

RELAXATION STRUCTURALE DES FRACTIONS AMORPHES DANS L'ETAT VITREUX PROFOND

Nicolas Delpouve*, Laurent Delbreilh, Eric Dargent, Allisson Saiter-Fourcin

Université de Rouen Normandie, INSA Rouen Normandie, CNRS, Normandie Univ.,
Groupe de Physique des Matériaux UMR 6634, F-76000 Rouen, France

* nicolas.delpouve1@univ-rouen.fr

Mots-clés : verres macromoléculaires, vieillissement physique, Flash DSC

Résumé :

Les polymères vitreux, en tant que systèmes hors équilibre, subissent le phénomène de vieillissement physique par relaxation structurale, durant lequel leurs grandeurs thermodynamiques en excès sont minimisées. Durant le vieillissement, le polymère subit des réarrangements conformationnels, induisant, entre autres, la densification de la phase amorphe, ce qui impacte les propriétés macroscopiques à long terme. Parmi les approches expérimentales privilégiées pour le suivi de la cinétique de relaxation structurale, les méthodes calorimétriques sont particulièrement répandues, parce qu'elles permettent d'extraire simplement deux quantités caractéristiques de l'état thermodynamique du verre, à savoir l'enthalpie de recouvrance et la température fictive. Ces mesures sont le plus souvent réalisées à des températures proches de la transition vitreuse afin que la relaxation s'opère sur une durée compatible avec le temps de l'expérience.

Néanmoins, les résultats obtenus ne sont pas nécessairement représentatifs de ce que subit le polymère en conditions d'usage. Ainsi, depuis l'observation de deux étapes dans la cinétique de recouvrance enthalpique de polymères stockés bien en deçà de leur transition vitreuse [1], plusieurs travaux sont venus renforcer l'idée que différents mécanismes relaxationnels contribuent à l'équilibration thermodynamique [2-6]. Identifier les signatures caractéristiques de ces mécanismes requiert de travailler dans l'état vitreux profond, c'est-à-dire à des températures pour lesquelles la relaxation est susceptible de s'opérer sur des millions d'années.

Dans cette présentation, deux approches expérimentales sont proposées pour sonder la relaxation structurale dans l'état vitreux profond [7-9] : d'une part, le vieillissement accéléré in-situ de verres refroidis à très haute vitesse par calorimétrie flash, et d'autre part l'analyse de matériaux vieillis en conditions réelles sur des temps variant de la dizaine au million d'années. Le scénario d'une relaxation impliquant plusieurs mécanismes est alors renforcé par la mise en évidence de dynamiques hétérogènes, probablement corrélées à l'existence de domaines à relaxation rapide immergés dans une matrice lente. Au travers d'études réalisées sur des amorphes de différentes familles, l'évolution structurale du verre sera également abordée.

Références :

- [1] D. Cangialosi ; V. M. Boucher ; A. Alegria ; J. Colmenero, *Phys. Rev. Lett.*, 2013, **111**, 095701
- [2] F. Caporaletti ; S. Napolitano, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **26**, 745
- [3] I. Gallino ; D. Cangialosi ; Z. Evenson ; L. Schmitt ; S. Hechler ; M. Stolpe ; B. Ruta, *Acta Mater.*, 2018, **144**, 400
- [4] R. Androsch ; K. Jariyavidyanont ; C. Schick, *Entropy*, 2019, **21**, 984
- [5] X. Monnier ; N. Delpouve ; A. Saiter-Fourcin, *Soft Matter*, 2020, **16**, 3224
- [6] Y. Seo ; B. Zuo ; D. Cangialosi ; R. D. Priestley, *Soft Matter*, 2022, **18**, 8331
- [7] A. Morvan ; N. Delpouve ; A. Vella ; A. Saiter-Fourcin, *J. Non-Cryst. Solids*, 2021, **570**, 121013
- [8] A. Vashchuk ; N. Delpouve ; X. Monnier ; E. Dargent, *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2025, **7**, 417
- [9] B. Quelennec ; R. Delannoy ; N. Delpouve ; E. Richaud ; L. Delbreilh, *Macromol. Chem. Phys.*, 2025, **226**, 2400528