

- INTRODUCTION -

X Les polymères sont des matériaux utilisés actuellement dans tous les secteurs de l'activité économique, faisant partie de notre environnement quotidien. Ils tendent, en raison de leurs bonnes propriétés diélectriques et mécaniques et leur faible coût de revient, à remplacer des matériaux naturels tels les métaux, bois, papiers, verres... Ils sont largement utilisés dans l'isolation des cables de transport d'énergie terrestres et sous-marins, dans les télécommunications (fibres optiques à base de polyméthacrylate de méthyle), dans l'emballage, le bâtiment et ont permis des applications spécifiques en médecine (prothèses...). Les mélanges de polymères ont aussi connu un large succès ces dernières années, surtout dans l'industrie automobile pour leur bonne tenue au choc et leur résistance aux hydrocarbures et aux huiles.

Quand la température augmente, les polymères deviennent de plus en plus "mous" et un certain nombre de températures, caractéristiques des relaxations et transitions dans le matériau, peuvent être mises en évidence en relevant, par exemple à fréquence fixe, les pertes diélectriques ou mécaniques en fonction de la température. Les deux principales transitions qui se manifestent dans les polymères sont la transition vitreuse, largement étudiée, et la transition liquide-liquide, qui fait l'objet d'une controverse quant à sa nature moléculaire. Certains auteurs vont jusqu'à l'associer à des "artefacts" des techniques expérimentales utilisées pour sa mise en évidence. La connaissance de la température T_{ll} , associée à cette transition, peut s'avérer d'un grand intérêt dans l'industrie des polymères, puisqu'elle permet d'éviter la dégradation thermique du matériau lors de l'élaboration de films de polymère ou de gaines pour l'isolation de cables.

Sur le plan expérimental, la méthode des courants thermiquement stimulés (C.T.S.) apparait, de par son haut pouvoir de

résolution, très bien adaptée à l'étude des transitions et relaxations dans les polymères solides. Les spectres obtenus ont permis de caractériser des matériaux aussi différents que le PVC, le PET, le polystyrène...

Le travail que nous présentons dans ce mémoire, se rapporte à l'étude des propriétés physico-thermiques de la série des méthacrylates par la méthode des C.T.S.. Des mesures complémentaires ont été effectuées par analyse enthalpique différentielle (D.S.C.). Un intérêt particulier a été accordé aux processus moléculaires se produisant au delà de la transition vitreuse dans l'ensemble des polymères étudiés et ce dans le but de lever tout équivoque concernant un éventuel "artefact" dû à la technique expérimentale. Dans le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), une étude approfondie de l'influence de la tacticité sur les principales transitions et relaxations a été effectuée. Dans le reste des matériaux, l'influence des paramètres structuraux (flexibilité des chaînes, taille des radicaux...) et des conditions expérimentales (température et champ électrique de polarisation) a été développée.

Le premier chapitre est consacré à une synthèse des relaxations et transitions dans les polymères à l'état solide. Dans le second chapitre nous présentons la méthode des courants thermiquement stimulés. Les troisième et quatrième chapitres concernent l'exposé des différents résultats expérimentaux obtenus. Enfin une discussion générale de ces derniers sera faite dans un cinquième chapitre. X