

La viscosité du maltitol

This article has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text article.

1999 J. Phys.: Condens. Matter 11 7977

(<http://iopscience.iop.org/0953-8984/11/41/303>)

View [the table of contents for this issue](#), or go to the [journal homepage](#) for more

Download details:

IP Address: 171.66.16.214

The article was downloaded on 15/05/2010 at 13:25

Please note that [terms and conditions apply](#).

La viscosité du maltitol

The viscosity of maltitol

A Nakheli†, A Eljazouli‡, M Elmorabit§, E Ballouki§, J Fornazero|| et J Huck¶

† Université Moulay Ismaïl, Ecole Supérieure de Technologie, BP 3103 Toulal Meknès, Maroc

‡ Université Hassan II, Faculté des Sciences Ben M'sik, Sidi Othman, BP 7955 Casablanca, Maroc

§ Université Moulay Ismaïl, Faculté des Sciences Beni M'hamed, BP 4010 Meknès, Maroc

|| Université Claude Bernard, 43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France

¶ Faculté des Sciences et Techniques, Université Jean Monnet, 23 rue du Docteur Paul Michelon, 4203 Saint-Etienne Cedex 2, France

Reçu le 22 décembre 1998, accepté le 18 mai 1999

Résumé. Les masses volumiques $\rho(\theta)$ de maltitol, glucose et sorbitol ont été mesurées par pycnométrie et par dilatométrie. Les variations de la masse volumique en fonction de la température sont linéaires dans la phase liquide et dans l'état vitreux. La viscosité de cisaillement a été mesurée sur 11 décades, par trois techniques: écoulement capillaire (10^{-1} – 10^2 Pa s), chute de bille (10 – 10^6 Pa s) et pénétrométrie (10^5 – 10^{12} Pa s). Elle a été ajustée suivant la relation de Vogel et la relation hyperbolique $\log \eta = A + B/(d - d_0)$, où d est la distance intermoléculaire moyenne, calculée à partir des mesures de ρ dans la phase liquide ($T > T_g$). La longueur de coupure d_0 apparaît aussi être égale à la distance minimum r_0 atteinte dans l'état vitreux à 0 K ($r_0 = 7,19$ Å pour le maltitol et $5,77$ Å pour le glucose). Les résultats obtenus avec d'autres liquides moléculaires nous permettent d'affirmer que cette égalité est bien respectée dans tout l'intervalle $3,3$ – $7,2$ Å.

Abstract. The densities $\rho(\theta)$ of maltitol, glucose and sorbitol were measured by using a pycnometer and by a dilatometry method with a cathetometer. The temperature dependence of ρ is linear both for the liquid and for the glassy state. The shear viscosity has been measured over about 11 orders of magnitude, by means of three methods: using a capillary tube (10^{-1} – 10^2 Pa s), falling spheres (10 – 10^6 Pa s) and a penetrometer (10^5 – 10^{12} Pa s). It has been fitted to the Vogel relation and to the hyperbolic relation $\log \eta = A + B/(d - d_0)$, where d is the mean intermolecular distance, calculated from the values of ρ in the liquid phase ($T > T_g$). The cut-off length appears also to be identical to the minimum distance r_0 reached in the glassy state at 0 K ($r_0 = 7,19$ Å for maltitol and $5,77$ Å for glucose). The results obtained with other molecular liquids allow us to claim that this equality is well respected in the whole interval $3,3$ – $7,2$ Å.

1. Introduction (Introduction)

Il est bien connu que de nombreux systèmes vitrifient aisément par simple refroidissement. Les systèmes qui restent fluides et homogènes sans cristalliser sont dans un état stationnaire (ou quasistationnaire) qui est particulièrement bien adapté à l'étude des viscosités élevées. Il est en effet possible d'effectuer des mesures de longue durée, de l'ordre de l'heure à quelques dizaines d'heures, sans être perturbé par des 'artefacts' en relation avec la cristallisation progressive, lente et incontrôlée du produit. Les études que nous avons effectuées sur les

solutions aqueuses de propanetriol (PT) avec x PT et $(1-x)$ H₂O [1], de propanediol_{1,2} (PD_{1,2}) avec x PD_{1,2} et $(1-x)$ H₂O [2–5], sur les systèmes binaires de carbonate de propylène (CP) et méthyle benzène (MB) avec x CP et $(1-x)$ MB [6–8] ainsi que sur les systèmes binaires de propanediol et glycerol avec x PD_{1,2} et $(1-x)$ PT [9], où x est la fraction molaire du composé, entrent dans ce cadre. Elles ont permis de montrer qu'il était possible d'exprimer les variations de la viscosité de cisaillement en fonction de la distance intermoléculaire moyenne d , à l'aide de relations de type hyperbolique à trois ou quatre paramètres remarquablement simples. Les ajustements retenus, tous compatibles avec la précision expérimentale, mettent en évidence l'existence d'une distance critique, caractéristique de chaque composé. Cette distance critique d_0 a été définie avec une très grande précision de l'ordre de 10^{-3} Å et elle se révèle égale à la distance intermoléculaire $r_0 = d(0\text{ K})$ atteinte au zéro absolu. L'identité entre ces grandeurs, à priori indépendantes, puisqu'elles concernent d'une part l'écoulement du liquide décrit par l'équation de Navier–Stokes et d'autre part la masse volumique et la dilatation du verre laisse ainsi entrevoir qu'une information essentielle extraite de la viscosité des liquides moléculaires est bien la distance minimum d'approche intermoléculaire r_0 qui est étroitement corrélée à la géométrie et aux dimensions de la molécule.

L'identité $d_0 = r_0$ avait été établie précédemment entre 3,3 Å (avec la solution aqueuse $x = 0,3$ de PD_{1,2}) et 5,8 Å ($x = 1$, carbonate de propylène pur). Le choix du maltitol (C₁₂H₂₂O₁₁, masse molaire 344,32 g) dont l'aptitude à vitrifier au voisinage de la température ambiante est excellente permet de compléter cette étude et d'élargir le domaine de validité de la relation $d_0 = r_0$ jusqu'à 7,2 Å.

2. La masse volumique du maltitol (The volumic mass of maltitol)

2.1. Mesures au pycnomètre (Measurements with the pycnometer)

La masse volumique a été mesurée tout d'abord à 150 °C en utilisant un pycnomètre dont le volume a été étalonné en fonction de la température. Le maltitol commercialisé se trouve à l'état cristallisé et sa température de fusion est $\theta_F = 145$ °C. La mesure se fait dans un bain stabilisé à 150 °C. Nous avons effectué également des mesures sur le D-glucose (C₆H₁₂O₆, $M = 180,16$ g) et le D-sorbitol (C₆H₁₄O₆, $M = 182,18$ g) à 100 °C (tableau 1).

Tableau 1. Masses volumiques à 150 °C (maltitol) et à 100 °C (glucose et sorbitol). (Volumic masses at 150 °C (maltitol) and 100 °C (glucose and sorbitol).)

Table 1. Volumic masses at 150 °C (maltitol) and 100 °C (glucose and sorbitol).

Maltitol (g cm ⁻³)	Glucose (g cm ⁻³)	Sorbitol (g cm ⁻³)
$\rho(150\text{ °C}) = 1,4403$	$\rho(100\text{ °C}) = 1,4766$	$\rho(100\text{ °C}) = 1,3971$

2.2. Variations de la masse volumique en fonction de la température (Variations of the volumic mass as a function of the temperature)

2.2.1. La dilatation d'une colonne liquide (dilatométrie) entre 150 et 100 °C (The dilation of a liquid column (dilatometry) between 150 and 100 °C) A l'aide d'un cathétomètre nous avons mesuré les variations de la hauteur du liquide en fonction de la température. Le liquide à étudier est situé dans un tube cylindrique placé à son tour dans un bain thermostaté. En utilisant un dispositif de programmation thermique, on fait varier la température du bain avec

une vitesse constante $d\theta/dt = 0,3^\circ\text{C min}^{-1}$. On constate que les variations de la masse volumique sont linéaires dans la phase liquide:

$$\rho(\theta) = \rho_{150}[1 - \alpha_L(\theta - 150)] \quad (1a)$$

pour le maltitol et

$$\rho(\theta) = \rho_{100}[1 - \alpha_L(\theta - 100)] \quad (1b)$$

pour le glucose et le sorbitol, α_L est la coefficient de dilatation massique dans la phase liquide, ρ_{100} est la masse volumique à 100°C et ρ_{150} est la masse volumique à 150°C .

2.2.2. *Le mesure de la poussée hydrostatique entre 20 et -160°C (The measurement of the hydrostatic pressure between 20 and -160°C)* Les masses volumiques ont été étudiées en mesurant systématiquement la poussée hydrostatique exercée par un liquide de référence sur les différents liquides à étudier. Cette technique est générale et permet aussi de caractériser toute transformation d'un système, en relation avec des variations de son coefficient de dilatation ou de sa dérivée. Elle s'est révélée particulièrement bien adaptée à l'étude de la cristallisation, de la fusion et de la transition vitreuse dilatométrique. Nous avons choisi comme liquide de référence l'isopentane dont les caractéristiques sont les suivantes: la température de fusion est $\theta_F = -159,5^\circ\text{C}$ et $\rho(\theta) = \rho_0(1 - \alpha\theta)$ avec $\rho_0 = 0,6389 \text{ g cm}^3$, $\alpha = 1,472 \times 10^{-3} \text{ C}^{-1}$ et la température d'ébullition est $\theta_{EB} = 27,85^\circ\text{C}$.

Le dispositif expérimental a été déjà décrit en détail [10]. L'isopentane est refroidi dans un tube cylindrique en pyrex placé dans un cryostat optique à circulation d'azote gazeux. Ce cryostat est à faible inertie thermique et les gradients de température n'excèdent pas quelques fractions de degrés par centimètre lorsque la vitesse de refroidissement est de l'ordre de $-0,5^\circ\text{C min}^{-1}$. Les systèmes à étudier sont placés dans des nacelles en pyrex d'une dizaine de cm^3 , qu'on plonge dans l'isopentane; les nacelles sont d'autre part reliées à un capteur de forces qui enregistre leurs poids apparent en fonction de la température ou du temps. Ce dispositif expérimental a été testé en utilisant 10 cm^3 d'eau pure désionisée (dont la résistivité électrique est $20 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) placée dans une nacelle. La surfusion de l'eau a été ainsi observée jusqu'à -20°C environ et la masse volumique de la glace a été mesurée jusqu'à -160°C . Les résultats obtenus avec notre dispositif sont en bon accord avec ceux donnés par les études de diffraction X [11].

A -120°C , par exemple, notre estimation de la masse volumique de la glace est $0,9324 \text{ g cm}^{-3}$ et celle de Lonsdale est $0,9307 \text{ g cm}^{-3}$ [12], soit un écart de $1,7 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$. On a utilisé en général des nacelles en pyrex de faible masse (3 g) et l'analyse des enregistrements tient compte de la dilatation de l'isopentane et de la nacelle.

C'est le même dispositif expérimental qui a été utilisé pour étudier entre autres les solutions aqueuses de $\text{PD}_{1,2}$ et de PT , les systèmes $x\text{CP}$ et $(1-x)\text{MB}$ et les systèmes $x\text{PD}_{1,2}$ et $(1-x)\text{PT}$. Nous avons utilisé ce même dispositif expérimental pour étudier les masses volumiques des trois sucres proposés (maltitol, glucose et sorbitol).

La masse volumique du sorbitol a été enregistrée depuis la température ambiante jusqu'à -160°C . On distingue deux domaines bien linéaires dont le raccordement s'effectue sur un intervalle d'environ 3°C et permet de définir la température de transition vitreuse dilatométrique ($\theta_g = -10^\circ\text{C}$). Le résultat trouvé en utilisant cette technique est en très bon accord avec celui obtenu par la dilatation d'une colonne liquide.

La masse volumique du maltitol et celle du glucose présentent toutes deux une seule branche parfaitement linéaire sur l'intervalle examiné de 20 à -160°C . Seul l'état vitreux a été étudié par cette technique, qui est limitée par la température d'ébullition de l'isopentane, qui est $27,85^\circ\text{C}$. Tous les résultats trouvés par les différentes techniques de mesure de masse

Tableau 2. Les coefficients de dilatation du liquide, les températures de transition vitreuse, les coefficients de dilatation du verre et les masses volumiques au zéro absolu.**Table 2.** The coefficients of dilatation of the liquid, the glass-transition temperatures, the coefficients of dilatation of the glass and the volumic masses at absolute zero.

	α_L ($10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	θ_g ($^\circ\text{C}$)	ρ_g (g cm^{-3})	α_g ($10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	$\rho(0 \text{ K})$ (g cm^{-3})
Maltitol	4,24	40	1,5075	0,61	1,5363
Glucose	4,35	26	1,5241	0,8	1,5606
Sorbitol	4,67	-10	1,4689	0,76	1,4983

volumique sont en très bon accord et donnent finalement pour $\theta \geq \theta_g$, en phase liquide, la masse volumique s'exprime selon (1) et pour $\theta \leq \theta_g$, en phase vitreuse, la masse volumique s'exprime selon

$$\rho(\theta) = \rho_g[1 - \alpha_g(\theta - \theta_g)] \quad (2)$$

où θ_g est la température de transition vitreuse, ρ_g est la masse volumique à θ_g et α_g est la coefficient de dilatation massique du verre (tableau 2).

Toutes nos mesures montrent que la linéarité de la masse volumique en fonction de la température est bien vérifiée dans l'état vitreux entre θ_g et $-160 \text{ } ^\circ\text{C}$. En remplaçant dans le dispositif expérimental l'isopentane par l'azote liquide de poussée hydrostatique comparable ($\rho(\text{N}_2 \text{ liquide}) = 0,8081 \text{ g cm}^{-3}$, nous avons établi que ce régime linéaire subsistait au moins jusqu'à $-196 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Les valeurs $\rho(0 \text{ K})$ du tableau 2 sont déduites uniquement de la relation linéaire (2), $\rho(0 \text{ K}) = \rho_g(1 + \alpha_g T_g)$, avec $T_g = \theta_g + 273,15 \text{ } ^\circ\text{C}$, et de son extrapolation jusqu'à 0 K . L'expression analytique de ρ en fonction de la température permet alors de calculer la distance intermoléculaire moyenne d qui est définie par la relation

$$d = \left(\frac{M}{\rho N} \right)^{1/3} \quad (3)$$

où N est le nombre d'Avogadro ($6,02252 \times 10^{23}$) [13] et M est la masse molaire.

3. La viscosité de cisaillement (The viscosity of cutting)

3.1. Le dispositif expérimental (The experimental set-up)

Le dispositif complet de mesure de la viscosité comprend trois appareillages distincts fonctionnant dans les plages suivantes: 10^{-3} – 10^2 , 10 – 10^6 et 10^5 – 10^{12} Pa s. Dans l'intervalle 10^{-3} – 10^2 Pa s nous avons utilisé cinq tubes capillaires à niveau suspendu de type Ubbelohde [14] plongés dans un bain thermostaté. La viscosité est alors mesurée en appliquant la loi de Poiseuille. Dans la gamme 10 – 10^6 Pa s, le viscosimètre utilisé est à chute de billes. La viscosité se déduit de la loi de Stokes modifiée par un facteur correctif qui prend en compte la géométrie du système et les effets de bords [15].

Dans la gamme 10^5 – 10^{12} Pa s, le viscosimètre utilisé est à chute de billes. La viscosité se déduit de la loi de Stokes modifiée par un facteur correctif qui prend en compte la géométrie du système et les effets de bords [15].

Dans la gamme 10^5 – 10^{12} Pa s nous avons utilisé un pénétromètre cylindrique réalisé au laboratoire dont la description a déjà été donnée [16, 17]. La viscosité est alors mesurée en observant le régime d'enfoncement dans le liquide d'une aiguille cylindrique (de la longueur 7 cm et du rayon $0,6 \text{ mm}$), supportant une charge totale allant de 25 à 1500 g . La résolution de

l'équation de Navier–Stokes montre que, dans ce cas, la viscosité dynamique est inversement proportionnelle à la dérivée b du carré de la longueur $h(t)$ de l'aiguille en contact avec le liquide:

$$h = c/b. \quad (4)$$

Le coefficient c dépend à la fois de la charge et des caractéristiques géométriques du pénétromètre (le rapport entre les rayons de l'aiguille et du cylindre contenant le liquide). L'enfoncement $h(t)$ a été étudié à l'aide d'un cathétomètre et filmé au moyen d'un camescope, ce qui permet en outre d'observer la déformation de la surface libre du liquide et l'apparition des brisures dans la zone de transition vitreuse. Les valeurs de $h^2(t)$ ont été ajustées suivant une régression linéaire dont le coefficient de corrélation s'est toujours révélé supérieur à 0,999. Pour éviter des durées d'enregistrement trop élevées, qui en fait nuisent à la précision des mesures, nous avons limité l'étude des hautes viscosités à 10^{12} Pa s environ.

L'estimation de la précision est indispensable pour discuter de la validité des relations d'ajustement. Cette estimation reste délicate, car la précision dépend fortement du domaine de viscosité étudié. Les viscosités les plus faibles peuvent être mesurées en quelques minutes avec une erreur relative inférieure à 1%; les viscosités les plus élevées nécessitent des durées d'enregistrement de l'ordre de l'heure ou plus et l'erreur relative peut alors facilement atteindre 15–20%. Ce résultat s'explique en partie par les caractéristiques des courbes viscosité–température de la plupart des liquides.

Dans le domaine 10^{-3} – 10^2 Pa s les variations de la viscosité en fonction de la température sont modérées, alors qu'elles deviennent d'autant plus importantes que la viscosité s'approche de 10^{12} Pa s. Cela se traduit par des valeurs de l'énergie d'activation locale qui peut varier de quelques dixièmes à quelques eV [18].

Nous avons estimé l'erreur expérimentale en tenant compte des caractéristiques géométriques et mécaniques des viscosimètres, de la stabilité thermique de l'appareillage et des caractéristiques de chaque liquide. Pour le maltitol, l'erreur quadratique moyenne affectant $\log \eta$ sur tout l'intervalle de mesures $T_1 = 413$ K et $T_2 = 313$ K est comprise entre 0,05 et 0,1. Un résultat analogue est obtenu avec le glucose et le sorbitol. Il en résulte que l'ajustement de $\log \eta$ suivant toute fonction d'essai qui donne un écart-type compris entre ces limites est compatible avec la précision expérimentale et peut être considéré comme valable. Au contraire ceux dont l'écart-type excède environ 0,15 doivent être rejetés.

3.2. L'ajustement de la viscosité en fonction de la distance intermoléculaire (*The fitting of the viscosity as a function of the intermolecular distance*)

Nous avons représenté sur les figures 1 et 2 les valeurs expérimentales de $\log \eta$ en fonction de d . La viscosité est exprimée en Pa s et la distance intermoléculaire moyenne en Å. La disposition très régulière des points expérimentaux n'est visiblement pas compatible avec une régression linéaire, mais incite à rechercher un ajustement par une fonction hyperbolique (5) comme c'était déjà le cas pour différents mélanges de propanediol et glycerol et d'autres liquides moléculaires [9].

3.2.1. L'ajustement hyperbolique (H) (*The hyperbolic fit (H)*)

$$\log \eta = A + \frac{B}{d - d_0}. \quad (5)$$

Les valeurs des coefficients d'ajustement A , B et d_0 ont été calculées par la méthode classique des moindres carrés et sont données dans le tableau 3.

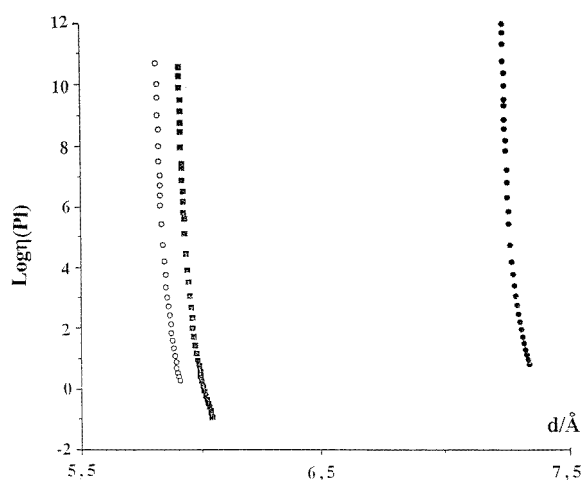


Figure 1. Variations de $\log \eta$ en fonction de la distance intermoléculaire d . Les points expérimentaux sont pour le maltitol (●), le glucose (○) et le sorbitol (■).

Figure 1. Variations of $\log \eta$ as a function of the intermolecular distance d . The experimental points are for maltitol (●), glucose (○) and sorbitol (■).

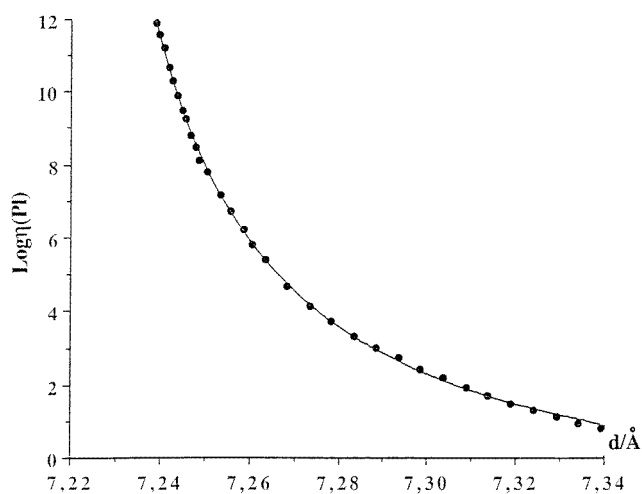


Figure 2. Les points expérimentaux (●) et la courbe d'ajustement suivant la relation hyperbolique (H) pour le maltitol.

Figure 2. The experimental points (●) and the curve for adjustment according to the hyperbolic relation (H) for maltitol.

On constate que les trois ajustements H correspondant respectivement aux maltitol, glucose et sorbitol sont satisfaisants. La valeur de l'écart-type σ toujours inférieure à 0,1 est compatible avec la précision expérimentale et les coefficients de corrélation r^2 restent toujours très proche de 1, ce qui constitue un autre test très probant de la qualité des ajustements H. Une autre particularité de ces coefficients est qu'ils sont tous définis avec une très grande précision, notamment d_0 . La figure 3 met en évidence l'acuité du minimum de σ en fonction de d_0 et permet de définir un intervalle $(d_0 - \Delta d_0, d_0 + \Delta d_0)$ à l'extérieur duquel l'écart-type dépasse

Tableau 3. Coefficients d'ajustement de la viscosité en fonction de la distance intermoléculaire moyenne suivant la relation H avec l'écart-type σ et les coefficients de corrélation de cet ajustement.
Table 3. Coefficients for adjustment of the viscosity as a function of the average intermolecular distance according to the relation H with σ -type variation and the correlation coefficients of this adjustment.

	A	B	d_0	σ (10^{-2})	r^2
Maltitol	-2,1974	0,4017	7,210	7,79	0,9995
Glucose	-3,6155	0,5019	5,780	7,38	0,9995
Sorbitol	-4,2528	0,5852	5,869	10,42	0,9992

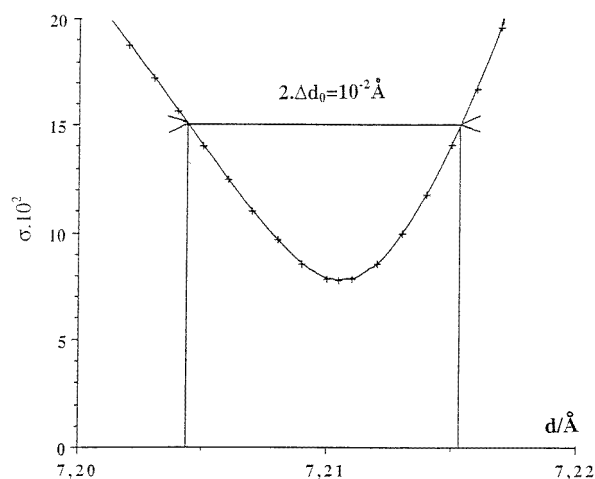


Figure 3. Variations de l'écart-type σ en fonction de la distance d_0 pour le maltitol.
Figure 3. Variations of σ type as a function of the distance d_0 for maltitol.

Tableau 4. Comparaisons de d_0 et r_0 .
Table 4. Comparisons of d_0 and r_0 .

	d_0	r_0	$d_0 - r_0$ (10^{-2})	d_0/r_0
Maltitol	7,2105	7,193	1,75	1,0024
Glucose	5,780	5,766	1,4	1,0024
Sorbitol	5,869	5,867	0,2	1,0003

de double de son minimum. Les ajustements correspondants ne sont alors plus compatibles avec la précision expérimentale et doivent donc être rejetés. Pour le maltitol par exemple $d_0 = 7,210 \pm 0,005$ Å.

3.2.2. L'interprétation de d_0 (The interpretation of d_0) Nous avons comparé les valeurs d_0 données par les ajustements (H) de la viscosité des liquides aux valeurs r_0 atteintes par la distance moyenne intermoléculaire à 0 K. Les valeurs r_0 sont totalement indépendantes des mesures de viscosité et sont déduites uniquement des mesures de la masse volumique effectuées dans l'état vitreux jusqu'à -196 °C et de leur extrapolation à 0 K. On donne nos résultats dans le tableau 4.

On trouve que l'égalité entre d_0 et r_0 ($d_0/r_0 = 1$) est bien vérifiée compte tenu de la précision des mesures et de la légère sous estimation de r_0 engendrée par l'extrapolation linéaire de ρ entre 77 et 0 K. Ce résultat amène aussi à la remarque suivante: la distance d_0 mesurée dans l'état liquide en équilibre thermodynamique devrait avoir un caractère intrinsèque, tandis que la distance r_0 mesurée dans un état vitreux hors d'équilibre thermodynamique devrait dépendre de toute l'histoire thermique de l'échantillon et de sa vitesse de refroidissement. On sait que l'évolution isothermique en fonction du temps du volume d'un verre est un phénomène très complexe et non linéaire, mettant en jeu une distribution de temps de relaxation [19], mais dont les effets sont faibles [20]. Dans l'étude du glycérol vitrifié entre 5 et 20 K, il a été estimé que la différence de masse volumique des échantillons trempées à 1400 K min^{-1} et à 10 K min^{-1} était inférieure à $10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$ [21].

Tous les liquides que nous avons utilisés étaient refroidis à des vitesses beaucoup plus faibles (toujours inférieure à $-0,5 \text{ °C min}^{-1}$). Il semblerait donc qu'avec de telles conditions expérimentales, la densité du verre soit certainement très proche de son maximum. La distance de coupure d_0 simple paramètre de l'ajustement (H) serait ainsi la distance intermoléculaire minimum atteinte dans un état désordonné de compacité maximale au voisinage de 0 K.

3.3. L'ajustement de la viscosité en fonction de la température (The fitting of the viscosity as a function of the temperature)

Nous avons reporté les points expérimentaux de la viscosité en fonction de la température dans la figure 4. Il est visible qu'une régression linéaire ne convient pas et donc il est naturel de chercher si un ajustement suivant la relation Vogel–Fulcher–Tamman–Hess (VFTH) (6) est convenable. Cette relation à trois paramètres, qui avait été proposée par Vogel [22], Fulcher [23], Tamman et Hess [24] pour décrire les variations thermiques des viscosités de liquides aussi différents que l'eau, le mercure, les verres de silicates fondus et certains composés organiques, est toujours couramment utilisée par la plupart des auteurs. Elle est aussi équivalente à la relation Williams–Landel–Ferry (WLF), d'origine empirique elle aussi, utilisant une correspondance 'temps-température' établie pour les polymères fondus entre T_g et $T_g + 100 \text{ °C}$ par Williams, Landel et Ferry [33]. Selon l'ajustement suivant la relation VFTH [22–24]

$$\log \eta = A' + \frac{B'}{T - T_0}. \quad (6)$$

Les valeurs des coefficients de cet ajustement pour les trois sucres sont regroupées dans le tableau 5.

Tableau 5. Coefficients de l'ajustement VFTH, écart-types et coefficients de corrélation.
Table 5. Coefficients of the VFTH fit, types of variation and correlation coefficients.

	A'	B'	T_0	σ (10^{-2})	r^2
Maltitol	-2,2948	415,66	284	8,03	0,9995
Glucose	-3,7507	623,43	260	7,4	0,9995
Sorbitol	-4,4321	682,08	221	10,44	0,9992

On constate que, pour chaque composé, les valeurs caractéristiques de l'ajustement (la coefficient de corrélation et l'écart-type) sont pratiquement égales à celle de l'ajustement hyperbolique (H). La précision avec laquelle T_0 est définie découle du même critère adopté pour d_0 , $\sigma(T_0 \pm \Delta T_0) = 2\sigma(T_0)$. Les mesures de viscosité en fonction de la température nous

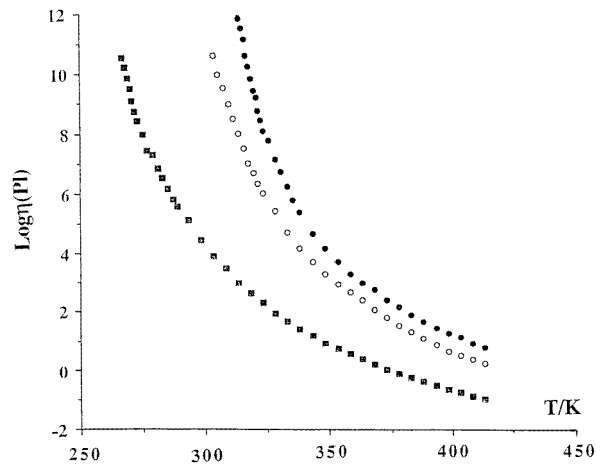


Figure 4. Variations de $\log \eta$ en fonction de la température T . Les points expérimentaux sont pour le maltitol (●), le glucose (○) et le sorbitol (■).

Figure 4. Variations of $\log \eta$ as a function of the temperature T . The experimental points are for maltitol (●), glucose (○) and sorbitol (■).

permettent de définir la température de transition vitreuse T_{gv} à laquelle la viscosité atteint 10^{12} Pa s, par $T_{gv} = T_0 + B'/(12 - A')$.

Les mesures de masse volumique en fonction de la température nous permettent de déterminer la température de transition dilatométrique. En effet les variations de la masse volumique en fonction de la température se révèlent linéaires de part et d'autre de la température de transition vitreuse, qui est détectée par le changement du coefficient de dilatation. Cette température coïncide à mieux de 1°C avec celle obtenue par viscosimétrie. Nous connaissons aussi la température de transition vitreuse du maltitol obtenue par analyse calorimétrique différentielle [25]. Les échantillons placés dans des capsules en aluminium, d'un très faible volume de $4 \times 10^{-2} \text{ cm}^3$, sont soumis à des rampes de température dont la pente $d\theta/dt$ est comprise entre $+3,5$ et $-3,5^\circ\text{C min}^{-1}$. L'influence de l'amplitude et du signe de $d\theta/dt$ sur la température de transition calorimétrique θ_{gACD} (détectée par le brusque changement de la capacité thermique apparente) est ainsi mise en évidence. Comme déjà signalé avec le glycerol et le propanediol_{1,2}, la transition vitreuse est d'autant plus basse que la vitesse de chauffe ($d\theta/dt > 0$) est plus faible [1, 5, 6]. A titre indicatif pour le maltitol on obtient 50 et 44°C à respectivement $3,5$ et $0,5^\circ\text{C min}^{-1}$. L'ensemble des résultats montre que θ_{gACD} tend vers 42°C lorsque $d\theta/dt$ tend vers 0°C min^{-1} [26]. L'accord avec nos mesures isothermes est donc excellent.

4. L'image de la relation H dans le domaine $(\log \eta, T)$ (The image of the relation H in the domain $(\log \eta, T)$)

La fonction hyperbolique (H) qui représente les variations de la viscosité en fonction de la distance intermoléculaire moyenne d (5) peut être transformée en une fonction de T qui a deux expressions analytiques différentes dans les intervalles $T \geq T_g (d \geq d_g)$ et $T \leq T_g (d \leq d_g)$ (figure 5). Il suffit pour cela d'exprimer d à l'aide de $\rho(T)$.

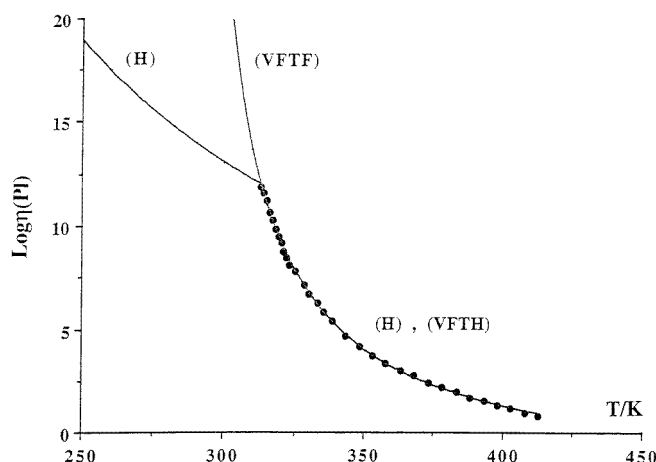


Figure 5. La viscosité du maltitol. Nos points expérimentaux (●) sont pour la phase liquide. En continu sont les courbes d'ajustement H et VFTH dans la phase liquide et leurs extrapolations dans la phase vitreuse.

Figure 5. The viscosity of maltitol. Our experimental points (●) are for the liquid phase. The continuations are the fitting curves H and VFTH in the liquid phase and their extrapolations in the glassy phase.

Tableau 6. Comparaisons des différents paramètres d'ajustement de H et VFTH.

Table 6. Comparisons of the various fitting parameters for the models H and VFTH.

	$\Delta A'/A'$ (10^{-2})	$\Delta B'/B'$ (10^{-2})	$\Delta T_0/T_0$ (10^{-3})
Maltitol	4,24	3,57	3,8
Glucose	4,3	5,0	8,0
Sorbitol	4,0	5,99	9,0

4.1. Le domaine liquide: $T \geq T_g(\log \eta \leq 12)$ (The liquid domain: $T \geq T_g(\log \eta \leq 12)$)

Nous avons déjà signalé (dans la section 3.3) que les ajustements (H) et (VFTH) avaient pratiquement les mêmes caractéristiques σ et r^2 ; les deux relations (5) et (6) sont donc en moyenne quadratique très proches dans tout l'intervalle de mesure de viscosité. La linéarisation de $d(T)$ sous la forme

$$d(T) = a + bT \quad (7)$$

permet d'établir en première approximation les équations de transformation des coefficients A , B et d_0 de H en leurs homologues A' , B' et T_0 de VFTH (tableau 6):

$$A = A' \quad B' = B/b \quad T_0 = (d_0 - a)/b. \quad (8)$$

$\Delta A' = A' - A$, $\Delta B' = B' - B/b$ et $\Delta T_0 = T_0 - (d_0 - a)/b$: tous ces écarts sont compatibles avec la précision expérimentale ce qui nous permet d'identifier les relations H et VFTH dans toute la phase liquide, moyennant la linéarisation de $d(T)$. On peut alors exprimer d en fonction de la température sous la forme suivante:

$$d(T) = d_0 + \frac{B(T - T_0)}{(A' - A)(T - T_0) + B'} \quad T \geq T_g. \quad (9)$$

Tableau 7. La comparaison de $\rho(0\text{ K})$ et $\rho_L(T_0)$.
Table 7. The comparison of $\rho(0\text{ K})$ and $\rho_L(T_0)$.

	$\rho(0\text{ K})$	$\rho_L(T_0)$	$\rho(0\text{ K}) - \rho_L(T_0)$ (10^{-2})
Maltitol	1,5363	1,5252	1,1
Glucose	1,5607	1,5490	1,1
Sorbitol	1,4983	1,4962	0,2

On affecte d'un indice L le prolongement analytique de $d(T)$ dans l'intervalle (T_0, T_g) :

$$d_L(T) = d_0 + \frac{B(T - T_0)}{(A' - A)(T - T_0) + B'} \quad T_0 \leq T \leq T_g. \quad (10)$$

Il en résulte aussi que, si l'on tient compte des mesures de masse volumique dans l'état vitreux et de l'interprétation de la distance de coupure d_0 (voir la section 3.2.2), on doit avoir d'après la relation (10) $r_0 = d_L(T_0)$ ou encore $\rho(0\text{ K}) = \rho_L(T_0)$, avec $\rho(0\text{ K}) = \rho_g(1 + \alpha_g T_g)$ et $\rho_L(T_0) = \rho_{150}[1 - \alpha_L(T_0 - 423,15)]$. La comparaison de $\rho(0\text{ K})$ et $\rho_L(T_0)$ montre qu'elles sont égales compte tenu de la précision expérimentale (tableau 7).

La conclusion est donc que l'image de la relation H dans le domaine $T \geq T_g$ est la relation VFTH et que le paramètre d'ajustement T_0 peut être déduit des seules mesures de la masse volumique en phase liquide et dans l'état vitreux.

4.2. Le domaine vitreux: $T \leq T_g(\log \eta \geq 12)$ (The glassy domain: $T \leq T_g(\log \eta \geq 12)$)

A partir des mesures de masse volumique dans la phase vitreuse, on en déduit les variations de la distance intermoléculaire en fonction de la température qu'on écrit sous la forme linéarisée $d(T) = a' + b'T$ avec $a' = d(0\text{ K}) = r_0$. Dans ces conditions la relation H devient

$$\log \eta = A + \frac{B}{(r_0 - d_0) + b'T}. \quad (11)$$

Si on admet, comme semblent bien l'établir nos résultats que d_0 est la distance minimale d'approche r_0 atteinte au voisinage de 0 K, alors l'image de H dans le domaine vitreux devient une relation d'Arrhénius:

$$\log \eta = A'' + \frac{B''}{T} \quad A'' = A \quad B'' = \frac{B}{b'}. \quad (12)$$

On voit ainsi que l'équivalence entre H et VFTH qui était vérifiée dans l'état liquide ($T \geq T_g$) devient totalement impossible dès que la zone de transition vitreuse est franchie ($T \leq T_g$).

5. Discussion (Discussion)

Nous avons établi lors de cette étude que les relations H et VFTH étaient équivalentes dans l'état liquide et que rien ne permet de départager ces fonctions pour $T \geq T_g$. Aucun de leurs prolongements analytiques pour $T \leq T_g$ ne peut être écarté ni privilégié à priori. Si on examine la possibilité physique d'atteindre le régime permanent, on se trouve confronté au problème général de la correspondance temps-température. Tant que la température est suffisamment élevée, l'équilibre thermodynamique du liquide est atteint rapidement avec des constantes de temps courtes par rapport aux temps d'expérimentation usuels. Il en va tout autrement lorsque T devient inférieure à T_g . Si on veut faire des mesures à des températures loin de T_g dans la phase vitreuse, on se heurte à des temps de relaxation prohibitifs. Par contre, au voisinage de T_g et jusqu'à environ $T_g - 10^\circ\text{C}$, l'échelle de temps reste accessible expérimentalement.

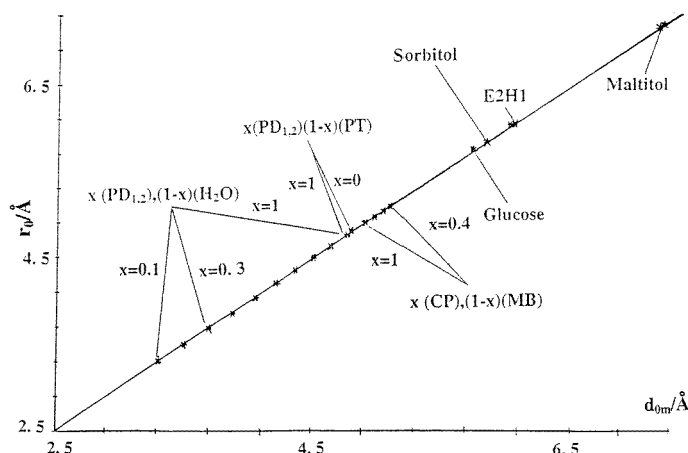


Figure 6. L'égalité entre valeurs expérimentales (*) de d_{0m} et r_0 caractérisant tous les systèmes étudiés.

Figure 6. The equality between experimental values (*) of d_{0m} and r_0 characterizing all of the systems studied.

C'est donc dans la zone 10^{12} – 10^{16} Pa s dans laquelle les temps de relaxation sont encore accessibles que la validité des extrapolations de H et VFTH peut être établi ou non pour les trois sucres étudiés.

Dans le cas du glycérol nous avons effectué des mesures de viscosité uniquement dans la phase liquide [9] et on a utilisé celles effectuées en régime permanent par Prod'homme [27] dans la phase vitreuse jusqu'à 10^{14} Pa s. Sur un intervalle d'environ 16 décades, tous les points expérimentaux sont bien situés sur la courbe H et l'extrapolation de la relation VFTH dans l'état vitreux n'est donc pas justifiée [9]. Le changement de comportement de la viscosité dans le domaine ($\log \eta$, T) au voisinage de T_g n'est pas spécifique du glycérol, mais concerne aussi d'autres composés tels que l'anhydride borique B_2O_3 [27] et le tri- α -naphtylbenzène [28]. Plus généralement lorsque la viscosité est mesurée jusqu'à 10^{20} Pa a, les courbes $\log \eta = f(T)$ présentent toujours un changement de concavité dans la zone 10^{11} – 10^{15} Pa s, dont ne rendent pas compte les extrapolations des mesures effectuées dans le seul domaine liquide. C'est aussi le cas des silicates [29, 30] et du sélénium [31]. Par contre, la relation H indique un changement de concavité, et son extrapolation dans la phase vitreuse semble donc être justifiée.

La relation H à trois paramètres que nous proposons a été déjà utilisée pour ajuster les viscosités d'autres systèmes liquides associés, tels que les solutions aqueuses de $PD_{1,2}$ et de PT dans la gamme $0,3 \leq x \leq 1$ [5] et des systèmes $xPD_{1,2}$ et $(1-x)PT$ [9]. Il semble que les systèmes dont la viscosité peut être représentée convenablement sur plus de 12 décades à l'aide de trois paramètres seulement soient plutôt rares et que le plus souvent il est indispensable d'introduire un quatrième paramètre pour obtenir un ajustement correct de la viscosité en fonction de la température ou la distance intermoléculaire moyenne. La relation (5) peut être alors généralisée sous la forme suivante:

$$\log \eta = A_m + \frac{B_m}{(d - d_{0m})^m} \quad (13)$$

Cette relation a été utilisée avec succès lors de l'étude des systèmes xCP et $(1-x)MB$ avec $0,4 \leq x \leq 1$; $m(x)$ varie de 2,45 à 3,57 [8]. Dans l'étude de l'ethyl-2-hexanol-1 (E2H1),

un autre liquide polaire associé ($m = 1,47$) [32], les valeurs d_{0m} et d_0 ($m = 1$) sont très peu différentes ($\Delta d_0/d_0 = 6 \times 10^{-3}$).

Dans les études du maltitol, du glucose et du sorbitol, nous avons constaté que l'utilisation d'un quatrième paramètre n'avait aucun effet appréciable sur la qualité des ajustements et n'affectait pratiquement pas les valeurs des coefficients de (5). Ce résultat est dû à ce que la valeur de m qui optimise l'ajustement (13) est égale à 1.

L'analyse des variations de la viscosité à l'aide de (5) et (13) met donc en évidence l'existence d'une distance critique d_0 , qui est une caractéristique de chaque système. Cette distance critique est un pôle simple de $\log \eta$.

Pour tous ces liquides étudiés dont les masses molaires sont comprises entre 23,82 g (une solution aqueuse de PD_{1,2} avec $x = 0,3$) et 344,32 g (maltitol) et dont les distance d_{0m} sont localisées entre 3,3 et 7,2 Å la relation ($d_{0m} = r_0$) est remarquablement vérifiée (figure 6).

6. Conclusion (Conclusion)

Il est bien connu que la validité de la relation VFTH n'est pas limitée aux seuls liquides et verres minéraux fondus, mais a été aussi appliquée aux milieux condensés les plus variés tels que les polymères amorphes, les électrolytes, les verres métalliques et les cristaux liquides, vitreux et ferroélectriques [33–42]. D'autres part, il est apparu que la relation VFTH était susceptible de décrire non seulement les variations thermiques de la viscosité mais aussi celles de la plupart des coefficients de transport et de relaxation, comme la résistivité ionique, le coefficient de diffusion moléculaire et les temps de relaxation diélectrique ou mécanique. Selon le signe de B , T_0 est un zéro de la grandeur ajustée (la conductivité ionique, la diffusion moléculaire ou la fluidité; $B < 0$) ou un pôle simple de son log (la viscosité ou le temps de relaxation; $B > 0$). Les modèles classiques qui donnent un fondement théorique à (6) sont ceux du volume libre et des relaxations coopératives [43–46]: T_0 est alors une température de transition thermodynamique au dessous de laquelle le volume libre, la fluidité et l'entropie de configuration s'annulent, donnant ainsi une solution au paradoxe de Kauzmann [47]. Cette température critique a été considérée par certains auteurs comme la limite théorique de T_g obtenue au cours de refroidissement de plus en plus lent du liquide en équilibre thermodynamique [37] et a aussi été utilisée pour établir une classification des liquides [42, 48]. Les problèmes liés à l'interprétation de T_0 et à ses implications dans le domaine des verres et des verres de spin ont suscité diverses études théoriques [19, 49]. Des auteurs ont tenté d'expliquer la relation VFTH par l'existence de défauts intervenant dans les systèmes à deux niveaux qui expliquent les propriétés thermiques, acoustiques et diélectriques des verres à basse température [50]. On peut noter que les questions relatives à T_0 n'ont pas reçu de réponse réellement satisfaisantes [49, 51, 52].

Sur le plan expérimental, la situation n'a jamais été vraiment claire. Cela s'explique par ce que beaucoup de mesures n'ont été effectuées que dans des intervalles peu étendus et leur ajustement suivant (6) est alors équivalent à un simple développement du deuxième degré en $1/T$, ce qui permet d'éliminer T_0 . Dans d'autres cas un ajustement n'est correct que si on distingue au moins deux domaines: celui des viscosités élevés ($\log \eta \geq 4$ jusqu'à 2 environ) dans lequel l'écoulement pourrait être du type d'Arrhénius ($T_0 = 0$) ou de Vogel ($T_0 \neq 0$) et celui des viscosités faibles ($\log \eta \leq 4$ jusqu'à 2 environ) caractérisé par une deuxième température critique $T_{0I} \neq T_{0II}$ [48]. La relation WLF localisait T_0 à environ 50 K au dessous de T_g . On constate en fait des écarts compris entre à peu près 30 et 70 K. Quant à T_{0I} il peut même être supérieur à T_g [53] et les interprétations précédentes ne peuvent dans ce cas être retenues. Plus généralement il a été montré, en décomposant un intervalle de mesure suffisamment étendu (T_1, T_2) en n intervalles partiels, que les coefficients de Vogel ne sont pas

nécessairement des constantes caractéristiques du liquide, mais au contraire des fonctionnelles des intervalles partiels et que T_0 peut ainsi varier continument depuis T_{0I} jusqu'à T_{0II} [17].

Cohen et Grest (CG) ont montré que la relation VFTH n'avait souvent qu'un caractère approximatif [54–56] et en associant la transition vitreuse à un processus de percolation ils ont proposé une relation à quatre paramètres:

$$\log \eta = A'' + \frac{2B''}{T - T_\infty + [(T - T_\infty)^2 + \gamma T]^{1/2}}. \quad (14)$$

Cette relation généralise celle de VFTH à laquelle elle se réduit pour $\gamma = 0$. Lorsque $\gamma \neq 0$ il n'y a plus de température critique, le volume libre ne s'annule qu'à 0 K, où la viscosité devient alors infinie. Le modèle de CG prédit une transition de phase du premier ordre. La relation (14) donne d'excellents ajustements de la viscosité de certains liquides sur 12–15 décades [17, 54].

Des calculs utilisant la dynamique moléculaire et le couplage de modes ont été proposés récemment [57, 58]. Ils introduisent une nouvelle température critique T_c caractéristique des faibles viscosités ($\log \eta \approx 1-3$). La relation proposée est à trois paramètres (une relation en puissance) et ne décrit les variations de la viscosité que dans un domaine très étroit de l'ordre de deux décades au dessus de T_c . Elle ne s'applique pas aux silicates fondus, ni aux liquides associés [57] ni aux polymères fondus [59] de viscosité élevée.

Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus sur certains polyols sont susceptibles d'éclaircir quelques points et peuvent sans doute être généralisés à d'autres systèmes liquides. Tout d'abord, les mesures de dilatométrie effectuées en régime isotherme, ou avec des rampes thermiques de très faible vitesse de refroidissement $d\theta/dt < 0,5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, nous ont permis de définir avec précision la température de transition dilatométrique, à laquelle, de part et d'autres de celle-ci, les variations de la masse volumique sont linéaires, avec des coefficients α_g et α_L caractéristiques de l'état vitreux et de la phase liquide. L'analyse calorimétrique différentielle donne les mêmes valeurs de θ_g (à 1 °C près) lorsque $d\theta/dt \rightarrow \pm 0$ [26].

Ensuite, les mesures de viscosité effectuées uniquement en phase liquide ($T > T_g$) ont été ajustées suivant deux variables: en fonction de la distance intermoléculaire moyenne d calculée à l'aide de la masse volumique du liquide (selon la relation H) et en fonction de la température T (selon la relation VFTH). La température de transition vitreuse définie par $\log \eta = 12$ coïncide remarquablement bien avec celle obtenue par ACD et par dilatométrie. Les deux ajustements à trois paramètres H et VFTH ont pratiquement les mêmes caractéristiques (le même écart-type et le même coefficient de corrélation). L'utilisation de la relation CG (14) à quatre paramètres n'apporte pas d'amélioration significative (car $\gamma \approx 0$). Il en est de même avec (13) car $m \approx 1$. On voit donc qu'il suffit d'un jeu de trois paramètres d'ajustement pour décrire correctement les variations de la viscosité sur environ 12 décades, ce qui n'est pas le cas général dans lequel quatre paramètres sont le plus souvent indispensables. Bien que les relations H et VFTH aient des expressions analytiques comparables, elles conduisent à des interprétations totalement différentes. Classiquement T_0 permet de définir un état vitreux 'idéal' atteint par des refroidissements infiniment lents, ce qui suppose implicitement qu'il est licite d'extrapoler le modèle VFTH au dessous de T_g . S'il en est ainsi, on peut alors calculer le temps de relaxation de Maxwell $\tau = \eta/G'_\infty$, où G'_∞ est le module élastique en haut fréquence. On obtient

$$\log(\tau/\tau_g) = B' \left(\frac{1}{T - T_0} - \frac{1}{T_g - T_0} \right). \quad (15)$$

En utilisant une valeur typique de 1 GPa pour G'_∞ , on peut définir la valeur du temps de relaxation à T_g soit $\tau_g = 10^3$ s. Il est visible qu'au dessous de T_g , les temps de relaxation deviennent rapidement cosmologiques et l'extrapolation de la relation VFTH nous semble

perdre ainsi toute signification. La relation H échappe à ce type de critique. On a montré que la relation VFTH dérive de H, une relation qui nous paraît aussi beaucoup plus fondamentale. Il est en effet facile de donner une signification physique à d_0 , bien qu'on puisse aussi la considérer comme un simple paramètre d'ajustement. La comparaison de d_0 , déduite des mesures de viscosité en phase liquide, et de r_0 , la distance intermoléculaire minimum à 0 K, déduite des mesures de masse volumique dans l'état vitreux, montre que $d_0/r_0 = 1$. Il est donc naturel d'identifier ces deux grandeurs. Alors que T_0 a un caractère hautement spéculatif, il en va différemment pour r_0 , qui est la limite inférieure de d mesurable expérimentalement à très basse température près de 0 K.

Les propriétés mécaniques du maltitol ont été étudiées récemment [60, 61]. Le module de cisaillement complexe $G^* = G' + iG''$ (G' et G'' sont les modules de conservation et de perte) a été mesurée en régime isofréquence, à 1 Hz, en fonction de T depuis 100 K jusqu'à 380 K et en régime isothermique depuis 1 jusqu'à 10^4 Hz. Deux relaxations ont été détectées: l'une α s'étendant de part et d'autre de T_g et l'autre β dans l'état vitreux. Le temps de relaxation principale τ_α est défini en régime isothermique par $2\pi f_m \tau_\alpha = 1$, où f_m est la fréquence pour laquelle G'' est maximum. Les variations de $\log \tau_\alpha$ en fonction de $1/T$ mettent en évidence deux régimes nettement distincts qui se raccordent continuellement à 316 K. L'écart avec la température de transition vitreuse $T_g = 313$ K obtenue par dilatométrie, analyse calorimétrique différentielle et viscosimétrie est donc très satisfaisant, si l'on tient compte de la diversité des techniques utilisées. Dans la phase liquide les variations de $\log \tau_\alpha$ ne sont pas linéaires en $1/T$, alors qu'elles le deviennent dans l'état vitreux (le régime d'Arrhénius pour $T < T_g$). En comparant la viscosité η du maltitol ajustée suivant (6) et les valeurs du temps de relaxation τ_α données graphiquement, on trouve qu'en phase liquide ($T > T_g$) leur rapport est sensiblement constant: $\log(\eta/\tau_\alpha) = 8,2 \pm 0,4$. Ce résultat est aussi très proche de celui obtenu en comparant la viscosité et le temps de relaxation non pas mécanique mais diélectrique des solutions aqueuses de propanediol_{1,2} ($8,22 \pm 0,27$) et des solutions de glycérol ($8,8 \pm 0,3$) [9]. Le temps de relaxation du maltitol a été mesuré dans l'état vitreux jusqu'à 290 K, où il atteint 10^7 s. A cette même température l'extrapolation de (6) prévoit 10^{58} s. On peut noter que l'âge de l'univers est estimé à seulement $4,7 \times 10^{17}$ s.

La relaxation mécanique α du maltitol a été interprétée selon un modèle qui prend en compte le temps moyen de relaxation, les limites haute et basse fréquence de G^* , un facteur de corrélation constant pour l'état vitreux et croissant avec T dans la phase liquide et d'autres paramètres d'ajustement [60]. Il est ainsi possible d'accéder au temps de relaxation moléculaire à l'aide du temps de relaxation β , du coefficient de corrélation et d'un paramètre d'échelle de temps. Ce modèle fondé, entre autres, sur l'existence de défauts quasiponctuels (associés à des nanofluctuations du volume spécifique), dont la concentration est gelée à $T < T_g$, et sur des mouvements moléculaires corrélés hiérarchiquement donne une interprétation très satisfaisante des variations de τ_α non seulement dans la phase liquide mais aussi au dessous de T_g . Les mesures de la viscosité ne permettent pas d'accéder aux paramètres du modèle, mais comme le rapport η/τ_α est visiblement constant au dessus de T_g , il est visible que ce modèle s'applique aussi à la viscosité du maltitol en phase liquide.

L'existence de relaxations α et β a été connue depuis longtemps [48, 51, 52, 62, 63] et le temps de relaxation τ_α a été le plus souvent ajusté dans la phase liquide suivant la relation VFTH. Bien que les mesures de viscosité au dessous de T_g soient plutôt rares, elles ont aussi mis en évidence deux régimes distincts de part et d'autre de T_g dans le sélénium [31], la silice [64], le tri- α -naphtylbenzène [28], l'anhydrique borique et le glycérol [27]. Il en est de même pour les temps de relaxation du PMMA et du T α nB [59] et du maltitol [60, 61]. Dans tous les cas étudiés, le régime dans l'état vitreux obéit bien à une loi d'Arrhénius.

D'autre part, la viscoélasticité peut être étudiée à l'aide de la viscosité complexe dont la limite aux très basses fréquences ($f \rightarrow 0$) est la viscosité de cisaillement η définie par l'équation de Navier–Stokes des liquides incompressibles. La viscosité seule ne donne pas d'informations directes sur les caractéristiques de la relaxation au voisinage de la transition vitreuse (fonctions de distribution des temps de relaxation, exponentielles étendues et l'amplitude, par exemple); par contre elle est fortement corrélée aux variations thermiques du temps moyen de la relaxation principale. L'interprétation de la transition vitreuse fait appel aux fonctions thermodynamiques et aux réponses données par la spectroscopie. Il est généralement admis que la transition vitreuse intervient au cours du refroidissement lorsque les temps de relaxation deviennent suffisamment élevés pour finalement bloquer les changements configurationnels et annuler l'entropie de configuration. La structure du verre est alors celle du liquide 'gelé' à T_g (l'état isoconfigurationnel). Il est en équilibre par rapport aux états vibrationnels seulement. La dilatation du verre est ainsi expliquée classiquement par l'anharmonicité des vibrations et l'augmentation de leur amplitude lorsque l'agitation thermique augmente. Il semble aussi admis que, près de T_g , apparaissent des microdomaines sous forme de clusters, agrégats amorphes et amas moléculaires qui sont associés à des microfluctuations de masse volumique, d'entropie et d'enthalpie. Ils résultent de l'accroissement des interactions intermoléculaires lorsque diminue l'agitation thermique. L'importance accordée aux mouvements coopératifs ou aux barrières de potentiel dépend des modèles proposés [34, 36, 39, 42, 43, 48, 51, 52, 62].

Un des intérêts de la relation H est aussi que son extrapolation conduit à un régime d'Arrhénius dans l'état vitreux, ce ne permet pas la relation VFTH qui en outre donne des valeurs largement suréstimées dans ce domaine. D'autre part, lorsque l'ajustement de la viscosité nécessite quatre paramètres, la relation (13) met encore en évidence une distance critique toujours égale à r_0 . C'est le cas par exemple du carbonate de propylène. L'ajustement de la viscosité ou du temps de relaxation diélectrique suivant la relation VFTH n'est pas valable (l'écart-type 0,3 est incompatible avec la précision expérimentale lorsque $\gamma = 0$), mais il l'est suivant CG (car l'écart-type 0,07 et $\gamma = 5 + 0,7$ ont alors des valeurs significatives) [8, 9, 18].

Le maltitol, le sorbitol, le glycérol et le propanediol_{1,2} présentent tous une aptitude remarquable à vitrifier. (Il en est de même des mélanges maltitol–sorbitol [64] et de leurs solutions aqueuses.) Leur viscosités peut être ajustée avec seulement trois paramètres en fonction de la température ou de la distance intermoléculaire moyenne. L'étude du sorbitol et du maltitol combinée avec des résultats antérieurs nous a permis d'établir que la relation $d_0/r_0 = 1$, où r_0 est la distance moyenne intermoléculaire atteinte à 0 K dans le système désordonné de compacité maximum, est aussi très bien vérifiée sur tout l'intervalle 3,3–7,2 Å. Bien que ce résultat concerne surtout des liquides associés à liaison hydrogène, il s'applique également aux mélanges toluène–carbonate de propylène (qui sont pauvres en toluène). Tout indique que c'est bien r_0 qui contrôle la viscosité et le temps de relaxation principale dans toute la phase liquide avec $T > T_g$. La distance moyenne intermoléculaire est en général assez proche du rayon de Van der Waals et dans le cas des liquides associés on doit tenir compte des liaisons hydrogènes. L'aspect analytique remarquablement simple de la relation H ne doit cependant pas masquer les informations données par r_0 , qui dépend en effet de la masse moléculaire, de la géométrie et de la structure de la molécule, de sa flexibilité (les distorsions des longueurs et des angles de liaison) et de ses différentes conformations. Le propanediol_{1,2} sous sa forme commerciale par exemple est un mélange de deux énantiomorphes qu'il n'a pas été possible de cristalliser selon des procédés classiques, alors que chaque stéréoisomère est aisément cristallisable [9]. Plus généralement les polyols présentent souvent un polymorphisme conformationnel qui, en gênant ou en empêchant la cristallisation, joue un rôle essentiel dans leur vitrification.

References (References)

- [1] Claudy P M, Commerçon J C, Letoffe J M, Huck J R, Lotfi N et Nakheli A 1990 *1st Liquid Matter Conf. ECA* vol 14C (Lyon:) p A31
- [2] Nakheli A et Huck J 1993 *Congrès de la Société française de Physique colloque H* (Toulouse:) HP 5
- [3] Nakheli A, Huck J et Lotfi N 1993 *European Physical Society 9, Trends in Physics, Symposium 10, Liquid-Glass Transition* tome 2 (Florence:)
- [4] Nakheli A, Lotfi N et Huck J 1993 *Séminar International sur la Physique et Chimie des Matériaux, El Jadida*
- [5] Nakheli A, Lotfi N et Huck J 1994 *Adv. Mater. Res.* **1-2** 287-98
- [6] Claudy P M, Commerçon J C, Letoffe J M, Huck J R, Lotfi N et Nakheli A 1992 *18 ème Journée des Etudes Equilibres des phases Paris XI*
- [7] Lotfi N, Nakheli A et Huck J R 1993 *Séminar International sur la Physique et Chimie des Matériaux, El Jadida*
- [8] Lotfi N, Nakheli A et Huck J R 1994 *Adv. Mater. Res.* **1-2** 296-8
- [9] Huck J et Nakheli A 1995 *J. Physique I* **5** 1635-66
- [10] Nakheli A 1992 *Thèse Lyon*
- [11] Hobbs P V 1974 *Ice Physics* (Oxford: Clarendon)
- [12] Lonsdale K 1958 *Proc. R. Soc. A* **247** 424-34
- [13] 1976 *Handbook of Chemistry and Physics* (Boca Raton, FL: CRC)
- [14] Van Wazer J R, Lyons J W, Kim K Y et Colwell R E 1963 *Viscosity and Flow Measurement* (New York: Interscience)
- [15] Dinsdale A et Moore F 1962 *Viscosity and its Measurement* (London: Chapman and Hall)
- [16] Bondeau A et Huck J R 1983 *Rev. Phys. Appl.* **18** 307-12
- [17] Bondeau A et Huck J R 1985 *J. Physique* **46** 1717-30
- [18] Huck J R, Bondeau A, Noyel G A et Jorat L J 1988 *IEEE Trans Electr. Insul.* **23** 615-25
- [19] Joffrin J 1979 *La matière mal condensée Les Houches, 1978* ed R Balian *et al* (Amsterdam: North Holland)
- [20] Kovacs A et Fort J 1963 *Hoch polym-Forsch* **3** 394-507
- [21] Calemczuk R 1977 *Thèse Grenoble*
- [22] Vogel H 1921 *Phys. Z.* **22** 645-6
- [23] Fulcher G S 1925 *J. Am. Ceram. Soc.* **8** 339-55
- [24] Tammann G et Hess W 1926 *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **156** 245-57
- [25] Claudy P M, Commerçon J C et Letoffe J M 1988 *Thermochim. Acta* **128** 251-60
- [26] Siniti M 1995 *Thèse Lyon*
- [27] Prod'homme M 1960 *Rev. Opt.* **39** 95-135
- [28] Plazek D J et Magill J H 1968 *J. Chem. Phys.* **49** 3678-82
- [29] Zarzycki J 1982 *Les verres et l'état vitreux* (Paris: Masson)
- [30] Ubbelohde A R 1965 *Melting and Crystal Structure* (Oxford: Clarendon)
- [31] Von Ueberreiter K et Orthman H J 1951 *Kolloid Z.* **123** 84-91
- [32] Résultat non publié
- [33] Williams M L, Landel R F et Ferry J D 1955 *J. Am. Chem. Soc.* **77** 3701-7
- [34] Doolittle A K 1952 *J. Appl. Phys.* **23** 236-9
- [35] Barlow A J, Lamb J et Matheson A J 1966 *Proc. R. Soc. A* **292** 322-42
- [36] Harrison G 1976 *The Dynamic Properties of Supercooled Liquids* (London: Academic)
- [37] Mazières C 1978 *Les solides non cristallin* (Paris: PFU)
- [38] McGrum N G, Read B G et Williams G 1967 *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids* (London: Wiley)
- [39] Johari G P 1982 *Phil. Mag. B* **46** 549-64
- [40] Johari G P et Goodby J W 1982 *J. Chem. Phys.* **77** 5165-72
- [41] Courtens E 1984 *Phys. Rev. Lett.* **52** 69-72
- [42] Angell C A 1983 *Proc. Workshop on Relaxation Processes, Blacksburg* ed V A Ngai and G B Smith, pp 1-8
- [43] Cohen M H et Turnbull D 1959 *J. Chem. Phys.* **31** 1164-9
- [44] Turnbull D et Cohen M H 1961 *J. Chem. Phys.* **34** 120-5
- [45] Gibbs J H et Di Marzio E A 1958 *J. Chem. Phys.* **28** 373-83
- [46] Adam G et Gibbs J H 1965 *J. Chem. Phys.* **43** 139-46
- [47] Kauzmann W 1948 *Chem. Rev.* **48** 219-56
- [48] Wong J et Angell C A 1975 *Glass Structure by Spectroscopy* (New York: Dekker)
- [49] Anderson P W 1979 *La matière mal condensée, Les Houches, 1978* ed R Balian *et al* (Amsterdam: North Holland) p 159
- [50] Duffy D M et Rivier N 1982 *J. Physique Coll* **43** C9-475-81

- [51] Goldstein M 1964 *Modern Aspects of the Vitreous State* (London: Butterworth) tome 3, ed J D Mackenzie, pp 90–125
- [52] Goldstein M and Simha R (eds) 1976 *The Glass Transition and the Nature of the Glassy State* (New York: Academy of Sciences)
- [53] Hu H et Mackenzie J D 1983 *J. Non-Cryst. Solids* **54** 241–51
- [54] Cohen M H et Grest G S 1979 *Phys. Rev. B* **20** 1077–98
- [55] Grest G S et Cohen M H 1981 *Adv. Chem. Phys.* **48** 455
- [56] Cohen M H et Grest G S 1984 *J. Non-Cryst. Solids* **61–62** 749–60
- [57] Götze W 1991 *Liquids, Freezing and Glass Transition. Les Houches Summer School, Session LI* ed J Hansen et al (Amsterdam: Elsevier)
- [58] Götze W 1990 *J. Phys.: Condens. Matter* **2** special issue 3 (1991). EPS First Liquid Matter Conf. (Lyon, France, 7–11 Juillet 1990)
- [59] Perez J et Cavaillé J 1994 *J. Non-Cryst. Solids* **172–174** 1028–36
- [60] Faivre A, David L et Perez J 1997 *J. Physique II* **7** 1635–50
- [61] Faivre A, David L, Niquet G, Maglione M, Jal J et Fornazero J 1999 *Eur. Phys. J.* à paraître
- [62] Perez J 1992 *Physique et mécanique des polymères amorphes* (Paris: Lavoisier)
- [63] Hedvig P 1977 *Dielectric Spectroscopy of Polymers* (Bristol: Adam Hilger)
- [64] Siniti M, Jabrane S et Letoffé J L 1999 *Thermochim. Acta* **325** 171–80