



HAL
open science

Investigation des dynamiques relaxationnelles dans des systèmes époxy pour apporter une meilleure compréhension des effets de vieillissement physiques et chimiques dans le cadre d'applications structurales.

Blandine Queennec

► To cite this version:

Blandine Queennec. Investigation des dynamiques relaxationnelles dans des systèmes époxy pour apporter une meilleure compréhension des effets de vieillissement physiques et chimiques dans le cadre d'applications structurales.. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Normandie Université, 2022. Français. NNT : 2022NORMR059 . tel-04101662

HAL Id: tel-04101662

<https://theses.hal.science/tel-04101662>

Submitted on 21 May 2023

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

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



Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité **PHYSIQUE**

Préparée au sein de l'Université de Rouen Normandie

Investigation des dynamiques relaxationnelles dans des systèmes époxy pour apporter une meilleure compréhension des effets de vieillissement physiques et chimiques dans le cadre d'applications structurales.

**Présentée et soutenue par
BLANDINE QUELENNEC**

**Thèse soutenue le 20/05/2022
devant le jury composé de**

MME SANDRA DOMENEK	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, AGROPARISTECH (MASSY)	Rapporteur du jury
M. SEBASTIEN PRUVOST	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON	Rapporteur du jury
MME SOPHIE BARRAU	MAITRE DE CONFERENCES HDR, UNIVERSITE DE LILLE	Membre du jury
M. ERIC DANTRAS	MAITRE DE CONFERENCES HDR, UNIVERSITE TOULOUSE 3 PAUL SABATIER	Membre du jury
M. NICOLAS DELPOUVE	MAITRE DE CONFERENCES, Université de Rouen Normandie	Membre du jury
M. EMMANUEL RICHAUD	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, ENSAM PARIS (Paris)	Membre du jury
MME ALLISSON SAITER-FOURCIN	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Rouen Normandie	Président du jury
M. LAURENT DELBREILH	MAITRE DE CONFERENCES, Université de Rouen Normandie	Directeur de thèse

Thèse dirigée par LAURENT DELBREILH (GROUPE DE PHYSIQUE DES MATERIAUX)

*Que ton ambition soit de voir,
non pas ce que tu pourras tirer du travail,
mais ce que tu pourras y mettre de toi.*

R. Baden Powell

Remerciements

Ma thèse a été une expérience professionnelle intense, passionnante mais avant tout une riche aventure humaine qui m'a appris beaucoup sur moi-même. À l'heure de conclure ce travail, je souhaite remercier tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à sa réalisation et sa réussite.

Je remercie Philippe Pareige et Xavier Sauvage qui ont dirigé successivement le laboratoire Groupe de Physique des Matériaux (GPM), de m'avoir donnée l'opportunité de rejoindre le laboratoire pour y effectuer mes travaux de recherche.

Une thèse est un document jugé par ses pairs, toute ma reconnaissance va vers celles et ceux qui ont accepté d'évaluer ce travail. Merci aux Professeurs Sandra Domenek et Sébastien Pruvost qui ont accepté la mission de rapporter mes travaux de thèse. Merci aux Professeurs Allisson Saiter-Fourcin et Emmanuel Richaud, aux Docteurs Sophie Barrau et Eric Dantras d'avoir accepté d'examiner mes travaux de thèse.

Merci à Laurent Delbreilh, mon directeur de thèse et Nicolas Delpouve, mon co-encadrant d'avoir placé leur confiance en moi pour la réalisation de cette thèse. Merci Laurent pour ton énergie, tes nombreux dessins pour m'expliquer tes idées, ton aide pour les fits BDS. Merci Nicolas pour ton suivi au quotidien, ton enthousiasme en découvrant mes résultats et les discussions qui ont suivi, tes (re)lectures et corrections minutieuses de ce manuscrit. Merci à tous les deux, d'avoir toujours trouvé le temps de discuter et de répondre à mes questions, d'avoir partagé avec moi vos connaissances et vos visions parfois différentes sur mon sujet d'étude. Un grand merci d'avoir été à mon écoute quand j'ai eu besoin de réduire la voilure, d'avoir maintenu le lien pendant les périodes de confinement et de couvre-feu limitant nos interactions au laboratoire. Merci pour vos encouragements pendant ces trois années notamment au cours de la rédaction de mon manuscrit et pour votre sérénité et confiance affichée et transmise à l'approche de ma soutenance.

Je remercie l'Agence Nationale de la Recherche pour le financement du projet DUREVE, coordonné par Emmanuel Richaud, dans lequel s'inscrit ma thèse ainsi que tous les membres du consortium : les laboratoires du PIMM, LaMcube, COBRA, les entreprises Bostik et Société Parisienne de Produits et Matériaux (SPPM). Un grand merci pour les échanges, l'écoute et l'intérêt dont j'ai bénéficié de la part de l'ensemble du consortium pendant mes présentations d'avancement. Merci également à Romain Delannoy, pour les nombreuses heures passées pour la synthèse de mes échantillons en plus de ces travaux de thèse, merci à toi pour avoir répondu à mes questions et pour nos échanges sur le déroulement de nos thèses respectives.

Au sein du GPM j'ai eu la chance d'intégrer le département Systèmes Désordonnés et Polymères ou j'ai bénéficié d'aide et de conseils tout au long de ma thèse. Merci Marie-Rose et Eric pour votre aide technique et logistique lors de mes campagnes de manip : les formations sur les machines du parc expérimental, le changement des bouteilles de gaz demandé souvent au dernier moment, le remplissage de la bonbonne d'azote pour la BDS les jours de pluie (Merci Eric !). Je remercie Eric Dargent et Antonella Esposito pour leurs regards avisés sur mes travaux qui m'ont aidé à préciser et affiner mon propos lors de la préparation de ma soutenance. Merci à Allisson Saiter-Fourcin d'avoir accepté de participer à mon jury et de le présider.

La vie du département est rythmée par les arrivées et les départs des doctorants. Au cours de ma thèse j'ai eu le plaisir de croiser Aurélie, Sareh, Clément, Alexandre, Tasnim, Jules et Kylian. Merci à Aurélie, Clément et Alexandre qui m'ont accueillie et intégré au sein du département. Un merci tout particulier à Clément pour le temps qu'il a consacré à me former à la flash et son aide à la maîtrise des logiciels de traitement des datas. Merci Alexandre d'avoir guidé mes premiers pas au laboratoire, tes quelques mois d'avance sur mon parcours ont été précieux pour me faciliter bien des démarches. Tasnim, quelle joie d'avoir partagé ce bureau avec toi et d'avoir été accueillie chaque matin par ta bonne humeur ! Merci pour nos discussions, nos rires, notre soutien mutuel, ton écoute, tes encouragements, ton optimisme, ton amitié, je garde précieusement en mémoire ces années partagées avec toi. Merci Jules et Kylian pour ces quelques mois partagés, merci de votre intérêt pour ma thèse lors de la rédaction de celle-ci et vos encouragements dans la dernière ligne droite. Je vous souhaite le meilleur pour la suite de vos thèses.

Merci à l'ensemble du département d'avoir toujours accueilli avec gourmandise mes pâtisseries et d'avoir été les meilleures critiques culinaires durant ces trois années.

À mes amies, Anne, Amélie, Lisa, Noémie, Solène, merci pour votre précieuse amitié au fil des années. Merci pour les messages, pensées, les moments partagés avec chacune d'entre vous et pour l'intérêt dont vous avez fait preuve sans toujours comprendre réellement mes travaux de recherche.

Un remerciement spécial à la team des cacahuètes enrobées : Angeline, Céline et Fanny. Au début de notre amitié en licence, je n'imaginais pas que presque six années plus tard nous serions toutes 4 docteurs. Quel chemin parcouru ! Merci à vous trois pour votre amitié, pour nos week-ends entre le nord, l'est et l'ouest, dont le programme n'a jamais vraiment changé : apéro, jeux de société, doléances de nos vies de doctorantes, sorties et surtout beaucoup de rires ! Ces moments avec vous ont été de vraies respirations durant ces trois années.

Merci à Alix, Antoine, Augustin, Cécile, Etienne, Louise, Marjorie, Oriane, Pauline et l'ensemble du groupe d'aumônerie des Jeunes Professionnels de Rouen. Merci pour les moments de foi, de partage, de discussions autour d'un verre ou d'un diner. Ces rencontres ont été pour moi une source de joie, d'apaisement et de pause dans le quotidien effréné de la thèse.

Merci à Flore, Domitille x3, Élise, Armand, Jacques, Thibault et Jessica pour ces trois années d'engagement au sein du (meilleur) pôle pédagogique des Scouts et Guides de France. Accompagner les maîtrises, les former, se réunir, préparer des activités, dormir sous tente, lire et relire les dossiers de camp m'ont permis une vraie déconnexion.

Merci à Isabelle ma marraine, dont je suis fière d'être la filleule, mes grands-parents, mes oncles et tantes, cousins et cousines, pour leur présence le jour de ma soutenance, leurs messages d'encouragements et leurs pensées.

Merci Claire et Camille, mes sœurs chéries, pour votre amour, votre soutien moral, chacune à votre manière, nos messages échangés quotidiennement, nos appels visio le soir, nos week-ends entre sœurs. Merci pour le coaching de confiance en soi et le suivi du baromètre du moral. Merci à vous et mes (beaux) frères préférés, Pierre-Julien et Arthur, pour les accueils chaleureux et réguliers dans vos foyers.

Merci, Auguste et Corentin, mes neveux d'amour, pour les appels visio, les week-end et vacances à jouer aux playmobils, à lire des histoires, à coller des gommettes, à se balader, à descendre les tobogans, à faire des puzzles, à rire, à cuisiner ensemble. Merci Claire, PJ, Auguste et Corentin pour vos visites régulières dans mon petit chez moi, toujours une joie de vous recevoir.

Merci Papa et Maman, pour votre amour, votre soutien depuis toujours dans mes études. Merci d'avoir assuré le financement de mes études, me permettant de pleinement me consacrer à leur réussite et de m'épanouir bénévolement dans le scoutisme. Merci d'avoir toujours cru en moi, de m'avoir aidé à rebondir après des moments plus difficiles.

Papa, Maman, Claire, Camille, Pierre-Julien, Arthur, Auguste et Corentin, vous dire simplement que je vous aime et qu'avec vous la vie est belle !

Table des matières

Introduction.....	1
Chapitre 1 : État de l'art sur le vieillissement physique par relaxation structurale dans les polymères	7
I. Préambule : la transition vitreuse et l'état vitreux	8
A. La transition vitreuse.....	8
1. Caractère cinétique de la transition vitreuse	8
a) Ralentiement visqueux.....	8
b) Fragilité cinétique.....	9
c) Comportement des liquides fragiles	10
2. Caractère dynamique de la transition vitreuse	12
a) Fonction de relaxation.....	12
b) Exponentielle étirée	13
c) Hétérogénéité dynamique	14
3. Caractère thermodynamique de la transition vitreuse	14
a) Cristal, liquide surfondu, verre	14
b) Influence de la vitesse de refroidissement.....	15
c) Température critique thermodynamique	16
d) Observation de la transition vitreuse.....	16
B. Caractéristiques de l'état vitreux	17
1. Facteur de structure et longueur de corrélation statique	17
2. Vieillissement physique par relaxation structurale.....	17
II. Repères historiques dans l'étude du vieillissement physique	18
A. Les observations de Tool et le concept de température fictive.....	18
B. Les limites énoncées par Ritland.....	18
C. Les expériences de Kovacs	19
1. Isotherme intrinsèque	19
2. Approche asymétrique	19
3. Effet mémoire.....	20
D. Contributions théoriques.....	21
1. Modèle Tool-Narayanaswamy-Moynihan (TNM).....	21

2. Modèle Kovacs-Aklonis-Hutchinson-Ramos (KAHR)	23
3. Interprétation du vieillissement physique dans le cadre de la théorie d'Adam-Gibbs	24
4. Interprétation du vieillissement physique dans le cadre de la théorie du volume libre	27
E. Le suivi des propriétés mécaniques.....	29
1. Région viscoélastique linéaire	29
2. Région viscoélastique non-linéaire.....	30
III. Méthodes expérimentales pour étudier le vieillissement physique (VRS)	30
A. Analyse calorimétrique différentielle	30
B. Calorimétrie à balayage rapide	34
C. Spectroscopie diélectrique à large bande	35
1. Modification de la relaxation α	35
2. Modification de la relaxation β	35
D. Les courants de dépolarisation thermo-stimulés	36
E. Analyse mécanique dynamique.....	38
F. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire	39
G. Spectroscopie temporelle d'annihilation de positons	40
H. Ellipsométrie	41
I. Spectroscopie Raman	42
IV. Le vieillissement physique dans les systèmes vitreux.....	43
A. Les polymères thermodurcissables.....	43
B. Les polymères thermoplastiques amorphes	44
C. Les polymères semi-cristallins.....	47
D. Les copolymères.....	48
E. Les composites, les nanocomposites	48
1. Nanocomposites présentant une augmentation de la température de transition vitreuse	49
2. Nanocomposites présentant une diminution de la température de transition vitreuse.....	49
F. Les polymères face à des systèmes modèles : les verres de chalcogénure	49
V. Vers une meilleure compréhension du vieillissement physique	51
A. Est-ce que les temps de relaxation du verre divergent du comportement VFT pour des températures inférieures à la transition vitreuse ?	51
B. Au cours du vieillissement physique par relaxation structurale, les données atteignent-elles la ligne extrapolée ? L'évolution de ces données se fait-elle progressivement ou par étape ? Cette évolution est-elle dépendante de la température de vieillissement ?	52
C. Le vieillissement par relaxation structurale est-il sensible aux effets d'échelle ? Comment se comporte un polymère confiné ?	53

D. La cristallisation consécutive au vieillissement par relaxation structurale est-elle possible ?	55
E. Comment prédire l'influence des facteurs environnementaux sur le vieillissement physique ?	56
1. Modification des modèles TNM	56
2. Influence des facteurs environnementaux	57
VI. Bibliographie	58
Chapitre 2 : Matériaux et méthodes	79
I. Matériaux	80
A. Les réseaux époxy	80
1. Généralités	80
a) La réaction de réticulation	80
b) La gélification	80
c) La vitrification	81
2. Le prépolymère DGEBA	81
B. Échantillonnage	82
1. Systèmes époxy	82
2. Synthèse des systèmes	84
a) Échantillons pour les analyses calorimétriques	84
b) Échantillons pour les analyses en spectroscopie diélectrique	85
c) Échantillons thermo-oxydés	85
II. Méthodes de caractérisation	85
A. Analyses calorimétriques	85
1. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	85
a) DSC à flux de chaleur	86
b) Analyse calorimétrique différentielle à modulation de température (MT-DSC)	87
c) DSC à compensation de puissance	89
2. Calorimétrie à balayage rapide (FSC)	89
3. Analyse thermogravimétrique (ATG)	92
B. Spectroscopie de relaxation diélectrique (DRS)	92
1. Principe	92
2. Analyses des spectres diélectriques	95
a) Équation de Debye	95

b) Équation de Cole-Cole	96
c) Équation de Cole-Davidson	96
d) Équation Havriliak-Negami.....	96
III. Bibliographie.....	98
Chapitre 3 : Étude de la cinétique de recouvrance enthalpique.....	101
I. Étude de la recouvrance enthalpique	102
A. Caractérisation du système.....	102
B. Vieillissement isochrone	104
1. Protocole expérimental.....	104
2. Cinétiques de vieillissement.....	105
C. Vieillissements isothermes.....	107
1. Protocole expérimental.....	107
2. Cinétiques de vieillissement.....	108
II. Modélisation du vieillissement par relaxation structurale	110
A. Fonctions de relaxation.....	110
B. Modélisation par Kohlrausch-Williams-Watts (KWW).....	110
C. Modélisation en intégrant le modèle de Tool- Narayanaswamy-Moynihan (TNM)	112
1. 1 ^{er} cas : $\beta = \beta_{KWW}$	112
2. 2 ^{ème} cas : application de la relation de Hodge	114
3. 3 ^{ème} cas : Paramètre β fixé.....	115
4. 3 ^{ème} cas bis : Paramètre β fixé et énergie d'activation cohérente	119
5. 4 ^{ème} cas : Variation du paramètre β	121
III. Conclusion	124
IV. Bibliographie	126
Chapitre 4 : Impact de la densité de réticulation sur les dynamiques de relaxation.....	129
I. Étude de la cinétique de recouvrance enthalpique	131
A. Système DGEBA – TETA.....	131
1. Caractérisation du système	131
2. Vieillissement isochrone.....	132
3. Vieillissements isothermes.....	133
4. Modélisation par le modèle de Tool-Narayanaswamy-Moynihan (TNM)	135
B. Impact de la densité de réticulation	137
1. Vieillissements isochrones.....	137

2. Cinétiques de vieillissements isothermes à $T_{g, mid} - T_{ag}$ équivalent	138
3. Modélisation de Tool-Narayanaswamy-Moynihan (TNM).....	140
II. Étude de la mobilité moléculaire par spectroscopie diélectrique	141
A. Méthode d'analyse	141
1. Protocole expérimental.....	141
2. Carte de relaxation 3D.....	141
B. Analyses des relaxations	142
1. Relaxation secondaire	142
2. Relaxation principale	143
C. Influence de la densité de réticulation.....	147
1. Relaxation secondaire	147
2. Relaxations principales.....	147
III. Conclusion	152
IV. Bibliographie	155
Chapitre 5 : Impact de la thermo-oxydation sur la cinétique de relaxation structurale.....	159
I. Caractérisation de la thermo-oxydation	160
A. Caractérisation par calorimétrie différentielle à modulation de température	160
1. Protocole expérimental.....	160
2. Température de transition vitreuse et saut de capacité calorifique à T_g	161
B. Caractérisation par thermogravimétrie	161
1. Protocole expérimental.....	161
2. Perte de masse	162
3. Energie d'activation de la dégradation	162
C. Caractérisation par calorimétrie à balayage rapide.....	163
II. Étude de la cinétique de recouvrance enthalpique	163
A. Systèmes DGEBA – TTDA thermo-oxydés	163
1. Vieillissements isochrones.....	163
2. Vieillissements isothermes.....	165
3. Modélisation par le modèle de Tool-Narayanaswamy-Moynihan (TNM)	167
B. Confrontation avec un système non oxydé.....	169
1. Vieillissements isochrones.....	171
2. Vieillissements isothermes.....	171
3. Modélisation de Tool-Narayanaswamy-Moynihan (TNM).....	172
4. Discussion	173

III. Conclusion	173
IV. Bibliographie	175
Conclusion	177
Bibliographie générale	181
Annexes	207
I. Paramètres d'ajustements Havriliak-Negami des fonctions diélectriques	208
A. Relaxation principale.....	208
1. Système DGEBA – TTDA.....	208
2. Système DGEBA – TETA.....	209
B. Relaxation secondaires.....	210
1. Système DGEBA – TTDA.....	210
2. Système DGEBA – TETA.....	211

INTRODUCTION

À partir des années 1920, les ouvrages en pierres naturelles furent progressivement remplacés par des ouvrages en béton. Le pont du jardin des plantes de Grenoble, construit en 1855 fut l'un des premiers ouvrages mondiaux en béton coulé. Les matières premières du béton (sable, gravier et ciment) sont facilement accessibles. Le béton de structure fut notamment utilisé dans le cadre de la construction de logements en préfabriqué suivant la politique de logement de masse, suite à la seconde guerre mondiale. Puis il fut largement utilisé dans les années soixante pour le développement de grands ensembles (barres et tours) de logements collectifs afin de répondre à une crise du logement. Des édifices à l'architecture ambitieuse virent le jour : les hangars de Caquot avec leurs arches autoportantes en béton (1935), le pont suspendu de Tancarville (1955-1959), le barrage et l'usine marémotrice de la Rance (1966) et plus récemment le viaduc de Millau (2004). Aujourd'hui le béton est à la base du développement moderne des structures pour l'habitation, la santé, l'éducation, les transports, l'énergie.

Au cours du temps, une détérioration progressive des structures est observée (Hémond *et al.* 1994). L'ensemble des infrastructures publiques et privées est vieillissant. En effet les ouvrages datant d'après la seconde guerre mondiale furent construits pour une durée de vie d'une cinquantaine d'années. Ainsi la maintenance des ouvrages tels que les immeubles, les voies ferrées, les centrales nucléaires, les ponts, etc est primordiale afin d'assurer la sécurité et la qualité de vie de la population.

Au cours de leur utilisation, les ouvrages en béton subissent les contraintes environnementales induisant une dégradation des propriétés mécaniques. Différents phénomènes physico-chimiques peuvent entraîner une diminution progressive des propriétés mécaniques du béton. Au cours du temps, le béton subit une carbonatation par le dioxyde de carbone présent dans l'air provoquant une diminution du pH et pouvant conduire à une corrosion des armatures. Des alcali-réactions entre les éléments constitutifs du béton génèrent des gels expansifs et provoquent la dégradation localisée du béton (Godart 1995). L'eau est aussi un facteur d'endommagement. Les eaux de pluie contenant des acides et des ions alcalins accentuent respectivement la carbonatation et les alcali-réactions. De plus, lors des variations importantes de températures, les cycles de gel-dégel ont lieu. L'eau infiltrée à température positive se transforme en glace en cas de gel et gonfle. Cela crée des contraintes et génère des fissures. Enfin, des causes accidentelles (abrasions, incendie, vandalisme, etc), des erreurs de conception ou d'exécution, des évolutions des conditions d'utilisation peuvent participer à la dégradation des structures en béton.

Auparavant, il était courant de démolir pour reconstruire. Mais les enjeux technico-économiques et environnementaux offrent une nouvelle alternative en incitant le développement de la maintenance et de la réparation des ouvrages en béton. Dans ce contexte, plusieurs solutions valorisant l'utilisation de réseaux thermodurcissables existent pour assurer la pérennité des ouvrages en béton. Pour renforcer les structures, le collage en surface de composites à base de réseau époxy est une technique efficace et répandue. Cette efficacité est basée sur l'utilisation de prépolymère de réticulation à basses températures (proche de l'ambiante), facilitant ainsi leur mise en œuvre (Hamelin 2002). Les réseaux thermodurcissables sont aussi employés comme revêtement afin d'assurer l'étanchéité des surfaces.

Les prépolymères utilisés dans le génie civil doivent être formulés pour répondre aux critères d'application et d'environnement. L'adhérence du prépolymère au béton est déterminante. Dans le cas de renfort composite, l'adhérence fibre-matrice est aussi à prendre en compte. Le prépolymère doit avoir une bonne résistance aux conditions d'exposition environnementales lors de son utilisation : humidité, variation de températures (positives / négatives), réactions avec des produits chimiques formés par le béton (alcali-réaction) ou issus de l'environnement comme le sel. À noter que les réseaux doivent avoir des propriétés mécaniques suffisantes pour améliorer les propriétés du béton en cas d'utilisation comme renfort (Carse *et al.* 2002).

Enfin, les prépolymères doivent pouvoir être mis en œuvre suivant les contraintes imposées par un chantier de génie civil. Ainsi la polymérisation du mélange doit pouvoir avoir lieu dans les conditions du chantier (température et degré d'hygrométrie). Les prépolymères réticulant à la température ambiante sont idéals pour ces applications. À noter que pour ces prépolymères, la durée pratique d'utilisation (DPU) pour laquelle le mélange reste maniable doit être suffisante pour une application du prépolymère avant la réticulation. Enfin, la viscosité du mélange initial doit être appropriée afin de faciliter l'application du prépolymère. Les réseaux époxy répondent à l'ensemble de ces critères de par leur résistance mécanique et chimique. Malgré un prix élevé, ils sont les plus utilisés (Bardonnat 1992).

Ainsi employées dans le génie civil, les réseaux époxy sont soumis à divers vieillissements : thermo-oxydant, humide et par relaxation structurale notamment. Or il n'existe aucune méthode robuste de prédiction de ces vieillissements sur le long terme encore moins de leur combinaison. Ce qui pose problème quant à leur utilisation pour des applications avec des exigences en termes de durabilité.

Le projet DUREVE (Durabilité des REVêtements Epoxy), financé par l'Agence Nationale de la Recherche, a pour objectif de développer une méthodologie non empirique d'évaluation de la durée de vie basée sur une étude multi-échelle de la dégradation de réseau époxy. Ce projet s'appuie sur un consortium réunissant les compétences de partenaires académiques et des entreprises. Plusieurs axes de recherches ont été définis pour développer le projet.

L'analyse cinétique des mécanismes de dégradation chimique (oxydation) ainsi que l'analyse par mécanisme quantique des points faibles du réseau époxy font l'objet d'une thèse en collaboration entre le laboratoire Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux (PIMM) et le laboratoire Chimie Organique, Bio-organique : Réactivité et Analyse (COBRA). L'étude des propriétés de transport et de la résistance mécanique d'éprouvettes époxy et d'assemblages époxy-béton est réalisée au sein du Laboratoire de Mécanique, Multiphysique, Multiéchelle de Lille (LaMcube). Enfin, l'étude de la mobilité macromoléculaire par des analyses du vieillissement par relaxation structurale fait l'objet de ma thèse au sein du Groupe de Physique des Matériaux. Les entreprises Bostik et la Société Parisienne de Produits et Matériaux ont apporté leur expertise sur le projet en tant que fabricant de prépolymères époxy et en tant qu'utilisateur de ces prépolymères dans le génie civil.

Ces travaux de thèse sont réalisés au sein de l'équipe EIRCAP (Équipe Internationale de Recherche sur la Caractérisation des matériaux Amorphes et Polymères). Cette équipe est spécialisée dans l'analyse des matériaux vitreux par analyses thermiques. L'objectif de ma thèse est d'analyser le(s) mécanisme(s) associé(s) au vieillissement par relaxation structurale et les relations qui peuvent exister entre les mécanismes de vieillissement par relaxation structurale et par thermo-oxydation.

Ainsi, le manuscrit de thèse s'articule autour de 5 chapitres, comme présenté sur la figure 1. Le premier chapitre est une revue de l'état de l'art visant à donner des notions fondamentales sur la transition vitreuse et l'état vitreux, les repères historiques du vieillissement physique, les méthodes expérimentales pour étudier le vieillissement physique, le vieillissement physique dans les systèmes vitreux et les récents travaux visant à apporter une meilleure compréhension du vieillissement physique.

Le deuxième chapitre porte sur la description des prépolymères époxy et de l'échantillonnage choisi dans le cadre de cette étude. Une description des techniques de caractérisation utilisées pour ces travaux est également présentée.

Le troisième chapitre expose la méthode d'analyse utilisée dans le cas d'un système modèle pour décrire la cinétique de vieillissement par relaxation structurale.

Le quatrième chapitre porte sur l'investigation des dynamiques relaxationnelles sur deux systèmes époxy qui diffèrent par la nature de leur durcisseur et par conséquent par leur densité de réticulation.

Enfin le cinquième chapitre prête attention à la relation entre le vieillissement thermo-oxydant et le vieillissement par relaxation structurale. Le manuscrit se termine par une conclusion générale et présente les perspectives envisagées pour des travaux futurs.



Chapitre 1: État de l'art

Transition vitreuse
et état vitreux

Repères historiques

Travaux récents

Vieillessement pas relaxation structurale (VRS): méthodes expérimentales et systèmes vitreux

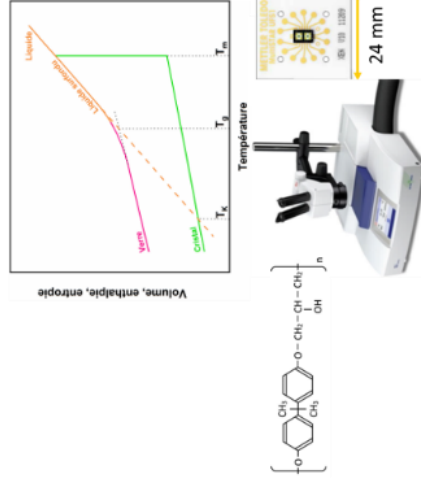


Chapitre 2: Matériaux et méthodes

Réseaux époxy

Échantillonnage

Techniques
expérimentales

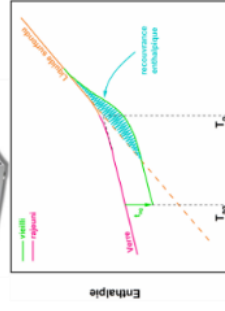


Chapitre 3: Cinétique de vieillissement par relaxation structurale

Vieillessements
isochrones et
isothermes

Fonctions de
relaxation

Modélisations

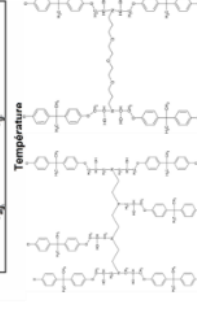


Chapitre 4: Investigation des dynamiques relaxationnelles de 2 réseaux époxy

Cinétiques de
vieillessement

Dynamiques
moléculaires

Densité de
réticulation



Chapitre 5: Impact de la thermo-oxydation sur le vieillissement par relaxation structurale

Caractérisation
de la thermo-
oxydation

Cinétiques de
vieillessement

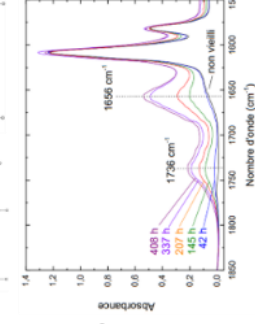


Figure: Organisation du manuscrit

- Bardonnnet, P. (1992). Résines époxydes : composants et propriétés. *Techniques de l'ingénieur : traité des plastiques*
- Carse, A., Spathonis, J., Chandler, L., Gilbert, D., Johnson, B., Jeary, A., Pham, L. (2002). Review of strengthening techniques using externally bonded fiber reinforced polymer composites. *CRC for Construction Innovation, Brisbane.*
- Godart, B., Le Roux, A. (1995). Alkali-réaction dans le béton: mécanisme, pathologie et prévention. *Article Techniques de l'ingénieur, C 2:252.*
- Hamelin, Patrice. (2002). *Renforcement des ouvrages d'art par matériaux composites*. Ed. Techniques Ingénieur.
- Hemond, Gérard. (1994). Utilisation in situ des polymères liquides dans le génie civil. *Techniques de l'ingénieur. Génie civil, C5435.*

CHAPITRE 1 : ÉTAT DE L'ART SUR LE VIEILLISSEMENT PHYSIQUE PAR RELAXATION STRUCTURALE DANS LES POLYMÈRES

I. Préambule : la transition vitreuse et l'état vitreux

L'emploi du terme « vieillissement physique » pour un matériau permet de couvrir un grand champ de comportements dans le temps, ayant pour trait commun la réversibilité du phénomène. Cette réversibilité est liée au fait que la structure chimique d'un système vieilli physiquement est conservée. À titre d'exemple, un matériau polymère impliqué dans un phénomène de vieillissement physique ne subit aucune transformation au niveau de la liaison covalente, tandis que les interactions intermoléculaires sont susceptibles d'être impactées. Le vieillissement physique par relaxation structurale tel que traité dans ce chapitre est une propriété des verres. Pour aborder l'état vitreux, on peut dans un premier temps donner quelques éléments de compréhension de ce qu'est la transition vitreuse.

A. La transition vitreuse

1. Caractère cinétique de la transition vitreuse

a) *Ralentissement visqueux*

Le refroidissement d'un liquide induit une augmentation de la viscosité η et du temps de relaxation τ . À des températures bien au-delà de la transition vitreuse, cette dépendance est décrite par la loi d'Arrhenius :

$$\tau = \tau_0 e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad [1.1]$$

Où E_a est l'énergie d'activation associée au processus relaxionnel, T est la température, R est la constante universelle des gaz parfaits et τ_0 est un facteur pré-exponentiel qui correspond au temps de relaxation anticipé pour un phonon, c'est-à-dire le temps pour une molécule de vibrer à une fréquence proche de la fréquence de Debye. Néanmoins cette loi ne permet plus de décrire la dépendance de la viscosité et du temps de relaxation à l'approche de la transition vitreuse alors que ceux-ci augmentent dans des proportions trop importantes. La figure 1 illustre la dépendance à la température des processus de relaxation d'un liquide formateur de verre lors du refroidissement. Les relaxions se distinguent suivant leurs dynamiques. La relaxation α est la relaxation principale gouvernée par des mouvements coopératifs. Les autres relaxions sont les relaxions secondaires gouvernées par des mouvements locaux. Le phénomène de ralentissement visqueux, également nommé régime super-Arrhenien, est commun aux liquides formateurs de verre (Lunkenheimer *et al.* 2010). Comme illustré sur la Figure 2, dans ce régime, l'énergie d'activation est fonction de la température et le terme $E_a(T)$ remplace E_a dans l'équation [1.1] (Aouadi *et al.* 2000).

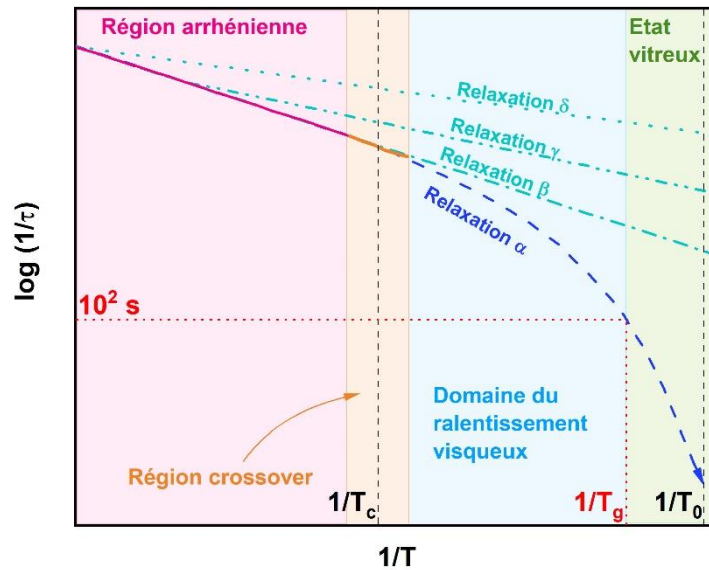


Figure 1: Illustration schématique de la dépendance à la température des processus de relaxations d'un liquide formateur de verre lors du refroidissement. T_c correspond à la température crossover où le phénomène de ralentissement visqueux émerge. T_g est la température de transition vitreuse où les temps de relaxation atteignent des centaines de secondes. T_0 est la température de Vogel définie comme la température à laquelle le temps de relaxation s'approche de l'infini.

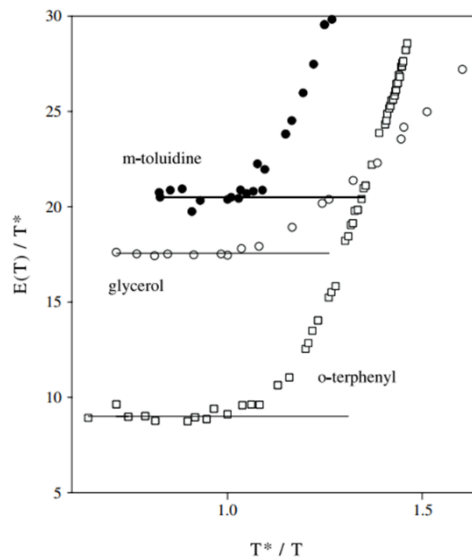


Figure 2: Transition du comportement Arrhenius au super-Arrhenius pour plusieurs liquides formateurs de verres : énergie d'activation effective $E(T)$ versus $1/T$. $E(T)$ et T sont toutes deux divisées par la température crossover T^* . (Tarjus et al. 2005)

b) Fragilité cinétique

Pour comparer les liquides formateurs de verre entre eux, Angell propose de représenter la dépendance de la viscosité ou du temps de relaxation en fonction de T_g/T avec T_g la température au temps de relaxation correspondant à la définition choisie pour la transition vitreuse (Angell 1985). Un exemple de cette représentation est donné en Figure 3.

REMARQUE : Le plus souvent T_g est définie comme la température pour laquelle $\tau = 100$ s ou $\eta = 10^{12}$ Pa s, voir Figure 1

À pression constante, la valeur de la pente au voisinage de T_g constitue la définition de l'indice de fragilité cinétique m :

$$m = \left. \frac{d \log_{10}(\tau)}{d \left(\frac{T}{T_g} \right)} \right|_{T=T_g} \quad [1.2]$$

Un liquide formateur de verre pour lequel $m = 16$ est dit « liquide fort » tandis qu'une valeur élevée de m traduit un comportement de « liquide fragile », c'est-à-dire un liquide pour lequel le ralentissement visqueux s'opère brutalement. Les polymères sont considérés comme des liquides fragiles puisque leur indice de fragilité cinétique est majoritairement compris entre 50 et 200 (Kunal *et al.* 2008).

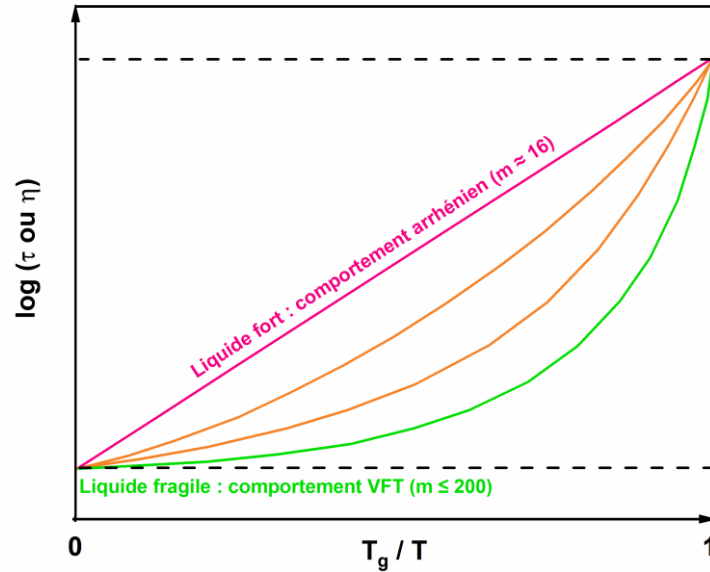


Figure 3: Illustration schématique des comportements "forts" et "fragiles" selon le concept de fragilité d'Angell.

c) Comportement des liquides fragiles

Pour ajuster les données de dépendance en température du temps de relaxation d'un liquide fragile, on peut utiliser la relation de Vogel-Fulcher-Tamann-Hesse (VFTH) (Vogel 1921 ; Fulcher 1925 ; Tamann et Hesse 1926) :

$$\tau = \tau_0 e^{\left(\frac{DT_0}{T-T_0} \right)} \quad [1.3]$$

Où D est un paramètre caractéristique de la raideur du ralentissement visqueux et T_0 est la température de Vogel définie comme la température à laquelle le temps de relaxation s'approche de l'infini (Dudowicz *et al.* 2015) et où une divergence de comportement est attendue (Lunkenheimer *et al.* 2010). En posant les conditions suivantes :

$$C_2 = T^* - T_0 \quad [1.4]$$

$$C_1 C_2 \ln(10) = B \quad [1.5]$$

$$\tau = \tau_0 e^{\left(\frac{B}{T-T_0} \right)} \quad [1.6]$$

où B est un paramètre d'activation relié à la barrière énergétique dans le cas Arrhénien (Lunkenheimer *et al.* 2010), on peut observer, ainsi que pointé par Kovacs (Kovacs 1964), une équivalence entre la loi VFTH et la loi empirique de Williams-Landel-Ferry (WLF) (Williams *et al.* 1955)

décrivant les propriétés viscoélastiques d'un polymère en fonction de la température (Équation [1.7]) selon le principe de superposition temps—température (TTS). L'application du principe TTS consiste à superposer sur une courbe maîtresse les données obtenues en appliquant différentes fréquences de sollicitation sur une plage de températures (Figure 4).

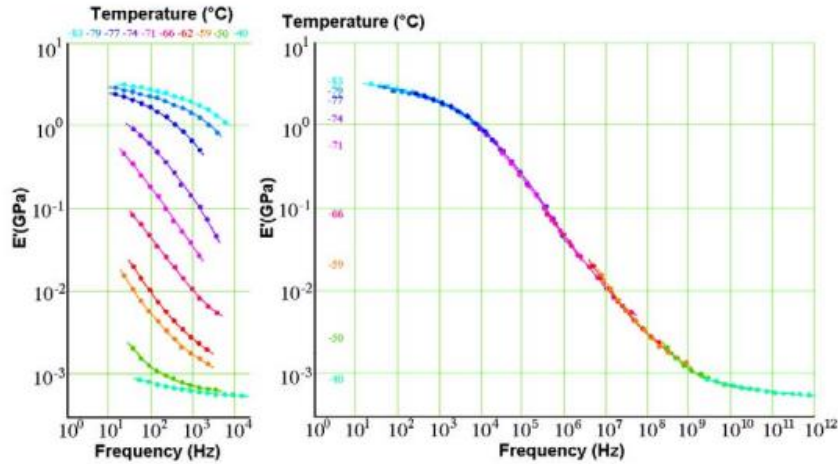


Figure 4: Principe de superposition temps-température appliqué aux isothermes du module de conservation E' obtenus sur un polymère amorphe à -83, -79, -77, -74, -71, -66, -62, -59, -50 et -40 °C et à différentes fréquences (gauche). L'isotherme de référence est de -83 °C et toutes les autres isothermes sont décalées afin de former la courbe maîtresse du module de stockage sur une large gamme de fréquences (droite) (Kaliappan, 2007).

Pour tracer la courbe maîtresse, les données obtenues à différentes températures sont simplement translattées par rapport aux résultats obtenus à une température de référence T^* en utilisant un facteur de glissement a_T (Figure 5). Williams, Landel et Ferry (Williams *et al.* 1955) ont montré que les valeurs de a_T suivent dans l'état liquide une loi de la forme :

$$\log(a_T) = \log\left(\frac{\tau(T)}{\tau(T^*)}\right) = -\frac{C_1(T-T^*)}{C_2+T-T^*} \quad [1.7]$$

Où C_1 et C_2 sont des constantes associées à T^* . Cette relation coïncide avec les données expérimentales dans un domaine de température limité, proche de T_g (Kausch *et al.* 2001) et diverge à plus haute température lorsque l'influence de l'activation thermique devient trop importante. Williams, Landel et Ferry ont postulé que les constantes C_1 et C_2 varient peu en fonction de la nature du polymère et sont universelles ($C_1 = 17,4$ et $C_2 = 51,6$ K) lorsque la température de transition vitreuse est choisie comme température de référence.

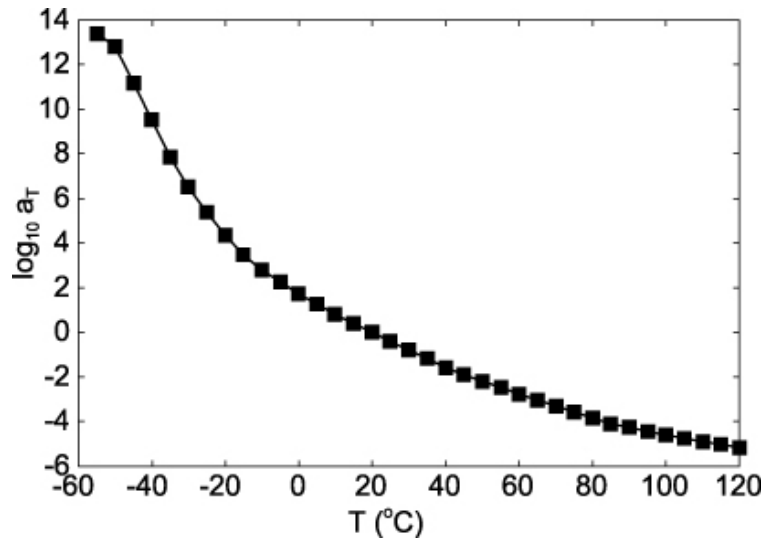


Figure 5: Dépendance du facteur a_T en température (Lorenz *et al.* 2013)

Le caractère universel des constantes WLF a été contesté par Angell (Angell 1997) qui a relié le paramètre C_2 / T_g à la fragilité du liquide d'après le constat expérimental que, si la valeur de C_1 se situe toujours autour de 16, C_2 est en fait susceptible de prendre des valeurs bien plus élevées pour des «liquides forts», jusqu'à 300 K pour les verres de silicate.

Plus récemment, Dudowicz, Douglas et Freed (Dudowicz *et al.* 2015) ont pointé que l'universalité des constantes C_1 et C_2 , dans le cadre de l'équivalence entre les relations WLF et VFTH, impose que la fragilité cinétique soit proportionnelle à T_g . Ce qui a été globalement observé (Qin et McKenna 2006) pour les polymères et les formateurs de verre métalliques, mais qui ne s'avère plus vrai lorsque l'on étend cette confrontation à d'autres classes de matériaux.

2. Caractère dynamique de la transition vitreuse

a) Fonction de relaxation

La vision dynamique du phénomène de relaxation gouvernant la transition vitreuse s'obtient en soumettant le système à une légère perturbation et en étudiant sa réponse dans le temps. Par exemple, la fonction intermédiaire de diffusion peut s'obtenir via diffusion quasiélastique de neutrons (Figure 6). Des investigations en fréquence sont également possibles, elles sont le plus souvent effectuées en utilisant les méthodes de spectroscopie diélectrique.

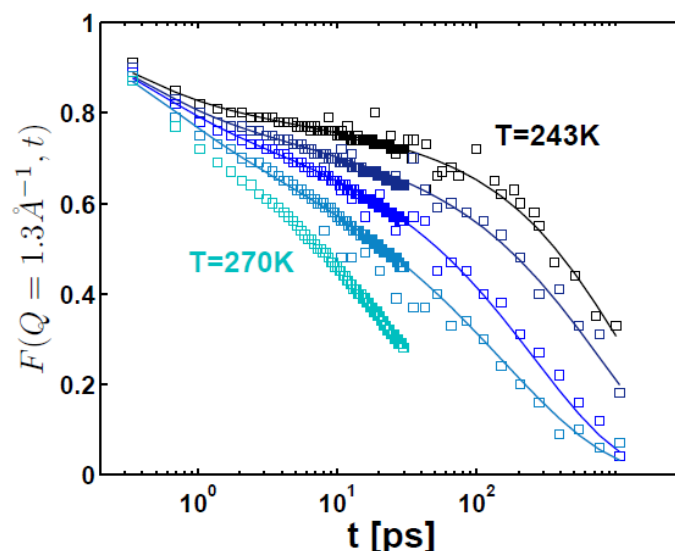


Figure 6: Fonction intermédiaire de diffusion mesurée par deux techniques de diffusion quasiélastique de neutrons combinées (Dalle Ferrier, 2009)

La fonction intermédiaire de diffusion permet de faire apparaître des singularités dans le comportement d'un liquide refroidi par rapport à la relaxation exponentielle observée à plus haute température (Dalle-Ferrier 2009). Premièrement, on distingue trois régimes (deux relaxations séparées par un plateau) correspondant respectivement à la relaxation microscopique, l'effet de « cage », et la relaxation principale (communément appelée relaxation structurale ou relaxation alpha). On remarque également que le processus de relaxation principale ne peut pas être décrit par une exponentielle simple. Le plus souvent c'est une fonction exponentielle étirée qui est utilisée.

REMARQUE : Une vision plus claire des trois régimes peut être obtenue par simulation numérique, comme cela a été fait pour un mélange binaire de particules de type Lennard-Jones (Kob et Andersen 1994).

b) Exponentielle étirée

La fonction de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) s'exprime selon :

$$\phi(t) = \phi_0 e^{\left[-\left(\frac{t}{\tau_{KWW}} \right)^{\beta_{KWW}} \right]} \quad [1.8]$$

Où ϕ_0 le facteur pré-exponentiel correspond à la réponse pour un temps $t = 0$, τ_{KWW} représente le temps de relaxation caractéristique moyen à la température correspondante et β_{KWW} est le coefficient d'étirement (Kohlrausch 1854 ; Williams et Watts 1970). La figure 7 illustre la fonction de Kohlrausch-Williams-Watts.

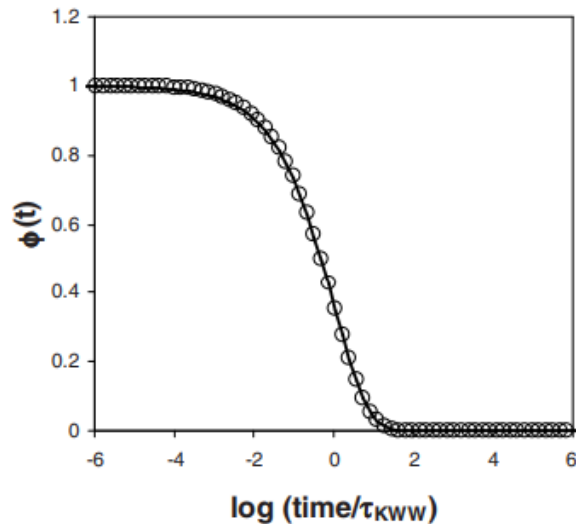


Figure 7 : Fonction de Kohlrausch-Williams-Watts (Andreozzi et al. 2008)

c) Hétérogénéité dynamique

Il découle du caractère exponentiel étiré de la relaxation deux interprétations possibles concernant la répartition spatiale des dynamiques (Brun 2011). Dans la première, la relaxation s'opère de façon homogène dans l'espace et la relaxation est étirée en tout point, identiquement avec le même coefficient β_{KWW} . Dans la seconde, la dynamique est hétérogène et le liquide comporte différentes régions qui relaxent de façon exponentielle, mais avec des temps de relaxation différents. En se rapportant à de nombreux résultats issus de l'expérience et de la simulation, Ediger (Ediger 2000) en a conclu que les dynamiques relaxationnelles étaient spatialement hétérogènes.

3. Caractère thermodynamique de la transition vitreuse

a) Cristal, liquide surfondu, verre

Le refroidissement d'un liquide permet de former un cristal par transition de phase du premier ordre, ce qui induit un brusque changement vers des valeurs bien inférieures des dérivées premières de l'énergie libre de Gibbs : l'entropie et le volume spécifique (Figure 8). Si le temps alloué au système pour se réorganiser est insuffisant, la cristallisation peut toutefois être évitée. Le système se trouve alors dans l'état de liquide surfondu. Dans le liquide surfondu, l'équilibre thermodynamique est atteint. Néanmoins, l'enthalpie du liquide surfondu est plus élevée que celle du cristal, on parle alors d'état métastable (Brun 2011). La formation du verre au cours du refroidissement du liquide surfondu se manifeste par un changement de pente au niveau de la dépendance en température de l'entropie et du volume spécifique, mais contrairement à la cristallisation, aucune discontinuité n'est observée. Il ne s'agit donc pas d'une transition du premier ordre.

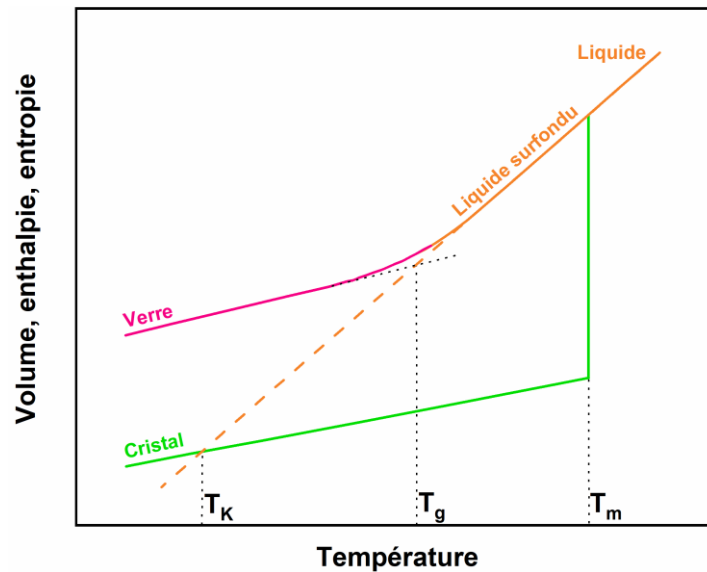


Figure 8: Illustration schématique de la dépendance en température des propriétés thermodynamiques (volume, enthalpie ou entropie) d'un liquide formateur de verre. T_K : La température de Kauzmann. T_g : température de transition vitreuse. T_m : température de fusion

b) Influence de la vitesse de refroidissement

La transition vitreuse débute lorsque la vitesse de réarrangement moléculaire est du même ordre de grandeur que la vitesse de refroidissement imposée au système. La vitesse des mouvements de chaînes devient trop faible (temps de relaxation trop élevé) pour que le système se maintienne sur la droite d'équilibre du liquide. Le système se fige et subit une transition vers l'état vitreux. Les caractéristiques thermodynamiques du verre ainsi formé dépendent donc de la vitesse de refroidissement (\dot{q}) (Figure 9). Plus celle-ci est élevée, plus le système sera thermodynamiquement éloigné de l'équilibre.

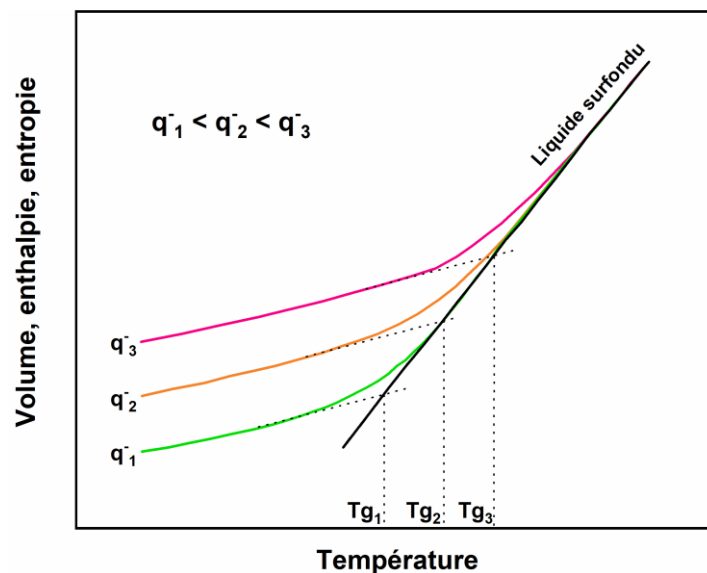


Figure 9: Illustration schématique de la dépendance à la vitesse de refroidissement des propriétés thermodynamiques (volume, enthalpie ou entropie) d'un liquide formateur de verre. Tg_1 , Tg_2 , Tg_3 : températures de transition vitreuse. \dot{q}_1 , \dot{q}_2 , \dot{q}_3 : vitesses de refroidissement

REMARQUE : La transition vitreuse se manifeste par une discontinuité caractéristique des dérivées secondes de l'énergie libre de Gibbs telles que la capacité calorifique. Néanmoins, la transition vitreuse présente de nombreuses spécificités qui ont amené à préférer la qualifier comme une transition du pseudo second ordre selon la classification d'Ehrenfest (van Ekeren 1998, Jaeger 1998). On peut citer le caractère graduel de ce changement, et la dépendance à la vitesse de refroidissement de la température à laquelle il s'opère, associés au fait que l'état vitreux ne soit pas à l'équilibre thermodynamique. En outre, on peut lui attribuer un rapport de Prigogine Defay (Prigogine et Defay 1954) différent de l'unité, ce qui alimente encore de nombreuses discussions (Garden *et al.* 2012).

c) Température critique thermodynamique

Le caractère singulier de la transition vitreuse du point de vue thermodynamique amène à se questionner sur la possibilité qu'il s'agisse d'un phénomène régi uniquement par des effets cinétiques et dynamiques. Une autre hypothèse relie la transition vitreuse à une transition thermodynamique qui s'opérerait à une température inférieure. Cette hypothèse est issue des travaux de Kauzmann (Kauzmann 1948), qui a observé que l'entropie du liquide surfondu diminue bien plus rapidement que celle du cristal au cours du refroidissement. Il en ressort une température T_K pour laquelle, l'entropie configurationnelle, définie comme le logarithme du nombre de minima d'énergie potentielle accessible au système, devient nulle puisque cette température indique une situation pour laquelle l'entropie du cristal devient supérieure à celle du liquide, on parle souvent du paradoxe de Kauzmann. (Figure 8)

Néanmoins, il a été rappelé qu'il n'existe pas de principe général contraignant l'entropie du liquide à être supérieure à celle du cristal. Berthier et Biroli (Berthier et Biroli 2009) donnent l'exemple de la cristallisation de sphères dures pour expliquer cela. Par ailleurs, la température de Kauzmann coïncide approximativement avec la température de Vogel jouant un rôle prépondérant dans la description cinétique de la transition vitreuse (Angell 1991 ; Roland 2011). Un tel constat rend crédible l'hypothèse d'une température critique abritant une transition de second ordre (Brun 2011).

d) Observation de la transition vitreuse

La transition vitreuse peut être investiguée par plusieurs techniques et méthodes en observant l'évolution de différentes propriétés physiques selon la technique et les conditions opératoires (Paroli et Penn 1994 ; Núñez *et al.* 2004 ; Hakme *et al.* 2005 ; Lixon *et al.* 2008 ; Menczel *et al.* 2009) : calorimétrie différentielle à balayage (DSC), DSC à modulation de température (MT-DSC), analyse mécanique dynamique (DMA), spectroscopie de relaxation diélectrique (DRS) analyse thermomécanique (TMA)... En DSC un saut de capacité calorifique est clairement observé comme illustré sur la Figure 10. Les techniques calorimétriques ont donc été largement utilisées et améliorées pour évaluer les changements thermodynamiques associés à la transition vitreuse.

REMARQUE : La signature de la transition vitreuse peut être observée au chauffage mais la température de transition vitreuse T_g est définie au refroidissement.

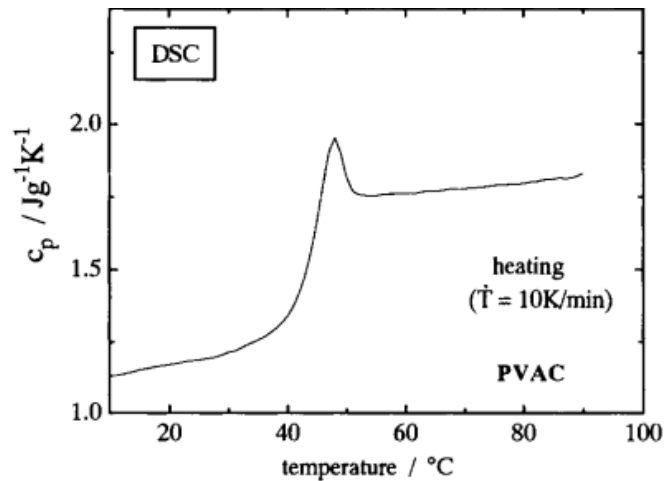


Figure 10: Illustration du saut de capacité calorifique d'un échantillon de PVAC. (adapté de Donth, 1996)

La MT-DSC permet d'observer la transition vitreuse avec davantage de netteté en séparant les événements cinétiques de ceux purement liés à la variation de chaleur spécifique (Lacey *et al.* 2006). Elle est particulièrement efficace pour investiguer les systèmes polymères à microstructure ou morphologie complexe (Araujo *et al.* 2019).

Les techniques offrant de fortes vitesses de balayage, telles que l'hyper DSC (Pijpers *et al.* 2002), ou plus récemment et plus efficacement la calorimétrie à balayage rapide sur puce (FSC) (Mathot *et al.* 2011 ; Minakov *et al.* 2019) permettent de former un verre polymère totalement amorphe, même pour des systèmes à cinétique de cristallisation rapide, en dépassant au refroidissement la vitesse de réorganisation des macromolécules. Compte tenu des très fortes vitesses accessibles par FSC (de l'ordre du millier de Kelvins par seconde), il est possible d'obtenir une sensibilité suffisante pour observer la transition vitreuse d'échantillons de très faible masse (quelques dizaines de nanogrammes).

B. Caractéristiques de l'état vitreux

1. Facteur de structure et longueur de corrélation statique

Les résultats des travaux de Morineau et Alba-Simionesco (Morineau et Alba-Simionesco 1998), portant sur le facteur de structure statique de la m-toluidine mesuré par diffusion inélastique de neutrons, montrent qu'il n'y a pas de variation structurelle majeure entre le liquide, le liquide surfondu et le verre. Au-dessous de la transition vitreuse, l'ordre reste local contrairement au cristal pour lequel un ordre à longue distance est observé.

Néanmoins, des arguments théoriques et des simulations numériques plaident en faveur de l'existence d'une longueur de corrélation statique qui augmenterait au cours du refroidissement (Biroli *et al.* 2008 ; Franz et Semerjian 2011). La nature du lien entre longueurs de corrélation statique et dynamique fait l'objet d'études (Berthier et Kob 2011), au même titre que la mise en évidence expérimentale de cette longueur (Datin 2019).

2. Vieillessement physique par relaxation structurale

Comme vu précédemment, l'état vitreux est un état dont l'écart à l'équilibre thermodynamique dépend de la vitesse de refroidissement à laquelle a été soumis le liquide formateur de verre. A

températures équivalentes dans l'état vitreux, l'enthalpie du système sera plus élevée pour une vitesse de refroidissement rapide en comparaison à une vitesse de refroidissement lente (Kovacs 1981).

L'état vitreux est par ailleurs un état ayant la possibilité d'évoluer dans le temps vers un nouvel état d'équilibre structural. Le verre hors équilibre a des quantités thermodynamiques en excès qui seront réduites pour se rapprocher d'un nouvel état d'équilibre métastable (Hodge 1995) correspondant à l'extrapolation des quantités thermodynamiques du liquide surfondu. On parle pour cette évolution de relaxation structurale à l'origine du vieillissement physique.

Le phénomène de relaxation structurale est observé pour de nombreux systèmes vitreux comme des verres inorganiques, des verres métalliques et des verres polymères. Cela sous-entend que la formation du verre et les changements structuraux se produisant à l'état vitreux ne sont pas directement associés à la structure chimique. Cet aspect est à prendre en compte lorsqu'une interprétation physique de la relaxation structurale est faite.

L'étude des variations de propriétés comme le volume spécifique, l'enthalpie, les réponses diélectriques et mécaniques donne des renseignements sur la nature de la relaxation structurale. Nous verrons parmi les paragraphes suivants que de nombreux articles scientifiques traitent du vieillissement physique des polymères amorphes mais ne semblent pas toujours être en accord pour interpréter les résultats obtenus. Ainsi, de nombreuses questions restent encore à élucider.

II. Repères historiques dans l'étude du vieillissement physique

Dans cette partie, sont présentées brièvement les principales conclusions issues de travaux pionniers ayant significativement contribué à améliorer la compréhension du vieillissement physique. Ces résultats ont déjà fait l'objet de nombreux articles et commentaires. Les auteurs recommandent particulièrement les revues rédigées par Hodge (Hodge 1994) et Hutchinson (Hutchinson 1995).

A. Les observations de Tool et le concept de température fictive

Les premières expériences pour mettre en évidence le vieillissement physique par relaxation structurale ont été faites par Tool sur des verres de silicates (Tool et Eichlin 1925 ; Tool *et al.* 1930 ; Tool et Eichlin 1931), notamment via des mesures de dilatométrie. À partir de nombreux résultats, obtenus à différentes températures et pour différentes histoires thermiques, Tool a montré que le retour à l'équilibre d'un verre ne pouvait pas être décrit par une équation dans laquelle le temps de relaxation serait uniquement fonction de la température (Hutchinson 1995). Il a suggéré que la structure instantanée du verre lors de la relaxation pouvait agir sur la cinétique, et a traduit cette influence de la structure au travers du concept de température fictive T_f qu'il définit comme la température à laquelle le verre dans son état instantané serait à l'équilibre si on l'y amenait par une rampe de température très rapide (Tool 1946).

B. Les limites énoncées par Ritland

Les limites de la température fictive en tant que paramètre unique décrivant la structure du verre ont été évoquées par Ritland (Ritland 1956) qui a comparé des verres borosilicates ayant des histoires thermiques différentes. Il a observé qu'un échantillon refroidi et vieilli, jusqu'à atteindre le même indice de réfraction que son homologue, ayant déjà lui atteint l'équilibre à une température de vieillissement supérieure, voyait son indice de réfraction varier lorsqu'il était lui-même amené à cette température.

En parallèle, Ritland a montré que deux échantillons possédant le même indice de réfraction, et supposément la même température fictive, présentaient des différences en termes de résistivité électrique et de coefficient d'expansion thermique (Ritland 1956). Hodge estime que ces résultats sont l'illustration que la structure d'un verre doit être définie avec plus d'une température fictive et que la température fictive globale n'est pas nécessairement identique d'une propriété physique à l'autre (Hodge 1994).

C. Les expériences de Kovacs

Kovacs a mis en évidence trois propriétés majeures de la relaxation structurale associée au vieillissement physique : elle est non-exponentielle, non-linéaire, et dépend de l'histoire thermique du matériau (Kovacs 1964). Ces résultats fournissent un éclairage aux observations de Ritland (Ritland 1956), et ils contribueront à ce que le concept de température fictive soit revisité, notamment par Narayanaswamy et Moynihan (voir paragraphe II.D.1).

1. Isotherme intrinsèque

L'expérience de l'isotherme intrinsèque est l'expérience la plus utilisée pour sonder l'évolution de la réponse vitreuse. Le système est refroidi de l'état liquide jusqu'à différentes températures à vitesse identique. L'évolution structurale du verre est mesurée en fonction du temps à chaque température de vieillissement (Figure 11). On observe que la fonction de relaxation présente le caractère exponentiel étiré décrit dans la partie I.A.2).

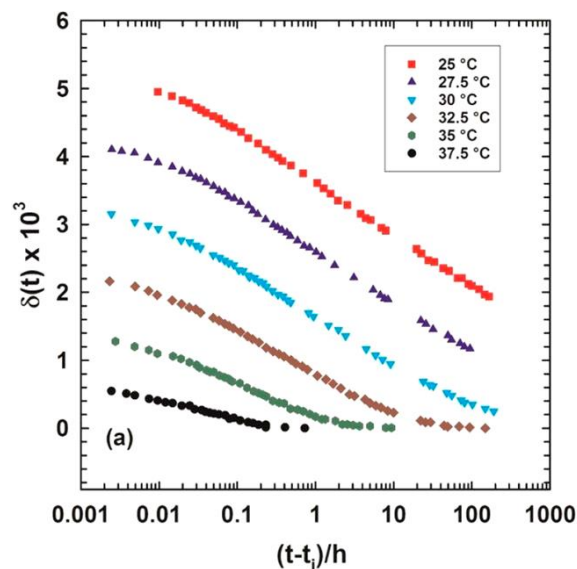


Figure 11: Isothermes intrinsèques pour les polymères vitreux à partir de mesures dilatométriques sur un poly(acétate de vinyle). La variation du volume δ est représenté en fonction du temps écoulé après la trempe en température. $\delta = \frac{V - V_\infty}{V_\infty}$, avec V le volume à l'instant t , V_∞ le volume à l'équilibre, t_1 correspond au temps de trempe. (McKenna et Simon 2017)

2. Approche asymétrique

L'approche asymétrique est mise en évidence en couplant deux expériences : l'une en saut de température positif, et l'autre en saut de température négatif.

Dans un cas le système est initialement placé à $T_1 = T_{ag} + \Delta T$ et dans l'autre cas le système est initialement placé à $T_2 = T_{ag} - \Delta T$, pendant un temps suffisamment long pour que la propriété physique suivie soit stabilisée. T_{ag} correspond à la température de vieillissement. Puis, chacun des systèmes subit

un isotherme à T_a . Dans le cas de l'expérience de Kovacs, il s'agit d'une mesure dilatométrique. Durant l'isotherme à T_{ag} , il observe donc logiquement qu'un échantillon se contracte tandis que l'autre se dilate. L'originalité du résultat provient du fait que le retour à un nouvel état d'équilibre s'effectue de façon asymétrique entre les deux échantillons (Figure 12). Pour le système initialement stocké à T_1 , la réaction du système est rapide, puis il y a un auto-ralentissement à l'approche de l'équilibre à mesure que la densité du verre augmente. Pour le système initialement stocké à T_2 la densité élevée du verre entraîne une évolution lente de la structure puis une auto accélération à mesure que l'équilibre approche. D'après Kovacs, ce résultat amène une information additionnelle à l'hypothèse d'une distribution des temps de relaxation. En effet cette dernière ne prévoit pas le comportement observé pour le système stocké à T_2 , à savoir que les processus lents vont précéder les processus rapides. Kovacs montre ainsi le caractère non linéaire de la relaxation.

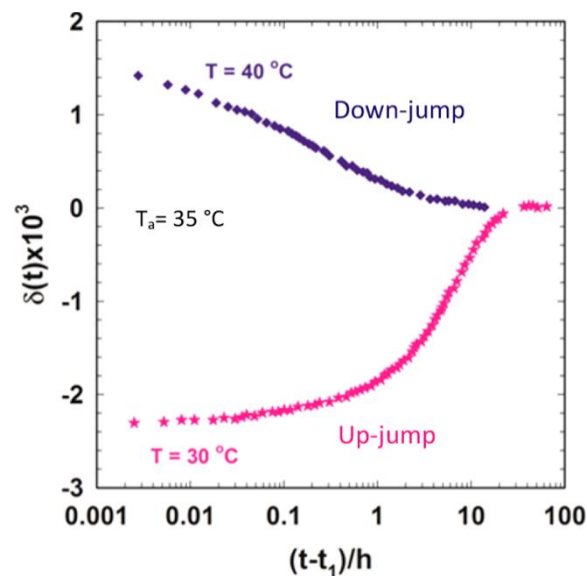


Figure 12: Réponse en approche asymétrique d'un poly(acétate de vinyle) comparant le comportement en saut descendant de $T = 40^\circ\text{C}$ à $T_{ag} = 35^\circ\text{C}$ avec le comportement en saut ascendant de 30 à 35°C (McKenna et Simon 2017)

3. Effet mémoire

L'effet mémoire s'applique aux historiques complexes et peut s'observer via un traitement thermique en deux étapes, reproduisant globalement une des expériences de Ritland. L'échantillon est refroidi depuis l'état liquide et subit une isotherme à une température T_1 , puis un deuxième saut de température est réalisé à une température de vieillissement T_2 (légèrement supérieure à la température de la première isotherme). L'objectif est que le traitement à T_1 n'amène pas l'échantillon à l'équilibre mais qu'il induise un état, suivi en dilatométrie, correspondant à l'équilibre à T_2 . Il est alors envisageable que le traitement à T_2 n'engendrera aucun changement de propriété. Au lieu de cela, Kovacs observe une dilatation très forte de l'échantillon jusqu'à atteindre des valeurs bien supérieures (Figure 13). Puis le comportement de l'échantillon vient s'aligner sur la relaxation d'un matériau ayant directement atteint T_2 depuis le liquide. Ce résultat est cohérent avec l'idée d'une distribution de la température fictive et du temps de relaxation.

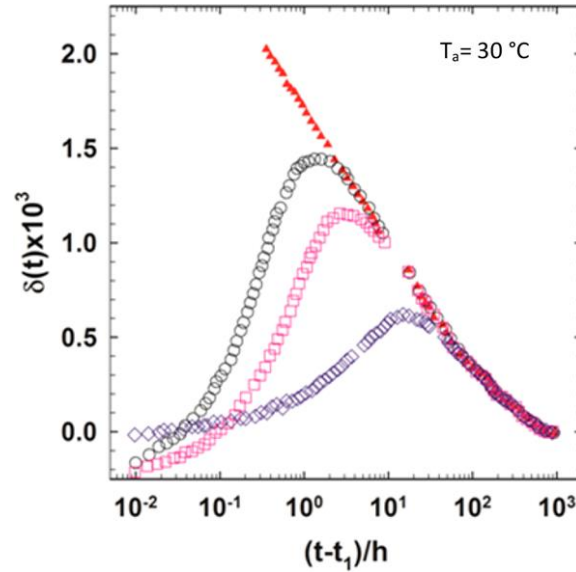


Figure 13: Expérience de l'effet mémoire sur un polyacétate de vinyle pour une température d'essai de 30 °C. Triangles pleins rouges : expérience directe pour le down-jump à partir de 40 °C ; cercles vides noirs : récupération structurale partielle à 10 °C pendant 160 h avant le deuxième saut à $T_a = 30$ °C ; carrés vides roses : récupération structurale partielle à 15 °C pendant 140 h avant le deuxième saut en T à $T_a = 30$ °C ; diamants vides violets : récupération structurale partielle à 25 °C pendant 90 h avant le deuxième saut en T à $T_a = 30$ °C. (McKenna et Simon 2017)

D. Contributions théoriques

1. Modèle Tool-Narayananaswamy-Moynihan (TNM)

Le modèle TNM reprend le concept de température fictive de Tool et y intègre les caractéristiques du vieillissement physique identifiées par Kovacs. C'est ainsi que Narayananaswamy a proposé un modèle dans lequel le traitement de la non-linéarité est transposable aux historiques thermiques complexes. Il montre ainsi la possibilité de décrire l'effet mémoire (Narayananaswamy 1971).

La forme classiquement citée de l'expression TNM est celle proposée par Moynihan (Moynihan *et al.* 1976a). Dans cette expression, le caractère exponentiel étiré de la fonction de relaxation est décrit par la relation KWW (équation [1.8]) et le temps de relaxation τ suit :

$$\tau(T, T_f) = \tau_0 e^{\left[\frac{x\Delta h^*}{RT} + \frac{(1-x)\Delta h^*}{RT_f} \right]} \quad [1.9]$$

Où τ_0 est le préfacteur du temps de relaxation, Δh^* est l'énergie d'activation du processus Arrhénien à l'équilibre, c'est-à-dire pour $T = T_f$ et R la constante des gaz parfaits. Dans cette équation, les dépendances en température (premier terme de l'exponentielle) et en structure (second terme de l'exponentielle) sont clairement différenciées. Leur contribution respective au processus de relaxation est donnée au travers du paramètre de non-linéarité x ($0 \leq x \leq 1$).

Au cours du vieillissement physique, la température fictive évolue entre deux valeurs T_f' et T_{ag} . A temps de vieillissement nul, la température fictive correspond approximativement à T_g , à l'exception du fait qu'elle est déterminée au chauffage. On parle de température fictive limite T_f' (Gao et Simon 2015). Celle-ci peut se déterminer graphiquement en représentant l'enthalpie en fonction de la température (Figure 9) comme le croisement des courbes extrapolées du verre et du liquide. Lorsque le temps de vieillissement augmente, la température fictive se rapproche de T_{ag} la température à

laquelle le vieillissement s'opère. Le suivi de la température fictive permet donc de caractériser la cinétique de relaxation.

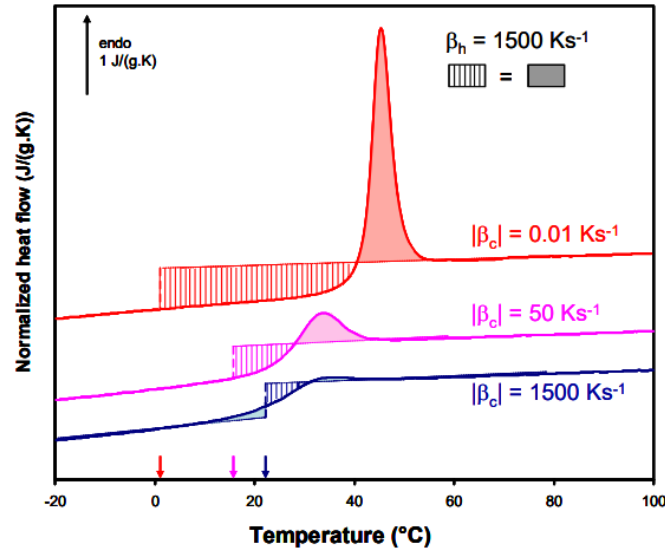


Figure 14: Principe de la méthode des surfaces équivalentes utilisé pour déterminer la température fictive limite T_f' pour différentes vitesses de refroidissement à partir de résultats obtenus consécutivement à l'analyse d'oligomères d'acide lactique. Les lignes pointillées et les flèches marquent T_f' (Moghaddam et al. 2021)

Pour traduire la dépendance de la température fictive limite (T_f') à la vitesse de refroidissement q , Moynihan (Moynihan et al. 1976b) propose l'équation suivante :

$$\frac{d \ln |q|}{d \left(\frac{1}{T_f'} \right)} = - \frac{\Delta h^*}{R} \quad [1.10]$$

Hutchinson reconnaît deux avantages majeurs au concept de température fictive (Hutchinson 2009). Il permet de décrire l'état du verre consécutivement à un recuit tandis que la température de transition vitreuse ne renseigne que sur sa formation. De plus, la température fictive se détermine par une simple rampe de chauffage en DSC (Figure 14). Pour cela, on utilise la méthode des aires équivalentes (Moynihan et al. 1976b).

$$\int_{T_f'}^{T_2} (C_{p,l} - C_{p,g}) dt = \int_{T_1}^{T_2} (C_p - C_{p,g}) dT \quad [1.11]$$

Où $C_{p,l}$ est la capacité calorifique du liquide, $C_{p,g}$ la capacité calorifique du verre, et C_p la capacité calorifique de l'échantillon. T_1 et T_2 sont deux températures arbitraires choisies respectivement dans l'état vitreux et l'état liquide, de telle sorte que $C_p = C_{p,g}$ à T_1 et $C_p = C_{p,l}$ à T_2 .

Les travaux de Tool, Narayanaswami et Moynihan ont fortement influencé les études contemporaines du vieillissement physique. Le concept de température fictive et le modèle TNM font toujours l'objet de revisites dans des études récentes (Gujrati 2010 ; Phalen et al. 2016 ; Grassia et al. 2018).

2. Modèle Kovacs-Aklonis-Hutchinson-Ramos (KAHR)

Le modèle KAHR, a été développé par Kovacs, Aklonis, Hutchinson et Ramos (Kovacs et al. 1979). Il suit la même idée que le modèle TNM avec une dépendance de la relaxation à la température et la structure du verre. Le temps de relaxation est donné par :

$$\tau_i(T, \delta_H) = \tau_{ir} e^{[-\theta(T-T_r)]} e^{\left[\frac{-(1-x)\theta\delta_H}{\Delta C_p}\right]} \quad [1.12]$$

Où δ_H représente l'écart à l'équilibre défini par Kovacs en termes de volume (Kovacs 1963), T_r est une température de référence, et ΔC_p représente l'écart entre les capacités calorifiques du verre et du liquide. θ est un analogue de l'énergie d'activation dans le modèle TNM (Hutchinson 1995) tel que :

$$\theta \approx \frac{\Delta h^*}{RT_g^2} \quad [1.13]$$

Dans l'équation [1.12], chaque exponentielle représente respectivement la contribution en température et en structure à la relaxation. Elles sont partitionnées par le paramètre x . La majeure singularité du modèle KAHR par rapport au modèle TNM réside dans le fait que la distribution des temps de relaxation n'est pas représentée par une loi KWW mais par une fonction discrète.

$$\delta = \sum_{i=1}^N \delta_i \quad \text{Avec} \quad \frac{d\delta_i}{dt} = -\frac{\delta_i}{\tau_i(T, \delta)} \quad [1.14]$$

L'idée des auteurs, derrière l'utilisation de cette fonction, est de faciliter la caractérisation structurale du verre à n'importe quelle étape du vieillissement (Hutchinson 1995), en particulier afin d'obtenir une distribution du volume libre dans l'échantillon et de la comparer à des résultats expérimentaux, tels que ceux qui peuvent être obtenus via spectroscopie temps de vie par annihilation de positrons (PALS).

Dans la continuité du modèle KAHR, Hutchinson et Ruddy (Hutchinson et Ruddy, 1988) ont proposé une méthode, dite méthode de décalage des pics ou « peak shift », afin d'obtenir le paramètre de partition x par une expérience indépendante. Cette méthode est basée sur l'observation du dépassement enthalpique en calorimétrie suite au vieillissement physique par relaxation structurale. La signature de la recouvrance enthalpique se déplace vers des températures plus élevées de manière linéaire avec le vieillissement. La température du pic principal (T_p) est tracée en fonction de la variation de la température fictive au cours de la relaxation structurale. D'après Hutchinson et Ruddy, la pente de cette droite correspond au facteur de partition x comme illustré sur la Figure 15 (Tool 1946, Ramos et al. 1984).

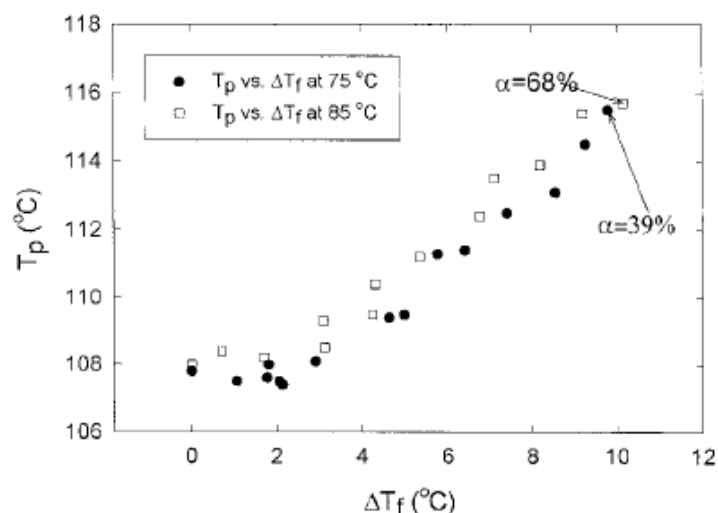


Figure 15: Évolution de la température du pic principal (T_p) en fonction de la variation de la température fictive $\Delta T_f = T_f' - T_a$. Avec T_f' la température fictive limite et T_a la température de vieillissement. (Zheng et al. 2002)

Dans une revue de 1994, Hodge mentionne que cette approche a été la première utilisée pour caractériser et expliquer les endothermes sub- T_g (Hodge 1994).

3. Interprétation du vieillissement physique dans le cadre de la théorie d'Adam-Gibbs

La théorie d'Adam-Gibbs s'appuie sur les notions de paysage d'énergie et de coopérativité. Cette théorie permet de relier le phénomène cinétique, soit l'augmentation du temps de relaxation, au phénomène thermodynamique, soit la diminution de l'entropie de configuration.

Le paysage d'énergie permet d'expliquer le ralentissement visqueux observé. L'idée générale est d'imager l'hypersurface d'énergie potentielle d'un liquide surfondu dans l'espace à l'aide de coordonnées configurationnelles. Lorsque la température diminue, la fraction de l'espace statistiquement accessible par le système diminue. C'est ce qui se produit lors de la formation d'un verre. Le minimum absolu correspondant au cristal n'est pas atteint car il est cinétiquement inaccessible. Néanmoins, durant le ralentissement visqueux, le système se retrouve piégé dans des vallées de plus en plus profondes et l'exploration du paysage énergétique implique le franchissement de barrières d'énergie.

L'augmentation du temps de relaxation peut être attribué à la diminution de nombre de minima d'énergie potentiellement accessibles. Ainsi, l'entropie configurationnelle est définie comme le logarithme du nombre de ces minima accessibles pour une température donnée. Et l'augmentation du temps de relaxation est associée à la diminution de l'entropie configurationnelle (Dalle-Ferrier, 2009)

La décroissance de l'entropie configurationnelle est liée à l'augmentation de la hauteur des barrières d'énergie à franchir. Dans leur théorie, Adam et Gibbs ont relié la hauteur de ces barrières au nombre moyen de molécules devant relaxer collectivement pour les franchir. Ainsi, suivant cette idée, la hauteur de la barrière énergétique à franchir pour relaxer est proportionnelle au volume moyen des régions se réarrangeant coopérativement (CRR) (Adam et Gibbs, 1965). Le temps de relaxation s'exprime suivant l'équation [1.15] :

$$\tau = Ae^{\left(\frac{N_a s_c^* \Delta\mu}{k_B T S_c}\right)} \quad [1.15]$$

Avec N_a le nombre d'Avogadro, s_c^* l'entropie configurationnelle de la plus petite région de réarrangements coopératifs, $\Delta\mu$ l'énergie d'activation élémentaire par segment, k_B la constante de Boltzmann et S_c l'entropie configurationnelle macroscopique. L'entropie configurationnelle s'exprime à partir de la variation de capacité calorifique (ΔC_p) et la température (T) :

$$S_c = \int_{T_2}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad [1.16]$$

T_2 est la température à laquelle S_c s'extrapole à zéro, c'est-à-dire la température de Kauzmann.

REMARQUE : L'une des critiques majeures de cette interprétation vient de la définition de l'entropie configurationnelle. Elle est basée sur le fait qu'à température identique le verre et le cristal ont la même contribution à l'entropie. Goldstein souligne que cette hypothèse n'est pas toujours réaliste car le verre peut avoir des contributions significatives à la chaleur spécifique provenant de vibrations anharmoniques (pas de mouvements périodiques) et de relaxations secondaires qui ne sont pas présentes dans le cristal (Goldstein, 1976).

L'application de la théorie d'Adam et Gibbs à des travaux de vieillissement physique par relaxation structurale a permis l'émergence de plusieurs modèles sur les liquides formateurs de verre (Saiter, 2002). Pour résumer, le modèle d'Adam et Gibbs considère que le liquide formateur de verre est totalement figé lors du passage de la transition vitreuse. L'entropie configurationnelle macroscopique du verre formé est alors constante sous la transition vitreuse pour un vieillissement nul (Figure 16a). Lors du vieillissement l'entropie configurationnelle diminue avec le temps de vieillissement jusqu'à atteindre la valeur de la droite extrapolée du liquide.

L'équation d'Adam Gibbs a été étendue de la transition vitreuse à l'état vitreux par plusieurs chercheurs (Hodge, 1994) en remplaçant T par T_f dans l'expression de l'entropie configurationnelle S_c [16]. Les relations approximatives entre les paramètres de Narayanaswamy et Adam-Gibbs sont obtenues en dérivant le temps de relaxation par rapport à la température dans les états d'équilibre ($T_f = T$) et vitreux ($T_f = T_f'$).

Le modèle proposé par Gomez Ribelles considère également que le liquide formateur de verre est totalement figé au passage de la transition vitreuse, le verre ainsi formé a une entropie configurationnelle constante quelle que soit la température sous la transition vitreuse pour un vieillissement nul (Figure 16b). Toutefois, dans ce modèle, il est supposé que lors du vieillissement, l'entropie configurationnelle du verre ayant déjà relaxé pendant un temps infini n'atteint pas la droite extrapolée du liquide mais une valeur intermédiaire limite (Saiter, 2002). Gómez Ribelles parle d'un état d'équilibre intermédiaire justifié par l'existence de contraintes stériques et de la coopérativité des mouvements moléculaires lors de la relaxation structurale (Gómez Ribelles *et al.* 1995 ; Gómez Ribelles et Monleon Pradas, 1995).

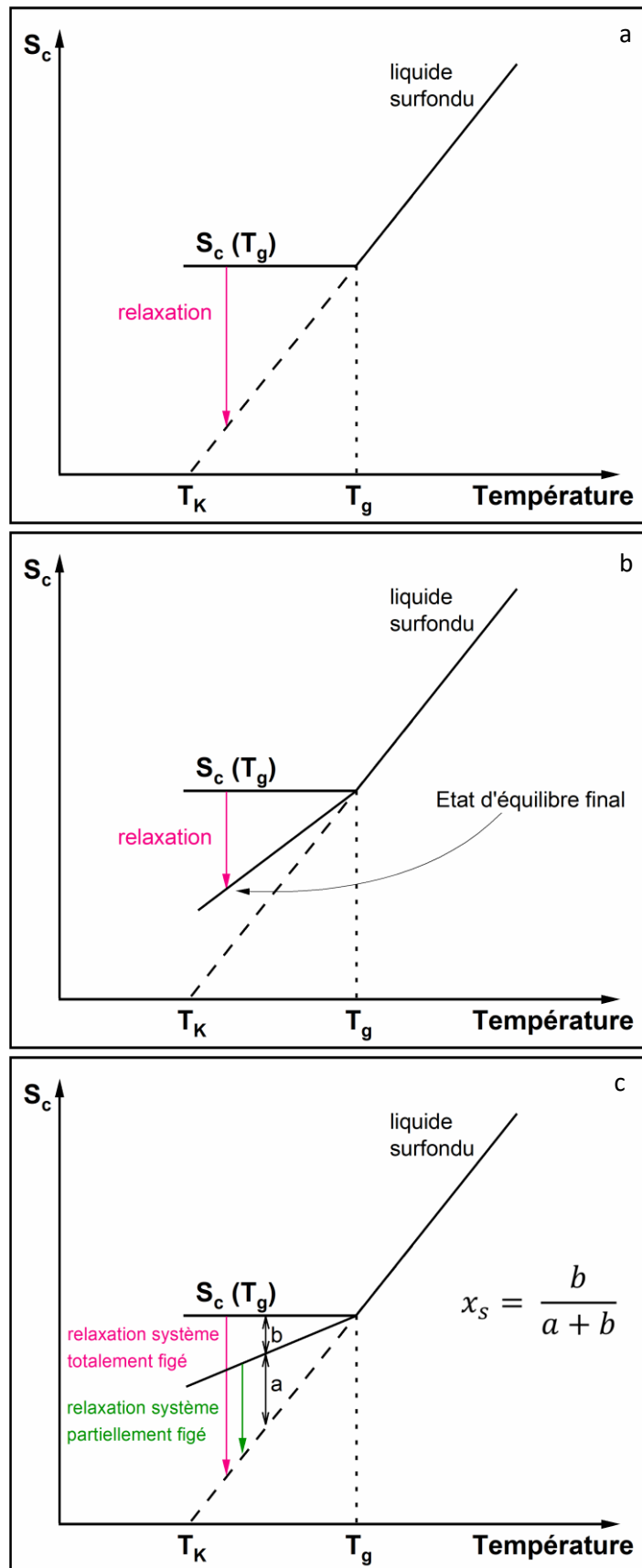


Figure 16: Variation de l'entropie configurationnelle du verre au passage de la température de transition vitreuse thermique T_g et lors de la relaxation structurale : Modèle de Adam-Gibbs (a), Modèle proposé par Gomez Ribelles (b) et modèle proposé par Huchinson (c) (Inspiré de Saiter, 2002)

Le modèle d'Hutchinson prend en compte à la fois l'effet de la structure et de la température sur l'entropie configurationnelle au passage de la transition vitreuse (Hutchinson *et al.* 2000). Ainsi, il considère que seulement une partie du verre est totalement figée en-dessous de la transition vitreuse (Figure 16c). Par conséquent, l'entropie configurationnelle du verre formé varie plus ou moins en fonction de la température. Un paramètre x_s , appelé paramètre de non linéarité entropique est introduit dans ce modèle. Si $x_s = 0$, alors la totalité du liquide est supposée figée au passage de la transition vitreuse, à l'inverse si $x_s \neq 0$, alors seule une partie du liquide formateur de verre est figée au passage de la transition vitreuse. Ainsi sont engendrés deux types de processus relaxationnel en dessous de la transition vitreuse : des processus rapides et d'autres lents.

4. Interprétation du vieillissement physique dans le cadre de la théorie du volume libre

La théorie du volume libre s'est développée comme étant un moyen d'expliquer et de quantifier les changements de propriétés dynamiques et mécaniques telles que la viscosité (η) et le temps de relaxation (τ) lors du changement de température. Eyring et ses collaborateurs ont été les premiers à souligner l'importance du volume dans les liquides formateurs de verre (Roseveare *et al.* 1941). Ils suggèrent que plus la viscosité du liquide est faible, plus le nombre de lacunes présentes dans le liquide est élevé.

Un accent particulier a été mis sur la compréhension du comportement super-Arrhenien typique de nombreux verres, y compris les polymères.

L'équation d'Andrade [17] pour décrire la dépendance arrhénienne de la viscosité à la température a été le point de départ de la réflexion de Doolittle (Andrade, 1934).

$$\eta = Ae^{B/T} \quad [1.17]$$

Avec η la viscosité, T la température et A et B des constantes. B étant généralement identifié comme l'énergie d'activation apparente et associée au mouvement de diffusion. Un lien entre cette première équation et le volume libre a été ajouté. L'équation de Doolittle [1.18] introduit la notion de volume libre.

$$\eta(T) = Ae^{B/V_L(T)} \quad [1.18]$$

Avec A et B les paramètres d'ajustement, $\eta(T)$ la viscosité et V_L le volume libre, cette équation prend en considération qu'une forme d'Arrhenius simple ne permet pas de décrire le comportement de nombreux systèmes vitreux à des températures proches de la transition vitreuse. En effet, l'énergie d'activation apparente B , à l'origine destinée à être constante, semble augmenter lorsque la température diminue. Ce « comportement dit super-Arrhénius » a été décrit par l'équation phénoménologique de Vogel, Fulcher, Tammann et Hesse (VFTH) (voir section I.A.1.c).

Dans la continuité de ces travaux, Cohen et Turnbull (Cohen *et al.* 1959 ; Turnbull *et al.* 1961) ont proposé un modèle pour relier le volume libre et la viscosité. Dans ce modèle, il est supposé que les molécules des liquides soient confinées dans des cages constituées par des atomes voisins. Le mouvement des atomes au sein de ses cages est régi par une fonction d'énergie potentielle. Le profil d'énergie potentielle est illustré sur la Figure 17. Aux températures élevées, caractéristiques de la

région liquide, les volumes des cages sont élevés. La diminution de la température entraîne une réduction du volume, et la barrière d'énergie devient impossible à franchir.

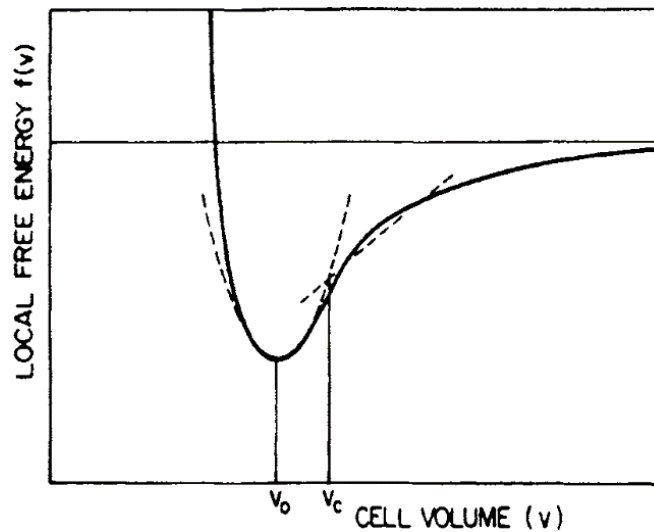


Figure 17: Illustration de l'énergie potentielle en fonction du volume (Shakespeare, 2002)

On peut supposer que deux cages adjacentes peuvent respectivement se rétrécir et s'étendre dans une certaine mesure si le volume total est conservé. Aucun changement d'énergie totale du système, lors d'un tel échange de volume entre les cages, n'est noté. Ce volume, qui peut être échangé entre les cages, a été défini comme le volume libre. Lorsque la taille de la cage augmente, le volume libre disponible pour la molécule augmente également. Physiquement, cela correspond à l'ouverture de l'environnement d'une molécule donnée, ce qui permet à la molécule de sortir de sa propre cage, réalisant ainsi un mouvement diffusif. Cependant un minimum de volume libre est nécessaire pour que le transport ait lieu.

Cette théorie rend bien compte du comportement des liquides, mais elle est souvent utilisée de façon abusive en dessous de la température de transition vitreuse. Par la suite, Cohen et Grest (Cohen et Grest 1979) ont utilisé une théorie de la percolation pour décrire le passage de la transition vitreuse. Avec ce modèle, il est possible de retrouver l'équation empirique de VFTH pour décrire la viscosité. Seulement, ces deux modèles sont critiqués car ils sont principalement adaptés à la description des phénomènes du domaine liquide.

Récemment, White et Lipson ont développé un nouveau modèle appelé « Locally Correlated Lattice » (LCL) afin de calculer le pourcentage de volume libre théorique. (White et Lipson 2016) Ce modèle a été développé suite au constat que le volume libre n'était pas défini de manière identique suivant les modèles. Dans ce modèle le volume libre est défini de manière indépendante et sans quelque relation avec des propriétés dynamiques. Le modèle LCL est basé sur une image d'un fluide compressible de molécules en forme de chaîne, compressible signifie qu'il existe un volume libre qui est entièrement contenu dans des sites inoccupés. Une description plus détaillée du modèle se trouve dans les références suivantes : Lipson et White 2014, White et Lipson 2009.

Au travers d'expériences de vieillissement par relaxation structurale, Chow a étudié la cinétique du volume libre et celle de la relaxation. Ainsi, il relie le temps de relaxation à la distribution statistique de l'énergie associée à la formation d'une lacune dans un état donné (Chow. 1984).

L'application du modèle au vieillissement par relaxation structurale est faite à partir de l'équation de Doolittle modifiée et rationalisée par Cohen et Turnbull :

$$\tau = A e^{(b/f)} \quad [1.19]$$

Avec b une constante et f la fraction de volume libre définie à partir de la valeur d'équilibre du volume spécifique à la température correspondante (V_∞), du volume « occupé » (V_0) et du volume libre (V) :

$$f = \frac{V - V_0}{V_\infty} = \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty} + \frac{V - V_\infty}{V_\infty} \quad [1.20]$$

E. Le suivi des propriétés mécaniques

1. Région viscoélastique linéaire

La première référence dans la littérature de l'effet du vieillissement physique sur les propriétés mécaniques a été faite par McLoughlin et Tobolsky. Dans leur note, ils présentent les effets de la vitesse de refroidissement sur la relaxation de contrainte. Un refroidissement lent a pour conséquence une relaxation de contraintes plus lentes. Ils expliquent cela au travers de la variation du volume libre : un système qui refroidi plus rapidement a un volume libre plus important, ainsi sa capacité à relaxer les contraintes est plus rapide. (McLoughlin et Tobolsky 1951). Dans ces travaux dilatométriques sur le PVAc (Kovacs *et al.* 1963), Kovacs a établi une corrélation entre le comportement de relaxation du volume et la variation de modules complexes dans le domaine vitreux. Le module de stockage G' augmente linéairement lorsque le volume approche de l'équilibre en se contractant. L'inverse est observé lors de l'expansion du volume. Ces changements ont été attribués à la relaxation isotherme du volume libre et interprétés en termes de décalage du spectre de relaxation mécanique le long de l'axe logarithmique du temps avec des changements de volume libre, comme illustré sur la Figure 18. Cette analyse est partagée par Turner dans son étude en fluage du PVC (Turner 1964).

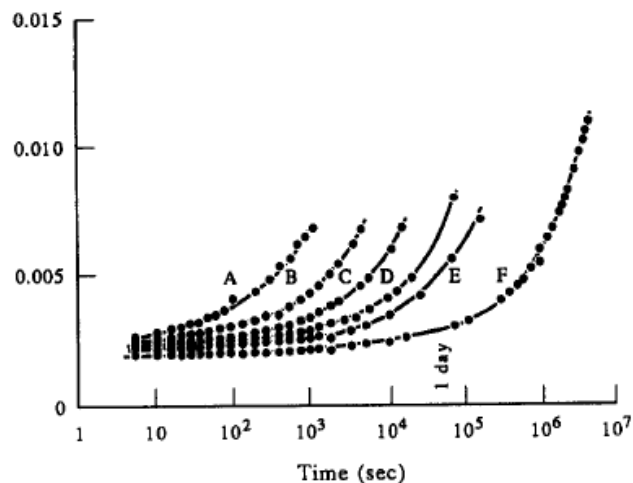


Figure 18: Courbes de fluage en traction du PVC à 60°C sous une contrainte de 2,0 MPa. Les durées de stockage à 60°C sont : (A) 1 heure ; (B) 4 heures ; (C) 17,5 heures ; (D) 72 heures ; (E) 168 heures ; (F) 2016 heures (Hutchinson 1995)

Les travaux de Struik en fluage à faible déformation confirment le décalage des courbes de fluage vers des temps plus longs au fur et à mesure du vieillissement (Struik 1978).

Des études (Meyer *et al.* 1965, Petrie 1975) ont été faites par analyse mécanique dynamique (DMA) en utilisant un pendule de torsion : l'augmentation du temps de vieillissement entraîne une augmentation du module de stockage et une diminution de $\tan \delta$. Une correspondance est trouvée entre l'évolution des propriétés mécaniques dynamiques et l'enthalpie, c'est-à-dire que l'équilibre est approché à partir d'un état ayant des propriétés thermodynamiques soit en excès soit en défaut (comme le montre par exemple l'expérience d'asymétrie d'approche). Il est à noter que l'équilibre est atteint plus rapidement au niveau des propriétés mécaniques que pour l'enthalpie. Struik suggère que les propriétés mécaniques suivent le comportement du volume (Struik 1977, Struik 1988). Cette suggestion se base sur l'idée que la relaxation volumique est plus rapide que la relaxation enthalpique.

2. Région viscoélastique non-linéaire

Dans la région viscoélastique linéaire, les contraintes ou déformations imposées sont suffisamment faibles pour supposer que l'essai ne modifie pas de manière significative l'état structural du matériau. En appliquant des contraintes plus élevées, le matériau va se trouver dans la région viscoélastique non linéaire. Ainsi l'interaction entre la contrainte ou déformation imposée au matériau et la structure vitreuse sera mise en évidence. Dans sa revue sur le vieillissement physique des systèmes époxy, Odegard (Odegard et Bandyopadhyay 2011) affirme que les avis divergent sur le fait d'observer une influence du vieillissement physique sur les propriétés mécaniques.

Dans leur étude, Ophir et al (Ophir *et al.* 1978) ont observé une diminution de la contrainte à la rupture des époxy avec l'augmentation du temps de vieillissement. Zhou et al. (Zhou *et al.* 2007) ont montré, via des essais de traction, une diminution de l'allongement à la rupture avec l'augmentation du vieillissement, comme illustré sur la Figure 19.

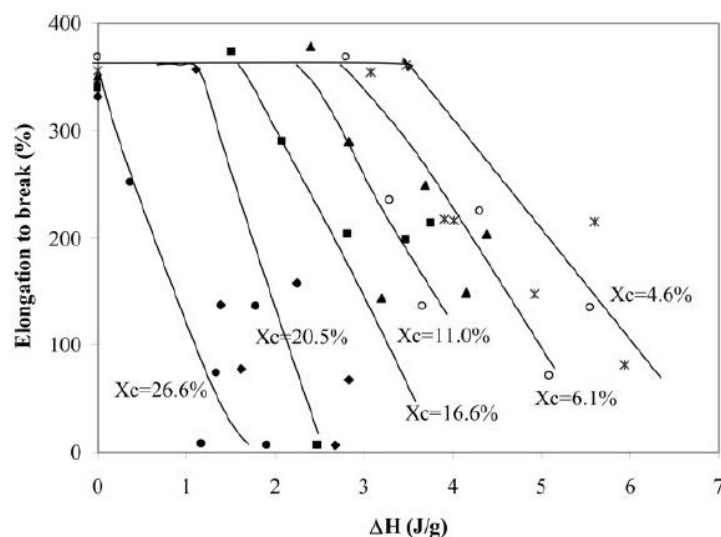


Figure 19: Variation de l'allongement à la rupture en fonction de l'enthalpie de recouvrance (ΔH) pour un PET vieilli à 60 °C, avec des taux de cristallinité variant de 4,6 à 26,6 %. (Zhou *et al.* 2007)

III. Méthodes expérimentales pour étudier le vieillissement physique (VRS)

A. Analyse calorimétrique différentielle

De nombreuses études ont été effectuées par analyse calorimétrique différentielle (Borde *et al.* 2002, Hodge 1994, Zhao *et al.* 2001).

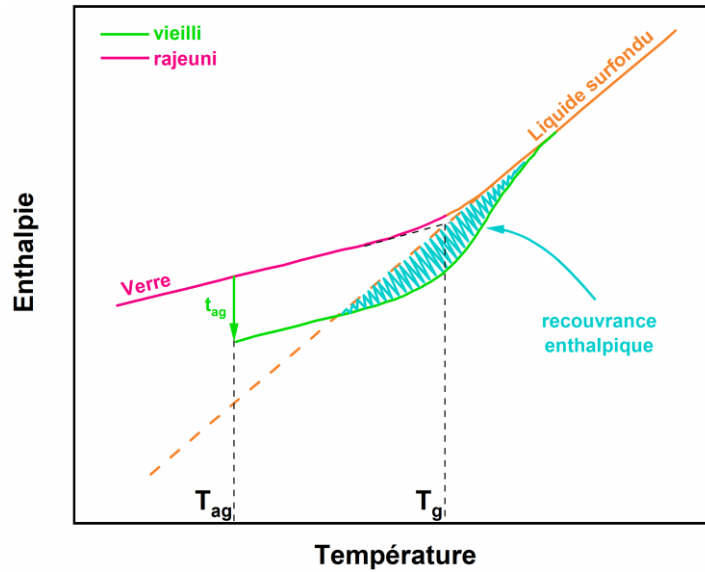


Figure 20: Illustration schématique de la dépendance à la température de l'enthalpie d'un liquide formateur de verre lors du vieillissement physique.

L'analyse calorimétrique différentielle permet d'étudier la manifestation du vieillissement par relaxation structurale. Le retour à l'état liquide d'un système vieilli est retardé lors d'un chauffage ultérieur du fait de l'état énergétique inférieur atteint par celui-ci (Figure 20). Ainsi, lorsqu'un traitement isotherme est appliqué à un verre, un pic superposé à la transition vitreuse apparaît lors d'un chauffage ultérieur. Ce pic endothermique est lié à la recouvrance enthalpique et indique l'excès d'énergie libérée lors du vieillissement. La figure 21 illustre l'évolution de la signature calorimétrique avec le temps de vieillissement.

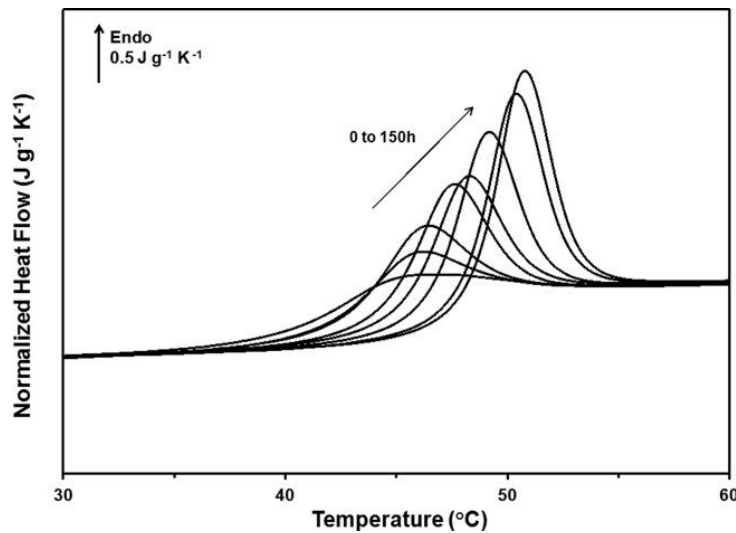


Figure 21: Evolution de la signature DSC avec le temps de vieillissement dans le cas d'un PLA plastifié (Dobircan et al. 2015)

La recouvrance enthalpique d'un verre vieilli à une température donnée pendant un temps t est calculée en intégrant la différence de capacité calorifique entre un verre vieilli et un verre rajeuni, suivant l'équation suivante (Hodge 1994) :

$$\Delta H(T_{ag}, t_{ag}) = \int_{T_1}^{T_2} [C_p^{ag}(T) - C_p^r(T)] \cdot dT \quad [1.21]$$

Avec C_p^{ag} et C_p^r respectivement la capacité thermique du verre vieilli et rajeuni, T_1 et T_2 des températures arbitraires entourant la température de transition vitreuse. A ces températures $C_p^{ag} = C_p^r$. L'évolution de la température fictive est aussi un moyen de suivre la cinétique de recouvrance enthalpique (Figure 22). Au cours du vieillissement physique, la température fictive évolue entre deux valeurs T_f' et T_{ag} . A temps de vieillissement nul, la température fictive correspond approximativement à T_g à l'exception du fait qu'elle est déterminée au chauffage. On parle de température fictive limite T_f' . La température fictive peut être calculée grâce à la méthode des aires équivalentes [22] développée par Moynihan (Moynihan *et al.* 1976b)

$$\int_{T_f'}^{T_2} (C_{p,l} - C_{p,g}) dt = \int_{T_1}^{T_2} (C_p - C_{p,g}) dT \quad [1.22]$$

Où $C_{p,l}$ est la capacité calorifique du liquide, $C_{p,g}$ la capacité calorifique du verre, et C_p la capacité calorifique de l'échantillon. T_1 et T_2 sont deux températures arbitraires choisies respectivement dans l'état vitreux et l'état liquide, de telle sorte que $C_p = C_{p,g}$ à T_1 et $C_p = C_{p,l}$ à T_2 .

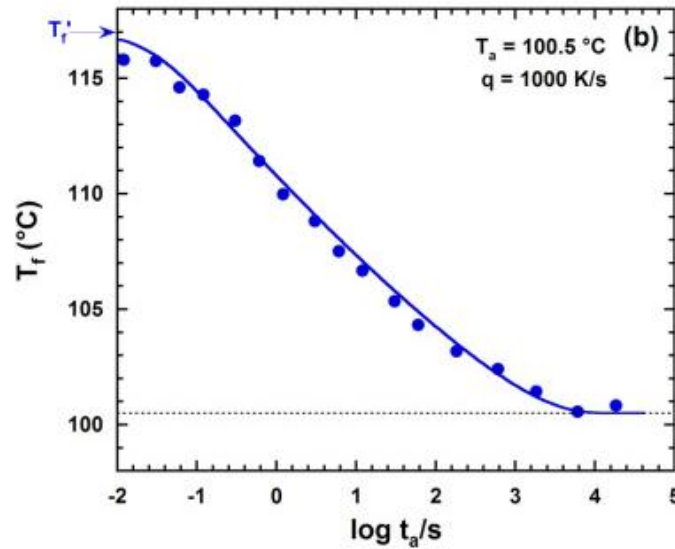


Figure 22: Evolution de la température fictive avec le temps de vieillissement dans le cas d'un PS (Koh *et al.* 2016)

La recouvrance d'enthalpie totale ΔH_∞ attendue après extrapolation à partir de la fusion dépend de la température de vieillissement T_{ag} , de la température de transition vitreuse T_g , et de la capacité thermique du verre. Elle est calculée à partir de l'équation suivante :

$$\Delta H_\infty = \Delta C_p (T_g - T_{ag}) \quad [1.23]$$

La représentation isochrone du vieillissement par relaxation structurale est montrée comme une fonction de la température de vieillissement. La figure 23 illustre pour trois temps de vieillissement la signature typique de la relaxation structurale (Boucher *et al.* 2017, Perez-De-Eulate et Cangialosi 2018, Gunawan *et al.* 2006, Monnier *et al.* 2021), à savoir une augmentation de l'enthalpie de relaxation en s'éloignant de la transition vitreuse, jusqu'à atteindre un maximum, puis une diminution plus progressive vers les basses températures (Figure 23a). L'inverse est observé en suivant la température fictive (Figure 23b), à savoir une diminution de la température fictive en s'éloignant de la transition vitreuse, jusqu'à atteindre un minimum, puis une augmentation vers les basses températures.

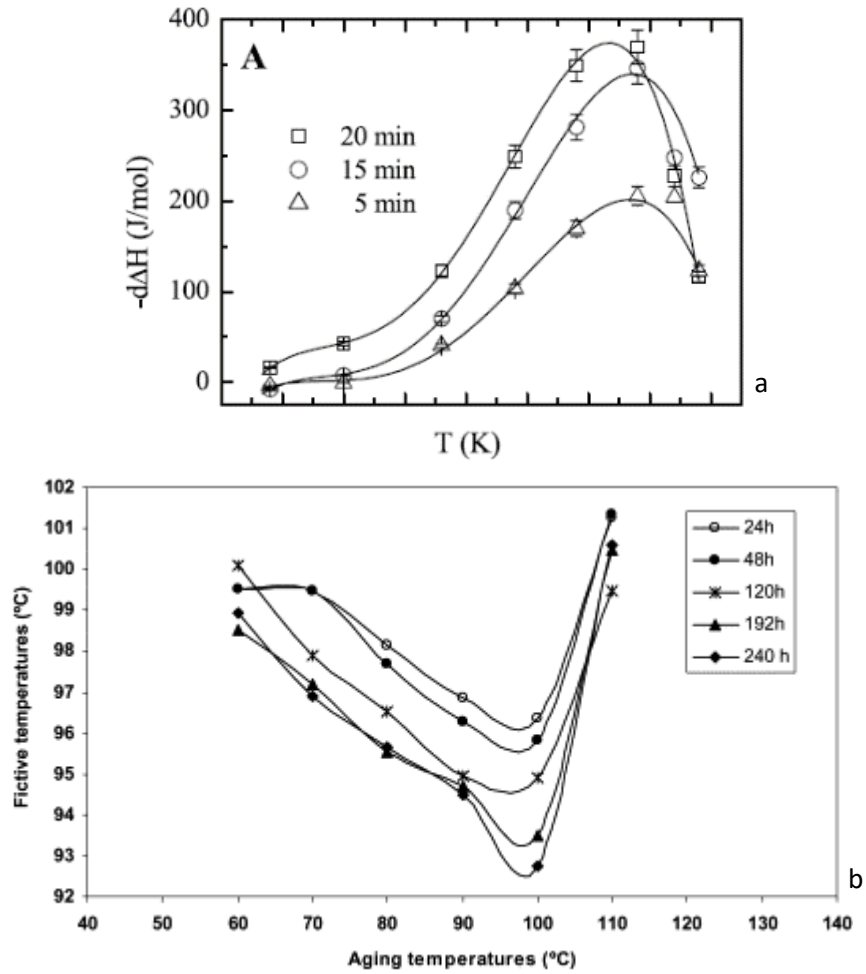


Figure 23: (a) Variation de l'enthalpie de recouvrement de l'acétaminophène vieilli pendant 5, 15 et 20 minutes à différentes températures (figure adaptée de Gunawan et al. 2006). (b) Variation de la température fictive d'un réseau époxy vieilli pendant 24, 48, 120, 192 et 240 heures à différentes températures (Fraga et al. 2003)

La représentation isotherme du vieillissement par relaxation structurale est illustrée Figure 24., il s'agit de l'évolution temporelle de l'enthalpie de relaxation à une température de vieillissement donné.

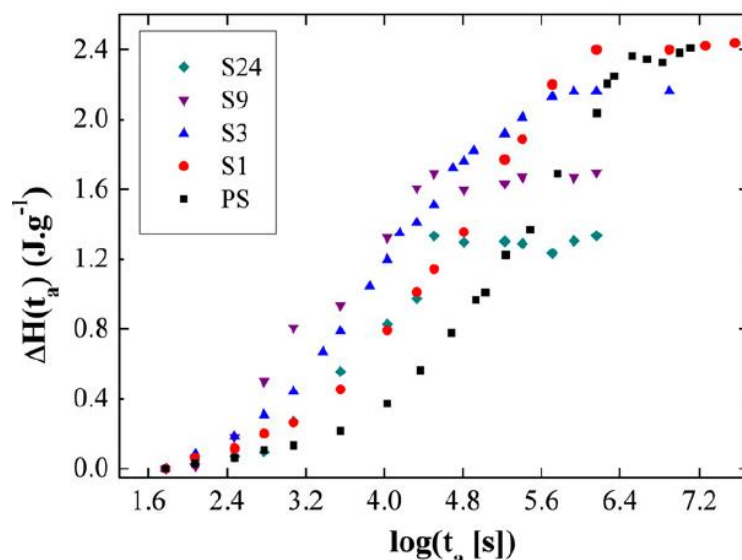


Figure 24: Variation de l'enthalpie de recouvrance de systèmes PS (figure issue de Cangialosi et al. 2012).

B. Calorimétrie à balayage rapide

L'étude du vieillissement par relaxation par calorimétrie différentielle a rapidement montré ses limites. Deux limites temporelles sont apparues. La première limite est la quantification du vieillissement pour des durées inférieures à la minute. La seconde limite est la quantification du vieillissement loin de la transition vitreuse, en effet, l'échelle de temps nécessaire pour atteindre l'équilibre n'est pas accessible.

Le développement de la calorimétrie à balayage rapide (Fast Scanning Calorimetry (FSC)) est une avancée majeure pour pallier cet obstacle. En effet, la FSC permet l'application de vitesses de balayage de l'ordre du millier de Kelvin par seconde à des échantillons nanométriques (Schick et Mathot 2016). A l'aide de cette récente technologie, la cristallisation (van Dronghen *et al.* 2013) et la fusion (Mathot *et al.* 2011) des polymères mais aussi les propriétés des polymères amorphes (Cebe *et al.* 2015) ont été étudiées. Les études de recouvrance enthalpique par calorimétrie à balayage rapide sont cohérentes avec celles faites par calorimétrie différentielle à balayage après la prise en compte des « thermal lag » statique et dynamique (Monnier *et al.* 2017a).

L'utilisation de la calorimétrie à balayage permet d'étudier le point de départ du vieillissement jusque-là limité par l'échelle de temps de réponse expérimentale. La majorité des expériences de recouvrance enthalpique utilisant la calorimétrie différentielle à balayage conventionnelle n'ont pas pu déterminer avec précision les variations d'enthalpie pour des temps de vieillissement inférieurs à une minute (Cangialosi *et al.* 2013a, Boucher *et al.* 2011a, Koh et Simon 2013, Echeverria *et al.* 2003, Hutchinson et Kumar 2002, Li et Simon 2006, Sato et Sprengel 2012, Málek *et al.* 2009). En effet, il est difficile de mesurer une faible variation d'enthalpie, sans même évoquer les incertitudes quant à l'historique thermique de l'échantillon et quant au gradient thermique dans l'échantillon. Les temps de relaxation associés aux températures plus élevées sont trop courts par rapport au temps de réponse de l'instrument de calorimétrie différentielle à balayage conventionnelle (Amanuel *et al.* 2008, Boucher *et al.* 2012a, Boucher *et al.* 2011b, Cangialosi *et al.* 2012, Ramakrishnan *et al.* 2016, Guo *et al.* 2011). Pour y remédier Koh et al ont étudié par FSC un polystyrène sur une plage de température plus large (jusqu'à T_g + 15°C) et des temps de vieillissement plus court (jusqu'à 0.01s) (Koh *et al.* 2015). L'utilisation de grandes vitesses de balayage a permis d'atteindre l'équilibre et d'étudier la recouvrance

enthalpique à des échelles de temps raisonnables pour des températures loin dans le vitreux. Le vieillissement physique a pu être étudié sur une plage de température de 50°C en dessous de la température de transition vitreuse et sur 6 décades de temps (Koh *et al.* 2016).

C. Spectroscopie diélectrique à large bande

La spectroscopie diélectrique (DRS) utilise le déplacement des charges sous l'effet d'un champ électrique pour étudier les propriétés diélectriques. L'évolution structurale d'un système est quantifiée par la variation de la permittivité diélectrique en fonction du temps ou de la fréquence.

Dans la littérature, l'étude de systèmes vieillis a montré une modification du spectre diélectrique : un déplacement de la relaxation α vers les plus basses fréquences, ainsi que la diminution et le décalage de la relaxation β .

1. Modification de la relaxation α

Pendant le vieillissement physique le processus α est ralenti dû à la densification, ce qui provoque un décalage du spectre diélectrique vers les basses fréquences. Historiquement, Nozaki a été le premier à suivre l'évolution de la relaxation α lors du vieillissement du PVAc (Nozaki et Mashimo 1987), par la suite Schonhals et Schossler ont confirmé ces observations (Schlossler *et al.* 1991). Les investigations ont été étendues à d'autres polymères (Boucher *et al.* 2012b) et des petites molécules (Leheny et Nagel 1998, Lukenheimer *et al.* 2005, Bhardwaj et Suryanarayanan 2012). Lorsque le temps de vieillissement augmente, la partie imaginaire de permittivité ϵ'' diminue pour une valeur de fréquence donnée, comme illustré en Figure 25. Ce résultat, observé pour des températures de vieillissement proches de la transition vitreuse, est associé au ralentissement de la relaxation alpha (Wypych *et al.* 2005, Grigoriadi *et al.* 2019a).

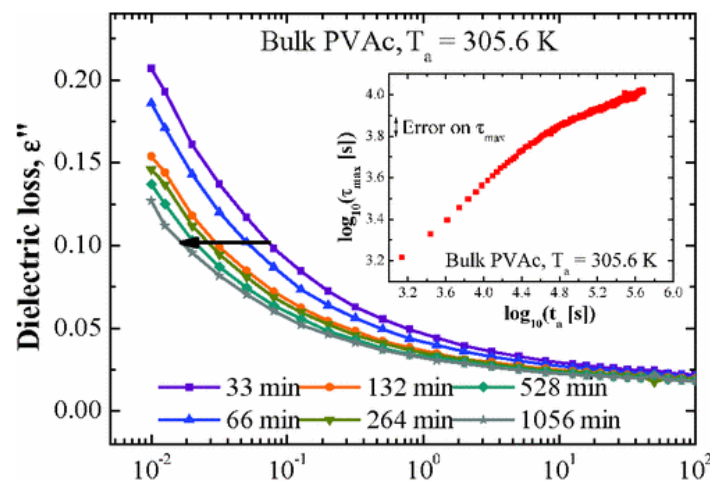


Figure 25: Évolution de ϵ'' en fonction de la fréquence pour différents temps de vieillissement, t_{ag} , pour le PVAc à la température de vieillissement $T_{ag} = 305,6$ K. L'encart montre l'évolution du temps de relaxation en fonction du temps de vieillissement. Ce dernier est obtenu en ajustant la relaxation α via l'équation empirique de Havriliak-Negami. (Boucher *et al.* 2012b)

2. Modification de la relaxation β

La densification du verre lors du vieillissement physique impacte les relaxations secondaires à condition que ces dernières soient corrélées avec les changements de volume. La densification du verre entraîne une diminution de la rigidité diélectrique de la relaxation β ($\Delta\epsilon_{\beta}$). Haddad et al ont

observé que l'augmentation du temps de vieillissement, et donc de la densification, provoquait une diminution de la rigidité diélectrique. (Haddad et Goldstein 1978, Casalini et Roland 2011).

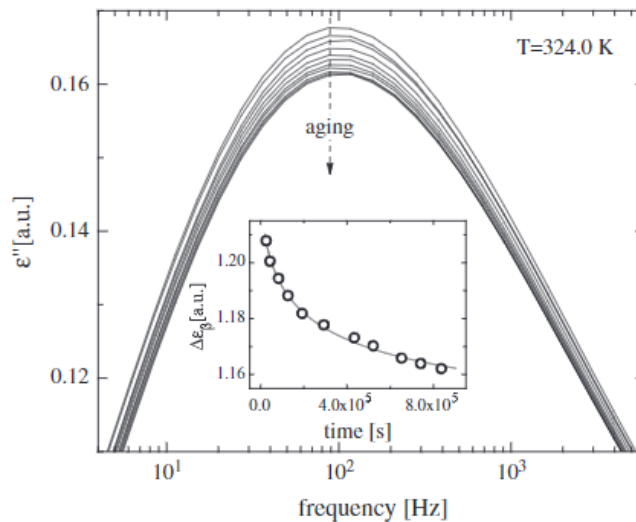


Figure 26: Perte diélectrique du PMMA au cours du vieillissement à 324,0 K en fonction de la fréquence. Le temps de vieillissement varie de $2,6 \times 10^4$ à $8,4 \times 10^5$ secondes. L'encart montre l'évolution correspondante de la rigidité diélectrique du pic au cours du vieillissement (Casalini et al. 2011)

Deux interprétations sont possibles. Cette diminution de $\Delta\epsilon_\beta$ serait expliquée par la localisation hétérogène de la relaxation β dans des îlots de faible mobilité lorsque le verre se densifie (Johari 1973). Ou bien, d'après des expériences de résonance magnétique nucléaire, la localisation de la relaxation β serait homogène. La diminution de $\Delta\epsilon_\beta$ viendrait alors de la diminution de l'amplitude des fluctuations dipolaires. Un parallèle peut être fait avec le comportement en analyse mécanique dynamique (DMA) (Frank et Stuart 1968, Petrie 1976).

REMARQUE : Il est à noter que la DRS permet de sonder les mobilités à différentes échelles grâce à sa large gamme de fréquences accessibles.

D. Les courants de dépolarisation thermo-stimulés

Les courants de dépolarisation thermo-stimulés permettent le suivi de la relaxation α dans le domaine temporel. En conditions isothermes, la polarisation du verre est faite avec un champ électrique dans le régime linéaire pour ne pas modifier les propriétés du verre. Le courant de dépolarisation résultant de l'extinction du champ est alors observé. La dépolarisation est effectuée à différents temps de vieillissement pour des durées courtes afin qu'aucune modification significative de l'état thermodynamique ne survienne. La méthode de Struik en analyse mécanique du vieillissement physique est transposée et appliquée. La méthode de Struik consiste à appliquer une déformation constante à un échantillon préalablement vieilli à une température et une durée prédéfinie. La contrainte nécessaire pour maintenir la déformation constante diminue au cours du temps, elle relaxe avec un temps caractéristique de la relaxation. Le temps de relaxation dépend du temps de vieillissement imposé avant l'application de la déformation. (Struik 1977, 1988). L'application de cette méthode au courant thermo-stimulé consiste à suivre la dépolarisation après l'application d'un champ électrique. La schématisation de cette méthode est illustrée en Figure 27. Cette méthode permet d'obtenir la réponse diélectrique du verre dans des conditions thermodynamiques stables. (Alegria et al. 1997).

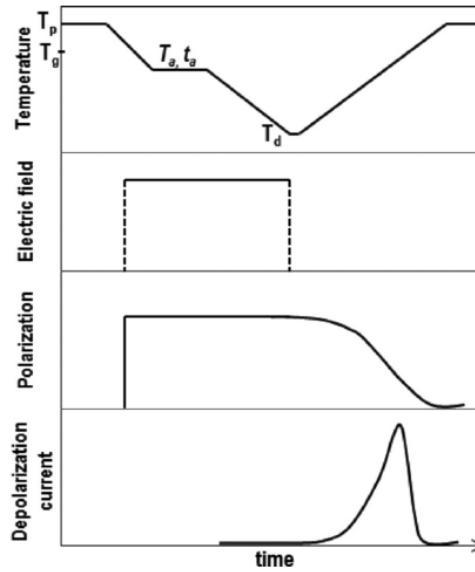


Figure 27: Schéma de l'évolution temporelle des différentes grandeurs impliquées dans les mesures TSDC réalisées pour suivre le vieillissement physique. T_a correspond à la température de vieillissement, t_a au temps de vieillissement, T_d à la température à laquelle est stopée l'application du champ électrique (Boucher *et al.* 2012b)

En conditions non isothermes la polarisation est faite au-dessus de la transition vitreuse, puis le système est refroidi à la température où il subit un vieillissement isotherme. L'observation de la dépoléarisation est faite lors du chauffage. (Schrader et Schonhals 1989, Saiter *et al.* 2003, Pinto *et al.* 2009, Arrese-Igor *et al.* 2014). Pour un vieillissement proche de la transition vitreuse les deux méthodes permettent d'obtenir des informations sur l'évolution de la relaxation à l'état vitreux au cours du vieillissement physique (Alegria *et al.* 1997, Alegria *et al.* 1996).

La Figure 28 montre un exemple de l'application de la méthode non isotherme dans le cas du vieillissement physique d'un nanocomposite de PVAc – silice.

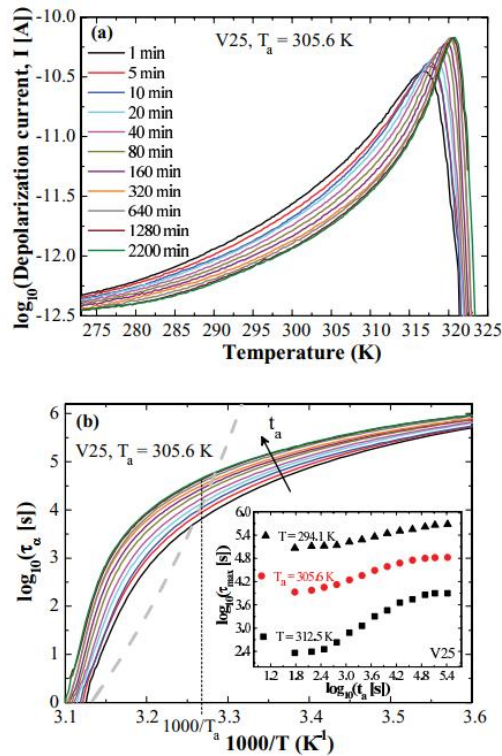


Figure 28: Evolution en température du courant de dépolarisation (a) et du temps de relaxation (b) avec le temps de vieillissement à $T_{ag} = 305,6K$ pour un nanocomposite de PVAc avec silice. L'encart montre l'évolution, avec le temps de vieillissement, du temps de relaxation à différentes températures après vieillissement à $T_{ag} = 305,6 K$ (Boucher et al. 2012b)

Le courant de dépolarisation subit un décalage vers les plus hautes températures au cours du vieillissement (Figure 28a). A partir du courant de dépolarisation le temps de relaxation dépendant de la température et du temps de vieillissement du processus est calculé (Figure 28b) (Alegria et al. 1996). Ainsi l'évolution du temps de relaxation à n'importe quelle température, y compris celle du vieillissement, peut être obtenue (encart de la Figure 28b).

E. Analyse mécanique dynamique

En DMA, l'étude de systèmes vieillis a montré une modification de la réponse mécanique : une augmentation du module de conservation et une modification du facteur de perte.

Le module de conservation augmente avec le temps de vieillissement (Figure 29), cette observation est reliée à la rigidification de la chaîne polymère lors du vieillissement (Barral et al. 1999, Barral et al. 2000, Davis et Pethrick 1998). La diminution du facteur d'amortissement avec le temps de vieillissement est dû à une perte de mobilité et de volume libre lorsque le système évolue vers l'état vitreux d'équilibre : le système a une capacité réduite à dissiper l'énergie. Le facteur d'amortissement devient aussi plus étroit au cours du vieillissement, cela traduit une distribution plus étroite de la mobilité moléculaire (Kwon et al. 2010).

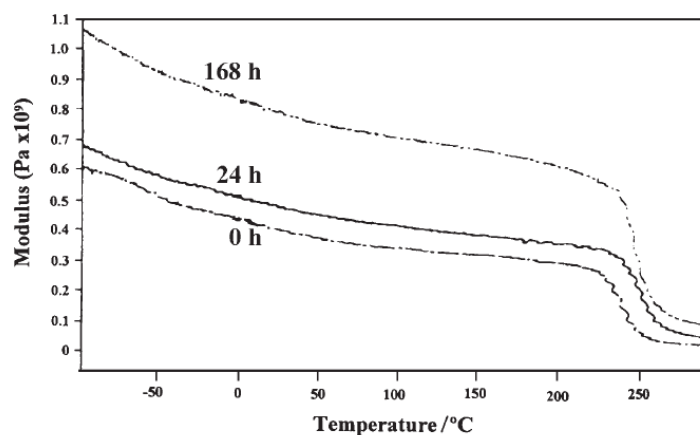


Figure 29: Comparaison du module de conservation en fonction de la température d'échantillons TGDDM/EPN/DDS vieillis en isotherme à 220°C pendant 0, 24 et 168h (Barral et al. 2000)

Comme on peut également l'observer par spectroscopie diélectrique, le module de perte se décale vers les hautes températures avec le temps de vieillissement (Davis et Pethrick 1998) ainsi qu'illustré en Figure 30.

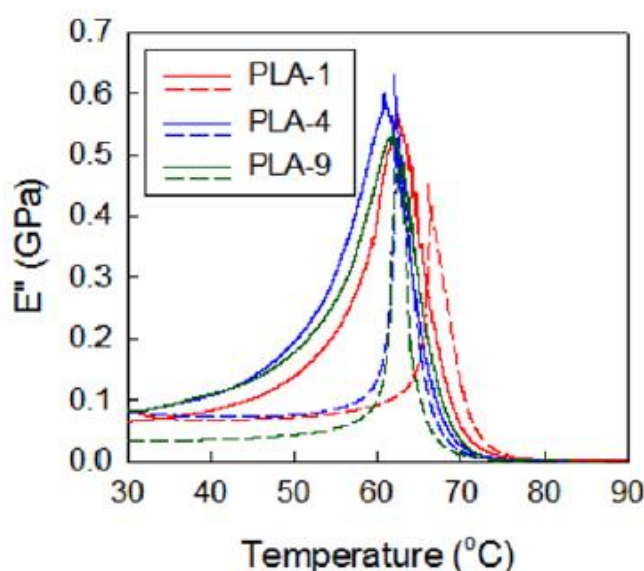


Figure 30: Module de perte en fonction de la température pour des films PLA non vieillis et vieillis. Les traits pleins correspondent aux films PLA non vieillis et les traits pointillés aux films vieillis à 45°C pendant 14 jours. (Figure adaptée de Kwon et al. 2010)

F. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) utilise les propriétés de résonance des atomes placés dans un champ magnétique. Un champ magnétique oriente les spins nucléaires des atomes, puis une onde radio excite ces spins à la fréquence de résonance. Après l'excitation, les spins reviennent progressivement à l'état initial. Cette relaxation dépend de composantes comme le spin-réseau (interactions des spins avec les autres atomes) et le spin-spin (interactions entre les spins) (Singh et Singh, 2022).

La RMN permet d'étudier la dynamique de chaîne par mesure de la relaxation du réseau de spin. La courbe de décroissance de l'aimantation est ajustée par une fonction Kohlrausch-Williams-Watts

donnant un temps de relaxation moyen. Un système non vieilli présente une récupération de l'aimantation par une exponentielle unique, tandis qu'un système vieilli présente une récupération de l'aimantation non exponentielle (Pan *et al.* 2008). Le cas le plus simple d'une récupération non exponentielle survient, si la densité spectrale est sondée sur des sites dynamiquement non équivalents ou si des mouvements ou des hétérogénéités dynamiques sont présents. La diminution des valeurs de l'aimantation avec le temps de vieillissement est attribuée aux changements microstructuraux survenus pendant le vieillissement physique. Cela implique que des domaines ordonnés localement se forment pendant le vieillissement physique. La formation de domaines dynamiquement non équivalents à d'autres domaines au cours du vieillissement a été mise en évidence par diffusion des rayons X (Roe et Curro 1983).

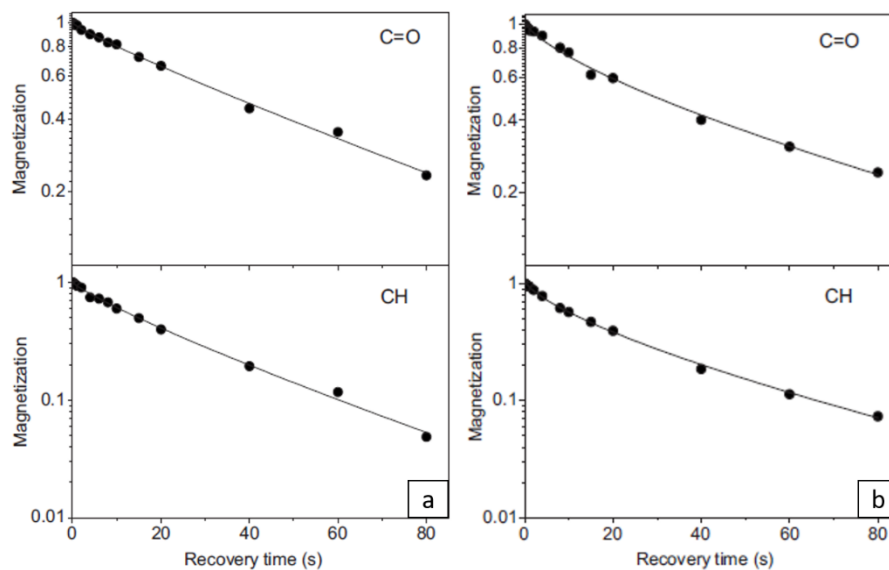


Figure 31: Courbes de relaxation du réseau de spin ^{13}C pour le carbonyle et le méthine du PLLA non vieilli (a) et vieilli à 40°C pendant 360h (b). Les lignes solides sont les ajustements aux données en utilisant la fonction KWW (Figure adaptée de Pan *et al.* 2008)

G. Spectroscopie temporelle d'annihilation de positons

La collision d'un électron et d'un positron a pour conséquence leur annihilation et la création de deux photons gamma. Avant cette annihilation, il se forme un état quasi stable, nommé positronium (ortho- ou para-) dont la durée de vie excède à peine 100 ns. C'est sur la quantification de cette durée de vie que se base la spectroscopie temporelle d'annihilation de positrons.

Cette technique est adaptée pour quantifier le volume libre et sa distribution (Wang *et al.* 1990, Varol *et al.* 2020, Viret 2003). Les ortho positronium sont concentrés dans des trous de volume libre et il est théoriquement démontré que la durée de vie du positronium est proportionnelle au diamètre du trou. Dans ses travaux sur le polycarbonate, Cangialosi (Cangialosi *et al.* 2003) a montré que l'intensité de la probabilité de présence d'ortho-positronium diminue avec le temps de vieillissement, traduisant une diminution du volume libre (Figure 32).

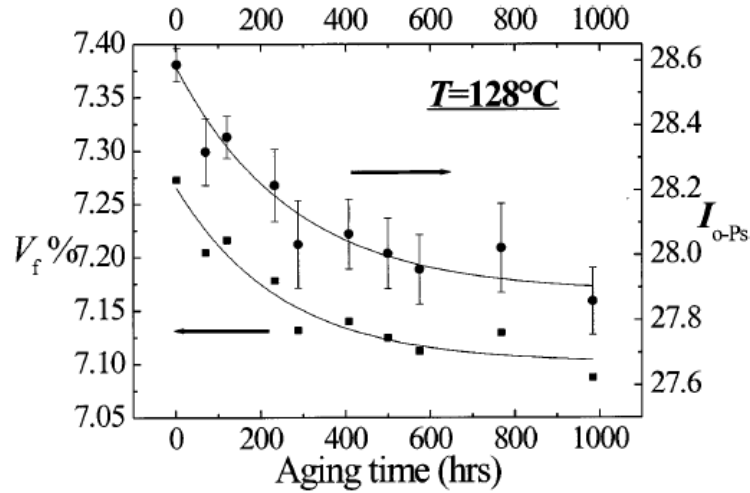


Figure 32: Diminution de l'intensité de l'annihilation des o-Ps et du volume libre pour les échantillons de polycarbonate vieillis à 128 °C ($T_{ag} = T_g - 20^\circ\text{C}$). (Cangialosi et al. 2003)

H. Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane. L'application des équations de Fresnel permet de remonter aux paramètres caractéristiques de l'état de polarisation de la lumière réfléchie. En connaissant le rapport des coefficients de réflexion pour les polarisations parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence, il est possible de déduire les angles ellipsométriques caractérisant les différences en amplitude et en phase par rapport à la lumière incidente. C'est alors l'utilisation de modèles divisant la matière en couches qui permet de remonter aux constantes optiques telles que l'indice de réfraction. Le vieillissement physique de films minces de polymères peut être suivi par les changements d'indice de réfraction. L'équation de Lorentz-Lorenz (Huang et Paul 2007) est utilisée pour relier l'indice de réfraction et la densité du polymère :

$$L = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{\rho N_a \alpha}{3M_0 \epsilon_0} \quad [1.24]$$

Avec n l'indice de réfraction, N_a le nombre d'Avogadro, M_0 la masse molaire de l'unité répétitive du polymère, ϵ_0 la permittivité du vide, ρ la densité du polymère et α la polarisabilité moyenne de l'unité répétitive du polymère.

Dans son étude Huang (Huang et Paul 2006) a montré que l'indice de réfraction augmente linéairement avec le logarithme du temps de vieillissement (Figure 33), confirmant les observations de Robertson sur des mesures de réfractométrie (Robertson et Wilkes 1998). L'évolution linéaire est similaire aux mesures de densité (Tant et Wilkes 1981, Greiner et Schwarzl 1984). Par conséquent la variation de l'indice de réfraction peut être reliée à celle de la densité.

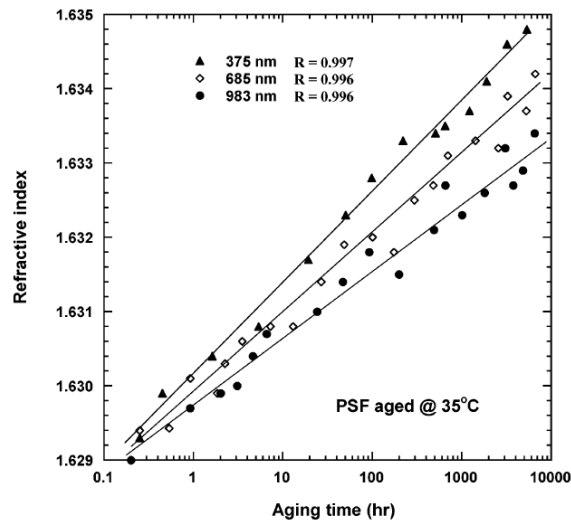


Figure 33: Indice de réfraction mesuré à 25 °C pour les films minces PSF en fonction du temps de vieillissement à 35 °C. (Huang et Paul 2006)

I. Spectroscopie Raman

L'effet Raman caractérise un effet de diffusion inélastique de la lumière. Lorsque la lumière diffuse au travers d'un échantillon, la majorité des photons diffusés ont la même énergie que les photons incidents. C'est la diffusion élastique de Rayleigh. Lors d'une diffusion inélastique Raman, un échange d'énergie a lieu et les photons diffusés ont une énergie moindre (effet Stokes) ou supérieure (effet anti Stokes). Classiquement ce phénomène de diffusion inélastique impacte les niveaux vibrationnels mais la spectroscopie Raman peut également être utilisée pour caractériser les phénomènes impactant les niveaux rotationnels.

La spectroscopie Raman permet l'étude des changements de structure du polymère à l'échelle nanométrique via le pic de Boson. Le pic Boson reflète principalement l'excès de densité d'états de vibration à faible énergie par rapport à celle prédite par la théorie de Debye. Il apparaît comme un épaulement à basse fréquence de la bande acoustique (Wypych *et al.* 2005).

Le vieillissement a pour effet, une diminution de l'intensité du pic Boson qui est attribué à une diminution du degré de désordre de la nanostructure du polymère. L'effet du vieillissement sur le pic Boson est accentué lorsque la température de vieillissement diminue (Duval *et al.* 2006).

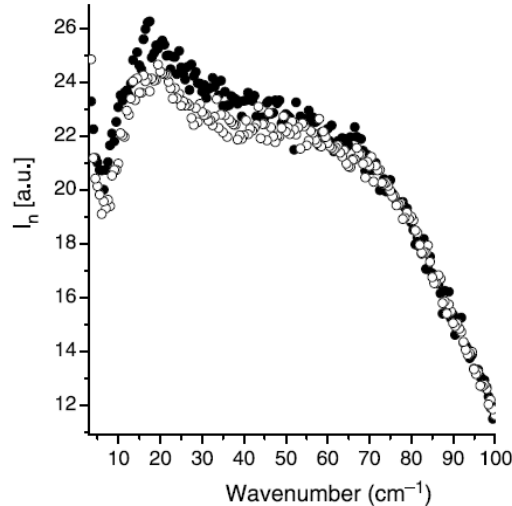


Figure 34: Comparaisons des spectres LFRS (Low frequency Raman scattering) normalisés d'un échantillon de référence et d'un échantillon recuit 3 semaines à 95°C. Les cercles pleins et vides correspondent respectivement aux échantillons de référence et aux échantillons vieillis. (Wypych et al. 2005)

IV. Le vieillissement physique dans les systèmes vitreux

A. Les polymères thermodurcissables

Les polymères thermodurcissables sont majoritairement utilisés pour des applications haute performance et/ou longue durée dans le domaine de la construction (matériaux de structure, revêtement, ...), du transport (pièces de carrosseries, éléments structuraux dans l'aéronautique, ...). Le vieillissement par relaxation structurale peut causer une fragilisation mécanique, ce qui peut avoir des conséquences néfastes pour la durée de vie du produit lors de son application.

De nombreuses études de l'impact de la densité de réticulation sur le vieillissement physique par analyses calorimétriques ont été faites. Ces travaux montrent que lorsque la densité de réticulation diminue : les températures des pics endothermiques diminuent (Hutchinson et al. 1996 ; Cook et al. 1999 ; Morancho et Salla 1999 ; Kawakami et Watanabe 2008), la température fictive diminue (Choy et Plazek 1986 ; Plazek et Frund 1990), le taux de recouvrance enthalpique augmente (Hutchinson et al. 1996), l'enthalpie de recouvrance totale augmente (Cook et al. 1999) et le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre structural diminue (Lee et McKenna 1988, Lee et McKenna 1990). Ces observations peuvent être expliquées par le nombre accru de réarrangements moléculaires disponibles pour des densités de réticulation faibles. Comme il existe plus de mouvements moléculaires disponibles, la capacité du réseau à réduire son volume libre et son enthalpie conformationnelle par relaxation est accentuée. La topographie du réseau, qui est dictée par la densité de réticulation, réduit le nombre de changements de conformations moléculaires qui se produisent au cours du vieillissement, ce qui est cohérent avec le ralentissement de la cinétique de relaxation. Lee et al. ont appliqué un principe de superposition conversion-température-temps de vieillissement pour décrire l'influence de la densité de réticulation sur le comportement en vieillissement physique de l'époxy (Lee et McKenna 1988).

B. Les polymères thermoplastiques amorphes

Le vieillissement physique des polymères thermoplastiques amorphes est largement étudié. Il existe des études de l'impact de la masse molaire, de la tacticité, de l'architecture macromoléculaire et de la plastification sur le vieillissement physique.

Des études ont mis en évidence l'influence de la masse molaire sur le vieillissement physique : l'augmentation de la masse molaire réduit la recouvrance enthalpique (Soma *et al.* 2012, Andreozzi *et al.* 2005). En effet, plus la masse molaire est grande, plus la mobilité est réduite dû à l'enchevêtrement des chaînes. Aussi, la dépendance du vieillissement physique à la masse molaire est liée à la masse molaire entre deux nœuds physiques d'enchevêtrements. Cette masse entre enchevêtrements (M_e) est égale à la moitié de la masse critique. La masse critique correspond à la masse molaire au-delà de laquelle la viscosité varie avec la masse selon une loi de puissance d'exposant 3,4. La Figure 35 illustre la dépendance du taux de relaxation enthalpique R_H à la masse molaire. Le taux de relaxation enthalpique est définie comme le point d'inflexion des courbes $\Delta H(T_{ag}, t_{ag})/\Delta t_{ag}$. Une chute brutale du taux de relaxation enthalpique à l'approche de la masse entre enchevêtrements est observée (Málek 1998).

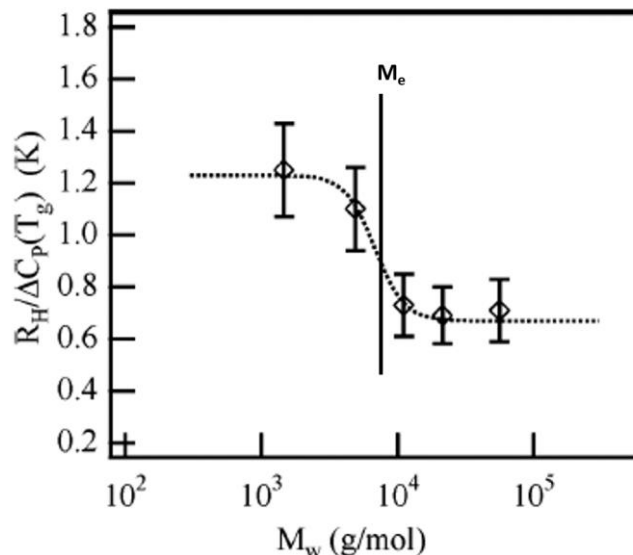


Figure 35: Taux de relaxation enthalpique (R_H) (divisé par le saut de capacité calorifique à la transition vitreuse) en fonction de la masse molaire pour des échantillons de PMMA vieillissants à $T_{ag} = T_g - 4K$. La ligne est un guide pour les yeux. (adaptée de Andreozzi *et al.* 2005)

Une étude sur la prédiction du vieillissement pour les polymères de hautes masses moléculaires a montré que la prédiction par des modèles surestimait l'état de relaxation atteint, ce qui suggère que les enchevêtrements réduisent la mobilité des chaînes lors de la relaxation des polymères (Andreozzi *et al.* 2005).

L'effet de la tacticité sur le vieillissement physique a aussi été étudié. Un polymère syndiotactique présente une cinétique de recouvrance enthalpique plus lente qu'un même polymère atactique ou isotactique (Grigoriadi *et al.* 2019b). Ce résultat est présenté en Figure 36. La flexibilité des chaînes est différente selon la tacticité du polymère, cela peut expliquer la différence de cinétique observée. Cette affirmation s'appuie sur une étude de diffusion des neutrons à petits angles rapportant que les chaînes de polystyrène syndiotactique sont plus rigides que les chaînes du polystyrène atactique et isotactique

(Takebe *et al.* 2009). Les séquences syndiotactiques rigidifient la chaîne polymère (Woo et Chang 2011) et ralentissent la réorganisation des chaînes, de ce fait une cinétique de vieillissement plus lente est observée.

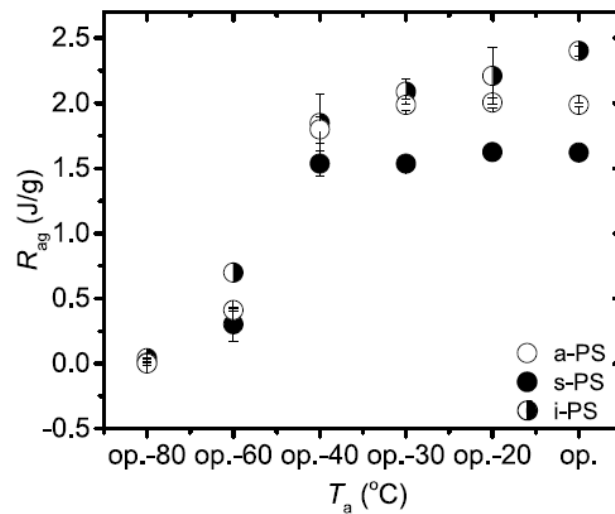


Figure 36: Taux de vieillissement ($R_{ag} = d(\Delta H(T_{ag}, tag))/d(\ln(tag))$) en fonction de la température de vieillissement pour des PS isotactique (cercles demi remplis), syndiotactique (cercles remplis), et atactique (cercles vides). (Grigoriadi *et al.* 2019)

L'étude du polystyrène en étoile a mis en évidence l'influence de l'architecture macromoléculaire sur la cinétique de vieillissement physique (Frieberg, Glynos et Green 2012, Frieberg *et al.* 2012 ; Frieberg *et al.* 2017 ; Green *et al.* 2015). Le polystyrène en forme d'étoile de fonctionnalité entre 2 et 16 présente une cinétique de vieillissement plus lente par rapport aux polymères linéaires analogues (Frieberg *et al.* 2020). La vitesse de relaxation diminue lorsque la fonctionnalité augmente pour des masses molaires comparables entre systèmes et des longueurs de bras identiques dans un même système (Figure 37A). Il en ressort que l'augmentation de la fonctionnalité réduit la mobilité des chaînes. De plus, la relaxation est plus lente pour les segments moléculaires proches du noyau ou pour des points de ramification des polymères étoiles. Cela s'observe au travers du ralentissement de la cinétique de vieillissement pour des longueurs de bras plus courtes à fonctionnalité identique (Figure 37B). Cet effet surclasse largement les différences de cinétique induites par la différence de masse molaire seule, comme en atteste le comportement d'un PS linéaire (Figure 37C). On en déduit que la densité des monomères est plus élevée dans la région proche du noyau et qu'elle augmente avec la fonctionnalité (Uhrig et Mays 2005).

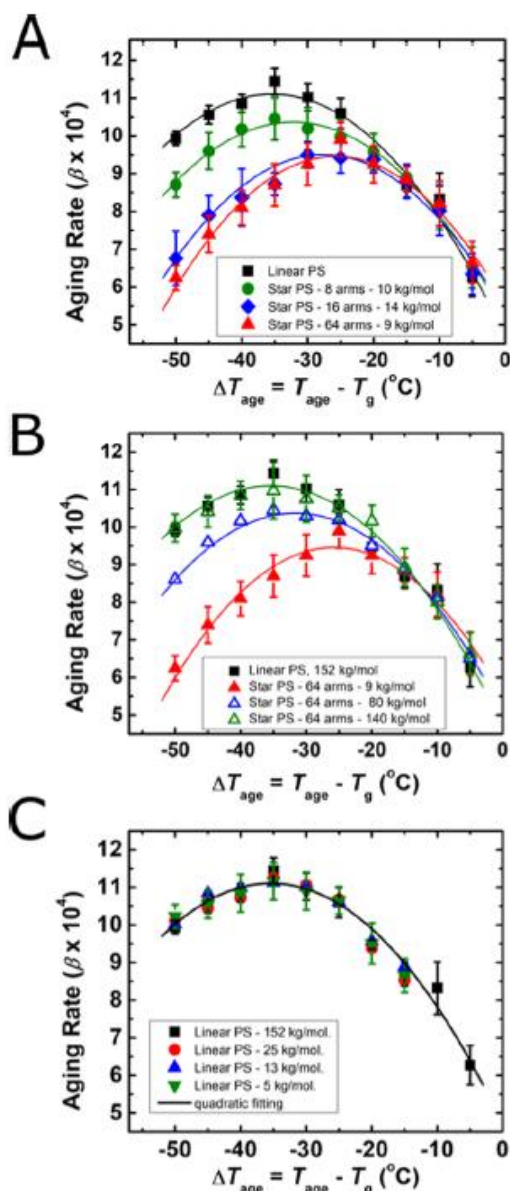


Figure 37: Les vitesses de vieillissement, calculées à partir d'expériences volumétriques en fonction de la température de vieillissement. A: influence de la fonctionnalité, B: influence de la masse molaire des bras, C: comparaison avec l'influence de la masse molaire dans un polymère linéaire (Frieberg *et al.* 2020)

La longueur des chaînes latérales des polymères a un effet sur le vieillissement physique. L'étude du 3 polyméthyl(α -n-alkyl) acrylate a montré que l'augmentation de la longueur de la chaîne latérale accélère la cinétique de recouvrance enthalpique. En effet, l'augmentation de la longueur des chaînes latérales entraîne une augmentation de la distance séparant les chaînes principales et une diminution de la force des interactions interchaînes (Godard *et al.* 1998).

L'ajout d'un agent plastifiant au sein d'un polymère provoque l'affaiblissement de l'attraction entre les chaînes de polymère. Ainsi, la mobilité des chaînes du polymère augmente (Kucera *et al.* 2013). Une diminution de la transition vitreuse est généralement observée. L'ajout de plastifiant dans un polymère a pour effet d'accélérer la cinétique du vieillissement physique. L'augmentation de la mobilité des chaînes explique cette accélération (Dobircau *et al.* 2015 ; Avolio *et al.* 2015).

C. Les polymères semi-cristallins

Dans les polymères semi-cristallins, les régions amorphes et cristallines coexistent. La présence de régions cristallines induit des contraintes sur les régions amorphes qui réduisent la mobilité de celle-ci. Ainsi est observé un ralentissement du vieillissement physique avec l'augmentation du taux de cristallinité (Beckmann *et al.* 1997 ; Krishnaswamy *et al.* 2003 ; Righetti *et al.* 2017 ; Tant *et al.* 1981 ; Zhao *et al.* 2001 ; Zhou *et al.* 2007). La signature du vieillissement physique a été observée au-delà de la transition vitreuse par Struik, l'origine de cette observation peut être un fort ralentissement de la mobilité de la région amorphe (Struik 1989a, 1989b) ainsi que la conséquence de l'hétérogénéité des dynamiques relaxationnelles (Monnier *et al.* 2017b).

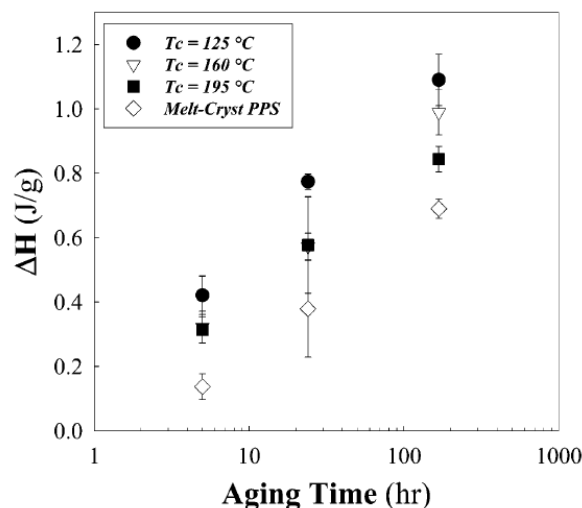


Figure 38: Enthalpie de recouvrance (ΔH) tracée en fonction du temps de vieillissement pour quatre échantillons de Polysulfure de phénylène semi-cristallins. Le vieillissement a été effectué à $[T_g\text{-onset} - 15]$ °C. (Krishnaswamy *et al.* 2003)

La Figure 38 illustre l'effet du vieillissement physique de système polymère semi-cristallin impacté par les conditions de cristallisation. Il apparaît clairement que plus la température de cristallisation est faible, plus la recouvrance enthalpique est élevée. Cela pourrait s'expliquer par des taux de cristallinité plus élevés après cristallisation à haute température. L'étude précise que cet impact est un effet de la microstructure.

Par ailleurs, les régions amorphes peuvent être divisées en deux fractions : la fraction amorphe rigide (RAF) et la fraction amorphe mobile (MAF) (Suzuki *et al.* 1985). Cette subdivision est dépendante du degré de couplage avec la région cristalline ce qui impacte la mobilité de la chaîne du polymère (Wunderlich 2003). La RAF est présente dans une majorité de polymères semi-cristallins (Di Lorenzo *et al.* 2018) mais existe aussi dans des systèmes polymères pourvus de nombreuses interfaces présentant des altérations de la dynamique de formation du verre (Cangialosi *et al.* 2016 ; Lee *et al.* 2017). La contribution de la fraction amorphe rigide au vieillissement physique a été étudiée sur un PLLA semi-cristallin : la fraction amorphe rigide contribue au vieillissement physique par des mouvements locaux à petite échelle (Righetti *et al.* 2017).

Dans ses travaux sur le poly (éthylène téréphtalate), Montserrat a observé un double pic de recouvrance pour des échantillons de faible cristallinité et un pic unique de recouvrance pour des échantillons à cristallinité élevée (Montserrat et Cortés 1995). Suivant le taux de cristallinité, le volume occupé par les sphérolites n'est pas le même. En effet, lorsque la cristallinité est faible, les sphérolites

n'occupent pas la totalité du volume, ainsi deux régions amorphes ayant des mobilités différentes peuvent exister. On observe alors deux pics de recouvrance, l'un correspondant à la contribution de l'amorphe inter-sphérolitique, l'autre à la contribution de l'amorphe intra-sphérolitique. A l'opposé lorsque la cristallinité est élevée les sphérolites occupent tout l'espace disponible. On observe alors un seul pic caractéristique de la relaxation de l'amorphe intra-sphérolitique. Des observations similaires ont été réalisées par Delpouve *et al.* sur le poly(acide lactique) (Delpouve *et al.* 2014).

La cristallisation sous contrainte se produit lorsque les macromolécules s'ordonnent sous déformation de certains polymères et élastomères. L'orientation des chaînes macromoléculaires combinée à la présence d'une phase cristalline impacte le vieillissement physique. En effet, Lizundia *et al.* ont montré que la recouvrance enthalpique d'un PLLA diminue avec l'augmentation du taux d'étirage (Lizundia *et al.* 2016). L'étirage provoque aussi une augmentation de la température de transition vitreuse, cela est associé à une contrainte des chaînes induite par l'orientation ainsi que par la croissance de la RAF. Ainsi la cristallisation induite par l'étirage retarderait la relaxation structurale.

D. Les copolymères

Les copolymères peuvent être classifiés en fonction de la façon dont sont disposées les unités constituantes le long de la chaîne polymère (Jenkins *et al.* 1996). Les copolymères linéaires sont constitués d'une seule chaîne principale et comprennent des copolymères alternés, des copolymères statistiques, des copolymères périodiques et des copolymères aléatoires. Les copolymères ramifiés sont constitués d'une seule chaîne principale avec une ou plusieurs chaînes latérales polymères et comprennent des copolymères à blocs ou à greffons.

L'étude du vieillissement physique sur différentes distributions de séquences avec des copolymères aléatoires, alternés et à blocs a été réalisée à partir de poly(ether sulfone) et poly(1,4-phenylène ether ether sulfone). Ces travaux ont montré que le copolymère alterné a un processus de relaxation plus rapide pour atteindre l'équilibre et une mobilité plus élevée par rapport aux copolymères aléatoires et à blocs. Cela s'explique par le positionnement de la liaison ether, qui permet, lors du vieillissement par relaxation structurale, un réarrangement vers une structure plus ordonnée que pour les copolymères aléatoires et à blocs (Zhou *et al.* 2006).

De fait, aucune généralité ne peut être faite sur le comportement des copolymères lors du vieillissement physique. En effet, la réponse des copolymères dépend des conditions dans lesquelles sont combinées les unités constitutives.

E. Les composites, les nanocomposites

Les études des composites à renforts fibreux ont montré que l'ajout de fibres et le taux de fibres n'avaient pas de conséquence significative sur le vieillissement physique. Les réponses des composites fibreux de ces études sont similaires à celles de la matrice pure (Hu 2007 ; Issouпов *et al.* 2002 ; Leveque *et al.* 2005 ; Stocchi *et al.* 2006). Aucune influence sur la résistance de l'interface fibre/époxy n'est notée (Mendelsy *et al.* 2002). Le vieillissement physique ne modifie pas les caractéristiques de transfert de charges des composites renforcés de fibres.

L'effet des nanocharges sur le vieillissement a été largement étudié. Cependant le comportement des nanocomposites est difficilement prévisible car il existe une disparité entre les résultats des différents travaux. Des études ont montré une réduction voire une disparition du vieillissement physique avec l'ajout de nanocharges tandis que d'autres études ont montré une accélération du

processus de vieillissement avec l'ajout de nanocharges. Il est possible de classer les matériaux suivant l'influence de l'ajout de nanocharges sur la transition vitreuse. On considère donc les systèmes où la température de transition vitreuse augmente, les systèmes où la température de transition vitreuse ne varie pas et les systèmes où la température de transition vitreuse diminue.

1. Nanocomposites présentant une augmentation de la température de transition vitreuse

Une augmentation de la transition vitreuse, mesurée au point médian du saut de capacité calorifique ($T_{g, \text{mid point}}$), a été constatée sur des nanocomposites avec l'ajout de charges. A noter qu'un élargissement de la transition vitreuse est observé sans pour autant que l'apparition de la transition vitreuse ($T_{g, \text{onset}}$) ne soit affectée (Lee et Lichtenhan 1998). Le vieillissement physique de ces systèmes s'est avéré considérablement ralenti (Lee et Lichtenhan 1998 ; Rittigstein et Torkelson 2006) voir supprimé (Priestley *et al.* 2007). Cela est dû à la réduction de la dynamique segmentaire du polymère par absorption du polymère à la surface des nanocharges. L'hypothèse avancée est qu'il existe une couche à mobilité réduite à l'interface polymère/nanocharges (Lu et Nutt 2003a, 2003b).

2. Nanocomposites présentant une diminution de la température de transition vitreuse

Une diminution de la transition vitreuse a été constatée sur des nanocomposites avec une forte teneur en charges (Boucher *et al.* 2011c, Boucher *et al.* 2012b, Cangialosi *et al.* 2012). L'étude de Cangialosi (Cangialosi *et al.* 2012) sur l'effet du rapport surface/volume de la charge de silice sur le vieillissement physique a montré une accélération de ce dernier en termes de temps pour atteindre l'équilibre. Dans ces systèmes étudiés les nanocharges étaient enrobées d'un agent silanisé afin de réduire et/ ou d'empêcher la formation de liaisons hydrogène entre la nanocharge et la matrice. Cette précision est apportée pour expliquer la différence avec les résultats de l'étude de Priestley (Priestley *et al.* 2007), qui avait montré une augmentation de la T_g ainsi qu'un ralentissement du vieillissement physique pour un système PMMA/silice. Des résultats similaires ont été obtenus pour des nanocomposites PS/silice (silanisée) (Boucher *et al.* 2012b et PS/or (Boucher *et al.* 2011c). Dans ces deux cas une diminution de la température de transition vitreuse ainsi qu'une accélération du vieillissement physique ont été observées.

REMARQUE : Néanmoins, il n'y a pas aujourd'hui de corrélation évidente entre la cinétique de vieillissement et l'évolution de la transition vitreuse dans les nanocomposites. En effet, certaines études montrent une invariance de la température de transition vitreuse combinée à une accélération du vieillissement physique sans pour autant que les causes de ces phénomènes ne soient clairement identifiées (D'amore *et al.* 1999 ; Amanuel *et al.* 2008 ; Boucher *et al.* 2010).

F. Les polymères face à des systèmes modèles : les verres de chalcogénure

Les verres de chalcogénure sont des verres composés d'au moins un élément chalcogène à savoir le tellure, le soufre ou le sélénium. Le verre de sélénium est un matériau modèle, en raison de la simplicité de sa structure, pour étudier les comportements complexes liés à la relaxation structurale. (Cortes *et al.* 1998 ; Echeverria *et al.* 2003 ; Svoboda *et al.* 2007).

Le vieillissement physique dans les verres de chalcogénure dépend de la composition du verre. Le nombre de coordination par atome (n_c) impacte la réponse du verre au vieillissement physique. Dans les cas des verres dit sous contraints ($n_c < 3$, dimension de l'espace), le vieillissement physique est

visible contrairement aux verres dans des conditions stoechiométriques ($n_c = 3$) ou aucune manifestation de vieillissement physique est détectée après 20 ans (Golovchak *et al.* 2009). Plus le nombre de coordination s'approche de 3, plus la cinétique de recouvrance est ralentie (Golovchak *et al.* 2008 ; Golovchak *et al.* 2010).

La littérature fait état de l'existence d'une fenêtre de composition pour laquelle le signal de flux de chaleur « non reversing » mesuré par calorimétrie différentielle à modulation de température est négligeable (Figure 39). Cette fenêtre est appelée « fenêtre de réversibilité » par certains auteurs (Chakravarty *et al.* 2005, Golovchak *et al.* 2008). Les verres formés dans cette fenêtre de composition ne subissent pas de vieillissement physique, cela est expliqué par leur degré supérieur d'organisation (Vempati *et al.* 2004 ; Boolchand *et al.* 2005 ; Chakravarty *et al.* 2004 ; Bhosle *et al.* 2011). Une étude récente sur des verres chalcogènes a démenti cette observation par des mesures en spectroscopie Raman (King *et al.* 2021).

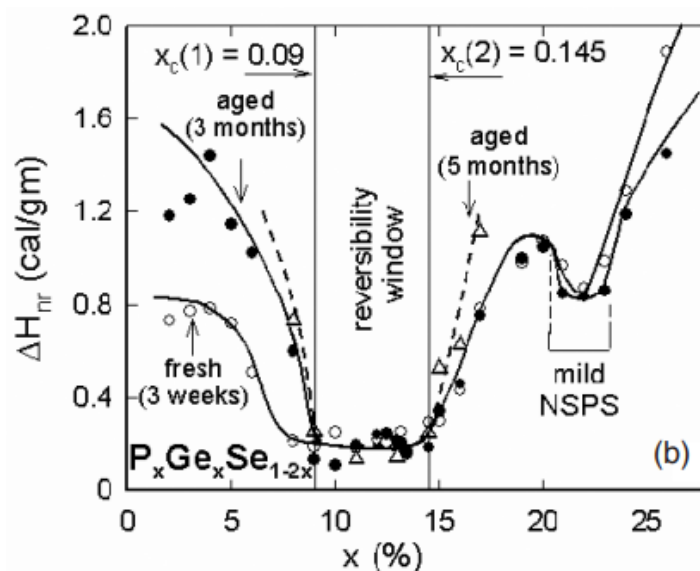


Figure 39: Evolution de l'enthalpie de recouvrance calculée à partir du signal du flux de chaleur « non reversing » (ΔH_{nr}) des verres de composition $GexPxSe_{1-2x}$ montrant la fenêtre de réversibilité dans la zone $0,09 < x < 0,145$; cette dernière devient plus importante et plus nette lors du vieillissement des verres à 300 K. (Chakravarty *et al.* 2004)

La stabilité de verres âgés de 30 et 40 ans, qui ont atteint l'état d'équilibre, a été montrée par analyse calorimétrique différentielle. A partir de cette technique, une recouvrance enthalpique en deux étapes a été observée pour des vieillissements loin de la transition vitreuse, alors qu'une recouvrance enthalpique en une étape unique a été observée proche de la transition vitreuse. Un phénomène de cristallisation pour des verres à l'équilibre a été constaté pour des températures de vieillissement proche de la transition vitreuse. (Morvan *et al.* 2021).

La composition des verres de chalcogénure, et donc le nombre de coordination, impacte le vieillissement physique. A savoir que l'augmentation du nombre de coordination ralentit la cinétique de vieillissement. Le développement récent de la calorimétrie à balayage rapide a permis de mettre en évidence une cinétique en deux étapes pour un vieillissement loin de la transition vitreuse. Ces observations faites sur ces verres modèles laissent entrevoir des axes de recherches à développer dans le domaine des polymères : peut-on faire une corrélation entre le nombre de coordination et la densité de réticulation ou encore entre la teneur en élément chalcogénure et la composition chimique des polymères. De plus, la double cinétique ainsi que la cristallisation consécutive au vieillissement par

relaxation structurale sont-elles observables sur des systèmes polymères ? Actuellement ces questions sont sujettes à débat dans la communauté scientifique et feront l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

V. Vers une meilleure compréhension du vieillissement physique

Au cours des dernières années, le vieillissement physique des systèmes vitreux a fait l'objet d'études approfondies. Les résultats et les hypothèses formulées pour expliquer le vieillissement physique par relaxation structurale font débat au sein de la communauté scientifique. Cette dernière partie sera consacrée aux questions sujettes à débat au travers des derniers travaux réalisés.

A. Est-ce que les temps de relaxation du verre divergent du comportement VFT pour des températures inférieures à la transition vitreuse ?

D'un point de vue cinétique, l'une des controverses est la divergence ou non du comportement VFT dans l'état vitreux proche de la transition vitreuse. Des études ont montré des écarts du comportement VFT des temps de relaxation à l'équilibre suggérant une dépendance à la température plus douce à plus grande échelle (Boucher *et al.* 2011a ; Hecksher *et al.* 2008 ; O'Connell et McKenna 1999 ; Simon *et al.* 2001 ; Cangialosi *et al.* 2004). Au contraire, d'autres études montrent une divergence du temps de relaxation suivant la loi empirique VFT (Wagner et Richert 1997 ; Richert *et al.* 2013). Il est important de noter qu'aucun de ces travaux n'a pu vieillir un matériau à l'équilibre à plus de 15 °C en dessous de la transition vitreuse. En effet, il est presque indispensable de choisir un matériau avec une énergie d'activation faible pour les temps de relaxation à l'équilibre. Dans leur étude Boehm (Boehm *et al.* 1981) ont analysé un verre de composition $Ag_{71}AsO_4$. Le verre de température de transition vitreuse de 63°C a été vieilli pendant 1 an à température ambiante pour atteindre l'équilibre. Pour élargir la plage de température de 10°C ou l'équilibre est atteint, il faudrait plusieurs millénaires pour atteindre l'équilibre.

Ainsi, cette discussion autour de la divergence ne se situe pas dans le régime vitreux profond. L'obtention de données de verre à l'équilibre à des températures bien inférieures à la transition vitreuse constitue un défi majeur pour la compréhension de l'état vitreux. Expérimentalement, les verres peuvent nécessiter des échelles de temps géologiques pour atteindre l'équilibre bien en deçà de la transition vitreuse déterminée en laboratoire (Ediger 2017, McKenna 2008 ; Yoon *et al.* 2017 ; Dudowicz *et al.* 2008). L'objectif est de pouvoir sonder le vieillissement dans des verres à l'équilibre ou ayant la capacité d'atteindre l'équilibre dans une échelle de temps acceptable par rapport à l'échelle de temps expérimentale du laboratoire. Les verres d'âges géologiques et les verres ultra-stables sont de bons candidats pour relever ce défi.

L'ambre est un matériau macromoléculaire formé à partir de résines végétales polymérisées et fossilisées au cours de millions d'années (Lydzba-Kopczynska *et al.* 2012 ; Sprincz et Beck 1981). L'ambre est un matériau supposé très stable du fait de son âge, et peut être considéré comme modèle dans l'exploration des propriétés physiques des verres (Pérez-Castaneda *et al.* 2013, Pérez-Castaneda *et al.* 2014).

Un ambre du Miocène a été étudiée par calorimétrie (Zhao *et al.* 2013). L'ambre âgé de 20 millions d'années a une densité supérieure de 2,1% à celle du matériau rajeuni thermiquement et ce matériau s'est avéré avoir une température fictive calorimétrique de 43,6°C inférieure à la transition vitreuse du matériau rajeuni thermiquement. Cette large plage de températures permet d'évaluer la validité des

comportements sous la transition vitreuse. Des mesures mécaniques, en appliquant la méthode de Struik, ont montré un ajustement des données expérimentales à l'équation VFT pour les températures supérieures à la transition vitreuse. Tandis que sub-T_g les données expérimentales s'écartent de l'extrapolation de l'équation VFT. Entre la transition vitreuse et la température fictive, les données expérimentales fournissent une limite supérieure du temps de relaxation, i.e. le temps de relaxation à l'équilibre est plus petit ou égal aux données expérimentales. Le modèle parabolique de Chaudler décrit la divergence de la dynamique par rapport au comportement VFT (Elmatad *et al.* 2010). Dans ce modèle, le paramètre T_x intervient pour décrire la transition en température entre le comportement arrhénien et super-arrhénien. Le modèle parabolique est en adéquation avec les données. Sous la transition vitreuse, une déviation du comportement VFT vers un autre comportement est observée. Il est suggéré que ce comportement à basse température est de type arrhénien et a une énergie d'activation très élevée (McKenna et Simon 2017). Afin d'éclaircir cette idée, l'étude des verres ultra stables est envisagée.

REMARQUE : Néanmoins les travaux de McKenna ont fait l'objet de quelques critiques en raison du caractère chimiquement instable de l'ambre.

Le développement des verres ultra stables par dépôt physique en vapeur est un axe de recherche pour sonder la dynamique sous vitreuse. Dans ses travaux, Ediger (Swallen *et al.* 2007 ; Kearns *et al.* 2007) a créé un verre ultrastable avec une stabilité cinétique élevée, une faible température fictive et une densité similaire à celle d'un verre extrêmement vieilli. La différence entre la température fictive et la température de transition vitreuse du verre ordinaire de même composition préparé par voie traditionnelle est de l'ordre de 30°C. Cette différence est plus faible que celle observée lors de l'étude de l'ambre, mais avec une optimisation du procédé de fabrication, un matériau plus dense pourrait être obtenu.

Yoon a créé un film de Téflon ultrastable avec une température fictive de 57°C inférieure à la transition vitreuse. Cette valeur de température fictive est proche de la température de Kauzmann (Yoon *et al.* 2017). Les expériences de fluage, avec la création d'une courbe maîtresse ont montré une divergence du comportement VFT comme observé sur l'ambre. Les données expérimentales suivent le modèle parabolique de Chaudler (Elmatad *et al.* 2010).

B. Au cours du vieillissement physique par relaxation structurale, les données atteignent-elles la ligne extrapolée ? L'évolution de ces données se fait-elle progressivement ou par étape ? Cette évolution est-elle dépendante de la température de vieillissement ?

L'ensemble des scientifiques ne s'accordent pas à propos d'atteindre ou non la ligne d'équilibre extrapolée lors du vieillissement physique. En effet, des études s'accordent à dire que la droite d'équilibre n'est pas atteinte lors du vieillissement par relaxation structurale malgré un temps de vieillissement long. (Gómez Ribelles *et al.* 1995 ; Andreozzi *et al.* 2005). Tandis que d'autres études ont montré que la droite d'équilibre est atteinte après un temps long de vieillissement (Boucher *et al.* 2011c, Koh *et al.* 2013).

Cependant les points de vue divergent sur la manière dont est atteint l'équilibre. En effet, des études ont montré que les données atteignaient un plateau, ce dernier ne correspondant pas à l'enthalpie d'équilibre mais parfois à seulement 20% de l'enthalpie d'équilibre (Boucher *et al.* 2010 ;

Boucher *et al.* 2011a). La cinétique de recouvrance se fait alors en deux étapes (Brunacci *et al.* 1997 ; Mcgonigle *et al.* 2005, Cangialosi *et al.* 2013b). Cette observation sur des systèmes polymères fait écho à celles faites sur des verres de sélénium d'arsenic (Golovchak *et al.* 2012 ; Golovchak *et al.* 2016), un verre de sélénium (Morvan *et al.* 2021), un verre inorganique où un plateau d'équilibre est atteint à 600K de la transition vitreuse (Welch *et al.* 2013). Cette observation est réfutée par d'autres études soutenant que la recouvrance enthalpique se fait en une étape unique (Koh *et al.* 2013 ; Zhao *et al.* 2012 ; McKenna et Simon 2017 ; Gao *et al.* 2013 ; Gao *et al.* 2015). Cangialosi évoque une différence de poids moléculaire des polystyrènes utilisés pour expliquer la différence entre les deux cinétiques observées (Cangialosi *et al.* 2013b). Cangialosi interprète cette cinétique en deux étapes par la nature des mouvements par lesquels le vieillissement physique s'opère. D'après lui, des mouvements locaux et coopératifs coexistent, les mouvements coopératifs sont majoritaires, proche de la transition vitreuse et les mouvements locaux majoritaires loin de la transition vitreuse.

Des expériences d'asymétrie d'approche présentent le plateau obtenu comme un minimum dans le paysage énergétique suggérant qu'il peut y avoir d'autres « dégradations » de la relaxation enthalpique pour des temps longs de vieillissement impliquant des mécanismes différents pour atteindre l'équilibre (Boucher *et al.* 2011a). Cette hypothèse de la contribution de différents mécanismes à la relaxation structurale est partagée par Righetti dans son étude sur le PLLA amorphe et semi-cristallin (Righetti *et al.* 2019).

La comparaison des dynamiques entre la fraction amorphe rigide et la fraction amorphe mobile a mis en évidence la contribution de la fraction amorphe rigide sur le vieillissement physique (Righetti *et al.* 2017). Ces travaux concluent que proche de la transition vitreuse les mouvements coopératifs à grande échelle participent à la relaxation structurale. A des températures de vieillissement intermédiaire, des mouvements locaux non coopératifs impliquant la totalité de l'unité structurale agissent simultanément à la relaxation structurale. Enfin, à l'état vitreux profond la relaxation structurale serait exclusivement activée par des mouvements localisés à petite échelle. Ces travaux proposent une dépendance du vieillissement par relaxation structurale à la température. Cette idée est partagée par Monnier *et al.* (Monnier *et al.* 2020) dans le cadre d'une étude sur du PLLA. Un vieillissement isochrone de dix minutes a été réalisé sur un système PLLA amorphe et des systèmes dont les conditions de cristallisation diffèrent. La variation d'enthalpie de recouvrance en fonction de la température de vieillissement est redimensionnée en fonction de la quantité de fraction amorphe mobile (MAF). Ainsi il apparaît qu'à des températures de vieillissement proches de la transition vitreuse, la recouvrance enthalpique est dépendante de la température de cristallisation et donc de la quantité de fraction amorphe rigide (RAF), tandis que pour des températures de vieillissement éloignées de la transition vitreuse la recouvrance enthalpique est indépendante de la température de cristallisation et donc de la RAF. En termes de mobilité cela peut être traduit par le fait que proche de la transition vitreuse la mobilité de la RAF et la MAF sont différentes, tandis que la mobilité de la RAF et de la MAF sont égales à des températures lointaines de la transition vitreuse. Ces travaux sont en faveur d'une dépendance de la cinétique de recouvrance enthalpique à la température.

C. Le vieillissement par relaxation structurale est-il sensible aux effets d'échelle ? Comment se comporte un polymère confiné ?

Les polymères confinés sont des polymères dont les dimensions sont réduites jusqu'à atteindre les tailles caractéristiques qui les composent. De nombreuses études existent sur l'effet du confinement sur la transition vitreuse, Kremer en a fait la synthèse. Dans sa review sur le confinement du

polystyrène, il n'apparaît pas clairement de lien entre confinement et transition vitreuse (Kremer *et al.* 2015). En effet, en fonction de la méthode utilisée pour déterminer la transition vitreuse, ou bien de la nature du confinement (polymères déposés sur un substrat ou contraint par un système multicouches) cette dernière varie jusqu'à 80°C. Ce qui indique la complexité de l'étude de tels systèmes.

Les géométries de confinement des polymères sont rangées en 3 catégories : 1 dimension (film mince), 2 dimensions (nanotube, nanopore) et 3 dimensions (nanoparticule, nanosphère et nanocomposite). Le nombre d'études sur le vieillissement physique des verres confinés a augmenté ces dernières années (Cangialosi *et al.* 2016 ; Cangialosi *et al.* 2013b ; Priestley *et al.* 2009). Ces études ont montré une diminution de la température de transition vitreuse des verres confinés par rapport aux verres massifs. Cela implique que le verre confiné est capable d'atteindre l'équilibre à des températures inférieures par rapport au matériau massif. Les techniques de calorimétrie montrent une accélération pour atteindre l'équilibre pour des films minces de polymères (Koh *et al.* 2008 ; Boucher *et al.* 2012a), des nanocomposites (Amanuel *et al.* 2008 ; Boucher *et al.* 2012b ; Boucher *et al.* 2011b ; Cangialosi *et al.* 2012 ; Ramakrishnan *et al.* 2016), des nanosphères (Mathlouthi *et al.* 2017 ; Guo *et al.* 2011). L'accélération de la recouvrance enthalpique dans un verre confiné a été observée pour des couches minces de toluène (Sepúlveda *et al.* 2011). L'effet du confinement sur la cinétique de recouvrance enthalpique a été étudié sur des échelles de confinement supérieures à plusieurs nanomètres à partir de profils d'épaisseur sur des films minces. Les résultats confirment que l'accélération cinétique s'étend à des distances de l'interface supérieures à 100nm (Priestley *et al.* 2005 ; Rowe *et al.* 2009).

Les études de l'impact du confinement d'un polymère par un substrat ont montré des résultats différents. L'étude du vieillissement physique du polystyrène confiné par un substrat de mica n'a pas montré d'influence de la diminution de l'épaisseur sur le vieillissement physique, contrairement à une mesure similaire sur un film « free standing » de polystyrène (Gray *et al.* 2012). Une étude portant sur le vieillissement d'un polystyrène confiné par un substrat de caoutchouc n'a pas montré de dépendance de la vitesse du vieillissement par relaxation structurale à l'épaisseur, malgré l'observation d'une diminution de la transition vitreuse de 25°C (Rausher *et al.* 2013). Enfin une étude d'un polystyrène confiné par un polycarbonate a montré une diminution de la recouvrance enthalpique avec la diminution de l'épaisseur du film de polystyrène (Langhe *et al.* 2012). Cette observation est expliquée par l'existence d'une phase de mélange à l'interphase des deux films (interdiffusion).

Les études du vieillissement dans des systèmes multicouches confinés n'ont pas non plus montré de comportements identiques. En effet, les résultats diffèrent en fonction des systèmes étudiés. Dans l'étude d'un système multicouche polycarbonate et polyméthacrylate de méthyle, les auteurs ont montré que la recouvrance enthalpique était accélérée dans le polycarbonate confiné, tandis qu'aucun effet n'était observé dans le polyméthacrylate de méthyle (Arabeche *et al.* 2022). Dans une étude d'un système multicouche polystyrène et acide polylactique, une diminution de la recouvrance enthalpique a été observée dans l'acide polylactique quand il est contraint par le polystyrène (Monnier *et al.* 2018).

D. La cristallisation consécutive au vieillissement par relaxation structurale est-elle possible ?

La caractérisation de la cristallisation par calorimétrie différentielle à balayage peut être limitée par la possibilité des cristaux à se réorganiser lors de la mesure. La FSC est une solution pour réduire ce désagrément. En effet, l'augmentation de la vitesse de chauffage réduit les possibilités de réorganisation (Minakov *et al.* 2004 ; Schawe 2015). Dans l'état vitreux, la cristallisation des verres et des polymères semi-cristallins est contrôlée par diffusion et nucléation. Lors de la relaxation structurale, des précurseurs de cristaux peuvent se former. La première référence dans la littérature de cette observation est l'étude du poly(éthylène téréphtalate) (PET) de Yeh et Geil (Yeh et Geil 1967). Des études plus récentes ont montré que le vieillissement par relaxation structurale accélérât la cristallisation à froid ultérieure. En effet, pendant la relaxation structurale des germes de cristaux se forment. Dans son étude, Di Lorenzo a montré par des techniques de calorimétrie qu'une cristallisation du poly(butylène succinate) pendant la relaxation structurale était possible (Di Lorenzo *et al.* 2017). Le comportement pendant la relaxation structurale de plusieurs polymères semi-cristallins a été étudié par FSC. Il en résulte que lors du vieillissement la formation de la structure suit un ordre séquentiel : après l'aboutissement de la relaxation structurale, la nucléation homogène apparaît suivie de la croissance des cristaux (Zhuravlev *et al.* 2011 ; Androsch *et al.* 2014 ; Papageorgiou *et al.* 2014 ; Androsch et Schick 2016 ; Androsch *et al.* 2018 ; Quattrosoldi *et al.* 2020). Dans une étude récente, l'influence du confinement d'un copolymère nitrile-butadiène hydrogéné sur le mécanisme de cristallisation par FSC (Schawe et Wrana 2020) a été observée. Une analyse de la cristallisation et de la relaxation montre que la cinétique des deux est identique. Schawe avance que la cristallisation n'est donc pas contrôlée par nucléation mais par diffusion et se termine par la formation de RAF. En effet, il a observé que la cristallisation dans le copolymère provoque une ségrégation des segments non cristallisables dans la macromolécule. Ce qui entraîne une réduction de la mobilité au voisinage des cristaux formés et par conséquent une quantité accrue de la fraction amorphe rigide (RAF). L'étude d'un verre métallique a montré que lors de la relaxation structurale plusieurs processus se produisaient séquentiellement (Figure 40) : la relaxation structurale, une période d'incubation de la nucléation, la formation de germes, la cristallisation d'une phase cristalline métastable et enfin un perfectionnement de la structure cristalline par la croissance des germes aboutissant à une structure cristalline plus stable. La période de nucléation décrit la stabilité du liquide surfondu et sa résistance à la cristallisation. Le temps d'incubation de la nucléation dépend de la température, ainsi une barrière d'activation est définie. Cette dernière est nettement inférieure à celle de la relaxation structurale, cette différence indique que pour des températures très basses, la nucléation peut se produire dans des verres non relaxés (Schawe et Löffler 2022).

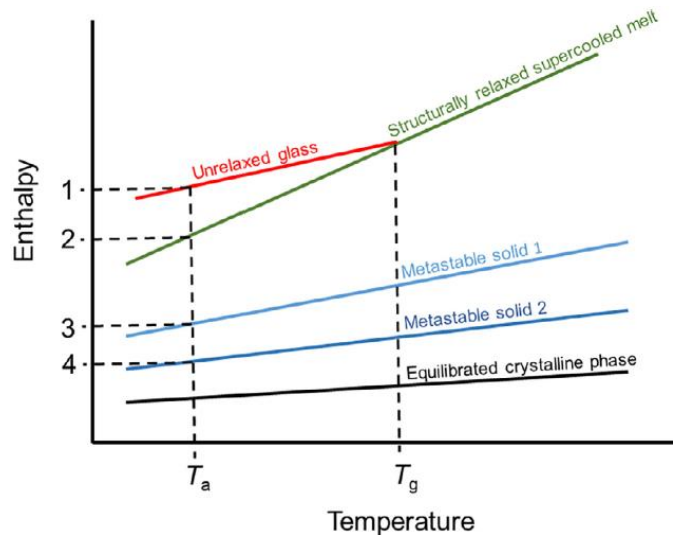


Figure 40: Schématisation du diagramme enthalpique, illustrant l'évolution des différentes phases proche de T_g pendant le vieillissement à T_a . (Schawe et al. 2022)

E. Comment prédire l'influence des facteurs environnementaux sur le vieillissement physique ?

Les matériaux polymères sont utilisés pour des applications longues durées comme matériaux de structure, de revêtement. Des modifications des modèles de prédiction existants ont été proposées afin d'avoir une prédiction la plus réaliste possible vis-à-vis des données expérimentales. Ces améliorations sont présentées ci-dessous.

1. Modification des modèles TNM

D'un point de vue expérimental la relaxation structurale est un phénomène reconnu dont certaines particularités sont établies telle que le caractère non exponentiel et la non linéarité (Hodge 1994 ; Schapery et Sun 2000 ; Struik 1977). Plusieurs modèles phénoménologiques sont proposés et ont été décrits précédemment (Drozdov et Aleksey 1999, 2001 ; Gutzow *et al.* 2000 ; Schapery et Sun 2000). Le modèle TNM est l'approche la plus utilisée pour décrire la non linéarité. Des études sur des polymères ont montré des différences entre les prédictions et les mesures calorimétriques (Cowie et Ferguson 1993 ; Tribone *et al.* 1986 ; Hodge 1994 ; McKenna 1989 ; Grassia et Simon 2012 ; Scherer 1986) notamment une surestimation des enthalpies lors du vieillissement par les modèles (Cowie et Ferguson 1993 ; Cowie *et al.* 1996). Suite à ces observations il est nécessaire de reconsidérer des hypothèses du modèle TNM. La manière dont la non linéarité est introduite dans le modèle par la température fictive est l'une des hypothèses pour expliquer les écarts entre les mesures et les prédictions (Moynihan *et al.* 1991). Plusieurs études ont permis le développement d'approche d'entropie configurationnelle afin d'étendre le modèle TNM. Un paramètre « libre » est introduit, une amélioration est remarquée entre les résultats expérimentaux et les prédictions du modèle modifié (Gómez Ribelles *et al.* 1995 ; Gómez Ribelles *et al.* 1997 ; Meseguer Duenas *et al.* 1997 ; Andreozzi *et al.* 2004). Cette modification a pour but de séparer la dépendance à la température d'équilibre du temps de relaxation de son comportement hors équilibre. Ces modifications ont des limites puisque ces améliorations ne sont valables que pour des polymères de faible poids moléculaire. La notion d'enchevêtrement dans les polymères à haut poids moléculaire avec des relaxations segmentaires et terminales différentes est exclue (Andreozzi *et al.* 2003).

Plus récemment, Koh et ses collaborateurs ont proposé une modification du modèle TNM en supposant que le temps de relaxation est une fonction différente de la température et de la structure (Koh *et al.* 2015). Cette supposition s'inspire de la littérature (Kolla et Simon 2005, McKenna *et al.* 1999, Simon et Bernazzani 2006) et présente cette différence entre le temps de relaxation pour une structure donnée et le temps de relaxation à l'équilibre comme une fonction symétrique impaire au départ de l'équilibre. Ce modèle TNM ainsi modifié contient deux paramètres ajustables, d'autres étant fixés pour correspondre à la dépendance à la température des facteurs de décalage dans les conditions d'équilibre au-dessus de la transition vitreuse. Il n'y a pas de paramètre « réglable » séparé pour définir la dépendance du temps de relaxation à la structure du verre (comme le paramètre x dans le modèle TNM original). Cette modification du modèle diffère davantage du modèle de TNM pour l'équation du temps de relaxation. En effet, l'équation du temps de relaxation suit une dépendance WLF et ne change pas en une dépendance à la température de type Arrhenius sous la transition vitreuse comme c'est le cas pour différentes observations expérimentales (Badrinarayanan^{et Simon} 2007, Hecksher *et al.* 2008, Zhao et McKenna 2012). Cette différence induite par la modification du modèle est problématique pour les températures éloignées de la transition vitreuse (Grassia et Simon 2012) et ne permet pas d'avoir de prédictions fiables sur cette plage de température.

Ces modifications du modèle TNM ne permettent pas d'avoir une prédiction du vieillissement précise et fiable pour l'ensemble des systèmes vitreux. Le développement de la calorimétrie à balayage rapide est un atout pour comprendre et modéliser la relaxation structurale. A partir des données de recouvrance enthalpique dans le vitreux lointain, une modélisation des cinétiques de retour à l'équilibre est envisageable.

2. Influence des facteurs environnementaux

Les matériaux polymères utilisés comme matériaux de structure, de revêtement visent de longues durées d'application. Ces matériaux sont alors soumis à un vieillissement aussi bien chimique (oxydation, UV, eau) que physique (relaxation structurale).

La thermo-oxydation, le vieillissement par UV ont été étudiés pour de nombreux polymères. Seulement à notre connaissance, il n'existe aucune étude portant sur l'impact d'un vieillissement chimique sur le vieillissement par relaxation structurale. Or, comme il a été présenté précédemment dans ce chapitre, le vieillissement par relaxation structurale a des effets néfastes à l'échelle macroscopique sur les propriétés mécaniques. Aussi il apparaît essentiel de comprendre si le vieillissement chimique impacte la relaxation structurale et de quelle manière. Actuellement, aucune méthode fiable de prédiction dans le temps de ces vieillissements n'existe. Cela peut être un facteur limitant pour des applications exigeantes en termes de durabilité.

VI. Bibliographie

- Adam, G., Gibbs, J.H. (1965). On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 43(1), 139-46.
- Alegria, A.; Goitiandia, L.; Colmenero, J. (1996). On the interpretation of the TSDC results in the study of the α -relaxation of amorphous polymers. *Polymer*, 37, 2915–2923.
- Alegria, A.; Goitiandia, L.; Telleria, I.; Colmenero, J. (1997). α -Relaxation in the glass-transition range of amorphous polymers. 2. Influence of physical aging on the dielectric relaxation. *Macromolecules*, 30, 3881–3887.
- Amanuel, S., Gaudette, A.N, Sternstein, S.S. (2008). Enthalpic Relaxation of Silica-Polyvinyl Acetate Nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 46, 2733-40
- Andrade, EN da C. (1934). XLI. A theory of the viscosity of liquids.—Part I. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 17(112), 497-511
- Andreozzi, L., Faetti, M., Giordano, M., Palazzuoli, D., Zulli, F. (2003). Enthalpy Relaxation in Polymers: A Comparison among Different Multiparameter Approaches Extending the TNM/AGV Model. *Macromolecules*, 36, 7379-87
- Andreozzi, L., Faetti, M., Giordano, M., Zulli, F. (2005). Molecular-Weight Dependence of Enthalpy Relaxation of PMMA. *Macromolecules*, 38, 6056-67.
- Andreozzi, L., Faetti, M., Salmerón Sanchez, M., Gómez Ribelles, JL. (2008). Phenomenological theory of structural relaxation based on a thermorheologically complex relaxation time distribution. *The European Physical Journal E*, 27(1),87-97
- Andreozzi, L., Faetti, M., Zulli, F., Giordano, M. (2004). Connecting Shear Stress Relaxation and Enthalpy Recovery in Polymers through a Modified TNM Approach. *Macromolecules*, 37, 8010-16.
- Androsch, R., Schick, C. (2016). Interplay between the relaxation of the glass of random L/D-lactide copolymers and homogeneous crystal nucleation: evidence for segregation of chain defects. *The Journal of Physical Chemistry B*, 120(19), 4522-28.
- Androsch, R., Schick, C., Schmelzer, J.WP. (2014). Sequence of enthalpy relaxation, homogeneous crystal nucleation and crystal growth in glassy polyamide 6. *European polymer journal*, 53, 100-108.
- Androsch, R., Zhuravlev, E., Schmelzer, J.WP., Schick, C. (2018). Relaxation and crystal nucleation in polymer glasses. *European Polymer Journal* 102, 195-208.
- Angell, C.A. (1985). Spectroscopy simulation and scattering, and the medium range order problem in glass. *J. Non-Cryst. Solids*, 73(1-3), 1-17.
- Angell, C.A. (1991). Thermodynamic aspects of the glass transition in liquids and plastic crystals. *Pure Appl. Chem.*, 63(10), 1387-1392.
- Angell, C.A. (1997). Why $C_1 = 16-17$ in the WLF equation is physical—and the fragility of polymers. *Polymer*, 38(26), 6261-6266.

- Aouadi, A., Dreyfus, C., Massot, M., Pick, R.M. (2000). Light scattering study of the liquid–glass transition of meta-toluidine. *J. Chem. Phys.*, 112(22), 9860.
- Arabeche, K., Delbreilh, L., Baer, E. (2022). Correction to: Physical aging of multilayer polymer films— influence of layer thickness on enthalpy relaxation process, effect of confinement. *Journal of Polymer Research*, 29(1), 1-1
- Araujo, S., Delpouve, N., Delbreilh, L., Papkov, D., Dzenis, Y., Dargent, E. (2019). Dielectric and calorimetric signatures of chain orientation in strong and tough ultrafine electrospun polyacrylonitrile. *Polymer*, 178, 121638.
- Arrese-Igor, S.; Alegria, A.; Colmenero, J. (2014). Chain dynamics on crossing the glass transition: nonequilibrium effects and recovery of the temperature dependence of the structural relaxation. *ACS Macro Letters*, 3, 1215–1219.
- Avolio, R., Castaldo, R., Gentile, G., Ambrogi, V., Fiori, S., Avella, M., Cocca, M., Errico, M.E. (2015). Plasticization of poly (lactic acid) through blending with oligomers of lactic acid: effect of the physical aging on properties. *European Polymer Journal*, 66, 533-42.
- Badrinarayanan, P., Simon, S.L. (2007). Origin of the Divergence of the Timescales for Volume and Enthalpy Recovery. *Polymer*, 48, 1464-70.
- Barral, L., Cano, J., Lopez, J., Lopez-Bueno, I., Nogueira, P., Abad, M.J., Ramirez, C. (1999). Physical Aging of an Epoxy/Cycloaliphatic Amine Resin. *European Polymer Journal*, 35(3),403-11.
- Barral, L., Cano, J., López, J., López-Bueno, I., Nogueira, P., Abad, M.J., Ramírez, C. (2000). Physical Aging of a Tetrafunctional/Phenol Novolac Epoxy Mixture Cured with Diamine. DSC and DMA Measurements. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 60, 391-399.
- Beckmann, Jorg, Gregory B. McKenna, Brian G. Landes, David H. Bank, et Robert A. Bubeck. (1997). Physical Aging Kinetics of Syndiotactic Polystyrene as Determined from Creep Behavior. *Polymer Engineering & Science*, 37, 1459-68
- Berthier, L., Biroli, G. (2009). Glasses and aging, a statistical mechanics perspective on. Dans *Encyclopedia of complexity and systems science*, Meyers, R.A. (dir.). Springer, New York.
- Berthier, L., Kob, W. (2011). Static point-to-set correlations in glass-forming liquids. *Phys. Rev. E*, 85, 011102.
- Bhardwaj, S. P.; Suryanarayanan, R. (2012). Use of dielectric spectroscopy to monitor molecular mobility in glassy and supercooled trehalose. *Journal Physical Chemistry B*, 116, 11728–11736.
- Bhosle, S., Gunasekera, K., Chen, P., Boolchand, P., Micoulaut, M., Massobrio, C. (2011). Meeting experimental challenges to physics of network glasses : assessing the role of sample homogeneity. *Solid State Communications*, 151(24),1851-55.
- Biroli, G., Bouchaud, J.-P., Cavagna, A., Grigera, T.S., Verrocchio, P. (2008). Thermodynamic signature of growing amorphous order in glass-forming liquids. *Nat. Phys*, 4, 771-775.

- Boehm, L., Ingram, M.D., Angell, C.A. (1981) Test of a year-annealed glass for the Cohen-Grest percolation transition. *Journal of non-crystalline solids*, 44, 305-313
- Boolchand, P., Lucovsky, G., Phillips, J.C., Thorpe, M.F. (2005). Self-organization and the physics of glassy networks. *Philosophical Magazine*, 85(32),3823-38.
- Borde, B., H. Bizot, G. Vigier, et A. Buléon. (2002). Calorimetric Analysis of the Structural Relaxation in Partially Hydrated Amorphous Polysaccharides. II. Phenomenological Study of Physical Ageing. *Carbohydrate Polymers*, 48, 111-23.
- Boucher, V.M, Cangialosi, D., Alegria, A., Colmenero, J. (2012b). Time dependence of the segmental relaxation time of poly (vinyl acetate)-silica nanocomposites. *Physical Review E, Nonlinear, Soft Matter Physics*, 86, 041501
- Boucher, V.M., Cangialosi, D, Alegria, A., Colmenero, J., González-Irun, J., Liz-Marzan, L.M. (2011b). Physical Aging in PMMA/Silica Nanocomposites: Enthalpy and Dielectric Relaxation ». *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357, 605-9.
- Boucher, V.M., Cangialosi, D., Alegria, A., Colmenero, J, Pastoriza-Santos, I., Liz-Marzan, L.M. (2011c). Physical Aging of Polystyrene/Gold Nanocomposites and Its Relation to the Calorimetric Tg Depression. *Soft Matter*, 7, 3607-20
- Boucher, V.M., Cangialosi, D., Alegria, A., Colmenero, J. (2010). Enthalpy recovery of PMMA/silica nanocomposites. *Macromolecules*, 43(18),7594-7603.
- Boucher, V.M., Cangialosi, D., Alegria, A., Colmenero, J. (2011a). Enthalpy Recovery of Glassy Polymers: Dramatic Deviations from the Extrapolated Liquidlike Behavior. *Macromolecules*, 44,8333-42.
- Boucher, V.M., Cangialosi, D., Alegria, A., Colmenero, J. (2012a). Enthalpy Recovery in Nanometer to Micrometer Thick Polystyrene Films. *Macromolecules*, 45, 5296-5306
- Boucher, V.M., Cangialosi, D., Alegria, A., Colmenero, J. (2017). Complex Nonequilibrium Dynamics of Stacked Polystyrene Films Deep in the Glassy State. *The Journal of Chemical Physics*, 146(20), 203312.
- Brun, C. (2011). Des liquides surfondus aux verres : Etude des corrélations à et hors équilibre. Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, Paris 11.
- Brunacci, A., Cowiet, J. M. G., Ferguson, R., McEwen, I. J. (1997). Enthalpy Relaxation in Glassy Polystyrenes: 2. *Polymer*, 38, 3263-68.
- Cangialosi, D., Alegria, A., Colmenero, J. (2016). Effect of Nanostructure on the Thermal Glass Transition and Physical Aging in Polymer Materials. *Progress in Polymer Science*, 54-55, 128-47
- Cangialosi, D., Boucher, V. M., Alegria, A., Colmenero, J. (2013a) Direct Evidence of Two Equilibration Mechanisms in Glassy Polymers. *Physical Review Letters*, 111, 095701
- Cangialosi, D., Boucher, V., Alegria, A., Colmenero, J. (2012). Enhanced Physical Aging of Polymer Nanocomposites: The Key Role of the Area to Volume Ratio. *Polymer*, 53, 1362-72

- Cangialosi, D., Boucher, V., Alegría, A., Colmenero, J. (2013b). Physical Aging in Polymers and Polymer Nanocomposites: Recent Results and Open Questions. *Soft Matter*, 9, 8619-30
- Cangialosi, D., H. Schut, A. van Veen, et S. J. Picken. (2003). Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy for Measuring Free Volume during Physical Aging of Polycarbonate. *Macromolecules*, 36, 142-47.
- Cangialosi, D., Wübbenhorst, M., Schut, H., van Veen, A., Picken, S. J. (2004). Dynamics of Polycarbonate Far below the Glass Transition Temperature: A Positron Annihilation Lifetime Study. *Physical Review B*, 69, 134206
- Casalini, R., Roland, C.M. (2011). Aging of a low molecular weight poly (methyl methacrylate). *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(2), 282-85
- Cebe, P, Partlow, B.P, Kaplan, D.L., Wurm, A., Zhuravlev, E., Schick, C. (2015). Using Flash DSC for Determining the Liquid State Heat Capacity of Silk Fibroin. *Thermochimica Acta*, 615, 8-14
- Chakravarty, S., Georgiev, D.G., Boolchand, P., Micoulaut, M. (2004). Ageing, fragility and the reversibility window in bulk alloy glasses. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17(1),L1.
- Chow, T. S. (1984). Kinetics of free volume and physical aging in polymer glasses. *Macromolecules*, 17(11),2336-40
- Choy, I, Plazek, D.J. (1986). The Physical Properties of Bisphenol-A-Based Epoxy Resins during and after Curing. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 24, 1303-1320
- Cohen, M.H., Grest, G.S. (1979). Liquid-Glass Transition, a Free-Volume Approach. *Physical Review B*, 20(3), 1077-98.
- Cohen, M.H., Turnbull, D. (1959). Molecular Transport in Liquids and Glasses. *The Journal of Chemical Physics*, 31, 1164-69
- Cook, W.D., Mehrabi, M., Edward, G.H. (1999). Ageing and Yielding in Model Epoxy Thermosets. *Polymer*, 40, 1209-1218.
- Cortes, P., Montserrat, S., Ledru, J., Saiter, J.M. (1998). Enthalpy relaxation in GexSe1-x chalcogenide glasses. *Journal of non-crystalline solids*, 235,522-26.
- Cowie, J. M. G., Ferguson, R. (1993). Physical Ageing of Poly(Methyl Methacrylate) from Enthalpy Relaxation Measurements. *Polymer*, 34, 2135-41
- Cowie, J. M. G., Harris, S., Mcewen, I. J. (1996). Physical Ageing in Poly(Vinyl Acetate) 1. Enthalpy Relaxation. *Journal of Polymer Science*, 35, 1107-16
- D'Amore, A., Caprino, G., Nicolais, L., Marino, G. (1999). Long-term behaviour of PEI and PEI-based composites subjected to physical aging. *Composites Science and Technology*, 59(13),1993-2003.
- Dalle-Ferrier, C. (2009). Transition vitreuse et hétérogénéités dynamiques dans les liquides moléculaires et les polymères. Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, Paris 11.
- Datin, P. (2019). Manipulation optique de molécules pour l'étude de la transition vitreuse. Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, Paris 11.

- Davis, W.J., Pethrick, R.A. (1998). Investigation of Physical Ageing in Polymethylmethacrylate Using Positron Annihilation, Dielectric Relaxation and Dynamic Mechanical Thermal Analysis. *Polymer*, 39(2),255-66.
- Delpouve, N., Arnoult, M., Saiter, A., Dargent, E., Saiter, J.M. (2014). Evidence of two mobile amorphous phases in semicrystalline polylactide observed from calorimetric investigations. *Polymer Engineering & Science*, 54(5), 1144-50
- Di Lorenzo, M. L., Androsch, R., Righetti, M.C. (2017). Low-temperature crystallization of poly (butylene succinate). *European Polymer Journal*, 94, 384-91
- Di Lorenzo, M. L., Righetti, M.C. (2018). Crystallization-Induced Formation of Rigid Amorphous Fraction. *Polymer Crystallization*, 1, e10023.
- Dobircau, L., Delpouve, N., Herbinet, R., Domenek, S., Le Pluart, L., Delbreilh, L., Ducruet, V., Dargent, E. (2015). Molecular mobility and physical ageing of plasticized poly (lactide). *Polymer Engineering & Science*, 55(4), 858-65
- Donth, E. (1996). Characteristic Length of the Glass Transition. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 34, 2881-92.
- Drozдов, Aleksey D. (1999). A Model of Traps for Structural Relaxation in Glassy Polymers. *Physics Letters A*, 258, 158-170
- Drozдов, Aleksey D. (2001). A Model for Structural Relaxation in Amorphous Glassy Polymers Based on the Aggregation-Fragmentation Theory. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 39, 1312-25
- Dudowicz, J., Douglas, J.F., Freed, K.F. (2015). The meaning of the “universal” WLF parameters of glass-forming polymer liquids. *J. Chem. Phys.*, 142(1), 014905.
- Dudowicz, J., Freed, K.F., Douglas, J.F. (2008). Generalized entropy theory of polymer glass formation. *Advances in Chemical Physics*, 137,125.
- Duval, E., Etienne, S., Simeoni, G., Mermet, A. (2006). Physical aging effect on the boson peak and heterogeneous nanostructure of a silicate glass. *Journal of non-crystalline solids*, 352(42-49), 4525-30
- Echeverría, I., Kolek, P.L., Plazek, D.J., Simon, S.L. (2003). Enthalpy Recovery, Creep and Creep–Recovery Measurements during Physical Aging of Amorphous Selenium. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 324, 242-55
- Ediger, M.D. (2000). Spatially heterogeneous dynamics in supercooled liquids. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 51(1), 99-128.
- Ediger, M.D. (2017). Perspective: Highly stable vapor-deposited glasses. *The Journal of chemical physics*, 147(21),210901.
- Elmatad, Y.S., Chandler, D., Garrahan, J.P. (2010). Corresponding states of structural glass formers. II. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(51),17113-19

- Fraga, F., Castro-Díaz, C., Rodríguez-Núñez, E., Martínez-Ageitos, J.M. (2003). Physical aging for an epoxy network diglycidyl ether of bisphenol A/m-xylylenediamine. *Polymer*, 44(19), 5779-84
- Frank, W.; Stuart, H. (1968). Umwandlungerscheinungen in amorphen Hochpolymeren beim tempern unterhalb der Glasstemperatur. *Kolloid-Zeitschrift*, 225, 1–6.
- Franz, S., Semerjian, G. (2011). Analytical approaches to time – and length scales in models of glasses. Dans *Dynamical Heterogeneities in Glasses, Colloids, and Granular Media*, Berthier, L., Biroli, G., Bouchaud, J.-P., Cipelletti L., van Saarloos, W (dir.). Oxford University Press Inc., New York, Chap.12, 407-447.
- Frieberg, B, Glynos, E., Green, P.F. (2012). Structural Relaxations of Thin Polymer Films. *Physical Review Letters*, 108, 268304
- Frieberg, B., Glynos, E., Sakellariou, G., Green, P.F. (2012). Physical Aging of Star-Shaped Macromolecules. *ACS Macro Letters*, 1, 636-40.
- Frieberg, B.R., Glynos, E., Sakellariou, G., Tyagi, M., Green, P.F. (2020). Effect of Molecular Stiffness on the Physical Aging of Polymers. *Macromolecules*, 53, 7684-90
- Frieberg, B.R., Glynos, E., Stathouraki, M., Sakellariou, G., Green, P.F. (2017). Glassy Dynamics of Polymers with Star-Shaped Topologies: Roles of Molecular Functionality, Arm Length, and Film Thickness. *Macromolecules*, 50, 3719-25
- Fulcher, G.S. (1925). Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 8(6), 339-355.
- Gao, S., Koh, Y. P., Simon, S. L. (2013). Calorimetric Glass Transition of Single Polystyrene Ultrathin Films. *Macromolecules*, 46, 562–570
- Gao, S., Simon, S.L. (2015). Measurement of the limiting fictive temperature over five decades of cooling and heating rates. *Thermochim. Acta*, 603(9), 123-127.
- Garden, J.-L., Guillou, H., Richard, J., Wondraczek, L. (2012). Non-equilibrium configurational Prigogine-Defay ratio. *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, 37(2), 143-177.
- Godard, M.E, Saiter, J.M., Cortés, P., Montserrat, S., Hutchinson, J.M., Burel, F., Bunel, C. (1998). Enthalpy relaxation in polymethyl (α -n-alkyl) acrylates: Effect of length of alkyl chain. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 36(4), 583-93
- Goldstein, M. (1976). Viscous Liquids and the Glass Transition. V. Sources of the Excess Specific Heat of the Liquid. *The Journal of Chemical Physics*, 64(11), 4767-74
- Golovchak, R., Jain, H., Shpotyuk, O., Kozdras, A., Saiter, A., Saiter, J.M. (2008). Experimental verification of the reversibility window concept in binary As-Se glasses subjected to a long-term physical aging. *Physical Review B*, 78(1), 014202.
- Golovchak, R., Kozdras, A., Balitska, V., Shpotyuk, O. (2012). Step-Wise Kinetics of Natural Physical Ageing in Arsenic Selenide Glasses. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24, 505106.

- Golovchak, R., Kozdras, A., Shpotyuk, O., Balitska, V. (2016). Crossover between Cooperative and Fractal Relaxation in Complex Glass-Formers. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28, 355101
- Golovchak, R., Kozdras, A., Shpotyuk, O., Kozyukhin, S., Saiter, J.M. (2009). Long-term ageing behaviour in Ge–Se glasses. *Journal of materials science*, 44(15), 3962-67
- Golovchak, R., Kozyukhin, S. A, Kozdras, A., Shpotyuk, O. I., Novotortsev, V.M. (2010). Physical aging of chalcogenide glasses. *Inorganic Materials*, 46(8),911-13.
- Gómez Ribelles, J. L., Monleon Pradas, M. (1995). Structural Relaxation of Glass-Forming Polymers Based on an Equation for Configurational Entropy. 1. DSC Experiments on Polycarbonate. *Macromolecules*, 28(17),5867-77.
- Gómez Ribelles, J. L., Monleón Pradas, M., Vidaurre Garayo, A., Romero Colomer, F., Más Estellés, J., Meseguer Duenas, J.M. (1995). Structural relaxation of glass-forming polymers based on an equation for configurational entropy. 2. Structural relaxation in polymethacrylates. *Macromolecules*, 28(17), 5878-85.
- Gómez Ribelles, J. L., Monleón Pradas, M., Vidaurre Garayo, A., Romero Colomer, F., Más Estellés, J., Meseguer Dueñas, J. M. (1997). Structural Relaxation of Glass-Forming Polymers Based on an Equation for Configurational Entropy: 3. On the States Attained at Infinite Time in the Structural Relaxation Process. Results on Poly(Ether Imide). *Polymer*, 38, 963-69
- Grassia, L., Koh, Y.P., Rosa, M., Simon, S.L. (2018). Complete Set of Enthalpy Recovery Data Using Flash DSC: Experiment and Modeling. *Macromolecules*, 51(4), 1549-1558.
- Grassia, L., Simon, S.L. (2012). Modeling Volume Relaxation of Amorphous Polymers: Modification of the Equation for the Relaxation Time in the KAHR Model. *Polymer*, 53, 3613-20
- Gray, L. AG., Yoon, S.W., Pahner, W.A., Davidheiser, J.E., Roth, C.B. (2012). Importance of quench conditions on the subsequent physical aging rate of glassy polymer films. *Macromolecules*, 45(3), 1701-9.
- Green, P.F., Glynos, E., Frieberg, B. (2015). Polymer Films of Nanoscale Thickness: Linear Chain and Star-Shaped Macromolecular Architectures. *MRS Communications* 5, 423-34
- Greiner, R., Schwarzl, F.R. (1984). Thermal Contraction and Volume Relaxation of Amorphous Polymers. *Rheologica Acta*, 23(4),378-95.
- Grigoriadi, K., Westrik, J. B. H. M., Vogiatzis, G. G., van Breemen, L. C. A., Anderson, P.D., Hütter, M. (2019b). Physical Ageing of Polystyrene: Does Tacticity Play a Role?. *Macromolecules*, 52, 5948-54
- Grigoriadi, K.; Putzeys, T.; Wubbenhorst, M.; van Breemen, L. C.; Anderson, P. D.; Hutter, M. (2019a). Effect of low-temperature physical aging on the dynamic transitions of atactic polystyrene in the glassy state. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 57, 1394–1401.
- Gujrati, P.D. (2010). Nonequilibrium thermodynamics: Structural relaxation, fictive temperature, and Tool-Narayanaswamy phenomenology in glasses. *Phys. Rev. E*, 81, 051130.

- Gunawan, L., Johari, G.P., Shanker, R.M. (2006). Structural Relaxation of Acetaminophen Glass. *Pharmaceutical Research*, 23(5),967-79
- Guo, Y., Zhang, C., Lai, C., Priestley, R.D., D'Acunzi, M., Fytas, G. (2011). Structural Relaxation of Polymer Nanospheres under Soft and Hard Confinement: Isobaric *versus* Isochoric Conditions. *ACS Nano*, 5, 5365-73
- Gutzow, I., Ilieva, D., Babalievski, F., Yamakov, V. (2000). Thermodynamics and Kinetics of the Glass Transition: A Generic Geometric Approach. *The Journal of Chemical Physics*, 112, 10941-48.
- Haddad, J.; Goldstein, M. (1978). Viscous liquids and the glass transition. VIII. Effect of fictive temperature on dielectric relaxation in the glassy state. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 30, 1–22.
- Hakme, C., Stevenson, I., David, L., Boiteux, G., Seytre, G., Schönhals, A. (2005). Uniaxially stretched poly(ethylene naphthalene 2,6-dicarboxylate) films studied by broadband dielectric spectroscopy. *J. Non-Cryst. Solids*, 351(33-36), 2742-2752.
- Hecksher, T., Nielsen, A. I., Boye Olsen, N., Dyre, J.C. (2008). Little Evidence for Dynamic Divergences in Ultraviscous Molecular Liquids. *Nature Physics*, 4, 737-41
- Hecksher, T., Nielsen, A.I., Olsen, N.B, Dyre, J.C. (2008). Little Evidence for Dynamic Divergences in Ultraviscous Molecular Liquids. *Nature Physics*, 4, 737-741
- Hodge I.M. (1994). Enthalpy relaxation and recovery in amorphous materials. *J. Non-Cryst. Solids*, 169(3), 211-266.
- Hodge I.M. (1995). Physical Aging in Polymer Glasses. *Science*, 267(5206), 1945-1947.
- Hu, H. W. (2007). Physical Aging in Long Term Creep of Polymeric Composite Laminates. *Journal of Mechanics*, 23, 245-52.
- Huang, Y., et D. R. Paul. (2006). Physical Aging of Thin Glassy Polymer Films Monitored by Optical Properties. *Macromolecules*, 39, 1554-59.
- Huang, Y., et D. R. Paul. (2007). Effect of Molecular Weight and Temperature on Physical Aging of Thin Glassy Poly(2,6-Dimethyl-1,4-Phenylene Oxide) Films. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 45, 1390-98.
- Hutchinson J.M. (1995). Physical aging of polymers. *Prog. Polym. Sci.*, 20(4), 703-760.
- Hutchinson J.M. (2009). Determination of the glass transition temperature. Methods correlation and structural heterogeneity. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 98, 579-589.
- Hutchinson, J. M., D. McCarthy, S. Montserrat, Cortes, P. (1996). Enthalpy Relaxation in a Partially Cured Epoxy Resin. *Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics*, 34, 229-239.
- Hutchinson, J. M., Montserrat, S., Calventus, Y., Cortes, P. (2000). Application of the Adam– Gibbs equation to the non-equilibrium glassy state. *Macromolecules*, 33(14), 5252-62

- Hutchinson, J. M., Ruddy, M. (1988). Thermal cycling of glasses. II. Experimental evaluation of the structure (or nonlinearity) parameter x . *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 26(11),2341-66
- Hutchinson, J.M., Kumar, P. (2002). Enthalpy Relaxation in Polyvinyl Acetate. *Thermochimica Acta*, 391, 197-217
- Hutchinson, John M. (1995). Physical Aging of Polymers. *Progress in Polymer Science* 20, 703-60.
- Issouпов, V., Ph. Demont, C. Lacabanne, O. V. Startsev, V. Viel, et M. Dinguirard. (2002). Thermally Stimulated Creep (TSCr) Study of Viscoelastic Behavior and Physical Aging of a Polymeric Matrix Composite for Spacecraft Structures. *Journal of Applied Polymer Science*, 85, 342-50.
- Jaeger, G. (1998). The Ehrenfest classification of phase transitions: introduction and evolution. *Arch. Hist. Exact. Sci.*, 53, 51-81.
- Jenkins, A. D., P. Kratochvíl, R. F. T. Stepto, et U. W. Suter. (1996). Glossary of Basic Terms in Polymer Science (IUPAC Recommendations 1996). *Pure and Applied Chemistry*, 68, 2287-2311.
- Johari, G. P. (1973). Intrinsic mobility of molecular glasses. *Journal of Chemical Physics*, 58, 1766–1770.
- Kaliappan, Senthil Kumar. (2007). Characterization of physical properties of polymers using AFM force-distance curves, Thèse de doctorat, Université de Siegen.
- Kausch, H.-H., Heymans, N., Plummer, C.J., Decroly, P. (2001). *Traité des matériaux Vol.14 : Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques. Principe de mise en œuvre*. Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, Chap.7 : p.236.
- Kauzmann, W. (1948). The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures. *Chem. Rev.*, 43(2), 219-256.
- Kawakami, H., Watanabe, M. (2008). Changes in the Thermomechanical Behavior of Epoxy Glasses under the State of Strain Aging. *Journal of Applied Polymer Science*, 107, 2095-2100.
- Kearns, K L., Swallen, S F., Ediger, M. D., Wu, T, Yu, L. (2007). Influence of Substrate Temperature on the Stability of Glasses Prepared by Vapor Deposition. *The Journal of Chemical Physics*, 127, 154702
- King, E.A., Sen, S., Takeda, W., Boussard-Pledel, C., Bureau, B., Guin, J.P., Lucas, P. (2021). Extended aging of Ge–Se glasses below the glass transition temperature. *The Journal of Chemical Physics*, 154(16),164502.
- Kob, W., Andersen H.C. (1994). Scaling behavior in the β -relaxation regime of a supercooled lennard-jones mixture. *Phys. Rev. Lett.*, 73, 1376.
- Koh, Y. P., Gao, S., Simon, S.L. (2016). Structural Recovery of a Single Polystyrene Thin Film Using Flash DSC at Low Aging Temperatures. *Polymer*, 96, 182-87
- Koh, Y. P., Grassia, L., Simon, S.L. (2015). Structural Recovery of a Single Polystyrene Thin Film Using Nanocalorimetry to Extend the Aging Time and Temperature Range. *Thermochimica Acta*, 603, 135-41.

- Koh, Y. P., Simon, S. L. (2013) Enthalpy Recovery of Polystyrene: Does a Long-Term Aging Plateau Exist? *Macromolecules*, 46, 5815–5821
- Koh, Y.P., Simon, S.L. (2008). Structural Relaxation of Stacked Ultrathin Polystyrene Films. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 46, 2741-53
- Kohlrausch, R. (1854). Theorie des elektrischen rückstandes in der leidenerflasche. *Ann. Phys.*, 167(1), 179-214.
- Kolla, S., Simon, S. L. (2005). The τ -Effective Paradox: New Measurements towards a Resolution. *Polymer*, 46, 733-39
- Kovacs, A. J., Stratton, R.A, Ferry, J.D. (1963). Dynamic mechanical properties of polyvinyl acetate in shear in the glass transition temperature range. *The Journal of Physical Chemistry*, 67(1), 152-61.
- Kovacs, A.J. (1964). Transition vitreuse dans les polymères amorphes. Etude phénoménologique. Dans *Fortschritte der hochpolymeren-forschung. Advances in polymer science Vol.3/3*, Ferry, J.D., Kern, W., Natta, G., Overberger, C.G., Schulz, G.V., Staverman, A.J., Stuart, H.A. (dir.). Springer, Berlin, Heidelberg, 394-507.
- Kovacs, A.J. (1981). A multiparameter approach for structural recovery of glasses and its implication for their physical properties. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 371(1), 38-66.
- Kovacs, A.J., Aklonis, J.J., Hutchinson, J.M., Ramos, A.R. (1979). Isobaric volume and enthalpy recovery of glasses. II. A transparent multiparameter theory. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, 17(7), 1097-1162.
- Kremer, F., Tress, M., Mapesa, E.U. (2015). Glassy dynamics and glass transition in nanometric layers and films: A silver lining on the horizon. *Journal of Non-Crystalline Solids* 407:277-83
- Krishnaswamy, R.K., Geibel, J.F, Lewis, B.J. (2003). Influence of Semicrystalline Morphology on the Physical Aging Characteristics of Poly(Phenylene Sulfide). *Macromolecules*, 36, 2907-14
- Kucera, S.A., Felton, L.A., McGinity, J.W. (2013). Physical aging in pharmaceutical polymers and the effect on solid oral dosage form stability. *International journal of pharmaceuticals*, 457(2), 428-36
- Kunal, K., Robertson, C.G., Pawlus, S., Hahn, S.F., Sokolov, A.P. (2008). Role of chemical structure in fragility of polymers: a qualitative picture. *Macromolecules*, 41(19), 7232-7238.
- Kwon, M., Lee, S.C, Jeong, Y.G. (2010). Influences of Physical Aging on Enthalpy Relaxation Behavior, Gas Permeability, and Dynamic Mechanical Property of Polylactide Films with Various D-Isomer Contents. *Macromolecular Research*, 18(4),346-51.
- Lacey, A.A., Price, D.M., Reading M. (2006). Theory and practice of modulated temperature differential scanning calorimetry. Dans *Modulated temperature differential scanning calorimetry*, Reading, M., Hourston D.J. (dir.). Springer, Dordrecht, Chap.1, 1-81.
- Langhe, D.S., Murphy, T.M., Shaver, A., LaPorte, C., Freeman, B.D., Paul, D.R., Baer, E. (2012). Structural relaxation of polystyrene in nanolayer confinement. *Polymer*, 53(9), 1925-31.

- Lee, A., Lichtenhan, J.D. (1998). Viscoelastic responses of polyhedral oligosilsesquioxane reinforced epoxy systems. *Macromolecules*, 31(15),4970-74.
- Lee, A., McKenna, G. (1988). Effect of Crosslink Density on Physical Ageing of Epoxy Networks. *Polymer*, 29, 1812-1817.
- Lee, A., McKenna, G.B. (1990). Viscoelastic Response of Epoxy Glasses Subjected to Different Thermal Treatments. *Polymer Engineering and Science*, 30(7),431-35.
- Lee, J., Mangalara, J.H, Simmons, D.S. (2017). Correspondence between the Rigid Amorphous Fraction and Nanoconfinement Effects on Glass Formation. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 55, 907-18.
- Leheny, R. L.; Nagel, S. R. (1998). Frequency-domain study of physical aging in a simple liquid. *Physical Review B*, 57, 5154.
- Leveque, D., A. Schieffer, A. Mavel, et J. Maire. (2005). Analysis of How Thermal Aging Affects the Long-Term Mechanical Behavior and Strength of Polymer?Matrix Composites. *Composites Science and Technology*, 65, 395-401
- Li, Q., Simon, S.L. (2006). Enthalpy Recovery of Polymeric Glasses: Is the Theoretical Limiting Liquid Line Reached?, *Polymer*, 47, 4781-88
- Lipson, J. EG, White, R.P. (2014). Connecting theory and experiment to understand miscibility in polymer and small molecule mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 59(10),3289-3300
- Lixon, C., Delpouve, N., Saiter, A., Dargent, E., Grohens, Y. (2008). Evidence of cooperative rearranging region size anisotropy for drawn PET. *Eur. Polym. J.*, 44(11), 3377-3384.
- Lizundia, E., Larrañaga, A., Vilas, J.L., León, L.M. (2016). Three-dimensional orientation of poly (l-lactide) crystals under uniaxial drawing. *RSC advances*, 6(15), 11943-51
- Lorenz, B., Persson, B. N. J., Fortunato, G., Giustiniano, M., Baldoni, F. (2013). Rubber friction for tire tread compound on road surfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(9),095007
- Lu, H., Nutt, S. (2003a). Enthalpy Relaxation of Layered Silicate-Epoxy Nanocomposites. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 204(15),1832-41.
- Lu, H., Nutt, S. (2003b). Restricted Relaxation in Polymer Nanocomposites near the Glass Transition. *Macromolecules*, 36(11),4010-16.
- Lunkenheimer, P., Kastner, S., Köhler, M., Loidl, A. (2010). Temperature development of glassy α -relaxation dynamics determined by broadband dielectric spectroscopy. *Phys. Rev. E*, 81, 051504.
- Lunkenheimer, P.; Wehn, R.; Schneider, U.; Loidl, A. (2005). Glassy AgingDynamics. *Physical Review Letters*, 95, 055702.
- Lydźba-Kopczyńska, Barbara I., Bogusław Gediga, Jan Chojcan, et Michał Sachanbiński. (2012). Provenance Investigations of Amber Jewelry Excavated in Lower Silesia (Poland) and Dated Back to Early Iron Age. *Journal of Raman Spectroscopy*, 43, 1839-44.

- Málek, J. (1998). Volume and Enthalpy Relaxation Rate in Glassy Materials. *Macromolecules* 31, 8312-22.
- Málek, J., Svoboda, R., Pustková, P., Čičmanec, P. (2009). Volume and Enthalpy Relaxation of A-Se in the Glass Transition Region. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355, 264-72
- Mathlouthi, C., Hugenell, F., Delpech, F., Rharbi, Y. (2017). Heat Capacity of Confined Polystyrene in Close-Packed Particles. *Macromolecules*, 50, 472-81
- Mathot, V., Pyda, M., Pijpers, T., Vanden Poel, G., van de Kerkhof E., van Herwaarden, S., Herwaarden, F., Leenaers, A. (2011). The Flash DSC 1, a power compensation twin-type, chip-based fast scanning calorimeter (FSC): First findings on polymers. *Thermochim. Acta*, 522(1-2), 36-45.
- Mcgonigle, E. A., Cowie, J. M. G., Arrighi, V., Pethrick, R. A. (2005). Enthalpy Relaxation and Free Volume Changes in Aged Styrene Copolymers Containing a Hydrogen Bonding Co-Monomer. *Journal of Materials Science*, 40, 1869-81
- McKenna, G. B., Simon, S. L. (2017). 50th Anniversary Perspective : Challenges in the Dynamics and Kinetics of Glass-Forming. Polymers. *Macromolecules*, 50, 6333–6361
- McKenna, G. B., Vangel, M. G., Rukhin, A. L., Leigh, S. D., Lotz, B., Straupe, C. (1999). The t -Effective Paradox Revisited: An Extended Analysis of Kovacs' Volume Recovery Data on Poly(Vinyl Acetate). *Polymer*, 40, 5183-5205
- McKenna, G.B. (1989). *Comprehensive Polymer Science Polymer Properties*, 2, 311–362.
- McKenna, G.B. (2008). Diverging views on glass transition. *Nature Physics*, 4(9),673-673.
- McLoughlin, J. R., Tobolsky. A.V. (1951). Effect of Rate of Cooling on Stress Relaxation of Polymethyl Methacrylate. *Journal of Polymer Science*, 7(6), 658-658.
- Menczel, J.D., Judovits, L., Bruce Prime, R., Bair, H.E., Reading, M., Swier, S. (2009). Differential scanning calorimetry (DSC). Dans *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications*, Menczel, J.D., Bruce Prime, R. (dir.). John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, Chap.2, 7-239.
- Mendelsy, D. A., Leterrier, Y., Manson, J. A. E., Nairn, J. A. (2002). The Influence of Internal Stresses on the Microbond Test II: Physical Aging and Adhesion. *Journal of Composite Materials*, 36(14), 1655-76
- Meseguer Duenas, J. M., Vidaurre Garayo, A., Romero Colomer, F., Mas Estelles, J., Gomez Ribelles, J. L., Monleon Pradas, M. (1997). Structural Relaxation of Glass-Forming Polymers Based on an Equation for Configurational Entropy, 4. Structural Relaxation in Styrene-Acrylonitrile Copolymer. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 35, 2201-17
- Meyer, H. H., Mangin, P. M. F, Ferry, J.D. (1965). Dynamic Mechanical Properties of Poly(n-Butyl Methacrylate) near Its Glass Transition Temperature. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, 3(11), 4000-4000.

- Minakov, A., Morikawa, J., Zhuravlev, E., Ryu, M., van Herwaarden, A.W., Schick, C. (2019). High-speed dynamics of temperature distribution in ultrafast (up to 10^8 K/s) chip-nanocalorimeters, measured by infrared thermography of high resolution. *J. Appl. Phys.*, 125, 054501.
- Minakov, A.A., Mordvintsev, D.A., Schick, C. (2004). Melting and reorganization of poly (ethylene terephthalate) on fast heating (1000 K/s). *Polymer*, 45(11), 3755-63.
- Moghaddam, S.M., Quelennec, B., Delpouve, N., Atawa, B., Delbreilh, L., Saiter-Fourcin, A., Passaglia, E., Fiori, S. (2021). Fragility of short-chain poly (lactic acid) s derivatives by combining dielectric spectroscopy and fast scanning calorimetry. *Journal of Polymer Science*, 59,1571-77
- Monnier, X., Delpouve, N, Saiter-Fourcin, A. (2020). Distinct dynamics of structural relaxation in the amorphous phase of poly (l-lactic acid) revealed by quiescent crystallization. *Soft matter*, 16(13), 3224-33
- Monnier, X., Nassar, F.S., Domenek, S., Guinault, A., Sollogoub, C., Dargent, E., Delpouve, N. (2018). Reduced Physical Aging Rates of Polylactide in Polystyrene/Polylactide Multilayer Films from Fast Scanning Calorimetry. *Polymer*, 150, 1-9
- Monnier, X., Marina, S., Lopez de Pariza, X., Sardón, H., Martin, J., Cangialosi, D. (2021). Physical Aging Behavior of a Glassy Polyether. *Polymers*, 13(6),954.
- Monnier, X., Saiter, A., Dargent, E. (2017a). Physical Aging in PLA through Standard DSC and Fast Scanning Calorimetry Investigations. *Thermochimica Acta*, 648, 13-22
- Monnier, X., Saiter, A., Dargent, E. (2017b). Vitrification of PLA by fast scanning calorimetry: Towards unique glass above critical cooling rate? *Thermochimica Acta*, 658, 47-54
- Montserrat, S., et P. Cortés. (1995). Physical Ageing Studies in Semicrystalline Poly(Ethylene Terephthalate). *Journal of Materials Science*, 30, 1790-93.
- Morancho, J. M., Salla, J.M. (1999). Relaxation in Partially Cured Samples of an Epoxy Resin and of the Same Resin Modified with a Carboxyl-Terminated Rubber. *Polymer*, 40(10),2821-28.
- Morineau, D., Alba-Simionesco, C. (1998). Hydrogen-bond-induced clustering in the fragile glass-forming liquid m-toluidine: Experiments and simulations. *J. Chem. Phys.*, 109(19), 8494.
- Morvan, A., Delpouve, N., Vella, A., Saiter-Fourcin, A. (2021). Physical aging of selenium glass: Assessing the double mechanism of equilibration and the crystallization process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 570, 121013.
- Moynihan, C. T., Crichton, S. N., Opalka, S. M. (1991). Linear and Non-Linear Structural Relaxation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 131-133:420-34
- Moynihan, C.T., Easteal, A.J., DeBolt M.A., Tucker, J. (1976b). Dependence of the fictive temperature of glass on cooling rate. *J. Am. Ceram. Soc.*, 59(1-2), 12-16.
- Moynihan, C.T., Macedo, P.B., Montrose, C.J., Gupta, P.K., DeBolt M.A., Dill, J.F., Dom, B.E., Drake, P.W., Easteal, A.J., Elterman, P.B., Moeller R.P., Sasabe, H., Wilder, J.A. (1976a). Structural relaxation in vitreous materials. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 279(1), 15-35.

- Narayanaswamy, O.S. (1971). A model of structural relaxation in glass. *J. Am. Ceram. Soc.*, 54(10), 491-498.
- Nozaki, R., Mashimo, S. (1987). Dielectric relaxation measurements of poly (vinyl acetate) in glassy state in the frequency range 10– 6–106 Hz. *The Journal of chemical physics*, 87(4), 2271-77.
- Núñez, L., Gómez-Barreiro, S., Gracia-Fernández, C. A., Núñez, M. R. (2004). Use of the dielectric analysis to complement previous thermoanalytical studies on the system diglycidyl ether of bisphenol A/1,2 diamine cyclohexane. *Polymer*, 45(4), 1167-1175.
- O'Connell, P.A., McKenna, G.B. (1999). Arrhenius-Type Temperature Dependence of the Segmental Relaxation below Tg. *The Journal of Chemical Physics*, 110, 11054-60
- Odegard, G. M., Bandyopadhyay, A. (2011). Physical Aging of Epoxy Polymers and Their Composites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 49, 1695-1716.
- Ophir, Z. H., Emerson, J.A., Wilkes, G.L. (1978). Sub-Tg Annealing Studies of Rubber-modified and Unmodified Epoxy Systems. *Journal of Applied Physics*, 49, 5032-38
- Pan, Pengju, Bo Zhu, Tungalag Dong, Koji Yazawa, Tadashi Shimizu, Masataka Tansho, et Yoshio Inoue. (2008). Conformational and Microstructural Characteristics of Poly(L-Lactide) during Glass Transition and Physical Aging. *The Journal of Chemical Physics*, 18, 129-140.
- Papageorgiou, D. G., Zhuravlev, E., Papageorgiou, G.Z, Bikiaris, D., Chrissafis, K., Schick, C. (2014). Kinetics of nucleation and crystallization in poly (butylene succinate) nanocomposites. *Polymer*, 55(26), 6725-34.
- Paroli, R.M., Penn, J. (1994). Measuring the glass transition temperature of EPDM roofing materials: comparison of DMA, TMA, and DSC techniques. Dans *Assignment of the glass transition*, Seyler R.J. (dir.). American Society for Testing and Materials, Baltimore, pp.269-276.
- Pérez-Castañeda, Tomás, Rafael J. Jiménez Riobóo, et Miguel A. Ramos. (2013). Low-Temperature Thermal Properties of a Hyperaged Geological Glass. *Journal of Physics: Condensed Matter* 25, 295402.
- Pérez-Castañeda, Tomás, Rafael J. Jiménez-Riobóo, et Miguel A. Ramos. (2014). Two-Level Systems and Boson Peak Remain Stable in 110-Million-Year-Old Amber Glass. *Physical Review Letters*, 112, 165901.
- Perez-De-Eulate, N.G., Cangialosi, D. (2018). Double Mechanism for Structural Recovery of Polystyrene Nanospheres. *Macromolecules*, 51(9),3299-3307.
- Petrie, S. (1976). The effect of excess thermodynamic properties versus structure formation on the physical properties of glassy polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 12, 225–247.
- Petrie, S. E. B. (1975). *Polymeric Materials: Relationships Between Structure and Mechanical Behavior*. American Society for metals.
- Phalen, R.N., Cousins, K., Usher, T., Young, M., Zhang, R. (2016). Revising the formulization of the Narayanaswamy equation using the Adam-Gibbs theory. *J. Non-Cryst. Solids*, 453, 59-65.

- Pijpers, T.F.J., Mathot, V.B.F., Goderis, B., Scherrenberg, R.L., van der Vegte, E.W. (2002). High-speed calorimetry for the study of the kinetics of (de)vitrification, crystallization, and melting of macromolecules. *Macromolecules*, 35(9), 3601-3613.
- Pinto, S. S.; Ramos, J. J. M.; Diogo, H. P. (2009). The slow molecular mobility in poly (vinyl acetate) revisited: New contributions from thermally stimulated currents. *European Polymer Journal*, 45, 2644–2652.
- Plazek, D. J., Frund, Z.N. (1990). Epoxy Resins (DGEBA): The Curing and Physical Aging Process. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 28, 431-448
- Priestley, R. D. (2005). Structural Relaxation of Polymer Glasses at Surfaces, Interfaces, and In Between. *Science*, 309, 456-59
- Priestley, R.D. (2009). Physical Aging of Confined Glasses. *Soft Matter*, 5, 919-26
- Priestley, R.D., Rittigstein, P., Broadbelt, L.J., Fukao, K., Torkelson, J.M. (2007). Evidence for the molecular-scale origin of the suppression of physical ageing in confined polymer: fluorescence and dielectric spectroscopy studies of polymer–silica nanocomposites. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(20),205120.
- Prigogine, I., Defay, R. (1954) *Chemical Thermodynamics*. Longmans, London.
- Qin, Q., McKenna, G.B. (2006). Correlation between dynamic fragility and glass transition temperature for different classes of glass forming liquids. *J. Non-Cryst. Solids*, 352(28-29), 2977-2985.
- Quattrosoldi, S., Androsch, R., Janke, A., Soccio, M., Lotti, N. (2020). Enthalpy Relaxation, Crystal Nucleation and Crystal Growth of Biobased Poly (butylene Isophthalate). *Polymers*, 12(1), 235.
- Ramakrishnan, V., Harsiny, S., Goossens, J.G.P., Hoeks, T.L., Peters, G.W.M. (2016). Physical Aging in Polycarbonate Nanocomposites Containing Grafted Nanosilica Particles: A Comparison between Enthalpy and Yield Stress Evolution. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 54, 2069-81
- Ramos, A.R., Hutchinson, J.M., Kovacs, A.J. (1984). Isobaric thermal behavior of glasses during uniform cooling and heating. III. Predictions from the multiparameter KAHR model. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, 22(9), 1655-1696.
- Rauscher, P. M., Pye, J.E., Baglay, R.R., Roth, C.B. (2013). Effect of adjacent rubbery layers on the physical aging of glassy polymers. *Macromolecules*, 46(24), 9806-17
- Richert, R., Lunkenheimer, P., Kastner, S., Loidl, A. (2013). On the Derivation of Equilibrium Relaxation Times from Aging Experiments. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117, 12689-94
- Righetti, M. C, Gazzano, M., Delpouve, N., Saiter, A. (2017). Contribution of the Rigid Amorphous Fraction to Physical Ageing of Semi-Crystalline PLLA. *Polymer*, 125, 241-53
- Righetti, M.C., Mele, E. (2019). Structural Relaxation in PLLA: Contribution of Different Scale Motions. *Thermochimica Acta*, 67, 157-61.
- Ritland, H.N. (1956). Limitations of the Fictive Temperature Concept. *J. Am. Ceram. Soc.*, 39(12), 403-406.

- Rittigstein, P., Torkelson, J.M. (2006). Polymer–nanoparticle interfacial interactions in polymer nanocomposites: confinement effects on glass transition temperature and suppression of physical aging. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 44(20),2935-43.
- Robertson, C. G., Wilkes, G.L. (1998). Refractive Index: A Probe for Monitoring Volume Relaxation during Physical Aging of Glassy Polymers. *Polymer*, 39, 2129-33.
- Roe, R.J., Curro, J.J. (1983). Small-Angle x-Ray Scattering Study of Density Fluctuation in Polystyrene Annealed below the Glass Transition Temperature. *Macromolecules*, 16(3),428-34
- Roland, C.M. (2011) *Viscoelastic behavior of rubbery materials*. Chap.2 : Cooperative Local dynamics – the glass transition zone, Oxford University Press Inc., New York, 43.
- Roseveare, W. E., Powell, R.E., Eyring, H. (1941). The Structure and Dynamics of Liquids. *Journal of Applied Physics*, 12(9), 669-79.
- Rowe, B.W., Pas, S.J., Hill, A.J., Suzuki, R., Freeman, B.D., Paul, D.R. (2009). A Variable Energy Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy Study of Physical Aging in Thin Glassy Polymer Films. *Polymer*, 50, 6149-56.
- Saiter, A. (2002). Contribution à l'étude de la relaxation principale α et des cinétiques de relaxation dans des polymers vitreux: fragilité et approche entropiques. Thèse de doctorat, Université de Rouen, Rouen.
- Saiter, J.; Dargent, E.; Kattan, M.; Cabot, C.; Grenet, J. (2003). Fragility index of drawn or annealed poly (ethylene terephthalate) films studied by thermally stimulated depolarisation currents. *Polymer*, 44, 3995–4001.
- Sato, K., Sprengel, W. (2012). Element-Specific Study of Local Segmental Dynamics of Polyethylene Terephthalate upon Physical Aging. *The Journal of Chemical Physics*, 137, 104906.
- Schapery, R., Sun, C. (2000). Time Dependent and Nonlinear Effects in Polymers and Composites. *American Society for Testing and Materials*, 18-46
- Schawe, J. EK, Löffler, J.F. (2022). Kinetics of structure formation in the vicinity of the glass transition. *Acta Materialia*, 117630.
- Schawe, J. EK, Wrana, C. (2020). Competition between Structural Relaxation and Crystallization in the Glass Transition Range of Random Copolymers. *Polymers*, 12(8), 1778
- Schawe, J. EK. (2015). Analysis of non-isothermal crystallization during cooling and reorganization during heating of isotactic polypropylene by fast scanning DSC. *Thermochimica acta*, 603, 85-93
- Scherer, G. W. (1986). Volume Relaxation Far from Equilibrium. *Journal of the American Ceramic Society*, 69, 374-81
- Schick, C., Mathot, V., (2016). eds., Fast scanning calorimetry. Cham: Springer
- Schlosser, E., Schönhals, A. (1991). Dielectric relaxation during physical ageing. *Polymer*, 32(12), 2135-40.

- Schrader, S.; Schonhals, A. (1989). *Relaxation in Polymers*; Springer; 93–100.
- Sepúlveda, A., Leon-Gutierrez, E., Gonzalez-Silveira, M., Rodríguez-Tinoco, C, Clavaguera-Mora, M.T., Rodríguez-Viejo, J. (2011). Accelerated Aging in Ultrathin Films of a Molecular Glass Former. *Physical Review Letters*, 107, 025901
- Shakespeare, W. (2002). The Glass Transition Phenomenon. *Structural Chemistry of Glasses*, 77-135
- Simon, S. L., Bernazzani, P. (2006). Structural Relaxation in the Glass: Evidence for a Path Dependence of the Relaxation Time. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, 4763-68
- Simon, S. L., Sobieski, J. W., Plazek, D. J. (2001). Volume and Enthalpy Recovery of Polystyrene. *Polymer*, 42, 2555-67
- Singh, M. K., Singh, A. (2022). Chapter 14 - Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. dans *Characterization of Polymers and Fibres, The Textile Institute Book Series*, édité par M. K. Singh et A. Singh. Woodhead Publishing, 321-39
- Soma, H., Nishitsuji, S., Inoue, T. (2012). Molecular Weight Dependence in a Relaxation Phenomenon at Glassy State: Physical Aging of Polycarbonate. *Polymer*, 53, 895-96
- Sprincz, E, Beck, C.W. (1981). Classification of the Amber Beads of the Hungarian Bronze Age. *Journal of Field Archaeology*, 8, 469-85.
- Stocchi, A., Pellicano, A., Rossi, J. P., Bernal, C., Montemartini, P. (2006). Physical and Water Aging of Glass Fiber-Reinforced Plastic Pipes. *Composite Interfaces*, 13(8-9), 685-97
- Struik, L. C. E. (1977). Physical Aging in Plastics and Other Glassy Materials. *Polymer Engineering and Science*, 17(3), 165-73.
- Struik, L. C. E. (1978). *Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials*. Elsevier.
- Struik, L. C. E. (1988). Dependence of Relaxation Times of Glassy Polymers on Their Specific Volume. *Polymer*, 29(8), 1347-53.
- Struik, L. C. E. (1989a). Mechanical Behaviour and Physical Ageing of Semi-Crystalline Polymers: 3. Prediction of Long Term Creep from Short Time Tests. *Polymer*, 30, 799-814.
- Struik, L. C. E. (1989b). Mechanical Behaviour and Physical Ageing of Semi-Crystalline Polymers: 4. *Polymer*, 30, 815-30.
- Struik, L. C. E. (1977). Physical aging in amorphous polymers and other materials. *Elsevier*
- Suzuki, H., Grebowicz, J., Wunderlich, B. (1985). Glass Transition of Poly(Oxymethylene). *British Polymer Journal*, 17, 1-3.
- Svoboda, R., Pustková, P., Málek, J. (2007). Relaxation behavior of glassy selenium. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68(5-6),850-54.
- Swallen, S. F., Kearns, K. L., Mapes, M. K., Kim, Y. S., McMahan, R. J., Ediger, M. D., Satija, S. (2007). Organic Glasses with Exceptional Thermodynamic and Kinetic Stability. *Science*, 315, 353–356.

- Takebe, T., Yamasaki, K., Funaki, K., Malanga, M. (2009). In *Syndiotactic Polystyrene: Synthesis, Characterization, Processing, and Applications*; Schellenberg, J., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA; 295–307
- Tamann, G., Hesse, W. (1926). Die abhängigkeit der viskosität von der temperatur bei unterkühlten flüssigkeiten. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 156(1), 245-257.
- Tant, M.R., Wilkes, G.L. (1981). Physical Aging Studies of Semicrystalline Poly(Ethylene Terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science*, 26(9),2813-25.
- Tarjus, G., Kivelson, S.A., Nussinov, Z., Viot, P. (2005). The frustration-based approach of supercooled liquids and the glass transition: a review and critical assessment. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17(50),R1143.
- Tool, A.Q. (1946). Relation between inelastic deformability and thermal expansion of glass in its annealing range. *J. Am. Ceram. Soc.*, 29(9), 240-253.
- Tool, A.Q. Eichlin, C.G. (1931). Variations caused in the heating curves of glass by heat treatment. *J. Am. Ceram. Soc.*, 14(4), 276-308.
- Tool, A.Q., Eichlin, C.G. (1925). Variations in glass caused by heat treatment. *J. Am. Ceram. Soc.*, 8(1), 1-17.
- Tool, A.Q., Lloyd, D.B., Merritt, G.E. (1930). Dimensional changes caused in glass by heating cycles. *J. Am. Ceram. Soc.*, 13(9), 632-654.
- Tribone, John J., O'Reilly, J. M., Greener, Jehuda. (1986). Analysis of Enthalpy Relaxation in Poly(Methy1 Methacrylate): Effects of Tacticity, Deuteration, and Thermal History. *Macromolecules* 19, 1732-39
- Turner, S. (1964). Creep in thermoplastics-unplasticized PVC. *British Plastics*, 682-85.
- Uhrig, D., Mays, J.W. (2005). Experimental Techniques in High-Vacuum Anionic Polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 43, 6179-6222.
- van Drongelen, M., Meijer-Vissers, T., Cavallo, D., Portale, G., Vanden Poel, G., Androsch, R. (2013). Microfocus Wide-Angle X-Ray Scattering of Polymers Crystallized in a Fast Scanning Chip Calorimeter. *Thermochimica Acta*, 563, 33-37.
- van Ekeren, P.J. (1998). Thermodynamic background to thermal analysis and calorimetry. Dans *Handbook of thermal analysis and calorimetry: Vol.1. Principles and Practice*, Brown, M.E. (dir.). Elsevier Science B. V., Amsterdam, Chap.2, 116.
- Varol, N., Delpouve, N., Araujo, S., Domenek, S., Guinault, A., Golovchak, R., Ingram, A., Delbreilh, L., Dargent, E. (2020). Amorphous Rigidification and Cooperativity Drop in Semi-crystalline Plasticized Polylactide. *Polymer*, 194, 122373.
- Vempati, U., Boolchand, P. (2004). The thermally reversing window in ternary GexPxS1– 2x glasses. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(44),S5121.

- Viret, J. (2003). Caractérisation de matériaux avancés à faible permittivité par Spectroscopie Temporelle d'Annihilation de Positons (PALS). 51-54
- Vogel, H. (1921). The temperature dependence law of the viscosity of fluids. *Phys. Z.*, 22, 645-646.
- Wagner, H., Richert, R. (1997). Thermally stimulated modulus relaxation in polymers: method and interpretation. *Polymer*, 38(23), 5801-6
- Wang, Y. Y., Nakanishi, H., Jean, Y.C., Sandreczki, T.C. (1990). Positron annihilation in amine-cured epoxy polymers—pressure dependence. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 28(9), 1431-41
- Welch, R.C., Smith, J.R., Potuzak, M, Guo, X., Bowden, B.F., Kiczanski, T. J., Allan, D.C, King, E.A., Ellison, A.J., Mauro, J.C. (2013) Dynamics of Glass Relaxation at Room Temperature. *Physical Review Letters*, 110, 265901.
- White, R. P., Lipson, J.E.G. (2016). Polymer free volume and its connection to the glass transition. *Macromolecules*, 49(11),3987-4007
- White, Ronald P., et Jane EG Lipson. 2009. « Chain fluids: Contrasts of theoretical and simulation approaches, and comparison with experimental alkane properties ». *The Journal of chemical physics*, 131(7),074109
- Williams, G., Watts D.C. (1970). Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function. *Trans. Farad. Soc.*, 66, 80-85.
- Williams, M. L., Landel, R. F., Ferry, J.D. (1955). The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-Forming Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 77(14), 3701-7
- Woo, E. M., Chang, L. (2011). Tacticity in Vinyl Polymers. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. American Cancer Society
- Wunderlich, B. (2003). Reversible Crystallization and the Rigid–Amorphous Phase in Semicrystalline Macromolecules. *Progress in Polymer Science*, 28, 383-450.
- Wypych, A., E. Duval, G. Boiteux, J. Ulanski, L. David, et A. Mermet. (2005). Effect of Physical Aging on Nano- and Macroscopic Properties of Poly(Methyl Methacrylate) Glass. *Polymer*, 46, 12523-31.
- Yeh, G. S. Y., Geil, P.H. (1967). Crystallization of polyethylene terephthalate from the glassy amorphous state. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 1(2), 235-49
- Yoon, H., Koh, Y.P, Simon, S.L, McKenna, G.B. (2017). An ultrastable polymeric glass: Amorphous fluoropolymer with extreme fictive temperature reduction by vacuum pyrolysis. *Macromolecules*, 50(11),4562-74.
- Zhao, J., McKenna, G.B. (2012). Temperature Divergence of the Dynamics of a Poly(Vinyl Acetate) Glass: Dielectric vs. Mechanical Behaviors. *The Journal of Chemical Physics*, 136, 154901

- Zhao, J., R. Song, Z. Zhang, X. Linghu, Z. Zheng, et Q. Fan. (2001). A Study of the Physical Aging in Semicrystalline Poly(Ethylene Terephthalate) via Differential Scanning Calorimetry. *Macromolecules*, 34, 343-45.
- Zhao, J., Simon, S. L., McKenna, G. B. (2013) Using 20-million-year-old amber to test the super-Arrhenius behaviour of glass-forming systems. *Nat. Commun.* 4, 1783
- Zheng, Y., Simon, S.L., McKenna, G.B. (2002). Modeling Structural Recovery in Glasses: An Analysis of the Peak-Shift Method. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 40(18),2027-36
- Zhou, H., Lofgren, E.A, Jabarin, S.A. (2007). Effects of Microcrystallinity and Morphology on Physical Aging of Poly(Ethylene Terephthalate): Physical Aging of PET. *Journal of Applied Polymer Science*, 106(5),3435-43
- Zhou, X., Jiang, Z. (2006). Effects of Sequence Distribution and Physical Aging on Physical Properties of PES/PEES Random, Block, and Alternative Copolymers. *Chemical Research in Chinese Universities*, 22(6), 787-91
- Zhuravlev, E., Schmelzer, J.WP., Wunderlich, B., Schick, C. (2011). Kinetics of nucleation and crystallization in poly (ϵ -caprolactone)(PCL). *Polymer*, 52(9), 1983-97

CHAPITRE 2 : MATÉRIAUX ET MÉTHODES

I. Matériaux

A. Les réseaux époxy

1. Généralités

Les prépolymères époxy sont des polymères thermodurcissables qui s'organisent en une architecture tridimensionnelle lorsqu'elles sont soumises à une action extérieure (chauffage, exposition aux UV, ...) avec l'ajout éventuel d'un durcisseur. Cette transformation est irréversible. Le réseau obtenu est infusible et insoluble. La formation de cette architecture se déroule en trois étapes : la réaction de réticulation, la gélification et la vitrification.

a) La réaction de réticulation

La réaction de réticulation est le résultat de l'ouverture du cycle époxyde comme montré sur la Figure 1, cette ouverture peut se faire par réaction avec la fonction amine portée par un agent durcisseur. Cette réaction peut être accélérée par l'augmentation de la température ou par l'ajout d'un catalyseur. La réticulation crée alors un réseau tridimensionnel par la formation de nœuds trifonctionnels.

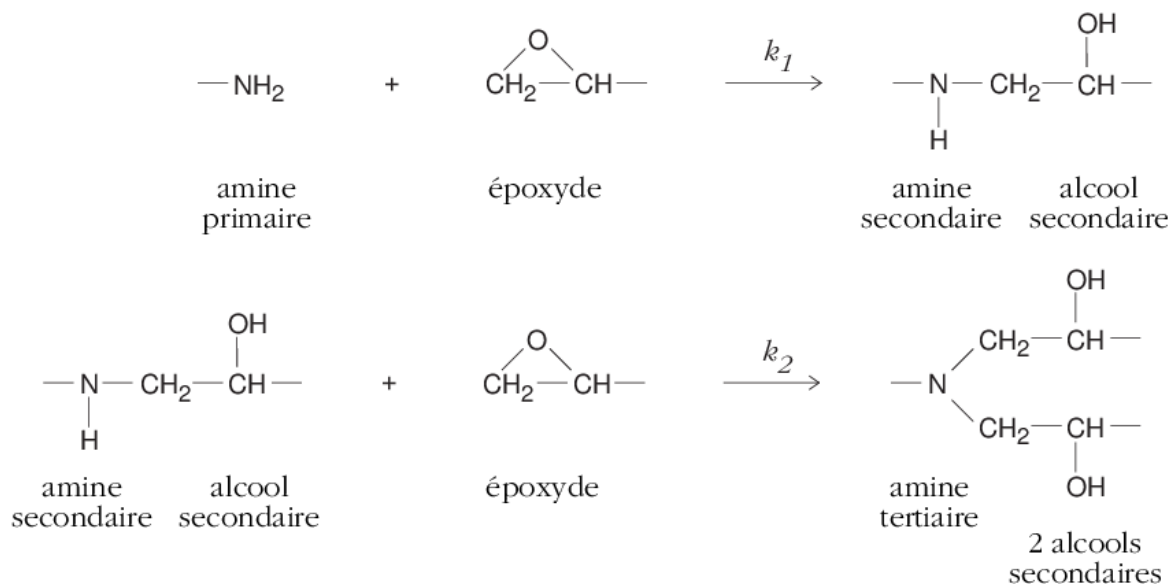


Figure 1: Prépolymères époxy réticulés par des polyamines : structure et propriétés (Barrere et al. 1997)

b) La gélification

Un gel est un réseau tri-dimensionnel de solides dilué dans un fluide. Lors de la réticulation, les monomères se transforment en plusieurs oligomères sous forme de micros gels insolubles. La gélification décrit la transformation irréversible d'un liquide visqueux en un gel viscoélastique, c'est-à-dire la formation d'une grande molécule à partir des oligomères. La mobilité des chaînes restantes au sein du réseau est limitée, ainsi la viscosité augmente brutalement. La gélification peut être définie comme l'instant où la masse moléculaire du système devient infinie. Au cours de la gélification deux fractions coexistent, l'une est insoluble (gel) et l'autre est soluble (sol). Lorsque la réticulation est complète alors la fraction sol disparaît. (Radouane 2013, Nguyen 2007, Barrere et al. 1997, Gabriel 2017)

c) La vitrification

La vitrification correspond au passage d'un gel à l'état caoutchoutique à un état solide/vitreux par augmentation de la masse moléculaire. Le temps de vitrification est le temps nécessaire pour obtenir une valeur de T_g asymptotique. La vitrification a pour effet le ralentissement de la réaction qui est contrôlée par la diffusion des espèces réactives. A noter que la vitrification est un phénomène réversible contrairement à la gélification. Il est possible de dévitrifier un système en augmentant la température jusqu'à dépasser la température de transition vitreuse.

2. Le prépolymère DGEBA

Le premier prépolymère époxy apparu sur le marché est le DiGlycidylEther de Bisphenol A aussi appelé DGEBA (Barrere et al. 1997). La DGEBA représente environ 95% du tonnage mondial, la DGEBU (DiGlycidylEther du 1,4-BUtanediol) et la TGDDM (TétraGlycidyléther du 4,4'-DiaminoDiphénylMéthane) sont d'autres prépolymères époxy. La structure chimique du DGEBA est représentée sur la Figure 2.

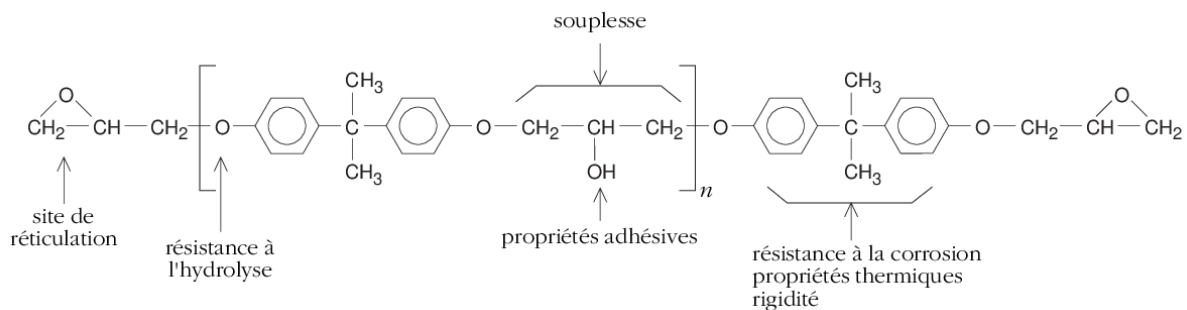


Figure 2: Formule développée de la structure chimique de la DGEBA (Barrere et al. 1997)

n représente le degré de polymérisation. La masse molaire dépend du degré de polymérisation, $M_n = 340 + 248n \text{ g.mol}^{-1}$. Deux procédés de synthèse permettent d'obtenir la DGEBA. Le procédé dit de « Taffy » permet l'élaboration de prépolymères de faible degré de polymérisation ($1 < n < 4$) et produit des prépolymères liquides. Tandis que le procédé dit de « fusion ou avancer » permet l'élaboration de prépolymères de plus grand degré de polymérisation ($3 < n < 20$). (Duan 2019)

Le procédé de Taffy est la réaction de $(n+1)$ molécules de diphenylopropane, de $(n+2)$ molécules d'épichlorhydrine et de $(n+2)$ molécules de soude. Les produits de la réaction sont la DGEBA, de l'eau et du chlorure de sodium. La réaction globale est représentée en Figure 3.

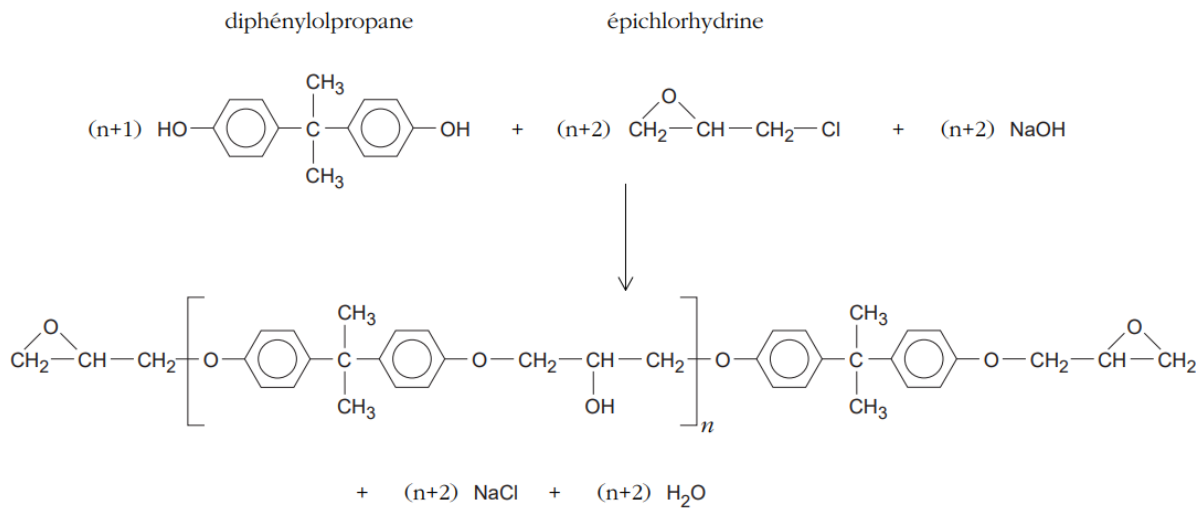


Figure 3: Synthèse des prépolymères diépoxy DGEBA par le procédé Taffy (Barrere et al. 1997)

Lors de la réaction de polymérisation la soude joue un double rôle. La soude est un catalyseur pour permettre l'ouverture du cycle de l'épichlorhydrine par le groupe hydroxyle du diphényloxypropane. Elle sert aussi d'agent de déshydrohalogénéation pour la conversion de l'halydride en groupe époxy. Le degré de polymérisation n , dépend du rapport molaire entre l'épichlorhydrine et le diphényloxypropane. Sa valeur influe sur la longueur de la chaîne de DGEBA et sa viscosité. À température ambiante, la DGEBA est sous forme liquide pour $0 < n < 1$, sous forme d'un polymère très visqueux pour $1 < n < 1,5$ et sous forme solide pour $n > 1,5$. (Bardonnnet 1992)

Le second procédé de synthèse se fait en deux étapes. La première étape est la synthèse de la DGEBA de degré $n=0$, puis la réaction est avancée dans une seconde étape en faisant réagir la DGEBA avec du bisphénol A jusqu'à la masse molaire souhaitée. (Barrere et al. 1997)

La différence entre ces deux procédés est le degré de polymérisation obtenu. Par le procédé « Avancer » des polymères de degré de polymérisation pair sont synthétisés alors que par le procédé de « Taffy » des degrés de polymérisations pairs ou impairs sont synthétisés.

B. Échantillonnage

1. Systèmes époxy

Trois réseaux époxy ont été étudiés dans ce travail. Deux systèmes ont été synthétisés dans le cadre de la thèse de Romain Delannoy intitulée « Études expérimentale et théorique de la thermo-oxydation des systèmes thermodurcissables époxy-amines » au sein du laboratoire Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux (PIMM), un troisième système a été fournis par la Société Parisienne de Produits et de Matériaux, partenaire du projet ANR.

Les deux systèmes synthétisés au PIMM sont des systèmes à base de DGEBA associé à des durcisseurs amines : le TriEthyleneTetraAmine (TETA) et le 4,7,10-Trioxa-1,13-TridécanoDiAmine (TTDA). Leurs caractéristiques sont présentées dans le Tableau 1.

Abréviation	Structure chimique	Masse molaire (g.mol ⁻¹)
DGEBA		340
TETA		146
TTDA		220

Tableau 1 : Structures chimiques des éléments constitutifs des réseaux époxy

Au-delà du fait que les durcisseurs ne présentent pas les mêmes fonctions chimiques sur leur chaîne carbonée, la densité de réticulation est probablement le paramètre structural le plus évident pour différencier les deux systèmes. La densité de réticulation peut être définie comme étant la concentration en nœuds de réticulation par unité de volume ou de masse :

$$x' = \frac{N}{V} \quad (\text{mol.m}^{-3}) \quad [2.1]$$

Où

$$x = \frac{N}{M_{UCR}} \quad (\text{mol.kg}^{-1}) \quad [2.2]$$

Avec N le nombre de nœuds de réticulation, V le volume et M_{UCR} la masse molaire de l'unité constitutive du réseau.

Afin de définir la densité de réticulation, une unité constitutive du réseau (UCR) doit être définie. Cette unité apporte des informations à l'échelle moléculaire et macromoléculaire : nature, concentration en groupements chimiques et dimension des mailles du réseau (Colin *et al.* 2008). L'unité constitutive du réseau doit représenter la stœchiométrie et la fonctionnalité des monomères de départ et pouvoir développer un réseau infini par la seule association d'unités constitutives identiques sans ajout d'un autre élément structural.

Les unités constitutives et les densités de réticulation de chacun des systèmes DGEBA sont résumées dans le Tableau 2. Il en ressort que le système DGEBA – TTDA est plus souple que le système DGEBA – TETA.

Système	DGEBA - TETA	DGEBA - TTDA
Unité constitutive du réseau		
M_{UCR} (g.mol ⁻¹)	1167	900
Densité de réticulation (mol.kg ⁻¹)	3,42	2,22

Tableau 2: Unité constitutive des réseaux et densité de réticulation de chaque système

2. Synthèse des systèmes

Les systèmes utilisés dans cette étude ont été réticulés par une élévation de la température. Deux types d'échantillons ont été créés, l'un pour les analyses calorimétriques l'autre pour les analyses en spectroscopie diélectrique.

a) Échantillons pour les analyses calorimétriques

Dans le cas du système DGEBA - TETA, le protocole suivant a été appliqué :

- Les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques dans un flacon, une agitation manuelle permet d'homogénéiser le mélange ;
- Le flacon est fermé hermétiquement jusqu'à trois heures afin que le mélange puisse s'épaissir sans que le durcisseur ne puisse s'évaporer. Cette étape est contrôlée empiriquement jusqu'à l'obtention d'un mélange épais s'approchant du point de gel ;
- Le mélange est placé sous presse pendant au moins douze heures à température ambiante afin de donner forme au film ;
- La cuisson sous presse se fait en deux étapes : une heure à 50°C puis une heure à 90°C ;
- Une post-cuisson sous vide à 170°C permet de terminer la cuisson en dépassant la température de transition vitreuse attendue sans oxyder les échantillons.

Dans le cas du système DGEBA - TTDA, un protocole identique est appliqué jusqu'à la cuisson. La cuisson se fait en une étape unique sous presse à 50°C pendant trois heures, suivi d'une post cuisson sous vide d'une heure à 80°C.

b) Échantillons pour les analyses en spectroscopie diélectrique

Dans le cas du système DGEBA - TETA, le protocole suivant a été appliqué :

- Les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques dans un flacon, une agitation manuelle permet d'homogénéiser le mélange ;
- Le flacon est fermé hermétiquement jusqu'à trois heures afin que le mélange puisse s'épaissir sans que le durcisseur ne puisse s'évaporer. Cette étape est contrôlée empiriquement jusqu'à l'obtention d'un mélange épais s'approchant du point de gel ;
- Le mélange est ensuite coulé sur des disques en acier inoxydable polis miroir et encerclés de tubes de Teflon collant, puis laissé à réagir à température ambiante pendant au moins douze heures, pour s'assurer du dépassement du point de gel ;
- La cuisson se fait ensuite en deux étapes : une heure à 50 °C, puis une heure à 90 °C ;
- Une post-cuisson sous vide à 170 °C permet de terminer la cuisson en dépassant la température de transition vitreuse attendue sans oxyder les échantillons ;
- Post cuisson, l'échantillon est poli progressivement avec des disques abrasifs allant jusqu'au grade 1200, puis polis avec une pâte diamantée et une pâte alumine jusqu'à 0,5 µm. Une polisseuse automatique MecaTech 334 a pour cela été utilisée.

Dans le cas du système DGEBA / TTDA, un protocole identique est appliqué jusqu'à la cuisson. La cuisson se fait en une étape unique sous presse à 50°C pendant trois heures, suivi d'une post cuisson sous vide d'une heure à 80°C.

Les protocoles de synthèse permettent une optimisation de la réticulation des systèmes.

c) Échantillons thermo-oxydés

Le système DGEBA - TTDA a été thermo-oxydé afin d'étudier l'impact de la thermo-oxydation sur le vieillissement par relaxation structurale. Un échantillon préparé comme dans le paragraphe I.B.2.a est thermo-oxydé dans un four à 160°C sous air pendant 4, 6 et 8 heures.

II. Méthodes de caractérisation

A. Analyses calorimétriques

1. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

La DSC est une famille de techniques expérimentales qui peuvent être utilisées pour étudier des événements thermiques tels que la transition vitreuse, la cristallisation ou la fusion, ainsi que l'évolution d'un matériau dans le temps, comme dans le cas du vieillissement physique des verres. Cette technique de caractérisation est basée sur le fait que, lorsqu'un matériau est chauffé et subit un événement thermique, il peut soit absorber (événement endothermique) soit libérer (événements

exothermiques) de la chaleur. Tout changement du flux de chaleur associé à un événement thermique au sein de l'échantillon est alors représenté en fonction de la température. Les expériences conventionnelles en DSC sont réalisées à partir d'échantillons de quelques milligrammes. Il existe deux catégories de DSC, celle à flux de chaleur et celle à compensation de puissance.

a) *DSC à flux de chaleur*

Dans un calorimètre à flux de chaleur, l'échantillon et la référence sont placés dans le même four comme illustré sur la Figure 4. L'échantillon et la référence sont maintenus dans des conditions isothermes, ou soumis à des rampes de chauffage ou de refroidissement au cours desquelles la température augmente ou diminue linéairement.

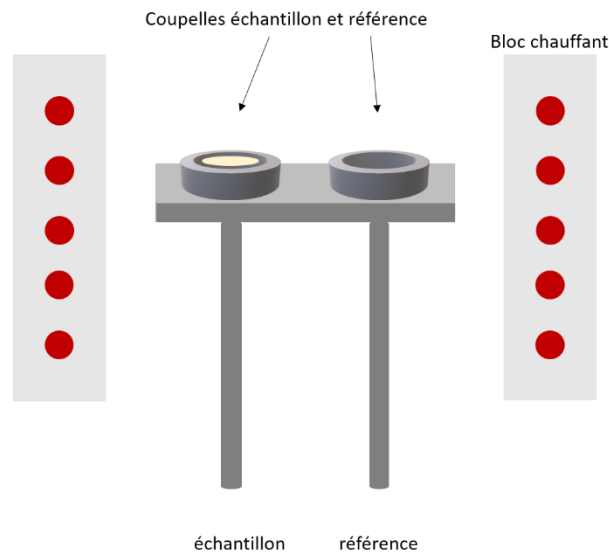


Figure 41: Schéma de principe d'une DSC à flux de chaleur

La rampe de température peut être exprimée par l'équation [2.3] :

$$T(t) = T_i + \beta t \quad [2.3]$$

Avec $T(t)$ la température à l'instant t , T_i la température initiale et β la vitesse de balayage (constante). Le flux de chaleur ϕ généré par le transfert de chaleur Q est estimé par l'équation [2.4] :

$$\phi = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dT}{dt} \quad [2.4]$$

Avec C la capacité calorifique du système thermodynamique dans son ensemble à savoir le four, les coupelles et l'échantillon. Lorsque la rampe de température est appliquée, la chaleur est transférée à l'échantillon (Q_S) et à la référence (Q_R). Les événements thermiques survenant sur l'échantillon se traduisent par une différence de température $\Delta T = T_S - T_R$ entre l'échantillon et la référence. Le flux de chaleur exprimé précédemment peut s'écrire :

$$\phi = Q_S - Q_R = \frac{\Delta T}{R} \quad [2.5]$$

Avec R la résistance thermique du système.

Dans le cadre de cette étude, la DSC Q2000 à flux de chaleur basée sur la technologie Tzéro de Thermal Analysis a été utilisée. Avant chacune des mesures une calibration est nécessaire, elle se décompose en 3 parties. La ligne de base est réalisée four vide. La calibration de la technologie Tzéro est faite par deux étalons saphir posés directement dans le four (un pour l'échantillon l'autre pour la référence). La calibration en température et énergie est faite à l'aide d'un étalon d'indium. L'indium est dans une coupelle positionné coté échantillon, tandis que sur la référence une coupelle vide est placée. Chaque mesure a été faite sous flux d'azote constant de 50 mL.min⁻¹ afin d'éviter toute dégradation oxydative des échantillons et du four.

b) Analyse calorimétrique différentielle à modulation de température (MT-DSC)

Lors du chauffage et du refroidissement, les échantillons sont soumis à des réactions thermiques qui modifient éventuellement leurs propriétés physiques et/ou chimiques, telles que la transition vitreuse, la fusion, la cristallisation, la réticulation. Certaines de ces réactions thermiques se produisent sur des plages de températures qui se chevauchent partiellement ou complètement. Il est impossible de distinguer les événements qui se chevauchent par DSC conventionnelle. Le flux de chaleur ϕ mesuré par DSC conventionnelle est exprimé par l'équation [2.6]:

$$\phi = \frac{dQ}{dt} = C * \beta + f(t, T) \quad [2.6]$$

Avec $f(t, T)$ la contribution du flux de chaleur liée aux événements cinétiques, généralement appelée "flux de chaleur non reversing" ϕ_{NR} . L'autre contribution est liée aux événements thermodynamiques, est généralement appelée "flux de chaleur reversing" ϕ_R , et peut être exprimée comme le produit de la capacité calorifique complexe et de la vitesse de balayage $C * \beta$. Une DSC permettant de superposer une oscillation sinusoïdale à la rampe linéaire de température afin de dissocier les événements thermodynamiques et cinétiques a été développée par Reading *et al.* 1994. On parle alors de DSC à modulation de température.

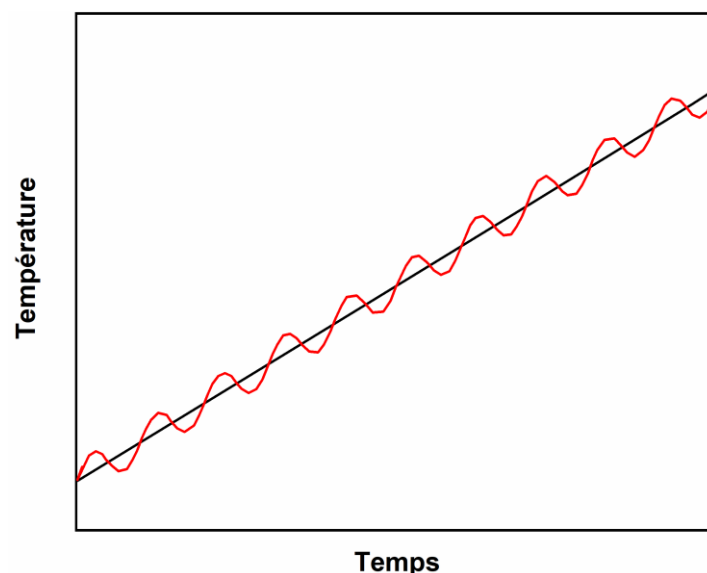


Figure 5: Illustration d'une oscillation sinusoïdale superposée à une rampe de chauffe linéaire

L'équation de la rampe de température illustrée en Figure 5 peut s'écrire :

$$T = T_i + \beta t + A \sin(\omega t) \quad [2.7]$$

Avec A l'amplitude d'oscillation sinusoïdale, ω la fréquence angulaire. Le flux de chaleur modulé ϕ s'exprime :

$$\phi = \frac{dQ}{dt} = C^*(\beta + A\omega \cos(\omega t)) \quad [2.8]$$

Avec la capacité calorifique complexe C^* définie comme :

$$C^* = \frac{A_{HF}}{A_{\beta}} = \frac{\omega A C^*}{\omega A} \quad [2.9]$$

Avec A_{β} et A_{HF} respectivement les amplitudes de modulation de la vitesse de chauffage et du flux de chaleur. Les événements thermodynamiques sont liés aux mouvements de vibration et de translation des molécules d'un système. Ces mouvements sont rapides et peuvent aisément suivre de légères modulations de température. Au contraire, les événements cinétiques ne sont pas capables de suivre cette variation de température.

Le flux de chaleur reversing ϕ_R et le flux de chaleur non reversing ϕ_{NR} peuvent alors être estimés à l'aide des équations suivantes :

$$\phi_R = C^* \beta = \frac{A_{HF}}{A_{\beta}} \beta \quad [2.10]$$

$$\phi_{NR} = \phi - \phi_R = C^* A \omega \cos(\omega t) \quad [2.11]$$

Expérimentalement, un décalage de phase φ est mesuré entre la modulation de chauffage et le flux de chaleur global, qui est la réponse du calorimètre. En prenant en compte ce décalage de phase, deux composantes de la capacité calorifique complexe C^* , la « capacité calorifique reversing » C' et la « capacité calorifique non reversing » C'' , respectivement liées au flux de chaleur reversing R et au flux de chaleur non reversing NR, peuvent être distinguées. Ces deux composantes sont calculées à partir des équations suivantes :

$$C' = |C^*| \cos(\varphi) \quad [2.12]$$

$$C'' = |C^*| \sin(\varphi) \quad [2.13]$$

La calibration de la MT-DSC nécessite une étape supplémentaire afin d'étalonner la capacité calorifique. Un étalon saphir est utilisé car il ne subit aucune transition dans la plage de température balayée pour l'analyse des polymères. De plus, la capacité calorifique du saphir en fonction de la température est stable et bien connue. Toute modification des conditions expérimentales (amplitude de modulation, amplitude de modulation ou vitesse de balayage) nécessite de réaliser à nouveau cette étape de calibration. À partir de la courbe d'étalonnage, un facteur d'étalonnage K_{Cp} est calculé en comparant les valeurs expérimentales et théoriques de la capacité calorifique. Le facteur d'étalonnage est obtenu à chaque température, moyenné sur la plage de température choisie pour la mesure, et utilisé pour corriger la capacité calorifique apparente de l'échantillon :

$$K_{Cp}(T) = \frac{Cp(\text{saphir}, \text{théorique})}{Cp(\text{saphir}, \text{expérimental})} \quad [2.14]$$

Les mesures MT-DSC peuvent être effectuées avec deux modes de modulation de température différents :

- Heat-only ($A\omega < \beta$)
- Heat-cool ($A\omega > \beta$)
- Quasi-isotherme ($\beta = 0$)

Dans ce travail, le mode Heat-only a été utilisé avec une vitesse de chauffage de $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, une amplitude de $0,318\text{K}$ et une période de 60 secondes comme décrit dans la littérature (Lacey *et al.* 2006). Tous les modes sont adaptés pour observer la réticulation complète du système. Seulement le mode Heat-only permet de se prémunir lors de l'observation des événements cinétiques, tels que la réticulation, des complications qui seraient liées à des valeurs négatives de la vitesse de chauffage instantanée.

c) DSC à compensation de puissance

A la différence de la DSC à flux de chaleur, la DSC à compensation de puissance possède des éléments chauffants distincts pour le creuset référence et le creuset échantillon (Zucca *et al.* 2004). Un schéma de principe de la DSC à compensation de puissance est illustré en Figure 6.

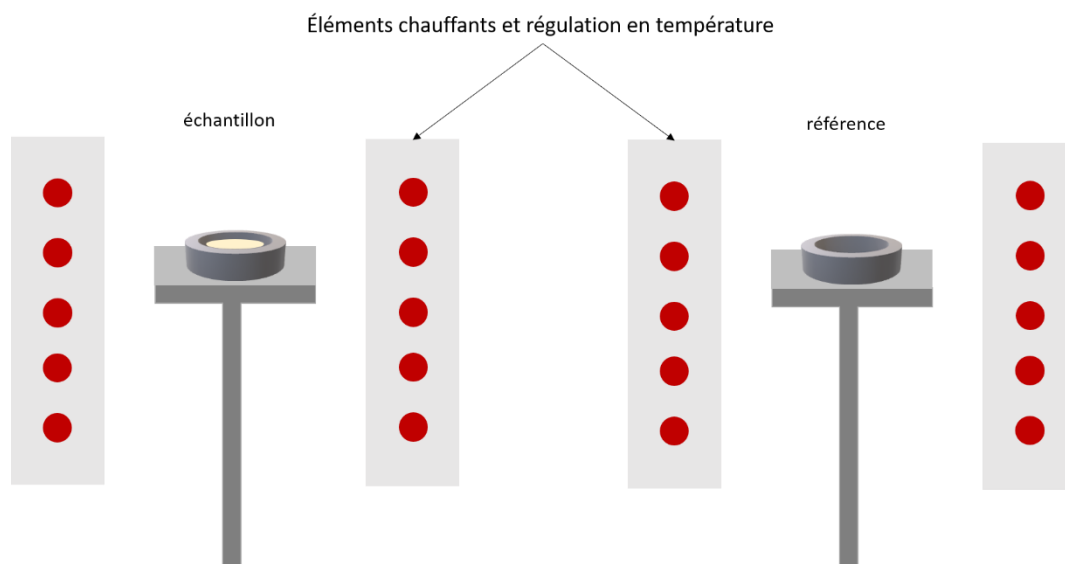


Figure 6: Schéma de principe d'une DSC à compensation de puissance

Lors de la mesure, l'échantillon et la référence sont maintenus indépendamment à température identique. Lors des événements thermiques survenus dans l'échantillon, une variation de chaleur est nécessaire pour maintenir la vitesse de chauffage imposée. Ce maintien en température est possible grâce à une compensation de puissance apportée à l'échantillon afin de maintenir nulle la différence de température entre l'échantillon et la référence. La variation de puissance au cours de la mesure est traduite en variation de flux de chaleur. Dans le cadre de ce travail les mesures en DSC à compensation de puissance ont été effectuées avec une Hyper DSC 8500 de Perkin Elmer.

2. Calorimétrie à balayage rapide (FSC)

La calorimétrie à balayage rapide développée par Schick et Mathot permet l'application de vitesses de balayage de l'ordre du millier de Kelvin par seconde à des échantillons nanométriques (Schick *et al.* 2016). L'utilisation de telles vitesses permet de retarder ou d'inhiber totalement des événements thermiques. La FSC est un appareil DSC à compensation de puissance comme présenté précédemment.

Un capteur équipé de deux puces à compensation de puissance basées sur la technologie MEMS est utilisé. Le principe du capteur est illustré en Figure 7. Les deux côtés, échantillon et référence, du capteur à puce sont constitués de deux éléments chauffants à résistance thermique pour appliquer le programme de température souhaité. La résolution en température est déterminée par la constante de temps du capteur qui est d'environ 1 milliseconde. Le flux de chaleur est mesuré au travers de seize thermocouples. Ils sont placés symétriquement sous forme d'étoile autour de la zone de mesure à la fois de l'échantillon et de la référence du capteur. La zone de mesure de la puce est constituée d'un nitrure de silicium et d'un dioxyde de silicium recouverts d'une fine couche d'aluminium afin de fournir une répartition homogène de la température à travers le capteur. Les échantillons sont directement placés sur la zone sensible d'un capteur à puce MultiSTAR UFS 1 MEMS. Dans ce travail, une fine couche d'huile de silicone a été utilisée afin d'améliorer le contact thermique entre l'échantillon et le capteur.

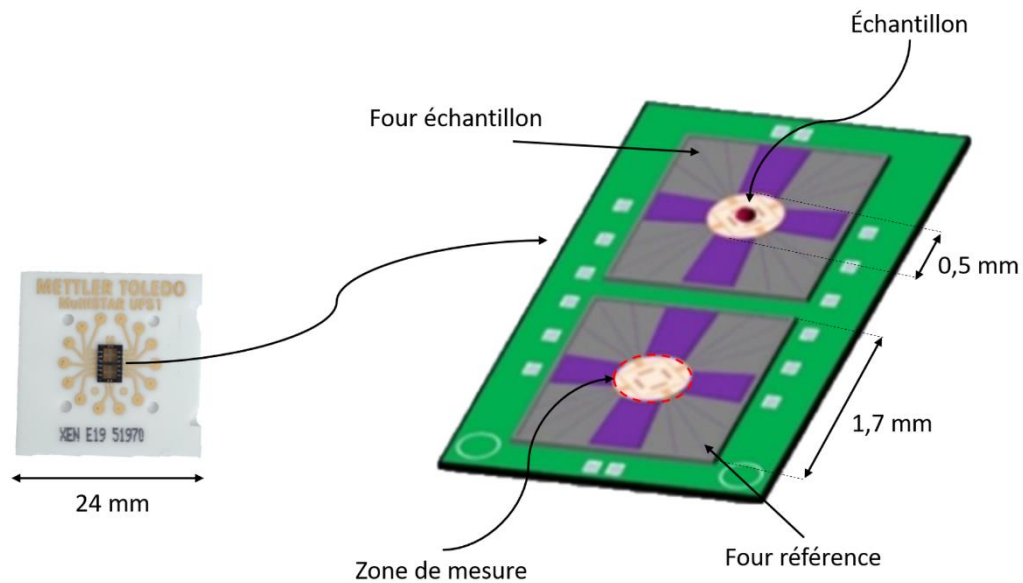


Figure 7: Illustration d'un capteur MEMS inspirée de Monnier et al. 2017

L'étalonnage d'un capteur consiste à appliquer des procédures de conditionnement et de correction. La procédure de conditionnement vérifie le bon comportement du capteur. Les effets mémoire de sa production sont effacés en chauffant le capteur à la température maximale (400 °C). Ensuite, la correction de température est effectuée afin de corriger le signal du thermocouple par rapport à la température du support du capteur. La correction se fait en comparant le signal des thermocouples avec le comportement en température des résistances chauffantes, qui a été déterminé lors de la production.

Dans le cadre de ce travail, les mesures ont été réalisées avec la Flash DSC 1 (Mettler-Toledo) associée à un groupe froid Huber TC100 pouvant atteindre -90°C. Les mesures sont faites sous un flux d'azote de 20 mL.min⁻¹ pour éviter la condensation de l'eau environnante et pour optimiser la température du programme (Mathot et al. 2011). La masse de l'échantillon est estimée à partir de la variation du flux de chaleur à la transition vitreuse en FSC, en le comparant au saut de capacité calorifique associé à la transition vitreuse obtenue en MT-DSC.

$$m_{FSC}(g) = \frac{\phi_{FSC} (J.s^{-1})}{\Delta C_{p_{MT-DSC}} (J.g^{-1}K^{-1}) * \beta_{FSC} (K.s^{-1})} \quad [2.15]$$

Avec ϕ_{FSC} la variation de flux de chaleur à la transition vitreuse mesurée en FSC, $\Delta C_{p_{MT-DSC}}$ le saut de capacité calorifique au passage de la transition vitreuse mesurée par MT-DSC et β_{FSC} la vitesse de balayage en FSC.

Lors d'une mesure, deux « thermal lags » sont considérés, l'un dynamique l'autre statique. Le « thermal lag » dynamique est estimé comme la moitié de la distance entre les températures de transition vitreuse mesurées lors du chauffage et du refroidissement à vitesse de balayage identique. Le « thermal lag » statique dépend principalement de la taille de l'échantillon et a été calculé comme un tiers de la différence entre les températures de fusion de deux morceaux d'indium, l'un placé sur la référence et l'autre placé sur l'échantillon (Schawe *et al.* 2015). La détermination des thermal lag est illustrée en Figure 8.

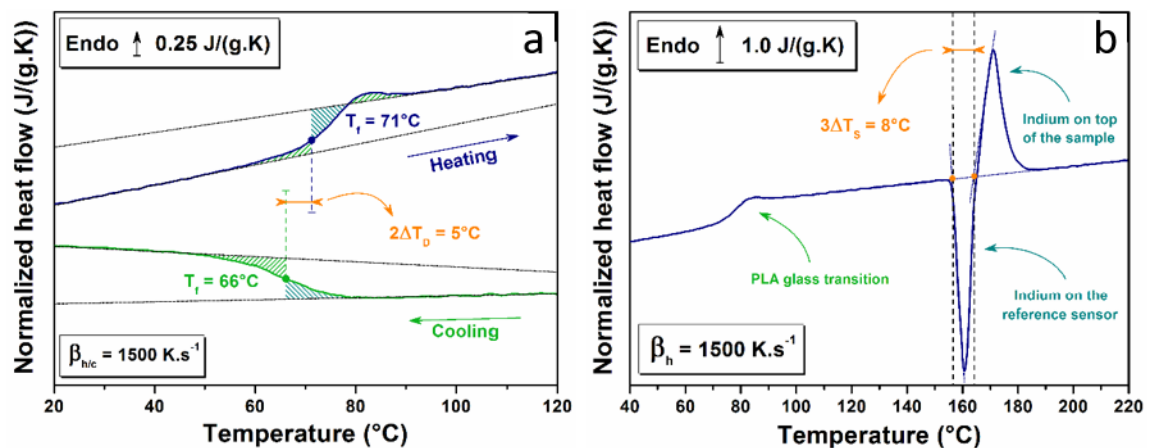


Figure 8: Estimations des thermal lags dynamique (ΔT_d) et statique (ΔT_s) d'un acide polylactique (PLA) (Monnier 2017)

Dans son étude, Jariyavidyanont *et al.* ont montré qu'il existait des gradients thermiques au sein du capteur (Jariyavidyanont *et al.* 2019). L'illustration de ces gradients thermiques est en Figure 9. Il est préconisé de placer l'échantillon au centre du capteur pour limiter les gradients thermiques. La masse de l'échantillon analysé a elle aussi son impact sur les gradients thermiques. Toda *et al.* ont montré qu'une masse importante (au-delà de la centaine de nanogrammes) entraînait des gradients thermiques importants (Toda *et al.* 2014). Aussi dans ce travail, une masse inférieure à 50 nanogrammes est utilisée pour les différentes analyses.

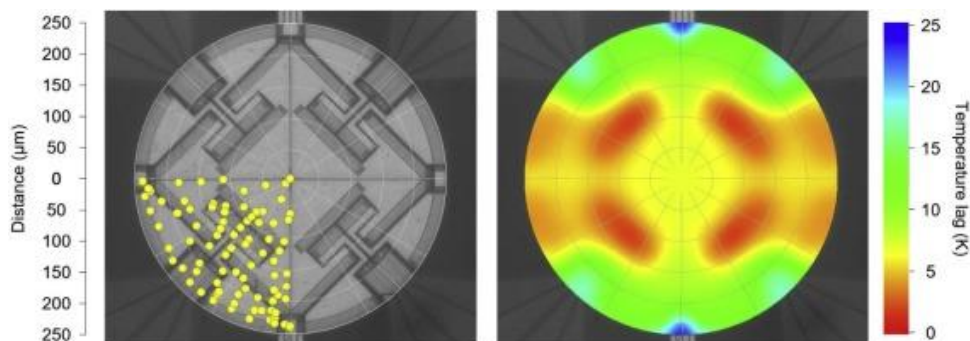


Figure 9: Photographie du capteur à puce Mettler-Toledo UFS 1. A gauche, le positionnement de l'indium pour l'analyse de sa température de fusion apparente est indiqué. La taille du point correspond approximativement à la taille de l'échantillon (à gauche). A droite, l'ensemble des températures de fusion mesurées, obtenues lors d'un chauffage à 1000 K/s, a été utilisé pour générer un tracé de contour à l'aide d'Origin 2015. (Jariyavidyanont *et al.* 2019).

3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique consiste à suivre l'évolution de la masse d'un matériau soumis à un programme de température (dynamique ou isotherme) et maintenu sous une atmosphère donnée (oxydante, inerte, hydratante, etc). L'analyse thermogravimétrique à modulation de température (MT-ATG), permet de superposer une oscillation sinusoïdale à la rampe linéaire de température.

Il s'agit d'une technique efficace pour étudier l'influence de la rupture des chaînes et des changements de fonctionnalité sur la cinétique de décomposition puisqu'elle permet de déterminer l'énergie d'activation E_a [2.16] des différents processus impliqués dans la dégradation d'un matériau à partir d'une seule expérience. (Blaine et al. 1998, Gracia Fernandez et al. 2005, Schawe 2014)

$$E_a = \frac{R(T^2 - A^2) \ln\left(\frac{d\alpha_p}{d\alpha_v}\right)}{2A} \quad [2.16]$$

Où T est la valeur moyenne de la température oscillatoire ; A est l'amplitude de l'oscillation de température ; et $d\alpha_p/d\alpha_v$ est le rapport pour les pics et les vallées adjacents, de la vitesse de réaction périodique.

Dans ce travail les expériences d'analyse thermogravimétrique à modulation de température ont été réalisées sous azote dans des creusets en platine compatibles avec les hautes températures, de 30 à 700°C, avec la MT-TGA Thermal Analysis Discovery. Chaque procédure d'étalonnage comprenait une ligne de base, un étalonnage en température et un étalonnage en masse. L'étalonnage en température a été fait en utilisant le point de Curie du nickel comme référence. L'étalonnage en masse a été effectué en utilisant des masses étalons, et l'étalonnage en perte de masse a été effectué en utilisant l'oxalate de calcium comme référence.

B. Spectroscopie de relaxation diélectrique (DRS)

1. Principe

La spectroscopie diélectrique permet l'étude de la mobilité moléculaire dans les liquides formateurs de verre, par la mesure des temps de relaxation sur une large gamme de températures et de fréquences (10^6 à 10^{11} Hz).

Un champ électrique alternatif généré par l'application d'une tension est appliqué à un matériau non conducteur contenant des dipôles. Par conséquent, il y a une distribution symétrique de charges positives et négatives appelée polarisation électrique P . Cette polarisation résulte de deux processus majeurs : la polarisation induite (P_∞) et la polarisation d'orientation ($P_{or}(t)$) (Grzybowska *et al.* 2016). La polarisation induite est liée à la polarisation électronique (P_e) et atomique (P_a). La polarisation d'orientation est liée aux mouvements de rotation des dipôles permanents résultant de l'application d'un champ électrique externe à un échantillon. Lorsque le champ électrique appliqué est nul, l'orientation des dipôles est aléatoire en fonction de l'agitation thermique. Tandis que lorsque le champ électrique non nul est appliqué, les dipôles s'orientent suivant une direction imposée aux dipôles. Cela crée une polarisation induite et orientée.

La polarisation totale peut être calculée à partir de l'équation [2.17] : (Kremer *et al.* 2003) :

$$P(t) = P_\infty + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t \varepsilon(t - t') \frac{dE(t')}{dt'} dt' \quad [2.17]$$

Après l'application d'un champ électrique E , à un instant $t=t_1$, la polarisation induite P_∞ augmente instantanément jusqu'à atteindre la valeur :

$$P_\infty = \varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1)E \quad [2.18]$$

Avec ε_0 la permittivité diélectrique du vide et ε_∞ la permittivité diélectrique de l'échantillon dans la gamme des hautes fréquences. La polarisation d'orientation augmente lentement avec le temps en raison des frottements intermoléculaires. Le maximum de la polarisation d'orientation à un instant $t=t_2$ s'exprime :

$$P_s = \varepsilon_0(\varepsilon_s - 1)E \quad [2.19]$$

Avec ε_s est la permittivité statique de l'échantillon. La valeur de saturation de la polarisation d'orientation observée à $t=t_2$ s'exprime suivant l'équation [2.20] :

$$P_o = \varepsilon_0(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)E \quad [2.20]$$

Lorsque le système n'est plus soumis à un champ électrique, la polarisation induite chute instantanément, mais la polarisation d'orientation nécessite un temps plus long pour décroître totalement. Ce phénomène temporel de l'augmentation et la diminution de la polarisation d'orientation est appelé relaxation diélectrique. Son expression mathématique est l'équation différentielle suivante (Grzybowska *et al.* 2016) :

$$\tau_D \frac{dP_{or}(t)}{dt} = P_o - P_{or}(t) \quad [2.21]$$

Dans l'équation précédente, τ_D représente le temps de relaxation caractéristique du matériau analysé. Une solution à l'équation [2.21] est proposée :

$$P_{or}(t) = P_o \left(1 - e^{-t/\tau_D}\right) \quad [2.22]$$

En utilisant un champ électrique alternatif (sinusoïdal), l'équation [2.22] s'écrit :

$$\tau_D \frac{dP_{or}^*(t)}{dt} = \varepsilon_0(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)E_0 e^{i\omega t} - P_{or}^*(t) \quad [2.23]$$

Une solution de cette équation différentielle est :

$$P_{or}^*(t) = \frac{\varepsilon_0(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + i\omega\tau_D} E_0 e^{i\omega t} \quad [2.24]$$

La polarisation totale peut alors être réécrite comme :

$$P^*(t) = \varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1)E^*(t) + \frac{\varepsilon_0(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + i\omega\tau_D} E^*(t) \quad [2.25]$$

La réponse d'un matériau soumis à un champ électrique alternatif s'exprime sous la forme d'une « permittivité diélectrique complexe » :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau_D} \quad [2.26]$$

Avec ε' et ε'' respectivement les parties réelles et imaginaires de la permittivité diélectrique complexe. Ce modèle est le modèle de Debye dans lequel ε' et ε'' s'expriment :

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + (\omega\tau_D)^2} \quad [2.27]$$

et

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \frac{\omega\tau_D}{1 + (\omega\tau_D)^2} \quad [2.28]$$

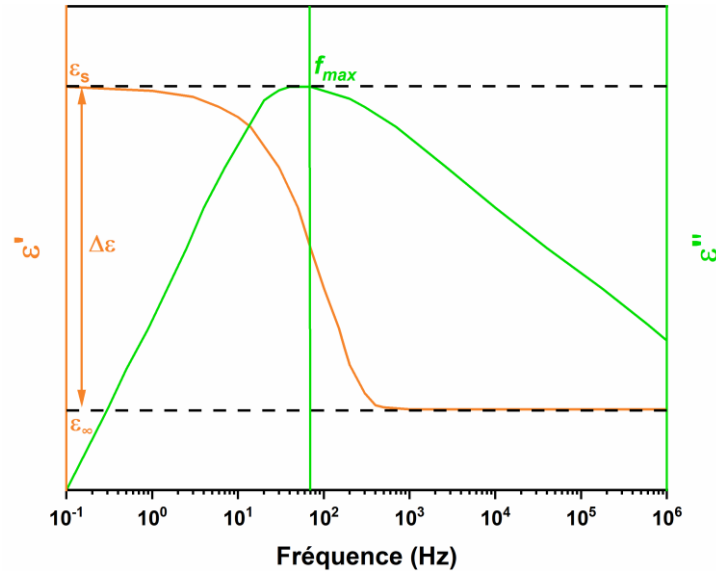


Figure 10: Schématisation d'un signal mesuré par spectroscopie de relaxation diélectrique. Le signal orange représente la permittivité diélectrique réelle, le signal vert représente la permittivité diélectrique imaginaire et $\Delta\varepsilon$ est appelée la rigidité diélectrique

La figure 10 illustre les parties réelles et imaginaires de la permittivité diélectrique complexe mesurée par DRS. La rigidité diélectrique correspond à l'amplitude du processus de relaxation et peut être estimée à partir de la permittivité réelle comme $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}$. La rigidité diélectrique peut aussi être liée à la densité des dipôles relaxants avec la relation de Kirkwood-Fröhlich :

$$\Delta\varepsilon = \frac{1}{3\varepsilon_0} g_K \frac{\mu^2}{k_B T} \frac{N}{V} \quad [2.29]$$

Avec ε_0 la permittivité du vide, g_K le facteur de corrélation de Kirkwood, μ^2 la corrélation temporelle du moment dipolaire total, k_B la constante de Boltzmann, N/V la densité volumique des dipôles. La permittivité imaginaire présente un pic, appelé pic de perte diélectrique. La fréquence à laquelle la permittivité atteint un maximum est liée au temps de relaxation des dipôles via la relation suivante :

$$\tau_D = \frac{1}{2\pi f_{max}} \quad [2.30]$$

Dans ce travail, les mesures DRS ont été réalisées dans une gamme de fréquence de 10^{-1} à 10^6 Hz avec un analyseur Alpha -A de Novocontrol Technologies GmbH. La stabilisation de la température est contrôlée par un Quatro Cryosystem de Novocontrol Technologies. L'échantillon, un disque de 40 mm de diamètre, a été placé entre deux électrodes comme illustré sur la figure suivante :

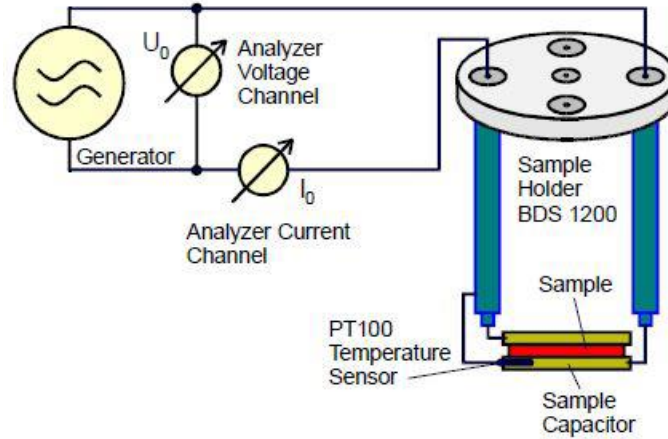


Figure 11: Principe de la mesure de spectroscopie diélectrique (Araujo 2017)

2. Analyses des spectres diélectriques

Les processus de relaxation diélectrique peuvent être analysés par différentes fonctions modèles (Kremer *et al.* 2002). À partir de la fonction de Debye, plusieurs équations ont été proposées pour le domaine fréquentiel et temporel afin de décrire les spectres observés expérimentalement. Les équations les plus répandus sont résumées ci-dessous.

a) Équation de Debye

La dépendance en fréquence est décrite par Debye par l'équation [2.31].

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1+i\omega\tau_D} \quad [2.31]$$

Où $\Delta\varepsilon$ est la rigidité diélectrique, ε_∞ est la permittivité diélectrique dans la limite haute fréquence du matériau et τ_D est le temps de relaxation de Debye qui est lié à la position de la perte maximale. Dans ce modèle, le pic de perte est symétrique. Le modèle de Debye est généralement utilisé pour des liquides polaires simples mais devient rapidement inapproprié dans des systèmes plus complexes comme les polymères amorphes. Il s'agit du modèle le plus simple de relaxation dipolaire. La distribution de la fonction Debye est illustrée en Figure 12.

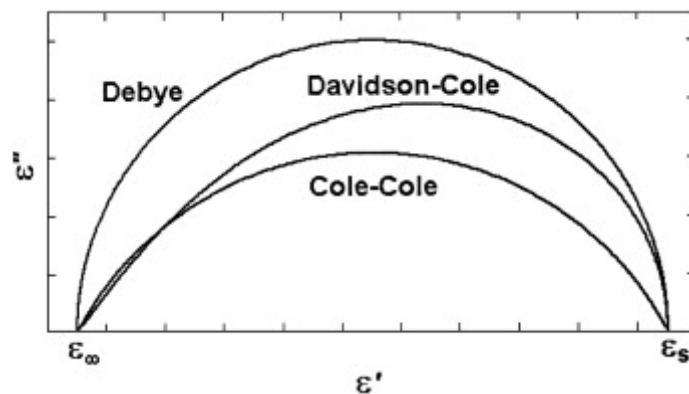


Figure 12: Schéma comparatif des diagrammes de distribution des fonctions Debye, Cole-Cole et Cole-Davidson (Lukichev 2012)

b) Équation de Cole-Cole

Expérimentalement, la demi-largeur des pics mesurés est beaucoup plus large que ce que prévoit l'équation [2.31]. Ce comportement de relaxation non-Debye peut être décrit par la fonction Cole-Cole (Cole 1941). Son équation est présentée ci-dessous [2.32] :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1+(i\omega\tau_{CC})^{\beta}} \quad [2.32]$$

Avec $0 < \beta < 1$ qui conduit à l'élargissement symétrique de la fonction de relaxation par rapport à l'équation de Debye [2.31]. À noter qu'avec $\beta = 1$, la fonction de Debye est obtenue. Le temps de relaxation Cole/Cole donne la position de la perte maximale par $\omega = 1/\tau_{CC}$. La distribution de la fonction Cole-Cole est illustrée en Figure 12.

c) Équation de Cole-Davidson

L'application des équations [2.31] et [2.32] sur des liquides ou des matériaux vitreux de faible masse moléculaire montrent que ces équations ne permettent pas de décrire correctement la fonction diélectrique. En effet, expérimentalement la fonction diélectrique complexe montre un élargissement asymétrique. Cet élargissement est décrit par la fonction de Cole-Davidson pour les fréquences les plus élevées (Davidson 1951) :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{(1+i\omega\tau_{CD})^{\gamma}} \quad [2.33]$$

Avec $0 < \gamma < 1$ le paramètre qui décrit l'élargissement asymétrique de la fonction de relaxation pour des fréquences $\omega > 1/\tau_{CD}$. τ_{CD} est le temps de relaxation de Cole-Davidson. À noter qu'avec $\gamma = 1$, la fonction de Debye est obtenue. De plus dans le cas d'une fonction modèle asymétrique comme la fonction de Cole/Davidson, le temps de relaxation caractéristique ne coïncide pas avec le temps de relaxation qui est lié à la position de la perte maximale. La distribution de la fonction Cole-Davidson est illustrée en Figure 12.

d) Équation Havriliak-Negami

L'équation [2.34] proposée par Havriliak-Negami est la synthèse des modèles Cole-Cole et Cole-Davidson (Havriliak *et al.* 1967) :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon_{HN}}{[1+(i\omega\tau_{HN})^{\alpha_{HN}}]^{\beta_{HN}}} \quad [2.34]$$

Cette équation permet d'ajuster les parties réelles et imaginaires mesurées de la permittivité diélectrique complexe par rapport à un modèle mathématique. Cela permet d'estimer les paramètres tels que la rigidité diélectrique $\Delta\varepsilon_{HN}$, le temps de relaxation τ_{HN} , mais aussi que les facteurs d'élargissement symétriques et asymétriques α_{HN} et β_{HN} . Dans le cas du modèle d'Havriliak-Negami, la fréquence $f_{max} = (2\pi \tau_{max})^{-1}$ à laquelle la permittivité atteint un maximum est relié aux paramètres α_{HN} et β_{HN} par l'équation [2.35] (Diaz-Calleja 2000).

$$\tau_{max} = \tau_{HN} * \left[\frac{\sin\left(\frac{\alpha_{HN}\beta_{HN}}{2+2\beta_{HN}}\right)}{\sin\left(\frac{\alpha_{HN}}{2+2\beta_{HN}}\right)} \right]^{1/\alpha_{HN}} \quad [2.35]$$

C'est l'équation [2.34] qui sera utilisée dans ce travail. La Figure 13 présente une application de l'équation HN pour des relaxations secondaires.

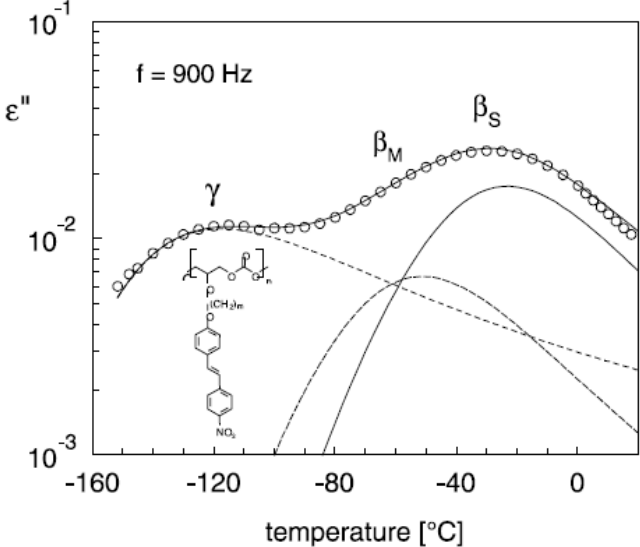


Figure 13: Application de l'équation HN aux relaxations secondaires d'un polycarbonate (Wubbenhorst et al. 2002)

III. Bibliographie

- Araujo, S. (2017). Evaluation de la compacité des enrobés bitumineux et caractérisation large bande des propriétés diélectriques des roches. Thèse de doctorat. Université de Rouen
- Bardonnnet, P. (1992). Résines époxydes : composants et propriétés. *Techniques de l'ingénieur : traité des plastiques*
- Barrere, C., Dal Maso, F. (1997). Résines époxy réticulées par des polyamines : structure et propriétés. *Revue de l'institut français du pétrole*, 52(3),317-35.
- Barrere, C., Dal Maso, F. (1997). Résines époxy réticulées par des polyamines: structure et propriétés. *Revue de l'institut français du pétrole*, 52(3),317–335,
- Blaine, R., Hahn, B. (1998). Obtaining kinetic parameters by modulated thermogravimetry. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 54(2),695-704.
- Cole, K. S. (1941). Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. *Journal of Chemical Physics*, 9(4),341-51.
- Colin, X., Verdu, J. (2008). Structures macromoléculaires tridimensionnelles, Techniques de l'ingénieur Plastochimie et analyse physico-chimique
- Davidson, D.W., Cole, R.H. (1951). Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol, and *n* - Propanol. *Journal of Chemical Physics*,19(12), 1484-1490
- Diaz-Calleja, R. (2000). Comment on the maximum in the loss permittivity for the Havriliak- Negami equation. *Macromolecules*, 33(24), 8924-8924
- Duan, Z. (2019). Etude d'un procédé d'élimination de résine époxy par pyrolyse applicable au désenrobage de combustibles nucléaires. Phd thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse
- Gabriel, S. (2017). Effet de synergie entre du phénoxy et des CSRs sur la ténacité d'une résine époxy hautement réticulée. PhD thesis, Université catholique de Louvain
- Gracia-Fernandez, C. A., Gomez-Barreiro, S., Ruiz-Salvador, S., Blaine, R. (2005). Study of the degradation of a thermoset system using TGA and modulated TGA. *Progress in Organic Coatings*, 54(4),332-36.
- Grzybowska, K., Adrjanowicz, K., Paluch, M. (2016). Application of Broadband Dielectric Spectroscopy to Study Molecular Mobility in Pharmaceutical Systems. *Disordered Pharmaceutical Materials*, 301-52
- Havriliak, S., Negami, S. (1967). A Complex Plane Representation of Dielectric and Mechanical Relaxation Processes in Some Polymers. *Polymer*, 8,161-210
- Jariyavidyanont, K., Abdelaziz, A., Androsch, R.,Schick, C. (2019). Experimental analysis of lateral thermal inhomogeneity of a specific chip-calorimeter sensor. *Thermochimica Acta*, 674, 95-99

- Kremer, F., Schönhals, A. (2002). *Broadband dielectric spectroscopy*. Springer Science & Business Media
- Kremer, F., Schönhals, A. (2002). *Broadband dielectric spectroscopy*. Springer Science & Business Media, pp 35-56
- Lacey, A.A., Price, D.M., Reading, M. (2006). Theory and practice of modulated temperature differential scanning calorimetry. *Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry*. 1-81
- Mathot, V., Pyda, M., Pijpers, T., Vanden Poel, G., van de Kerkhof, E., van Herwaardenn, S., van Herwarden, F., Leenaers, A. (2011). The Flash DSC 1, a Power Compensation Twin-Type, Chip-Based Fast Scanning Calorimeter (FSC): First Findings on Polymers. *Thermochimica Acta*, 522,36-45
- Monnier, X. (2017). Etude de la mobilité moléculaire dans des systèmes polymères complexes anisotropes et confines. PhD Thesis, Université de Rouen Normandie
- Monnier, X., Saiter, A., Dargent, E. (2017). Physical Aging in PLA through Standard DSC and Fast Scanning Calorimetry Investigations. *Thermochimica Acta*, 648, 13-22.
- Nguyen, T. M. H. (2007). Systèmes époxy-amine incluant un catalyseur externe phénolique: cinétique de réticulation-vieillessement hydrolytique. PhD thesis, Université du Sud Toulon Var, 2007.
- Radouane, S. (2013). Elaboration et caractérisation d'une résine thermodurcissable conductrice. PhD thesis, Université Nantes Angers Le Mans
- Reading, M., Hahn, B., Crowe, B. (1994). Method and apparatus for modulated differential analysis
- Schawe, J. E. K. (2014). A general approach for temperature modulated thermogravimetry: Extension to non-periodical and event-controlled modulation. *Thermochimica Acta*, 593,65-70
- Schawe, J.E.K. (2015). Measurement of the thermal glass transition of polystyrene in a cooling rate range of more than six decades. *Thermochimica Acta*, 603, 128-134
- Schick, C., Mathot, V., (2016). eds., Fast scanning calorimetry. Cham: Springer, OCLC:960840409.
- Toda, A., Konishi, M. (2014). An evaluation of thermal lags of fast-scan microchip DSC with polymer film samples. *Thermochimica Acta*, 589,262-69
- Wübbenhorst, M., Turnhout, J.V. (2002). Analysis of complex dielectric spectra. I. One-dimensional derivative techniques and three-dimensional modelling. *Journal of non-crystalline solids*, 305(1-3),40-49
- Zucca, N., Erriu, G., Onnis, S., Longoni, A. (2004). An analytical expression of the output of a power-compensated DSC in a wide temperature range. *Thermochimica acta*, 413(1-2),117-25
- Lukichev, A. A. (2012). Graphical method for the Debye-like relaxation spectra analysis. *Journal of non-crystalline solids*, 358(3), 447-53

CHAPITRE 3 : ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DE RECOUVRANCE ENTHALPIQUE D'UN SYSTÈME EPOXY

Comme mentionné dans le chapitre 1, l'étude du vieillissement physique des polymères est un sujet d'intérêt. En effet, la communauté scientifique ne s'accorde pas sur les réponses à donner pour expliquer le phénomène de vieillissement par relaxation structurale. Notamment, sur le comportement d'un verre pour atteindre l'équilibre thermodynamique (ou non) (Grassia *et al.* 2018). L'apport et les avantages de l'utilisation de la calorimétrie à balayage rapide dans ce genre d'étude sont mis en évidence dans ce chapitre.

Ce premier chapitre de résultats se consacre à l'analyse de la cinétique de vieillissement par relaxation structurale. Le système DGEBA-TTDA est utilisé comme système modèle parce que sa température de transition vitreuse est du même ordre que celle d'un réseau industriel type utilisé dans le génie civil. Dans la première partie de ce chapitre, le système DGEBA – TTDA est caractérisé afin de permettre l'étude de la recouvrance enthalpique par calorimétrie à balayage rapide (FSC). L'influence de la température de vieillissement sur la cinétique de recouvrance enthalpique a été étudiée et discutée. La seconde partie de ce chapitre a pour objectif de présenter la méthode utilisée afin d'obtenir une modélisation du vieillissement par relaxation structurale la plus réaliste possible. Différentes hypothèses de modélisation ont été envisagées et vérifiées par une simulation du vieillissement suivant différentes approches théoriques.

I. Étude de la recouvrance enthalpique

A. Caractérisation du système

La température de transition vitreuse et le saut de capacité calorifique du système DGEBA – TTDA ont été déterminées par calorimétrie différentielle à modulation de température (MT-DSC). Le mode « Heat-only » détaillé dans le chapitre 2 a été utilisé avec une vitesse de chauffage de $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, une amplitude de $0,318\text{K}$ et une période de 60 secondes afin de vérifier que le système soit bien totalement réticulé. En effet, et comme il a été évoqué dans le chapitre 1, paragraphe IV.A, la densité de réticulation peut impacter le phénomène de vieillissement par relaxation structurale. Il est donc important de s'assurer de la stabilité chimique du système en termes d'avancement de la réticulation. Un système époxy réticulé thermiquement et pour lequel le taux de réticulation maximum n'a pas été atteint, présentera un pic exothermique consécutif à la signature calorimétrique de la transition vitreuse, lors d'une analyse MT-DSC. Nous avons donc vérifié que ce pic exothermique n'apparaissait pas lors d'une analyse MT-DSC. Trois cycles de chauffages et refroidissements ont été effectués comme indiqué par le protocole en Figure 1 afin de vérifier la stabilité de l'échantillon.

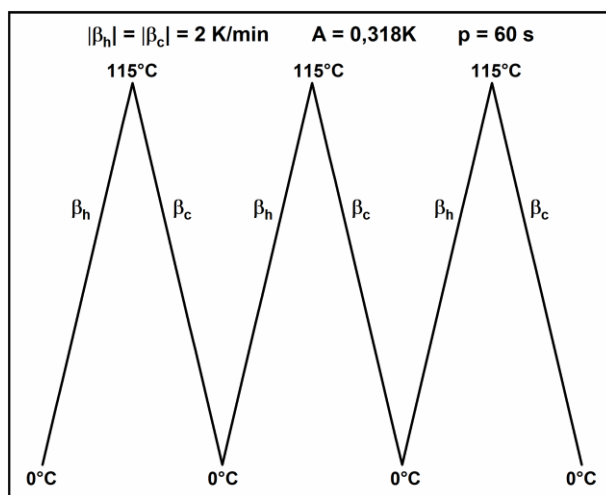


Figure 1: Protocole expérimental du système DGEBA-TTDA en MT-DSC

Le flux de chaleur en fonction de la température et le signal « reversing » de la capacité calorifique sont représentés en Figure 2.

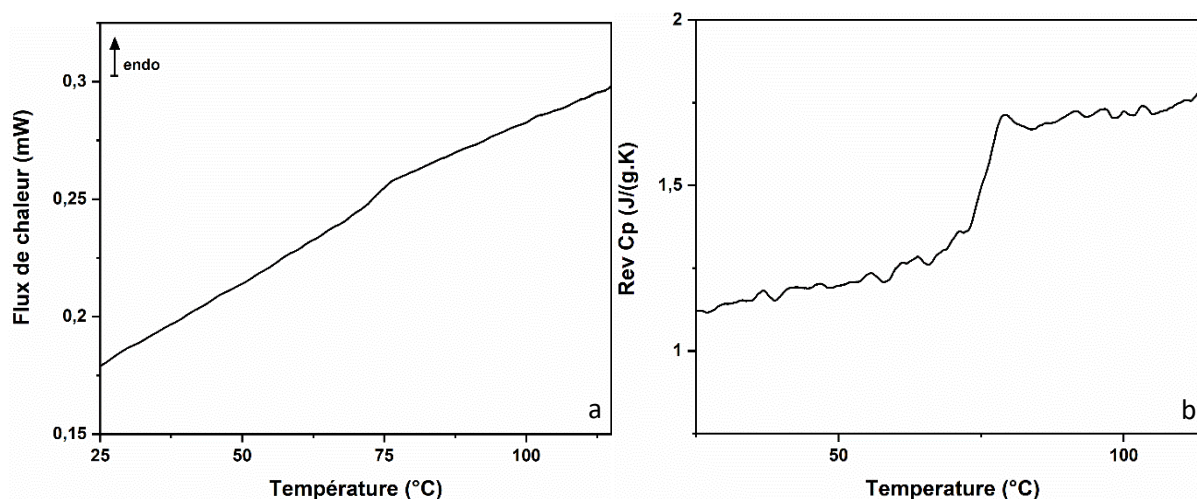


Figure 2: a) Flux de chaleur en fonction de la température, b) signal reversing de la capacité calorifique en fonction de la température obtenus au 3^{ème} cycle

À partir de cette mesure la température de transition vitreuse et le saut de capacité calorifique à Tg du système réticulé max ont été définies et répertoriées dans le Tableau 1. La température de transition vitreuse est mesurée en MT-DSC afin de vérifier par la suite que la mesure de la transition vitreuse en FSC est représentative du système massif. Le saut de capacité calorifique est mesuré afin de pouvoir estimer la masse de l'échantillon en FSC. La température de transition vitreuse est déterminée comme la température au point médian du saut de capacité calorifique du système et est notée Tg_{mid}.

Température de transition vitreuse (°C)	Saut de capacité calorifique (J/(g.K))
75	0,32

Tableau 1: Caractérisation thermique du système DGEBA-TTDA par MT-DSC

En calorimétrie à balayage rapide, du fait de la vitesse de balayage plus importante, la température de transition vitreuse mesurée est plus grande que celle mesurée en MT-DSC et doit être corrigée après la prise en compte des thermal lags (Schawe *et al.* 2015). L'ensemble des mesures effectuées en

FSC ont été faite à vitesse de chauffage et de refroidissement égale à $1\,500\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$. La détermination des thermal lag est représentée sur la Figure 3 et dans le Tableau 2 sont renseignées les valeurs de thermal lags calculés.

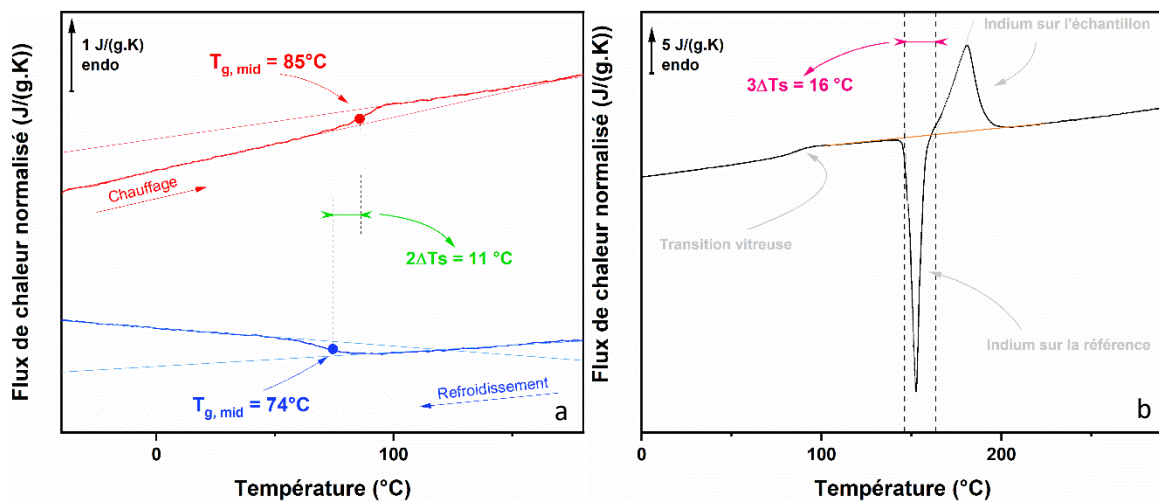


Figure 3: Détermination des thermal lags dynamique (a) et statique (b)

$T_{g, \text{mid}}$ chauffage ($^\circ\text{C}$)	85
$T_{g, \text{mid}}$ refroidissement ($^\circ\text{C}$)	74
Thermal lag dynamique ($^\circ\text{C}$)	5,5
Thermal lag statique ($^\circ\text{C}$)	5
Thermal lag total	10,5

Tableau 2: Estimation des thermal lag du système DGEBA-TTDA

La valeur de thermal lag totale est de $10,4^\circ\text{C}$ et correspond à l'écart entre $T_{g, \text{mid}}$ chauffage et $T_{g, \text{mid}}$ refroidissement. La température de transition vitreuse utilisée par la suite de ce travail est approximée à 79°C . La masse des échantillons a été estimée suivant la méthode décrite dans le chapitre précédent.

B. Vieillissement isochrone

1. Protocole expérimental

Les vieillissements isochrones ont été analysés par FSC sur un échantillon dont la masse a été estimée à 25 nanogrammes. La Figure 4 détaille le protocole thermique utilisé. Une première rampe de chauffage jusqu'à 200°C à $1\,500\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ efface tout vieillissement physique antérieur au sein du système. Puis le système est refroidi à la température de vieillissement (T_{ag}), un palier isotherme de 10 minutes est appliqué. Ensuite le système est refroidi à -70°C . Enfin deux rampes de chauffage successives sont appliquées afin d'observer la réponse du système vieilli et du système rajeuni respectivement. Les vitesses de rampe de chauffage et de refroidissement sont identiques et égales à 1500 K/s . La plage de température de vieillissement s'étend de $T_g + 10^\circ\text{C}$ à $T_g - 80^\circ\text{C}$, par pas de 2°C entre 90 et 30°C puis par pas de 5°C entre 30 et 0°C . La transition vitreuse a une distribution large ainsi la température de transition vitreuse définie précédemment est une valeur moyenne. Le vieillissement par relaxation structurale peut ainsi être observé à des températures de vieillissement légèrement supérieures que la température de transition vitreuse.

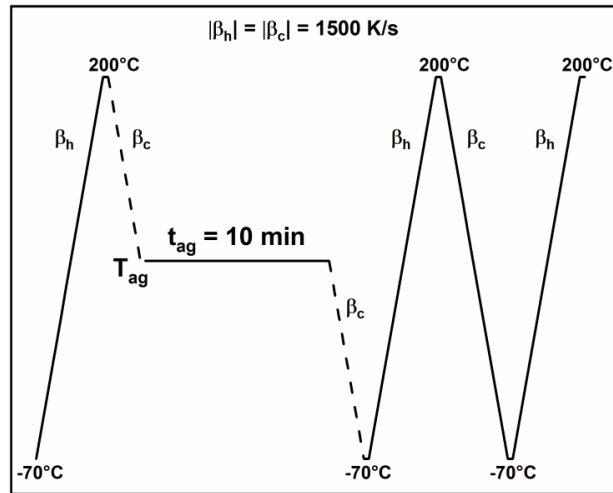


Figure 4: Protocole expérimental du vieillissement isochrone du système DGEBA-TTDA

2. Cinétiques de vieillissement

Le résultat du flux de chaleur normalisé en fonction de la température est présenté en Figure 5. Lorsque la température de vieillissement décroît, à partir d'une température de vieillissement proche de la température de transition vitreuse, le pic endothermique, signature du vieillissement par relaxation structurale, augmente et se décale vers les hautes températures jusqu'à atteindre un maximum pour la température de vieillissement de 60°C. À noter que la température où un maximum est observée dépend du temps de vieillissement. Puis le phénomène inverse est observé, le pic endothermique décroît, en se décalant vers les plus basses températures. Ceci a déjà été observé dans la littérature (Atawa *et al.* 2018)

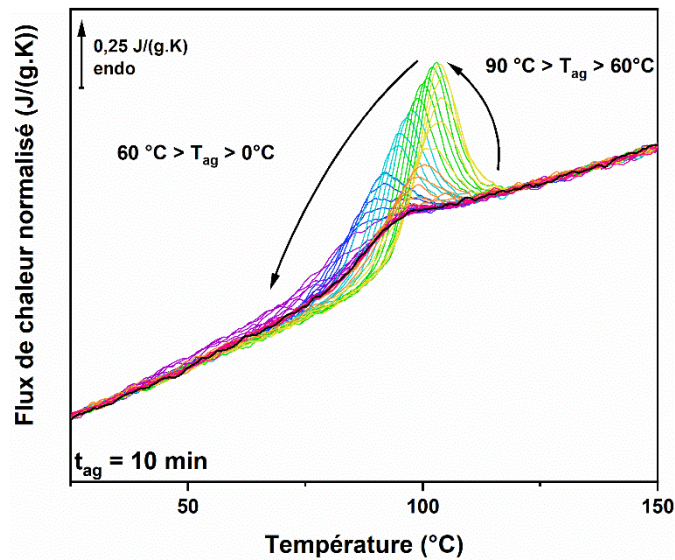


Figure 5: Flux de chaleur normalisés à la masse et à la vitesse de chauffage en fonction de la température pour le système DGEBA-TTDA vieilli entre $T_g + 10^\circ\text{C}$ et $T_g - 80^\circ\text{C}$ pendant 10 minutes

L'enthalpie de recouvrance d'un verre vieilli à une température et une durée donnée est calculée en intégrant la différence de capacité calorifique entre le verre vieilli et rajeuni, comme le décrit l'équation [3.1] (Hodge 1994) :

$$\Delta H(T_{ag}, t_{ag}) = \int_{T_1}^{T_2} [C_p^{ag}(T) - C_p^r(T)] dT \quad [3.1]$$

Avec C_p^{ag} et C_p^r respectivement la capacité thermique du verre vieilli et rajeuni, T_1 et T_2 des températures arbitraires entourant la température de transition vitreuse pour lesquelles $C_p^{ag} = C_p^r$. Il est à noter que la normalisation du flux de chaleur permet de l'exprimer en unités équivalentes à celle du C_p .

L'évolution de la recouvrance enthalpique en fonction de la température de vieillissement est représentée sur la Figure 6.

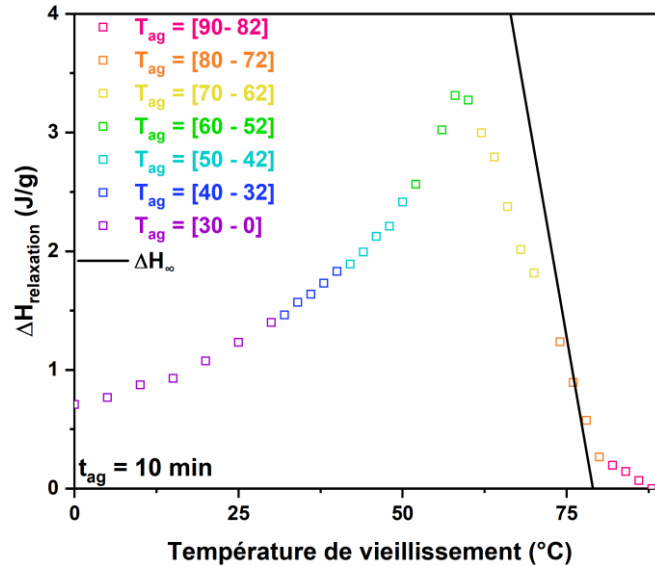


Figure 6: Évolution de l'enthalpie de recouvrance en fonction de la température de vieillissement pour le système DGEBA-TTDA vieilli pendant 10 min

À l'équilibre, c'est-à-dire lorsque l'enthalpie du verre rejoint celle du liquide surfondu, la dépendance de l'enthalpie de recouvrance à la température de vieillissement peut être exprimée suivant l'équation [3.2].

$$\Delta H_{\infty} = \Delta C_p * (T_{g_{mid}} - T_{ag}) \quad [3.2]$$

Avec ΔH_{∞} l'enthalpie d'équilibre, $T_{g_{mid}}$ la température de transition vitreuse et ΔC_p le saut de capacité calorifique à T_g du système. L'enthalpie d'équilibre peut être définie comme la quantité d'énergie à minimiser pour que le système atteigne l'équilibre thermodynamique. Pour les températures de vieillissement supérieures à 74°C, la relaxation structurale se produit suffisamment rapidement pour atteindre l'équilibre en 10 minutes de vieillissement. Ainsi, l'équation [3.2] correspond parfaitement à l'enthalpie de recouvrance mesurée sur la plage de température de vieillissement entre 74 et 80°C. Entre 74 et 60°C, la dépendance de l'enthalpie de relaxation à la température de vieillissement est linéaire mais l'ajustement avec la droite ΔH_{∞} est impossible. Cela signifie que pour un temps de vieillissement de 10 minutes, la recouvrance enthalpique n'atteint pas la valeur correspondant à l'équilibre.

De plus, à partir de la température de vieillissement de 58°C, une diminution de la recouvrance enthalpique est observée. La diminution de l'enthalpie de recouvrance traduit un ralentissement dans la cinétique de relaxation lorsque la température de vieillissement diminue jusqu'à loin en deçà de la température de transition vitreuse. Cette diminution n'est pas linéaire et forme une « queue » à basse température. Ce comportement a déjà été observé dans la littérature (Montserrat 1994, Gunawan et

al. 2006, Czerniecka-Kubicka *et al.* 2020) et peut être interprété comme la conséquence d'effets thermodynamiques et cinétiques antagonistes sur la relaxation structurale. D'une part, le verre s'écarte de l'équilibre thermodynamique lorsque la température de vieillissement diminue de manière à ce que la force motrice de la relaxation structurale augmente avec la diminution de la température de vieillissement. D'autre part, la mobilité moléculaire est réduite avec la diminution de la température de vieillissement (Monnier *et al.* 2021).

Récemment, il a été proposé que la forme complexe de la dépendance de l'enthalpie de recouvrance avec la température de vieillissement, pouvait, comme exposé dans le chapitre 1, être la conséquence de l'existence de différents régimes de mobilité gouvernant le vieillissement par relaxation structurale (Righetti *et al.* 2019). Aux températures proches de la transition vitreuse, la dynamique de relaxation serait principalement coopérative, alors que la diminution de la température entraîne une prédominance des mouvements locaux à plus petites échelles.

L'utilisation de prépolymère thermodurcissable dans le domaine du génie civil se fait à température ambiante (Frigione *et al.* 2000, Sukanto *et al.* 2021). Il est à noter que la température de transition vitreuse caractéristique d'un système industriel est suffisamment basse pour que le vieillissement par relaxation structurale s'opère à une distance de celle-ci trop faible pour qu'il puisse être négligé. Ainsi l'étude de la cinétique pour atteindre l'équilibre dans ce domaine de température est primordiale. Le profil de recouvrance enthalpique en fonction de la température de vieillissement pouvant suggérer l'existence de différents régimes cinétiques, il est important de sonder la cinétique de vieillissement à différentes distances de la transition vitreuse. Ainsi, sept températures ont été choisies pour effectuer une étude de vieillissement isotherme : 80, 70, 65, 50, 25, 10 et 0°C.

C. Vieillissements isothermes

1. Protocole expérimental

Les vieillissements isothermes ont été réalisés par FSC à partir de trois échantillons dont les masses ont été estimées entre 25 et 33 nanogrammes. La Figure 7 détaille le protocole thermique utilisé. Une première rampe de chauffage jusqu'à 200°C efface tout vieillissement physique antérieur au sein du système. Puis le système est refroidi à la température de vieillissement (T_{ag}), une isotherme de durée t_{ag} définie est appliquée, puis le système est refroidi à -70°C. Enfin deux rampes de chauffage successives sont appliquées afin d'observer la réponse du système vieilli et du système rajeuni respectivement. Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont identiques et égalent à 1500 K/s. Les températures de vieillissement préalablement définies sont : 80, 70, 65, 50, 25, 10 et 0°C. La plage de durée de vieillissement s'étend de 0,001 minute à 1000 minutes.

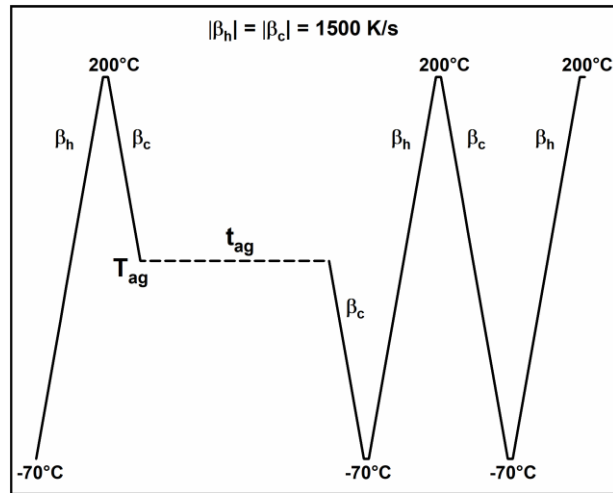


Figure 7: Protocole expérimental du vieillissement isotherme du système DGEBA-TTDA

2. Cinétiques de vieillissement

Le flux de chaleur normalisé en fonction de la température est présenté en Figure 8 pour deux températures de vieillissement, l'une proche de la transition vitreuse et l'autre à une distance de la transition vitreuse de l'ordre de 80°C.

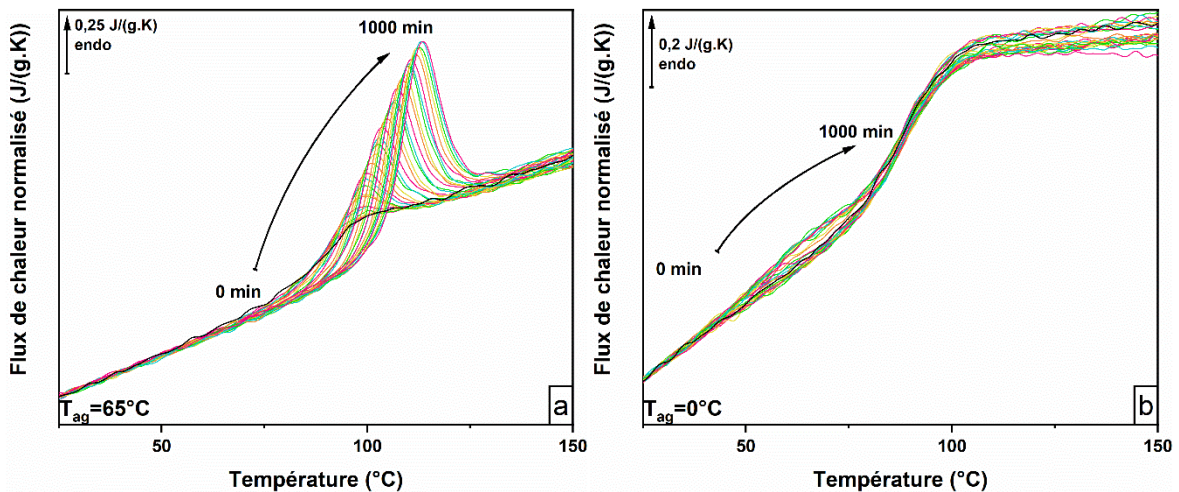


Figure 8: Flux de chaleur normalisés à la masse et à la vitesse en fonction de la température pour le système DGEBA-TTDA vieilli entre 0,001 et 1000 minutes à 65°C (a) et 0°C (b).

L'augmentation du temps de vieillissement a pour conséquence l'augmentation de l'intensité du pic endothermique et un décalage de celui-ci vers les hautes températures. La température de vieillissement impacte l'apparition du pic endothermique : à mesure que la température de vieillissement s'éloigne de la transition vitreuse, le pic endothermique se décale vers les basses températures. Pour les températures de vieillissement proches de la transition vitreuse, le pic endothermique se superpose à la transition vitreuse (Figure 8a) tandis que pour des températures loin dans le vitreux, le pic endothermique apparaît sous la transition vitreuse (Figure 8b).

La recouvrance enthalpique pour chacune des températures de vieillissement est calculée suivant l'équation [3.1]. Les résultats sont présentés en Figure 9.

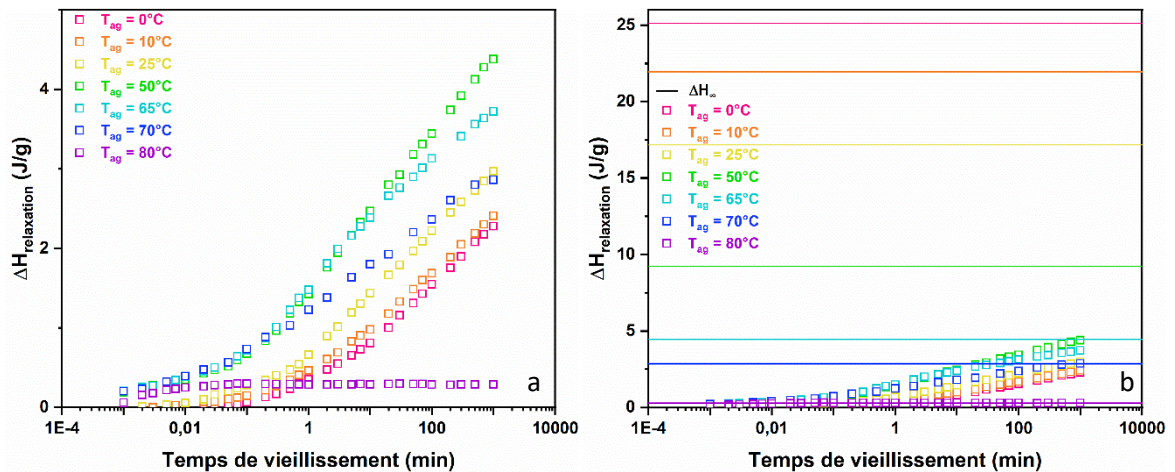


Figure 9: Évolution de l'enthalpie de relaxation en fonction du temps de vieillissement pour le système DGEBA-TTDA vieilli à 80, 70, 65, 50, 25, 10 et 0°C pendant une durée de 0,001 à 1000 minutes (a) avec les valeurs de recouvrance enthalpique à l'équilibre (b)

À 80°C, le système requiert moins d'une minute pour atteindre l'équilibre, en effet le plateau équivaut à la valeur d'enthalpie d'équilibre $\Delta H_{\infty} = 0,29 \text{ J}/(\text{g.K})$. L'équilibre est atteint à partir de 1 000 minutes à la température de vieillissement de 70°C. L'équilibre n'est plus atteint pour les températures de vieillissement inférieures à 70°C dans la fenêtre temporelle de l'expérience limitée à 1 000 minutes. À noter qu'une superposition des cinétiques de relaxation est observée pour les températures de vieillissement de 70, 65 et 50°C. Une divergence des données apparaît lorsque le système tend vers l'équilibre. L'apparition de cette divergence est plus tardive pour les systèmes dont l'enthalpie à l'équilibre est plus élevée (Simon *et al.* 2001). À 70°C, la divergence vers l'équilibre se fait après une minute de vieillissement, tandis qu'à 65°C les données divergent vers l'équilibre ($\Delta H_{\infty} = 4,45 \text{ J}/(\text{g.K})$) après une dizaine de minutes. Pour les températures de vieillissement ($T_{ag} = 25 ; 10 \text{ et } 0^{\circ}\text{C}$), les cinétiques sont semblables entre elles sur l'échelle de temps expérimentale. Seulement le temps d'induction du phénomène de relaxation est plus grand. Pour ces dernières températures de vieillissement l'enthalpie d'équilibre est loin d'être atteinte, comme le montrent les valeurs répertoriées dans le Tableau 3 :

Température de vieillissement (°C)	$\Delta H_{\infty} \text{ (J}/(\text{g.K}))$	$\Delta H_{\text{relaxation,tag=1000min}} \text{ (J}/(\text{g.K}))$
80	0,32	0,32
70	2,86	2,86
65	4,45	3,22
50	9,22	3,79
25	17,17	2,28
10	21,94	2,12
0	25,12	1,97

Tableau 3: Comparaison des valeurs d'enthalpie à l'équilibre et mesurées après un isotherme de 1000 minutes à différentes températures de vieillissement du système DGEBA-TTDA

Ce tableau met en avant le fait qu'il est impossible d'avoir une tendance fiable à long terme sur le comportement cinétique des systèmes vieillis à basses températures, la fenêtre temporelle des

expériences est trop étroite. En effet, après 1 000 minutes de vieillissement isotherme, l'enthalpie atteinte représente à peine 15% de celle à l'équilibre.

La modélisation du vieillissement physique par des modèles théoriques, décrit dans le chapitre 1, est envisagée pour surmonter cet obstacle et accéder au comportement cinétique complet.

II. Modélisation du vieillissement par relaxation structurale

Le modèle Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) et le modèle Tool-Narayanaswamy-Moynihan (TNM) décrits dans le chapitre 1 ont été utilisés pour modéliser le vieillissement par relaxation structurale à partir des données expérimentales.

A. Fonctions de relaxation

L'utilisation des deux modèles nécessite de tracer les fonctions de relaxation pour chacune des températures de vieillissement à partir des données expérimentales. L'équation utilisée est la suivante :

$$\phi = \frac{\Delta H_{\infty} - \Delta H_{relaxation}}{\Delta H_{\infty}} \quad [3.3]$$

Avec Φ la fonction de relaxation, ΔH_{∞} l'enthalpie d'équilibre et $\Delta H_{relaxation}$ l'enthalpie de relaxation instantanée. La fonction de relaxation varie de 1 à 0. Pour $\Phi = 1$, la relaxation du verre est nulle et pour $\Phi = 0$ la relaxation du verre est maximale, le verre est à l'équilibre. Les résultats des fonctions de relaxation sont présentés en Figure 10.

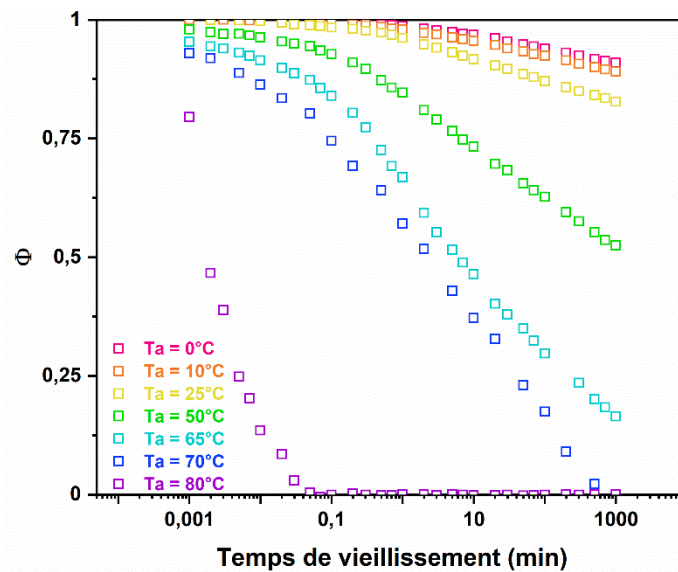


Figure 10 : Fonctions de relaxation du système DGEBA-TTDA après un vieillissement isotherme entre 0,001 et 1 000 minutes à différentes températures de vieillissement.

B. Modélisation par Kohlrausch-Williams-Watts (KWW)

Dans une première approche de modélisation, la modèle KWW, est utilisé. Comme décrit dans le chapitre 1, l'équation KWW est une exponentielle étirée avec un temps de relaxation (τ_{KWW}) constant [3.4]. Elle est adaptée à la description de la relaxation structurale dans l'état liquide.

$$\Phi(t) = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_{KWW}} \right)^{\beta_{KWW}} \right] \quad [3.4]$$

La modélisation par la fonction KWW est montrée en Figure 11.

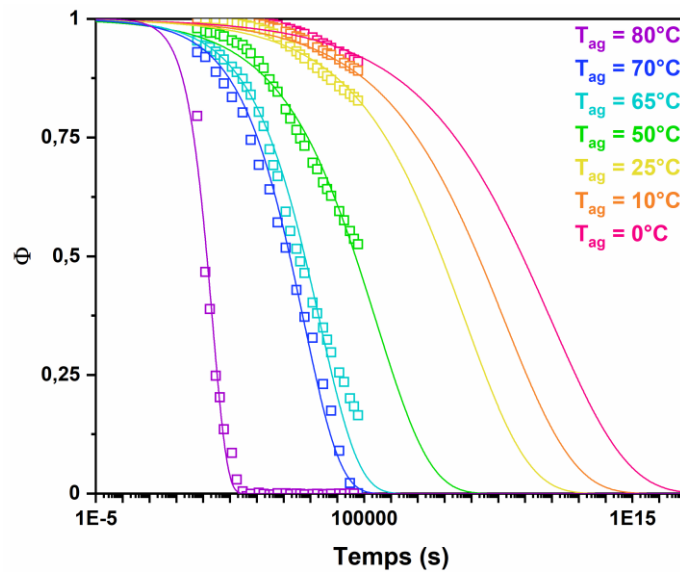


Figure 11: Modélisation des fonctions de relaxation par une fonction exponentielle étirée KWW du système DGEBA-TTDA vieilli à différentes températures de vieillissement entre 0,001 et 1 000 minutes. Les données expérimentales sont représentées par des carrés vides de couleur, la modélisation KWW par des traits continus.

La fonction exponentielle est d'autant plus étirée que la température de vieillissement est éloignée par rapport à la transition vitreuse. L'évolution de l'exposant β_{KWW} traduit l'étirement de la fonction, et celui-ci décroît en fonction de la distance à la transition vitreuse comme illustré sur la Figure 12.

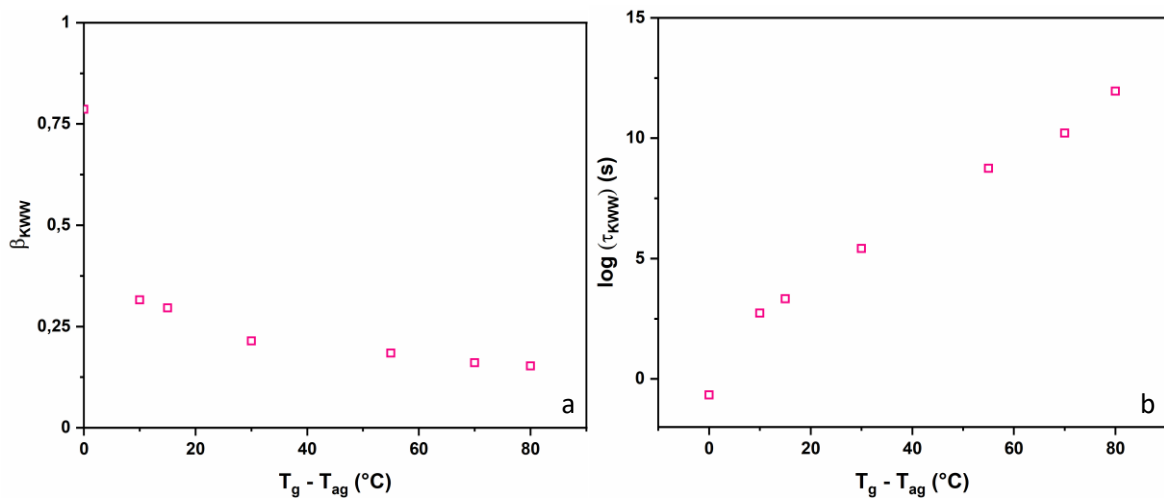


Figure 12: Évolution des paramètres β_{KWW} (a) et τ_{KWW} (b) en fonction de la distance à la transition vitreuse

La fonction KWW modélise de façon « simpliste » la fonction de relaxation en faisant intervenir un temps de relaxation constant. Or au cours du vieillissement physique le verre évolue structuralement au travers de la minimisation de ses paramètres thermodynamiques (réduction du volume libre par exemple). Il en résulte l'observation d'un phénomène auto ralenti illustré par une augmentation du temps de relaxation au cours du temps. Afin d'affiner la modélisation du vieillissement par relaxation structurale, le modèle TNM est intégré à la fonction KWW. Ce modèle intègre la température fictive pour rendre compte de l'évolution structurale du verre.

C. Modélisation en intégrant le modèle de Tool- Narayanaswamy-Moynihan (TNM)

Comme décrit dans le Chapitre 1, le temps de relaxation du modèle TNM s'exprime suivant l'équation [3.5]. Dans cette expression du temps de relaxation, x est le facteur de partition et varie entre 0 et 1.

$$\tau(T, T_f) = \tau_0 e^{\left[\frac{x\Delta h^*}{RT} + \frac{(1-x)\Delta h^*}{RT_f} \right]} \quad [3.5]$$

Cette expression du temps de relaxation est intégrée à l'expression de l'exponentielle étirée afin de prendre en compte la variation du temps de relaxation au cours de la relaxation structurale :

$$\phi(t) = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau(T, T_f)} \right)^\beta \right] \quad [3.6]$$

$$\Leftrightarrow \ln \phi = \left(- \frac{t}{\tau(T, T_f)} \right)^\beta \quad [3.7]$$

$$\Leftrightarrow t = -(\ln \phi)^{\beta^{-1}} * \tau(T, T_f) \quad [3.8]$$

$$\Leftrightarrow t = -(\ln \phi)^{\beta^{-1}} * \tau_0 e^{\left[\frac{x\Delta h^*}{RT} + \frac{(1-x)\Delta h^*}{RT_f} \right]} \quad [3.9]$$

L'expression utilisée pour la modélisation TNM est l'équation [3.9], ainsi est tracé le temps en fonction de la fonction de relaxation. Dans cette nouvelle expression du modèle TNM, quatre paramètres sont susceptibles d'évoluer en fonction de la température de vieillissement étudiée : l'exposant β , le paramètre de partition x , l'énergie d'activation Δh^* et le paramètre d'ajustement pré-exponentiel τ_0 . Ainsi plusieurs cas d'études ont été modélisés afin de comprendre le comportement de chacun d'entre eux.

1. 1^{er} cas : $\beta = \beta_{KWW}$

Dans une première application du modèle TNM aux données expérimentales, le paramètre β de la modélisation par le modèle KWW est utilisé, les autres paramètres sont laissés libres. Les résultats sont présentés sur la Figure 13, les paramètres d'ajustement sont présentés dans le Tableau 4. Cette première approche ne permet pas d'obtenir une modélisation correcte des données expérimentales, la modélisation est perfectible. En effet, à plus basses températures la modélisation est moins robuste. Cela est dû au fait que le nombre de données expérimentales est réduit en comparaison avec les plus hautes températures.

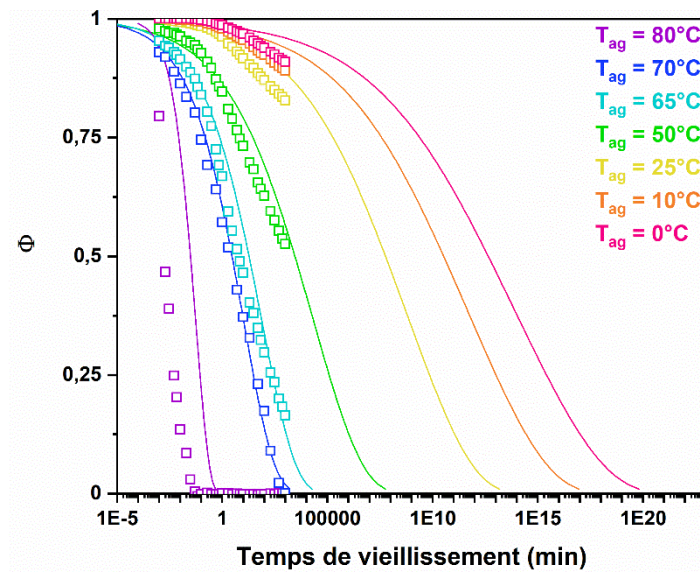


Figure 13: Modélisation des fonctions de relaxation par le modèle TNM du système DGEBA-TTDA vieilli à différentes températures de vieillissement entre 0,001 et 1 000 minutes. Les données expérimentales sont représentées par des carrés vides de couleur, la modélisation TNM par des traits continus. Cas 1 : $\beta = \beta_{KWW}$

Température de vieillissement (°C)	β	x	Δh^* (kJ/mol)
80	0,786	0,1	659
70	0,315	0,9	661
65	0,295	0,89	663
50	0,214	0,9	666
25	0,184	0,9	654
10	0,157	0,9	605
0	0,142	0,9	581

Tableau 4: Paramètres d'ajustement TNM du système DGEBA-TTDA (Cas 1)

Aussi, les valeurs du paramètre de partition sont très élevées et ne varient pas. Une valeur élevée du facteur de partition induit une forte dépendance à la température lors de la relaxation. Cela signifie que le rôle de la structure (ou plus exactement l'impact des modifications structurales subies par le verre au cours du vieillissement) est considéré comme minime, ce qui est largement discutable. Un facteur de partition constant traduit une dépendance identique à la température et à la structure du verre dans la relaxation, quelle que soit la température de vieillissement. Cette idée se retrouve régulièrement dans la littérature, mais rarement au travers de valeurs aussi élevées pour facteur de partition. Dans ces travaux sur le vieillissement, Hodge a proposé une relation [3.10] reliant le facteur de partition et le paramètre d'étirement β (Hodge. 1994, Hodge. 1997, Simon *et al.* 2006, Badrinarayanan *et al.* 2007)).

$$x = \frac{\beta - 0,2}{1,05} \quad [3.10]$$

L'application de cette relation sera l'objet du deuxième cas d'étude.

2. 2^{ème} cas : application de la relation de Hodge

Dans ce cas, le paramètre de partition est calculé à partir de la relation de Hodge [3.10] et la valeur de $\beta = \beta_{KWW}$. Les résultats sont présentés sur la Figure 14 et les paramètres d'ajustement sont répertoriés dans le Tableau 5. La modélisation a été faite seulement pour les températures de vieillissement de 80, 65 et 50°C. En effet, l'application de la relation de Hodge à partir des valeurs de β_{KWW} donnent des valeurs du facteur de partition négatives pour $T_{ag} = 25, 10$ et 0°C , ce qui est impossible d'un point de vue physique. Les modélisations obtenues pour $T_{ag} = 80, 70, 65$ et 50°C ne s'ajustent pas aux valeurs expérimentales.

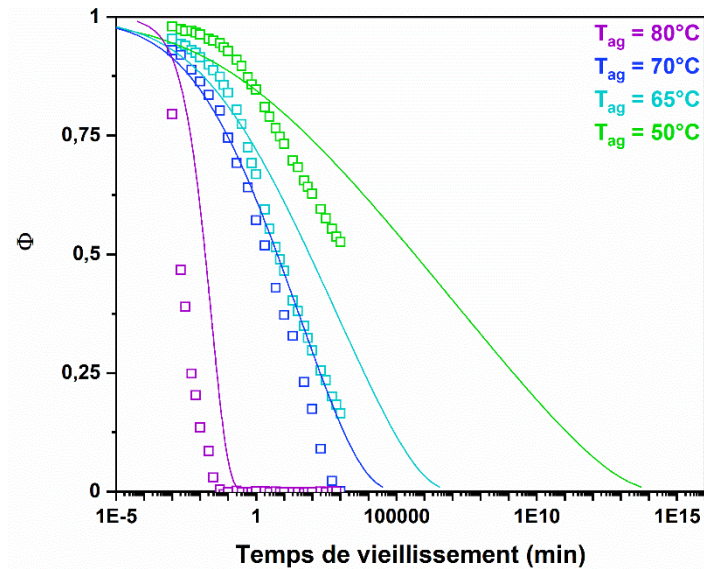


Figure 14: Modélisation des fonctions de relaxation par le modèle TNM du système DGEBA-TTDA vieilli à différentes températures de vieillissement entre 0,001 et 1 000 minutes. Les données expérimentales sont représentées par des carrés vides de couleur, la modélisation TNM par des traits continus. Cas 2 : application de la relation de Hodge

Température de vieillissement ($^\circ\text{C}$)	β	α	Δh^* (kJ/mol)
80	0,786	0,558	665
70	0,315	0,11	664
65	0,295	0,0909	663
50	0,214	0,0135	632
25	0,184	-0,006	} Impossible d'un point de vue physique
10	0,157	-0,03	
0	0,142	-0,05	

Tableau 5: Paramètres d'ajustement TNM du système DGEBA-TTDA (Cas 2)

Ce deuxième cas est absurde d'un point de vue physique. En appliquant la relation de Hodge, le facteur de partition devient négatif pour les températures situées loin de la transition vitreuse. Ces deux premiers cas d'étude ne permettent pas de modéliser correctement le vieillissement physique par relaxation structurale.

Le mauvais ajustement du modèle TNM aux données expérimentales peut être expliqué par le fait que les valeurs de β_{KWW} sont erronées. En effet, le modèle KWW ne prend pas en compte les

changements thermodynamiques subis par le verre au cours du vieillissement par relaxation structurale.

3. 3^{ème} cas : Paramètre β fixé

Dans ce troisième cas la valeur de β est fixée, le facteur de partition est calculé à partir de la relation de Hodge [3.10]. Avoir le paramètre β constant quelle que soit la température de vieillissement équivaut à formuler l'hypothèse que la cinétique de recouvrance enthalpique est gouvernée par des mouvements de même nature quelle que soit la température de vieillissement. En allant plus loin, un paramètre β constant défini à partir d'une température proche de la transition vitreuse, revient à affirmer que la mobilité moléculaire liée à la relaxation structurale est de type segmentale quelle que soit la température de vieillissement. Une modélisation TNM de la relaxation structurale avec un paramètre β constant sur une plage de températures de 20°C à 35°C en deçà de la transition vitreuse a été effectuée (Boucher *et al.* 2011, Morris *et al.* 2011).

Dans le Tableau 6 sont répertoriés les paramètres d'ajustement TNM issus de la littérature pour différents polymères. D'après la littérature, les valeurs de β se situent essentiellement entre 0,2 et 0,6 et le plus souvent entre 0,3 et 0,45. Néanmoins, les valeurs de β sont assez dispersées entre les études autour d'un même polymère (entre 0,3 et 0,74 pour le PS). Aussi, au sein d'une même étude, lorsque T_{ag} diminue, β le plus souvent diminue aussi, soit légèrement dans les cas du PC, PMMA, PS de l'étude de Boucher *et al.* 2011, soit plus franchement dans le cas du PS dans l'étude de Koh *et al.* 2008. Dès lors, il convient de considérer avec attention les deux hypothèses suivantes : β constant ou β variable.

Polymères	Tg (°C)	Tg - Tag (°C)	x	β	Δh^* (kJ/mol)	ln(τ_0)	Références
Amidon	49,9	10	0,106	0,211	167,5	-258	Morris <i>et al.</i> 2011
		25	0,190	0,240			
		35	0,169	0,211			
Epoxy FEDA	n.d.	n.d.	0,25	0,3	1 031	n.d.	Montserrat <i>et al.</i> 1994
PC	146	5	0,15	0,35	1 031	-284	Boucher <i>et al.</i> 2011
		21	0,1	0,3		-288	
	n.d.	n.d.	0,19	0,46	1 247	-356	Hodge. 1987
PMMA	123	3	0,29	0,5	453	-130	Boucher <i>et al.</i> 2011
		43	0,24	0,45		-137	
	n.d.	n.d.	0,19	0,35	1 147	-358	Hodge. 1987
	n.d.	n.d.	0,37	0,3 – 0,456	870		Hutchinson <i>et al.</i> 1998
PS	90	4	0,19	0,4	636	-201	Boucher <i>et al.</i> 2011
		20	0,1	0,3		-198	
	102	6	0,19	0,4	580	-175	
		32	0,15	0,35		-182	
	n.d.	n.d.	0,49	0,74	665	-211	Hodge. 1987
	n.d.	n.d.	0,46	0,456 – 0,6	580	n.d.	Hutchinson <i>et al.</i> 1988
	103,8	5	0,675	0,523	n.d.	n.d.	Koh <i>et al.</i> 2008
		8	0,503	0,443	n.d.	n.d.	
		11	0,456	0,403	n.d.	n.d.	
15		0,437	0,364	n.d.	n.d.		
PVAc	n.d.	n.d.	0,35	0,57	590	-224	Sasabe <i>et al.</i> 1978
	n.d.	n.d.	0,27	0,51	732	-277	

PVC	n.d.	n.d.	0,1	0,23	1 870	-622	Hodge. 1987
	n.d.	n.d.	0,27	< 0,3	1 120	n.d.	Pappin <i>et al.</i> 1992

Tableau 6: Paramètres d'ajustement TNM issus de la littérature

Dans le cas où le paramètre β est constant quelle que soit la température de vieillissement, il semble plus judicieux de le définir pour une température proche de la température de transition vitreuse. En effet, il est plus pertinent de se baser sur une modélisation effectuée à partir d'un jeu de données expérimentales couvrant la totalité du vieillissement par relaxation structurale. Ainsi la température de vieillissement $T_{ag} = 80^\circ\text{C}$ a été choisie. Par ailleurs, c'est pour des températures de vieillissement proches la transition vitreuse que la communauté scientifique s'accorde le plus autour d'un vieillissement par relaxation structurale gouverné par une mobilité segmentale. C'est donc cette procédure qui a semblé la plus logique pour mener cette étude.

Dans cette étude, la température de 80°C permet de définir le paramètre β , constant quel que soit la température de vieillissement, égal à 0,74. La relation de Hodge est appliquée pour le facteur de partition. La modélisation est présentée sur la Figure 15. Visuellement la modélisation est correcte notamment pour les températures proches de la température de transition vitreuse. Seulement les paramètres d'ajustement laissés libres ne sont pas cohérents. L'énergie d'activation augmente brutalement à la température de vieillissement de 70°C , puis décroît jusqu'à la température de vieillissement de 50°C . Pour les températures de vieillissement plus basses, l'énergie d'activation croît à nouveau. À noter, que pour les plus basses températures, le peu de données expérimentales ne permet pas d'avoir une modélisation robuste. De la même manière le facteur pré-exponentiel d'ajustement varie sans cohérence. Cette incohérence peut être expliquée par le fait que ces deux paramètres laissés libres peuvent compenser la fixation des paramètres x et β . Il est également nécessaire de vérifier scrupuleusement l'évolution de Δh^* et τ_0 pour garantir que la modélisation TNM ait un sens physique.

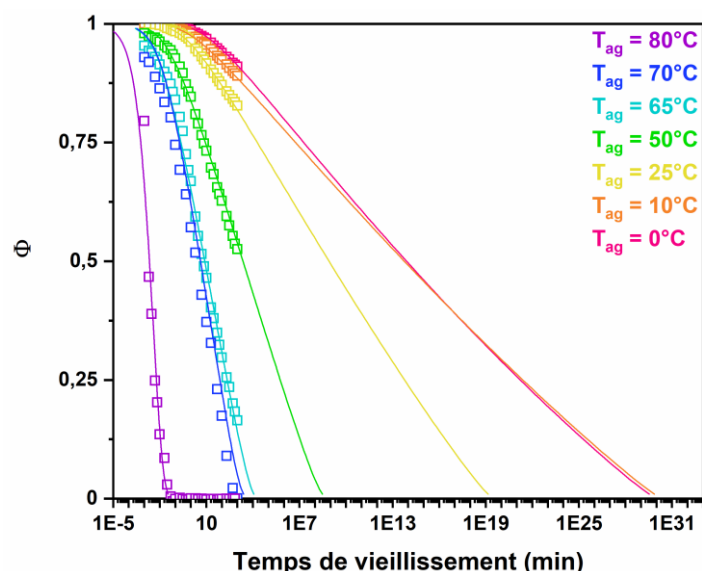


Figure 15 : Modélisation des fonctions de relaxation par le modèle TNM du système DGEBA-TTDA vieilli à différentes températures de vieillissement entre 0,001 et 1 000 minutes. Les données expérimentales sont représentées par des carrés vides de couleur, la modélisation TNM par des traits continus. Cas 3 : Paramètre β fixé et constant suivant les températures de vieillissement

Température de vieillissement (°C)	β	x	Δh^* (kJ/mol)
80	0,74	0,5	696
70	0,74	0,5	1 726
65	0,74	0,5	1 345
50	0,74	0,5	1 184
25	0,74	0,5	1 292
10	0,74	0,5	1 543
0	0,74	0,5	1 239

Tableau 7: Paramètres d'ajustement TNM du système DGEBA-TTDA (Cas 3)

À partir de cette modélisation TNM des vieillissements isothermes, une simulation du vieillissement isochrone de 1 000 minutes est réalisée afin de valider les hypothèses de modélisation. Le calcul de l'enthalpie de relaxation est basé sur la définition de la fonction de relaxation comme étant une fonction exponentielle étirée, comme le décrit l'équation [3.11].

$$\frac{\Delta H_{\infty} - \Delta H_{relaxation}}{\Delta H_{\infty}} = e^{-\left(\frac{t}{\tau(T, T_f)}\right)^{\beta_{TNM}}} \quad [3.11]$$

$$\Leftrightarrow \Delta H_{relaxation} = \Delta H_{\infty} * \left(1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau(T, T_f)}\right)^{\beta_{TNM}}}\right) \quad [3.12]$$

Dans l'équation [3.12], $\Delta H_{relaxation}$ est l'enthalpie de relaxation pour un temps et une température de vieillissement donnés, ΔH_{∞} est l'enthalpie d'équilibre pour une température de vieillissement donnée [3.2], t est le temps de vieillissement (ici $t = 1\,000$ minutes), β est le paramètre décrivant l'étirement de la relaxation définie lors de la modélisation TNM et τ le temps de relaxation TNM dépendant de la température et de la structure du verre [3.5]. Dans le cas d'une simulation de vieillissement isotherme, le calcul de $\Delta H_{relaxation}$ est fait à ΔH_{∞} constant et temps variable. Tandis que dans le cas d'une simulation isochrone, le calcul de $\Delta H_{relaxation}$ est fait à ΔH_{∞} variable et temps constant.

Le temps de relaxation associé à chaque température de vieillissement est calculé à partir de l'équation [3.5], les paramètres de modélisation TNM définis précédemment sont appliqués. Les valeurs des temps de relaxation associés à chacune des températures de vieillissements sont répertoriées dans le Tableau 8. Le calcul de la température fictive s'appuie sur les valeurs d'enthalpie de relaxation obtenues en FSC. La température fictive est calculée d'après la relation de la fonction de relaxation [3.14] faisant intervenir la fonction de relaxation modélisée, la température de transition vitreuse et la température de vieillissement.

$$\phi = \frac{T_f - T_{ag}}{T_g - T_{ag}} \quad [3.13]$$

$$\Leftrightarrow T_f = T_{ag} + \phi(T_g - T_{ag}) \quad [3.14]$$

Cette équation est équivalente à celle décrite en [3.3] faisant intervenir $\Delta H_{relaxation}$ et ΔH_{∞} . En effet, lorsqu'il n'y a pas de vieillissement par relaxation structurale alors $T_f = T_g$ et $\Phi = 1$ et lorsque lors d'un vieillissement l'équilibre est atteint alors $T_f = T_{ag}$ et $\Phi = 0$. Une vérification de cette relation a été faite

en calculant plusieurs T_f par la méthode des surfaces équivalentes de Moynihan (Moynihan *et al.* 1976b), décrite dans le chapitre 1.

Température de vieillissement (°C)	T_f (°C)	x	Δh^* (kJ/mol)	τ_{TNM} (s)
80	80	0,5	696	0,25
70	70,5	0,5	1 726	13 441
65	67	0,5	1 345	23 970
50	65,5	0,5	1 184	114 582
25	69	0,5	1 292	530 404
10	70,5	0,5	1 543	1 045 437
0	81	0,5	1 239	1 545 752

Tableau 8: Calcul du temps de relaxation avec le modèle TNM pour chaque température de vieillissement pour un vieillissement de 1 000 minutes.

À partir de ces sept temps de relaxation une relation mathématique est établie en fonction de la température de vieillissement afin d'estimer le temps de relaxation pour une large gamme de températures (Figure 16).

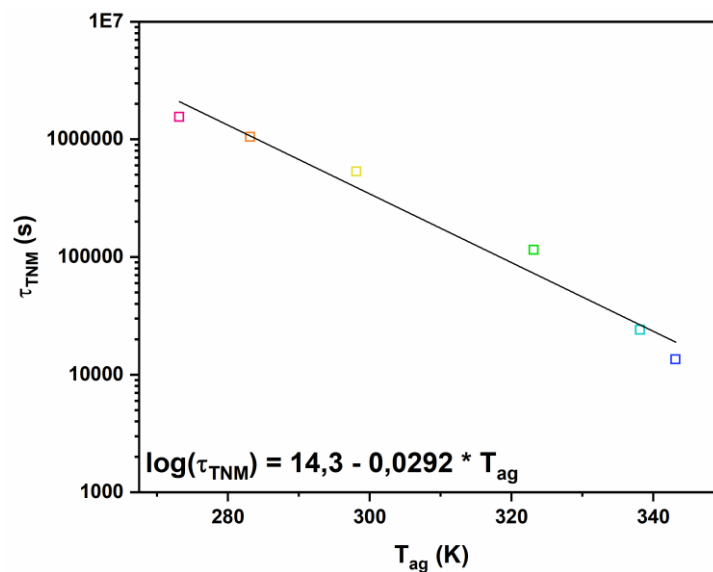


Figure 16: Détermination d'une relation mathématique entre le temps de relaxation TNM et la température de vieillissement à 1 000 minutes de vieillissement

La Figure 17 illustre la modélisation du vieillissement isochrone à 1 000 minutes. La simulation est superposée aux données expérimentales afin d'approuver les paramètres de modélisation TNM.

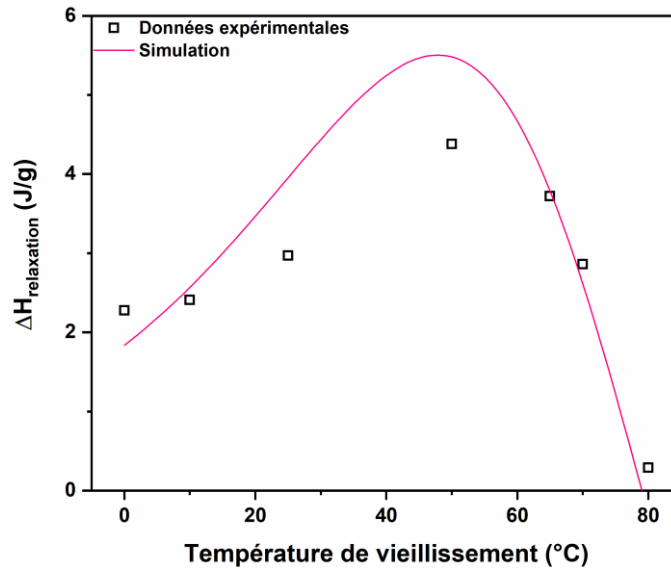


Figure 17: Simulation d'un vieillissement isochrone de 1 000 minutes à partir des paramètres TNM définis pour le cas 3. Les données expérimentales sont symbolisées par des carrés et la simulation par un trait plein.

La simulation du vieillissement est en accord avec les données expérimentales pour les températures de vieillissement sur une plage de températures de 20°C à partir de la transition vitreuse. Au-delà, la simulation isochrone dévie des données expérimentales. Cette déviation peut avoir plusieurs explications. La première est que la modélisation TNM ne correspond pas parfaitement aux données expérimentales à 1 000 minutes comme cela est illustré en Figure 18. Cette déviation peut aussi trouver son origine dans les valeurs de l'énergie d'activation et du paramètre d'ajustement τ_0 qui varient de manière non cohérente.

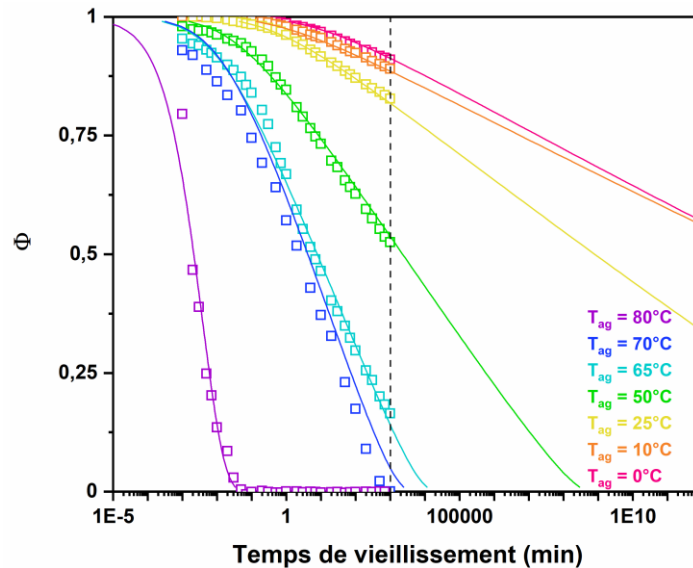


Figure 18: Modélisation des fonctions de relaxation par le modèle TNM du système DGEBA-TTDA vieilli à différentes températures de vieillissement entre 0,001 et 1 000 minutes. Les données expérimentales sont représentées par des carrés vides de couleur, la modélisation TNM par des traits continus, le trait pointillé correspond est un guide pour les yeux pour visualiser $t_{ag} = 1\ 000$ minutes

4. 3^{ème} cas bis : Paramètre β fixé et énergie d'activation cohérente

Dans ce cas, le paramètre β est fixé identiquement au troisième cas. L'amélioration proposée est une variation de l'énergie d'activation plus cohérente à savoir une variation dans le même ordre de

grandeur que celle obtenue à $T_{ag} = 80^{\circ}\text{C}$. Des études portant sur l'énergie d'activation liée à la relaxation segmentale par courant de dépolarisation thermo-stimulés (TSDC) ont montré une chute de l'énergie d'activation lorsque la température diminue (Araujo *et al.* 2018, Ramos *et al.* 2020). Dans ce cas « bis », l'énergie d'activation évolue de manière similaire, c'est-à-dire qu'elle diminue lorsque la température diminue. Ce cas « bis » est illustré en Figure 19 et les paramètres de modélisation sont présentés dans le Tableau 9. En imposant une variation de l'énergie d'activation avec le même ordre de grandeur que celle obtenue à $T_{ag} = 80^{\circ}\text{C}$, la modélisation TNM ne s'accorde pas avec les données expérimentales, en particulier pour les températures éloignées de la température de transition vitreuse.

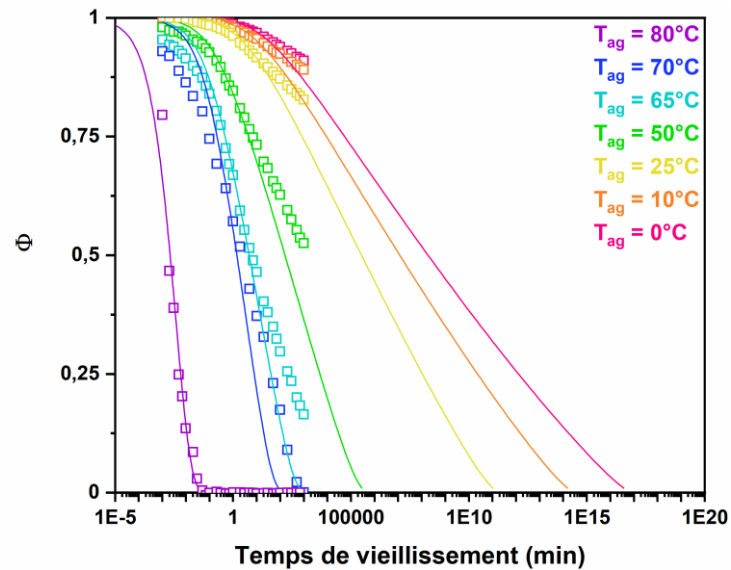


Figure 19: Modélisation des fonctions de relaxation par le modèle TNM du système DGEBA-TTDA vieilli à différentes températures de vieillissement entre 0,001 et 1 000 minutes. Les données expérimentales sont représentées par des carrés vides de couleur, la modélisation TNM par des traits continus

Température de vieillissement ($^{\circ}\text{C}$)	β	x	Δh^* (kJ/mol)
80	0,74	0,5	696
70	0,74	0,5	673
65	0,74	0,5	668
50	0,74	0,5	636
25	0,74	0,5	630
10	0,74	0,5	618
0	0,74	0,5	613

Tableau 9: Paramètres d'ajustement TNM du système DGEBA-TTDA (Cas 3 bis)

Une simulation isochrone du vieillissement est effectuée afin de valider l'amélioration de la modélisation TNM. La méthode de calcul pour la simulation est identique à celle présentée pour le troisième cas, seules les valeurs des paramètres TNM ont changé. Le résultat est présenté en Figure 20.

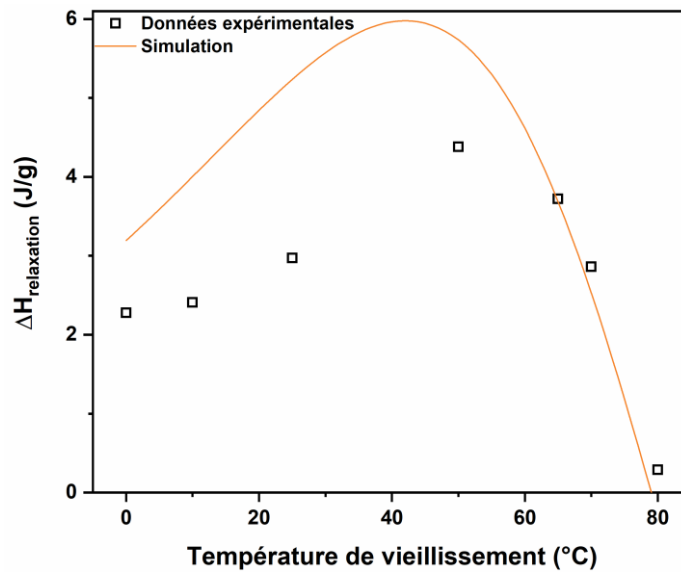


Figure 20: Simulation d'un vieillissement isochrone de 1 000 minutes à partir des paramètres TNM définis pour le cas 3 bis. Les données expérimentales sont symbolisées par des carrés et la simulation par un trait plein

Comme dans le cas précédent, la simulation est en accord avec les données expérimentales pour les températures de vieillissement sur la plage de températures comprises entre T_g et $T_g - 20^\circ\text{C}$. La modification de l'énergie d'activation ne permet pas de simuler le vieillissement isochrone à basse température. En effet, le ralentissement observé à basses températures ne peut pas être modélisé avec les paramètres TNM définis précédemment.

5. 4^{ème} cas : Variation du paramètre β

Dans ce quatrième cas, le paramètre β est laissé libre, et le paramètre de partition x est lui fixé par la relation de Hodge. Enfin, le paramètre d'ajustement pré-exponentiel τ_0 et l'énergie d'activation sont laissés libres. La méthode utilisée pour appliquer le modèle TNM aux données expérimentales est la suivante. La température de vieillissement de 80°C est utilisée comme référence pour l'ajustement des paramètres TNM. Ces paramètres sont appliqués à la température de vieillissement de 70°C , puis les paramètres β et x sont ajustés, puis le paramètre τ_0 et l'énergie d'activation sont laissés libres afin d'affiner l'ajustement TNM aux données expérimentales. Pour les températures de vieillissement inférieures, les paramètres de modélisation précédents sont utilisés comme guides avant d'être ajustés.

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 21 et les paramètres d'ajustement dans le Tableau 10. Les modélisations TNM s'accordent aux données expérimentales pour l'ensemble des températures de vieillissement. La diminution de la température de vieillissement provoque une diminution de l'ensemble des paramètres. La variation du paramètre β en fonction de la température de vieillissement équivaut à formuler l'hypothèse que la nature de la mobilité moléculaire associée au vieillissement par relaxation structurale évolue en fonction de la distance entre la température de vieillissement et celle de la transition vitreuse.

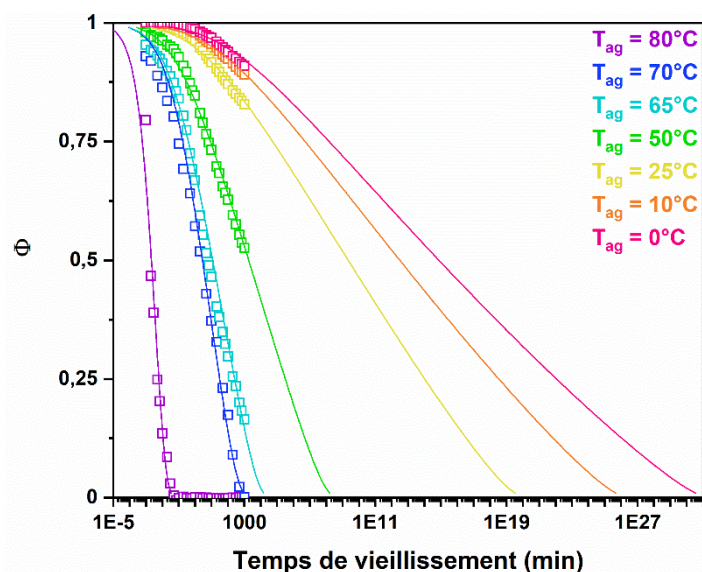


Figure 21: Modélisation des fonctions de relaxation par le modèle TNM du système DGEBA-TTDA vieilli à différentes températures de vieillissement entre 0,001 et 1 000 minutes. Les données expérimentales sont représentées par des carrés vides de couleur, la modélisation TNM par des traits continus

Température de vieillissement (°C)	β	x	Δh^* (kJ/mol)
80	0,74	0,50	696
70	0,51	0,30	673
65	0,50	0,28	668
50	0,47	0,26	636
25	0,34	0,14	630
10	0,32	0,13	618
0	0,31	0,10	614

Tableau 10: Paramètres d'ajustement TNM du système DGEBA-TTDA (Cas 4)

Une simulation isochrone du vieillissement est effectuée afin de valider les paramètres de la modélisation TNM. La méthode de calcul pour la simulation est identique à celle présentée pour les cas précédents, seules les valeurs des paramètres TNM ont changées. Une variation entre le paramètre β et la température de vieillissement est établie, de la même manière que pour la variation de τ_{TNM} en fonction de la température de vieillissement. La relation mathématique est présentée en Figure 22.

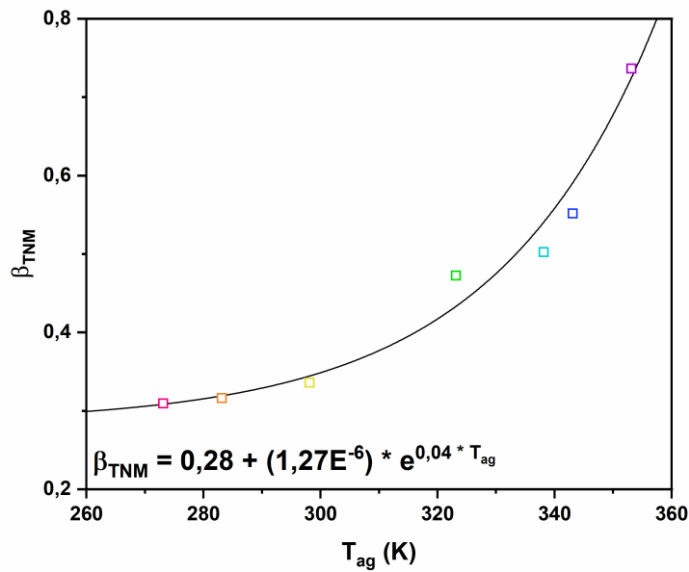


Figure 22: Détermination d'une relation mathématique entre le β_{TNM} et la température de vieillissement

Le résultat de la simulation du vieillissement isochrone est présenté en Figure 23.

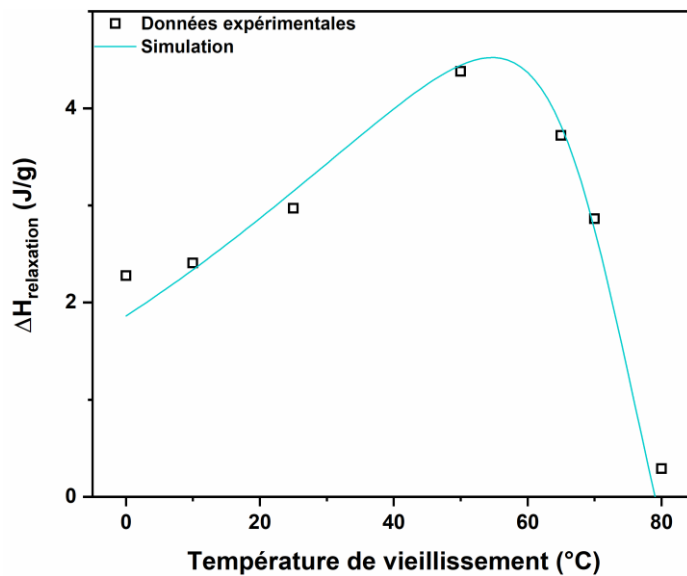


Figure 23: Simulation d'un vieillissement isochrone de 1 000 minutes à partir des paramètres TNM définis pour le cas 4. Les données expérimentales sont symbolisées par des carrés et la simulation par un trait plein

Comme présenté sur la Figure 23, la simulation de vieillissement isochrone s'accorde avec les données expérimentales sur une plus large gamme de température que les cas précédents. En effet, la simulation concorde avec les données expérimentales jusqu'à 70°C sous la température de transition vitreuse. La déviation de la simulation par rapport aux données expérimentales au-delà de $T_g - 70^\circ\text{C}$ peut être expliquée par le manque de robustesse de la modélisation à partir de cette température. En effet, à la température de vieillissement correspondant à $T_g - 70^\circ\text{C}$, la fenêtre expérimentale de 1 000 minutes ne permet pas d'excéder l'induction du phénomène de recouvrance enthalpique. Contrairement aux simulations des cas précédents, la queue à basse température de la recouvrance enthalpique est bien décrite. Cette simulation permet de valider l'hypothèse que le paramètre d'étirement β de la fonction de relaxation varie en fonction de la température de vieillissement. Mais aussi l'idée qu'il existerait plusieurs dynamiques de relaxation : une dynamique principalement

coopérative aux températures proches de la transition vitreuse et une dynamique liée aux mouvements locaux à petite échelle qui devient prédominante avec la diminution de la température de vieillissement (Righetti *et al.* 2017, Monnier *et al.* 2020).

III. Conclusion

Dans ce chapitre le vieillissement du système DGEBA – TTDA par relaxation structurale a été étudié par calorimétrie. L'utilisation de la calorimétrie à balayage rapide a permis l'étude du vieillissement sur une large gamme de températures. Premièrement une expérience de vieillissement isochrone a été réalisée entre $T_g + 10^\circ\text{C}$ et $T_g - 80^\circ\text{C}$. La variation de l'enthalpie de relaxation en fonction de la température de vieillissement présente un profil de cloche asymétrique. A basse température, un ralentissement cinétique est observé. Ce profil est le résultat de la compétition de deux phénomènes antagonistes L'un est d'origine thermodynamique : la force motrice de la relaxation structurale augmente avec la diminution de la température de vieillissement. L'autre est d'origine cinétique : la mobilité moléculaire est réduite avec la diminution de la température.

Par la suite, des expériences de vieillissements isothermes ont été réalisées pour des températures définies à partir du profil enthalpique isochrone. Ces températures sont réparties afin de sonder les cinétiques à des températures plus ou moins proches de la transition vitreuse, et de comprendre la cinétique de vieillissement dans la gamme de température d'utilisation du réseau. Pour les températures éloignées de la transition vitreuse les pics endothermiques apparaissent sous le saut de capacité calorifique caractéristique de la transition vitreuse. Les cinétiques de vieillissement pour les températures dans le vitreux lointain présentent un temps d'induction du phénomène de relaxation plus grand que les cinétiques de vieillissement proche de la transition vitreuse. La fenêtre de temps expérimental ne permet pas d'avoir une cinétique complète à basse température. Il est nécessaire d'utiliser des modèles afin de prédire le comportement à ces températures-là.

La modélisation KWW est trop limitée pour prédire de manière réaliste le comportement de relaxation. La modélisation TNM permet de prendre en compte le caractère thermodynamique de la relaxation. Plusieurs hypothèses sont avancées. La première est de considérer la cinétique de relaxation identique pour toutes les températures de vieillissement. Cela se traduit par le maintien du paramètre d'étirement β constant quelle que soit la température de vieillissement. La relation de Hodge reliant le paramètre β et le facteur de partition x est utilisée pour fixer ce dernier. La modélisation TNM n'est pas pertinente dans ce cas de figure. L'hypothèse d'une cinétique identique est invalidée par la simulation d'un vieillissement isochrone à partir des paramètres TNM, en effet la simulation ne permet pas de décrire l'asymétrie observée à basse température expérimentalement. La dernière hypothèse avancée est une variation du paramètre β ce qui implique une cinétique variable en fonction de la température de vieillissement. La modélisation TNM suit les données expérimentales et la simulation à partir de ces paramètres permet de décrire l'ensemble du vieillissement isochrone sur une large plage de températures.

Ce résultat est un argument en faveur de l'idée selon laquelle, le phénomène de relaxation est régi par des mouvements coopératifs proches de la transition vitreuse. Tandis qu'à plus basses températures la mobilité moléculaire est liée à des mouvements à plus petite échelle. En effet, plus β est proche de 1, plus la distribution des temps de relaxation est étroite ce qui suggère que les molécules relaxent ensemble de manière plus coopérative. (Brun 2011)

La méthode de modélisation développée dans ce chapitre (4^{ème} cas) pour prédire le vieillissement sera appliquée pour tous les autres systèmes étudiés.

IV. Bibliographie

- Araujo, S., Delpouve, N., Dhotel, A., Domenek, S., Guinault, A., Delbreilh, L., Dargent, E. (2018). Reducing the Gap between the Activation Energy Measured in the Liquid and the Glassy States by Adding a Plasticizer to Polylactide. *ACS Omega*, 3(12), 17092-99.
- Atawa, B., Couvrat, N., Coquerel, G., Dargent, E., Saiter, A. (2018). Impact of chirality on the Glass Forming Ability and the crystallization from the amorphous state of 5-ethyl-5-methylhydantoin, a chiral poor glass former. *International journal of pharmaceutics*, 540(1-2), 11-21
- Badrinarayanan, P., Zheng, W., Li, Q., Simon, S.L. (2007). The glass transition temperature versus the fictive temperature. *Journal of non-crystalline solids*, 353(26), 2603-12
- Boucher, V. M., Cangialosi, D., Alegría, A., Colmenero, J. (2011). Enthalpy Recovery of Glassy Polymers: Dramatic Deviations from the Extrapolated Liquidlike Behavior. *Macromolecules*, 44(20), 8333-42
- Brun, C. (2011). Des liquides surfondus aux verres : Etude des corrélations à et hors équilibre. Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, Paris 11
- Czerniecka-Kubicka, A., Zarzyka, I., Pyda, M. (2020). Long-term physical aging tracked by advanced thermal analysis of Poly (N-Isopropylacrylamide): A smart polymer for drug delivery system. *Molecules*, 25(17), 3810
- Frigione, M., Naddeo, C., Acierno, B. (2000). Epoxy resins employed in civil engineering applications : effects of exposure to mild temperatures. *MATERIALS ENGINEERING-MODENA*, 11(1), 59-80
- Grassia, L., Koh, Y.P., Rosa, M., Simon, S.L. (2018). Complete set of enthalpy recovery data using Flash DSC: experiment and modeling. *Macromolecules*, 51(4), 1549-58
- Gunawan, L., Johari, G. P., Shanker, R.M. (2006). Structural Relaxation of Acetaminophen Glass. *Pharmaceutical Research*, 23(5), 967-79
- Hodge, I. M. (1987). Effects of annealing and prior history on enthalpy relaxation in glassy polymers. 6. Adam-Gibbs formulation of nonlinearity. *Macromolecules*, 20(11), 2897-2908
- Hodge, I. M. (1994). Enthalpy Relaxation and Recovery in Amorphous Materials ». *Journal of Non-Crystalline Solids*, 169(3), 211-66
- Hodge, I. M. (1997). Adam-Gibbs Formulation of Enthalpy Relaxation near the Glass Transition. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 102(2), 195
- Hutchinson, J. M. (1998). Interpretation of glass transition phenomena in the light of the strength-fragility concept. *Polymer international*, 47(1), 56-64
- Hutchinson, J. M., Ruddy, M. (1988). Thermal cycling of glasses. II. Experimental evaluation of the structure (or nonlinearity) parameter x . *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 26(11), 2341-66

- Koh, Y.P., Simon, S.L. (2008). Structural Relaxation of Stacked Ultrathin Polystyrene Films. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 46(24), 2741-53
- Monnier, X., Delpouve, N., Saiter-Fourcin, A. (2020). Distinct dynamics of structural relaxation in the amorphous phase of poly (l-lactic acid) revealed by quiescent crystallization. *Soft matter*, 16(13), 3224-33
- Monnier, X., Marina, S., Lopez de Pariza, X., Sardón, H., Martin, J., Cangialosi, D. (2021). Physical Aging Behavior of a Glassy Polyether. *Polymers*, 13(6), 954
- Montserrat, S. (1994). Physical aging studies in epoxy resins. I. Kinetics of the enthalpy relaxation process in a fully cured epoxy resin. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 32(3), 509-22
- Montserrat, S., Cortés, P., Pappin, A.J, Quah, K.H, Hutchinson, J.M. (1994). Structural relaxation in fully cured epoxy resins. *Journal of non-crystalline solids*, 172, 1017-22
- Morris, C., Taylor, A.J., Farhat, I.A., MacNaughtan, W. (2011). Modelling of physical ageing in starch using the TNM equation. *Carbohydrate research*, 346(9), 1122-28
- Moynihan, C.T., Easteal, A.J., DeBolt M.A., Tucker, J. (1976b). Dependence of the fictive temperature of glass on cooling rate. *J. Am. Ceram. Soc.*, 59(1-2), 12-16
- Pappin, A. J., Hutchinson, J.M., Ingram, M.D. (1992). Enthalpy relaxation in polymer glasses: evaluation and interpretation of the Tool-Narayanaswamy parameter x for poly (vinyl chloride). *Macromolecules*, 25(3), 1084-89
- Ramos, J.J.M., Diogo, H.P. (2020). Calorimetric (DSC) and dielectric (TSDC) investigation on the thermal behavior and molecular mobility in the supercooled liquid and glassy states of bifonazole and lamotrigine. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 145, 3077-85
- Righetti, M. C., Mele, E. (2019). Structural Relaxation in PLLA: Contribution of Different Scale Motions. *Thermochimica Acta*, 672, 157-61
- Sasabe, H., Moynihan, C.T. (1978). Structural relaxation in poly (vinyl acetate). *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 16(8), 1447-57
- Schawe, J.E.K. (2015). Measurement of the thermal glass transition of polystyrene in a cooling rate range of more than six decades. *Thermochimica Acta*, 603, 128-134
- Simon, S. L., Sobieski, J. W., Plazek, D. J. (2001). Volume and Enthalpy Recovery of Polystyrene. *Polymer*, 42(6), 2555-67
- Simon, S.L., Bernazzani, P. (2006). Structural relaxation in the glass: Evidence for a path dependence of the relaxation time. *Journal of non-crystalline solids*, 352(42-49), 4763-68
- Sukanto, H., Raharjo, W.W., Ariawan, D., Triyono, J., Kaavesina, M. (2021). Epoxy resins thermosetting for mechanical engineering. *Open Engineering*, 11, 797-814

CHAPITRE 4 : IMPACT DE LA DENSITÉ DE RÉTICULATION SUR LES DYNAMIQUES DE RELAXATION

Comme mentionné dans le chapitre 1, la densité de réticulation influe sur le vieillissement par relaxation structurale. Les études du vieillissement par calorimétrie ont montré que l'augmentation de la densité de réticulation diminuait la recouvrance enthalpique (Lee et al. 1988, Lee et al. 1990).

Ce deuxième chapitre de résultats se consacre à l'investigation des dynamiques relaxationnelles au-dessus et en dessous de T_g sur deux systèmes qui diffèrent par la nature du durcisseur utilisé et par conséquent par la densité de réticulation. Les deux durcisseurs sont présentés dans le tableau 1 ci-dessous.

Système	DGEBA - TETA	DGEBA - TTDA
Durcisseur		
Unité constitutive du réseau		
M_{UCR} (g.mol ⁻¹)	1167	900
Densité de réticulation (mol.kg ⁻¹)	3,42	2,22

Tableau 1: Formule chimique des durcisseurs, unité constitutive des réseaux, densité de réticulation de chaque système

La première partie de ce chapitre sera consacrée à l'impact de la densité de réticulation sur la cinétique de recouvrance enthalpique. Dans le chapitre précédent, l'étude de la cinétique du vieillissement physique par calorimétrie à balayage rapide du système DGEBA – TTDA a permis la mise en place d'une méthode d'analyse fiable. Cette méthode sera appliquée dans le cadre de l'étude du système DGEBA – TETA. L'influence de la densité de réticulation sera analysée au travers des paramètres de modélisation TNM. Les cinétiques de recouvrance enthalpique seront comparées et discutées pour des vieillissements à égale distance de la transition vitreuse. Dans une seconde partie, la mobilité moléculaire sera étudiée à l'aide de la spectroscopie diélectrique sur le système modèle DGEBA – TTDA. Puis l'impact de la densité de réticulation sur les relaxations principales et secondaires sera discuté.

I. Étude de la cinétique de recouvrance enthalpique

A. Système DGEBA – TETA

1. Caractérisation du système

La température de transition vitreuse et la capacité calorifique du système DGEBA – TETA ont été déterminées par calorimétrie différentielle à modulation de température (MT-DSC). Le mode « Heat-only » a été utilisé avec une vitesse de chauffage de $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, une amplitude de $0,318\text{K}$ et une période de 60 secondes afin de vérifier que le système soit bien complètement réticulé. Trois cycles de chauffage et refroidissement ont été effectués comme indiqué par le protocole en Figure 1, afin de vérifier la stabilité de l'échantillon.

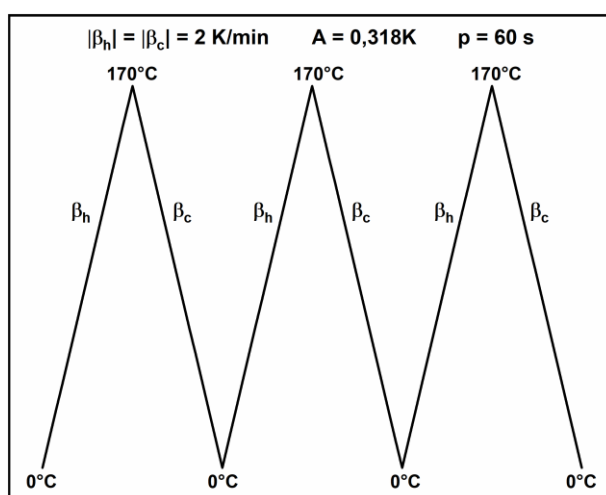


Figure 1: Protocole expérimental pour le système DGEBA-TETA en MT-DSC

À partir de cette mesure, la température de transition vitreuse et le saut de capacité calorifique à T_g du système réticulé max ont été définis et répertoriés dans le Tableau 2. La température de transition vitreuse est mesurée afin de vérifier que la mesure en FSC est représentative du système massif. Le saut de capacité calorifique est mesuré afin de pouvoir estimer la masse de l'échantillon en FSC.

Température de transition vitreuse (°C)	Saut de capacité calorifique à T_g (J/(g.K))
137	0,22

Tableau 2: Caractérisation thermique du système DGEBA-TETA par MT-DSC

Dans le Tableau 3 sont renseignées les valeurs de « thermal lags » calculées à partir des mesures en calorimétrie à balayage rapide suivant la méthode présentée dans le chapitre 3.

T_g , mid chauffage (°C)	142
T_g , mid refroidissement (°C)	137
Thermal lag dynamique (°C)	2,5
Thermal lag statique (°C)	3
Thermal lag total	5,5

Tableau 3 : Estimation des thermal lag du système DGEBA-TTDA

La valeur de thermal lag totale est de $5,5^\circ\text{C}$ et correspond globalement à l'écart entre $T_{g, \text{mid}}$ chauffage et $T_{g, \text{mid}}$ refroidissement. La température de transition vitreuse utilisée par la suite de ce

travail est estimée à 140°C. La masse des échantillons a été estimée suivant la méthode décrite dans le chapitre précédent.

2. Vieillessement isochrone

Les vieillissements isochrones ont été réalisés par FSC sur un échantillon dont la masse a été estimée à 29 nanogrammes. La Figure 2a détaille le protocole thermique utilisé. Une première rampe de chauffage jusqu'à 250°C efface tout vieillissement physique antérieur au sein du système. Puis le système est refroidi à la température de vieillissement (T_{ag}), un palier isotherme de 10 minutes est appliqué. Ensuite le système est refroidi à -70°C. Enfin deux rampes de chauffage successives sont appliquées afin d'observer la réponse du système vieilli et du système rajeuni respectivement. Les vitesses de rampe de chauffage et de refroidissement sont identiques (en valeur absolue) et égales à 1500 K/s. La plage de température de vieillissement s'étend de $T_g + 20^\circ\text{C}$ à $T_g - 80^\circ\text{C}$, par pas de 2°C entre 160 et 90°C puis par pas de 5°C entre 90 et 60°C .

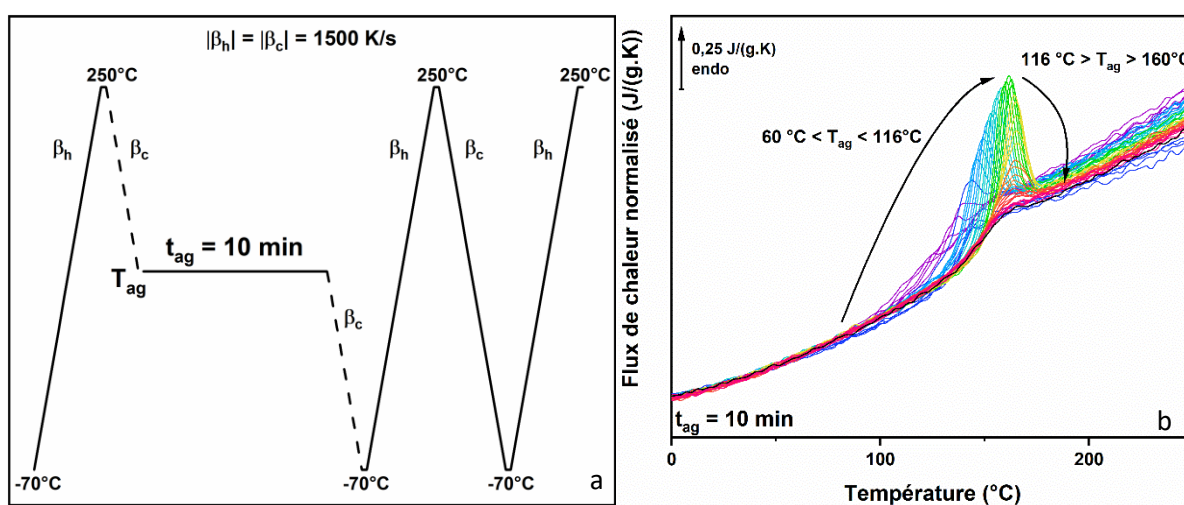


Figure 2: Protocole expérimental du vieillissement isochrone du système DGEBA-TETA (a) et flux de chaleur normalisés à la masse et à la vitesse de chauffage en fonction de la température pour le système DGEBA-TETA vieilli entre $T_g + 20^\circ\text{C}$ et $T_g - 80^\circ\text{C}$ pendant 10 minutes (b)

Le résultat du flux de chaleur normalisé en fonction de la température est présenté en Figure 2b. Lorsque la température de vieillissement décroît, à partir de la température de transition vitreuse, le pic endothermique, signature du vieillissement par relaxation structurale, augmente et se décale vers les hautes températures jusqu'à atteindre un maximum pour la température de vieillissement de 116°C . Puis le phénomène inverse est observé, le pic endothermique décroît, en se décalant vers les plus basses températures.

L'évolution de la recouvrance enthalpique en fonction de la température de vieillissement est représentée sur la Figure 3.

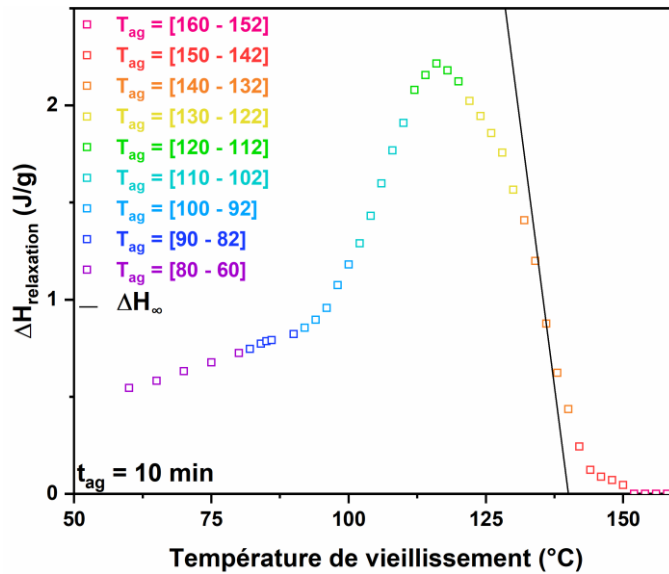


Figure 3: Évolution de l'enthalpie de recouvrance en fonction de la température de vieillissement pour le système DGEBA-TETA vieilli pendant 10 min à des températures de vieillissement comprises entre 60 et 160°C

Pour les températures de vieillissement supérieures à 134°C, la relaxation structurale se produit suffisamment rapidement pour atteindre l'équilibre en 10 minutes de vieillissement. Ainsi, l'enthalpie de recouvrance mesurée sur la plage de température de vieillissement entre 134 et 140°C correspond à $\Delta H_{\infty} = \Delta Cp * (Tg_{mid} - T_{ag})$. Entre 134 et 116°C, la dépendance de l'enthalpie de relaxation à la température de vieillissement continue de croître, mais ne suit plus $\Delta H_{\infty} = \Delta Cp * (Tg_{mid} - T_{ag})$. Cela signifie que pour un temps de vieillissement de 10 minutes, la recouvrance enthalpique n'atteint pas la valeur correspondant à l'équilibre.

De plus, à partir de la température de vieillissement de 116°C, une diminution de la recouvrance enthalpique est observée. Ces observations sont similaires à celles faites pour le système DGEBA – TTDA présentées dans le chapitre 3. La démarche pour étudier la cinétique de recouvrance enthalpique est identique à celle décrite pour le système DGEBA – TTDA dans le chapitre précédent. Ainsi, six températures ont été choisies pour effectuer une étude de vieillissements isothermes : 140, 135, 125, 105, 80 et 70°C.

3. Vieillissements isothermes

Les vieillissements isothermes ont été réalisés par FSC à partir d'un échantillon dont la masse a été estimée à 29 nanogrammes. La Figure 4a détaille le protocole thermique utilisé. Une première rampe de chauffage jusqu'à 250°C efface tout vieillissement physique antérieur au sein du système. Puis le système est refroidi à la température de vieillissement (T_{ag}), une isotherme de durée t_{ag} définie est appliquée, puis le système est refroidi à -70°C. Enfin deux rampes de chauffage successives sont appliquées afin d'observer la réponse du système vieilli et du système rajeuni respectivement. Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont identiques et égales à 1500 K/s. Les températures de vieillissement préalablement définies sont : 140, 135, 125, 105, 80 et 70°C. La plage de durée de vieillissement s'étend de 0,001 minute à 1000 minutes.

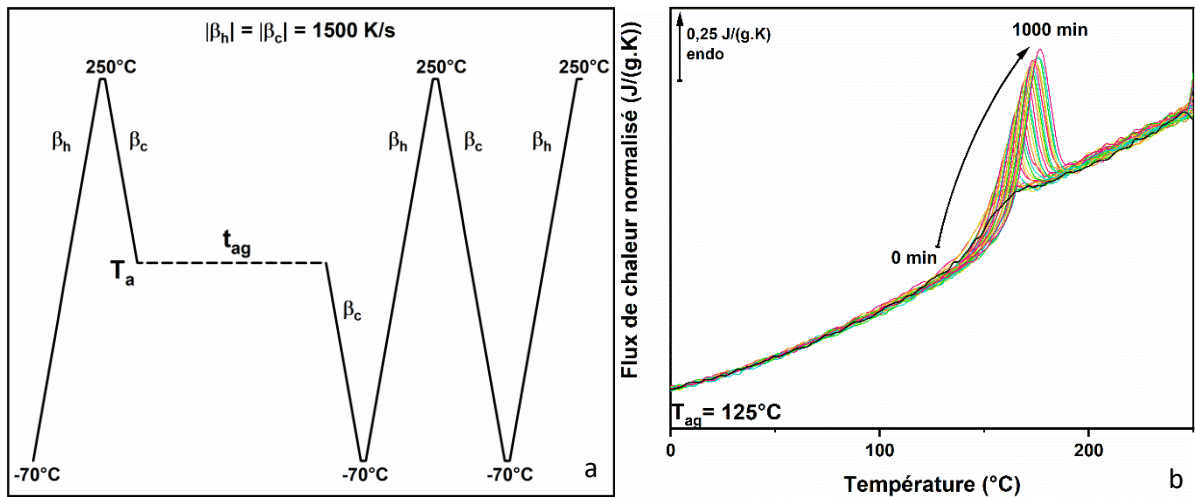


Figure 4: Protocole expérimental du vieillissement isotherme du système DGEBA-TETA (a) et flux de chaleur normalisés à la masse et à la vitesse en fonction de la température pour le système DGEBA-TETA vieilli entre 0,001 et 1000 minutes à 125°C (b)

Le flux de chaleur normalisé en fonction de la température est présenté en Figure 4b pour la température de vieillissement de 125°C. L'augmentation du temps de vieillissement a pour conséquence l'augmentation du pic endothermique et un décalage de celui-ci vers les hautes températures. Lors des vieillissements à plus basses températures, le pic endothermique ne se superpose plus au saut de capacité calorifique mais apparaît sous Tg. La recouvrance enthalpique pour chacune des températures de vieillissement est calculée et les résultats sont présentés en Figure 5.

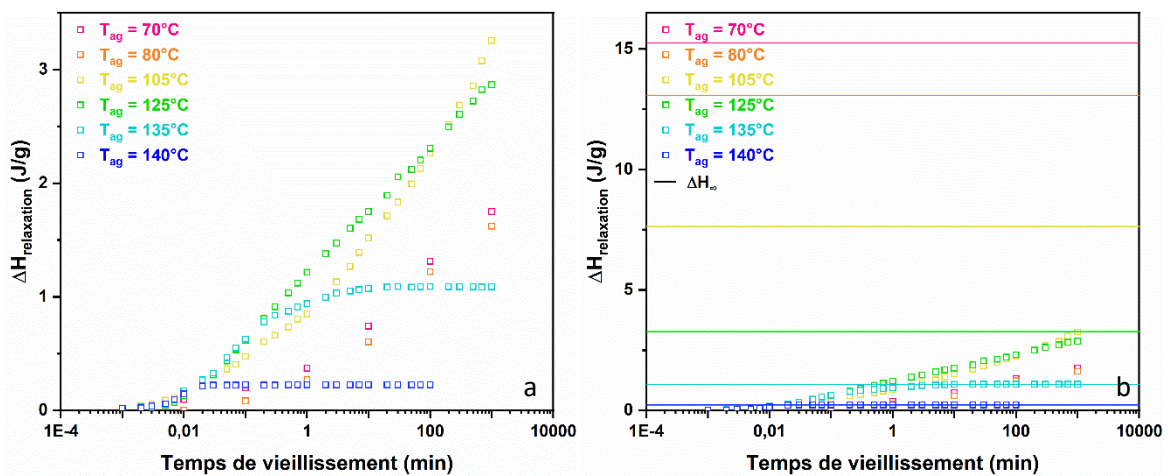


Figure 5: Évolution de l'enthalpie de relaxation en fonction du temps de vieillissement pour le système DGEBA-TTDA vieilli à 140, 135, 125, 105, 80 et 70°C pendant une durée de 0,001 à 1000 minutes (a) avec les valeurs de recouvrance enthalpique à l'équilibre (b)

Lorsque $T_{ag} = 140$ ou 135°C , le système atteint l'équilibre en 1 000 minutes ou moins. En effet les plateaux équivalents aux valeurs d'enthalpie d'équilibre $\Delta H_{\infty} = 0,22$ et $1,09 \text{ J/(g.K)}$ respectivement sont atteints. L'équilibre n'est plus atteint pour les températures de vieillissement inférieures à 135°C dans la fenêtre temporelle de l'expérience limitée à 1 000 minutes. À noter qu'une superposition des cinétiques de relaxation est observée pour les températures de vieillissement de 140, 135 et 125°C . Une divergence des données apparaît lorsque le système tend vers l'équilibre. Pour les températures de vieillissement ($T_{ag} = 80$ et 70°C), les données divergent significativement de la tendance obtenue pour $T_{ag} = [140 ; 135 ; 125^{\circ}\text{C}]$. En effet, le temps d'induction du phénomène de relaxation est plus

grand. Pour ces dernières températures de vieillissements l'enthalpie d'équilibre est loin d'être atteinte, comme le montre la Figure 5b. Enfin, lorsque $T_{ag} = 105^{\circ}\text{C}$ la cinétique de recouvrance enthalpique ne se superpose à aucune autre cinétique. Cela pourrait être expliqué par le fait qu'à cette température, il n'y a pas de prédominance d'un régime cinétique en particulier.

4. Modélisation par le modèle de Tool-Narayanaswamy-Moynihan (TNM)

La modélisation du vieillissement physique par le modèle théorique TNM est utilisée pour accéder au comportement cinétique complet. Seule la méthode du cas final présentée dans le chapitre 3 a été appliquée aux fonctions de relaxation du système DGEBA – TETA. Pour rappel, dans ce cas de figure, le paramètre β varie avec la température de vieillissement, le paramètre de partition x est fixé par la relation de Hodge. Les modélisations TNM s'accordent aux données expérimentales pour l'ensemble des températures de vieillissement. La diminution de la température de vieillissement provoque une diminution de l'ensemble des paramètres. La variation du paramètre β en fonction de la température de vieillissement équivaut à formuler l'hypothèse que la nature de la mobilité moléculaire associée au vieillissement par relaxation structurale évolue en fonction de la distance entre la température de vieillissement et celle de la transition vitreuse. La Figure 6 illustre les fonctions de relaxations ainsi que la modélisation TNM, les paramètres de modélisation sont présentés dans le Tableau 4.

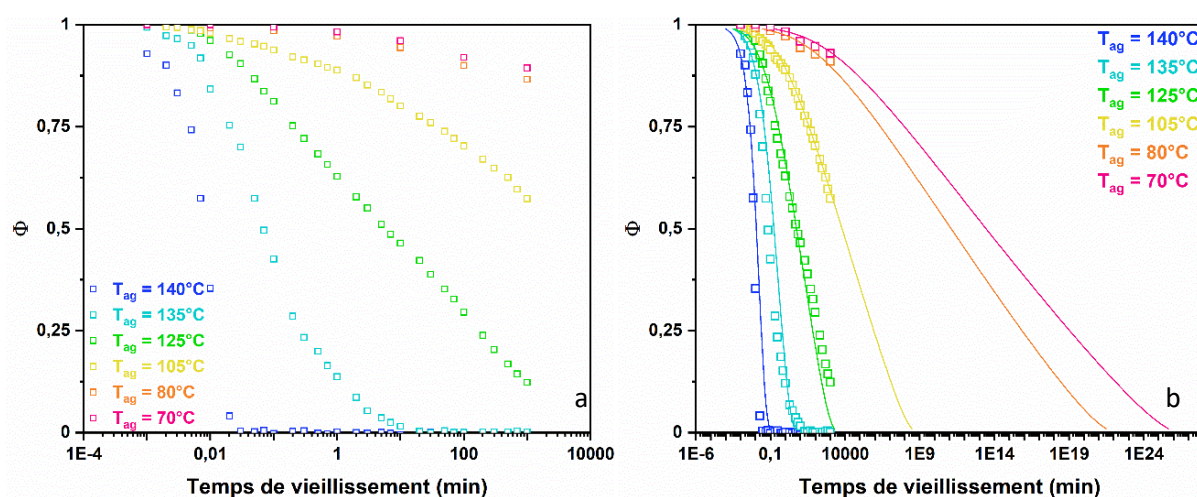


Figure 6: Fonctions de relaxation (a) et modélisation par le modèle TNM (b) du système DGEBA-TETA après un vieillissement isotherme entre 0,001 et 1 000 minutes à différentes températures de vieillissement. Les données expérimentales sont représentées par des carrés vides de couleur, la modélisation TNM par des traits continus.

Température de vieillissement ($^{\circ}\text{C}$)	β	x	Δh^* (kJ/mol)
140	0,80	0,66	821
135	0,75	0,52	806
125	0,60	0,37	782
105	0,45	0,24	764
80	0,30	0,1	748
70	0,28	0,08	737

Tableau 4 : Paramètres d'ajustement TNM du système DGEBA-TETA

Une simulation isochrone de 1 000 minutes du vieillissement est effectuée afin de valider les paramètres de la modélisation TNM. La méthode de calcul pour la simulation est identique à celle présentée dans le chapitre 3, seules les valeurs des paramètres TNM ont changées. À partir des temps de relaxation une relation mathématique est établie en fonction de la température de vieillissement afin d'estimer le temps de relaxation pour une large gamme de températures (Figure 7a). Une variation entre le paramètre β et la température de vieillissement est établie, de la même manière que pour la variation de τ_{TNM} en fonction de la température de vieillissement. La relation mathématique est présentée en Figure 7b.

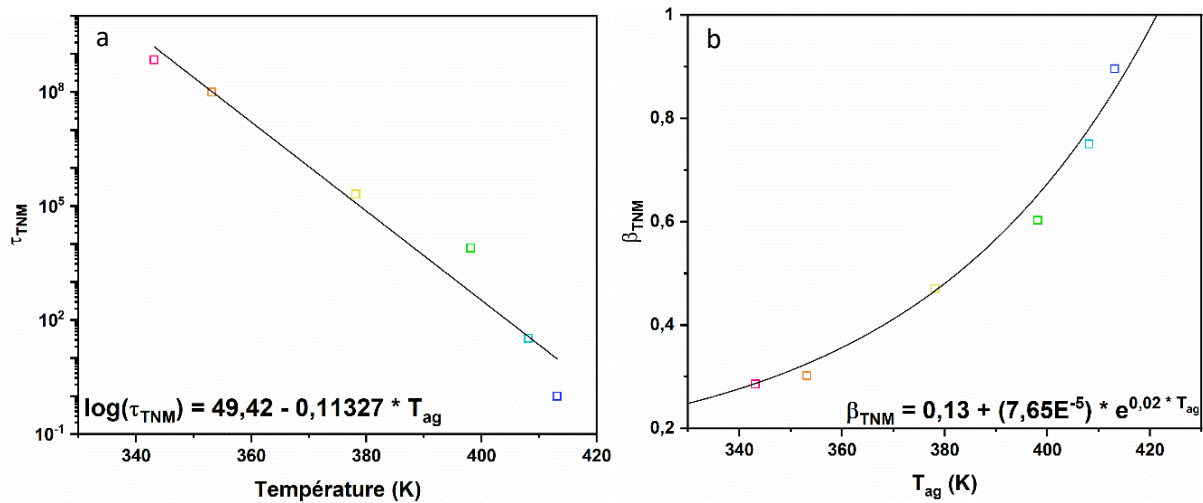


Figure 7: Détermination d'une relation mathématique entre le temps de relaxation TNM et la température de vieillissement (a) et entre le β_{TNM} et la température de vieillissement (b)

Le résultat de la simulation du vieillissement isochrone est présenté en Figure 8.

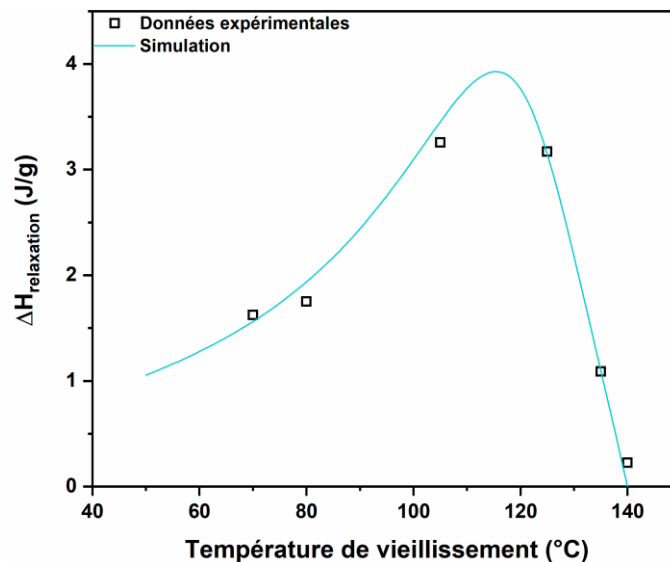


Figure 8: Simulation d'un vieillissement isochrone de 1 000 minutes à partir des paramètres TNM définis. Les données expérimentales sont symbolisées par des carrés et la simulation par un trait plein

Comme présenté sur la Figure 8, la simulation de vieillissement isochrone s'accorde avec les données expérimentales sur une large gamme de températures. En effet, la simulation concorde avec les données expérimentales jusqu'à 70°C sous la température de transition vitreuse.

B. Impact de la densité de réticulation

Les deux systèmes DGEBA étudiés présentent des différences en termes de température de transition vitreuse, de saut de capacité calorifique à la transition vitreuse et de densité de réticulation. Ces valeurs sont rappelées dans le tableau 5. Les valeurs de transition vitreuse et de saut de capacité calorifique à la transition vitreuse ont des conséquences dans les expériences de vieillissement physique. En effet, l'enthalpie de relaxation à l'équilibre ($\Delta H_{\infty} = \Delta C_p * (T_{g, mid} - T_{ag})$) sera différente entre les deux systèmes étudiés pour un vieillissement à égale distance de $T_{g, mid}$.

Systèmes	DGEBA – TETA	DGEBA – TTDA
Température de transition vitreuse (°C)	140	79
Saut de capacité calorifique (J/(g.K))	0,22	0,32
Densité de réticulation (mol.kg ⁻¹)	3,42	2,22

Tableau 5 : Température de transition vitreuse et saut de capacité calorifique à la transition vitreuse pour les systèmes étudiés par calorimétrie à balayage rapide

1. Vieillissements isochrones

L'impact de la densité de réticulation est tout d'abord étudié pour les vieillissements isochrones sur les deux systèmes. La figure 9 illustre cette comparaison sur une plage de température de $T_{g, mid} - T_{ag} = -10^{\circ}\text{C}$ à $T_{g, mid} - T_{ag} = 80^{\circ}\text{C}$.

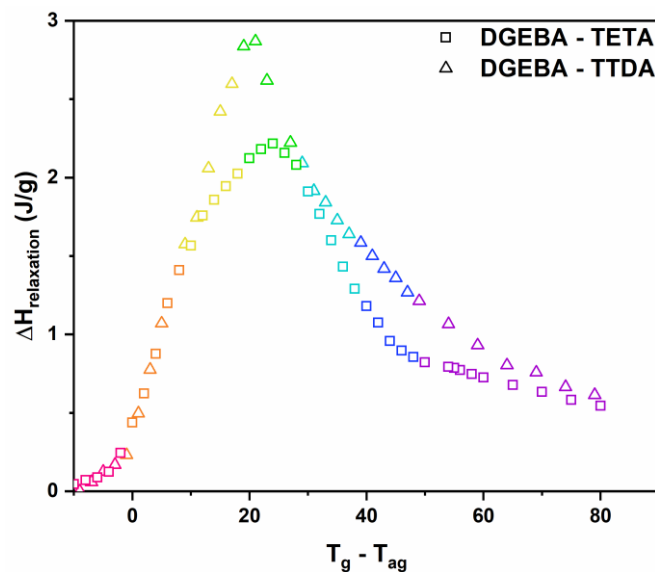


Figure 9: Enthalpie de relaxation en fonction de $T_g - T_{ag}$ pour vieillissements isochrones sur les systèmes DGEBA - TTDA et DGEBA - TETA

Pour $0 < T_g - T_{ag}$ (°C) < 10 , aucune différence de cinétique n'est observée. A partir de $T_g - T_{ag} = 10^{\circ}\text{C}$, un ralentissement de la cinétique est observé pour le système DGEBA – TETA. Ce ralentissement se traduit par l'écart par rapport à la droite d'équilibre ΔH_{∞} , puis par la diminution de l'enthalpie de relaxation avec l'augmentation de $T_g - T_{ag}$. Le système DGEBA – TTDA montre lui aussi un ralentissement de sa cinétique mais cet effet apparaît plus tardivement ($T_g - T_{ag} = 25^{\circ}\text{C}$). À partir de $T_g - T_{ag} = 70^{\circ}\text{C}$, les cinétiques des deux systèmes semblent être les mêmes. À noter que sur la plage de température de $25 < T_g - T_{ag}$ (°C) < 60 le ralentissement de la cinétique est plus important pour le système DGEBA – TETA. Cela peut être expliqué par la densité de réticulation qui diffère, la mobilité étant plus limitée dans un réseau plus dense. La similitude de comportement à basse température pour les deux systèmes est un argument en faveur de l'existence d'un changement de dynamique à

basse température. En effet, à basses températures la dynamique serait régie par des mouvements locaux, la densité du réseau n'aurait alors pas d'influence.

2. Cinétiques de vieillissements isothermes à $T_{g, mid} - T_{ag}$ équivalent

L'impact de la densité de réticulation est étudié pour des vieillissements isothermes à distance équivalente de la transition vitreuse. La figure 10 illustre la cinétique de vieillissement et la fonction de relaxation associée pour une température de vieillissement égale à la température de transition vitreuse. On rappelle à ce propos que l'hétérogénéité dynamique est telle sur ces systèmes époxy qu'une signature du vieillissement par relaxation structurale peut être observée à $T_{g, mid}$ bien que cela puisse sembler contre intuitif.

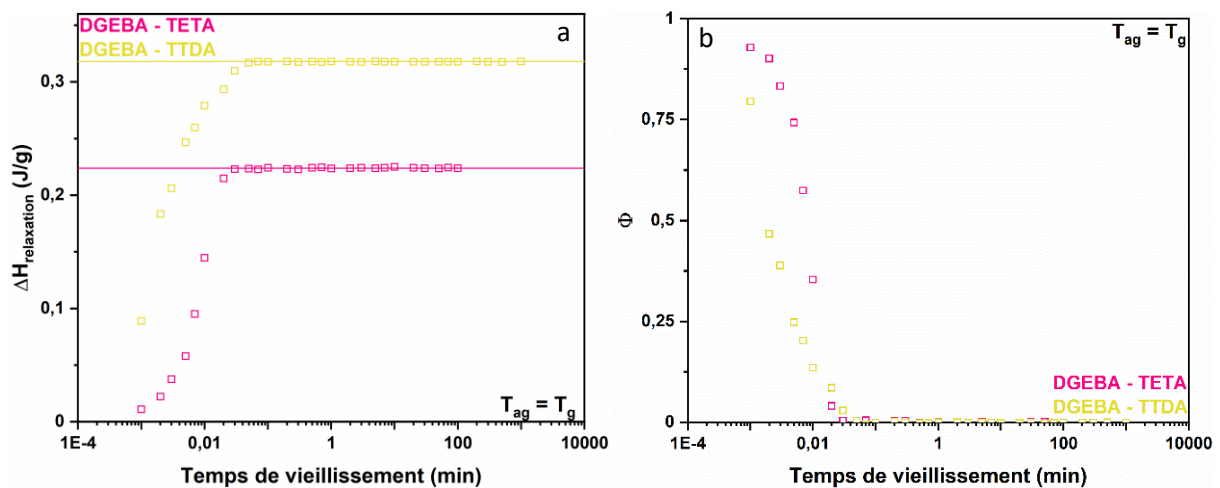


Figure 10: Systèmes DGEBA – TETA et DGEBA – TTDA vieillis à la température de transition vitreuse pendant des durées comprises entre 0,001 et 1 000 minutes (a) cinétiques de vieillissement (b) fonction de relaxation

Le temps d'induction à la relaxation structurale est plus grand pour le système DGEBA – TETA. La densité de réticulation plus importante pour ce système peut expliquer cette observation. En effet, un système plus dense a une mobilité moléculaire plus réduite, lors de la relaxation structurale le temps d'induction sera donc plus grand. Le système DGEBA – TETA a une fonction de relaxation plus étroite et le système DGEBA – TTDA une cinétique plus rapide. Néanmoins ces différences restent subtiles.

L'impact de la densité de réticulation est également étudié pour des vieillissements isothermes à un écart de 15°C de la transition vitreuse. La figure 11 illustre la cinétique de vieillissement et la fonction de relaxation associée pour une température de vieillissement $T_{ag} = T_g - 15^\circ\text{C}$.

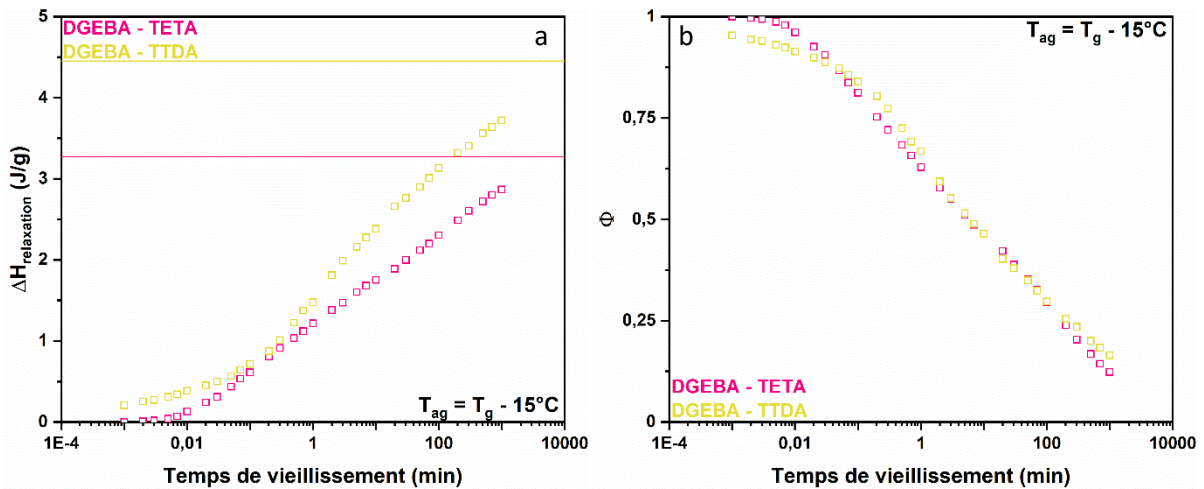


Figure 11: Systèmes DGEBA – TETA et DGEBA – TTDA vieillis à $T_{ag} = T_g - 15^\circ\text{C}$ pendant des durées comprises entre 0,001 et 1 000 minutes (a) cinétiques de vieillissement (b) fonction de relaxation

Comme indiqué précédemment l'impact de la densité de réticulation sur la cinétique de relaxation et la fonction de relaxation est subtil à cet écart de la transition vitreuse.

Enfin, l'impact de la densité de réticulation est étudié pour des vieillissements isothermes à un écart de 70°C de la transition vitreuse. La figure 12 illustre la cinétique de vieillissement et la fonction de relaxation associée pour une température de vieillissement $T_{ag} = T_g - 70^\circ\text{C}$.

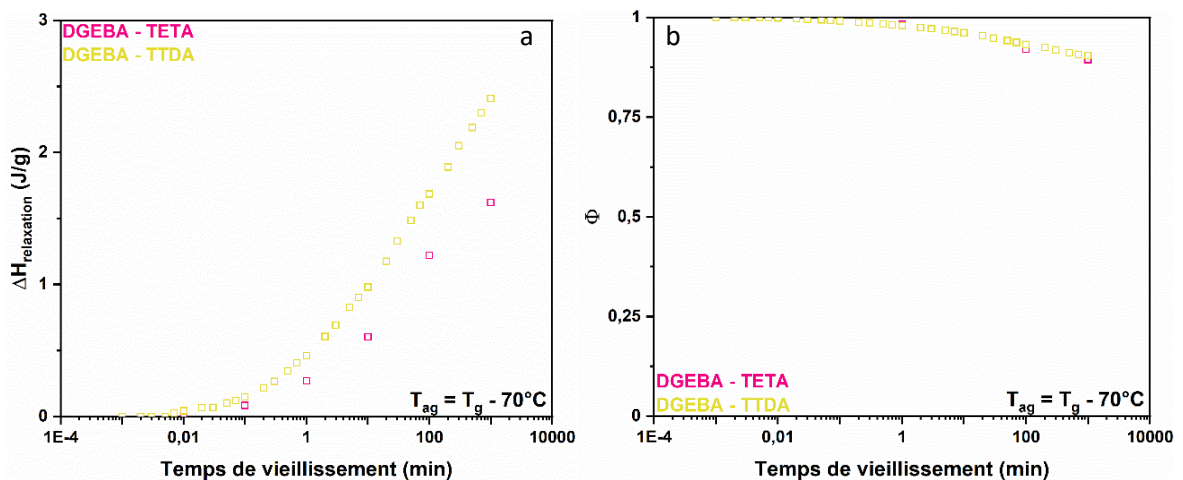


Figure 12: Systèmes DGEBA – TETA et DGEBA – TTDA vieillis à $T_{ag} = T_g - 70^\circ\text{C}$ pendant des durées comprises entre 0,001 et 1 000 minutes (a) cinétiques de vieillissement (b) fonction de relaxation

À cette distance de la transition vitreuse, la même observation est faite concernant le temps d'induction au phénomène de la relaxation structurale. À noter, qu'à ces températures de vieillissement, les systèmes sont loin d'avoir atteint l'équilibre. Cela peut expliquer la « superposition » apparente des fonctions de relaxation.

Bien que des effets apparaissent au niveau de l'induction du phénomène de relaxation et en termes de vitesse de relaxation, l'observation des cinétiques de recouvrance enthalpique et des fonctions de relaxation pour des vieillissement à différentes distances de la transition vitreuse ne permet pas de conclure définitivement sur un impact clair de la densité de réticulation. Les modélisations TNM présentées précédemment peuvent compléter ces observations.

3. Modélisation de Tool-Narayanaswamy-Moynihan (TNM)

Comme expliqué dans le chapitre 2, la modélisation TNM a mis en avant une variation du paramètre β avec la température de vieillissement. L'hypothèse avancée est que la nature de la mobilité moléculaire associée au vieillissement par relaxation structurale évolue en fonction de la distance entre la température de vieillissement et celle de la transition vitreuse. La modélisation des vieillissements isochrones à partir des paramètres TNM sur une large gamme de températures permet de la valider. Afin d'étudier l'influence de la densité de réticulation, l'évolution du paramètre β et de l'énergie d'activation (Δh^*) en fonction de l'écart de température entre la transition vitreuse et le vieillissement sont tracés en Figure 13.

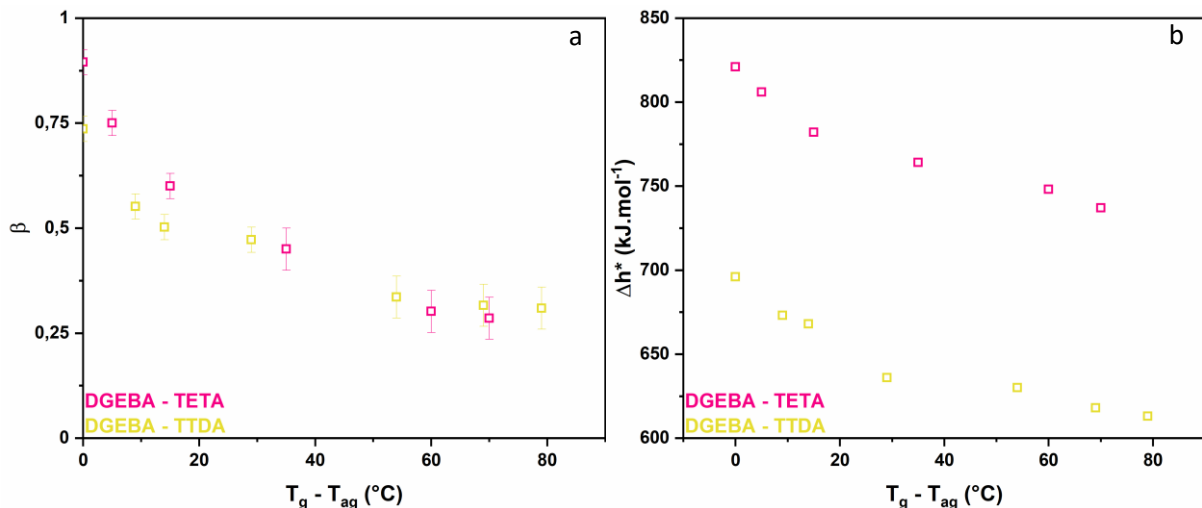


Figure 13: Évolution du paramètre β (a) et de l'énergie d'activation (b) en fonction de l'écart de température entre la transition vitreuse et le vieillissement

L'évolution du paramètre β n'est pas affectée par la densité de réticulation. Pour les deux systèmes, une décroissance de β est observée lorsque $T_g - T_{ag}$ augmente. À partir de $T_g - 50$ °C, le paramètre se stabilise autour de 0,3. Cette décroissance est associée à un changement de mobilité lors du vieillissement par relaxation structurale. Proche de la transition vitreuse, une dynamique principalement coopérative est observée, tandis que la prédominance d'une dynamique liée aux mouvements locaux apparaît avec la diminution de la température de vieillissement. On rappelle que β rend compte de l'hétérogénéité des dynamiques relaxationnelles. Une fonction de relaxation large est ajustée par des valeurs de β faibles tandis que des valeurs de β élevées rendent compte d'une distribution plus étroite des temps de relaxation. C'est sur cette idée d'antagonisme entre la coopérativité et le caractère fortement hétérogène des dynamiques relaxationnelles que se base notre hypothèse.

Concernant l'énergie d'activation, pour les deux systèmes, l'évolution est similaire : une décroissance avec l'augmentation de la distance entre la température de transition vitreuse et celle de vieillissement est observée. Loin de la transition vitreuse, la mobilité étant lié à des mouvements locaux, l'énergie associée est moindre que celle pour des mouvements coopératifs. La densité de réticulation impacte les valeurs d'énergie d'activation, en effet, l'énergie d'activation du système DGEBA - TETA est plus importante que celle du système DGEBA - TTDA. Dans le système le plus réticulé, la mobilité des chaînes est plus limitée, ainsi une énergie d'activation plus importante est nécessaire lors de la relaxation structurale.

II. Étude de la mobilité moléculaire par spectroscopie diélectrique

Dans cette partie, la mobilité moléculaire des deux systèmes est étudiée par spectroscopie diélectrique. Tout d'abord, la méthode d'analyse du système DGEBA – TTDA sera présentée. Puis l'impact de la densité de réticulation sera étudié.

A. Méthode d'analyse

1. Protocole expérimental

Avant la mesure, l'échantillon est maintenu à la température de transition vitreuse (80°C) pour une meilleure adhésion à l'électrode. Puis, des balayages en fréquence entre 0,1 et 2×10^6 Hz sont effectués sur des paliers isothermes à partir de l'état vitreux. La température varie de -150 à 65 °C par pas de 10°C, puis par pas de 1°C entre 66 et 115°C.

2. Carte de relaxation 3D

Les processus de relaxation sont caractérisés par un pic de la permittivité imaginaire ϵ'' et une diminution sigmoïdale de la permittivité réelle ϵ' de la fonction diélectrique complexe ϵ^* avec une fréquence croissante. Les phénomènes de conduction montrent toujours une augmentation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique avec une fréquence décroissante (Kremer 2002, Rijal *et al.* 2015, Schönhals *et al.* 1998). Le phénomène de conductivité est lié au transport de charge des ions libres au travers de l'échantillon. Dans le cas d'une conduction ohmique pure, la permittivité réelle ϵ' est indépendante de la fréquence alors que pour une conduction non ohmique ou des effets de polarisation d'électrodes, la permittivité réelle ϵ' augmente avec la diminution de la fréquence (Schönhals *et al.* 2003)

La figure 14 montre les cartes de relaxation diélectrique en 3 dimensions de la permittivité imaginaire (Figure 14a) et réelle (Figure 14b) en fonction de la température et de la fréquence pour le système DGEBA – TTDA. Sur la carte de la permittivité imaginaire, une relaxation secondaire se déplace vers les hautes fréquences lorsque la température augmente entre -150 à 40 °C. A plus haute température, le phénomène de conductivité ohmique est observé à basses fréquences. La permittivité réelle n'est pas influencée par la conductivité. Ainsi, la carte de relaxation diélectrique de la permittivité réelle présente une relaxation à plus haute température, entre 80 et 115°C, cette relaxation étant partiellement masquée par le phénomène de conductivité sur le signal imaginaire. Cette relaxation associée à la transition vitreuse dynamique est appelée relaxation α .

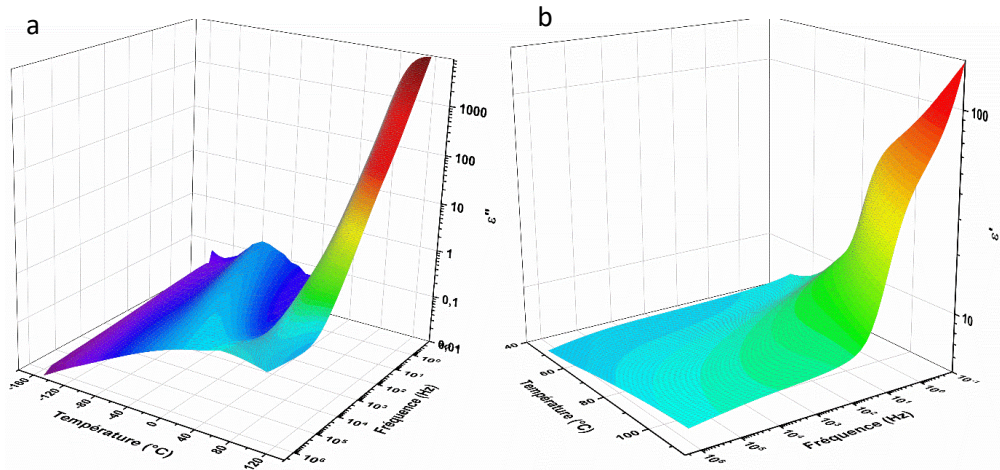


Figure 14: Partie imaginaire (a) et réelle (b) de la permittivité diélectrique complexe en fonction de la fréquence et de la température pour le système DGEBA - TTDA

B. Analyses des relaxations

1. Relaxation secondaire

Le phénomène de relaxation secondaire possède une dynamique plus rapide que le phénomène de relaxation principale. Les relaxations secondaires sont considérées comme une partie indissociable de la dynamique vitreuse, ainsi sa compréhension peut-être très importante pour clarifier le phénomène de transition vitreuse (Murthy *et al.* 1994). La majorité des auteurs s'accordent à dire que les relaxations dans les polymères amorphes proviennent des fluctuations rotationnelles localisées dans dipôles (Buerger *et al.* 1989, Katana *et al.* 1993). La figure 15 illustre la dépendance en fréquence de la partie imaginaire lors de la relaxation secondaire du système DGEBA – TTDA. Ce pic unique de relaxation secondaire est ajusté par une fonction Havriliak – Negami comme décrit dans le chapitre 2. Cette unique relaxation secondaire est nommée relaxation β .

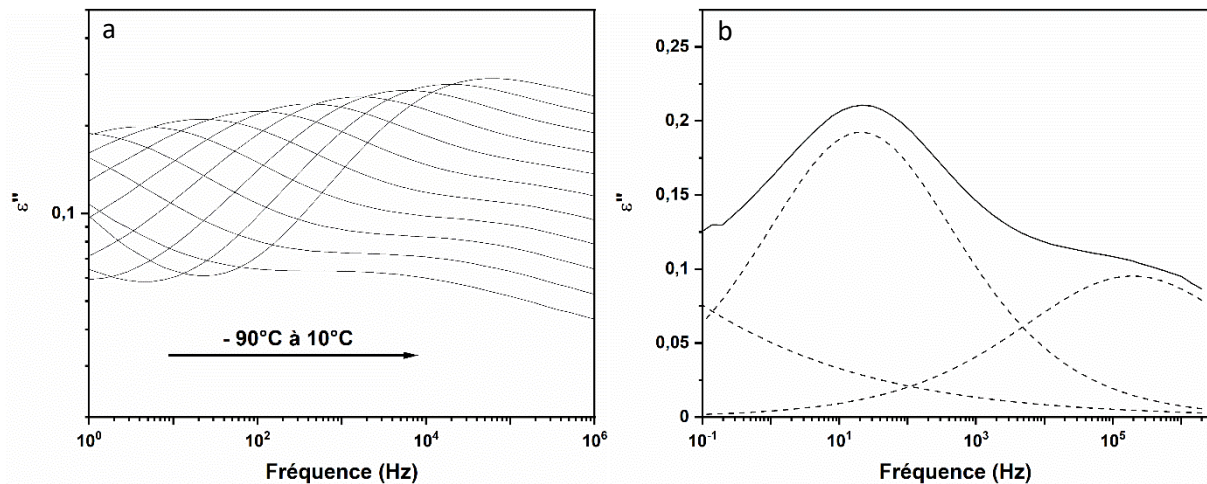


Figure 15: Dépendance en fréquence de la partie imaginaire de la fonction diélectrique de relaxation de la relaxation secondaire à différentes températures du système DGEBA – TTDA (a). Dépendance en fréquence de la partie imaginaire de la fonction diélectrique de relaxation à la température de -50°C . Le trait plein est la fonction diélectrique et les traits hachurés sont les fonctions Havriliak-Negami (b)

La dépendance à la température du temps de relaxation pour la relaxation secondaire est présentée en figure 16. Cette dépendance peut être décrite par une loi d'Arrhenius [4.1].

$$\tau(T) = \tau_0 e^{E_a/RT} \quad [4.1]$$

Avec τ_0 le temps de relaxation pour une température infinie, E_a l'énergie d'activation qui est liée à l'énergie nécessaire pour surmonter la barrière pour activer les mouvements moléculaires, R la constante des gaz parfait et T la température. L'énergie d'activation, obtenue après l'ajustement des données par la loi d'Arrhénius est égale à $62,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

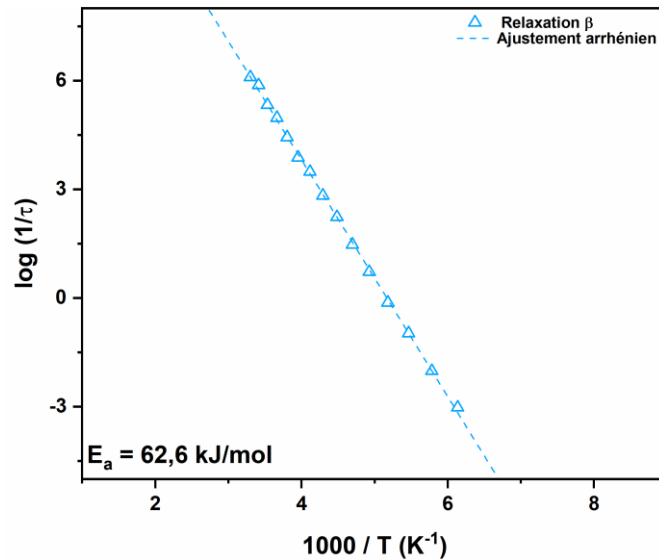


Figure 16: Dépendance du temps de relaxation à la température pour la relaxation secondaire du système DGEBA – TTDA. Les données expérimentales sont représentées par des triangles vides, et l'ajustement de ces données par une loi d'Arrhénius est en trait pointillé.

2. Relaxation principale

La figure 17 illustre la dépendance en fréquence de la permittivité réelle ϵ' lors de la relaxation α du système DGEBA – TTDA à différentes températures. Généralement, dans le cadre d'une étude diélectrique, la fréquence pour laquelle ϵ' chute se déplace vers les fréquences plus élevées avec l'augmentation de la température. Ce qui indique une augmentation de la mobilité des molécules à une température plus élevée.

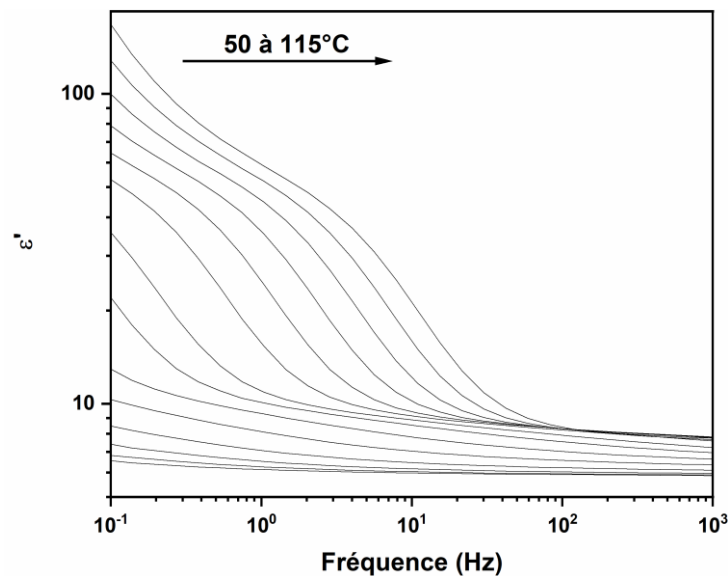


Figure 17: Dépendance en fréquence de la partie réelle ϵ' de la fonction de relaxation de la relaxation α du système DGEBA – TTDA à différentes températures

À partir de l'ajustement des spectres par les fonctions Havriliak – Negami dans la gamme de température de la transition vitreuse, une dépendance du temps de relaxation à la température est obtenue et illustré en figure 18.

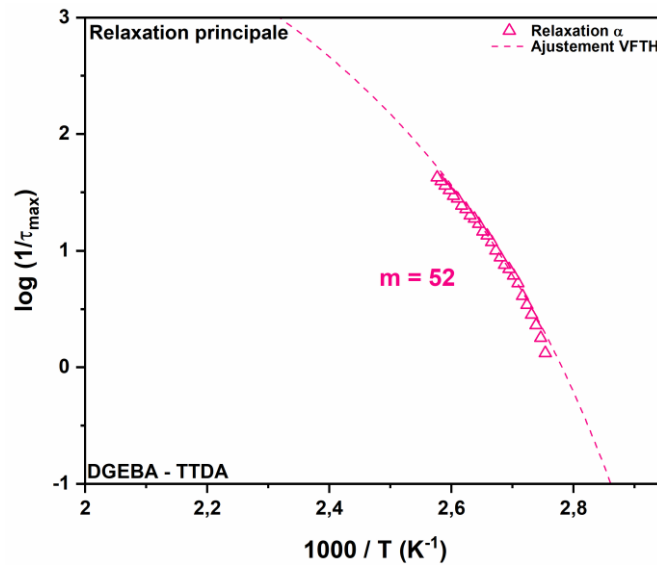


Figure 18: Dépendance en température des temps de relaxation de la relaxation principale du système DGEBA-TTDA

Pour ajuster les données de dépendance en température du temps de relaxation d'un liquide formateur de verre fragile, la relation de Vogel-Fulcher-Tamann-Hesse (VFTH) décrite dans le chapitre 1 est utilisée (Vogel 1921 ; Fulcher 1925 ; Tamann et Hesse 1926) :

$$\tau_{max} = \tau_0 e^{\frac{DT_0}{T-T_0}} \quad [4.2]$$

Où D est un paramètre caractéristique de la raideur du ralentissement visqueux et T_0 est la température de Vogel définie comme la température à laquelle le temps de relaxation tend vers l'infini, τ_0 est le temps de relaxation pour une température infinie. La température de transition vitreuse peut être estimée par extrapolation de l'ajustement VFTH, elle correspond à la température pour $\tau = 100$ secondes. L'indice de fragilité (correspondant à la pente de variation du temps de relaxation en fonction de la température) est calculé à l'aide de l'équation [4.3]. L'indice de fragilité dépend fortement de la température à laquelle il est estimé.

$$m = \left. \frac{d(\log \tau)}{d\left(\frac{T_g}{T}\right)} \right|_{T=T_g} = \frac{D * T_0 * T_g}{\ln 10 * (T_g - T_0)^2} \quad [4.3]$$

L'ensemble des paramètres VFTH et l'indice de fragilité sont reportés dans le tableau 6, l'ajustement VFTH est présenté en figure 18.

	$\log(\tau_0)$	D	T_0 (K)	m
DGEBA – TTDA	-5,91	3,3	289,97	52

Tableau 6 : Paramètres d'ajustements VFTH

La valeur de fragilité égale à 52 est bien inférieure aux valeurs de la littérature de l'ordre de la centaine pour des systèmes époxy DGEBA (Araujo *et al.* 2018, Viciosa *et al.* 2009, Paluch *et al.* 2003, Araki *et al.* 2002).

Dans le cadre de travaux (Szymoniak *et al.* 2019) sur des nanocomposites à base de DGEBA polymérisé avec de la diéthylentriamine (DETA), une analyse de la mobilité moléculaire du réseau a montré une dépendance en température des temps de relaxation du même ordre que celle observée dans cette étude. Le paramètre D caractéristique de la raideur du ralentissement visqueux, déterminé par un ajustement VFTH, est égal à 4,43 ce qui permet de calculer une fragilité de 46. Une seconde analyse de ces données, a montré la présence d'un processus de relaxation supplémentaire à des températures inférieures à la relaxation principale précédemment observé (Szymoniak *et al.* 2021). Cette nouvelle relaxation est nommée relaxation α^* .

Lors de l'analyse d'un matériau où la réponse est dominée par des contributions de haute conductivité recouvrant la relaxation structurale, la méthode de la dérivée de la permittivité réelle proposées par Wübbenhorst et van Turnhout est plus avantageuse à considérer (Wübbenhorst *et al.* 2000, 2002). Cette méthode est associée à la relation de Kramers-Kronig permettant de lier la permittivité diélectrique réelle et la permittivité diélectrique imaginaire d'autre part (Steehan *et al.* 1997). Cette méthode permet d'éliminer l'effet non désirable de la conductivité des spectres imaginaires (Bayer *et al.* 2013, Henri *et al.* 2021). La relation mathématique utilisée pour calculer le signal ϵ'' dérivée (ϵ''_{der}) à partir du signal ϵ' est décrite par l'équation [4.4].

$$\epsilon''_{der} = -\frac{\pi}{2} \frac{\partial \epsilon'(\omega)}{\partial \ln \omega} = \epsilon''^2 \quad [4.4]$$

Avec ω la fréquence angulaire ($\omega = 2\pi f$). Dans cette équation, la contribution de la conductivité ohmique est supprimée car elle n'a pas de contribution dans la permittivité réelle

Dans leur étude, Szymoniak *et al.* ont utilisé les balayages isochrones du signal diélectrique réel pour calculer le signal imaginaire dérivé ϵ''_{der} . La dépendance en température de ϵ''_{der} à une fréquence fixe est présentée en figure 19.

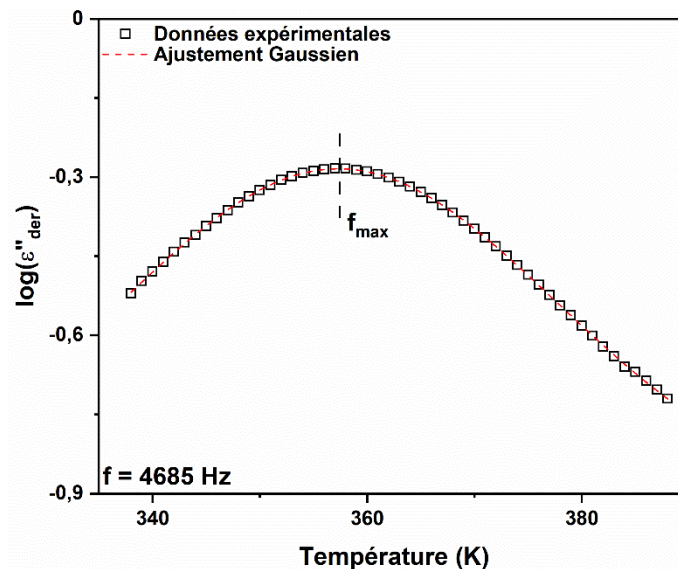


Figure 19: Dépendance en température de ϵ''_{der} à la fréquence de 4685Hz (carrés noirs). L'ajustement par une gaussienne est en pointillé rouge

La dépendance en température de ϵ''_{der} est ajustée pour chacune des fréquences par une gaussienne. Pour chacune des fréquences, la température correspondant au maximum de la

gaussienne est notée afin de créer une nouvelle carte de relaxation (Figure 20). Les temps de relaxation sont calculés à partir des valeurs de fréquences grâce à l'équation [4.5].

$$\tau_{max} = \frac{1}{2\pi f_{max}} \quad [4.5]$$

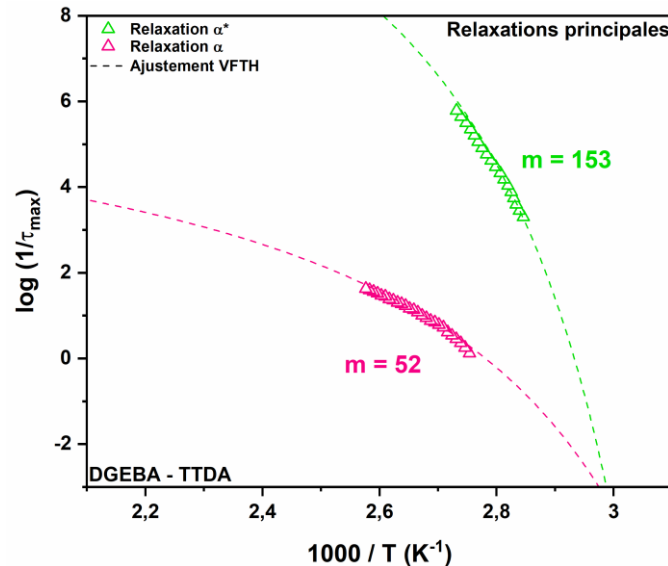


Figure 20: Dépendance en température des temps caractéristique des relaxations principales du système DGEBA-TTDA

L'ajustement des données de dépendance en température du temps de relaxation est réalisé par la relation VFTH dont les paramètres sont répertoriés dans le tableau 7. La valeur de fragilité obtenue pour la relaxation α^* est en accord avec les valeurs de la littérature pour des systèmes équivalents.

	$\log(\tau_0)$	D	$T_0 \text{ (K)}$	m
DGEBA – TTDA	-15	4,3	303,55	153

Tableau 7 : Paramètres d'ajustements VFTH obtenus par la méthode d'analyse des dérivées

La carte de relaxation présentée en figure 20 met en évidence l'existence de deux contributions dans la zone de température associée à la transition vitreuse. L'observation de ces deux relaxations peuvent refléter l'hétérogénéité structurale au sein des systèmes époxy. En effet, il est permis de supposer que lors de la formation du réseau tridimensionnel des régions ayant des densités de réticulation différentes coexistent. La relaxation α^* observée à plus basse température peut être attribuée à la dynamique vitreuse des régions spatiales avec une densité de réticulation plus élevée. La relaxation α peut être liée à la transition vitreuse des régions avec une densité de réticulation inférieure à la moyenne ou à des chaînes pendantes non reliées au réseau principal. Aussi, l'observation des deux dynamiques vitreuses pourrait être due aux effets de confinement qui peuvent être présents dans des systèmes fortement réticulés. Néanmoins, comme remarqué par Szymoniak *et al.* (Szymoniak *et al.* 2021), cette hypothèse est difficile à retenir. Lorsque des effets de confinement sont corrélés à un accroissement de la mobilité et une accélération des dynamiques relaxationnelles, on peut supposer un gain sous-jacent en volume libre. C'est le cas par exemple des couches minces pour lesquelles l'augmentation du rapport surface/volume facilite la diffusion du volume libre à l'interface (Napolitano *et al.* 2017). Dans le cas présent, on entend plutôt par confinement un effet de contrainte généré par le réseau sur la mobilité de quelques segments de chaîne, ce qui ne devrait pas

générer d'accélération des dynamiques de relaxation. On retiendra donc davantage les hypothèses d'une densité de réticulation hétérogène ou de la présence de chaînes pendantes.

Dans la littérature, un comportement similaire à déjà été observé pour un polystyrène (Lupaşcu *et al.* 2006). Dans cette étude, des mesures aux rayons X ont été effectuées et ont montrées une inhomogénéité spatiale. L'hypothèse de l'hétérogénéité spatiale semble donc être crédible. Cela signifie que les deux relaxations se produiraient dans des régions spatiales différentes avec leur propre dynamique de chaînes. Par ailleurs, il a déjà été observé deux processus de relaxation dans la zone de la transition vitreuse pour un système epoxy par spectroscopie diélectrique (Rastin *et al.* 2017) et par analyse mécanique dynamique (Filik *et al.* 2017).

C. Influence de la densité de réticulation

La mobilité moléculaire du système DGEBA – TETA a également été étudiée par spectroscopie diélectrique suivant la méthode présentée précédemment.

1. Relaxation secondaire

La figure 21 présente la relaxation secondaire de chacun des systèmes. La densité de réticulation n'impacte par la relaxation secondaire β . En effet, l'énergie d'activation associée au comportement Arrhénien de la relaxation des deux systèmes est égale à $62\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

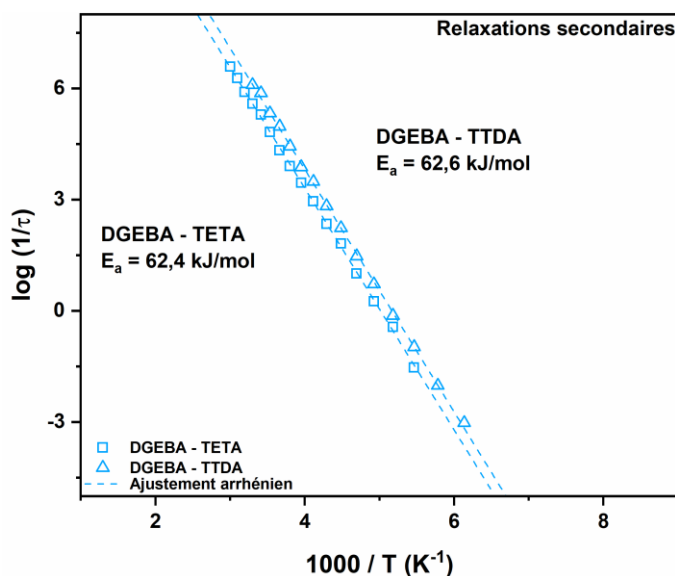


Figure 21: Dépendance à la température du temps de relaxation pour la relaxation secondaire des systèmes DGEBA – TTDA et DGEBA - TETA.

Les processus de relaxation β sont reliés à des mouvements (translation, rotation) moléculaires locaux (Monnerie *et al.* 1991). Ainsi la relaxation β n'est pas influencée par la structure globale du système étudié et par conséquent par sa densité de réticulation.

2. Relaxations principales

La figure 22 présente les relaxations principales de chacun des systèmes. Les deux méthodes d'analyse des mobilités moléculaires délocalisées sont utilisées afin de suivre la dépendance en température des temps de relaxation correspondant au réseau principal et aux chaînes pendantes. La relation VFTH est utilisée pour ajuster les dépendances en température des temps de relaxation pour chacune des relaxations.

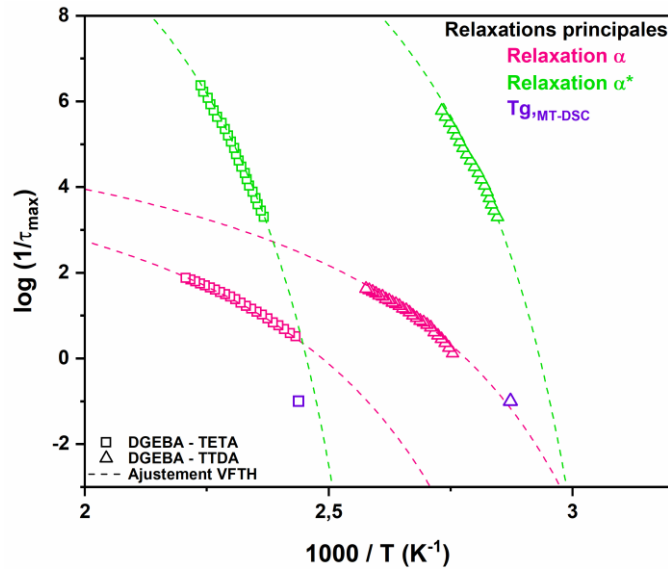


Figure 22: Dépendance en température des temps de relaxation des relaxations principales des systèmes DGEBA – TTDA et DGEBA – TETA.

L'ensemble des paramètres d'ajustement sont renseignés dans le tableau 8 ainsi que les indices de fragilité calculés à partir de ces paramètres.

		$\log(\tau_0)$	D	T_0 (K)	m
Relaxation α	DGEBA – TTDA	-5,9	3,3	289,9	52
	DGEBA – TETA	-5,3	3,6	311,1	41
Relaxation α^*	DGEBA – TTDA	-15	4,3	303,6	153
	DGEBA – TETA	-15	4,9	355,9	147

Tableau 8 : Paramètres d'ajustement VFTH des relaxations principales des systèmes DGEBA – TETA et DGEBA – TTDA.

À partir des indices de fragilité, la densité de réticulation ne semble pas avoir d'impact non plus sur les relaxations principales. En effet, les calculs d'indice de fragilité ne montrent pas d'écart significatifs. Malgré une différence de température de transition vitreuse et de densité de réticulation, la fragilité est du même ordre pour les deux systèmes. Cette observation peut être expliquée par la structure des systèmes. Deux relaxations principales identiques signifieraient que la quantité et la mobilité des porteurs de charges (dipôles et charges libres) seraient équivalente. Or dans cette étude, les dipôles époxy présent dans les deux systèmes diffèrent peu, ce qui est très certainement aussi le cas des interactions intramoléculaires des réseaux. L'unité constitutive de chaque réseau ainsi que les valeurs de densité de réticulation et température de transition vitreuse sont rappelées dans le tableau 9.

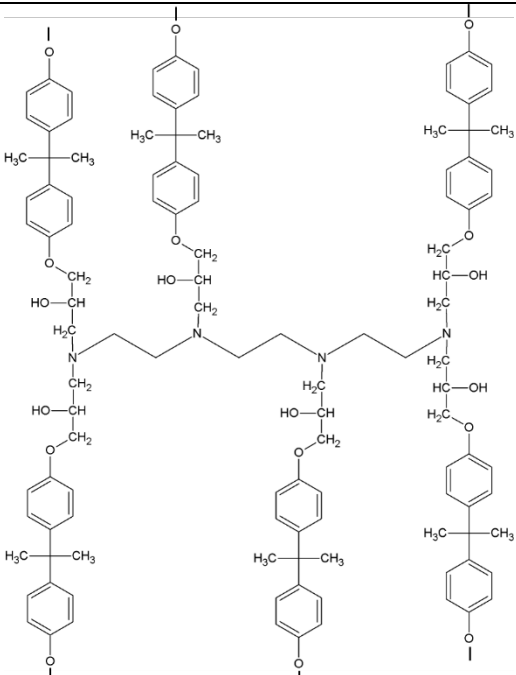
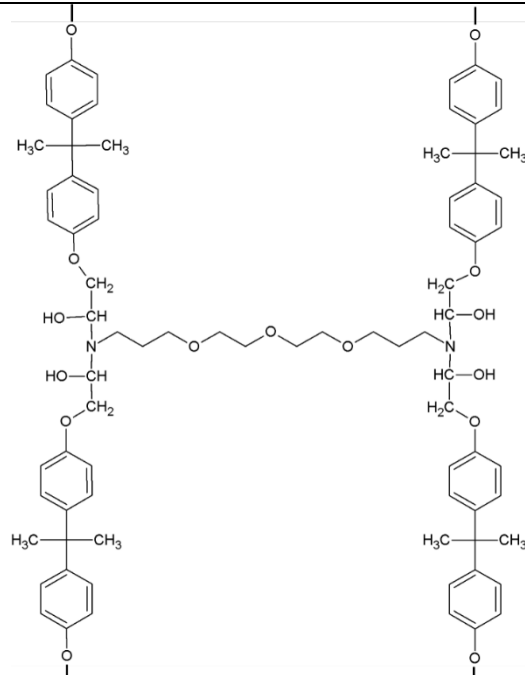
Systeme	DGEBA - TETA	DGEBA - TTDA
Unité constitutive du réseau		
M_{UCR} (g.mol ⁻¹)	1167	900
Densité de réticulation (mol.kg ⁻¹)	3,42	2,22
Température de transition vitreuse (°C)	137	75

Tableau 9 : Unité constitutive des réseaux, densité de réticulation et température de transition vitreuse de chaque système

De nombreux auteurs se sont intéressés au lien entre l'indice de fragilité et la température de transition vitreuse. La figure 23 présente ce résultat avec l'ajout des données de ce travail. Dans l'étude de Qin *et al.* une loi mathématique est établie entre la fragilité et la transition vitreuse d'un grand nombre de polymère (Qin *et al.* 2006). Mais l'indice de corrélation de cette régression linéaire est égal à 0,5, cela ne permet pas d'assurer l'existence d'une relation fiable entre fragilité et température de transition vitreuse. Dans l'étude de Araujo *et al.* la relation fragilité et température de transition vitreuse s'est limitée à l'étude de thermodurcissables dont la densité de réticulation variait (Araujo *et al.* 2018). Ainsi à partir de cette étude, il apparaît clairement que pour observer un effet de la densité de réticulation sur la fragilité la fenêtre d'observation choisie dans notre étude est trop étroite.

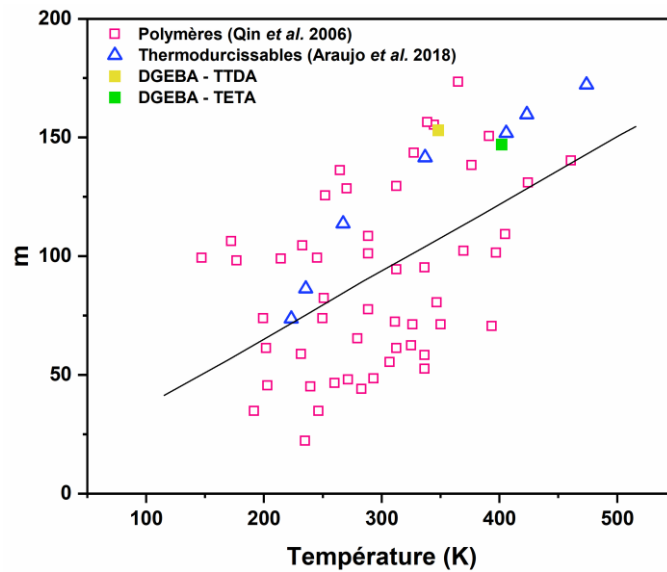


Figure 23: Fragilité cinétique en fonction de la température de transition vitreuse pour différents polymères. La ligne solide représente une régression linéaire des données. L'équation est $m = 0,28 (\pm 0,067) * Tg + 9(\pm 20)$.

Afin de corréliser la dépendance des temps de relaxation aux transitions dynamiques, les données obtenues en MT-DSC ont été ajoutées sur la carte de relaxation pour chacun des systèmes (Figure 22). Comme le montre la figure 22, les températures de transition vitreuse estimées en MT-DSC ne sont pas en accord avec les mesures en spectroscopie diélectrique. La non convergence entre la transition diélectrique et la transition calorimétrique peut être interprétée comme une conséquence de la distribution inhomogène de la mobilité (Ediger *et al.* 2014, Forrest *et al.* 2014) ou bien elle pourrait être liée au fait que la vitrification ne soit pas uniquement liée à la mobilité moléculaire (Boucher *et al.* 2011).

La dépendance de la température fictive limite (T_f') à la vitesse de refroidissement est établie à partir de mesures en FSC. Les analyses ont été effectuées à une vitesse de chauffage constante ($\beta_h = 1\ 500\ \text{K}\cdot\text{s}^{-1}$) pour différentes vitesses de refroidissement (β_c). Un pic de recouvrance apparaît superposé à la transition vitreuse. En diminuant la vitesse de refroidissement, le pic augmente en amplitude et se déplace vers des températures plus élevées. La dépendance de la température fictive limite à la vitesse de refroidissement a été ajoutée à la carte de relaxation (Relaxation α^* (FSC)) et est illustrée en figure 24. La méthode utilisée est détaillée dans les références suivantes : Dhotel *et al.* 2015 et Moghaddam *et al.* 2021.

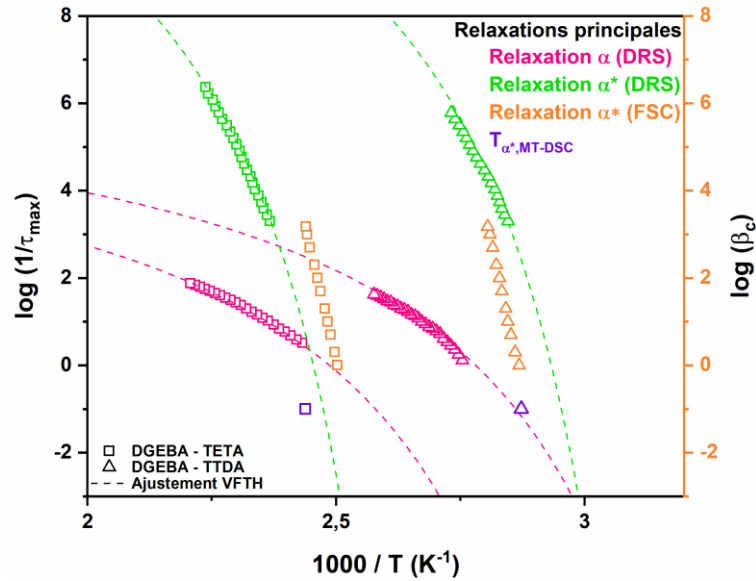


Figure 24: Carte des relaxations principales obtenues par DRS et FSC pour les systèmes DGEBA - TETA et DGEBA - TTDA.

Frenkel-Kobeko-Reiner (FKR) ont proposé une relation permettant de relier la dépendance en température du temps de relaxation à la dépendance de la température fictive limite à la vitesse de refroidissement (Schawe 2015). Suivant leur approche, un ajustement VFTH unique entre les deux dépendances est possible grâce à un décalage logarithmique :

$$\log|\beta_c| = \log\left(\frac{1}{\tau_{max}}\right) + \log C \quad [4.6]$$

Dans cette étude, cette relation ne se vérifie pas pour le système DGEBA - TTDA (Figure 25a) au contraire du système DGEBA - TETA (Figure 25b). Le décalage logarithmique ne permet pas d'avoir une dépendance unique, en effet il existe une rupture de comportement entre les deux dépendances du système DGEBA - TTDA (Figure 25b).

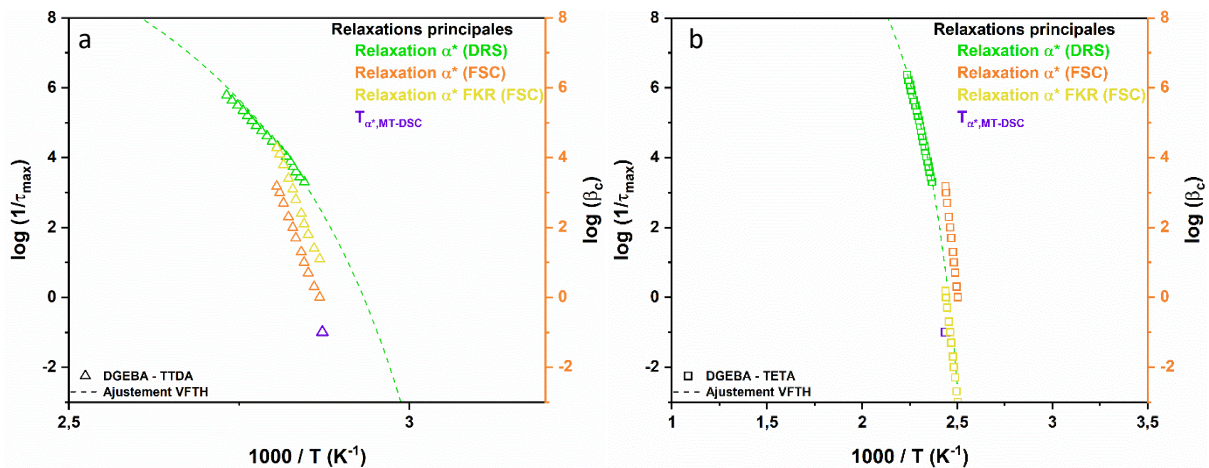


Figure 25: Carte des relaxations principales des systèmes DGEBA - TTDA (a) et DGEBA - TETA (b). La relaxation α^* FKR correspond à la translation de la relaxation α^* obtenue par FSC.

Cette observation montre que la cinétique de vitrification et la relaxation α^* sont découplées. La vitrification est gouvernée par des dynamiques différentes par rapport à la relaxation α^* . Le fait que la vitrification s'opère suivant un régime de mobilité différent de ce que suggère l'extrapolation des données caractérisant la relaxation α^* est cohérent avec l'hypothèse qu'il existe des mécanismes atomiques rapides qui pilotent la vitrification lors d'un sous-refroidissement profond. Ces mécanismes

peuvent être identifiés par des expériences de recouvrance enthalpique dans l'état vitreux (Priestley *et al.* 2015 ; Cangialosi *et al.* 2016). Ce découplage entre cinétique de vitrification et mobilité moléculaire a déjà été mis en évidence dans le cas d'un verre métallique (Monnier *et al.* 2020).

III. Conclusion

Dans ce chapitre l'impact de la densité de réticulation sur la cinétique de vieillissement et la mobilité moléculaire a été étudiée par calorimétrie et spectroscopie diélectrique respectivement. L'étude du vieillissement par relaxation structurale du système DGEBA – TETA a été présentée dans la première partie de ce chapitre suivant la méthode développée dans le chapitre précédent. Lors des vieillissements isochrone et isothermes, les observations faites sont identiques à celles de l'étude du système DGEBA – TTDA. À savoir, un profil de cloche asymétrique avec un ralentissement de la cinétique à basses températures lors du vieillissement isochrone. Les pics endothermiques apparaissent sous la transition vitreuse et un temps d'induction plus grand du phénomène de relaxation structurale est observé pour les températures éloignées de la transition vitreuse. La modélisation TNM a été utilisée pour prédire le comportement sur une large gamme de temps suivant la méthode établie dans le chapitre précédent (variation de β_{TNM} , x fixé par la relation de Hodge). Une simulation du vieillissement isochrone permet de décrire le comportement du vieillissement sur une large gamme de température.

L'impact de la densité de réticulation a été étudié à partir des cinétiques de recouvrance enthalpique des vieillissements isochrones, des vieillissements isothermes à $T_{g, mid} - T_{ag}$ équivalente et des modélisations TNM. L'augmentation de la densité de réticulation provoque un ralentissement de la cinétique plus abrupte lors du vieillissement isochrone. A noter qu'à basses températures la densité de réticulation ne semble pas avoir d'impact sur la recouvrance enthalpique. La comparaison des cinétiques à $T_{g, mid}$ a montré un temps d'induction à la relaxation structurale plus grand et une fonction de relaxation plus étroite pour le système le plus dense. A $T_{g, mid} - T_{ag} = 70^\circ\text{C}$, un temps d'induction plus important est observé pour le système le plus dense, seulement les fonctions de relaxation ne présentent pas de différence majeure du fait du très faible avancement du vieillissement. Les paramètres β et Δh^* ont été comparés pour identifier un impact de la densité de réticulation. La densité de réticulation n'impacte pas la variation du paramètre β contrairement à l'énergie d'activation (Δh^*). En effet, une énergie d'activation plus grande est associée au système le plus dense.

Dans la seconde partie de ce chapitre, la mobilité moléculaire a été étudiée par spectroscopie diélectrique sur le système modèle DGEBA – TTDA afin d'établir une méthode fiable d'analyse. L'impact de la densité de réticulation sur la mobilité moléculaire a été discutée par la suite. Une relaxation secondaire unique nommée relaxation β a été observée à basse température. L'énergie d'activation associée à la relaxation β a été calculée à partir d'un ajustement Arrhénien, elle est égale à $62,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$. L'analyse de la relaxation principale a montré l'existence de deux processus de relaxations distincts : la relaxation α (Relaxation α (DRS) sur la figure 26a) associée aux chaînes pendantes ou aux domaines de plus faible densité du système et la relaxation α^* (Relaxation α^* (DRS) sur la figure 26a) associée au réseau principal. L'indice de fragilité de chaque relaxation principale a été calculé à partir des paramètres d'ajustement VFTH. La relaxation α a un indice de fragilité plus faible que celui de la relaxation α^* .

L'impact de la densité de réticulation sur la mobilité moléculaire a été étudié à partir des relaxations principales et secondaires des deux systèmes DGEBA. Aucune influence de la densité de réticulation

n'a été observée sur la relaxation β (Figure 26b), cette dernière étant reliée à des mouvements locaux la structure globale du système n'est pas prise en compte. Les indices de fragilité des relaxations principales des deux systèmes ne présentent pas de différence significative. L'étude de la variation de l'indice de fragilité en fonction de la température de transition vitreuse de polymères thermodurcissables a montré que la fenêtre de températures de transition vitreuse choisie dans cette étude était trop étroite pour voir un effet significatif de variation de la fragilité. La dépendance de la température fictive limite (T_f') à la vitesse de refroidissement a été établie à partir de mesures en FSC (Relaxation α^* (FSC) sur la Figure 26a). La relation de Frenkel-Kobeko-Reiner permettant de relier la dépendance en température du temps de relaxation à la dépendance de la température fictive limite à la vitesse de refroidissement n'a pas été mise en évidence pour les deux systèmes. En effet, une rupture de comportement a été observée mettant en avant la possibilité que la cinétique de vitrification et la relaxation α^* soient découplées. La relaxation du réseau principal a aussi été étudiée par analyse mécanique dynamique (Relaxation α^* (DMA) sur la Figure 26a) par Romain Delannoye dans le cadre de sa thèse. Cette étude mécanique montre elle aussi la rupture de comportement entre les dépendances en température du temps de relaxation en fonction de la méthode utilisée pour sonder la mobilité moléculaire.

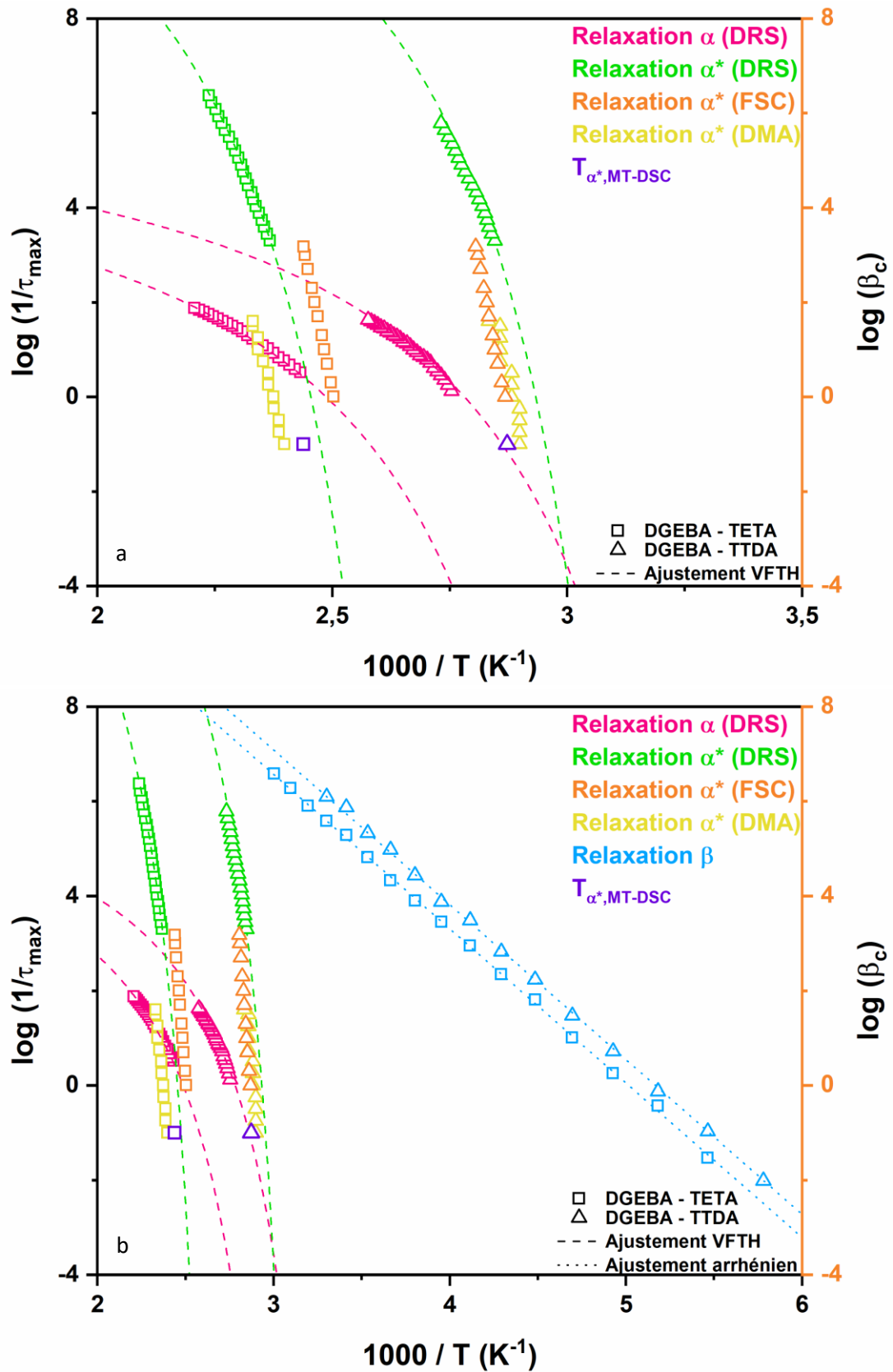


Figure 26: Carte des relaxations principales (a) et secondaires (b) des systèmes DGEBA – TTDA et DGEBA – TETA. Les relaxations du système DGEBA – TTDA sont représentées par des triangles vides tandis que celles du système DGEBA – TETA le sont par des carrés vides. Les ajustements VFTH et Arrhénien par des lignes discontinues.

IV. Bibliographie

- Araki, W., Adachi, T., Gamou, M., Yamaji, A. (2002). Time-temperature dependence of fracture toughness for bisphenol A epoxy resin. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, 216(2), 79-84.
- Araujo, S., Batteux, F., Li, W., Butterfield, L., Delpouve, N., Esposito, A., Tan, L., Saiter, J.M., Negahban, M. (2018). A structural interpretation of the two components governing the kinetic fragility from the example of interpenetrated polymer networks. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 56(20), 1393-1403.
- Bayer, M. H., Schneider, I.A. (2013). Application of the Kramers Kronig relations to locally resolved impedance data of polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 689, 42-45.
- Boucher, V. M., Cangialosi, D., Alegría, A., Colmenero, J., Pastoriza-Santos, I., Liz-Marzan, L.M. (2011). Physical aging of polystyrene/gold nanocomposites and its relation to the calorimetric T_g depression. *Soft Matter*, 7(7), 3607-20.
- Buerger, D. E., Boyd, R.H. (1989). Subglass relaxation processes: dielectric relaxation in methyl acrylate/ethylene copolymers. *Macromolecules*, 22(6), 2694-99.
- Cangialosi, D., Alegría, A., Colmenero, J. (2016). Effect of Nanostructure on the Thermal Glass Transition and Physical Aging in Polymer Materials. *Progress in Polymer Science*, 54-55, 128-47
- Dhotel, A., Rijal, B., Delbreilh, L., Dargent, E., Saiter, A. (2015). Combining Flash DSC, DSC and Broadband Dielectric Spectroscopy to Determine Fragility. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 121(1), 453-61.
- Ediger, M. D., Forrest, J.A. (2014). Dynamics near free surfaces and the glass transition in thin polymer films: a view to the future. *Macromolecules*, 47(2), 471-78.
- Filik, J., Ashton, A. W., Chang, P. C. Y., Chater, P. A., Day, S. J., Drakopoulos, M., Gerring, M. W., Hart, M. L., Magdysyuk, O. V., Michalik, S. (2017). Processing two-dimensional X-ray diffraction and small-angle scattering data in DAWN 2. *Journal of applied crystallography*, 50(3), 959-66.
- Forrest, J. A., Dalnoki-Veress, K. (2014). When does a glass transition temperature not signify a glass transition? *ACS Macro Letters*, 3(4), 310-14.
- Fulcher, G.S. (1925). Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 8(6), 339-355.
- Henri, V., Dantras, E., Lacabanne, C., Koliatene, F., Trebosc, C. (2021). Ageing of polyimide under thermal stress: Relaxational effects and charge transport. *Polymer Degradation and Stability*, 186, 109524.
- Katana, G., Kremer, F., Fischer, E.W., Plaetschke, R. (1993). Broadband dielectric study on binary blends of bisphenol-A and tetramethylbisphenol-A polycarbonate. *Macromolecules*, 26(12), 3075-80

- Kremer, F. (2002). Dielectric spectroscopy—yesterday, today and tomorrow. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 305(1-3), 1-9.
- Lee, A., McKenna, G. (1988). Effect of Crosslink Density on Physical Ageing of Epoxy Networks. *Polymer*, 29, 1812-1817.
- Lee, A., McKenna, G.B. (1990). Viscoelastic Response of Epoxy Glasses Subjected to Different Thermal Treatments. *Polymer Engineering and Science*, 30(7),431-35.
- Lupaşcu, V., Picken, S. J., Wübbenhorst, M. (2006). Dynamics of T2G2 helices in atactic and syndiotactic polystyrene: New evidence from dielectric spectroscopy and FTIR. *Macromolecules*, 39(15), 5152-58
- Moghaddam, S., Quelennec, B., Delpouve, N., Atawa, B., Delbreilh, L., Saiter–Fourcin, A., Passaglia, E., Fiori, S. (2021). Fragility of short-chain poly (lactic acid) s derivatives by combining dielectric spectroscopy and fast scanning calorimetry. *Journal of Polymer Science*, 59, 1571-77
- Monnerie, L., Viovy, J.L. (1986). Local Molecular Dynamics Studies of Polymer Chains—In Solution and in Bulk—Using the Fluorescence Anisotropy Decay Technique. P. 193-224 in *Photophysical and photochemical tools in polymer science*. Springer
- Monnier, X., Cangialosi, D., Ruta, B., Busch, R., Gallino, I. (2020). Vitrification decoupling from α -relaxation in a metallic glass. *Science advances*, 6(17)
- Murthy, S. S. N., Sobhanadri, J., Gangasharan. (1994). The origin of β relaxation in organic glasses. *The Journal of chemical physics*, 100(6), 4601-6
- Napolitano, S., Glynos, E., Tito, N.B. (2017). Glass transition of polymers in bulk, confined geometries, and near interfaces. *Reports on Progress in Physics*, 80(3), 036602.
- Paluch, M., Roland, C. M., Gapinski, J., Patkowski, A. (2003). Pressure and temperature dependence of structural relaxation in diglycidylether of bisphenol A. *The Journal of chemical physics*, 118(7), 3177-86.
- Priestley, R. D., Cangialosi, D., Napolitano, S. (2015). On the equivalence between the thermodynamic and dynamic measurements of the glass transition in confined polymers. *Journal of non-crystalline solids*, 407, 288-95
- Qin, Q., McKenna, G.B. (2006). Correlation between dynamic fragility and glass transition temperature for different classes of glass forming liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(28-29), 2977-85
- Rastin, H., Saeb, M.R., Nonahal, M., Shabaniyan, M., Vahabi, H., Formela, K., Gabrion, X., Seidi, F., Zarrintaj, P., Sari, M.G. (2017). Transparent nanocomposite coatings based on epoxy and layered double hydroxide: Nonisothermal cure kinetics and viscoelastic behavior assessments. *Progress in Organic Coatings*, 113, 126-35
- Rijal, B., Delbreilh, L., Saiter, A. (2015). Dynamic Heterogeneity and Cooperative Length Scale at Dynamic Glass Transition in Glass Forming Liquids. *Macromolecules*, 48(22), 8219-31.

- Schawe, J. E. K. (2015). Measurement of the Thermal Glass Transition of Polystyrene in a Cooling Rate Range of More than Six Decades. *Thermochimica Acta*, 603, 128-34
- Schönhals, A. (1998). Dielectric spectroscopy on the dynamics of amorphous polymeric systems.
- Schönhals, A.; Kremer, F. (2003). Analysis of Dielectric Spectra. In *Broadband Dielectric Spectroscopy*; Springer; Berlin; pp 59–98.
- Steehan, P. A. M., Van Turnhout, J. (1997). A numerical Kramers-Kronig transform for the calculation of dielectric relaxation losses free from Ohmic conduction losses. *Colloid and polymer science*, 275(2), 106-15
- Szymoniak, P., Li, Z., Wang, D.Y., Schönhals, A. (2019). Dielectric and flash DSC investigations on an epoxy based nanocomposite system with MgAl layered double hydroxide as nanofiller. *Thermochimica Acta*, 677, 151-61.
- Szymoniak, P., Qu, X., Abbasi, M., Pauw, B.R., Henning, S., Li, Z., Wang, D.Y., Schick, C., Saalwächter, K., Schönhals, A. (2021). Spatial Inhomogeneity, Interfaces and Complex Vitrification Kinetics in a Network Forming Nanocomposite. *Soft Matter*, 17, 2775-90
- Tamann, G., Hesse, W. (1926). Die abhängigkeit der viskosität von der temperatur bei unterkühlten flüssigkeiten. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 156(1), 245-257.
- Vicioso, M.T., Pires, G., Moura Ramos, J.J. (2009). Is the Kohlrausch function a good tool to account for nonexponentiality in Thermally Stimulated Depolarisation Currents (TSDC) data treatment? *Chemical Physics*, 359(1-3), 156-60
- Vogel, H. (1921). The temperature dependence law of the viscosity of fluids. *Phys. Z.*, 22, 645-646.
- Wübbenhorst, M., van Turnhout, J. (2000). Conduction-free" dielectric loss $d\epsilon/d\ln f$ -a powerful tool for the analysis of strong (ion) conducting dielectric materials. *Dielectr. Newsl*, 14, 1-8
- Wübbenhorst, M., van Turnhout, J. (2002). Analysis of complex dielectric spectra. I. One-dimensional derivative techniques and three-dimensional modelling. *Journal of non-crystalline solids*, 305(1-3), 40-49

CHAPITRE 5 : IMPACT DE LA THERMO-OXYDATION SUR LA CINÉTIQUE DE RELAXATION STRUCTURALE

Comme mentionné dans le chapitre 1, les réseaux époxy peuvent être exposés à des facteurs environnementaux agressifs (oxydation, UV, eau) lors de leur utilisation. A notre connaissance aucune étude n'existe sur l'impact du vieillissement chimique sur la cinétique de vieillissement par relaxation structurale.

Ce dernier chapitre se consacre à l'impact de la thermo-oxydation d'un réseau époxy sur la cinétique du vieillissement par relaxation structurale. Le système thermo-oxydé étudié est le système modèle DGEBA – TTDA. Dans une première partie, la thermo-oxydation sera étudiée par des méthodes d'analyses thermiques afin de déterminer l'influence de la durée de thermo-oxydation sur la température de transition vitreuse, le saut de capacité calorifique à Tg et l'énergie d'activation de la dégradation. Puis la cinétique de vieillissement d'un système thermo-oxydé sera étudiée par calorimétrie à balayage rapide suivant la méthode d'analyse développée dans le chapitre 3. Enfin, l'influence de la thermo-oxydation sera analysée en comparant les cinétiques de vieillissements isochrones, isothermes mais aussi au travers des paramètres de modélisation TNM.

I. Caractérisation de la thermo-oxydation

Les échantillons DGEBA – TTDA ont été thermo-oxydés sous air pendant 4, 6 et 8 h à 160°C. Ces nouveaux systèmes ont été caractérisés par analyses thermiques : calorimétrie différentielle à modulation de température et thermogravimétrie. Les résultats de ces caractérisations sont comparés au système non thermo-oxydé référence.

A. Caractérisation par calorimétrie différentielle à modulation de température

1. Protocole expérimental

La température de transition vitreuse et le saut de capacité calorifique des systèmes ont été déterminés par calorimétrie différentielle à modulation de température (MT-DSC). Le mode « Heat-only » détaillé dans le chapitre 2 a été utilisé avec une vitesse de chauffage de $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, une amplitude de $0,318\text{K}$ et une période de 60 secondes. Trois cycles de chauffages et refroidissements ont été effectués comme indiqué par le protocole en Figure 1 afin de vérifier la stabilité du système.

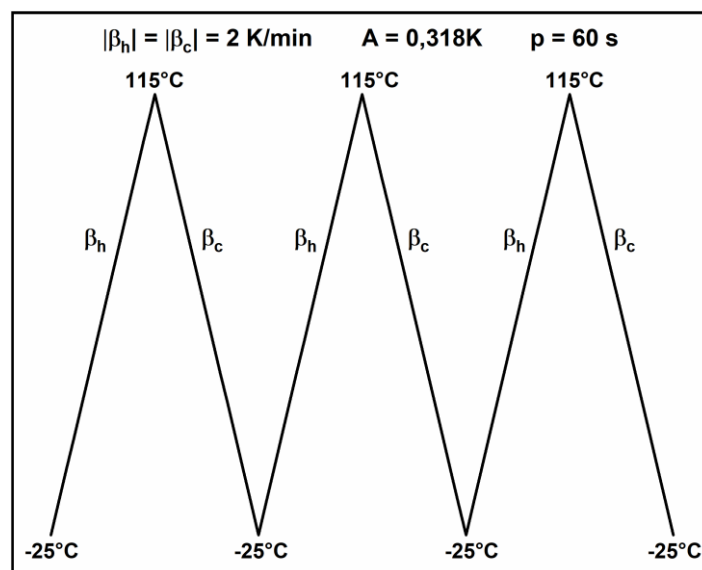


Figure 1: Protocole expérimental des systèmes DGEBA-TTDA thermo-oxydés en MT-DSC

2. Température de transition vitreuse et saut de capacité calorifique à Tg

Le flux de chaleur en fonction de la température et le signal « reversing » de la capacité calorifique du système thermo-oxydé pendant 8 heures sont représentés en Figure 2. Lors du premier chauffage, un évènement endothermique apparait et masque la transition vitreuse. Cet évènement peut être la signature de diverses relaxations consécutives aux évènements subis par le système durant son historique. Lors des chauffages suivants, cet évènement n'apparait plus et les flux de chaleur se superposent. Le signal de la capacité calorifique « reversing » ne montre pas de variation entre les trois chauffages. L'évènement endothermique au premier chauffage apparait pour chacun des systèmes thermo-oxydés.

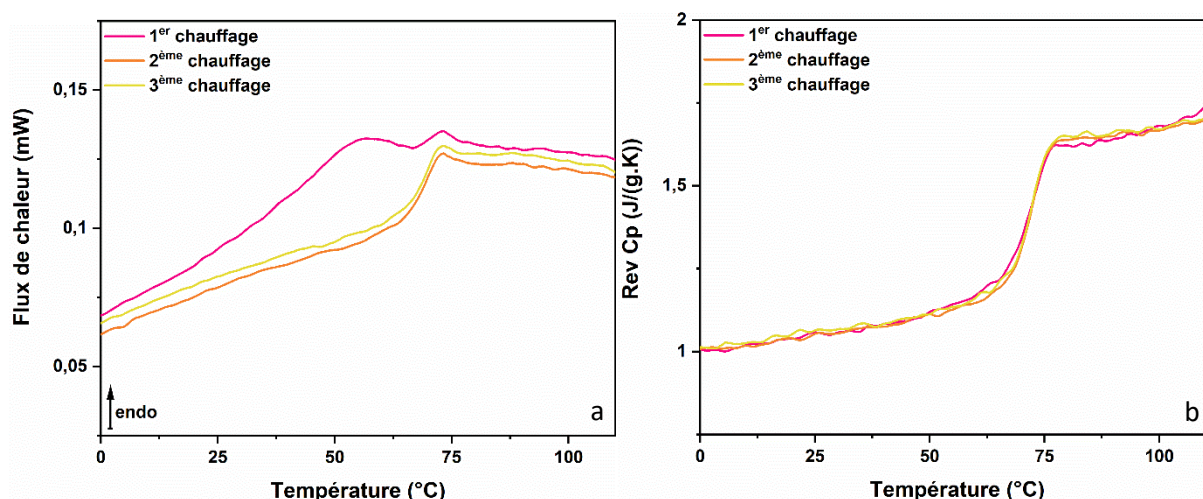


Figure 2: a) Flux de chaleur en fonction de la température, b) signal reversing de la capacité calorifique en fonction de la température du système DGEBA – TTDA thermo-oxydé pendant 8h

À partir de ces mesures les températures de transition vitreuse et les sauts de capacité calorifique à Tg des systèmes réticulés au maximum sont répertoriées dans le tableau 1.

Système	Durée thermo-oxydation (h)	Température de transition vitreuse (°C)	Saut de capacité calorifique à Tg (J/(g.K))
DGEBA - TTDA	0	75	0,32
	4	72,4	0,49
	6	71,3	0,46
	8	71,5	0,48

Tableau 1 : Caractérisation thermique par MT-DSC des systèmes DGEBA-TTDA thermo-oxydés pendant 0, 4, 6 et 8 heures

La transition vitreuse des systèmes réticulés au maximum diminue légèrement (3°C) avec l'augmentation de la durée de l'oxydation. Le saut de capacité calorifique à la transition vitreuse augmente brutalement pour les systèmes thermo-oxydés.

B. Caractérisation par thermogravimétrie

1. Protocole expérimental

L'énergie d'activation des différents processus impliqués dans la dégradation des systèmes thermo-oxydés est déterminée par thermogravimétrie à modulation de température. A titre de comparaison une mesure a été effectuée pour le système non thermo-oxydé. Les mesures ont été réalisées sous azote dans des creusets en platine compatibles avec les hautes températures, de 30 à 700°C, à une vitesse de 5 K.min⁻¹, une amplitude de 5K et une période de 200 secondes.

2. Perte de masse

L'évolution de la masse en fonction de la température est présentée en figure 3 pour les systèmes thermo-oxydés pendant 8, 6, 4 heures et pour le système référence non thermo-oxydé.

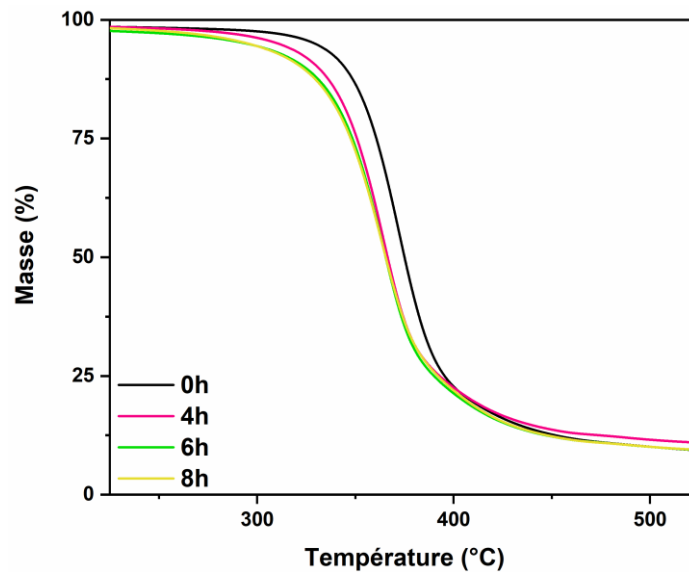


Figure 3: Évolution de la masse en fonction de la température des systèmes thermo-oxydés pendant 8, 6 et 4 heures et du système référence non thermo-oxydé

Les systèmes thermo-oxydés se dégradent plus rapidement que le système non thermo-oxydé. Un écart est observé sur la température de début de dégradation. Il n'y a pas de différence significative entre les deux systèmes les plus thermo-oxydés (6 et 8 heures). La dégradation du système thermo-oxydé pendant 4 heures montre une température de début de dégradation comprise entre celle du système non thermo-oxydé et les systèmes thermo-oxydé pendant 6 et 8 heures.

3. Energie d'activation de la dégradation

L'énergie d'activation a été calculée suivant la méthode présentée dans le chapitre 2. L'évolution de l'énergie d'activation en fonction de la perte de masse pour l'ensemble des systèmes est présentée en figure 4. L'énergie d'activation, associée à la dégradation des systèmes, diminue avec l'augmentation de la perte de masse. Cela est d'autant plus visible pour le système référence non thermo-oxydé. Cette diminution progressive de l'énergie d'activation traduit la dégradation progressive du système, en effet avec l'avancement de la dégradation l'énergie nécessaire au système pour se dégrader est moindre. Le système thermo-oxydé pendant quatre heures, suit le même comportement que le système référence avec une énergie d'activation de l'ordre de $200\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ au début de la dégradation. Tandis que pour les systèmes thermo-oxydés pendant six et huit heures une énergie d'activation de $175\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ est nécessaire pour amorcer la dégradation des systèmes.

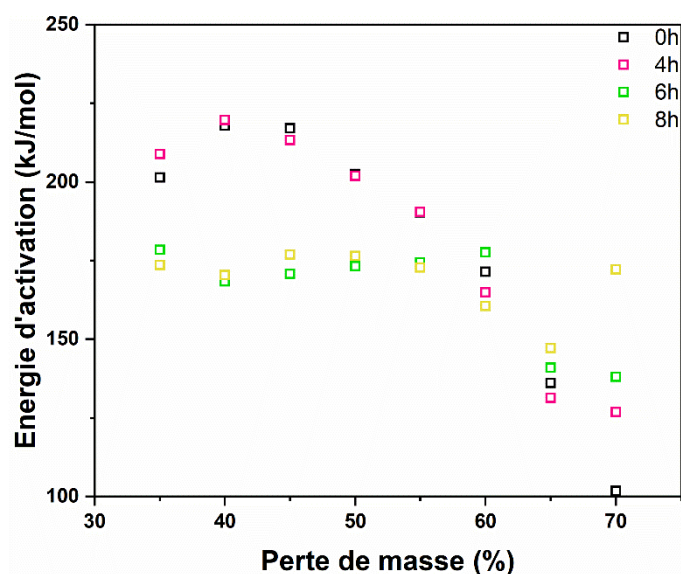


Figure 4 : Energie d'activation de la dégradation en fonction de la perte de masse des systèmes DGEBA – TTDA mesurée par ATG à modulation de température

C. Caractérisation par calorimétrie à balayage rapide

La transition vitreuse a été estimée par calorimétrie à balayage rapide pour les systèmes thermo-oxydés pendant 4 et 8 heures. Les mesures ont été effectuées à des vitesses de balayage de $1\,500\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$. Les valeurs des thermal lag sont renseignées dans le tableau 2. La température de transition vitreuse utilisée pour la suite de ce travail est approximée à 77°C pour les deux systèmes. La masse des échantillons a été estimée suivant la méthode décrite dans le chapitre 2.

	DGEBA – TTDA 4h	DGEBA – TTDA 8h
Tg, mid chauffage ($^\circ\text{C}$)	80	82
Tg, mid refroidissement ($^\circ\text{C}$)	71	72
Thermal lag dynamique ($^\circ\text{C}$)	4,5	5
Thermal lag statique ($^\circ\text{C}$)	5	4
Thermal lag total	9,5	9
Masse (ng)	28	23

Tableau 2 : Estimation des thermal lag et des masses des systèmes DGEBA – TTDA thermo-oxydés pendant 4 et 8 heures

II. Étude de la cinétique de recouvrance enthalpique

A. Systèmes DGEBA – TTDA thermo-oxydés

1. Vieillissements isochrones

Les vieillissements isochrones ont été réalisés par FSC pour les systèmes DGEBA – TTDA thermo-oxydés pendant 4 et 8 heures respectivement. La Figure 5 détaille le protocole thermique utilisé. Une première rampe de chauffage jusqu'à 200°C efface tout vieillissement physique antérieur au sein du système. Puis le système est refroidi à la température de vieillissement (T_{ag}), un palier isotherme de 10 minutes est appliqué. Ensuite le système est refroidi à -70°C . Enfin deux rampes de chauffage successives sont appliquées afin d'observer la réponse du système vieilli et du système rajeuni respectivement. Les vitesses de rampe de chauffage et de refroidissement sont identiques en valeur absolue et égales à 1500 K/s . La plage de température des vieillissements s'étend de $T_g + 10^\circ\text{C}$ à $T_g - 80^\circ\text{C}$ environ, par pas de 2°C entre 90 et 30°C puis par pas de 5°C entre 30 et 0°C .

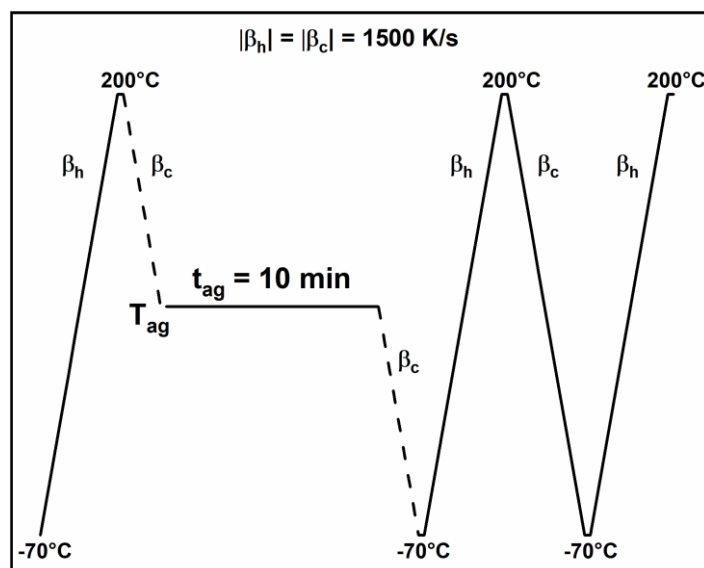


Figure 5 : Protocole expérimental des vieillissements isochrones des systèmes DGEBA-TTDA thermo-oxydés pendant 4 et 8 heures

Les flux de chaleur normalisés en fonction de la température sont présentés en Figure 6. Les observations faites sont similaires à celles des systèmes non thermo-oxydés. Lorsque la température de vieillissement décroît, à partir d'une température de vieillissement proche de la température de transition vitreuse, le pic endothermique, signature du vieillissement par relaxation structurale, augmente et se décale vers les hautes températures jusqu'à atteindre un maximum pour la température de vieillissement de 54 ou 52°C. Puis l'intensité du pic endothermique décroît, en se décalant vers les plus basses températures.

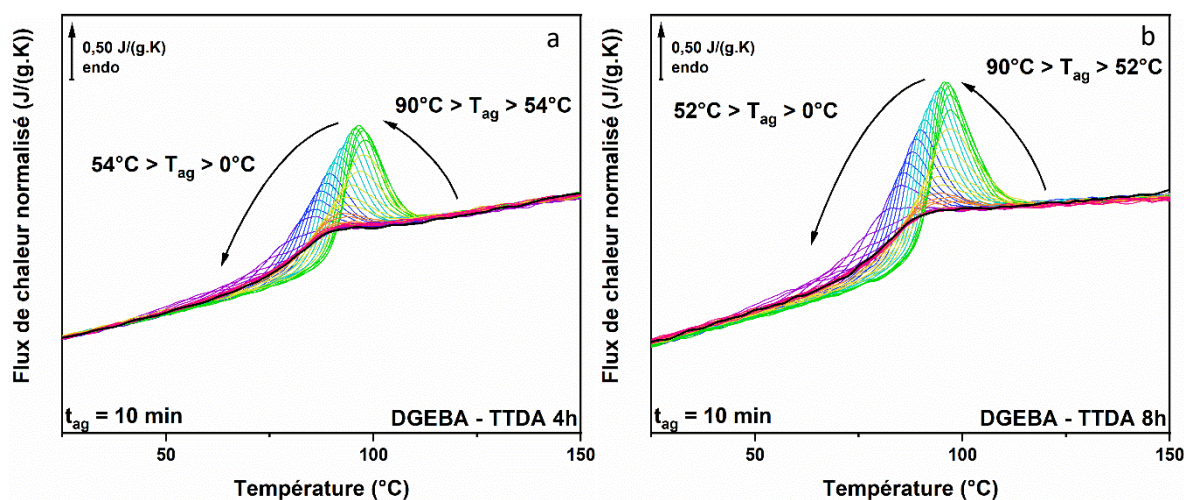


Figure 6 : Flux de chaleur normalisés à la masse et à la vitesse de chauffage en fonction de la température pour les systèmes DGEBA-TTDA thermo-oxydés pendant 4 (a) et 8 (b) heures et vieilli entre $T_g + 10^\circ\text{C}$ et $T_g - 80^\circ\text{C}$ pendant 10 minutes

L'évolution de la recouvrance enthalpique en fonction de la température de vieillissement est représentée sur la Figure 7 pour les deux systèmes thermo-oxydés.

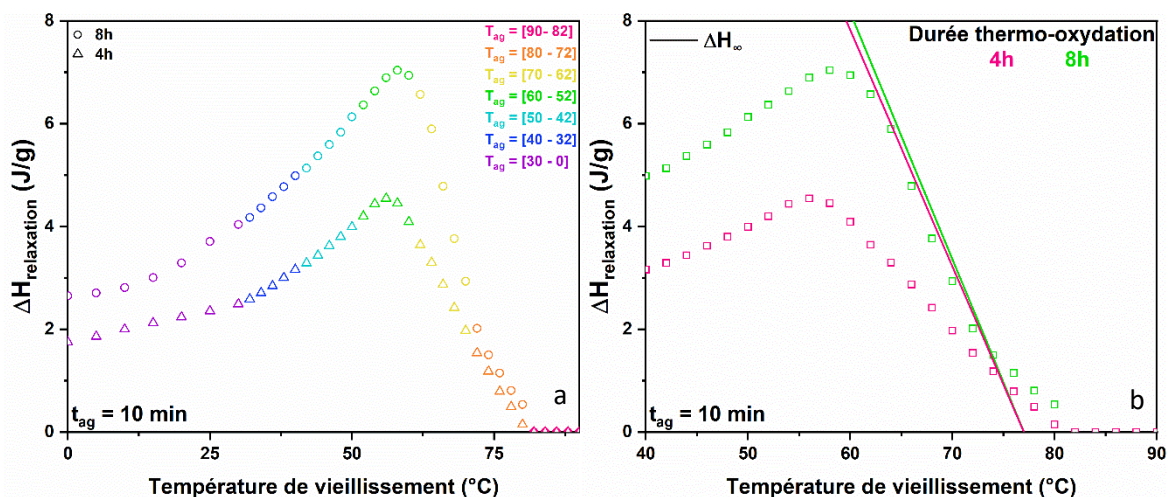


Figure 7 : Évolution de l'enthalpie de recouvrance en fonction de la température de vieillissement pour les systèmes DGEBA-TTDA vieilli pendant 10 min (a) zoom sur la plage de température proche de la température de transition vitreuse, avec l'enthalpie d'équilibre (ΔH_{∞}) représentée par un trait plein (b)

Comme illustré sur la figure 7a, le profil de variation de l'enthalpie de relaxation en fonction de la température de vieillissement est le même pour les deux systèmes thermo-oxydés. À savoir une augmentation de l'enthalpie de relaxation jusqu'à atteindre un maximum. Puis une diminution de l'enthalpie de relaxation vers les plus basses températures est observée.

Il existe toutefois des différences entre les deux systèmes. Le système thermo-oxydé pendant 8 heures atteint des valeurs d'enthalpie de relaxation plus grande que celles du système thermo-oxydé pendant 4 heures (Figure 7a). De plus, dans la gamme de température de vieillissement comprise entre T_g et $T_g - 20^\circ\text{C}$, les données expérimentales du système le moins thermo-oxydé ne s'ajustent pas avec la droite d'équilibre ΔH_{∞} contrairement au système le plus thermo-oxydé (Figure 7b).

La thermo-oxydation accélère le phénomène de vieillissement par relaxation structurale. Cette accélération est illustrée sur la figure 7. En effet, pour un vieillissement de 10 minutes à la même température l'enthalpie de relaxation est plus grande pour le système le plus thermo-oxydé. Cette accélération peut être expliquée par la dégradation de la structure du système. Ainsi, la mobilité deviendrait plus grande.

La démarche pour étudier la cinétique de recouvrance enthalpique est identique à celle décrite pour le système DGEBA – TTDA dans le chapitre 3. De plus afin d'évaluer l'impact de la thermo-oxydation dans des conditions réelles de dégradation, les températures choisies pour effectuer une étude de vieillissements isothermes sont les mêmes que celles utilisées pour le système DGEBA – TTDA non thermo-oxydé. Les températures des vieillissements isothermes sont : 65, 50, 25, 10 et 0°C . Enfin le système choisi pour cette étude cinétique est le système thermo-oxydé pendant 8 heures.

2. Vieillissements isothermes

Les vieillissements isothermes ont été réalisés par FSC à partir d'un échantillon dont la masse a été estimée à 23 nanogrammes. La Figure 8 détaille le protocole thermique utilisé. Une première rampe de chauffage jusqu'à 200°C efface tout vieillissement physique antérieur au sein du système. Puis le système est refroidi à la température de vieillissement (T_{ag}), une isotherme de durée t_{ag} définie est appliquée, puis le système est refroidi à -70°C . Enfin deux rampes de chauffage successives sont appliquées afin d'observer la réponse du système vieilli et du système rajeuni respectivement. Les

vitesse de chauffage et de refroidissement sont identiques et égales à 1500 K/s. Les températures de vieillissement préalablement définies sont : 65, 50, 25, 10 et 0°C. La plage de durée de vieillissement s'étend de 0,001 minute à 1000 minutes.

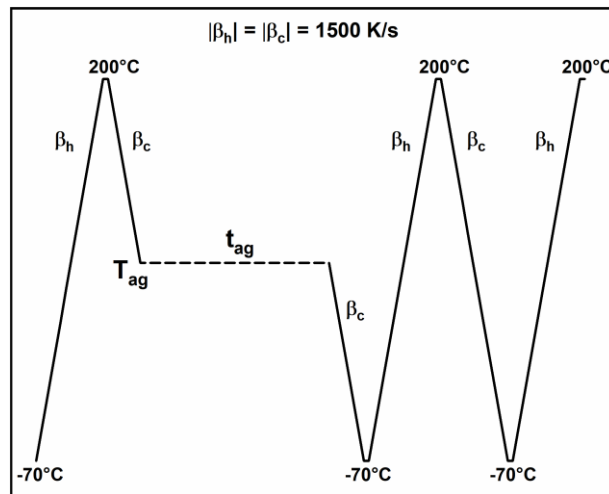


Figure 8 : Protocole expérimental du vieillissement isotherme du système DGEBA-TTDA thermo-oxydé pendant 8 heures

Le flux de chaleur normalisé en fonction de la température est présenté en Figure 9a pour la température de vieillissement de 50°C et en Figure 9b pour la température de vieillissement 9b.

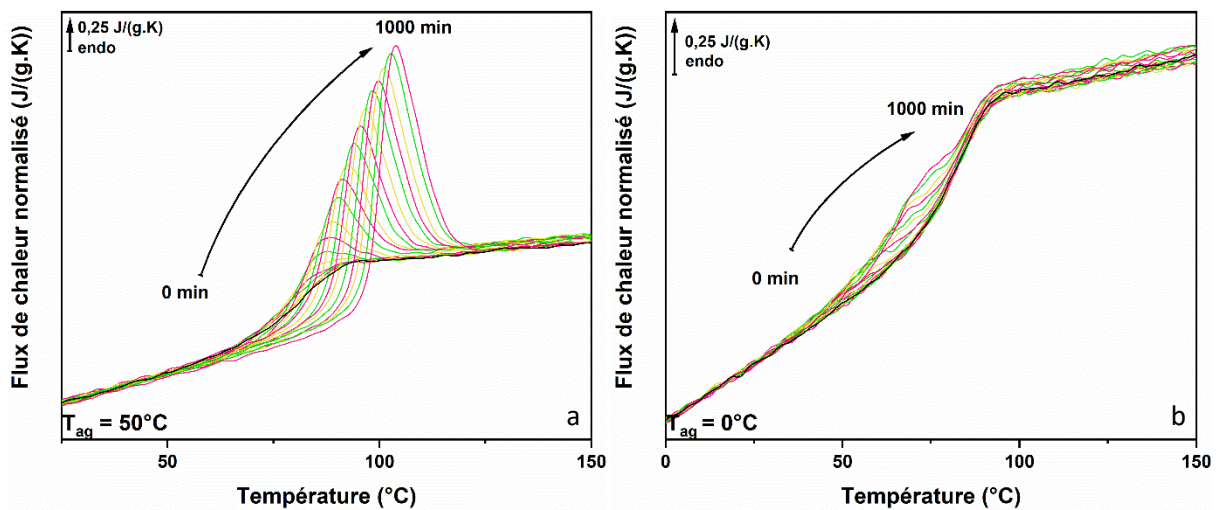


Figure 9 : Flux de chaleur normalisés à la masse et à la vitesse en fonction de la température pour le système DGEBA-TTDA thermo-oxydé pendant 8 heures et vieilli entre 0,001 et 1000 minutes à 50°C (a) et 0°C (b)

L'augmentation du temps de vieillissement a pour conséquence l'augmentation du pic endothermique et un décalage de celui-ci vers les hautes températures. La température de vieillissement impacte l'apparition du pic endothermique : à mesure que la température de vieillissement s'éloigne de la transition vitreuse, le pic endothermique se décale vers les basses températures (Figure 9). La recouvrance enthalpique pour chacune des températures de vieillissement est calculée et les résultats sont présentés en Figure 10.

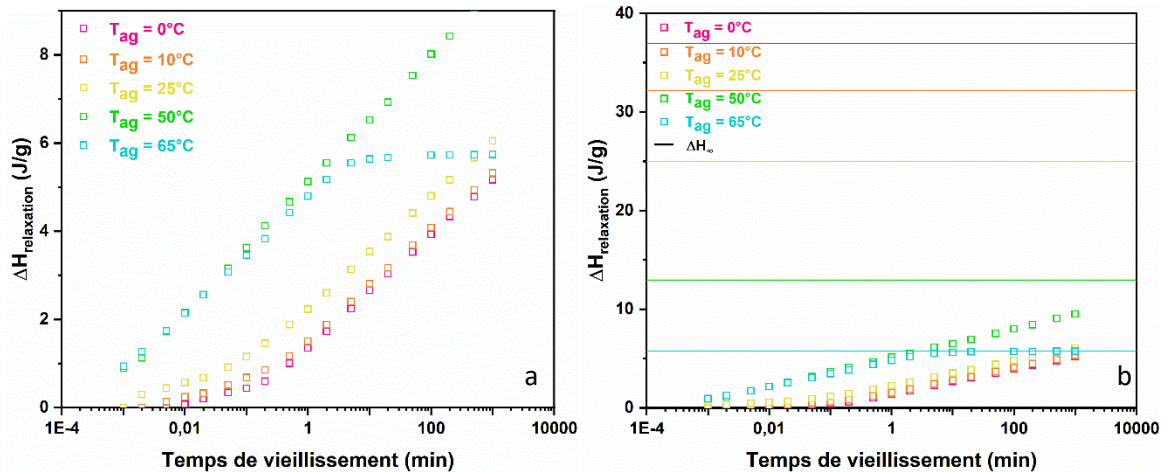


Figure 10 : Évolution de l'enthalpie de relaxation en fonction du temps de vieillissement pour le système DGEBA-TTDA vieilli à 65, 50, 25, 10 et 0°C pendant une durée de 0,001 à 1000 minutes (a) avec les valeurs de recouvrance enthalpique à l'équilibre marquées par un trait plein (b)

À 65°C, le système atteint l'équilibre, c'est-à-dire le plateau équivalent aux valeurs d'enthalpie d'équilibre $\Delta H_{\infty} = 5,8$ J/(g.K). L'équilibre n'est plus atteint pour les températures de vieillissement inférieures à 65°C dans la fenêtre temporelle de l'expérience limitée à 1 000 minutes. À noter qu'une superposition des cinétiques de relaxation est observée pour les températures de vieillissement de 65 et 50°C. Une divergence des données apparaît lorsque le système tend vers l'équilibre. Pour les températures de vieillissement ($T_{ag} = 25$; 10 et 0°C), les cinétiques sont semblables entre elles sur l'échelle de temps expérimentale. Par ailleurs, le temps d'induction du phénomène de relaxation est plus grand pour les températures de vieillissement les plus basses. Pour ces dernières températures de vieillissements l'enthalpie d'équilibre est loin d'être atteinte, comme le montre la Figure 10b.

3. Modélisation par le modèle de Tool-Narayananaswamy-Moynihan (TNM)

La modélisation du vieillissement physique par le modèle théorique TNM est utilisée pour accéder au comportement cinétique complet. Seule la méthode du cas final présentée dans le chapitre 3 a été appliquée aux fonctions de relaxation du système DGEBA – TTDA thermo-oxydé. Pour rappel, dans ce cas de figure, le paramètre β varie avec la température de vieillissement, le paramètre de partition x est fixé par la relation de Hodge. Les modélisations TNM s'accordent aux données expérimentales pour l'ensemble des températures de vieillissement. La diminution de la température de vieillissement provoque une diminution de l'ensemble des paramètres. La variation du paramètre β en fonction de la température de vieillissement équivaut à formuler l'hypothèse que la nature de la mobilité moléculaire associée au vieillissement par relaxation structurale évolue en fonction de la distance entre la température de vieillissement et celle de la transition vitreuse. La Figure 11 illustre les fonctions de relaxations ainsi que la modélisation TNM, les paramètres de modélisation sont présentés dans le Tableau 3.

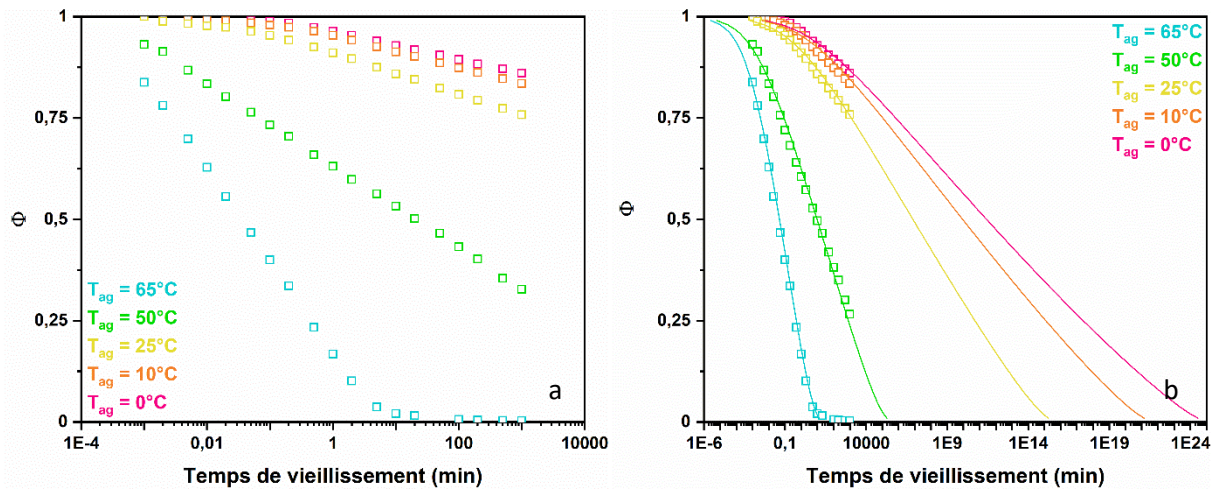


Figure 11 : Fonctions de relaxation (a) et modélisation par le modèle TNM (b) du système DGEBA-TTDA thermo-oxydé pendant 8 heures après un vieillissement isotherme entre 0,001 et 1 000 minutes à différentes températures de vieillissement. Les données expérimentales sont représentées par des carrés vides de couleur, la modélisation TNM par des traits continus

Température de vieillissement (°C)	β	α	Δh^* (kJ/mol)
65	0,57	0,36	594
50	0,49	0,28	573
25	0,37	0,16	557
10	0,34	0,13	549
0	0,33	0,12	543

Tableau 3 : Paramètres d'ajustement TNM du système DGEBA-TTDA thermo-oxydé pendant 8 heures.

Une simulation isochrone du vieillissement de 1 000 minutes est effectuée afin de valider les paramètres de la modélisation TNM. La méthode de calcul pour la simulation est identique à celle dans le chapitre 3, seules les valeurs des paramètres TNM ont changé. À partir des temps de relaxation, une relation mathématique est établie en fonction de la température de vieillissement afin d'estimer le temps de relaxation pour une large gamme de températures (Figure 12a). Une variation entre le paramètre β et la température de vieillissement est établie, de la même manière que pour la variation de τ_{TNM} en fonction de la température de vieillissement. La relation mathématique est présentée en Figure 12b.

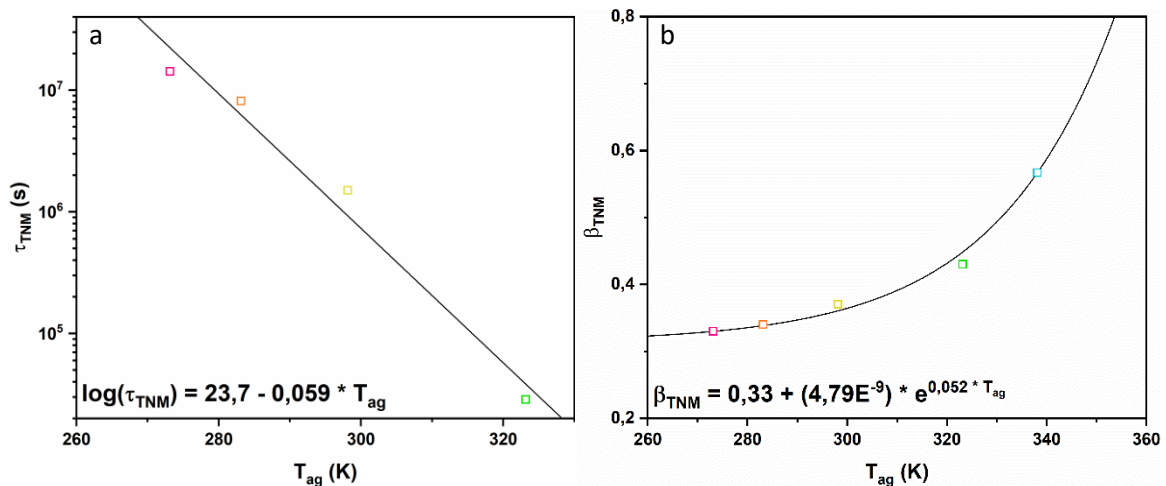


Figure 12 : Détermination d'une relation mathématique entre le temps de relaxation TNM et la température de vieillissement (a) et entre le β_{TNM} et la température de vieillissement (b)

Le résultat de la simulation du vieillissement isochrone est présenté en Figure 13.

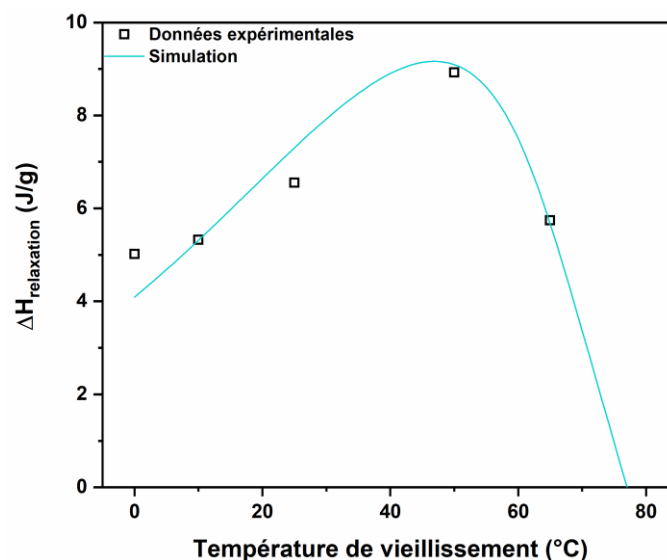


Figure 13 : Simulation d'un vieillissement isochrone de 1 000 minutes à partir des paramètres TNM définis. Les données expérimentales sont symbolisées par des carrés et la simulation par un trait plein

Comme présenté sur la Figure 13, la simulation de vieillissement isochrone s'accorde avec les données expérimentales sur une large gamme de températures. En effet, la simulation concorde avec les données expérimentales jusqu'à 70°C sous la température de transition vitreuse. Cette simulation vient conforter les résultats obtenus par la méthode de modélisation TNM mise en place.

B. Confrontation avec un système non oxydé

L'impact de la thermo-oxydation est étudié au travers des vieillissements isochrones, isothermes et des modélisations TNM. Dans le tableau 4 sont rappelées les températures de transition vitreuse et les sauts de capacité calorifique de chacun des systèmes DGEBA – TTDA. Le système non thermo-oxydé (0h) est le système DGEBA – TTDA référence présenté dans le chapitre 3.

Durées de thermo-oxydation	0h	4h	8h
Température de transition vitreuse (°C) (FSC)	79	77	77
Température de transition vitreuse (°C) (MT-DSC)	75	72	72
Saut de capacité calorifique à Tg (J/(g.K))	0,32	0,46	0,48

Tableau 4 : Températures de transition vitreuse obtenues par FSC et MT-DSC et saut de capacité calorifique à la transition vitreuse pour les systèmes DGEBA – TTDA étudiés

Avant d'interpréter l'impact de la thermo-oxydation sur le vieillissement par relaxation structurale, il est important de comprendre comment le système subit la thermo-oxydation.

L'étude de la thermo-oxydation sur des systèmes DGEBA associés à un durcisseur diamine a montré qu'il existait une concurrence entre un phénomène de coupure de chaînes et un phénomène de réticulation lors de la thermo-oxydation (Zahra *et al.* 2014, Ernault *et al.* 2017).

La température de transition vitreuse est peu impactée par la thermo-oxydation (Tableau 4), un écart de 2°C est observé. Cela peut être expliqué par cette concurrence entre coupure de chaînes et réticulation. En effet, lors de la rupture de chaîne, la masse molaire en nombre diminue et entraîne la diminution de la température de transition vitreuse selon la loi de Fox-Flory (Fox et Flory 1950). Au contraire, la réticulation entraîne une augmentation de la température de transition vitreuse selon la loi de DiMarzio (DiMarzio 1964 ; Gibbs et DiMarzio 1958). L'impact de la réticulation sur la température de transition vitreuse est plus brutal par rapport à l'impact de la coupure de chaînes. Ainsi, une diminution, même faible de la température de transition vitreuse peut révéler une dégradation majoritairement gouvernée par des coupures de chaînes.

Le saut de capacité calorifique à la transition vitreuse augmente avec la thermo-oxydation. Cette augmentation reflète une part plus importante de phase amorphe qui relaxe. Cette augmentation renvoie au phénomène de coupure de chaînes. La modification du saut de capacité calorifique est aussi la traduction d'un changement de structure du système étudié. Une étude de la thermo-oxydation sous air à 110°C du système DGEBA – TTDA par spectroscopie Infra Rouge à Transformer de Fourier a notamment montré l'apparition de fonctions amides (1656 cm⁻¹) et d'acides carboxylique (1725 cm⁻¹) au cours du temps (Figure 14) (Ernault, 2016).

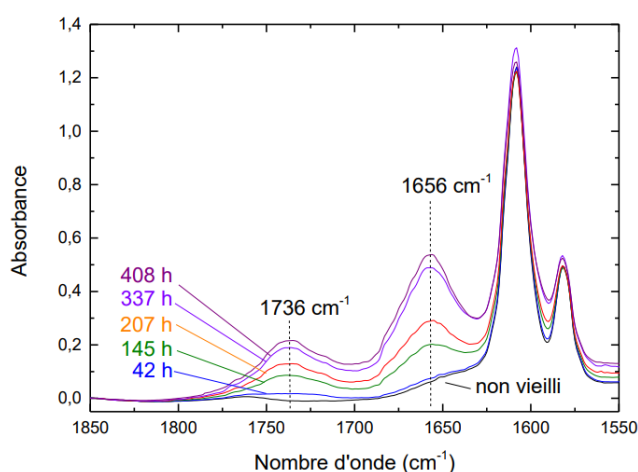


Figure 14: Spectres FTIR du système DGEBA - TTDA lors d'une exposition à 110°C sous air dans la gamme 1550 à 1850 cm⁻¹. (adapté de Ernault, 2016)

1. Vieillissements isochrones

L'impact de la thermo-oxydation est étudié pour les vieillissements isochrones sur une plage de température comprise entre $T_{g, \text{mid}} + 10^\circ\text{C}$ et $T_{g, \text{mid}} - 80^\circ\text{C}$ (Figure 15).

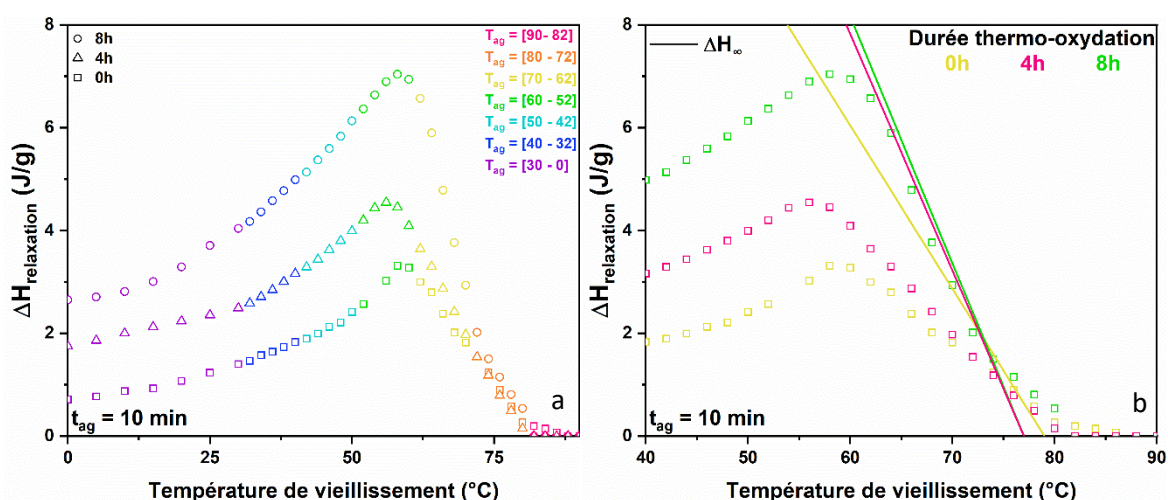


Figure 15: Évolution de l'enthalpie de recouvrance en fonction de la température de vieillissement pour les systèmes DGEBA-TTDA vieillissant pendant 10 min (a) zoom sur la plage de température proche de la température de transition vitreuse, avec l'enthalpie d'équilibre (ΔH_{∞}) représentée par un trait plein (b)

L'idée d'une accélération du vieillissement par relaxation structurale avec la durée de thermo-oxydation évoquée précédemment semble se confirmer avec la comparaison avec le système référence présenté dans le chapitre 3. A noter, que seul le système le plus thermo-oxydé présente un ajustement des données expérimentales avec la droite d'équilibre ΔH_{∞} pour des températures de vieillissement comprises entre T_g et $T_g - 20^\circ\text{C}$. La comparaison avec les résultats du chapitre 3 montre qu'en plus d'une accélération de la cinétique, la thermo-oxydation provoque une aggravation du vieillissement par relaxation structurale. En effet, la droite ΔH_{∞} est de plus en plus pentue indiquant que l'état d'équilibre à atteindre est de plus en plus éloigné. Ce qui peut laisser présager de modifications plus préjudiciables des propriétés macroscopiques.

2. Vieillissements isothermes

L'impact de la thermo-oxydation sur la cinétique de relaxation structurale est étudié uniquement entre le système DGEBA – TTDA référence et le système thermo-oxydé pendant 8 heures. La figure 14 présente la comparaison des cinétiques entre les deux systèmes pour une température de vieillissement de 65°C .

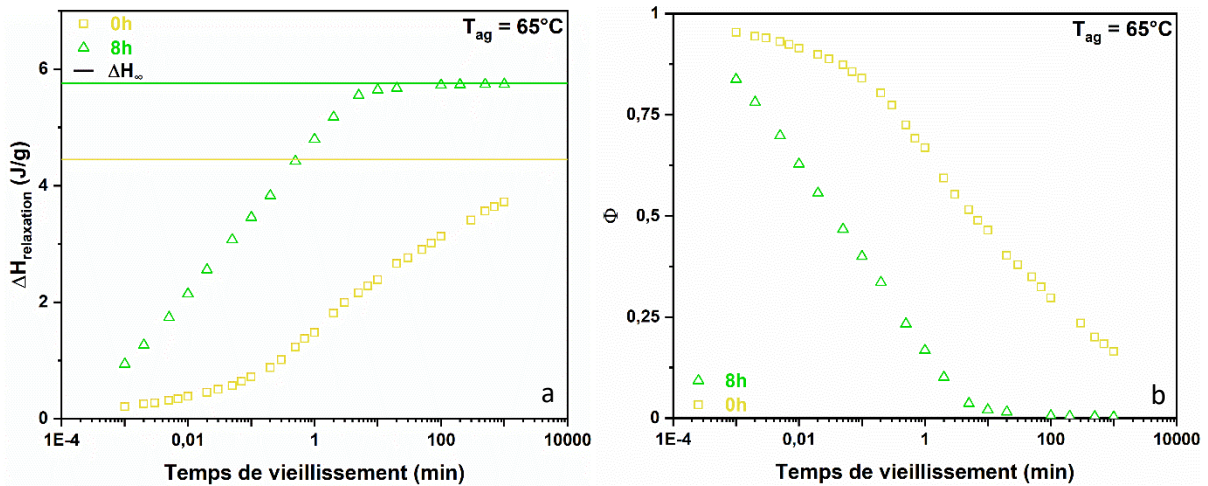


Figure 16: Systèmes DGEBA – TTDA thermo-oxydés pendant 0 et 8h et vieillis à 65°C pendant des durées comprises entre 0,001 et 1 000 minutes (a) cinétiques de vieillissement (b) fonction de relaxation

Les phénomènes d'accélération et d'aggravation du vieillissement sont visibles en figure 16 dans le cas du vieillissement isotherme à 65°C. L'aggravation est illustrée par l'enthalpie d'équilibre symbolisée par la droite ΔH_{∞} qui est plus élevée pour le système thermo-oxydé (Figure 16a). Le phénomène d'accélération est visible à la fois sur le suivi de la cinétique et sur le tracé de la fonction de relaxation. Le suivi cinétique (Figure 14a) montre que le système thermo-oxydé est à l'équilibre après 1 000 minutes de vieillissement contrairement au système référence. Le système thermo-oxydé ayant pourtant une valeur d'enthalpie d'équilibre à atteindre plus grande que le système référence. Cela illustre bien une accélération du vieillissement par relaxation structurale. Cette accélération est aussi illustrée par une fonction de relaxation plus étroite pour le système thermo-oxydé (Figure 16b).

3. Modélisation de Tool-Narayanaswamy-Moynihan (TNM)

L'impact de la thermo-oxydation sera évalué à partir du paramètre β et de l'énergie d'activation des modélisations TNM pour le système thermo-oxydé et le système référence (Figure 17).

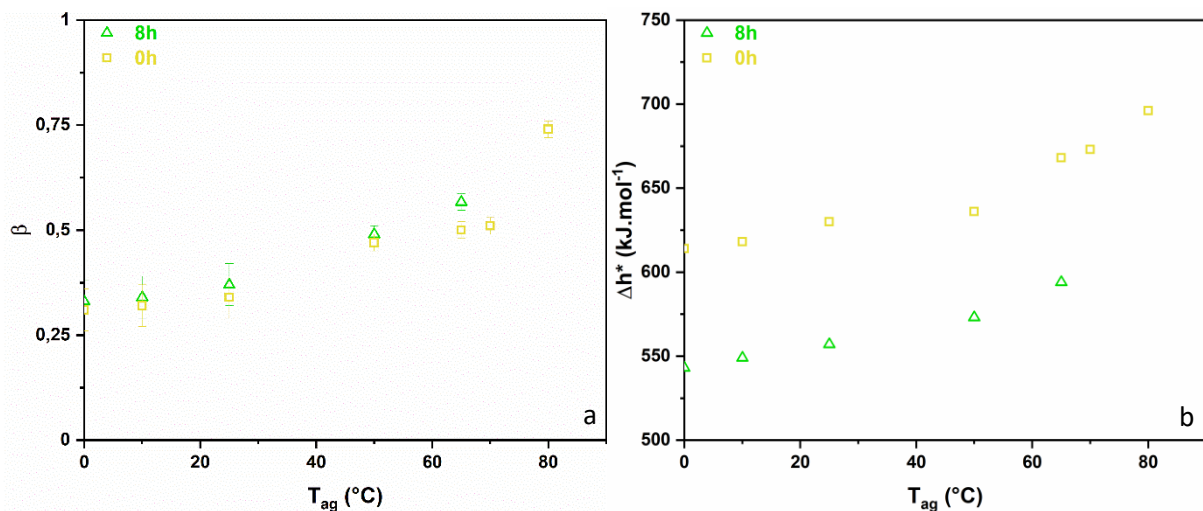


Figure 17: Évolution du paramètre β (a) et de l'énergie d'activation (b) en fonction de la température de vieillissement pour le système DGEBA – TTDA référence et le système DGEBA – TTDA thermo-oxydé pendant 8 heures

L'évolution du paramètre β n'est pas affecté significativement par la thermo-oxydation. Une décroissance avec l'augmentation de la distance entre la température de transition vitreuse et celle

de vieillissement est observée quel que soit le système considéré. À partir de $T_{ag} = 30^{\circ}\text{C}$, le paramètre se stabilise autour de 0,3. Cette décroissance est associée à un changement de mobilité lors du vieillissement par relaxation structurale.

L'évolution de l'énergie d'activation des deux systèmes est similaire : une décroissance avec la diminution de la température de vieillissement est observée. Cette observation est cohérente avec l'évolution des dynamiques de mobilité en fonction de la température de vieillissement. Proche de la transition vitreuse, une dynamique principalement coopérative est observée, tandis que la prédominance d'une dynamique liée aux mouvements locaux apparaît avec la diminution de la température de vieillissement. Loin de la transition vitreuse, la mobilité étant liée à des mouvements locaux, l'énergie associée est moindre que celle nécessaire pour permettre des mouvements coopératifs. La thermo-oxydation impacte les valeurs d'énergie d'activation, en effet, l'énergie d'activation du système DGEBA – TTDA référence est plus importante que celle du système DGEBA – TTDA thermo-oxydé pendant 8h. Au sein du système thermo-oxydé, la mobilité des chaînes est plus grande, ainsi l'énergie d'activation nécessaire lors de la relaxation structurale est plus faible.

4. Discussion

Bien que nous n'ayons pas d'éléments à apporter concernant la compétition entre coupure de chaînes et réticulation, l'augmentation de la mobilité moléculaire, qui se traduit par l'accélération et l'aggravation du vieillissement par relaxation structurale après thermo-oxydation, suggère que la dégradation s'opère principalement via scissions de chaînes. Nos observations sont, en effet, cohérentes avec l'idée que les enchevêtrements et les pontages diminuent la mobilité moléculaire (Soma *et al.* 2012, Andreozzi *et al.* 2005).

Un parallèle peut être fait entre nos résultats et ceux obtenus sur des systèmes plastifiés (Dobircau *et al.* 2015, Avolio *et al.* 2015). La plastification génère une augmentation du volume libre (Kucera *et al.* 2013). Nous pouvons supposer une augmentation similaire post-dégradation.

Enfin, les systèmes thermo-oxydés présentent des sauts de capacité calorifique plus élevés à la transition vitreuse. Dans les polymères thermodurcissables, le saut est d'autant plus faible que la densité de réticulation est élevée. On peut donc corrélérer ce résultat à une dédensification du réseau sous l'effet de coupure de chaînes. Or, il a été montré que la diminution de la densité de réticulation entraînait une aggravation (Cook *et al.* 1999) et une accélération (Lee *et al.* 1988, Lee *et al.* 1990) du vieillissement par relaxation structurale.

III. Conclusion

Dans ce chapitre l'impact de la thermo-oxydation sur le vieillissement par relaxation structurale a été étudié par calorimétrie sur le système référence DGEBA – TTDA. L'étude de la thermo-oxydation et du vieillissement par relaxation structurale d'un système thermo-oxydé a été présentée dans la première partie de ce chapitre. Le système DGEBA – TTDA a été thermo-oxydé sous air à 160°C pendant 4, 6 et 8 heures. L'énergie d'activation liée à la dégradation du système a été mesurée par analyse thermogravimétrique à modulation de température. A perte de masse identique, l'énergie d'activation de la dégradation diminue avec l'augmentation de la durée de thermo-oxydation. Cela illustre la dégradation progressive du système avec la durée de thermo-oxydation.

L'étude du vieillissement par relaxation structurale du système DGEBA – TTDA thermo-oxydé pendant 8 heures a été présentée dans la première partie de ce chapitre suivant la méthode

développée dans le chapitre 3. Lors des vieillissements isochrones et isothermes, les observations faites sont quasi identiques à celles de l'étude du système référence DGEBA – TTDA. À savoir, lors des vieillissements isochrones, un profil de cloche asymétrique, avec un ralentissement de la cinétique à basses températures. À noter que pour les températures de vieillissement comprises entre T_g et $T_g - 20^\circ\text{C}$, les données de recouvrance enthalpique peuvent être ajustées par la droite d'équilibre ΔH_∞ contrairement au système non thermo-oxydé. Dans le cas des vieillissements isothermes, les pics endothermiques apparaissent sous la transition vitreuse et un temps d'induction plus grand au phénomène de relaxation structurale est observé pour les températures éloignées de la transition vitreuse censées être les plus représentatives possible des conditions réelles de dégradation. La modélisation TNM a été utilisée pour prédire le comportement sur une large gamme de temps suivant la méthode établie dans le chapitre précédent (variation de β_{TNM} , x fixé par la relation de Hodge). Une simulation du vieillissement isochrone permet de décrire le comportement du vieillissement sur une large gamme de température.

L'impact de la thermo-oxydation sur la cinétique de vieillissement par relaxation structurale a fait l'objet de la seconde partie de ce chapitre. La comparaison des vieillissements isochrones et de vieillissements isothermes à $T_{\text{ag}} = 65^\circ\text{C}$ a montré que la thermo-oxydation provoquait une aggravation et une accélération de la cinétique de vieillissement par relaxation structurale. De plus, les paramètres β et Δh^* ont été comparés pour identifier un impact de la thermo-oxydation. La thermo-oxydation n'impacte pas la variation du paramètre β contrairement à l'énergie d'activation (Δh^*). En effet, une énergie d'activation plus grande est associée au système référence non thermo-oxydé. Ce résultat peut être comparé à celui de l'impact de la densité de réticulation. La thermo-oxydation a dégradé le système et diminué la densité de réticulation. Ainsi, une énergie moindre est nécessaire pour la relaxation structurale. A contrario, la similarité entre les dépendances de β à la température de vieillissement pour les systèmes thermo-oxydés et non thermo-oxydés pourrait suggérer qu'il s'agit d'une propriété générale des verres, indépendantes de la structure chimique. Cette question pourra faire l'objet d'investigations futures.

Enfin l'aggravation et l'accélération de la cinétique de recouvrance enthalpique peut être expliqué par le phénomène de coupure de chaînes qui a lieu lors de la thermo-oxydation. Par le phénomène de coupure de chaînes, l'effet de la thermo-oxydation peut être comparé à celui de la variation de la masse molaire, l'effet de la plastification ou encore la variation de la densité de réticulation. La littérature faisant référence à une aggravation et accélération de la cinétique de relaxation structurale dans ces trois cas de figure.

Ainsi dans le cas de l'utilisation de réseau époxy pour des applications structurales, l'effet de la thermo-oxydation sur le vieillissement par relaxation structurale n'est pas à négliger.

IV. Bibliographie

- Andreozzi, L., Faetti, M., Giordano, M., Zulli, F. (2005). Molecular-Weight Dependence of Enthalpy Relaxation of PMMA. *Macromolecules*, 38, 6056-67.
- Avolio, R., Castaldo, R., Gentile, G., Ambrogio, V., Fiori, S., Avella, M., Cocca, M., Errico, M.E. (2015). Plasticization of poly (lactic acid) through blending with oligomers of lactic acid: effect of the physical aging on properties. *European Polymer Journal*, 66, 533-42
- Cook, W.D., Mehrabi, M., Edward, G.H. (1999). Ageing and Yielding in Model Epoxy Thermosets. *Polymer*, 40, 1209-1218.
- DiMarzio, E. A. (1964). On the second-order transition of a rubber. *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry*, 68(6), 611.
- Dobircan, L., Delpouve, N., Herbinet, R., Domenek, S., Le Pluart, L., Delbreilh, L., Ducruet, V., Dargent, E. (2015). Molecular mobility and physical ageing of plasticized poly (lactide). *Polymer Engineering & Science*, 55(4), 858-65
- Ernault, E. (2016). Thermo-oxydation de résines époxy/amine. Thèse de doctorat, ENSAM, Paris
- Ernault, E., Richaud, E., Fayolle, B. (2017). Thermal-oxidation of epoxy/amine followed by glass transition temperature changes. *Polymer Degradation and Stability*, 138, 82-90.
- Fox Jr, T. G., Flory, P.J. (1950). Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. Influence of molecular weight. *Journal of Applied Physics*, 21(6), 581-91.
- Gibbs, J. H., DiMarzio, E. A. (1958). Nature of the glass transition and the glassy state. *The Journal of Chemical Physics*, 28(3), 373-83
- Kucera, S.A., Felton, L.A., McGinity, J.W. (2013). Physical aging in pharmaceutical polymers and the effect on solid oral dosage form stability. *International journal of pharmaceutics*, 457(2), 428-36
- Lee, A., McKenna, G. (1988). Effect of Crosslink Density on Physical Ageing of Epoxy Networks. *Polymer*, 29, 1812-1817.
- Lee, A., McKenna, G.B. (1990). Viscoelastic Response of Epoxy Glasses Subjected to Different Thermal Treatments. *Polymer Engineering and Science*, 30(7),431-35.
- Soma, H., Nishitsuji, S., Inoue, T. (2012). Molecular Weight Dependence in a Relaxation Phenomenon at Glassy State: Physical Aging of Polycarbonate. *Polymer*, 53, 895-96
- Zahra, Y., Djouani, F., Fayolle, B., Kuntz, M., Verdu, J. (2014). Thermo-oxidative aging of epoxy coating systems. *Progress in Organic Coatings*, 77(2), 380-87

CONCLUSION

Ce travail de thèse nous a permis d'améliorer notre compréhension du vieillissement physique par relaxation structurale, et d'apporter de nouvelles connaissances afin que la prise en compte de ce phénomène soit repensée et systématisée lors d'études de vieillissement, de durabilité et de cycle de vie, dans le cas des réseaux époxy en particulier et plus généralement de l'ensemble des polymères vitreux.

Ainsi, il ressort de mon étude que le vieillissement par relaxation structurale est dépendant de la température à laquelle il s'opère, que ce soit en termes cinétique mais aussi par la nature supposée des dynamiques associées (locales et coopératives). Il est fonction de la mobilité moléculaire intrinsèque de l'entité relaxante cela signifie pour un système thermodurcissable tel que ceux que nous avons analysés, qu'il sera dépendant du choix de l'époxy mais aussi du durcisseur. Enfin il est susceptible d'être à la fois accéléré et aggravé lorsqu'il est couplé aux vieillissements endommageant la structure covalente, ce qui révèle un risque additionnel pour le maintien des propriétés macroscopiques. Les principales conclusions issues de cette thèse sont détaillées, chapitre par chapitre, dans les paragraphes suivants :

Dans le troisième chapitre, l'étude de la cinétique de vieillissement par relaxation structurale du système époxy modèle, DGEBA – TTDA, a été faite par calorimétrie à balayage rapide. Les vieillissements isothermes ont montré un ralentissement de la cinétique à mesure que la température de vieillissement diminue. L'analyse des cinétiques de vieillissement isotherme à basses températures, correspondant aux températures d'utilisation du réseau époxy, n'a pas pu atteindre l'état d'équilibre dans la fenêtre temporelle expérimentale. La modélisation du vieillissement physique par le modèle Tool-Narayanaswamy-Moynihan (TNM) a été faite à partir des fonctions de relaxation pour différentes températures de vieillissement. Cette première étude a montré que le paramètre β du modèle TNM décrivant la largeur de la fonction de relaxation, dépend de la température de vieillissement. Le paramètre β décroît avec la diminution de la température de vieillissement à partir de la transition vitreuse. Une simulation du vieillissement isochrone de 1 000 minutes à partir des paramètres TNM a validé la variation du paramètre β en fonction de la température de vieillissement. L'évolution du paramètre β fait écho à l'idée selon laquelle il existe plusieurs dynamiques de relaxation : une dynamique principalement coopérative aux températures proches de la transition vitreuse et une dynamique liée aux mouvements à petite échelle qui devient prédominante avec la diminution de la température de vieillissement.

L'impact de la densité de réticulation sur le vieillissement par relaxation structurale et sur la mobilité moléculaire a été étudié dans le quatrième chapitre à partir de deux réseaux époxy différents par la nature de durcisseur utilisé. La densité de réticulation a été évaluée à partir des cinétiques de vieillissements isothermes à distance équivalente de la transition vitreuse. Proche de la transition vitreuse, un temps d'induction à la relaxation structurale plus grand et une fonction de relaxation plus étroite pour le système le plus dense sont observées. Lors de l'étude de la mobilité moléculaire, l'analyse de la relaxation principale a montré l'existence de deux relaxations : l'une associée aux chaînes pendantes ou aux domaines de plus faible densité et l'autre associée au réseau principal. Aucun impact significatif de la densité de réticulation n'a été constaté pour les relaxations secondaires β .

Pour observer un impact significatif de la densité de réticulation sur les indices de fragilité de la relaxation principale, la fenêtre de température de transition vitreuse choisie dans cette étude est trop étroite. Toutefois les résultats d'indice de fragilité se positionnent sur la tendance de l'indice de fragilité en fonction de la température de transition vitreuse proposée par Qin et ses collaborateurs. La relation de Frenkel-Kobeko-Reiner permettant de relier la dépendance en température du temps de relaxation à la dépendance de la température fictive limite à la vitesse de refroidissement n'a pas été mise en évidence pour les deux systèmes étudiés. L'absence de mise en évidence de cette relation met en avant la possibilité que la cinétique de vitrification et la relaxation principale du réseau principal soient découplées.

Dans le cinquième chapitre, nous avons observé que lors de la thermo-oxydation, il existe une compétition entre coupures de chaînes et réticulations. Les coupures de chaînes semblent prédominantes au vu de l'augmentation du saut de chaleur spécifique à la température de transition vitreuse observée sur les systèmes thermo-oxydés. L'étude de la cinétique de vieillissement par relaxation structurale montre une accélération et une aggravation du phénomène. Cette observation est cohérente avec l'idée que les enchevêtrements et les pontages diminuent la mobilité moléculaire. De plus, ni la densité de réticulation ni la thermo-oxydation n'affecte la variation du paramètre β par rapport au système modèle. Cela laisse suggérer que ce paramètre n'est pas intrinsèque au système étudié mais serait un paramètre commun à l'ensemble des systèmes vitreux.

De nombreuses perspectives sont envisageables pour prolonger cette étude :

Les résultats présentés dans cette étude montrent clairement un effet du vieillissement chimique sur le vieillissement par relaxation structurale. Seulement en conditions d'utilisation réelles le réseau époxy est aussi soumis à un vieillissement humide. Ainsi il serait intéressant d'ajouter ce facteur de dégradation dans l'étude d'un réseau époxy dégradé. Aussi il serait important d'investiguer la relaxation des réseaux époxy qui sont en contact direct du béton pour des pièces de structures. En effet, lors de la dégradation du béton des produits chimiques se forment et peuvent participer à la dégradation du réseau époxy en réagissant avec lui.

Dans la démarche d'étudier la relaxation dans des conditions réelles, le modèle TNM utilisé dans cette étude est limitant. En effet, dans ce modèle mathématique, l'évolution du système vers l'équilibre se fait en une unique étape. Or il a été montré que pour des températures éloignées de la transition vitreuse, le retour vers l'équilibre se fait en deux étapes au moins. Cette double étape vers l'équilibre suggère qu'il existe différentes dynamiques qui régissent la relaxation. Dans cette étude ce double mécanisme n'a pas été observé dans la fenêtre temporelle expérimentale, toutefois la variation du paramètre β avec la température de vieillissement suggère un changement de dynamique. Le développement d'un nouveau modèle mathématique permettant la modélisation d'un double mécanisme à basses températures et un simple mécanisme proche de la température de transition vitreuse constituerait une approche plus réaliste du phénomène de vieillissement par relaxation structurale.

L'étude du vieillissement par calorimétrie à balayage rapide permet d'étudier un vieillissement accéléré qui ne reflète pas les conditions réelles de vieillissements. Il est donc nécessaire de résoudre la question d'échelle entre la mesure en calorimétrie rapide et la réalité. La fonction de relaxation subit-elle une simple translation par rapport à l'échelle du temps ? ou une relation plus complexe

existe-t-elle pour relier les mesures en calorimétrie à balayage rapide et les données obtenues en conditions réelles ?

Actuellement, le critère mécanique permettant de donner une limite de durée de vie du réseau est inconnu. Ce critère de temps est nécessaire pour connaître l'évolution de la fonction de relaxation et par conséquent l'impact de la relaxation structurale pendant la durée de vie du réseau époxy. A noter que les fonctions de relaxation d'un même système diffèrent en fonction de la propriété étudiée. L'équilibre est atteint plus rapidement au niveau des propriétés mécaniques que pour l'enthalpie. Cela montre l'intérêt d'investiguer le vieillissement en termes caractéristiques macroscopiques et pas uniquement en termes enthalpiques.

L'étude de la mobilité moléculaire a montré que la relation de Frenkel-Kobeko-Reiner n'était pas mise en évidence. La réponse de la relaxation est dépendante du mode de sollicitation ainsi l'investigation de la divergence entre la relaxation α^* et la vitrification serait à envisager.

La réponse des systèmes aux vieillissements isochrones a montré des divergences de comportement notamment entre le système modèle et le système thermo-oxydé pendant huit heures. En effet, après dix minutes de vieillissements les données expérimentales correspondent aux valeurs d'équilibre sur une plage de températures comprises entre T_g et $T_g - 20^\circ\text{C}$ dans le cas du système thermo-oxydé. Mais ce n'est pas le cas dans le système modèle après dix minutes sur une plage de température équivalente, l'équilibre n'est pas atteint. Il est pertinent de se demander si un système réticulé au maximum est réellement capable d'atteindre l'équilibre ou alors comme le suggère le modèle de Gomez-Ribbelles une valeur limite ne correspondant pas à l'équilibre est atteinte.

Enfin le profil enthalpique obtenu après des vieillissements isochrones montre un profil complexe. A plus basses températures, là où le vieillissement s'opère à plus basse vitesse suivant des mécanismes supposés localisés, une rupture de cinétique est observée. En effet, dans cette étude il a été évoqué qu'à plus basses températures une dynamique liée aux mouvements locaux à petite échelle devient prédominante vis-à-vis d'une dynamique principalement coopérative proche de la transition vitreuse. Cette température correspond-elle à la température de Kauzmann, pour laquelle le temps associé aux mouvements coopératifs est infini ? Une étude plus approfondie du profil de recouvrance enthalpique et incluant la détermination de la température de Kauzmann permettrait d'en obtenir une meilleure compréhension.

BIBLIOGRAPHIE GÉNÉRALE

- Adam, G., Gibbs, J.H. (1965). On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 43(1), 139-46.
- Alegria, A.; Goitiandia, L.; Colmenero, J. (1996). On the interpretation of the TSDC results in the study of the α -relaxation of amorphous polymers. *Polymer*, 37, 2915–2923.
- Alegria, A.; Goitiandia, L.; Telleria, I.; Colmenero, J. (1997). α -Relaxation in the glass-transition range of amorphous polymers. 2. Influence of physical aging on the dielectric relaxation. *Macromolecules*, 30, 3881–3887.
- Amanuel, S., Gaudette, A.N, Sternstein, S.S. (2008). Enthalpic Relaxation of Silica-Polyvinyl Acetate Nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 46, 2733-40
- Andrade, EN da C. (1934). XLI. A theory of the viscosity of liquids.—Part I. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 17(112), 497-511
- Andreozi, L., Faetti, M., Giordano, M., Palazzuoli, D., Zulli, F. (2003). Enthalpy Relaxation in Polymers: A Comparison among Different Multiparameter Approaches Extending the TNM/AGV Model. *Macromolecules*, 36, 7379-87
- Andreozi, L., Faetti, M., Giordano, M., Zulli, F. (2005). Molecular-Weight Dependence of Enthalpy Relaxation of PMMA. *Macromolecules*, 38, 6056-67.
- Andreozi, L., Faetti, M., Salmerón Sanchez, M., Gómez Ribelles, JL. (2008). Phenomenological theory of structural relaxation based on a thermorheologically complex relaxation time distribution. *The European Physical Journal E*, 27(1),87-97
- Andreozi, L., Faetti, M., Zulli, F., Giordano, M. (2004). Connecting Shear Stress Relaxation and Enthalpy Recovery in Polymers through a Modified TNM Approach. *Macromolecules*, 37, 8010-16.
- Androsch, R., Schick, C. (2016). Interplay between the relaxation of the glass of random L/D-lactide copolymers and homogeneous crystal nucleation: evidence for segregation of chain defects. *The Journal of Physical Chemistry B*, 120(19), 4522-28.
- Androsch, R., Schick, C., Schmelzer, J.WP. (2014). Sequence of enthalpy relaxation, homogeneous crystal nucleation and crystal growth in glassy polyamide 6. *European polymer journal*, 53, 100-108.
- Androsch, R., Zhuravlev, E., Schmelzer, J.WP., Schick, C. (2018). Relaxation and crystal nucleation in polymer glasses. *European Polymer Journal* 102, 195-208.
- Angell, C.A. (1985). Spectroscopy simulation and scattering, and the medium range order problem in glass. *J. Non-Cryst. Solids*, 73(1-3), 1-17.
- Angell, C.A. (1991). Thermodynamic aspects of the glass transition in liquids and plastic crystals. *Pure Appl. Chem.*, 63(10), 1387-1392.

- Angell, C.A. (1997). Why $C_1 = 16-17$ in the WLF equation is physical—and the fragility of polymers. *Polymer*, 38(26), 6261-6266.
- Aouadi, A., Dreyfus, C., Massot, M., Pick, R.M. (2000). Light scattering study of the liquid–glass transition of meta-toluidine. *J. Chem. Phys.*, 112(22), 9860.
- Arabeche, K., Delbreilh, L., Baer, E. (2022). Correction to: Physical aging of multilayer polymer films— influence of layer thickness on enthalpy relaxation process, effect of confinement. *Journal of Polymer Research*, 29(1), 1-1
- Araki, W., Adachi, T., Gamou, M., Yamaji, A. (2002). Time-temperature dependence of fracture toughness for bisphenol A epoxy resin. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, 216(2), 79-84.
- Araujo, S. (2017). Evaluation de la compacité des enrobés bitumineux et caractérisation large bande des propriétés diélectriques des roches. Thèse de doctorat. Université de Rouen
- Araujo, S., Batteux, F., Li, W., Butterfield, L., Delpouve, N., Esposito, A., Tan, L., Saiter, J.M., Negahban, M. (2018). A structural interpretation of the two components governing the kinetic fragility from the example of interpenetrated polymer networks. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 56(20), 1393-1403.
- Araujo, S., Delpouve, N., Delbreilh, L., Papkov, D., Dzenis, Y., Dargent, E. (2019). Dielectric and calorimetric signatures of chain orientation in strong and tough ultrafine electrospun polyacrylonitrile. *Polymer*, 178, 121638.
- Araujo, S., Delpouve, N., Dhotel, A., Domenek, S., Guinault, A., Delbreilh, L., Dargent, E. (2018). Reducing the Gap between the Activation Energy Measured in the Liquid and the Glassy States by Adding a Plasticizer to Polylactide. *ACS Omega*, 3(12), 17092-99.
- Arrese-Igor, S.; Alegria, A.; Colmenero, J. (2014). Chain dynamics on crossing the glass transition: nonequilibrium effects and recovery of the temperature dependence of the structural relaxation. *ACS Macro Letters*, 3, 1215–1219.
- Atawa, B., Couvrat, N., Coquerel, G., Dargent, E., Saiter, A. (2018). Impact of chirality on the Glass Forming Ability and the crystallization from the amorphous state of 5-ethyl-5-methylhydantoin, a chiral poor glass former. *International journal of pharmaceutics*, 540(1-2), 11-21
- Avolio, R., Castaldo, R., Gentile, G., Ambrogi, V., Fiori, S., Avella, M., Cocca, M., Errico, M.E. (2015). Plasticization of poly (lactic acid) through blending with oligomers of lactic acid: effect of the physical aging on properties. *European Polymer Journal*, 66, 533-42.
- Badrinarayanan, P., Simon, S.L. (2007). Origin of the Divergence of the Timescales for Volume and Enthalpy Recovery. *Polymer*, 48, 1464-70.
- Badrinarayanan, P., Zheng, W., Li, Q., Simon, S.L. (2007). The glass transition temperature versus the fictive temperature. *Journal of non-crystalline solids*, 353(26), 2603-12

- Bardonnat, P. (1992). Résines époxydes : composants et propriétés. *Techniques de l'ingénieur : traité des plastiques*
- Barral, L., Cano, J., Lopez, J., Lopez-Bueno, I., Nogueira, P., Abad, M.J., Ramirez, C. (1999). Physical Aging of an Epoxy/Cycloaliphatic Amine Resin. *European Polymer Journal*, 35(3),403-11.
- Barral, L., Cano, J., López, J., López-Bueno, I., Nogueira, P., Abad, M.J., Ramírez, C. (2000). Physical Aging of a Tetrafunctional/Phenol Novolac Epoxy Mixture Cured with Diamine. DSC and DMA Measurements. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 60, 391-399.
- Barrere, C., Dal Maso, F. (1997). Résines époxy réticulées par des polyamines : structure et propriétés. *Revue de l'institut français du pétrole*, 52(3),317-35.
- Bayer, M. H., Schneider, I.A. (2013). Application of the Kramers Kronig relations to locally resolved impedance data of polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 689, 42-45.
- Beckmann, Jorg, Gregory B. McKenna, Brian G. Landes, David H. Bank, et Robert A. Bubeck. (1997). Physical Aging Kinetics of Syndiotactic Polystyrene as Determined from Creep Behavior. *Polymer Engineering & Science*, 37, 1459-68
- Berthier, L., Biroli, G. (2009). Glasses and aging, a statistical mechanics perspective on. Dans *Encyclopedia of complexity and systems science*, Meyers, R.A. (dir.). Springer, New York.
- Berthier, L., Kob, W. (2011). Static point-to-set correlations in glass-forming liquids. *Phys. Rev. E*, 85, 011102.
- Bhardwaj, S. P.; Suryanarayanan, R. (2012). Use of dielectric spectroscopy to monitor molecular mobility in glassy and supercooled trehalose. *Journal Physical Chemistry B*, 116, 11728–11736.
- Bhosle, S., Gunasekera, K., Chen, P., Boolchand, P., Micoulaut, M., Massobrio, C. (2011). Meeting experimental challenges to physics of network glasses : assessing the role of sample homogeneity. *Solid State Communications*, 151(24),1851-55.
- Biroli, G., Bouchaud, J.-P., Cavagna, A., Grigera, T.S., Verrocchio, P. (2008). Thermodynamic signature of growing amorphous order in glass-forming liquids. *Nat. Phys*, 4, 771-775.
- Blaine, R., Hahn, B. (1998). Obtaining kinetic parameters by modulated thermogravimetry. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 54(2),695-704.
- Boehm, L., Ingram, M.D., Angell, C.A. (1981) Test of a year-annealed glass for the Cohen-Grest percolation transition. *Journal of non-crystalline solids*, 44, 305-313
- Boolchand, P., Lucovsky, G., Phillips, J.C., Thorpe, M.F. (2005). Self-organization and the physics of glassy networks. *Philosophical Magazine*, 85(32),3823-38.
- Borde, B., H. Bizot, G. Vigier, et A. Buléon. (2002). Calorimetric Analysis of the Structural Relaxation in Partially Hydrated Amorphous Polysaccharides. II. Phenomenological Study of Physical Ageing. *Carbohydrate Polymers*, 48, 111-23.

- Boucher, V. M., Cangialosi, D., Alegría, A., Colmenero, J. (2011). Enthalpy Recovery of Glassy Polymers: Dramatic Deviations from the Extrapolated Liquidlike Behavior. *Macromolecules*, 44(20), 8333-42
- Boucher, V. M., Cangialosi, D., Alegría, A., Colmenero, J., Pastoriza-Santos, I., Liz-Marzan, L.M. (2011). Physical aging of polystyrene/gold nanocomposites and its relation to the calorimetric T_g depression. *Soft Matter*, 7(7), 3607-20.
- Boucher, V.M, Cangialosi, D., Alegria, A., Colmenero, J. (2012b). Time dependence of the segmental relaxation time of poly (vinyl acetate)-silica nanocomposites. *Physical Review E, Nonlinear, Soft Matter Physics*, 86, 041501
- Boucher, V.M., Cangialosi, D, Alegría, A., Colmenero, J., González-Irun, J., Liz-Marzan, L.M. (2011b). Physical Aging in PMMA/Silica Nanocomposites: Enthalpy and Dielectric Relaxation ». *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357, 605-9.
- Boucher, V.M., Cangialosi, D., Alegría, A., Colmenero, J, Pastoriza-Santos, I., Liz-Marzan, L.M. (2011c). Physical Aging of Polystyrene/Gold Nanocomposites and Its Relation to the Calorimetric T_g Depression. *Soft Matter*, 7, 3607-20
- Boucher, V.M., Cangialosi, D., Alegría, A., Colmenero, J. (2010). Enthalpy recovery of PMMA/silica nanocomposites. *Macromolecules*, 43(18),7594-7603.
- Boucher, V.M., Cangialosi, D., Alegría, A., Colmenero, J. (2011a). Enthalpy Recovery of Glassy Polymers: Dramatic Deviations from the Extrapolated Liquidlike Behavior. *Macromolecules*, 44,8333-42.
- Boucher, V.M., Cangialosi, D., Alegría, A., Colmenero, J. (2012a). Enthalpy Recovery in Nanometer to Micrometer Thick Polystyrene Films. *Macromolecules*, 45, 5296-5306
- Boucher, V.M., Cangialosi, D., Alegría, A., Colmenero, J. (2017). Complex Nonequilibrium Dynamics of Stacked Polystyrene Films Deep in the Glassy State. *The Journal of Chemical Physics*, 146(20), 203312.
- Brun, C. (2011). Des liquides surfondus aux verres : Etude des corrélations à et hors équilibre. Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, Paris 11
- Brunacci, A., Cowiet, J. M. G., Ferguson, R., McEwen, I. J. (1997). Enthalpy Relaxation in Glassy Polystyrenes: 2. *Polymer*, 38, 3263-68.
- Buerger, D. E., Boyd, R.H. (1989). Subglass relaxation processes: dielectric relaxation in methyl acrylate/ethylene copolymers. *Macromolecules*, 22(6), 2694-99.
- Cangialosi, D., Alegría, A., Colmenero, J. (2016). Effect of Nanostructure on the Thermal Glass Transition and Physical Aging in Polymer Materials. *Progress in Polymer Science*, 54-55, 128-47
- Cangialosi, D., Boucher, V. M., Alegría, A., Colmenero, J. (2013a) Direct Evidence of Two Equilibration Mechanisms in Glassy Polymers. *Physical Review Letters*, 111, 095701
- Cangialosi, D., Boucher, V., Alegría, A., Colmenero, J. (2012). Enhanced Physical Aging of Polymer Nanocomposites: The Key Role of the Area to Volume Ratio. *Polymer*, 53, 1362-72

- Cangialosi, D., Boucher, V., Alegría, A., Colmenero, J. (2013b). Physical Aging in Polymers and Polymer Nanocomposites: Recent Results and Open Questions. *Soft Matter*, 9, 8619-30
- Cangialosi, D., H. Schut, A. van Veen, et S. J. Picken. (2003). Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy for Measuring Free Volume during Physical Aging of Polycarbonate. *Macromolecules*, 36, 142-47.
- Cangialosi, D., Wübbenhorst, M., Schut, H., van Veen, A., Picken, S. J. (2004). Dynamics of Polycarbonate Far below the Glass Transition Temperature: A Positron Annihilation Lifetime Study. *Physical Review B*, 69, 134206
- Carse, A., Spathonis, J., Chandler, L., Gilbert, D., Johnson, B., Jeary, A., Pham, L. (2002). Review of strengthening techniques using externally bonded fiber reinforced polymer composites. *CRC for Construction Innovation, Brisbane*.
- Casalini, R., Roland, C.M. (2011). Aging of a low molecular weight poly (methyl methacrylate). *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(2), 282-85
- Cebe, P, Partlow, B.P, Kaplan, D.L., Wurm, A., Zhuravlev, E., Schick, C. (2015). Using Flash DSC for Determining the Liquid State Heat Capacity of Silk Fibroin. *Thermochimica Acta*, 615, 8-14
- Chakravarty, S., Georgiev, D.G., Boolchand, P., Micoulaut, M. (2004). Ageing, fragility and the reversibility window in bulk alloy glasses. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17(1),L1.
- Chow, T. S. (1984). Kinetics of free volume and physical aging in polymer glasses. *Macromolecules*, 17(11),2336-40
- Choy, I, Plazek, D.J. (1986). The Physical Properties of Bisphenol-A-Based Epoxy Resins during and after Curing. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 24, 1303-1320
- Cohen, M.H., Grest, G.S. (1979). Liquid-Glass Transition, a Free-Volume Approach. *Physical Review B*, 20(3), 1077-98.
- Cohen, M.H., Turnbull, D. (1959). Molecular Transport in Liquids and Glasses. *The Journal of Chemical Physics*, 31, 1164-69
- Cole, K. S. (1941). Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. *Journal of Chemical Physics*, 9(4),341-51.
- Colin, X., Verdu, J. (2008). Structures macromoléculaires tridimensionnelles, Techniques de l'ingénieur Plastrochimie et analyse physico-chimique
- Cook, W.D., Mehrabi, M., Edward, G.H. (1999). Ageing and Yielding in Model Epoxy Thermosets. *Polymer*, 40, 1209-1218.
- Cortes, P., Montserrat, S., Ledru, J., Saiter, J.M. (1998). Enthalpy relaxation in GexSe1-x chalcogenide glasses. *Journal of non-crystalline solids*, 235,522-26.
- Cowie, J. M. G., Ferguson, R. (1993). Physical Ageing of Poly(Methyl Methacrylate) from Enthalpy Relaxation Measurements. *Polymer*, 34, 2135-41

- Cowie, J. M. G., Harris, S., Mcewen, I. J. (1996). Physical Ageing in Poly(Vinyl Acetate) 1. Enthalpy Relaxation. *Journal of Polymer Science*, 35, 1107-16
- Czerniecka-Kubicka, A., Zarzyka, I., Pyda, M. (2020). Long-term physical aging tracked by advanced thermal analysis of Poly (N-Isopropylacrylamide): A smart polymer for drug delivery system. *Molecules*, 25(17), 3810
- D'Amore, A., Caprino, G., Nicolais, L., Marino, G. (1999). Long-term behaviour of PEI and PEI-based composites subjected to physical aging. *Composites Science and Technology*, 59(13),1993-2003.
- Dalle-Ferrier, C. (2009). Transition vitreuse et hétérogénéités dynamiques dans les liquides moléculaires et les polymères. Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, Paris 11.
- Datin, P. (2019). Manipulation optique de molécules pour l'étude de la transition vitreuse. Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, Paris 11.
- Davidson, D.W., Cole, R.H. (1951). Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol, and *n* - Propanol. *Journal of Chemical Physics*,19(12), 1484-1490
- Davis, W.J., Pethrick, R.A. (1998). Investigation of Physical Ageing in Polymethylmethacrylate Using Positron Annihilation, Dielectric Relaxation and Dynamic Mechanical Thermal Analysis. *Polymer*, 39(2),255-66.
- Delpouve, N., Arnoult, M., Saiter, A., Dargent, E., Saiter, J.M. (2014). Evidence of two mobile amorphous phases in semicrystalline polylactide observed from calorimetric investigations. *Polymer Engineering & Science*, 54(5), 1144-50
- Dhotel, A., Rijal, B., Delbreilh, L., Dargent, E., Saiter, A. (2015). Combining Flash DSC, DSC and Broadband Dielectric Spectroscopy to Determine Fragility. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 121(1), 453-61.
- Di Lorenzo, M. L., Androsch, R., Righetti, M.C. (2017). Low-temperature crystallization of poly (butylene succinate). *European Polymer Journal*, 94, 384-91
- Di Lorenzo, M. L., Righetti, M.C. (2018). Crystallization-Induced Formation of Rigid Amorphous Fraction. *Polymer Crystallization*, 1, e10023.
- Diaz-Calleja, R. (2000). Comment on the maximum in the loss permittivity for the Havriliak- Negami equation. *Macromolecules*, 33(24), 8924-8924
- DiMarzio, E. A. (1964). On the second-order transition of a rubber. *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry*, 68(6), 611.
- Dobircan, L., Delpouve, N., Herbinet, R., Domenek, S., Le Pluart, L., Delbreilh, L., Ducruet, V., Dargent, E. (2015). Molecular mobility and physical ageing of plasticized poly (lactide). *Polymer Engineering & Science*, 55(4), 858-65
- Donth, E. (1996). Characteristic Length of the Glass Transition. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 34, 2881-92.

- Drozдов, Aleksey D. (1999). A Model of Traps for Structural Relaxation in Glassy Polymers. *Physics Letters A*, 258, 158-170
- Drozдов, Aleksey D. (2001). A Model for Structural Relaxation in Amorphous Glassy Polymers Based on the Aggregation-Fragmentation Theory. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 39, 1312-25
- Duan, Z. (2019). Etude d'un procedé d'élimination de resin époxy par pyrolyse applicable au désenrobage de combustibles nucléaires. Phd thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse
- Dudowicz, J., Douglas, J.F., Freed, K.F. (2015). The meaning of the "universal" WLF parameters of glass-forming polymer liquids. *J. Chem. Phys.*, 142(1), 014905.
- Dudowicz, J., Freed, K.F., Douglas, J.F. (2008). Generalized entropy theory of polymer glass formation. *Advances in Chemical Physics*, 137,125.
- Duval, E., Etienne, S., Simeoni, G., Mermet, A. (2006). Physical aging effect on the boson peak and heterogeneous nanostructure of a silicate glass. *Journal of non-crystalline solids*, 352(42-49), 4525-30
- Echeverría, I., Kolek, P.L., Plazek, D.J., Simon, S.L. (2003). Enthalpy Recovery, Creep and Creep-Recovery Measurements during Physical Aging of Amorphous Selenium. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 324, 242-55
- Ediger, M. D., Forrest, J.A. (2014). Dynamics near free surfaces and the glass transition in thin polymer films: a view to the future. *Macromolecules*, 47(2), 471-78.
- Ediger, M.D. (2000). Spatially heterogeneous dynamics in supercooled liquids. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 51(1), 99-128.
- Ediger, M.D. (2017). Perspective: Highly stable vapor-deposited glasses. *The Journal of chemical physics*, 147(21),210901.
- Elmatad, Y.S., Chandler, D., Garrahan, J.P. (2010). Corresponding states of structural glass formers. II. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(51),17113-19
- Ernault, E. (2016). Thermo-oxydation de résines époxy/amine. Thèse de doctorat, ENSAM, Paris
- Ernault, E., Richaud, E., Fayolle, B. (2017). Thermal-oxidation of epoxy/amine followed by glass transition temperature changes. *Polymer Degradation and Stability*, 138, 82-90.
- Filik, J., Ashton, A. W., Chang, P. C. Y., Chater, P. A., Day, S. J., Drakopoulos, M., Gerring, M. W., Hart, M. L., Magdysyuk, O. V., Michalik, S. (2017). Processing two-dimensional X-ray diffraction and small-angle scattering data in DAWN 2. *Journal of applied crystallography*, 50(3), 959-66.
- Forrest, J. A., Dalnoki-Veress, K. (2014). When does a glass transition temperature not signify a glass transition? *ACS Macro Letters*, 3(4), 310-14.
- Fox Jr, T. G., Flory, P.J. (1950). Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. Influence of molecular weight. *Journal of Applied Physics*, 21(6), 581-91.

- Fraga, F., Castro-Díaz, C., Rodríguez-Núñez, E., Martínez-Ageitos, J.M. (2003). Physical aging for an epoxy network diglycidyl ether of bisphenol A/m-xylylenediamine. *Polymer*, 44(19), 5779-84
- Frank, W.; Stuart, H. (1968). Umwandlungerscheinungen in amorphen Hochpolymeren beim tempern unterhalb der Glasstemperatur. *Kolloid-Zeitschrift*, 225, 1–6.
- Franz, S., Semerjian, G. (2011). Analytical approaches to time – and length scales in models of glasses. Dans *Dynamical Heterogeneities in Glasses, Colloids, and Granular Media*, Berthier, L., Biroli, G., Bouchaud, J.-P., Cipelletti L., van Saarloos, W (dir.). Oxford University Press Inc., New York, Chap.12, 407-447.
- Frieberg, B, Glynos, E., Green, P.F. (2012). Structural Relaxations of Thin Polymer Films. *Physical Review Letters*, 108, 268304
- Frieberg, B., Glynos, E., Sakellariou, G., Green, P.F. (2012). Physical Aging of Star-Shaped Macromolecules. *ACS Macro Letters*, 1, 636-40.
- Frieberg, B.R., Glynos, E., Sakellariou, G., Tyagi, M., Green, P.F. (2020). Effect of Molecular Stiffness on the Physical Aging of Polymers. *Macromolecules*, 53, 7684-90
- Frieberg, B.R., Glynos, E., Stathouraki, M., Sakellariou, G., Green, P.F. (2017). Glassy Dynamics of Polymers with Star-Shaped Topologies: Roles of Molecular Functionality, Arm Length, and Film Thickness. *Macromolecules*, 50, 3719-25
- Frigione, M., Naddeo, C., Acierno, B. (2000). Epoxy resins employed in civil engineering applications : effects of exposure to mild temperatures. *MATERIALS ENGINEERING-MODENA*, 11(1), 59-80
- Fulcher, G.S. (1925). Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 8(6), 339-355.
- Gabriel, S. (2017). Effet de synergie entre du phénoxy et des CSRs sur la ténacité d'une résine époxy hautement réticulée. PhD thesis, Université catholique de Louvain
- Gao, S., Koh, Y. P., Simon, S. L. (2013). Calorimetric Glass Transition of Single Polystyrene Ultrathin Films. *Macromolecules*, 46, 562–570
- Gao, S., Simon, S.L. (2015). Measurement of the limiting fictive temperature over five decades of cooling and heating rates. *Thermochim. Acta*, 603(9), 123-127.
- Garden, J.-L., Guillou, H., Richard, J., Wondraczek, L. (2012). Non-equilibrium configurational Prigogine-Defay ratio. *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, 37(2), 143-177.
- Gibbs, J. H., DiMarzio, E. A. (1958). Nature of the glass transition and the glassy state. *The Journal of Chemical Physics*, 28(3), 373-83
- Godard, M.E, Saiter, J.M., Cortés, P., Montserrat, S., Hutchinson, J.M., Burel, F., Bunel, C. (1998). Enthalpy relaxation in polymethyl (α -n-alkyl) acrylates: Effect of length of alkyl chain. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 36(4), 583-93

- Godart, B., Le Roux, A. (1995). Alkali-réaction dans le béton: mécanisme, pathologie et prévention. *Article Techniques de l'ingénieur, C 2:252*.
- Goldstein, M. (1976). Viscous Liquids and the Glass Transition. V. Sources of the Excess Specific Heat of the Liquid. *The Journal of Chemical Physics, 64(11), 4767-74*
- Golovchak, R., Jain, H., Shpotyuk, O., Kozdras, A., Saiter, A., Saiter, J.M. (2008). Experimental verification of the reversibility window concept in binary As-Se glasses subjected to a long-term physical aging. *Physical Review B, 78(1), 014202*.
- Golovchak, R., Kozdras, A., Balitska, V., Shpotyuk, O. (2012). Step-Wise Kinetics of Natural Physical Ageing in Arsenic Selenide Glasses. *Journal of Physics: Condensed Matter, 24, 505106*.
- Golovchak, R., Kozdras, A., Shpotyuk, O., Balitska, V. (2016). Crossover between Cooperative and Fractal Relaxation in Complex Glass-Formers. *Journal of Physics: Condensed Matter, 28, 355101*
- Golovchak, R., Kozdras, A., Shpotyuk, O., Kozyukhin, S., Saiter, J.M. (2009). Long-term ageing behaviour in Ge-Se glasses. *Journal of materials science, 44(15), 3962-67*
- Golovchak, R., Kozyukhin, S. A., Kozdras, A., Shpotyuk, O. I., Novotortsev, V.M. (2010). Physical aging of chalcogenide glasses. *Inorganic Materials, 46(8), 911-13*.
- Gómez Ribelles, J. L., Monleon Pradas, M. (1995). Structural Relaxation of Glass-Forming Polymers Based on an Equation for Configurational Entropy. 1. DSC Experiments on Polycarbonate. *Macromolecules, 28(17), 5867-77*.
- Gómez Ribelles, J. L., Monleón Pradas, M., Vidaurre Garayo, A., Romero Colomer, F., Más Estellés, J., Meseguer Duenas, J.M. (1995). Structural relaxation of glass-forming polymers based on an equation for configurational entropy. 2. Structural relaxation in polymethacrylates. *Macromolecules, 28(17), 5878-85*.
- Gómez Ribelles, J. L., Monleón Pradas, M., Vidaurre Garayo, A., Romero Colomer, F., Más Estellés, J., Meseguer Dueñas, J. M. (1997). Structural Relaxation of Glass-Forming Polymers Based on an Equation for Configurational Entropy: 3. On the States Attained at Infinite Time in the Structural Relaxation Process. Results on Poly(Ether Imide). *Polymer, 38, 963-69*
- Gracia-Fernandez, C. A., Gomez-Barreiro, S., Ruiz-Salvador, S., Blaine, R. (2005). Study of the degradation of a thermoset system using TGA and modulated TGA. *Progress in Organic Coatings, 54(4), 332-36*.
- Grassia, L., Koh, Y.P., Rosa, M., Simon, S.L. (2018). Complete Set of Enthalpy Recovery Data Using Flash DSC: Experiment and Modeling. *Macromolecules, 51(4), 1549-1558*.
- Grassia, L., Simon, S.L. (2012). Modeling Volume Relaxation of Amorphous Polymers: Modification of the Equation for the Relaxation Time in the KAHR Model. *Polymer, 53, 3613-20*
- Gray, L. AG., Yoon, S.W., Pahner, W.A., Davidheiser, J.E., Roth, C.B. (2012). Importance of quench conditions on the subsequent physical aging rate of glassy polymer films. *Macromolecules, 45(3), 1701-9*.

- Green, P.F., Glynos, E., Frieberg, B. (2015). Polymer Films of Nanoscale Thickness: Linear Chain and Star-Shaped Macromolecular Architectures. *MRS Communications* 5, 423-34
- Greiner, R., Schwarzl, F.R. (1984). Thermal Contraction and Volume Relaxation of Amorphous Polymers. *Rheologica Acta*, 23(4),378-95.
- Grigoriadi, K., Westrik, J. B. H. M., Vogiatzis, G. G., van Breemen, L. C. A., Anderson, P.D., Hütter, M. (2019b). Physical Ageing of Polystyrene: Does Tacticity Play a Role?. *Macromolecules*, 52, 5948-54
- Grigoriadi, K.; Putzeys, T.; Wubbenhorst, M.; van Breemen, L. C.; Anderson, P. D.; Hutter, M. (2019a). Effect of low-temperature physical aging on the dynamic transitions of atactic polystyrene in the glassy state. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 57, 1394–1401.
- Grzybowska, K., Adrjanowicz, K., Paluch, M. (2016). Application of Broadband Dielectric Spectroscopy to Study Molecular Mobility in Pharmaceutical Systems. *Disordered Pharmaceutical Materials*, 301-52
- Gujrati, P.D. (2010). Nonequilibrium thermodynamics: Structural relaxation, fictive temperature, and Tool-Narayanaswamy phenomenology in glasses. *Phys. Rev. E*, 81, 051130.
- Gunawan, L., Johari, G. P., Shanker, R.M. (2006). Structural Relaxation of Acetaminophen Glass.
- Guo, Y., Zhang, C., Lai, C., Priestley, R.D., D'Acunzi, M., Fytas, G. (2011). Structural Relaxation of Polymer Nanospheres under Soft and Hard Confinement: Isobaric versus Isochoric Conditions. *ACS Nano*, 5, 5365-73
- Gutzow, I., Ilieva, D., Babalievski, F., Yamakov, V. (2000). Thermodynamics and Kinetics of the Glass Transition: A Generic Geometric Approach. *The Journal of Chemical Physics*, 112, 10941-48.
- Haddad, J.; Goldstein, M. (1978). Viscous liquids and the glass transition. VIII. Effect of fictive temperature on dielectric relaxation in the glassy state. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 30, 1–22.
- Hakme, C., Stevenson, I., David, L., Boiteux, G., Seytre, G., Schönhals, A. (2005). Uniaxially stretched poly(ethylene naphthalene 2,6-dicarboxylate) films studied by broadband dielectric spectroscopy. *J. Non-Cryst. Solids*, 351(33-36), 2742-2752.
- Hamelin, Patrice. (2002). *Renforcement des ouvrages d'art par matériaux composites*. Ed. Techniques Ingénieur.
- Havriliak, S., Negami, S. (1967). A Complex Plane Representation of Dielectric and Mechanical Relaxation Processes in Some Polymers. *Polymer*, 8,161-210
- Hecksher, T., Nielsen, A. I., Boye Olsen, N., Dyre, J.C. (2008). Little Evidence for Dynamic Divergences in Ultraviscous Molecular Liquids. *Nature Physics*, 4, 737-41
- Hemond, Gérard. (1994). Utilisation in situ des polymères liquides dans le génie civil. *Techniques de l'ingénieur. Génie civil*, C5435.

- Henri, V., Dantras, E., Lacabanne, C., Koliatene, F., Trebosc, C. (2021). Ageing of polyimide under thermal stress: Relaxational effects and charge transport. *Polymer Degradation and Stability*, 186, 109524.
- Hodge I.M. (1994). Enthalpy relaxation and recovery in amorphous materials. *J. Non-Cryst. Solids*, 169(3), 211-266.
- Hodge I.M. (1995). Physical Aging in Polymer Glasses. *Science*, 267(5206), 1945-1947.
- Hodge, I. M. (1987). Effects of annealing and prior history on enthalpy relaxation in glassy polymers. 6. Adam-Gibbs formulation of nonlinearity. *Macromolecules*, 20(11), 2897-2908
- Hodge, I. M. (1994). Enthalpy Relaxation and Recovery in Amorphous Materials ». *Journal of Non-Crystalline Solids*, 169(3), 211-66
- Hodge, I. M. (1997). Adam-Gibbs Formulation of Enthalpy Relaxation near the Glass Transition. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 102(2), 195
- Hu, H. W. (2007). Physical Aging in Long Term Creep of Polymeric Composite Laminates. *Journal of Mechanics*, 23, 245-52.
- Huang, Y., et D. R. Paul. (2006). Physical Aging of Thin Glassy Polymer Films Monitored by Optical Properties. *Macromolecules*, 39, 1554-59.
- Huang, Y., et D. R. Paul. (2007). Effect of Molecular Weight and Temperature on Physical Aging of Thin Glassy Poly(2,6-Dimethyl-1,4-Phenylene Oxide) Films. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 45, 1390-98.
- Hutchinson J.M. (1995). Physical aging of polymers. *Prog. Polym. Sci.*, 20(4), 703-760.
- Hutchinson J.M. (2009). Determination of the glass transition temperature. Methods correlation and structural heterogeneity. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 98, 579-589.
- Hutchinson, J. M. (1998). Interpretation of glass transition phenomena in the light of the strength-fragility concept. *Polymer international*, 47(1), 56-64
- Hutchinson, J. M., D. McCarthy, S. Montserrat, Cortes, P. (1996). Enthalpy Relaxation in a Partially Cured Epoxy Resin. *Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics*, 34, 229-239.
- Hutchinson, J. M., Montserrat, S., Calventus, Y., Cortes, P. (2000). Application of the Adam- Gibbs equation to the non-equilibrium glassy state. *Macromolecules*, 33(14), 5252-62
- Hutchinson, J. M., Ruddy, M. (1988). Thermal cycling of glasses. II. Experimental evaluation of the structure (or nonlinearity) parameter x . *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 26(11), 2341-66
- Hutchinson, J.M., Kumar, P. (2002). Enthalpy Relaxation in Polyvinyl Acetate. *Thermochimica Acta*, 391, 197-217
- Hutchinson, John M. (1995). Physical Aging of Polymers. *Progress in Polymer Science* 20, 703-60.

- Issouпов, V., Ph. Demont, C. Lacabanne, O. V. Startsev, V. Viel, et M. Dinguirard. (2002). Thermally Stimulated Creep (TSCr) Study of Viscoelastic Behavior and Physical Aging of a Polymeric Matrix Composite for Spacecraft Structures. *Journal of Applied Polymer Science*, 85, 342-50.
- Jaeger, G. (1998). The Ehrenfest classification of phase transitions: introduction and evolution. *Arch. Hist. Exact. Sci.*, 53, 51-81.
- Jariyavidyanont, K., Abdelaziz, A., Androsch, R., Schick, C. (2019). Experimental analysis of lateral thermal inhomogeneity of a specific chip-calorimeter sensor. *Thermochimica Acta*, 674, 95-99
- Jenkins, A. D., P. Kratochvíl, R. F. T. Stepto, et U. W. Suter. (1996). Glossary of Basic Terms in Polymer Science (IUPAC Recommendations 1996). *Pure and Applied Chemistry*, 68, 2287-2311.
- Johari, G. P. (1973). Intrinsic mobility of molecular glasses. *Journal of Chemical Physics*, 58, 1766–1770.
- Kaliappan, Senthil Kumar. (2007). Characterization of physical properties of polymers using AFM force-distance curves, Thèse de doctorat, Université de Siegen.
- Katana, G., Kremer, F., Fischer, E.W., Plaetschke, R. (1993). Broadband dielectric study on binary blends of bisphenol-A and tetramethylbisphenol-A polycarbonate. *Macromolecules*, 26(12), 3075-80
- Kausch, H.-H., Heymans, N., Plummer, C.J., Decroly, P. (2001). *Traité des matériaux Vol.14 : Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques. Principe de mise en œuvre*. Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, Chap.7 : p.236.
- Kauzmann, W. (1948). The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures. *Chem. Rev.*, 43(2), 219-256.
- Kawakami, H., Watanabe, M. (2008). Changes in the Thermomechanical Behavior of Epoxy Glasses under the State of Strain Aging. *Journal of Applied Polymer Science*, 107, 2095-2100.
- Kearns, K L., Swallen, S F., Ediger, M. D., Wu, T, Yu, L. (2007). Influence of Substrate Temperature on the Stability of Glasses Prepared by Vapor Deposition. *The Journal of Chemical Physics*, 127, 154702
- King, E.A., Sen, S., Takeda, W., Boussard-Pledel, C., Bureau, B., Guin, J.P., Lucas, P. (2021). Extended aging of Ge–Se glasses below the glass transition temperature. *The Journal of Chemical Physics*, 154(16),164502.
- Kob, W., Andersen H.C. (1994). Scaling behavior in the β -relaxation regime of a supercooled lennard-jones mixture. *Phys. Rev. Lett.*, 73, 1376.
- Koh, Y. P., Gao, S., Simon, S.L. (2016). Structural Recovery of a Single Polystyrene Thin Film Using Flash DSC at Low Aging Temperatures. *Polymer*, 96, 182-87
- Koh, Y. P., Grassia, L., Simon, S.L. (2015). Structural Recovery of a Single Polystyrene Thin Film Using Nanocalorimetry to Extend the Aging Time and Temperature Range. *Thermochimica Acta*, 603, 135-41.
- Koh, Y. P., Simon, S. L. (2013) Enthalpy Recovery of Polystyrene: Does a Long-Term Aging Plateau Exist? *Macromolecules*, 46, 5815–5821

- Koh, Y.P., Simon, S.L. (2008). Structural Relaxation of Stacked Ultrathin Polystyrene Films. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 46, 2741-53
- Kohlrausch, R. (1854). Theorie des elektrischen rückstandes in der leidenerflasche. *Ann. Phys.*, 167(1), 179-214.
- Kolla, S., Simon, S. L. (2005). The τ -Effective Paradox: New Measurements towards a Resolution. *Polymer*, 46, 733-39
- Kovacs, A. J., Stratton, R.A, Ferry, J.D. (1963). Dynamic mechanical properties of polyvinyl acetate in shear in the glass transition temperature range. *The Journal of Physical Chemistry*, 67(1), 152-61.
- Kovacs, A.J. (1964). Transition vitreuse dans les polymères amorphes. Etude phénoménologique. Dans *Fortschritte der hochpolymeren-forschung. Advances in polymer science Vol.3/3*, Ferry, J.D., Kern, W., Natta, G., Overberger, C.G., Schulz, G.V., Staverman, A.J., Stuart, H.A. (dir.). Springer, Berlin, Heidelberg, 394-507.
- Kovacs, A.J. (1981). A multiparameter approach for structural recovery of glasses and its implication for their physical properties. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 371(1), 38-66.
- Kovacs, A.J., Aklonis, J.J., Hutchinson, J.M., Ramos, A.R. (1979). Isobaric volume and enthalpy recovery of glasses. II. A transparent multiparameter theory. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, 17(7), 1097-1162.
- Kremer, F. (2002). Dielectric spectroscopy—yesterday, today and tomorrow. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 305(1-3), 1-9.
- Kremer, F., Schönhals, A. (2002). *Broadband dielectric spectroscopy*. Springer Science & Business Media, pp 35-56
- Kremer, F., Tress, M., Mapesa, E.U. (2015). Glassy dynamics and glass transition in nanometric layers and films: A silver lining on the horizon. *Journal of Non-Crystalline Solids* 407:277-83
- Krishnaswamy, R.K., Geibel, J.F, Lewis, B.J. (2003). Influence of Semicrystalline Morphology on the Physical Aging Characteristics of Poly(Phenylene Sulfide). *Macromolecules*, 36, 2907-14
- Kucera, S.A., Felton, L.A., McGinity, J.W. (2013). Physical aging in pharmaceutical polymers and the effect on solid oral dosage form stability. *International journal of pharmaceutics*, 457(2), 428-36
- Kunal, K., Robertson, C.G., Pawlus, S., Hahn, S.F., Sokolov, A.P. (2008). Role of chemical structure in fragility of polymers: a qualitative picture. *Macromolecules*, 41(19), 7232-7238.
- Kwon, M., Lee, S.C, Jeong, Y.G. (2010). Influences of Physical Aging on Enthalpy Relaxation Behavior, Gas Permeability, and Dynamic Mechanical Property of Polylactide Films with Various D-Isomer Contents. *Macromolecular Research*, 18(4),346-51.
- Lacey, A.A., Price, D.M., Reading M. (2006). Theory and practice of modulated temperature differential scanning calorimetry. Dans *Modulated temperature differential scanning calorimetry*, Reading, M., Hourston D.J. (dir.). Springer, Dordrecht, Chap.1, 1-81.

- Langhe, D.S., Murphy, T.M., Shaver, A., LaPorte, C., Freeman, B.D., Paul, D.R., Baer, E. (2012). Structural relaxation of polystyrene in nanolayer confinement. *Polymer*, 53(9), 1925-31.
- Lee, A., Lichtenhan, J.D. (1998). Viscoelastic responses of polyhedral oligosilsesquioxane reinforced epoxy systems. *Macromolecules*, 31(15),4970-74.
- Lee, A., McKenna, G. (1988). Effect of Crosslink Density on Physical Ageing of Epoxy Networks. *Polymer*, 29, 1812-1817.
- Lee, A., McKenna, G.B. (1990). Viscoelastic Response of Epoxy Glasses Subjected to Different Thermal Treatments. *Polymer Engineering and Science*, 30(7),431-35.
- Lee, J., Mangalala, J.H, Simmons, D.S. (2017). Correspondence between the Rigid Amorphous Fraction and Nanoconfinement Effects on Glass Formation. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 55, 907-18.
- Leheny, R. L.; Nagel, S. R. (1998). Frequency-domain study of physical aging in a simple liquid. *Physical Review B*, 57, 5154.
- Leveque, D., A. Schieffer, A. Mavel, et J. Maire. (2005). Analysis of How Thermal Aging Affects the Long-Term Mechanical Behavior and Strength of Polymer?Matrix Composites. *Composites Science and Technology*, 65, 395-401
- Li, Q., Simon, S.L. (2006). Enthalpy Recovery of Polymeric Glasses: Is the Theoretical Limiting Liquid Line Reached?, *Polymer*, 47, 4781-88
- Lipson, J. EG, White, R.P. (2014). Connecting theory and experiment to understand miscibility in polymer and small molecule mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 59(10),3289-3300
- Lixon, C., Delpouve, N., Saiter, A., Dargent, E., Grohens, Y. (2008). Evidence of cooperative rearranging region size anisotropy for drawn PET. *Eur. Polym. J.*, 44(11), 3377-3384.
- Lizundia, E., Larrañaga, A., Vilas, J.L., León, L.M. (2016). Three-dimensional orientation of poly (l-lactide) crystals under uniaxial drawing. *RSC advances*, 6(15), 11943-51
- Lorenz, B., Persson, B. N. J., Fortunato, G., Giustiniano, M., Baldoni, F. (2013). Rubber friction for tire tread compound on road surfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(9),095007
- Lu, H., Nutt, S. (2003a). Enthalpy Relaxation of Layered Silicate-Epoxy Nanocomposites. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 204(15),1832-41.
- Lu, H., Nutt, S. (2003b). Restricted Relaxation in Polymer Nanocomposites near the Glass Transition. *Macromolecules*, 36(11),4010-16.
- Lukichev, A. A. (2012). Graphical method for the Debye-like relaxation spectra analysis. *Journal of non-crystalline solids*, 358(3), 447-53
- Lunkenheimer, P., Kastner, S., Köhler, M., Loidl, A. (2010). Temperature development of glassy α -relaxation dynamics determined by broadband dielectric spectroscopy. *Phys. Rev. E*, 81, 051504.

- Lunkenheimer, P.; Wehn, R.; Schneider, U.; Loidl, A. (2005). Glassy Aging Dynamics. *Physical Review Letters*, 95, 055702.
- Lupaşcu, V., Picken, S. J., Wübbenhorst, M. (2006). Dynamics of T2G2 helices in atactic and syndiotactic polystyrene: New evidence from dielectric spectroscopy and FTIR. *Macromolecules*, 39(15), 5152-58
- Lydźba-Kopczyńska, Barbara I., Bogusław Gediga, Jan Chojcan, et Michał Sachanbiński. (2012). Provenance Investigations of Amber Jewelry Excavated in Lower Silesia (Poland) and Dated Back to Early Iron Age. *Journal of Raman Spectroscopy*, 43, 1839-44.
- Málek, J. (1998). Volume and Enthalpy Relaxation Rate in Glassy Materials. *Macromolecules* 31, 8312-22.
- Málek, J., Svoboda, R., Pustková, P., Čičmanec, P. (2009). Volume and Enthalpy Relaxation of A-Se in the Glass Transition Region. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355, 264-72
- Mathlouthi, C., Hugenell, F., Delpéch, F., Rharbi, Y. (2017). Heat Capacity of Confined Polystyrene in Close-Packed Particles. *Macromolecules*, 50, 472-81
- Mathot, V., Pyda, M., Pijpers, T., Vanden Poel, G., van de Kerkhof E., van Herwaarden, S., Herwaarden, F., Leenaers, A. (2011). The Flash DSC 1, a power compensation twin-type, chip-based fast scanning calorimeter (FSC) : First findings on polymers. *Thermochim. Acta*, 522(1-2), 36-45.
- Mcgonigle, E. A., Cowie, J. M. G., Arrighi, V., Pethrick, R. A. (2005). Enthalpy Relaxation and Free Volume Changes in Aged Styrene Copolymers Containing a Hydrogen Bonding Co-Monomer. *Journal of Materials Science*, 40, 1869-81
- McKenna, G. B., Simon, S. L. (2017). 50th Anniversary Perspective : Challenges in the Dynamics and Kinetics of Glass-Forming. Polymers. *Macromolecules*, 50, 6333–6361
- McKenna, G. B., Vangel, M. G., Rukhin, A. L., Leigh, S. D., Lotz, B., Straupe, C. (1999). The t -Effective Paradox Revisited: An Extended Analysis of Kovacs' Volume Recovery Data on Poly(Vinyl Acetate). *Polymer*, 40, 5183-5205
- McKenna, G.B. (1989). *Comprehensive Polymer Science Polymer Properties*, 2, 311–362.
- McKenna, G.B. (2008). Diverging views on glass transition. *Nature Physics*, 4(9),673-673.
- McLoughlin, J. R., Tobolsky. A.V. (1951). Effect of Rate of Cooling on Stress Relaxation of Polymethyl Methacrylate. *Journal of Polymer Science*, 7(6), 658-658.
- Menczel, J.D., Judovits, L., Bruce Prime, R., Bair, H.E., Reading, M., Swier, S. (2009). Differential scanning calorimetry (DSC). Dans *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications*, Menczel, J.D., Bruce Prime, R. (dir.). John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, Chap.2, 7-239.
- Mendelsy, D. A., Leterrier, Y., Manson, J. A. E., Nairn, J. A. (2002). The Influence of Internal Stresses on the Microbond Test II: Physical Aging and Adhesion. *Journal of Composite Materials*, 36(14), 1655-76

- Meseguer Duenas, J. M., Vidaurre Garayo, A., Romero Colomer, F., Mas Estelles, J., Gomez Ribelles, J. L., Monleon Pradas, M. (1997). Structural Relaxation of Glass-Forming Polymers Based on an Equation for Configurational Entropy, 4. Structural Relaxation in Styrene-Acrylonitrile Copolymer. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 35, 2201-17
- Meyer, H. H., Mangin, P. M. F, Ferry, J.D. (1965). Dynamic Mechanical Properties of Poly(n-Butyl Methacrylate) near Its Glass Transition Temperature. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, 3(11), 4000-4000.
- Minakov, A., Morikawa, J., Zhuravlev, E., Ryu, M., van Herwaarden, A.W., Schick, C. (2019). High-speed dynamics of temperature distribution in ultrafast (up to 10^8 K/s) chip-nanocalorimeters, measured by infrared thermography of high resolution. *J. Appl. Phys.*, 125, 054501.
- Minakov, A.A., Mordvintsev, D.A., Schick, C. (2004). Melting and reorganization of poly (ethylene terephthalate) on fast heating (1000 K/s). *Polymer*, 45(11), 3755-63.
- Moghaddam, S., Queleennec, B., Delpouve, N., Atawa, B., Delbreilh, L., Saiter-Fourcin, A., Passaglia, E., Fiori, S. (2021). Fragility of short-chain poly (lactic acid) s derivatives by combining dielectric spectroscopy and fast scanning calorimetry. *Journal of Polymer Science*, 59, 1571-77
- Monnerie, L., Viovy, J.L. (1986). Local Molecular Dynamics Studies of Polymer Chains—In Solution and in Bulk—Using the Fluorescence Anisotropy Decay Technique. P. 193-224 in *Photophysical and photochemical tools in polymer science*. Springer
- Monnier, X. (2017). Etude de la mobilité moléculaire dans des systèmes polymères complexes anisotropes et confines. PhD Thesis, Université de Rouen Normandie
- Monnier, X., Cangialosi, D., Ruta, B., Busch, R., Gallino, I. (2020). Vitrification decoupling from α -relaxation in a metallic glass. *Science advances*, 6(17)
- Monnier, X., Delpouve, N, Saiter-Fourcin, A. (2020). Distinct dynamics of structural relaxation in the amorphous phase of poly (l-lactic acid) revealed by quiescent crystallization. *Soft matter*, 16(13), 3224-33
- Monnier, X., Marina, S., Lopez de Pariza, X., Sardón, H., Martin, J., Cangialosi, D. (2021). Physical Aging Behavior of a Glassy Polyether. *Polymers*, 13(6),954.
- Monnier, X., Nassar, F.S., Domenek, S., Guinault, A., Sollogoub, C., Dargent, E., Delpouve, N. (2018). Reduced Physical Aging Rates of Polylactide in Polystyrene/Polylactide Multilayer Films from Fast Scanning Calorimetry. *Polymer*, 150, 1-9
- Monnier, X., Saiter, A., Dargent, E. (2017a). Physical Aging in PLA through Standard DSC and Fast Scanning Calorimetry Investigations. *Thermochimica Acta*, 648, 13-22
- Monnier, X., Saiter, A., Dargent, E. (2017b). Vitrification of PLA by fast scanning calorimetry: Towards unique glass above critical cooling rate? *Thermochimica Acta*, 658, 47-54
- Montserrat, S. (1994). Physical aging studies in epoxy resins. I. Kinetics of the enthalpy relaxation process in a fully cured epoxy resin. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 32(3), 509-22

- Montserrat, S., Cortés, P., Pappin, A.J, Quah, K.H, Hutchinson, J.M. (1994). Structural relaxation in fully cured epoxy resins. *Journal of non-crystalline solids*, 172, 1017-22
- Montserrat, S., et P. Cortés. (1995). Physical Ageing Studies in Semicrystalline Poly(Ethylene Terephthalate). *Journal of Materials Science*, 30, 1790-93.
- Morancho, J. M., Salla, J.M. (1999). Relaxation in Partially Cured Samples of an Epoxy Resin and of the Same Resin Modified with a Carboxyl-Terminated Rubber. *Polymer*, 40(10),2821-28.
- Morineau, D., Alba-Simionesco, C. (1998). Hydrogen-bond-induced clustering in the fragile glass-forming liquid m-toluidine: Experiments and simulations. *J. Chem. Phys.*, 109(19), 8494.
- Morris, C., Taylor, A.J., Farhat, I.A., MacNaughtan, W. (2011). Modelling of physical ageing in starch using the TNM equation. *Carbohydrate research*, 346(9), 1122-28
- Morvan, A., Delpouve, N., Vella, A., Saiter-Fourcin, A. (2021). Physical aging of selenium glass: Assessing the double mechanism of equilibration and the crystallization process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 570, 121013.
- Moynihan, C. T., Crichton, S. N., Opalka, S. M. (1991). Linear and Non-Linear Structural Relaxation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 131-133:420-34
- Moynihan, C.T., Easteal, A.J., DeBolt M.A., Tucker, J. (1976b). Dependence of the fictive temperature of glass on cooling rate. *J. Am. Ceram. Soc.*, 59(1-2), 12-16.
- Moynihan, C.T., Macedo, P.B., Montrose, C.J., Gupta, P.K., DeBolt M.A., Dill, J.F., Dom, B.E., Drake, P.W., Easteal, A.J., Elterman, P.B., Moeller R.P., Sasabe, H., Wilder, J.A. (1976a). Structural relaxation in vitreous materials. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 279(1), 15-35.
- Murthy, S. S. N., Sobhanadri, J., Gangasharan. (1994). The origin of β relaxation in organic glasses. *The Journal of chemical physics*, 100(6), 4601-6
- Napolitano, S., Glynos, E., Tito, N.B. (2017). Glass transition of polymers in bulk, confined geometries, and near interfaces. *Reports on Progress in Physics*, 80(3), 036602.
- Narayanaswamy, O.S. (1971). A model of structural relaxation in glass. *J. Am. Ceram. Soc.*, 54(10), 491-498.
- Nguyen, T. M. H. (2007). Systèmes époxy-amine incluant un catalyseur externe phénolique: cinétique de réticulation-vieillessement hydrolytique. PhD thesis, Université du Sud Toulon Var, 2007.
- Nozaki, R., Mashimo, S. (1987). Dielectric relaxation measurements of poly (vinyl acetate) in glassy state in the frequency range 10– 6–106 Hz. *The Journal of chemical physics*, 87(4), 2271-77.
- Núñez, L., Gómez-Barreiro, S., Gracia-Fernández, C. A., Núñez, M. R. (2004). Use of the dielectric analysis to complement previous thermoanalytical studies on the system diglycidyl ether of bisphenol A/1,2 diamine cyclohexane. *Polymer*, 45(4), 1167-1175.
- O'Connell, P.A., McKenna, G.B. (1999). Arrhenius-Type Temperature Dependence of the Segmental Relaxation below T_g. *The Journal of Chemical Physics*, 110, 11054-60

- Odegard, G. M., Bandyopadhyay, A. (2011). Physical Aging of Epoxy Polymers and Their Composites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 49, 1695-1716.
- Ophir, Z. H., Emerson, J.A., Wilkes, G.L. (1978). Sub-Tg Annealing Studies of Rubber-modified and Unmodified Epoxy Systems. *Journal of Applied Physics*, 49, 5032-38
- Paluch, M., Roland, C. M., Gapinski, J., Patkowski, A. (2003). Pressure and temperature dependence of structural relaxation in diglycidylether of bisphenol A. *The Journal of chemical physics*, 118(7), 3177-86.
- Pan, Pengju, Bo Zhu, Tungalag Dong, Koji Yazawa, Tadashi Shimizu, Masataka Tansho, et Yoshio Inoue. (2008). Conformational and Microstructural Characteristics of Poly(L-Lactide) during Glass Transition and Physical Aging. *The Journal of Chemical Physics*, 18, 129-140.
- Papageorgiou, D. G., Zhuravlev, E., Papageorgiou, G.Z, Bikiaris, D., Chrissafis, K., Schick, C. (2014). Kinetics of nucleation and crystallization in poly (butylene succinate) nanocomposites. *Polymer*, 55(26), 6725-34.
- Pappin, A. J., Hutchinson, J.M., Ingram, M.D. (1992). Enthalpy relaxation in polymer glasses: evaluation and interpretation of the Tool-Narayanaswamy parameter x for poly (vinyl chloride). *Macromolecules*, 25(3), 1084-89
- Paroli, R.M., Penn, J. (1994). Measuring the glass transition temperature of EPDM roofing materials: comparison of DMA, TMA, and DSC techniques. Dans *Assignment of the glass transition*, Seyler R.J. (dir.). American Society for Testing and Materials, Baltimore, pp.269-276.
- Pérez-Castañeda, Tomás, Rafael J. Jiménez Riobóo, et Miguel A. Ramos. (2013). Low-Temperature Thermal Properties of a Hyperaged Geological Glass. *Journal of Physics: Condensed Matter* 25, 295402.
- Pérez-Castañeda, Tomás, Rafael J. Jiménez-Riobóo, et Miguel A. Ramos. (2014). Two-Level Systems and Boson Peak Remain Stable in 110-Million-Year-Old Amber Glass. *Physical Review Letters*, 112, 165901.
- Perez-De-Eulate, N.G., Cangialosi, D. (2018). Double Mechanism for Structural Recovery of Polystyrene Nanospheres. *Macromolecules*, 51(9),3299-3307.
- Petrie, S. E. B. (1975). *Polymeric Materials: Relationships Between Structure and Mechanical Behavior*. American Society for metals.
- Petrie, S. E.B. (1976). The effect of excess thermodynamic properties versus structure formation on the physical properties of glassy polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 12, 225–247.
- Phalen, R.N., Cousins, K., Usher, T., Young, M., Zhang, R. (2016). Revising the formulization of the Narayanaswamy equation using the Adam-Gibbs theory. *J. Non-Cryst. Solids*, 453, 59-65.
- Pijpers, T.F.J., Mathot, V.B.F., Goderis, B., Scherrenberg, R.L., van der Vegte, E.W. (2002). High-speed calorimetry for the study of the kinetics of (de)vitrification, crystallization, and melting of macromolecules. *Macromolecules*, 35(9), 3601-3613.

- Pinto, S. S.; Ramos, J. J. M.; Diogo, H. P. (2009). The slow molecular mobility in poly (vinyl acetate) revisited: New contributions from thermally stimulated currents. *European Polymer Journal*, 45, 2644–2652.
- Plazek, D. J., Frund, Z.N. (1990). Epoxy Resins (DGEBA): The Curing and Physical Aging Process. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 28, 431-448
- Priestley, R. D. (2005). Structural Relaxation of Polymer Glasses at Surfaces, Interfaces, and In Between. *Science*, 309, 456-59
- Priestley, R. D., Cangialosi, D., Napolitano, S. (2015). On the equivalence between the thermodynamic and dynamic measurements of the glass transition in confined polymers. *Journal of non-crystalline solids*, 407, 288-95
- Priestley, R.D. (2009). Physical Aging of Confined Glasses. *Soft Matter*, 5, 919-26
- Priestley, R.D., Rittigstein, P., Broadbelt, L.J., Fukao, K., Torkelson, J.M. (2007). Evidence for the molecular-scale origin of the suppression of physical ageing in confined polymer: fluorescence and dielectric spectroscopy studies of polymer–silica nanocomposites. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(20),205120.
- Prigogine, I., Defay, R. (1954) *Chemical Thermodynamics*. Longmans, London.
- Qin, Q., McKenna, G.B. (2006). Correlation between dynamic fragility and glass transition temperature for different classes of glass forming liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(28-29), 2977-85
- Quattrosoldi, S., Androsch, R., Janke, A., Soccio, M., Lotti, N. (2020). Enthalpy Relaxation, Crystal Nucleation and Crystal Growth of Biobased Poly (butylene Isophthalate). *Polymers*, 12(1), 235.
- Radouane, S. (2013). Elaboration et caractérisation d'une résine thermodurcissable conductrice. PhD thesis, Université Nantes Angers Le Mans
- Ramakrishnan, V., Harsiny, S., Goossens, J.G.P., Hoeks, T.L., Peters, G.W.M. (2016). Physical Aging in Polycarbonate Nanocomposites Containing Grafted Nanosilica Particles: A Comparison between Enthalpy and Yield Stress Evolution. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 54, 2069-81
- Ramos, A.R., Hutchinson, J.M., Kovacs, A.J. (1984). Isobaric thermal behavior of glasses during uniform cooling and heating. III. Predictions from the multiparameter KAHR model. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, 22(9), 1655-1696.
- Ramos, J.J.M., Diogo, H.P. (2020). Calorimetric (DSC) and dielectric (TSDC) investigation on the thermal behavior and molecular mobility in the supercooled liquid and glassy states of bifonazole and lamotrigine. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 145, 3077-85
- Rastin, H., Saeb, M.R., Nonahal, M., Shabaniyan, M., Vahabi, H., Formela, K., Gabrion, X., Seidi, F., Zarrintaj, P., Sari, M.G. (2017). Transparent nanocomposite coatings based on epoxy and layered double hydroxide: Nonisothermal cure kinetics and viscoelastic behavior assessments. *Progress in Organic Coatings*, 113, 126-35

- Rauscher, P. M., Pye, J.E., Baglay, R.R., Roth, C.B. (2013). Effect of adjacent rubbery layers on the physical aging of glassy polymers. *Macromolecules*, 46(24), 9806-17
- Reading, M., Hahn, B., Crowe, B. (1994). Method and apparatus for modulated differential analysis
- Richert, R., Lunkenheimer, P., Kastner, S., Loidl, A. (2013). On the Derivation of Equilibrium Relaxation Times from Aging Experiments. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117, 12689-94
- Righetti, M. C, Gazzano, M., Delpouve, N., Saiter, A. (2017). Contribution of the Rigid Amorphous Fraction to Physical Ageing of Semi-Crystalline PLLA. *Polymer*, 125, 241-53
- Righetti, M. C., Mele, E. (2019). Structural Relaxation in PLLA: Contribution of Different Scale Motions. *Thermochimica Acta*, 672, 157-61
- Rijal, B., Delbreilh, L., Saiter, A. (2015). Dynamic Heterogeneity and Cooperative Length Scale at Dynamic Glass Transition in Glass Forming Liquids. *Macromolecules*, 48(22), 8219-31.
- Ritland, H.N. (1956). Limitations of the Fictive Temperature Concept. *J. Am. Ceram. Soc.*, 39(12), 403-406.
- Rittigstein, P., Torkelson, J.M. (2006). Polymer–nanoparticle interfacial interactions in polymer nanocomposites: confinement effects on glass transition temperature and suppression of physical aging. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 44(20),2935-43.
- Robertson, C. G., Wilkes, G.L. (1998). Refractive Index: A Probe for Monitoring Volume Relaxation during Physical Aging of Glassy Polymers. *Polymer*, 39, 2129-33.
- Roe, R.J., Curro, J.J. (1983). Small-Angle x-Ray Scattering Study of Density Fluctuation in Polystyrene Annealed below the Glass Transition Temperature. *Macromolecules*, 16(3),428-34
- Roland, C.M. (2011) *Viscoelastic behavior of rubbery materials*. Chap.2 : Cooperative Local dynamics – the glass transition zone, Oxford University Press Inc., New York, 43.
- Roseveare, W. E., Powell, R.E., Eyring, H. (1941). The Structure and Dynamics of Liquids. *Journal of Applied Physics*, 12(9), 669-79.
- Rowe, B.W., Pas, S.J., Hill, A.J., Suzuki, R., Freeman, B.D., Paul, D.R. (2009). A Variable Energy Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy Study of Physical Aging in Thin Glassy Polymer Films. *Polymer*, 50, 6149-56.
- Saiter, A. (2002). Contribution à l'étude de la relaxation principale α et des cinétiques de relaxation dans des polymers vitreux: fragilité et approche entropiques. Thèse de doctorat, Université de Rouen, Rouen.
- Saiter, J., Dargent, E., Kattan, M., Cabot, C., Grenet, J. (2003). Fragility index of drawn or annealed poly (ethylene terephthalate) films studied by thermally stimulated depolarisation currents. *Polymer*, 44, 3995–4001.
- Sasabe, H., Moynihan, C.T. (1978). Structural relaxation in poly (vinyl acetate). *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 16(8), 1447-57

- Sato, K., Sprengel, W. (2012). Element-Specific Study of Local Segmental Dynamics of Polyethylene Terephthalate upon Physical Aging. *The Journal of Chemical Physics*, 137, 104906.
- Schapery, R., Sun, C. (2000). Time Dependent and Nonlinear Effects in Polymers and Composites. *American Society for Testing and Materials*, 18-46
- Schawe, J. E. K. (2014). A general approach for temperature modulated thermogravimetry: Extension to non-periodical and event-controlled modulation. *Thermochimica Acta*, 593,65-70
- Schawe, J. E. K. (2015). Measurement of the Thermal Glass Transition of Polystyrene in a Cooling Rate Range of More than Six Decades. *Thermochimica Acta*, 603, 128-34
- Schawe, J. EK, Löffler, J.F. (2022). Kinetics of structure formation in the vicinity of the glass transition. *Acta Materialia*, 117630.
- Schawe, J. EK, Wrana, C. (2020). Competition between Structural Relaxation and Crystallization in the Glass Transition Range of Random Copolymers. *Polymers*, 12(8), 1778
- Schawe, J. EK. (2015). Analysis of non-isothermal crystallization during cooling and reorganization during heating of isotactic polypropylene by fast scanning DSC. *Thermochimica acta*, 603, 85-93
- Scherer, G. W. (1986). Volume Relaxation Far from Equilibrium. *Journal of the American Ceramic Society*, 69, 374-81
- Schick, C., Mathot, V., (2016). eds., Fast scanning calorimetry. Cham: Springer
- Schlosser, E., Schönhals, A. (1991). Dielectric relaxation during physical ageing. *Polymer*, 32(12), 2135-40.
- Schönhals, A. (1998). Dielectric spectroscopy on the dynamics of amorphous polymeric systems.
- Schönhals, A., Kremer, F. (2003). Analysis of Dielectric Spectra. In *Broadband Dielectric Spectroscopy*; Springer,: Berlin; pp 59–98.
- Schrader, S., Schonhals, A. (1989). *Relaxation in Polymers*; Springer; 93–100.
- Sepúlveda, A., Leon-Gutierrez, E., Gonzalez-Silveira, M., Rodríguez-Tinoco, C, Clavaguera-Mora, M.T., Rodríguez-Viejo, J. (2011). Accelerated Aging in Ultrathin Films of a Molecular Glass Former. *Physical Review Letters*, 107, 025901
- Shakespeare, W. (2002). The Glass Transition Phenomenon. *Structural Chemistry of Glasses*, 77-135
- Simon, S. L., Bernazzani, P. (2006). Structural Relaxation in the Glass: Evidence for a Path Dependence of the Relaxation Time. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, 4763-68
- Simon, S. L., Sobieski, J. W., Plazek, D. J. (2001). Volume and Enthalpy Recovery of Polystyrene. *Polymer*, 42, 2555-67
- Simon, S.L., Bernazzani, P. (2006). Structural relaxation in the glass: Evidence for a path dependence of the relaxation time. *Journal of non-crystalline solids*, 352(42-49), 4763-68

- Singh, M. K., Singh, A. (2022). Chapter 14 - Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. dans *Characterization of Polymers and Fibres, The Textile Institute Book Series*, édité par M. K. Singh et A. Singh. Woodhead Publishing, 321-39
- Soma, H., Nishitsuji, S., Inoue, T. (2012). Molecular Weight Dependence in a Relaxation Phenomenon at Glassy State: Physical Aging of Polycarbonate. *Polymer*, 53, 895-96
- Sprincz, E, Beck, C.W. (1981). Classification of the Amber Beads of the Hungarian Bronze Age. *Journal of Field Archaeology*, 8, 469-85.
- Steeman, P. A. M., Van Turnhout, J. (1997). A numerical Kramers-Kronig transform for the calculation of dielectric relaxation losses free from Ohmic conduction losses. *Colloid and polymer science*, 275(2), 106-15
- Stocchi, A., Pellicano, A., Rossi, J. P., Bernal, C., Montemartini, P. (2006). Physical and Water Aging of Glass Fiber-Reinforced Plastic Pipes. *Composite Interfaces*, 13(8-9), 685-97
- Struik, L. C. E. (1977). Physical aging in amorphous polymers and other materials. *Elsevier*
- Struik, L. C. E. (1977). Physical Aging in Plastics and Other Glassy Materials. *Polymer Engineering and Science*, 17(3), 165-73.
- Struik, L. C. E. (1978). Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials. Elsevier.
- Struik, L. C. E. (1988). Dependence of Relaxation Times of Glassy Polymers on Their Specific Volume. *Polymer*, 29(8), 1347-53.
- Struik, L. C. E. (1989a). Mechanical Behaviour and Physical Ageing of Semi-Crystalline Polymers: 3. Prediction of Long Term Creep from Short Time Tests. *Polymer*, 30, 799-814.
- Struik, L. C. E. (1989b). Mechanical Behaviour and Physical Ageing of Semi-Crystalline Polymers: 4. *Polymer*, 30, 815-30.
- Sukanto, H., Raharjo, W.W., Ariawan, D., Triyono, J., Kaavesina, M. (2021). Epoxy resins thermosetting for mechanical engineering. *Open Engineering*, 11, 797-814
- Suzuki, H., Grebowicz, J., Wunderlich, B. (1985). Glass Transition of Poly(Oxymethylene). *British Polymer Journal*, 17, 1-3.
- Svoboda, R., Pustková, P., Málek, J. (2007). Relaxation behavior of glassy selenium. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68(5-6),850-54.
- Swallen, S. F., Kearns, K. L., Mapes, M. K., Kim, Y. S., McMahon, R. J., Ediger, M. D., Satija, S. (2007). Organic Glasses with Exceptional Thermodynamic and Kinetic Stability. *Science*, 315, 353–356.
- Szymoniak, P., Li, Z., Wang, D.Y., Schönhals, A. (2019). Dielectric and flash DSC investigations on an epoxy based nanocomposite system with MgAl layered double hydroxide as nanofiller. *Thermochimica Acta*, 677, 151-61.

- Szymoniak, P., Qu, X., Abbasi, M., Pauw, B.R., Henning, S., Li, Z., Wang, D.Y., Schick, C., Saalwächter, K., Schönhals, A. (2021). Spatial Inhomogeneity, Interfaces and Complex Vitrification Kinetics in a Network Forming Nanocomposite. *Soft Matter*, 17, 2775-90
- Takebe, T., Yamasaki, K., Funaki, K., Malanga, M. (2009). In Syndiotactic Polystyrene: Synthesis, Characterization, Processing, and Applications; Schellenberg, J., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA; 295-307
- Tamann, G., Hesse, W. (1926). Die abhängigkeit der viskosität von der temperatur bei unterkühlten flüssigkeiten. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 156(1), 245-257.
- Tamann, G., Hesse, W. (1926). Die abhängigkeit der viskosität von der temperatur bei unterkühlten flüssigkeiten. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 156(1), 245-257.
- Tant, M.R., Wilkes, G.L. (1981). Physical Aging Studies of Semicrystalline Poly(Ethylene Terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science*, 26(9),2813-25.
- Tarjus, G., Kivelson, S.A., Nussinov, Z., Viot, P. (2005). The frustration-based approach of supercooled liquids and the glass transition: a review and critical assessment. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17(50),R1143.
- Toda, A., Konishi, M. (2014). An evaluation of thermal lags of fast-scan microchip DSC with polymer film samples. *Thermochimica Acta*, 589,262-69
- Tool, A.Q. (1946). Relation between inelastic deformability and thermal expansion of glass in its annealing range. *J. Am. Ceram. Soc.*, 29(9), 240-253.
- Tool, A.Q. Eichlin, C.G. (1931). Variations caused in the heating curves of glass by heat treatment. *J. Am. Ceram. Soc.*, 14(4), 276-308.
- Tool, A.Q., Eichlin, C.G. (1925). Variations in glass caused by heat treatment. *J. Am. Ceram. Soc.*, 8(1), 1-17.
- Tool, A.Q., Lloyd, D.B., Merritt, G.E. (1930). Dimensional changes caused in glass by heating cycles. *J. Am. Ceram. Soc.*, 13(9), 632-654.
- Tribone, John J., O'Reilly, J. M., Greener, Jehuda. (1986). Analysis of Enthalpy Relaxation in Poly(Methyl Methacrylate): Effects of Tacticity, Deuteration, and Thermal History. *Macromolecules* 19, 1732-39
- Turner, S. (1964). Creep in thermoplastics-unplasticized PVC. *British Plastics*, 682-85.
- Uhrig, D., Mays, J.W. (2005). Experimental Techniques in High-Vacuum Anionic Polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 43, 6179-6222.
- van Drongelen, M., Meijer-Vissers, T., Cavallo, D., Portale, G., Vanden Poel, G., Androsch, R. (2013). Microfocus Wide-Angle X-Ray Scattering of Polymers Crystallized in a Fast Scanning Chip Calorimeter. *Thermochimica Acta*, 563, 33-37.

- van Ekeren, P.J. (1998). Thermodynamic background to thermal analysis and calorimetry. Dans *Handbook of thermal analysis and calorimetry: Vol.1. Principles and Practice*, Brown, M.E. (dir.). Elsevier Science B. V., Amsterdam, Chap.2, 116.
- Varol, N., Delpouve, N., Araujo, S., Domenek, S., Guinault, A., Golovchak, R., Ingram, A., Delbreilh, L., Dargent, E. (2020). Amorphous Rigidification and Cooperativity Drop in Semi-crystalline Plasticized Polylactide. *Polymer*, 194, 122373.
- Vempati, U., Boolchand, P. (2004). The thermally reversing window in ternary GexPxS1- 2x glasses. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(44),S5121.
- Vicioso, M.T., Pires, G., Moura Ramos, J.J. (2009). Is the Kohlrausch function a good tool to account for nonexponentiality in Thermally Stimulated Depolarisation Currents (TSDC) data treatment? *Chemical Physics*, 359(1-3), 156-60
- Viret, J. (2003). Caractérisation de matériaux avancés à faible permittivité par Spectroscopie Temporelle d'Annihilation de Positons (PALS). 51-54
- Vogel, H. (1921). The temperature dependence law of the viscosity of fluids. *Phys. Z.*, 22, 645-646.
- Wagner, H., Richert, R. (1997). Thermally stimulated modulus relaxation in polymers: method and interpretation. *Polymer*, 38(23), 5801-6
- Wang, Y. Y., Nakanishi, H., Jean, Y.C., Sandreczki, T.C. (1990). Positron annihilation in amine-cured epoxy polymers—pressure dependence. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 28(9), 1431-41
- Welch, R.C., Smith, J.R., Potuzak, M, Guo, X., Bowden, B.F., Kiczanski, T. J., Allan, D.C, King, E.A., Ellison, A.J., Mauro, J.C. (2013) Dynamics of Glass Relaxation at Room Temperature. *Physical Review Letters*, 110, 265901.
- White, R. P., Lipson, J.EG. (2016). Polymer free volume and its connection to the glass transition. *Macromolecules*, 49(11),3987-4007
- White, Ronald P., et Jane EG Lipson. 2009. « Chain fluids: Contrasts of theoretical and simulation approaches, and comparison with experimental alkane properties ». *The Journal of chemical physics*, 131(7),074109
- Williams, G., Watts D.C. (1970). Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function. *Trans. Farad. Soc.*, 66, 80-85.
- Williams, M. L., Landel, R. F., Ferry, J.D. (1955). The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-Forming Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 77(14), 3701-7
- Woo, E. M., Chang, L. (2011). Tacticity in Vinyl Polymers. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. American Cancer Society

- Wübbenhorst, M., Turnhout, J.V. (2002). Analysis of complex dielectric spectra. I. One-dimensional derivative techniques and three-dimensional modelling. *Journal of non-crystalline solids*, 305(1-3),40-49
- Wübbenhorst, M., van Turnhout, J. (2000). Conduction-free" dielectric loss $d\epsilon/d\ln f$ -a powerful tool for the analysis of strong (ion) conducting dielectric materials. *Dielectr. News*, 14, 1-8
- Wunderlich, B. (2003). Reversible Crystallization and the Rigid–Amorphous Phase in Semicrystalline Macromolecules. *Progress in Polymer Science*, 28, 383-450.
- Wypych, A., E. Duval, G. Boiteux, J. Ulanski, L. David, et A. Mermet. (2005). Effect of Physical Aging on Nano- and Macroscopic Properties of Poly(Methyl Methacrylate) Glass. *Polymer*, 46, 12523-31.
- Yeh, G. S. Y., Geil, P.H. (1967). Crystallization of polyethylene terephthalate from the glassy amorphous state. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 1(2), 235-49
- Yoon, H., Koh, Y.P, Simon, S.L, McKenna, G.B. (2017). An ultrastable polymeric glass: Amorphous fluoropolymer with extreme fictive temperature reduction by vacuum pyrolysis. *Macromolecules*, 50(11),4562-74.
- Zahra, Y., Djouani, F., Fayolle, B., Kuntz, M., Verdu, J. (2014). Thermo-oxidative aging of epoxy coating systems. *Progress in Organic Coatings*, 77(2), 380-87
- Zhao, J., McKenna, G.B. (2012). Temperature Divergence of the Dynamics of a Poly(Vinyl Acetate) Glass: Dielectric vs. Mechanical Behaviors. *The Journal of Chemical Physics*, 136, 154901
- Zhao, J., R. Song, Z. Zhang, X. Linghu, Z. Zheng, et Q. Fan. (2001). A Study of the Physical Aging in Semicrystalline Poly(Ethylene Terephthalate) via Differential Scanning Calorimetry. *Macromolecules*, 34, 343-45.
- Zhao, J., Simon, S. L., McKenna, G. B. (2013) Using 20-million-year-old amber to test the super-Arrhenius behaviour of glass-forming systems. *Nat. Commun.* 4, 1783
- Zheng, Y., Simon, S.L., McKenna, G.B. (2002). Modeling Structural Recovery in Glasses: An Analysis of the Peak-Shift Method. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 40(18),2027-36
- Zhou, H., Lofgren, E.A, Jabarin, S.A. (2007). Effects of Microcrystallinity and Morphology on Physical Aging of Poly(Ethylene Terephthalate): Physical Aging of PET. *Journal of Applied Polymer Science*, 106(5),3435-43
- Zhou, X., Jiang, Z. (2006). Effects of Sequence Distribution and Physical Aging on Physical Properties of PES/PEES Random, Block, and Alternative Copolymers. *Chemical Research in Chinese Universities*, 22(6), 787-91
- Zhuravlev, E., Schmelzer, J.WP., Wunderlich, B., Schick, C. (2011). Kinetics of nucleation and crystallization in poly (ϵ -caprolactone)(PCL). *Polymer*, 52(9), 1983-97
- Zucca, N., Erriu, G., Onnis, S., Longoni, A. (2004). An analytical expression of the output of a power-compensated DSC in a wide temperature range. *Thermochimica acta*, 413(1-2),117-25

ANNEXES

I. Paramètres d'ajustements Havriliak-Negami des fonctions diélectriques

A. Relaxation principale

1. Système DGEBA – TTDA

σ_0 [S/cm]	τ_{\max} [s]	$\Delta\epsilon$	ϵ_{∞}	α	β	τ_{\max} [s]	$\Delta\epsilon$	ϵ_{∞}	α	β	τ_{\max} [s]	$\Delta\epsilon$	ϵ_{∞}	α	β	T [K]
1,5E-10	0,76	28,0	2,1	1	0,87	1E-11	2,5	1	0,1	1	5507	26920	2,1	0,88	0,8	363,15
1,5E-10	0,56	28,0	2,1	1	0,87	1E-11	2,5	1	0,1	1	5507	26920	2,1	0,88	0,8	364,15
1,5E-10	0,44	28,0	2,1	1	0,87	1E-11	2,5	1	0,1	1	5507	26920	2,1	0,88	0,8	365,15
1,5E-10	0,35	28,0	2,1	1	0,87	1E-11	2,5	1	0,1	1	5507	26920	2,1	0,88	0,8	366,15
1,5E-10	0,29	28,0	2,1	1	0,87	1E-11	2,5	1	0,1	1	5507	26920	2,1	0,88	0,8	367,15
1,5E-10	0,24	28,1	2,1	1	0,87	1E-11	2,5	1	0,1	1	5507	26920	2,1	0,88	0,8	368,15
1,5E-10	0,19	28,0	2,1	1	0,87	1E-11	2,5	1	0,1	1	5507	26920	2,1	0,88	0,8	369,15
1,5E-10	0,16	27,7	2,0	1	0,88	1E-11	2,5	1	0,1	1	6080	31340	2,2	0,88	0,8	370,15
1,5E-10	0,14	28,1	2,1	1	0,88	1E-11	2,5	1	0,1	1	6484	35540	2,2	0,88	0,8	371,15
1,5E-10	0,13	26,1	2,1	1	0,93	1E-11	2,5	1	0,1	1	155,7	3288	2,2	0,87	0,8	372,15
1,5E-10	0,11	26,4	2,1	1	0,93	1E-11	2,5	1	0,1	1	155,7	3288	2,2	0,87	0,8	373,15
1,5E-10	0,10	27,1	2,1	1	0,93	1E-11	2,5	1	0,1	1	155,7	3288	2,2	0,87	0,8	374,15
1,5E-10	0,08	27,8	2,1	1	0,93	1E-11	2,5	1	0,1	1	155,7	3288	2,2	0,87	0,8	375,15
1,5E-10	0,07	26,4	2,1	1	0,98	1E-11	2,5	1	0,1	1	57,01	1663	2,2	0,86	0,8	376,15
1,5E-10	0,07	26,5	2,1	1	0,98	1E-11	2,5	1	0,1	1	57,01	1663	2,2	0,86	0,8	377,15
1,5E-10	0,06	26,4	2,1	1	0,98	1E-11	2,5	1	0,1	1	45,35	1663	2,2	0,86	0,8	378,15
1,5E-10	0,05	27,6	2,1	1	0,98	1E-11	2,5	1	0,1	1	45,35	1663	2,2	0,86	0,8	379,15
1,5E-10	0,05	27,3	2,0	1	1,00	1E-11	2,5	1	0,1	1	14,24	678	2,1	0,83	0,8	380,15
1,5E-10	0,04	27,4	2,0	1	1,00	1E-11	2,5	1	0,1	1	14,24	735	2,1	0,83	0,8	381,15
1,5E-10	0,04	27,9	2,0	1	1,00	1E-11	2,5	1	0,1	1	12,25	735	2,1	0,83	0,8	382,15
1,5E-10	0,04	27,9	4,1	1	1,00	1E-11	2,5	1	0,1	1	7,643	527	0,1	0,83	0,8	383,15
1,5E-10	0,03	30,7	0,0	1	1,00	1E-11	2,5	1	0,1	1	8,075	552	4,1	0,83	0,8	384,15
1,5E-10	0,03	28,0	4,2	1	1,00	1E-11	2,5	1	0,1	1	9,693	705	0,0	0,83	0,8	385,15
1,5E-10	0,03	28,3	4,2	1	1,00	1E-11	2,5	1	0,1	1	14,27	1044	0,0	0,85	0,8	386,15

1,5E-10	0,03	29,3	4,2	1	1,00	1E-11	2,5	1	0,1	1	5,358	555	0,0	0,85	0,8	387,15
1,5E-10	0,02	26,9	4,2	1	1,00	1E-11	2,5	1	0,1	1	80,04	4092	0,0	0,85	0,8	388,15

2. Système DGEBA – TETA

σ_0 [S/cm]	τ_{\max} [s]	$\Delta\epsilon$	ϵ_{∞}	α	β	τ_{\max} [s]	$\Delta\epsilon$	ϵ_{∞}	α	β	σ_0 [S/cm]	τ_{\max} [s]	T [K]
1,0E-20	0,305	23,7	0,32	2,50	0,88	0,96	0,00	0,96	0,00	1,00	0,21	1,00	411,15
1,0E-20	0,257	25,2	0,27	2,51	0,88	0,96	0,00	0,98	0,00	1,00	0,21	1,00	413,15
1,0E-20	0,209	25,8	0,22	2,50	0,88	0,96	0,00	0,99	0,00	1,00	0,21	1,00	415,15
1,0E-20	0,171	26,2	0,18	2,49	0,88	0,96	0,00	1,02	0,00	1,00	0,21	1,00	417,15
1,0E-20	0,146	27,2	0,15	2,47	0,88	0,96	0,00	1,04	0,00	1,00	0,21	1,00	419,15
1,0E-20	0,117	26,9	0,12	2,42	0,88	0,96	0,00	1,06	0,00	1,00	0,21	1,00	421,15
1,0E-20	0,095	26,8	0,10	2,42	0,88	0,96	0,00	1,08	0,00	1,00	0,21	1,00	423,15
8,0E-12	0,082	20,8	0,09	2,61	0,88	0,96	0,00	1,11	0,00	1,00	0,21	1,00	425,15
1,0E-11	0,069	20,1	0,07	2,63	0,88	0,96	0,00	1,13	0,00	1,00	0,21	1,00	427,15
1,3E-11	0,060	19,9	0,06	2,63	0,88	0,96	0,00	1,14	0,00	1,00	0,21	1,00	429,15
1,6E-11	0,050	19,1	0,05	2,65	0,88	0,96	0,00	1,14	0,00	1,00	0,21	1,00	431,15
1,9E-11	0,042	18,1	0,04	2,52	0,88	0,96	0,00	1,15	0,00	1,00	0,21	1,00	433,15
2,3E-11	0,036	17,3	0,04	2,67	0,88	0,96	0,00	1,98	0,00	1,00	0,12	1,00	435,15
2,7E-11	0,032	17,3	0,03	2,07	0,88	0,96	0,00	2,02	0,00	1,00	0,12	1,00	437,15
3,0E-11	0,028	17,4	0,03	1,96	0,88	0,96	0,00	2,09	0,00	1,00	0,12	1,00	439,15
3,4E-11	0,025	17,5	0,03	1,81	0,88	0,96	0,00	2,20	0,00	1,00	0,12	1,00	441,15
3,9E-11	0,022	17,5	0,02	1,59	0,88	0,96	0,00	2,37	0,00	1,00	0,12	1,00	443,15
4,4E-11	0,020	17,6	0,02	1,25	0,88	0,96	0,00	2,66	0,00	1,00	0,12	1,00	445,15
5,0E-11	0,018	17,2	0,02	1,08	0,88	0,96	0,00	2,89	0,00	1,00	0,12	1,00	447,15
5,6E-11	0,016	17,3	0,02	1,12	0,88	0,96	0,00	2,69	0,00	1,00	0,12	1,00	449,15
6,1E-11	0,014	17,3	0,02	1,33	0,88	0,96	0,00	2,58	0,00	1,00	0,12	1,00	451,15
6,7E-11	0,013	17,2	0,01	1,35	0,88	0,96	0,00	2,58	0,00	1,00	0,12	1,00	453,15

B. Relaxation secondaires

1. Système DGEBA – TTDA

σ_0 [S/cm]	τ_{\max} [s]	$\Delta\epsilon$	ϵ_{∞}	α	β	τ_{\max} [s]	$\Delta\epsilon$	ϵ_{∞}	α	β	τ_{\max} [s]	$\Delta\epsilon$	ϵ_{∞}	α	β	T [K]
1E-20	1057	1,0	1	0,42	1	100000	0,0	1	0,35	1	7,6E-04	0,68	1	0,18	1	163,15
1E-20	103,8	1,0	1	0,42	1	100000	0,0	1	0,35	1	1,6E-04	0,68	1	0,19	1	173,15
1E-20	9,44	0,9	1	0,42	1	100000	0,0	1	0,35	1	4,1E-05	0,69	1	0,21	1	183,15
1E-20	1,35	1,0	1	0,42	1	100000	0,0	1	0,35	1	1,3E-05	0,72	1	0,23	1	193,15
1E-20	0,19	0,9	1	0,42	1	100000	2,7	1	0,35	1	4,3E-06	0,73	1	0,25	1	203,15
1E-20	0,03	0,9	1	0,42	1	100000	2,1	1	0,20	1	1,4E-06	0,70	1	0,28	1	213,15
1E-20	0,01	1,0	1	0,42	1	100000	2,8	1	0,20	1	6,5E-07	0,60	1	0,36	1	223,15
1E-20	1,5E-03	1,1	1	0,42	1	100000	2,5	1	0,20	1	2,6E-07	0,67	1	0,36	1	233,15
1E-20	3,3E-04	1,3	1	0,42	1	74850	2,1	1	0,19	1	1,3E-07	0,56	1	0,46	1	243,15
1E-20	1,3E-04	1,2	1	0,42	1	100000	1,7	1	0,20	1	1,5E-08	1,19	1	0,28	1	253,15
1E-20	3,7E-05	1,3	1	0,42	1	74580	4,9	1	0,33	1	7,6E-10	1,82	1	0,28	1	263,15
1E-20	1,1E-05	1,4	1	0,42	1	64510	6,9	1	0,33	1	6,8E-11	2,67	1	0,29	1	273,15
1E-20	4,7E-06	1,4	1	0,42	1	24930	18,9	1	0,41	1	1,0E-11	4,68	1	0,30	1	283,15
1E-20	1,3E-06	1,3	1	0,48	1	28,3	3,3	1	0,41	1	1,0E-11	3,80	1	0,31	1	293,15
1E-20	8,1E-07	1,1	1	0,48	1	0,6177	2,0	1	0,50	1	1,0E-11	6,32	1	0,31	1	303,15

2. Système DGEBA – TETA

σ_0 [S/cm]	τ_{\max} [s]	$\Delta\epsilon$	ϵ_∞	α	β	τ_{\max} [s]	$\Delta\epsilon$	ϵ_∞	α	β	τ_{\max} [s]	$\Delta\epsilon$	ϵ_∞	α	β	T [K]
1E-20	10,9	0,40	1,00	0,34	0,86	0,00	0,52	1,00	0,28	0,16	100000,00	0,46	1,00	0,21	1,00	183,15
1E-20	0,1	0,30	1,00	0,37	1,00	0,00	0,28	1,00	0,24	1,00	14,83	0,29	1,00	0,38	1,00	193,15
1E-20	0,1	0,24	0,84	0,37	1,00	0,00	0,28	1,00	0,24	1,00	3,59	0,29	1,00	0,38	1,00	203,15
1E-20	0,0	0,34	1,00	0,37	1,00	0,00	0,34	1,00	0,23	1,00	2,19	0,23	1,00	0,38	1,00	213,15
1E-20	0,0	0,34	1,00	0,37	1,00	0,00	0,34	1,00	0,23	1,00	0,37	0,23	1,00	0,38	1,00	223,15
1E-20	0,0	0,46	1,00	0,37	1,00	0,00	0,21	1,00	0,39	0,67	1,25	0,20	1,00	0,31	1,00	233,15
1E-20	0,0	0,50	1,00	0,37	1,00	0,00	0,23	1,00	0,39	0,67	12,14	0,25	1,00	0,21	1,00	243,15
1E-20	0,0	0,53	0,99	0,37	1,00	0,00	0,25	0,97	0,37	1,00	0,73	0,16	0,97	0,21	1,00	253,15
1E-20	0,0	0,50	1,00	0,39	1,00	0,00	0,21	1,00	0,39	1,00	0,03	0,15	1,00	0,21	1,00	263,15
8E-16	0,0	0,51	1,00	0,40	1,00	0,00	0,22	1,00	0,39	1,00	0,00	0,11	1,00	0,21	1,00	273,15
1E-20	0,0	0,63	1,00	0,38	1,00	0,00	1,49	1,00	0,39	1,00	0,79	0,05	1,00	0,76	1,00	283,15
1E-20	0,0	0,65	1,00	0,38	1,00	0,00	0,85	1,00	0,39	1,00	0,41	0,06	1,00	0,61	1,00	293,15
5E-17	0,0	0,59	1,00	0,42	1,00	0,00	1,51	1,00	0,39	0,69	0,30	0,10	1,00	0,43	1,00	303,15
1E-15	0,0	0,57	1,00	0,45	1,00	0,00	11,37	1,00	0,62	0,56	0,16	0,15	1,00	0,32	1,00	313,15
3E-15	0,0	0,61	1,00	0,45	1,00	0,00	0,74	1,00	0,52	0,85	0,16	0,20	1,00	0,32	1,00	323,15
9,3E-15	0,00	0,66	1,00	0,45	1,00	0,00	0,00	1,00	0,39	0,67	0,06	0,21	1,00	0,40	1,00	333,15
1,6E-14	0,00	0,68	1,00	0,45	1,00	0,00	0,00	1,00	0,39	0,67	1,76	0,57	1,00	0,32	1,00	343,15
1,6E-14	0,00	0,68	1,00	0,45	1,00	0,00	0,00	1,00	0,39	0,67	1,76	0,57	1,00	0,32	1,00	353,15

Résumé :

Les prépolymères époxy sont utilisés dans le génie civil afin d'assurer la pérennité des ouvrages en béton. En condition d'utilisation elles sont soumises à un vieillissement aussi bien chimique (oxydation) que physique (relaxation structurale). Le projet DUREVE a pour objectif de développer une méthodologie pour estimer la durée de vie à partir d'une étude multi-échelle de la dégradation. Ce travail de thèse a eu pour objectif l'étude du vieillissement par relaxation structurale afin de comprendre comment un système thermo-oxydé subit le vieillissement par relaxation structurale et quels effets cela peut provoquer. Les cinétiques de vieillissement par relaxation structurale de systèmes époxy ont été étudiées par calorimétrie à balayage rapide, tandis que la mobilité moléculaire a été étudiée par spectroscopie diélectrique. Cette étude a montré que le vieillissement par relaxation structurale est dépendant de la température à laquelle il s'opère, que ce soit en termes cinétique mais aussi par la nature supposée des dynamiques associées (locales et coopératives). Il est fonction de la mobilité moléculaire intrinsèque de l'entité relaxante cela signifie pour un système thermodurcissable tel que ceux que nous avons analysés, qu'il sera dépendant du choix de l'époxy mais aussi du durcisseur. Enfin il est susceptible d'être à la fois accéléré et aggravé lorsqu'il est couplé aux vieillissements endommageant la structure covalente, ce qui révèle un risque additionnel pour le maintien des propriétés macroscopiques.

Mots clés : Vieillissement par relaxation structurale, Calorimétrie à balayage rapide, époxy, modélisation TNM, thermo-oxydation

Abstract :

Epoxy resins are used in civil engineering to ensure the durability of concrete structures. In use, they are subject to both chemical (oxidation) and physical (structural relaxation) aging. The objective of the DUREVE project is to develop a methodology to estimate the lifetime from a multi-scale study of the degradation. The objective of this thesis work was to study structural relaxation aging in order to understand how a thermo-oxidized system undergoes structural relaxation and what effects this may cause. Structural relaxation kinetics of epoxy systems were studied by fast scanning calorimetry, while molecular mobility was studied by dielectric spectroscopy. This study has shown that structural relaxation is dependent on the temperature at which it takes place, both in kinetic terms and in the assumed nature of the associated dynamics (local and cooperative). It is a function of the intrinsic molecular mobility of the relaxing entity, which means that for a thermosetting system such as those we have analyzed, it will depend on the choice of the epoxy but also of the hardener. Finally, it is likely to be both accelerated and aggravated when coupled with aging damaging the covalent structure, which reveals an additional risk for the maintenance of macroscopic properties.

Key words : Structural relaxation, Fast Scanning Calorimetry, epoxy, TNM modeling, thermo-oxidation