont occultées par la présence de défauts conducteurs.

Nous avons réalisé une simulation numérique des signaux de la MDSC qui confirme sa capacité à mesurer C_p^* . Elle nous a permis de déterminer la vitesse la plus propice à la mesure de C_p^* .

Structural relaxation of glass-formers by Modulated Differential Scanning Calorimetry

Possibility to measure a frequency dependent complex heat capacity $C_p^*(\omega)$ was demonstrated in 1985 by Birge and al. However their technique (SHS) has not been commercialised and provides κC_p^* (κ : thermal conductivity) rather than just C_p^* . SHS is also more sophisticated than the DSC techniques and its use is not so convenient. A modulated temperature DSC (MDSC) has been recently developed. It is susceptible to offer an attractive way to check for a correlation between the dynamic and thermodynamic behaviours of glass-formers.

The theory of the MDSC signals has been improved and developed. We have obtained evidence that MDSC allows us to characterise the structural relaxation of glass-formers through the C_p^* measurements in the course of a routine DSC scan. The study leads us to recommend using a sweeping rate of 0.1 K / min. in order to get reliable data. The phase corrections have also been investigated.

An important part of the work was to test the validity of the MDSC technique by comparing their measurements to those of others techniques. We have shown that it gives C_p^* data comparable to those provided by the SHS technique : the characteristic times and the shapes of the relaxation functions are similar. We have also shown that the data (fragility index and non exponential parameter) deduced from MDSC and dielectric technique are coherent. By comparing results on different glass-formers, we have established the sensibility of the MDSC, its aptitude in measuring the activation energy of the relaxation processes and in differentiating finely the fragility index. MDSC appears also to be an excellent substitute technique for the dielectric analysis when the low frequencies dielectric relaxations are occulted by the presence of conductor defaults.

We have performed a numerical simulation of the MDSC signals which confirms its capability to measure C_p^* . It allows us to determine the more appropriate rate (0.1 K / min.) to measure C_p^* .

Mots-clés : Verres, Liquides moléculaires, Transition vitreuse, Relaxations, Modulation de température, Calorimétrie, chaleur spécifique complexe

Discipline : Sciences des Matériaux

Laboratoire de Dynamique et Structures des Matériaux Moléculaires, UPRESA 8024, UFR de Physique, Bâtiment P5, 59655, Villeneuve d'Ascq Cedex

