

**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI
BOUMEDIENNE (U.S.T.H.B.) ALGER.**

FACULTE DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

en physique

Spécialité : Physique des matériaux

Par : Mohamed Tarik BERKANE

Sujet:

**Etude de la relaxation structurale du Polyéthylène
Téréphtalate par courants thermiquement stimulés
et par analyse enthalpique différentielle.
Effet du vieillissement physique et du recuit
caoutchoutique**

Soutenu publiquement le Jeudi 30 /11/2006, à 10H30 devant le jury composé de :

• M. KADI-HANIFI	Professeur (USTHB)	Président
• A. GOURARI	Maître de Conférences (USTHB)	Rapporteur
• R. OUTEMZABET	Maître de Conférences (USTHB)	Examineur
• N. SAIDI-AMROUN	Maître de Conférences (USTHB)	Examineur
• N. BENREKAA	Docteur (USTHB)	Examineur

Le public est cordialement invité

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de physique des matériaux, au sein du groupe de recherche "DIELECTRIQUES" de la faculté de physique de l'USTHB.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance et mon profond respect ainsi que mes plus vifs remerciements à monsieur A. GOURARI, pour avoir accepté de m'encadrer dans ce travail, pour son aide, ses précieux conseils, sa disponibilité et sa compréhension.

Je souhaite aussi remercier Monsieur M. KADI-HANIFI pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Je voudrai aussi remercier Madame R. OUTEMZABET pour s'être intéressée à ce travail et avoir accepté de faire partie du jury.

Je suis reconnaissant à madame N. SAIDI-AMROUN pour avoir bien voulu faire partie du jury de ce mémoire.

Que monsieur N. BENREKAA, trouve ici mes sincères remerciements, pour sa présence parmi les membres du jury et pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée tout au long de ce mémoire.

Je tiens également à témoigner l'expression de ma gratitude à mes amis ainsi qu'à toutes les personnes que j'ai eu la chance de connaître et de côtoyer durant mon cursus universitaire.

Tous mes remerciements vont à monsieur L. SCHOSSELER de Dupont de Nemours (Luxembourg) pour s'être intéressé à ce travail et nous avoir fourni les échantillons de PET étudiés au cours du présent travail de thèse.

À ma mère

Mon père

Mes sœurs (Amel, Afaf, Farah et Ibtissem)

Ainsi qu'à ma femme Nerdjess.

Sommaire

SOMMAIRE

INTRODUCTION

<i>Introduction :.....</i>	<i>3</i>
----------------------------	----------

CHAPITRE I - GENERALITES SUR LES POLYMERES

<i>I - NOTION DE POLYMERE :.....</i>	<i>3</i>
---	-----------------

<i>I.1 - Introduction :.....</i>	<i>3</i>
<i>I.2 - La macromolécule et le degré de polymérisation :.....</i>	<i>4</i>
<i>I.3 - Masse moléculaire et distribution :.....</i>	<i>5</i>

<i>II - SYNTHÈSE DES POLYMERES :</i>	<i>6</i>
---	-----------------

<i>II.1 - La polycondensation :</i>	<i>6</i>
<i>II.2 - La polymérisation en chaîne :.....</i>	<i>6</i>

<i>III - STRUCTURES ET MORPHOLOGIE DES POLYMERES.....</i>	<i>7</i>
--	-----------------

<i>III.1 - Notion de configuration et conformation :</i>	<i>7</i>
<i>III.2 - Polymères amorphes :</i>	<i>8</i>
<i>III.3 - Polymères semicristallins :</i>	<i>8</i>
<i>III.3.1 - Morphologie des polymères semicristallins :</i>	<i>8</i>
<i>III.3.2 - Différentes échelles d'organisation des polymères semicristallins :</i>	<i>9</i>
<i>III.3.3 - Cristallisation et taux de cristallinité :</i>	<i>10</i>

<i>IV - LES TRANSITIONS DANS LES POLYMERES.....</i>	<i>11</i>
--	------------------

<i>IV.1 - Principaux états physiques des polymères :</i>	<i>12</i>
<i>IV.1.1 - Etat vitreux ou (solide rigide) :</i>	<i>12</i>
<i>IV.1.2 - Etat solide non rigide :</i>	<i>12</i>
<i>IV.1.3 - Etat liquide ou visqueux :</i>	<i>12</i>
<i>IV.2 - Les transitions :.....</i>	<i>13</i>
<i>IV.2.1 - La transition vitreuse :</i>	<i>13</i>
<i>IV.2.2 - La transition liquide-liquide :</i>	<i>14</i>
<i>IV.2.3 - La fusion :</i>	<i>14</i>

<i>V - LES RELAXATIONS DANS LES POLYMERES</i>	<i>15</i>
--	------------------

<i>V.1 - Définition :</i>	<i>15</i>
<i>V.2 - Différentes relaxations et nomenclatures :</i>	<i>15</i>
<i>V.3 – Principales relaxations :</i>	<i>16</i>
<i>V.3.1 - Relaxation en dessous de la transition vitreuse :</i>	<i>16</i>
<i>V.3.2 - Relaxations au niveau de la transition vitreuse :</i>	<i>17</i>
<i>V.3.3 - Relaxations au-dessus de la transition vitreuse :</i>	<i>17</i>

CHAPITRE II - LA TRANSITION VITREUSE ET LE VIEILLISSEMENT PHYSIQUE

I - LA TRANSITION VITREUSE	18
I.1 - Premières interprétations de la transition vitreuse :	18
I.2 - Nature cinétique de la transition vitreuse :	19
II - APPROCHES THEORIQUES DU TEMPS DE RELAXATION	20
II.1 - Temps de relaxation en dessous de la transition vitreuse :	20
II.1.1 - Théorie des barrières :	20
II.1.2 - Théorie d'Eyring:	22
II.1.3 - Théorie d'Hoffman-Williams-Passaglia :	23
II.2 - Temps de relaxation au dessus de la transition vitreuse:	24
II.2.1 - Théorie de Williams, Landel et Ferry (WLF):	25
II.2.2 - Equation de Vögel:	28
III - VIEILLISSEMENT PHYSIQUE	28
III.1 - Introduction:	28
III.2 - Mécanismes de la relaxation structurale:	29
III.3 - Aspects cinétiques de la transition vitreuse:	30
III.3.1 - Histoire thermique :	31
III.3.2 - La non-linéarité :	32
III.3.3 - Effet de mémoire :	33
III.4 - Modèle de Tool-Narayanaswamy-Moynihan :	35
III.4.1 - Définition de la température fictive T_f :	35
III.4.2 - Modèle TNM de la relaxation enthalpique :	36
III.5 - Influence du vieillissement sur les propriétés physique des polymères :	38

CHAPITRE III - METHODES EXPERIMENTALES ET APPLICATIONS

I - TECHNIQUE DES COURANTS THERMIQUEMENT STIMULES	41
I.1 - Généralités sur la technique :	41
I.1.1 - Historique :	41
I.1.2 - Principe de la technique (spectres complexes) :	41
I.1.3 - Technique de résolution des spectres (spectres élémentaires) :	43
I.2 - Approche théorique (Cas d'un seul temps de relaxation) :	44
I.3 - Exploitation des pics de courants thermostimulés :	46
1.3.1 - Méthode de la pente initiale :	46
1.3.2 - Méthode d'intégration partielle :	46
1.3.3 - Méthode des demi hauteurs :	47
1.3.4 - Nouvelle approche (Méthode de Benrekaa) :	47
I.4 - Paramètres diélectriques par CTS :	49
I.4.1 - Equation de debye :	49
I.4.2 - Calcul des facteurs ϵ' et ϵ'' à partir des spectres CTS :	50

II - L'ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTILLE	52
II.1 – Principe de la méthode :	52
II.2 - Brefs commentaires sur les thermogrammes DSC au cas des polymères :	53
II.2.1 - Le saut de chaleur spécifique :	53
II.2.2 - Le pic exothermique de cristallisation :	54
II.2.3 - Le pic endothermique de fusion :	55
II.3 - Mesure du taux de cristallinité X_c :	55
II.4 - Application sur le modèle TNM de la relaxation enthalpique :	55
II.4.1 - Détermination de la valeur expérimentale de T_f :	57
II.4.2 - Détermination de l'enthalpie d'activation Δh^* :	58

CHAPITRE IV - MATERIAU ET DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

I - MATERIAU	59
I.1 - Le polyéthylène téréphtalate :	59
I.1.1 - La synthèse :	59
I.1.2 - Maille cristalline :	59
I.1.3 - Morphologie :	60
I.2 - Propriétés physiques du PET :	61
II - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	63
II.1 - Dispositif expérimental des mesures par (CTS) :	63
II.1.1 - L'enceinte de conditionnement de l'échantillon :	63
II.1.2 - Groupe de pompage :	64
II.1.3 - Le système de mesure et d'enregistrement :	67
II.2 - Dispositif expérimental de l'analyse enthalpique différentielle (DSC) :	68

CHAPITRE V - RESULTATS ET DISCUSSIONS

I - ETUDE DES MOUVEMENTS MOLECULAIRES DANS LE PET AMORPHE PAR (CTS)	69
I.1 - Caractérisation de l'échantillon :	69
I.1.1 - Spectre global :	69
I.1.2 - Pic principal (pic α) :	70
I.1.3 - Structure fine du pic principal :	71
I.2 - Etude de l'effet des conditions de polarisation sur le mode α :	72
I.2.1 - Influence du champ électrique :	72
I.2.2 - Influence de la température de polarisation :	73
I.2.3 - Influence du temps de polarisation :	74
I.2.4 - Influence de La vitesse de chauffage :	75
I.3 - Discussion :	76
II - ETUDE DE L'EFFET DU RECUIT CAOUTCHOUTIQUE	90
II.1 - Etude de l'effet du recuit caoutchoutique par (CTS) :	90

II.1.1 - Influence du recuit caoutchoutique sur le spectre principal :	90
II.1.2 - Discussion :	102
II.2 - Etude de l'effet du recuit caoutchoutique par (DSC) :	106
II.2.1 - Thermogrammes relatifs aux différents recuits :	106
II.2.2 - Discussion :	108
II.2.3 - Effet de la vitesse de remontée sur les thermogrammes (DSC) :	111
II.3 - Discussion générale :	115
III - ETUDE DE L'EFFET DU VIEILLISSEMENT PHYSIQUE	117
III.1 - Etude de l'effet du vieillissement physique par (CTS) :	117
III.1.1 - Effet du vieillissement isochrone :	117
III.1.2 - Effet du vieillissement isotherme :	119
III.1.3 - Effet de la vitesse de refroidissement :	119
III.1.4 - Discussion :	120
III.2 - Etude de l'effet du vieillissement physique par (DSC) :	125
III.2.1 - Effet du vieillissement isotherme :	125
III.2.2 - Effet de la vitesse de refroidissement :	126
III.2.3 - Discussion :	127
III.3 - Discussion générale :	131
 <u>CONCLUSION</u>	
Conclusion :	134

Symboles et Abréviations

Symboles

M	: Masse moléculaire d'une chaîne polymérique.
m	: Masse molaire d'un motif constitutif.
$\overline{M}_n$	: Masse moléculaire moyenne en nombre.
$\overline{M}_w$	: Masse moléculaire moyenne en masse.
χ_c	: Degré de cristallinité.
T_g	: Température de transition vitreuse.
T_{ll}	: Température de transition liquide-liquide.
T_m	: Température de fusion.
T_∞	: Température critique en dessous de laquelle tout mouvement moléculaire n'est pas permis
$T_{\alpha c}$	: Température annonçant le mécanisme de préfusion de la phase cristalline.
$T_{M\alpha}$	: Température du maximum du pic α .
$T_{M\beta}$	: Température du maximum du pic β .
$T_{\max}$	: Température du maximum d'un pic de courant thermostimulé.
$I_{\max}$	: Intensité du maximum d'un pic de courant thermostimulé.
δ	: Excès relatif volumique.
δ_H	: Excès relatif enthalpique.
$\alpha, \alpha_{\max}$	: Coefficient de dilatation thermique et sa valeur maximale (resp.).
α_f	: Coefficient de dilatation du volume libre.
α_g, α_l	: Coefficients de dilatation du volume libre de l'état vitreux et l'état liquide super-refroidi (resp.).
$C_p, C_{p\max}$	: Coefficient de la chaleur spécifique et sa valeur maximale (resp.).
C_{pg}, C_{pl}	: Coefficient de la chaleur spécifique de l'état vitreux et caoutchoutique (resp.).
T_c	: Température de compensation.
τ_c	: Temps de compensation.
τ_0	: Temps de relaxation caractéristique d'Arrhenius.

τ_{0v}	: Temps de relaxation caractéristique de <i>Vögel</i> .
T_f, T'_f	: Température fictive et sa valeur limite (resp.).
T_0	: Température de court-circuit.
$\vec{E}_p$	: Champ électrique de polarisation.
T_p	: Température de polarisation.
Δt_p	: Durée de polarisation.
Δt_{cc}	: Durée du court-circuit.
b	: Vitesse de remontée en température (chauffage).
d	: Vitesse de refroidissement.
ν_0	: Fréquence de sauts entre deux sites.
w_{12}, w_{21}	: Probabilités de transitions d'un site à l'autre.
ΔG	: Energie libre d'activation.
ΔS	: Entropie d'activation.
$\Delta H, \Delta h^*$	: Enthalpies d'activation.
ΔH_c	: Enthalpie de cristallisation.
ΔH_m	: Enthalpie de fusion.
x	: Paramètre de non linéarité.
f, f_g, f_l	: Fraction de volume libre, et celles relatives à l'état vitreux ainsi que l'état caoutchoutique.
a_{T/T_g}	: Coefficient de déplacement.
V_f, V, V_0	: Volume libre, volume spécifique et volume compact (resp.).
η	: Coefficient de viscosité.
C_1^g, C_2^g	: Constantes de l'équation de <i>Williams, Landel et Ferry</i> relatives à la température de transition vitreuse.
m_i	: Masse d'un atome.
r_i	: Distance par rapport à un axe de rotation.
Φ	: Fonction de relaxation.
k	: Constante de <i>Boltzmann</i> .
R	: Constante des gaz parfaits.
h	: Constante de <i>Planck</i> .

N_1, N_2	
N	: Population (nombre de dipôles) des deux sites 1 et 2 (resp.).
μ_i	: Nombre de dipôles par unité de volume.
$P, P_{\max}$	: Moment dipolaire d'une unité polarisable.
ϵ', ϵ''	: Polarisation et sa valeur maximale (resp.).
ϵ^*	: Parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique (resp.).
$\epsilon_s, \epsilon_\infty$	: Permittivité complexe.
ω	: Permittivités à basse et à très haute fréquence (resp.).
ϵ, δ, γ	: Pulsation.
β, α	: Différentes relaxation à très basses températures.
ρ	: Relaxations juste en dessous et au niveau de la transition vitreuse : Relaxation au dessus de la transition vitreuse.

Abréviations

CTS	: Courants Thermiquement stimulés.
DSC	: Differential Scanning Calorimetry.
RMN	: Résonance Magnétique Nucléaire.
PET	: Polyéthylène Téréphtalate.
PE	: Polyéthylène.
PC	: Polycarbonate.
PVDF	: Polyfluorure de vinilydène.
PVC	: Polychlorure de vinyle.
TNM	: Tool-Narayanaswamy-Moynihan.
WLF	: Williams-Landel et Ferry.

Introduction

INTRODUCTION

Au cours du vingtième siècle, le monde a connu un développement industriel important. La production, sans cesse croissante des matières plastiques est l'un des aspects de ce développement. En effet, peu de temps après leur découverte (entre 1930 et 1960 pour la plupart des plastiques industriels), ces matières ont envahi notre environnement. Depuis 1970 la production mondiale des plastiques a doublé par rapport à celle de l'aluminium et a été dix fois plus importante que celle de l'acier. Parmi les polymères qui occupent une place importante dans la vie moderne, on retiendra le polyéthylène téréphtalate (PET). Il appartient à la famille des thermoplastiques, dont l'état physique et le comportement dépendent énormément de la température. Ce dernier se trouve dans deux états bien distincts de part et d'autre d'une température T_g propre au matériau appelée température de transition vitreuse.

Du fait, que la transition vitreuse sépare deux états physiques bien distincts (l'état vitreux pour $T < T_g$ et l'état caoutchoutique pour $T > T_g$), elle a fait l'objet d'abondantes recherches, afin de connaître sa nature et déterminer les mécanismes responsables de cette manifestation.

A l'état vitreux, un polymère amorphe est souvent dans un état hors équilibre, caractérisé par un excès de volume et d'enthalpie. En le maintenant dans cet état, à une température fixe, la structure de ce matériau évolue vers un état d'équilibre métastable, donnant ainsi naissance au phénomène du vieillissement physique. Au cours d'un recuit caoutchoutique il se produit un phénomène de cristallisation qui augmente la cristallinité et conduit à des changements irréversibles de la structure du polymère.

La possibilité de faire varier la morphologie cristalline et le taux de cristallinité dans une large gamme de valeurs, font du PET un très bon matériau pour la recherche fondamentale.

Pour la réalisation de nos travaux de recherches nous avons fait appel à deux techniques d'investigation :

- La méthode des Courants Thermiquement Stimulés (CTS) à haut pouvoir de résolution de spectres, spécifiquement adaptée à l'étude de la phase amorphe.
- L'analyse enthalpique différentielle ou Differential Scanning Calorimetry (DSC) qui permet de détecter les effets thermiques se produisant lors d'une transformation ou d'un changement de phases.

Le travail expérimental que nous avons entrepris au cours de ce mémoire a pour objectif d'étudier les mouvements moléculaires lors de la transition vitreuse, l'effet du recuit caoutchoutique et du vieillissement physique sur la microstructure du PET.

Notre mémoire de thèse se compose de cinq chapitres répartis comme suit :

- Dans le premier chapitre, nous rappelons quelques notions fondamentales sur les polymères ainsi que les principales transitions et relaxations.
- Le 2^{ème} chapitre sera consacré à l'étude théorique relative à la transition vitreuse et au vieillissement physique ainsi que les effets qui s'ensuivent.
- Dans le 3^{ème} chapitre, nous exposerons les techniques expérimentales adoptées et les applications qui les concernent.
- Le 4^{ème} chapitre sera réservé à la description des dispositifs expérimentaux utilisés.
- Nous présenterons nos résultats expérimentaux dans le dernier chapitre, qui sera composé de trois parties :
 - Les résultats et discussions concernant le mode de relaxation principal ainsi que les effets des conditions de polarisation sur ce dernier (étude par CTS).
 - Les résultats de l'effet du recuit caoutchoutique (étude par CTS et DSC).
 - Les résultats de l'effet du vieillissement physique (études par CTS et DSC).

CHAPITRE I

Généralités sur les polymères

I - NOTION DE POLYMERE

I.1 - Introduction :

Le caoutchouc n'est pas un matériau récent. Avant sa découverte par les Européens, les Indiens d'Amérique du sud l'employaient pour réaliser des balles de sport, rendre étanche les embarcations ou encore fabriquer des gourdes. Ils nommaient ce matériau *cao-o-tchu*, ce qui signifie le bois qui pleure.

En 1735, Charles de la Condamine, membre de l'Académie des Sciences est envoyé en mission en Amérique pour mesurer l'arc d'un méridien terrestre. Dans la région de l'Amazonie, il découvre, s'intéresse, et décrit la plupart des usages du caoutchouc. Ainsi les polymères en tant que matériaux sont connus depuis presque deux siècles. Paillet en 1791, puis Macintosh en 1823, fabriquent des tissus imperméables. En 1839, Goodyear effectue de nombreuses recherches sur le caoutchouc. Il découvre ainsi la vulcanisation par le soufre. En 1912, les premiers pneus synthétiques pour automobiles sont fabriqués en Allemagne [1].

Jusqu'à cette date, les plus importants édifices moléculaires de structure connue ne comportaient que quelques dizaines d'atomes. Cependant certaines substances naturelles telles que la cellulose, le caoutchouc, échappaient aux méthodes classiques de purification. Leur analyse élémentaire révéla une combinaison simple des éléments constitutifs. Le caoutchouc par exemple; est un hydrocarbure où se combinent cinq atomes de carbone pour huit d'hydrogène, mais les propriétés de tous les isomères de formule C_5H_8 ne ressemblent en rien, à celle de la substance naturelle tirée de l'hévéa. Les hydrocarbures les plus lourds de même formule brute $(C_5H_8)_2$ ou $(C_5H_8)_3$ ne possèdent pas les mêmes caractéristiques non plus.

Le mot "polymère" vient du grec "poly" signifiant plusieurs et "meros" parties ou unités. En effet, un matériau macromoléculaire ou polymère est constitué de longues chaînes où les unités de répétition sont toutes les mêmes.

Le concept de macromolécule a été établi par H. Staudinger [1] (prix Nobel de Chimie en 1953). En 1920, il a réalisé la synthèse d'une série de Polyoxyméthylènes

$(CH_2O)_n$. Dans ces derniers, à mesure que n croît, on passe progressivement des éthers classiques, à des composés solides aux propriétés colloïdales. Les examens de ces structures par R-X ont confirmé la théorie macromoléculaire universellement adoptée maintenant [2].

Il est intéressant de noter que les recherches se poursuivent dans ce domaine afin d'améliorer les propriétés chimiques, mécaniques, optiques, électriques et diélectriques des polymères. Ces recherches ont abouti à la synthèse de polymères à propriétés ou fonctions particulières comme les polymères ferroélectriques ou piézoélectriques (tel que le PVDF), utilisé comme transducteur d'ondes ultrasonores. Aussi, un effort est fait actuellement en direction des polymères à propriétés fonctionnelles comme les polymères conducteurs ou semiconducteurs, les polymères à cristaux liquides pour l'optique non linéaire et l'optoélectronique ainsi que les polymères bioactifs... [1].

I.2 - La macromolécule et le degré de polymérisation :

Le polymère apparaît comme un composé constitué par l'enchaînement covalent de motifs simples, identiques, appelés "*monomères*". Par exemple, pour le polyéthylène l'unité de répétition est (CH_2) . Le nombre de monomères constituant la macromolécule est appelé degré de polymérisation (DP) qui peut atteindre plusieurs centaines de milliers. Ce qui conduit à des masses moléculaires qui peuvent atteindre plus de 10 millions d'unités. Lorsque le degré de polymérisation est inférieur à une trentaine, le produit est désigné par "*oligomère*". Au-delà de 100 environ on dit que l'on a une macromolécule. Les propriétés physico-chimiques des espèces moléculaires (température de fusion, température de transition vitreuse...) varient progressivement avec le DP, une fois que ce dernier atteint des valeurs élevées, la variation n'est plus significative (figure I-1).

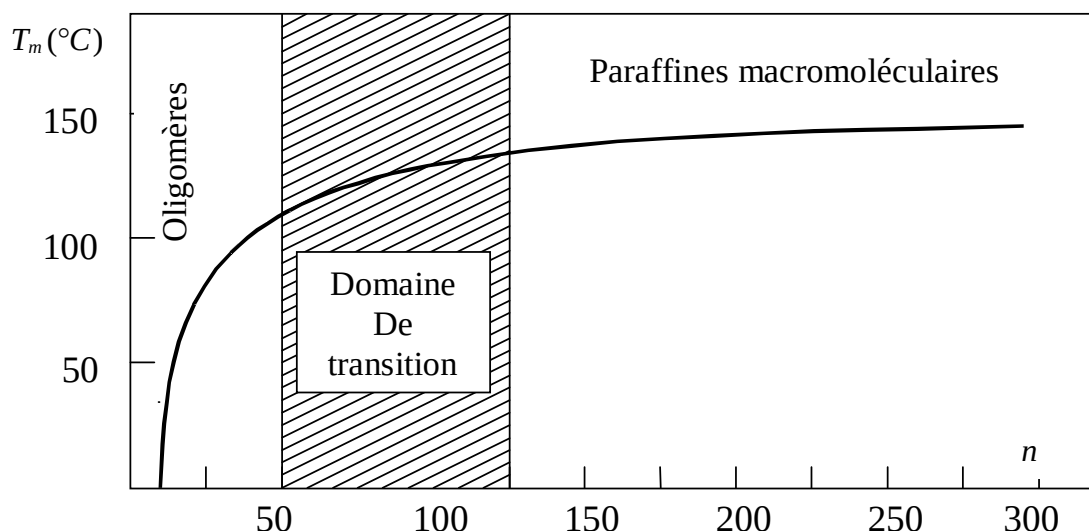


Figure I-1 : Variation de la température de fusion en fonction du degré de polymérisation des paraffines normales $(CH_2)_n$ [2].

I.3 - Masse moléculaire et distribution :

Si l'on désigne par M la masse moléculaire d'une chaîne, et m la masse molaire d'un motif constitutif. Le degré de polymérisation " DP " est défini par :

$$DP = \frac{M}{m} \quad (I-1)$$

Dans le cas où le degré de polymérisation est très faible (cas des petites molécules), il est aisé de synthétiser et d'obtenir un matériau où toutes les molécules ont exactement la même masse (le matériau est dit monodispersé ou isomoléculaire). Ceci n'est plus vrai dans le cas d'un polymère réel, où la masse des chaînes est distribuée. Les matériaux polymères réels sont plus au moins polydispersés (ou polymoléculaires). Pour caractériser la distribution des masses molaires, on utilise généralement la masse moléculaire moyenne en nombre $\overline{M}_n$, et la masse moléculaire moyenne en masse $\overline{M}_w$. Soit N_i le nombre de molécules de masse individuelle M_i . On définit n_i et w_i comme fonction de distribution normalisée telles que [1, 2] :

$$n_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i} \quad \text{et} \quad w_i = \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i} \quad (I-2)$$

A partir de ces fonctions de distribution, on peut calculer les masses moléculaires moyennes, en nombre et en masse, qui sont données respectivement par :

$$\overline{M}_n = \sum_i n_i M_i \quad \text{et} \quad \overline{M}_w = \sum_i w_i M_i \quad (I-3)$$

II - SYNTHÈSE DES POLYMERES

La synthèse des polymères peut se faire suivant deux mécanismes différents : la polycondensation et la polymérisation en chaîne.

II.1 - La polycondensation :

Les réactions de polycondensation ont un certain nombre de caractéristiques communes. Les réactions des groupements fonctionnels par étapes successives sont toutes identiques. Les espèces intermédiaires ont donc la même réactivité que les monomères eux-mêmes.

La réaction commence par une condensation de molécules monomères entre elles et avec celles du polymère déjà formé. La masse moléculaire ainsi que le degré de polymérisation restera bas à ce stade. Ensuite, les réactions se poursuivent principalement par la réaction des macromolécules entre elles, entraînant l'accroissement rapide de la masse moléculaire qui peut atteindre 10^6 g/mole.

La taille et la masse de la macromolécule sont limitées, soit par la non-stoechiométrie parfaite des groupements réactifs, soit par les difficultés de réaction entre les groupements terminaux [2].

II.2 - La polymérisation en chaîne :

Les réactions de polymérisation en chaîne, se distinguent des réactions de polycondensation, par la formation de centres actifs, dont la réactivité est différente de celles des monomères. Ils fixent en général de nombreuses molécules de monomère. La croissance s'effectue essentiellement par addition successive, ces réactions se déroulent généralement en trois étapes [2] :

1 - Amorçage (initiation) :

Correspond à la formation des radicaux libres ou (centres actifs). Cette opération se fera à l'aide d'une source d'énergie élevée, capable de générer des radicaux libres tels que les peroxydes. Au cours de cette étape, une molécule de monomère s'additionne avec le radical donnant ainsi un autre radical.

2 - Propagation :

C'est la phase de croissance, au cours de laquelle un grand nombre de monomères se lient successivement entre eux, de façon à former une macromolécule.

3 - Terminaison :

Elle se produit lorsque deux molécules réagissent pour éliminer le centre actif par combinaison des radicaux, ou par dismutation (disproportionnement).

III - STRUCTURES ET MORPHOLOGIE DES POLYMERES**III.1 - Notion de configuration et conformation :**

Il a été remarqué, dans les composés macromoléculaires, qu'il existe plusieurs aspects pour un même composé chimique, de ce fait on définira alors la configuration et la conformation d'une macromolécule.

a) - Configuration :

Elle représente la composition chimique de l'unité structurale ou (monomère), et le type de liaison entre ses atomes. Ceci conduit à dire que toute modification à ce niveau s'effectue d'une façon irréversible telle que la rupture d'une liaison [3].

b) - Conformation :

Elle qualifie la succession des unités de répétition dans la macromolécule. Cette dernière peut être modifiée, du fait des possibilités de rotation autour des liaisons covalentes de son squelette, une chaîne macromoléculaire peut alors prendre un nombre d'aspects considérables. Les modifications qui se produisent sur ce plan sont réversibles [3]. Le passage d'une conformation à une autre est thermiquement activé (la fréquence moyenne de passage d'une conformation à une autre est gouvernée par la loi d'Arrhenius) [4].

III.2 - Polymères amorphes :

La structure d'un polymère amorphe, est caractérisée par une grande liberté de mouvement au niveau des chaînes macromoléculaires.

La flexibilité d'une chaîne est un paramètre essentiel pour l'interprétation de ses mouvements. Cette dernière est due, à la possible existence de libres rotations autour de nombreuses liaisons qui constituent la chaîne macromoléculaire.

Très fréquemment on constate, soit sur la totalité de la longueur d'une chaîne, soit sur une partie seulement, que les orientations de ces liaisons dotées de libres rotations, sont réparties les unes par rapport aux autres d'une façon désordonnée. Par ailleurs, la chaîne macromoléculaire possède plus ou moins une forme repliée sur elle-même [2].

Un polymère amorphe est caractérisé par l'enchevêtrement des chaînes qui s'imbriquent les unes dans les autres (figure I-2) en conservant un volume inoccupé (volume libre), et par la faible interaction entre chaînes [5].

III.3 - Polymères semicristallins :

III.3.1 - Morphologie des polymères semicristallins :

Un polymère semicristallin est constitué par la juxtaposition de zones amorphes, et de zones cristallines, (figure I-2). Les chaînes macromoléculaires de ces dernières se rangent dans des structures ordonnées appelées lamelles ou cristallites qui se regroupent parfois dans des conditions particulières lors d'un traitement thermique, dans des structures appelées sphérolites [1, 2, 6, 7].

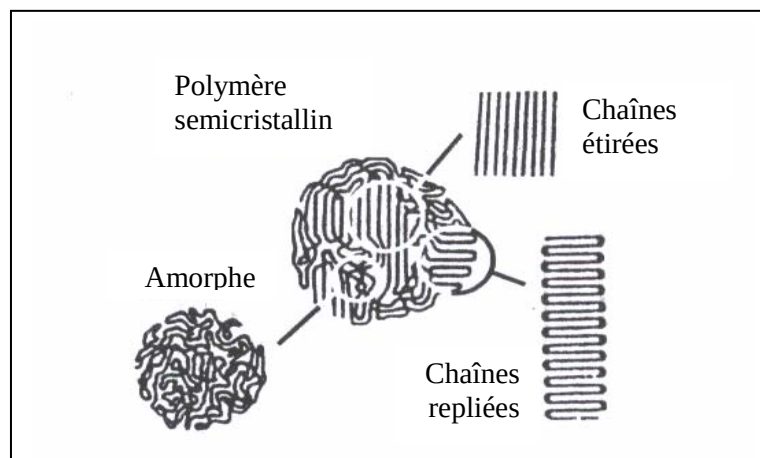


Figure I-2 : Représentation schématique d'une structure d'un polymère semi-cristallin [1].

III.3.2 - Différentes échelles d'organisation des polymères semicristallins :

La structure des polymères semicristallins se distingue en général par trois échelles d'organisation : la structure cristalline (quelques Å), les cristallites (100 Å) et les sphérolites (de quelques μm jusqu'à plusieurs mm) [1, 6, 8, 9].

III.3.2.1 - Structure cristalline :

Jusqu'à 20Å, la structure est déterminée par la structure chimique de l'unité constitutive (la configuration), la conformation de la chaîne, et l'empaquetage des chaînes voisines [9].

III.3.2.2 - Les cristallites (lamelles) :

Au-delà de 20Å, on définit l'organisation en lamelles cristallines, dont l'épaisseur est de l'ordre de 100Å.

Deux modèles ont été proposés pour décrire ces lamelles :

- Modèle des micelles à franges : la chaîne macromoléculaire passe des zones désordonnées (amorphes) à des zones ordonnées (cristallines), dont l'orientation est aléatoire [9] (figure I-3).

- Modèle des chaînes repliées : il résulte de l'empilement successif de segments des chaînes repliées sur elles-mêmes (figures I-4 et I-5). L'épaisseur de la lamelle, c'est-à-dire la longueur du segment de chaîne entre deux plis successifs, correspond à quelques dizaines de motifs de répétition (environ 100Å). Cette observation montre que la chaîne peut sortir de la lamelle, s'enchevêtrer avec des chaînes du domaine amorphe ou participer à une lamelle voisine [1, 6, 9].

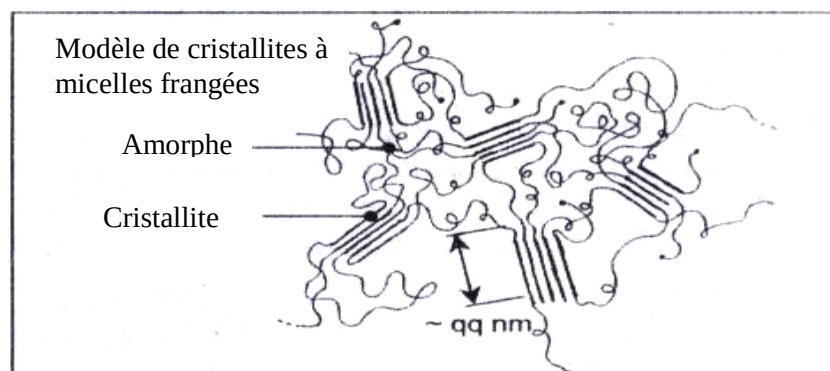


Figure I-3 : Modèle des micelles à frange [1].

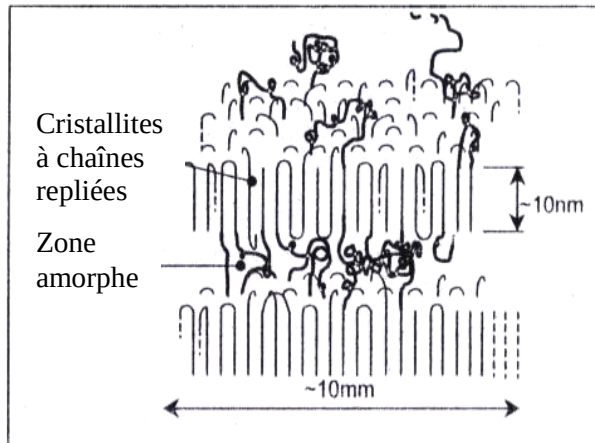


Figure I-4 : Modèle des chaînes repliées [1].

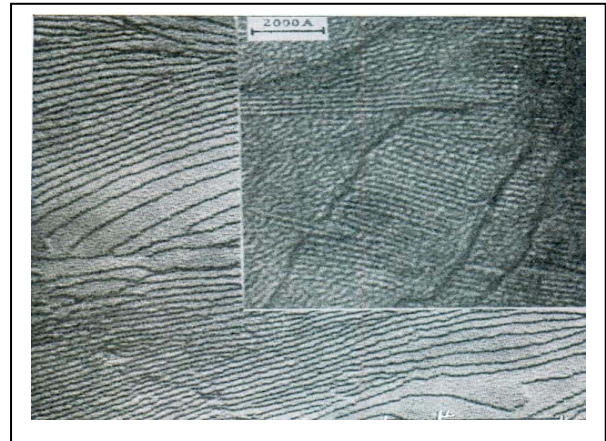


Figure I-5 : Réplique de la surface d'un Polyéthylène massif à cristallisation lamellaire [2].

III.3.2.3 - Les sphérolites :

Les sphérolites correspondent à un arrangement particulier de lamelles cristallines, orientées radialement par rapport au centre de germination (figures I-6 et I-7). Leurs tailles sont généralement de l'ordre du micromètre, mais peuvent, dans certaines conditions thermiques (par exemple après une vitesse de refroidissement lente depuis l'état fondu du polymère) atteindre quelques millimètres [1, 6, 9].

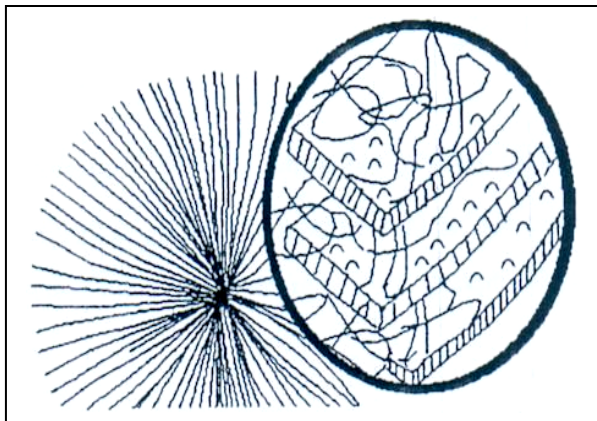


Figure I-6 : Schéma d'une structure sphérolitique [9].

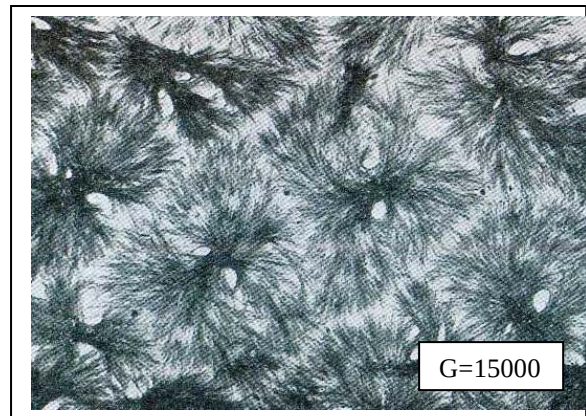


Figure I-7 : Film sphérolitique du Polyxaméthylène adipamide par microscopie électronique [2].

III.3.3 - Cristallisation et taux de cristallinité :

Un polymère peut être semi-cristallin lors de sa préparation, comme il peut être obtenu à partir d'un polymère amorphe après traitement thermique. En effet les

polymères présentent une certaine aptitude à la cristallisation qui diffère d'un composé à un autre [1, 6, 7].

Les polymères constitués de chaînes présentant une symétrie de translation, tels que les polymères isotactiques ou syndiotactiques sont plus susceptibles de cristalliser. Ce phénomène est encore plus important lorsqu'il s'agit d'un polymère à motif simple ou à forte mobilité moléculaire, comme c'est le cas du polyéthylène (PE). Dans le cas des polymères qui ne présentent pas de symétrie, on constate au contraire, une cristallisation plus lente, tel est le cas des polymères atactiques. Le polycarbonate (PC) par exemple, avec sa faible mobilité moléculaire, est très peu et difficilement cristallisable, il est usuellement classé parmi les polymères amorphes [1].

On définit le taux de cristallinité en masse, comme étant le rapport de la masse de la phase cristalline M_c et la masse totale d'un polymère M .

$$\chi = \frac{M_c}{M} \quad (I-4)$$

Le taux de cristallinité n'atteint pas l'unité et le matériau est donc semi-cristallin. Après cristallisation le polymère n'est plus transparent (à cause de la présence des sphérolites). Cependant, grâce à la présence des cristallites, les performances mécaniques sont améliorées car la rigidité du polymère reste significative même à des températures supérieures à la température de transition vitreuse de la phase amorphe [1].

Il existe plusieurs techniques qui permettent d'étudier et de caractériser un polymère. Au chapitre (III), nous nous intéresserons à deux d'entre elles : les CTS et la DSC.

IV - LES TRANSITIONS DANS LES POLYMERES

Sous l'effet de l'augmentation de la température, les polymères deviennent de plus en plus mous et un certain nombre de températures caractéristiques peuvent être mises en évidence. Lors de leur passage par ces températures, les polymères subissent des modifications réversibles qui n'affectent ni la composition chimique d'un polymère ni sa structure [5].

D'après R.F.Boyer [10] ; les transitions sont des modifications réversibles qui traduisent le passage d'un état physique donné à un autre.

IV.1 - Principaux états physiques des polymères :

Un polymère peut se présenter dans différents états physiques selon la température à laquelle il est soumis.

IV.1.1 - Etat vitreux ou solide rigide :

Au-dessous de la température T_g , appelée température de transition vitreuse, le matériau se présente dans un état solide-rigide : il est dur, cassant et ressemble à un verre : c'est l'état vitreux. Les polymères présentent alors un comportement soit élastique pour les amorphes soit plastiques pour les polymères hautement cristallins.

IV.1.2 - Etat solide non rigide :

Au-dessus de la température de transition vitreuse le matériau passe à un état de moindre rigidité où vont se manifester, selon sa structure, des caractéristiques élastiques, plastiques, ou élastiques caoutchoutiques. Les polymères à haut degré de cristallinité présentent sur un long intervalle de température, des caractéristiques plastiques, leur état est qualifié alors de "*plastométrie*". Les polymères amorphes présentent peu de caractéristiques plastiques, ils manifestent très rapidement après l'abandon de l'état vitreux des caractéristiques d'élasticité caoutchoutique : leur état est donc "*élastométrie*". Les polymères semicristallins, grâce à leur partie cristalline, manifestent des caractéristiques de plasticité après l'abandon de l'état vitreux, sur un intervalle plus ou moins long de température. Sous l'effet de l'échauffement, les caractéristiques d'élasticité caoutchoutique apparaissent, se combinant aux caractéristiques de plasticité, le polymère est alors dans l'état dit "*plasto-élastométrie*".

IV.1.3 - Etat liquide ou visqueux :

Le polymère va quitter, pour une valeur de température spécifique au matériau, cet état solide-liquide pour entrer dans un état liquide ou "*liquidométrie*", selon sa

structure. Un polymère hautement cristallin, passe en général très rapidement de l'état rigide plastique à l'état liquide. Ce passage est appelé fusion cristalline. Un polymère amorphe quitte très progressivement l'état élastomérique, il présente des propriétés viscoélastiques, puis il entre dans l'état visqueux. Les polymères semicristallins ne présentent pas de fusion franche, ils fondent progressivement et l'intervalle de la fusion est sensiblement proportionnel à la teneur en partie amorphe [11].

IV.2 - Les transitions

Dans les polymères on distingue généralement trois principales transitions :

IV.2.1 - La transition vitreuse :

Dans les années 1930 *Ruheman* et *Simon* [2], furent les premiers à mettre en évidence ce phénomène, par des mesures de chaleur spécifique. Ils observèrent alors, une discontinuité dans la pente de variation de l'enthalpie en fonction de la température pour des échantillons de caoutchouc vulcanisé [2]. Postérieurement, d'autres travaux ont confirmé l'existence de cette transition pour une température T_g , dite de transition vitreuse (glass transition). Elle peut être détectée par différentes techniques telles que (les CTS, la DSC, la RMN...). Cette transition est aisément identifiable pour les polymères amorphes et semicristallins, mais difficilement pour les polymères hautement cristallins [11]. En dessous de la transition vitreuse, le polymère est dans l'état solide rigide. Avec l'élévation de la température et au niveau de T_g , le polymère fait apparaître une transition ou un changement d'état physique, où la viscosité de ce dernier varie très rapidement. Certains éléments de la phase amorphe se libèrent alors des contraintes qui entravent leurs mouvements et deviennent plus libres [5].

La température de transition vitreuse est influencée par des paramètres liés à la structure et à d'autres facteurs. Ainsi : T_g augmente avec la rigidité de la chaîne principale ou des groupements latéraux, la polarité, la masse molaire, le poids moléculaire, la réticulation, la cristallinité, la tacticité,...et diminue avec la flexibilité des chaînes latérales, la concentration en solvants ou en plastifiants,... [12].

IV.2.2 - La transition liquide-liquide :

Cette transition a été mise en évidence par *R.F Boyer* [10], à partir de ses travaux sur le polystyrène. Elle est située au-delà de la température de transition vitreuse et se manifeste à une température T_{ll} dite de transition liquide-liquide. Il s'agit d'une transition d'un état liquide super-refroidi l_1 , où la rotation des segments de chaîne est gênée en raison de la proximité des chaînes voisines, vers un autre état liquide l_2 , où des rotations relativement libres peuvent exister. L'existence de cette transition a fait l'objet d'une controverse de la part de certains auteurs, mais les résultats obtenus par des méthodes aussi différentes que, la dilatation, les pertes mécaniques, l'analyse enthalpique différentielle, les CTS ont confirmé son existence [5]. Les principaux résultats relatifs à cette transition ont montré que :

- T_{ll} est relié à T_g par une relation empirique

$$T_{ll}(K) = (1.20 \pm 0.05) \cdot T_g(K) \quad (I-5)$$

- T_{ll} croît avec le poids moléculaire et varie de la même manière que T_g , suivant la

relation :

$$T_{ll}(K) = T_{ll(\infty)}(K) - \frac{\kappa}{M_w} \quad (I-6)$$

où κ est une constante propre au matériau, $T_{ll(\infty)}$ est la température de transition liquide- liquide pour un poids moléculaire infini.

- Elle est aussi influencée par les mêmes paramètres que T_g et de la même façon

Nous citerons entre autres : la tacticité, la cristallinité, les plastifiants,... [12].

IV.2.3 - La fusion :

Le phénomène tel qu'il apparaît dans les corps à petites molécules ne se produit que dans les polymères semicristallins. Cette transition est repérée à une température T_m au voisinage de laquelle l'agitation thermique peut vaincre les forces d'interaction moléculaire. Les chaînes polymériques glissent alors les unes sur les autres et le polymère passe à l'état liquide. Ce changement est annoncé à une température T_{ac} par le mécanisme de préfusion de la phase cristalline. Les températures T_m et T_{ac} sont reliées par une relation empirique [10].

$$T_{\infty}(K) = 0.85 \cdot T_m(K) + 25 \quad (I-7)$$

Les polymères amorphes se présentent juste après l'abandon de l'état vitreux comme des liquides extrêmement visqueux, dont la viscosité diminue au fur et à mesure que la température croît.

V - LES RELAXATIONS DANS LES POLYMERES

V.1 - Définition :

D'après *R.F.Boyer* [10], une relaxation correspond à tout phénomène réversible, dû à des mouvements moléculaires [6].

Il existe plusieurs méthodes expérimentales, qui permettent de déceler ces mouvements moléculaires. Ces derniers correspondent à des régions d'absorption pour les mesures des pertes diélectriques ou mécaniques (courbe $tg(\delta) = f(T)$, où δ est l'angle des pertes diélectriques ou mécaniques, T est la température). Dans le cas des mesures de courants thermiquement stimulés (CTS), ces relaxations apparaissent sous forme de pics asymétriques.

V.2 - Différentes relaxations et nomenclatures :

Plusieurs relaxations ont été mises en évidence dans les polymères. Afin de les distinguer, plusieurs nomenclatures ont été développées comme celle de *R.F.Boyer* [10] (figure I-8). Dans le cadre de notre travail nous avons retenu celle de *J.Van-turnhout* [13] schématisée en figure I-9, qui consiste à désigner les relaxations par les lettres grecques α , β , γ dans l'ordre des températures décroissantes, la relaxation apparaissant à haute température est notée ρ .

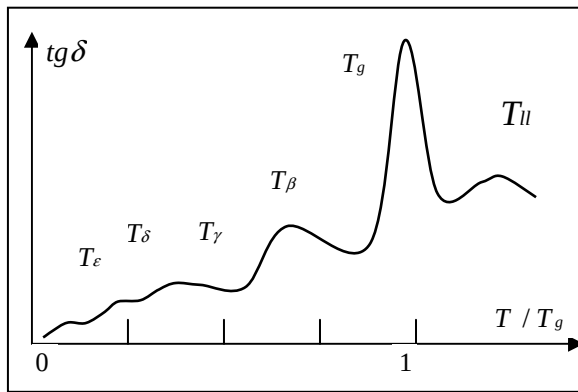


Figure I-8 : Différentes relaxations dans les polymères amorphes (d'après R.F.Boyer) [10].

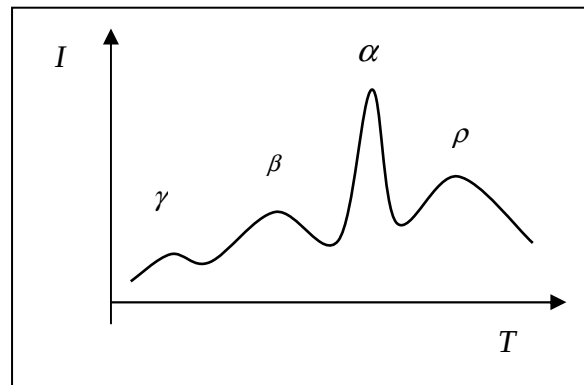


Figure I-9 : Nomenclature proposée par J.Van-turnhout pour des mesures (CTS) [13].

Nous distinguerons les relaxations qui se manifestent à l'état vitreux, de celles qui se manifestent à l'état caoutchoutique.

V.3 - Principales relaxations :

V.3.1 - Relaxation en dessous de la transition vitreuse :

Les relaxations qui se manifestent en dessous du domaine de la transition vitreuse, correspondent à des mouvements thermiquement activés, les énergies qui lui sont associées sont inférieures à 1 ev. Les premières relaxations qui apparaissent à très basse température sont notées dans cet ordre : ϵ , δ , γ en se déplaçant vers les hautes températures. Elles sont associées à des mouvements simples de petits groupements latéraux peu volumineux, sans la participation de la chaîne principale [10, 12, 13]. Les premiers mouvements décrits dans la littérature, sont appelés vibrations torsionnelles, apparaissent ensuite les mouvements rotationnels. Le passage d'un type de mouvements à un autre est sous la dépendance de deux paramètres :

- L'enthalpie d'activation ΔH
- le moment d'inertie ($I_r = \sum m_i r_i^2$) ou m_i et la masse de l'atome i , qui se situe à une distance r_i , de l'axe de rotation [11].

Ensuite, avec l'élévation de la température apparaît la relaxation β , où des éléments en position latérale entrent en mouvement assez vite. Plusieurs types de mouvements ont été décrits dans ce cas :

- Le mouvement de *Schatzki* [14] (figure I-10), qui peut se traduire par un mouvement de manivelle et qui mettrait en jeu 3 ou 4 atomes de carbone en mouvement de rotation autour d'un axe colinéaire à partir de la chaîne principale.
- Un mouvement aux extrémités des chaînes (mouvement de réorientation ou de rotation)

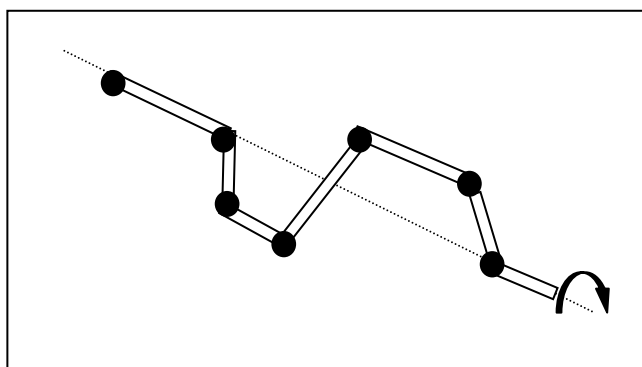


Figure I-10 : *Modèle de Schatzki* [14].

V.3.2 - Relaxations au niveau de la transition vitreuse :

Les mouvements cités jusqu'ici ne mettent en jeu qu'un nombre restreint d'atomes de carbone. Par contre, les processus agissant au niveau de la transition vitreuse, font intervenir un nombre plus élevé d'atomes de carbone de la chaîne principale de l'ordre de 40 à 50 [11]. La relaxation qui lui est associée est désignée par la relaxation α , dans le cas des mesures de pertes diélectriques ou des courants thermiquement stimulés. Ces mouvements se caractérisent par des temps de relaxation τ , décrits par la loi *d'Arrhenius*. Ils se font par franchissement de barrière et par activation thermique [12].

V.3.3 - Relaxations au-dessus de la transition vitreuse :

A un niveau plus élevé de température, l'agitation thermique de la macromolécule va vaincre les effets de l'attraction intermoléculaire et acquérir une autonomie de recouvrement par rapport aux molécules voisines. Le polymère s'approche alors de l'état liquide [11]. Il s'agit dans ce cas, d'un mouvement de toute la chaîne macromoléculaire. Pour certains polymères (Polyméthacrylate de méthyle, Polystyrène, ...) cette relaxation apparaît d'une manière franche dans le cas de mesures des pertes mécaniques ou dans les spectres (CTS), *R.F. Boyer* [10] l'associe à la transition liquide-liquide bien que cette dernière fait l'objet de controverses.

CHAPITRE II

*La transition vitreuse et le
vieillissement physique*

I - LA TRANSITION VITREUSE

I.1 - Premières interprétations de la transition vitreuse :

Les premières tentatives d'interprétation de la transition vitreuse, ont eu pour base, la simple prise en considération de l'allure des variations observées sur certaines grandeurs physiques en fonction de la température. En effet, alors que la température de fusion engendre une discontinuité des fonctions extensives thermodynamiques, tels que le volume et l'enthalpie (figure II-1), les comportements observés au niveau de la transition vitreuse, correspondent seulement à un changement de pente de ces mêmes grandeurs, donc, à une discontinuité de leurs dérivées premières [2].

Au sens d'*Ehrenfest* [2], des transitions thermodynamiques correspondantes à de telles modifications sont des transitions de second ordre. Cependant, bien que la transition vitreuse présente ces caractéristiques, elle n'est pas une transition thermodynamique au sens strict du mot [1, 2].

L'ensemble des liens primitivement introduits entre les transitions décrites pour les polymères, et les transitions thermodynamiques du second ordre, s'est trouvé abandonné par la quasi-totalité des auteurs. Cette transition est à présent simplement désignée sous le terme de transition vitreuse [2].

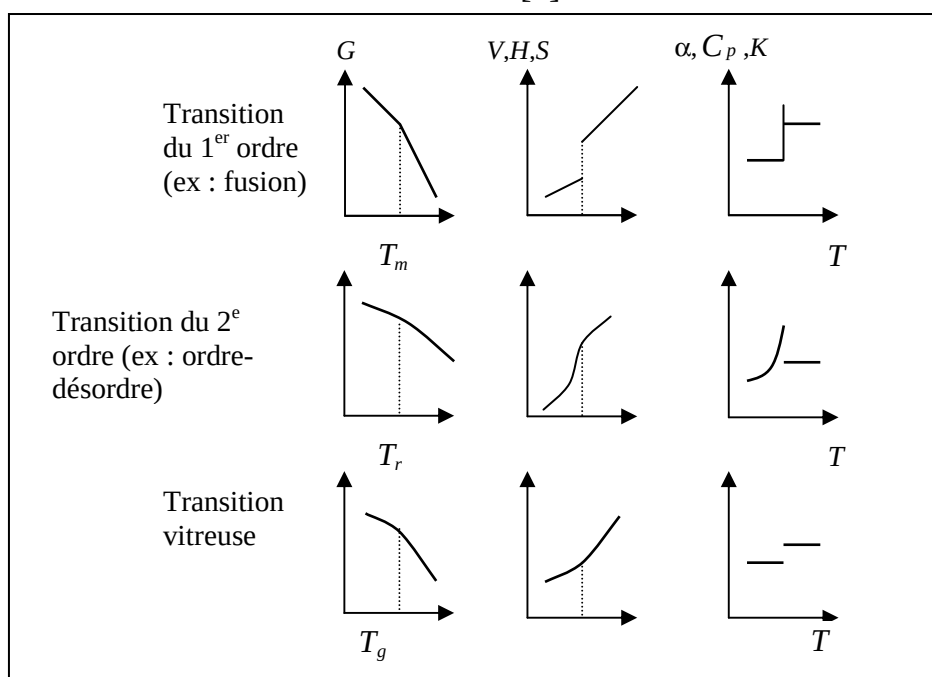


Figure II-1 : Evolution des principales fonctions thermodynamiques en fonction de la température [2].

I.2 - Nature cinétique de la transition vitreuse :

L'un des premiers éléments d'ordre expérimental qui a conduit à une interprétation différente de celle d'Ehernfest [2], réside dans le fait que les transitions observées dans les polymères intéressent en réalité un domaine de température de quelques degrés. La température relevée pour la discontinuité dépend dans une certaine mesure du processus expérimental employé. D'une façon générale, les méthodes expérimentales les plus rapides, fournissent des valeurs de température de transition vitreuse sensiblement élevées. C'est ainsi que toute expérimentation correspondant à la mesure d'une propriété à température continuellement croissante, fournit une température de transition vitreuse un peu plus élevée lorsque la vitesse de variation en température est un peu accrue (figure II-2). De telles observations furent systématisées par plusieurs auteurs, et ont permis de reconnaître le caractère cinétique de la transition vitreuse [2]. En effet, la théorie cinétique de la transition vitreuse fait intervenir le temps de relaxation qui caractérise ; lors de leur retour à l'équilibre, le mouvement des segments du squelette de la chaîne, au cours de la transition observée à une température notée T_g [5].

Le caractère cinétique implique que l'état structural du verre pourra évoluer au cours du temps si la température de maintien n'est pas très inférieure à T_g : c'est le phénomène de vieillissement physique [1] que nous aborderons plus loin.

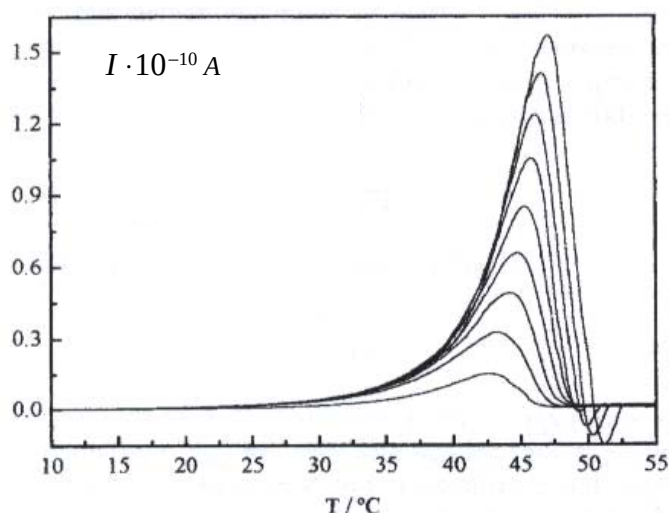


Figure II-2 : Influence de la vitesse de chauffage sur la température de transition vitreuse d'un produit pharmaceutique, Idomethacin (1-[4-chlobenzoyl]-5-methoxy-2 methyl-indole-3-acetic acid), sur les spectres de courants thermostimulés [15].

II - APPROCHES THEORIQUES DU TEMPS DE RELAXATION

Comme nous l'avons signalé au paragraphe précédent, les mouvements moléculaires qui ont lieu lors de la transition vitreuse, ou en général lors des différentes relaxations qui peuvent se produire dans un polymère, sont caractérisés par un temps de relaxation τ , qui est fonction de la température. Plusieurs théories ont été développées, elles peuvent être regroupées en deux classes : la première exprime le temps de relaxation dans le domaine vitreux, en dessous de la transition vitreuse, où les mouvements moléculaires sont lents et difficiles en raison de la grande viscosité du milieu. La deuxième concerne l'état liquide super-refroidi, caractérisé par une plus forte mobilité moléculaire, donc des mouvements plus rapides.

II.1 - Temps de relaxation en dessous de la transition vitreuse :

L'existence de deux états de part et d'autre de la température de transition vitreuse, conduit à une formulation très complexe du temps de relaxation et à la difficulté d'établir une équation valable, quelque soit la température.

Jusqu'à présent, pour décrire l'évolution du temps de relaxation en fonction de la température, on doit étudier séparément le temps de relaxation suivant un modèle différent pour chaque état.

II.1.1 - Théorie des barrières :

Cette théorie repose sur le modèle simple à deux sites 1 et 2, séparés par une énergie libre ($\Delta G_1 - \Delta G_2$) (figure II-3) et correspondant à deux positions d'équilibre du dipôle.

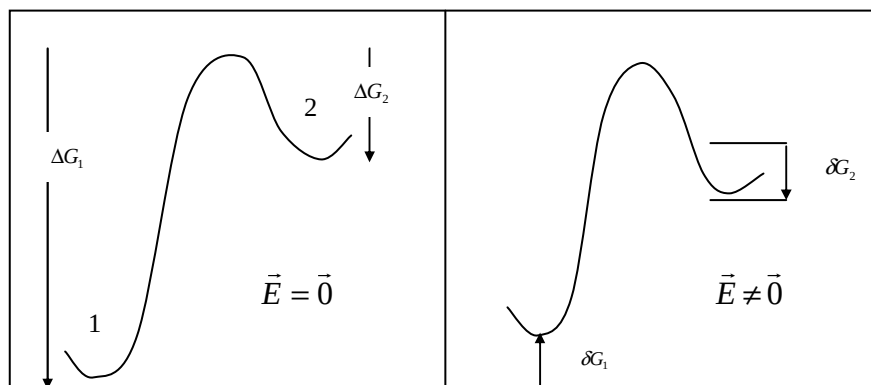


Figure II-3 : Modèle à deux sites [5].

En l'absence de champ électrique, les probabilités de transitions d'un site à l'autre données par la statistique de *Boltzmann* s'écrivent :

$$\begin{cases} w_{12}^0 = v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_1}{kT}\right) \\ w_{21}^0 = v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_2}{kT}\right) \end{cases} \quad (II-1)$$

Où v_0 représente la fréquence de sauts.

Lorsqu'on applique un champ électrique $\vec{E}$, et en se limitant au premier terme du développement dans la relation précédente, les probabilités de transition deviennent :

$$\begin{cases} w_{12} = w_{12}^0 \left(1 - \frac{\delta G_1}{kT}\right) \\ w_{21} = w_{21}^0 \left(1 - \frac{\delta G_2}{kT}\right) \end{cases} \quad (II-2)$$

$-\delta G_1$ et δG_2 représentent les variations de la hauteur de la barrière d'énergie.

D'autre part, les variations au cours du temps des populations N_1 et N_2 des deux sites en présence du champ électrique s'écrivent :

$$\begin{cases} \frac{dN_1}{dt} = N_2 w_{21} - N_1 w_{12} \\ \frac{dN_2}{dt} = N_1 w_{12} - N_2 w_{21} \end{cases} \quad (II-3)$$

On pose alors :

$$\begin{cases} N_1 = N_1^0 + n \\ N_2 = N_2^0 - n \end{cases} \quad (II-4)$$

En combinant les équations (II-3) et (II-4), on aboutit à l'équation différentielle :

$$\frac{dn}{dt} + n(w_{12}^0 + w_{21}^0) = N_1^0 w_{12}^0 \frac{\delta G_1}{kT} - N_2^0 w_{21}^0 \frac{\delta G_2}{kT} \quad (II-5)$$

Qui admet pour solution :

$$n(t) = \frac{1}{w_{12}^0 + w_{21}^0} \left(N_1^0 w_{12}^0 \frac{\delta G_1}{kT} - N_2^0 w_{21}^0 \frac{\delta G_2}{kT} \right) \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (II-6)$$

Dans l'équation précédente, τ est donné par :

$$\tau = \frac{1}{w_{12}^0 + w_{21}^0} \quad (II-7)$$

En remplaçant w_{12}^0 et w_{21}^0 par leurs expressions déduites de (II-1) et sachant que $(\Delta G_1 - \Delta G_2)$ est très grand devant kT , l'expression du temps de relaxation devient :

$$\tau = v_0^{-1} \exp\left(\frac{\Delta G_2}{kT}\right) \quad (II-8)$$

L'énergie libre étant donnée par :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (II-9)$$

Où ΔH représente l'enthalpie d'activation, la relation (8) peut s'écrire alors :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (II-10)$$

Avec :

$$\tau_0 = v_0^{-1} \exp\left(\frac{-\Delta S}{k}\right) \quad (II-11)$$

Cette expression du temps de relaxation est analogue à celle proposée par "Arrhenius" pour décrire l'influence de la température sur la vitesse des réactions chimiques. Dans ce cas τ est dit du type "Arrhenius" [5].

II.1.2 - Théorie d'Eyring :

Eyring [16] a élaboré une théorie faisant appel aux processus d'activation chimique, selon lesquels, pour que deux molécules A et B réagissent, elles doivent former un complexe activé AB^* donnant ainsi le produit final de réaction C . Les états $A + B$ et C sont alors analogues aux deux positions d'équilibre du dipôle et l'état activé AB^* représente l'état dans lequel le dipôle a une énergie suffisante pour franchir la barrière de potentiel ΔG [5]. Le temps de relaxation a été identifié avec l'inverse de la fréquence de transition entre les deux états activés [17].

Eyring [16] aboutit alors à l'expression suivante du temps de relaxation :

$$\tau(T) = \frac{h}{kT} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (II-12)$$

Où h est la constante de *Planck*, k est la constante de *Boltzmann*, ΔS et ΔH sont respectivement l'entropie d'activation apparente et l'enthalpie d'activation apparente.

L'intérêt de l'utilisation du formalisme d'*Eyring* [16] est la détermination de l'entropie d'activation qui évalue le nombre d'états activés possibles lors de la transition [4].

La statistique de *Boltzmann* donne à cet effet :

$$\Delta S = k \cdot \log(W) \quad (II-13)$$

Où, W est le nombre d'états activés possibles pour les entités relaxantes.

II.1.3 - Théorie d'*Hoffman-Williams et Passaglia* : Phénomène de compensation :

Hoffman, Williams et Passaglia [18] ont proposé en 1966 un modèle permettant d'interpréter les résultats obtenus en relaxation mécanique sur des paraffines polymériques. Les entités mobiles, d'enthalpie et d'entropie d'activation ΔH et ΔS ont été divisées en sous-unités au nombre de n , d'enthalpie et d'entropie d'activation ΔH^* et ΔS^* . Les hypothèses de cette théorie sont :

$$\begin{cases} \Delta H - \Delta H_0 = n\Delta H^* \\ \Delta S = n\Delta S^* \end{cases} \quad (II-14)$$

Où ΔH_0 est une constante qui dépend de la nature du polymère.

En posant :

$$T_c = \frac{\Delta H^*}{\Delta S^*} \quad (II-15)$$

Où T_c est une température pour laquelle tous les temps de relaxations deviennent égaux. Elle est appelée température de compensation.

En combinant les relations (II-14) et (II-15) on obtient :

$$\Delta H = \Delta H_0 + T_c \Delta S \quad (II-16)$$

En remplaçant ΔH par sa valeur dans la relation (II-9), on remarque qu'à la température T_c , l'énergie libre ΔG devient égale à ΔH_0 , donc indépendante du nombre de sous-unités n . L'équation d'Arrhenius s'écrit alors :

$$\tau(T) = \tau_c \exp \left[\frac{\Delta H}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c} \right) \right] \quad (II-17)$$

Avec :

$$\tau_c = \tau_0 \exp \left(\frac{\Delta H}{kT_c} \right) \quad (II-18)$$

Peu d'explications du phénomène de compensation ont été données. Pour *E. Peacock-Lopez* et al [19], un phénomène de compensation doit systématiquement apparaître dans tout système contenant des éléments mobiles, couplés de façon identique au bain thermique et possédant des énergies d'activation différentes. D'autres auteurs associent l'apparition d'un phénomène de compensation à l'existence d'un ordre dans la phase amorphe du matériau [5]. Au niveau expérimental, le tracé de $\log \tau$ en fonction de l'inverse de température se traduira, dans le cas d'un tel phénomène, par des droites qui convergent toutes vers un point de coordonnées $(\frac{1}{T_c}, \tau_c)$ dit de compensation.

II.2 - Temps de relaxation au dessus de la transition vitreuse :

Au-delà de la température de transition vitreuse, les théories précédentes, qui se ramènent à une variation du type *Arrhenius* ne sont plus valables. En effet, leurs applications aux résultats expérimentaux, révèlent l'impossibilité d'obtenir des courbes linéaires dans le cas des tracés de $\ln \tau = f(1/T)$. Ceci prouve l'échec de la théorie d'Arrhenius à décrire les mouvements moléculaires au-dessus de la transition vitreuse. Plusieurs modèles ont été établis par différents auteurs. Ils permettent de décrire les mouvements moléculaires et sont en bon accord avec l'expérience. Ils se basent presque tous, sur la notion de volume libre. Nous présentons dans ce qui suit le modèle le plus utilisé.

II.2.1 - Théorie de Williams, Landel et Ferry (WLF) :

La mesure du facteur de déplacement, représentant le rapport de la viscosité à une température T avec sa valeur à une température de référence T_s , a pu être effectuée pour de nombreux polymères dans une gamme de températures comprise entre T_g et $T_g + 100$ °C, c'est-à-dire dans le domaine de l'état liquide super-refroidi. Ces résultats ont conduit à des courbes correspondant par exemple à celles schématisées sur la figure II-4, et tracées pour différents polymères, ramenés à la même température de référence T_s .

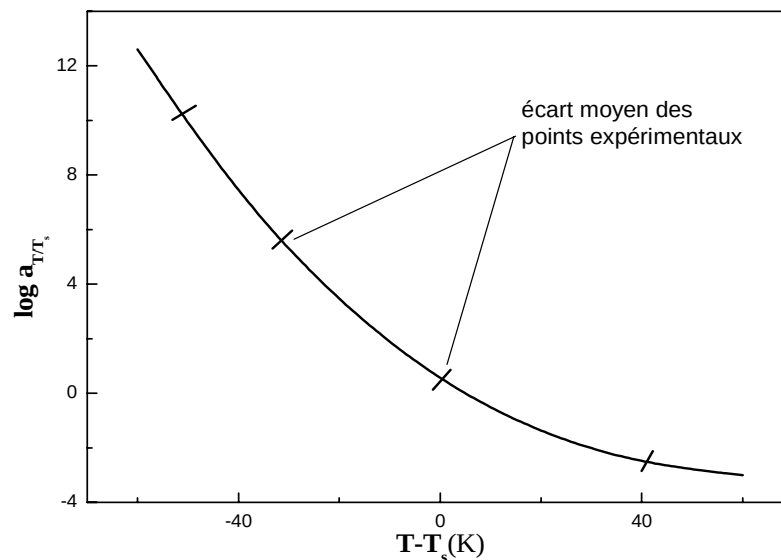


Figure II-4 : Courbes tracées pour 17 polymères, avec T_s définis différemment pour chaque système de façon à obtenir la superposition de ces dernières (d'après Williams, Landel et Ferry [20]).

Williams, Landel et Ferry [20] ont pu constater en 1953 que si l'on admet d'utiliser pour chaque polymère une température de référence T_s caractéristique de celui-ci, les courbes donnant la variation du facteur de déplacement en fonction de $(T - T_s)$ deviennent pratiquement superposables, pour un nombre important de matériaux vitreux, incluant non seulement les polymères organiques, mais encore les verres minéraux et les verres organiques [2].

La viscosité des liquides en surfusion est donnée par la relation de Doolittle [21] :

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{f}\right) \quad (II-19)$$

Où B est une constante proche de l'unité et f la fraction du volume libre donnée par :

$$f = \frac{V - V_0}{V} = \frac{V_f}{V} \quad (II-20)$$

V_f est le volume libre, V représente le volume spécifique (figure II-5).

Dans la théorie de *Doolittle* [21] le coefficient de dilatation du volume compact V_0 (ou volume réellement occupé) est nul, donc ce volume est supposé constant.

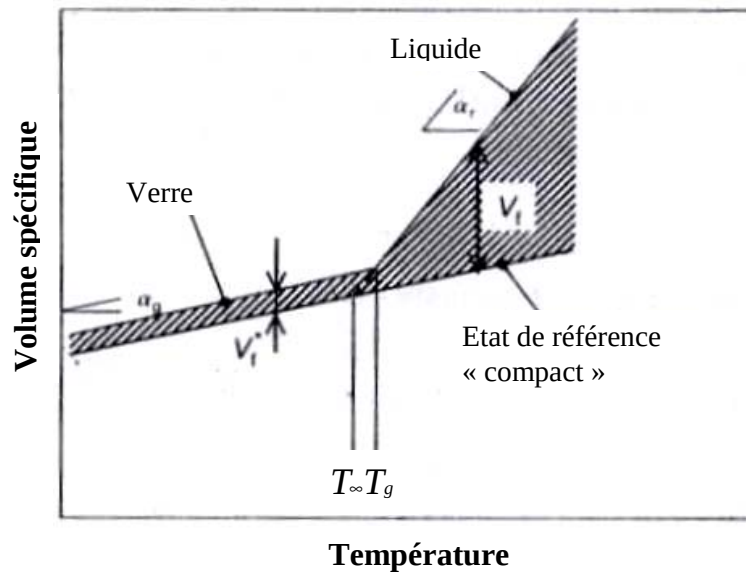


Figure II-5 : Evolution du volume libre dans un polymère [1].

Williams, Landel et Ferry [20] reprennent l'idée de cet auteur mais, ils considèrent que la fraction de volume libre f a deux composantes f_g et f_l de telle sorte que :

$$f = f_g + f_l \quad (II-21)$$

Où, f_g est caractéristique de l'état vitreux et constante, par contre f_l correspondant à l'état liquide, est fonction de la température et varie selon la loi :

$$f_l = \alpha_f (T - T_g) \quad (II-22)$$

avec :

$$\alpha_f = \alpha_l - \alpha_g \quad (II-23)$$

α_f est le coefficient de dilatation du volume libre. α_g et α_l désignent respectivement les coefficients de dilatation du volume libre pour l'état vitreux et l'état liquide super-refroidi (figure II-5). En utilisant les équations (II-21) et (II-22) la fraction du volume libre devient :

$$f = f_g + \alpha_f (T - T_g) \quad (II-24)$$

D'autre part, le coefficient de déplacement est défini par :

$$a_{T/T_g} = \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} \quad (II-25)$$

En utilisant l'équation (II-24) et en remplaçant dans l'équation précédente la viscosité η par son expression déduite de l'équation (II-19), on aboutit à :

$$\ln a_{T/T_g} = B \left(\frac{1}{f} - \frac{1}{f_g} \right) = \frac{-B\alpha_f (T - T_g)}{f_g [f_g + \alpha_f (T - T_g)]} \quad (II-26)$$

Que l'on peut mettre sous la forme :

$$\log a_{T/T_g} = \frac{-C_1 (T - T_g)}{[C_2 + (T - T_g)]} \quad (II-27)$$

Cette dernière équation est connue sous le nom d'équation de *WLF*. Les valeurs universelles des constantes C_1 et C_2 sont respectivement 17.44 et 51.6. Cependant on peut observer des écarts par rapport à ces valeurs, pour certains matériaux.

Le temps de relaxation τ_i est relié aux paramètres macroscopiques (viscosité η_i et module d'élasticité G_i) par la relation [2] :

$$\tau_i = \frac{\eta_i}{G_i} \quad (II-28)$$

Ceci permet alors d'aboutir à l'équation suivante du temps de relaxation :

$$\tau(T) = \tau_g \exp\left\{ \frac{-C_1^g (T - T_g)}{[C_2^g + (T - T_g)]} \right\} \quad (II-29)$$

Avec :

$$\begin{cases} C_1^g = \frac{B}{2.30 \cdot f_g} \\ C_2^g = \frac{f_g}{\alpha_f} \end{cases} \quad (II-30)$$

II.2.2 - Equation de Vögel :

La relation (II-29) peut se mettre sous la forme :

$$\tau(T) = \tau_{ov} \exp\left[\frac{1}{\alpha_f (T - T_\infty)} \right] \quad (II-31)$$

Cette dernière équation est connue sous le nom d'équation de Vögel, où τ_{ov} est le temps de relaxation caractéristique de Vögel, T_∞ est une température propre au matériau qui annonce le début du processus de relaxation, et en dessous de la quelle aucun mouvement moléculaire n'est permis (figure II-5).

Elle sert d'équation de base pour exprimer la variation du temps de relaxation τ au-delà de la température de transition vitreuse : Nous utiliserons cette dernière équation pour interpréter nos résultats expérimentaux.

III - VIEILLISSEMENT PHYSIQUE

III.1 - Introduction :

On appelle vieillissement physique tout processus conduisant à une altération lente des propriétés d'un matériau, sans qu'il y ait modification chimique de ce dernier. On reconnaîtra donc le vieillissement physique par l'absence de modification chimique, soit à l'échelle moléculaire (configuration), soit à l'échelle macromoléculaire (distribution des masses moléculaires, densité de réticulation...) [22].

Le changement de conformation des macromolécules, la relaxation d'enthalpie ou de volume sont les principales modifications qui peuvent apparaître lors d'un tel processus. On peut en conclure donc, que le vieillissement physique est un phénomène réversible. Il a été mis en évidence pour la première fois par *A.J.Kovacs* [23]. Cet auteur a montré que ce phénomène est directement lié à la relaxation volumique. Bien qu'une abondante littérature ait été consacrée à la relaxation structurale (vieillissement physique), dont la mobilité moléculaire dans la phase amorphe est à son origine, elle reste un sujet de controverse. Le principal objectif des chercheurs est d'améliorer la connaissance de ces mécanismes. Parallèlement à cet intérêt fondamental, il est important en pratique de connaître l'évolution des propriétés avec le temps, afin d'obtenir des lois de comportement qui permettent d'une part, de contrôler la structure physique d'un matériau vitreux, et d'autre part, de prédire son comportement à long terme [9].

III.2 - Mécanismes de la relaxation structurale :

La relaxation structurale est liée à l'instabilité propre aux matériaux vitreux au-dessous de leur température de transition vitreuse. En effet, lorsqu'un polymère est refroidi depuis l'état liquide jusqu'au-dessous de sa température de transition vitreuse [22], la mobilité moléculaire de la phase amorphe n'est plus suffisante par rapport à l'échelle des temps de refroidissement pour permettre au matériau de rester dans un état d'équilibre thermodynamique. Pendant le refroidissement, l'apparition de la transition vitreuse est associée au fait que la vitesse des réarrangements moléculaires est ralentie par la baisse de température. Quand le polymère est un liquide surfondu, cette vitesse est suffisamment rapide pour permettre à la structure de conserver l'état d'équilibre à chaque valeur de T . Ce n'est plus cependant le cas dans la région de la transition vitreuse où elle devient du même ordre de grandeur que la vitesse de refroidissement : les mouvements de chaînes sont alors trop lents à se mettre en place par rapport à ce que la vitesse de refroidissement permet. La structure du polymère s'écarte alors de celle d'équilibre [9], et le polymère passe d'un état d'équilibre métastable à un état hors équilibre qualifié d'état vitreux, caractérisé par un excès de volume et d'enthalpie (figure II-6). A une température T_a comprise entre T_g et

$T_g - 20K$, la mobilité résiduelle va cependant permettre au matériau d'évoluer vers l'équilibre (représenté par la flèche verticale sur la figure II-6) c'est le vieillissement par relaxation de volume (VRV).

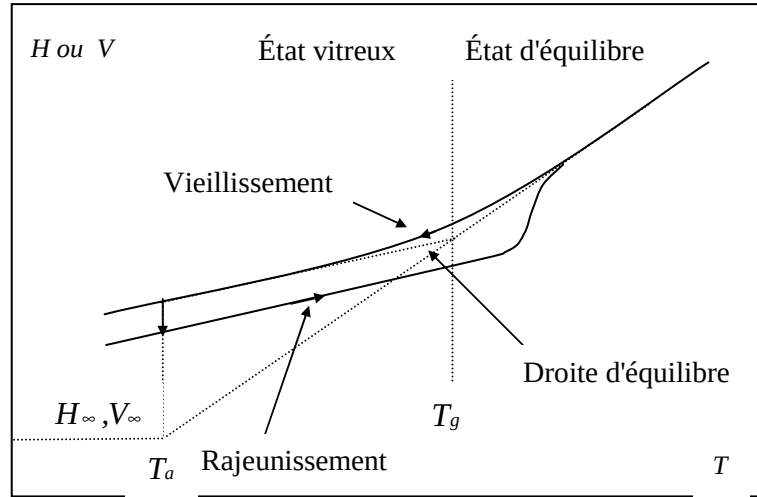


Figure II-6 : Représentation schématique de la variation de l'enthalpie H ou du volume V pour un polymère amorphe quelconque en fonction de la température [9].

III.3 - Aspects cinétiques de la transition vitreuse :

Le passage par la transition vitreuse entraîne une diminution du coefficient de dilatation volumique α et de la capacité calorifique C_p , définis respectivement par :

$$\alpha = \frac{1}{v} \frac{dv}{dT} \text{ et } C_p = \frac{dH}{dT} \quad (II-32)$$

depuis les valeurs α_l et C_{pl} relatives à l'état liquide, jusqu'aux valeurs minimales α_g et C_{pg} de l'état vitreux (figure II-7). Cette diminution de α et de C_p se fait brutalement sous forme d'une sigmoïde.

Les excès relatifs du volume δ et de l'enthalpie δ_H par rapport au volume v_∞ et à l'enthalpie H_∞ d'équilibre, pour une valeur de T fixée, sont définis respectivement par

les relations :

$$\delta = \frac{v - v_\infty}{v_\infty} \text{ et } \delta_H = H - H_\infty \quad (II-33)$$

Au cours de la remontée en température qui suit immédiatement le refroidissement, les écarts δ et δ_H diminuent d'abord, s'annulent, puis deviennent négatifs, de sorte que l'équilibre final est toujours approché par des valeurs croissantes de δ et de δ_H . Il en

résulte que les variations du coefficient α et de la chaleur spécifique C_p passent nécessairement par un maximum $\alpha_{\max} > \alpha_l$ et $C_{p\max} > C_{pl}$ (figure II-7).

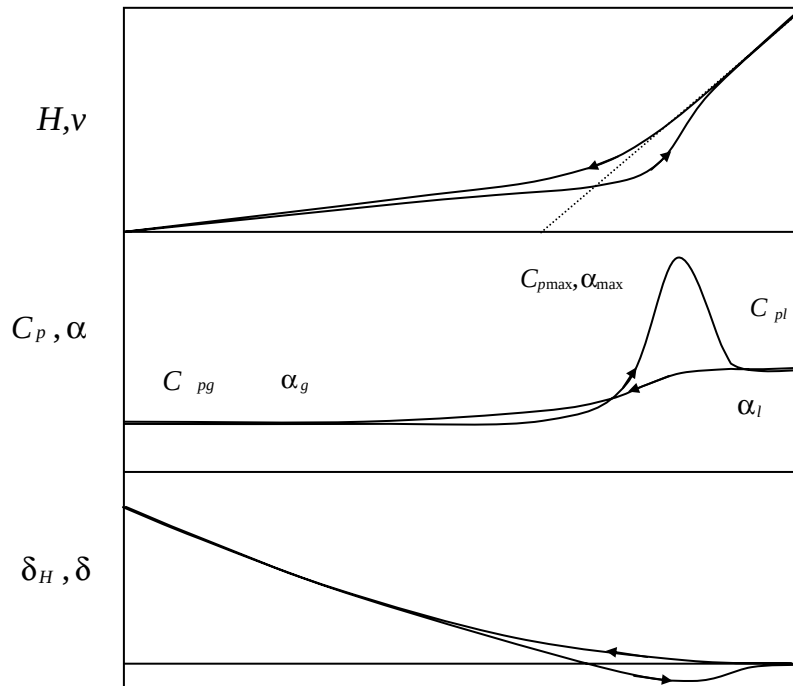


Figure II-7 : Variation schématique de l'enthalpie H et du volume v , de la capacité calorifique C_p et du coefficient de dilatation thermique α , ainsi que les excès relatifs δ_H et volumique δ , pendant un refroidissement et un chauffage [9].

III.3.1 - Histoire thermique :

Lorsque le polymère est à l'état de liquide surfondu, la variation de l'enthalpie H avec la température, peut être assimilée à une suite d'états d'équilibre qui ne dépendent que de la température T et de la pression P .

Par contre, dans l'état vitreux, cette variation dépend en plus de la vitesse de refroidissement uniforme d : pour une température donnée, la valeur de l'enthalpie H ou du volume v est plus faible dans l'état vitreux formé par une vitesse lente que celle enregistrée avec un refroidissement rapide. Une attente isotherme de durée t_a à une température sous-vireuse T_a va aussi provoquer une diminution de H ou de v . On conclut alors, que l'état d'équilibre atteint, dépend des conditions auxquelles le matériau a été soumis. La figure II-8 représente la variation isobare de $C_p = dH / dT$, d'un échantillon de polyvinylacétate (PVAc) au cours de la réchauffe uniforme après différentes histoires thermiques (voir légende). Parmi les isobares représentées sur la figure II-8, on notera la particularité de la courbe N° 4, sans recuit. En effet, on

remarque que cet isobare présente un léger épaulement et un maximum peu prononcé. Kovacs [23] a relevé cette irrégularité pour les courtes périodes de recuit. De même, elle révèle un des aspects fondamentaux de la relaxation structurale (lié aux effets de mémoire) que nous discuterons plus loin.

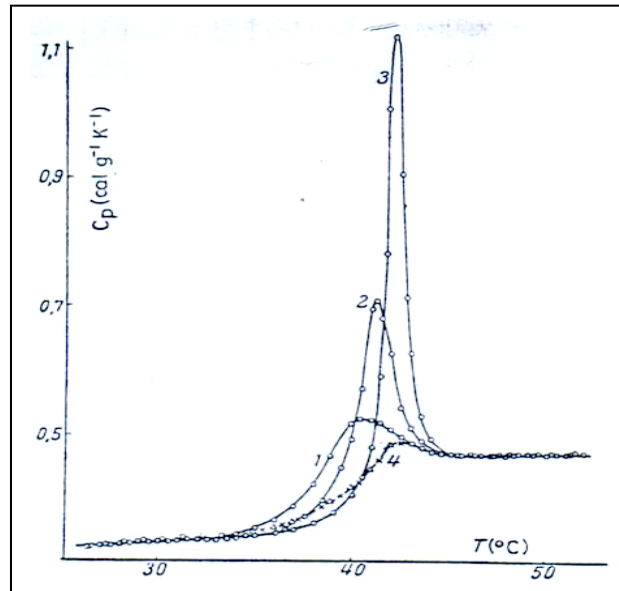


Figure II-8 : Isobares de C_p au cours des réchauffes répétées ($q=0.5K/min$) après recuit à $21^\circ C$ de durées variées : (1) 17h, (2) 48h, (3) 7 jours, (4) 0h [23].

III.3.2 - La non-linéarité :

La non linéarité de la relaxation structurale a pu être mise en évidence en effectuant différents sauts en température d'amplitude ΔT depuis l'état d'équilibre correspondant à la température T_0 , qui pourrait être supérieure ou inférieure à T_g . Ainsi, pour une température $T_1 = T_0 + \Delta T$, l'excès relatif volumique du verre δ par rapport au volume d'équilibre est enregistré en fonction du temps t . La figure II-9 montre un exemple d'enregistrements obtenus sur le polystyrène (PS) isotactique. Bien que les amplitudes des sauts ΔT soient également séparées au départ du recouvrement à $t=0$, l'évolution des $\delta(\Delta T)$ ne conserve pas cet écart initial constant au cours du temps : cela traduit l'aspect non-linéaire du recouvrement volumique [9]. La non-linéarité apparaît de manière encore plus spectaculaire pour des sauts en température de mêmes amplitudes mais de signes opposés : la comparaison des réponses δ révèle un comportement asymétrique, avec une contraction du volume (pour $\Delta T < 0$) plus rapide que l'expansion (pour $\Delta T > 0$).

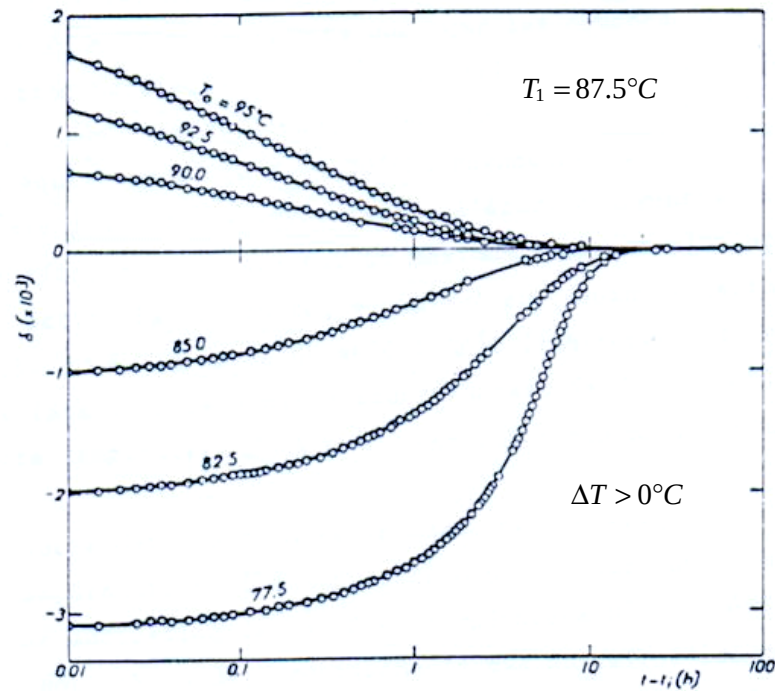


Figure II-9 : Isothermes de contraction et de dilatation du PS isotactique à $T_1 = 87.5^\circ\text{C}$ après refroidissement ou chauffe de l'échantillon depuis les états d'équilibre atteints préalablement aux températures T_0 indiquées (D'après Kovacs [23]).

Ce résultat confirme les travaux de Tool [24] par dilatométrie linéaire sur des verres inorganiques avec un protocole expérimental similaire. Il a remarqué que la relaxation de la longueur ne pouvait être décrite par une équation cinétique dont le temps de relaxation dépendrait uniquement de la température. Il fût ainsi le premier à proposer que le temps nécessaire à la longueur pour relaxer dépend aussi de la structure instantanée du verre pendant la relaxation. Cette dépendance envers l'état structural vitreux, est caractérisée par l'introduction d'un paramètre "d'ordre" : ce paramètre doit représenter l'état du verre à $T < T_g$ et ne doit être fonction que de la température et la pression à $T > T_g$. Le paramètre d'ordre choisi par Tool [24] est la température fictive T_f . En introduisant cette dernière dans l'expression du temps de relaxation, il a pu retrouver l'aspect non linéaire de la relaxation structurale [9].

III.3.3 - Effet de mémoire :

Les travaux menés par Kovacs [23] mirent également en évidence l'effet de mémoire à partir des expériences de "cross-over". Dans ces expériences, le polymère amorphe à l'équilibre à $T_0 = 40^\circ\text{C}$, subit une trempe jusqu'à une température T_1 qui

prend les valeurs respectives : 10°C, 15°C, 25°C et 30°C. Le verre est ensuite recuit pendant le temps t^* , au bout duquel l'écart de volume défini par $v(T_B, t = 0) - v(T_B, t^*)$ est égal à $v(T_A, t = 0) - v(T_A, t_{\text{équilibre}})$ (figure II-10). La température du polymère est ensuite élevée rapidement jusqu'à $T_A = 30^\circ\text{C}$.

Il a constaté au cours de la première phase de la recouvrance que l'écart δ augmente au lieu de tendre vers zéro, et il passe par un maximum d'autant plus prononcé que T_1 est petit. Par la suite δ diminue et rejoint l'isotherme (30°C) [23]. Ce comportement est qualifié d'effet de mémoire. Kovacs [23] a montré que ce comportement ne pouvait être décrit par un temps de relaxation unique, et qu'il était lié à la nature non-exponentielle de la relaxation (l'excès relatif volumique δ relaxe plus lentement qu'une exponentielle). Il a introduit par conséquent une distribution du temps de relaxation pour rendre compte précisément des effets de mémoire.

Récemment, Hofer et al [25] ont montré l'existence des phénomènes d'effet de mémoire sur la relaxation enthalpique, qui se traduisent en analyse enthalpique différentielle par l'apparition d'un pic sous- T_g sur les thermogrammes $C_p(T)$ [9].

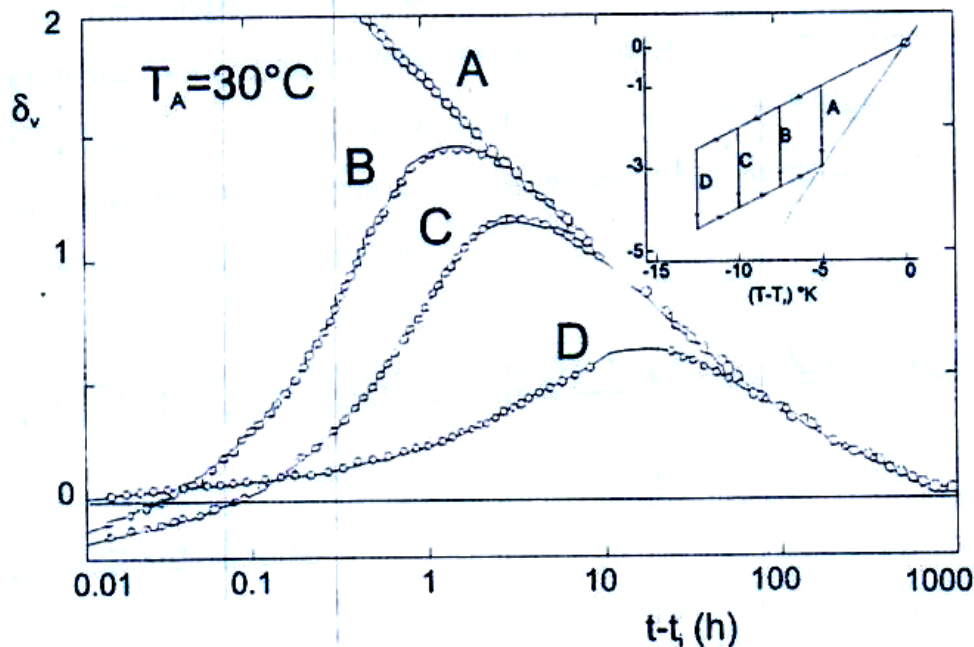


Figure II-10 : Isothermes de mémoire du poly(acétate de vinyle) (PVAc) à $T_A = 30^\circ\text{C}$, après deux sauts de température successifs et stabilisation partielle à T_1 . (D'après Kovacs [23]).

III.4 - Modèle de Tool-Narayanaswamy-Moynihan :

Le modèle de Tool-Narayanaswamy-Moynihan [9, 26] (TNM) permet de décrire la relaxation enthalpique en utilisant la notion de la température fictive pour définir l'état structural du matériau vitreux. Ce dernier a trouvé son application dans plusieurs travaux récents [27, 28, 29]. Cela est dû à sa capacité de prédire et de décrire correctement les thermogrammes enregistrés par analyse enthalpique différentielle.

III.4.1 - Définition de la température fictive T_f :

La notion de température fictive introduite par Tool [24], d'après des expériences de dilatométrie, peut être généralisée pour d'autres propriétés telles que le volume, l'enthalpie, l'indice de réfraction, la polarisation, ...

Quand un échantillon est refroidi depuis une température $T_0 > T_g$ jusqu'à $T_a < T_g$, la propriété P atteint la valeur $P(T_a)$ en suivant l'évolution présentée sur la figure II-11.

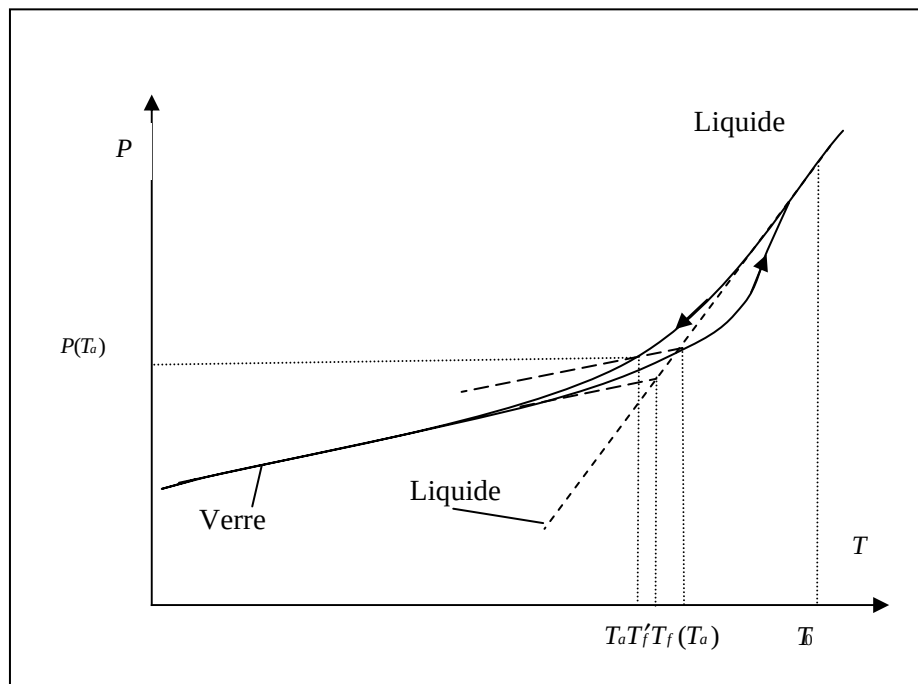


Figure II-11 : Définition de la température fictive T_f [9].

La température fictive T_f du matériau à T_a est définie comme étant la température pour laquelle la valeur hors-équilibre $P(T_a)$ serait une valeur d'équilibre. La valeur de la

température fictive $T_f(T_a)$ est déterminée graphiquement par l'abscisse du point d'intersection de la droite d'équilibre extrapolée aux basses températures (grands tirets) avec une droite parallèle à la variation linéaire de l'état vitreux, passant par le point $P(T_a)$. Il faut souligner que la température fictive atteint une valeur limite constante notée T'_f , quand la température de l'échantillon est très inférieure à T_g . Cette valeur est parfois utilisée comme définition de la température de transition vitreuse.

III.4.2 - Modèle TNM de la relaxation enthalpique :

Le modèle TNM a été développé d'après des études de relaxation enthalpique en utilisant la température fictive comme paramètre d'ordre [24].

1 - Expression de la température fictive $T_f(T)$:

Dans le modèle TNM, après un saut de température d'amplitude ΔT depuis un état d'équilibre à T_0 , la température fictive T_f est décrite par une fonction de relaxation Φ telle que :

$$T_f = T_0 + \Delta T(1 - \Phi(t - t_1, t)) \quad (II-34)$$

Où t_1 est l'instant où se produit le changement brusque de température.

La fonction Φ se caractérise expérimentalement par :

$$\begin{cases} \lim_{t-t_1 \rightarrow 0} \Phi(t - t_1, t) = 1 \\ \lim_{t-t_1 \rightarrow \infty} \Phi(t - t_1, t) = 0 \end{cases} \quad (II-35)$$

Pour d'écrire le caractère non-exponentiel et non-linéaire de la relaxation, le modèle TNM utilise une fonction empirique de relaxation de type exponentielle étirée :

$$\Phi(t) = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^\beta \right] \quad (II-36)$$

Où β est un paramètre compris entre 0 et 1.

Dans le cas du changement brusque de température à l'instant t_1 , la fonction de relaxation au temps t est définie par :

$$\Phi(t - t_1, t) = \exp \left[- \left(\int_{t_1}^t \frac{dt'}{\tau_0} \right)^\beta \right] \text{ pour } t \geq t_1 \quad (II-37)$$

La relation (II-34), décrivant l'évolution de la température fictive après un saut de température, s'écrit alors :

$$T_f(T) = T_0 + \Delta T \left(1 - \exp \left[- \left(\int_{t_1}^t \frac{dt'}{\tau_0} \right)^\beta \right] \right) \text{ pour } t \geq t_1 \quad (II-38)$$

La généralisation de cette expression au cas de m sauts de température s'obtient en écrivant que l'évolution de T_f avec le temps après le dernier changement de température, c'est-à-dire à T_m , est la superposition de chaque réponse du système aux différents changements de température ΔT_j réalisés aux instants t_j respectifs ;

$$T_f(T) = T_0 + \sum_{j=1}^m \Delta T_j \left(1 - \exp \left[- \left(\int_{t_j}^t \frac{dt'}{\tau_0} \right)^\beta \right] \right) \text{ pour } t \geq t_m \quad (II-39)$$

L'extension du modèle TNM a permis par la suite de décrire les relaxations non-isothermes, pendant une chauffe ou un refroidissement continu à vitesse constante q : ceci a été réalisé en représentant les variations continues de température par une série de sauts en température d'amplitude élémentaire dT , suivie d'attentes isothermes de durée élémentaire $dt = dT/q$. En remplaçant la somme par une intégrale dans l'équation (II-39) on aboutit à l'expression de la température fictive $T_f(T)$ pendant un refroidissement ou un chauffage continu.

$$T_f(T) = T_0 + \int_{T_0}^T \left(1 - \exp \left[- \left(\int_{T'}^T \frac{dT'}{\tau_0} \right)^\beta \right] \right) dT' \quad (II-40)$$

2 - Expression du temps de relaxation.

Narayanaswamy [30] a proposé une version généralisée de l'équation d'Arrhenius, sous la forme :

$$\tau_0 = A \exp \left(\frac{H_g}{RT} + \frac{H_s}{RT_f} \right) \quad (II-41)$$

où A , H_g et H_s sont des constantes dépendantes du matériau et R est la constante des gaz parfaits.

La séparation de la contribution thermique et de la contribution structurale est réalisée grâce aux deux termes dépendant respectivement de la température T et de la température fictive T_f , de sorte que, dans le cas où le système serait à l'équilibre thermodynamique ($T_f = T$), cette équation se réduit à une équation d'Arrhenius, avec pour énergie d'activation $\Delta H = H_g + H_s$.

Moynihan [31] a suggéré de réécrire cette équation en faisant intervenir un paramètre de partition x qui sépare la contribution thermique de la contribution structurale :

$$\tau_0 = A \exp \left(\frac{x\Delta h^*}{RT} + \frac{(1-x)\Delta h^*}{RT_f} \right) \quad (II-42)$$

où Δh^* est l'énergie d'activation du processus de relaxation, A est un facteur pré-exponentiel et x est le paramètre de non-linéarité tel que $0 < x < 1$.

III.5 - Influence du vieillissement sur les propriétés physique des polymères :

Plusieurs études ont été faites sur le phénomène de vieillissement physique et son impact sur les propriétés physiques des matériaux vitreux. Ces dernières viennent confirmer les travaux menés par Kovacs [23] sur la relaxation volumique.

Van Turnhout et al [13] ont été les premiers à mettre en évidence les évolutions importantes des propriétés électriques pendant le vieillissement physique. Cette étude a été réalisée sur le polychlorure de vinyle (PVC) par des mesures de conductivité et

de courants de dépolarisation. Les mesures de conductivité ont montré en effet, que cette dernière reste constante pour des températures de vieillissement supérieures à la température $T_{M\alpha}$ du mode α de relaxation primaire. Pour des températures inférieures à $T_{M\alpha}$ la conductivité décroît avec le temps de vieillissement. Ces auteurs ont montré aussi, que le courant de dépolarisation enregistré pendant une remontée en température, passe par un maximum d'autant plus faible que le vieillissement est important : la polarisation diminue quand le vieillissement augmente. Ils ont confirmé ainsi que leurs résultats sont en bon accord avec la notion de volume libre.

L.C. Struik [32] pour sa part, a étudié ce phénomène à travers des expériences de fluage. Il a pu constater que la complaisance (inverse du module de fluage) diminue régulièrement avec la durée du vieillissement (figure II-12).

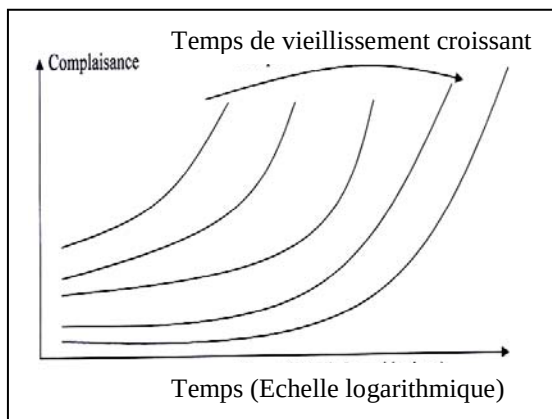


Figure II-12 : Courbes de fluage succédant à des temps de vieillissement croissants.

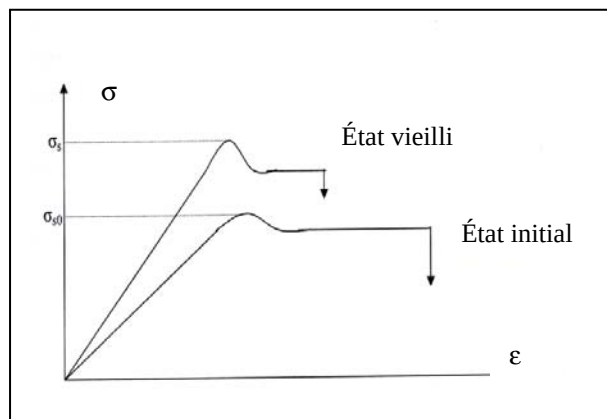


Figure II-13 : Schématisation des effets du vieillissement sur les courbes contraintes- déformation.

Pour la ductilité, elle diminue lorsque le vieillissement par relaxation de volume (VRV) progresse car elle est proportionnelle au segment de la chaîne participant au mouvement moléculaire et c'est ce qui a été observé par *Verdu* [22]. Généralement on observe une diminution de la capacité de déformation plastique et une augmentation de contrainte au seuil de l'écoulement (figure II-13).

On peut dire que l'effet du vieillissement physique dépend essentiellement de la mobilité moléculaire, elle-même liée à la fraction du volume libre, qui diminue au cours du processus de relaxation.

Les principales caractéristiques du VRV peuvent être résumées comme suit :

- Le VRV est un phénomène réversible. En effet, il est possible de revenir à des états d'équilibre antérieurs par simple chauffage au dessus de T_g . On efface alors l'histoire thermique précédente c'est ce qu'on appelle rajeunissement (figure II-6).

- La vitesse du VRV devient négligeable pour des températures inférieures à $T_g - 20K$ environ. Il n'est plus possible alors aux propriétés d'atteindre l'équilibre durant le temps de l'expérience, pour cela il faut maintenir la pression et la température pendant des périodes suffisamment longues, pouvant atteindre aux basses températures des durées géologiques. Ainsi, une relation empirique a été proposée par *J.Perez* [33] pour exprimer le temps de retour vers l'équilibre :

$$t_{\text{équi}} = 100 \cdot 10^{(T_g - T_v)/3} \quad (\text{II-43})$$

Où T_v est la température du vieillissement.

Par exemple pour T_v égale à 30K au-dessous de T_g le matériau évolue pendant plus de 10^4 ans.!!!

- Le VRV est autoralenti. On dit que c'est un phénomène évolutif et il est directement lié à la mobilité moléculaire, elle-même liée à la fraction du volume libre qui diminue au cours du processus.

- La vitesse et l'amplitude du VRV sont d'autant plus grandes que le matériau est initialement loin de l'équilibre, c'est à dire qu'il a été refroidi plus rapidement à partir de l'état liquide.

- Le VRV est un phénomène très général, qui se manifeste dans toutes les substances amorphes, du glucose au verre minéral [22].

CHAPITRE III

Méthodes expérimentales et applications

I - TECHNIQUE DES COURANTS THERMIQUEMENT STIMULES

I.1 - Généralités sur la technique :

I.1.1 - Historique :

La technique des courants thermiquement stimulés, ou méthode CTS, mise au point en 1964 par *Bucci* et *Fieschi* [34] a donné des informations intéressantes concernant l'étude des défauts ponctuels. Plus tard, vers la fin des années soixante, une méthode de résolution des spectres a été établie. *Van Turnhout* [13], *C.Lacabanne* [35] et *A. Gourari* [5] ont été les premiers à l'utiliser. Depuis, cette méthode a été appliquée dans divers domaines, entre autres : l'étude des liquides polaires [36], les matériaux ferroélectriques [37], les films minces de silice [38] et les produits pharmaceutiques [16, 39]. Cette dernière s'est avérée très utile dans l'étude des diélectriques et des polymères où elle a largement contribué à une meilleure connaissance de leurs propriétés. Enfin, par les nombreux avantages qu'elle présente, cette technique permet de mettre en évidence les différentes transitions et relaxations qui peuvent se produire dans un polymère. Grâce à son haut pouvoir de résolution, elle permet d'identifier les unités relaxantes ainsi que les énergies associées à chaque processus de relaxation.

I.1.2 - Principe de la technique (spectres complexes) :

Le principe de cette méthode expérimentale consiste à soumettre l'échantillon à un champ électrique $\vec{E}_p$ à une température T_p appelée température de polarisation pendant un intervalle de temps Δt_p beaucoup plus grand que le temps de relaxation des dipôles. On permet ainsi aux entités mobiles (dipôles) de s'orienter en direction du champ électrique. Le matériau ainsi polarisé, atteint alors un état de saturation et acquiert une polarisation finale P_0 , donnée par :

$$P_0 = \frac{N\mu_i^2}{3kT_p} \cdot E_p \quad (III-1)$$

Où :

- N : le nombre de dipôles par unité de volume.

- μ_i : le moment dipolaire d'une unité polarisable.
- k : la constante de Boltzmann

Le système est ensuite refroidi en présence du champ électrique $\vec{E}_p$ jusqu'à une température T_0 très inférieure à la température de polarisation T_p afin que $\tau(T_0)$ soit très grand devant $\tau(T_p)$, (τ étant le temps de relaxation des dipôles). Ainsi la polarisation acquise par l'échantillon est "gelée". Ce dernier est alors court-circuité afin d'éliminer les phénomènes dus aux charges résiduelles et ne maintenir que les phénomènes d'orientation. Par la suite, on fait croître linéairement la température de l'échantillon branché à l'entrée d'un électromètre et on enregistre le courant de dépolarisation qui se manifeste sous la forme d'un pic asymétrique traduisant le retour des entités précédemment polarisées à l'équilibre. Le schéma de principe de cette technique est reproduit sur la figure III-1.

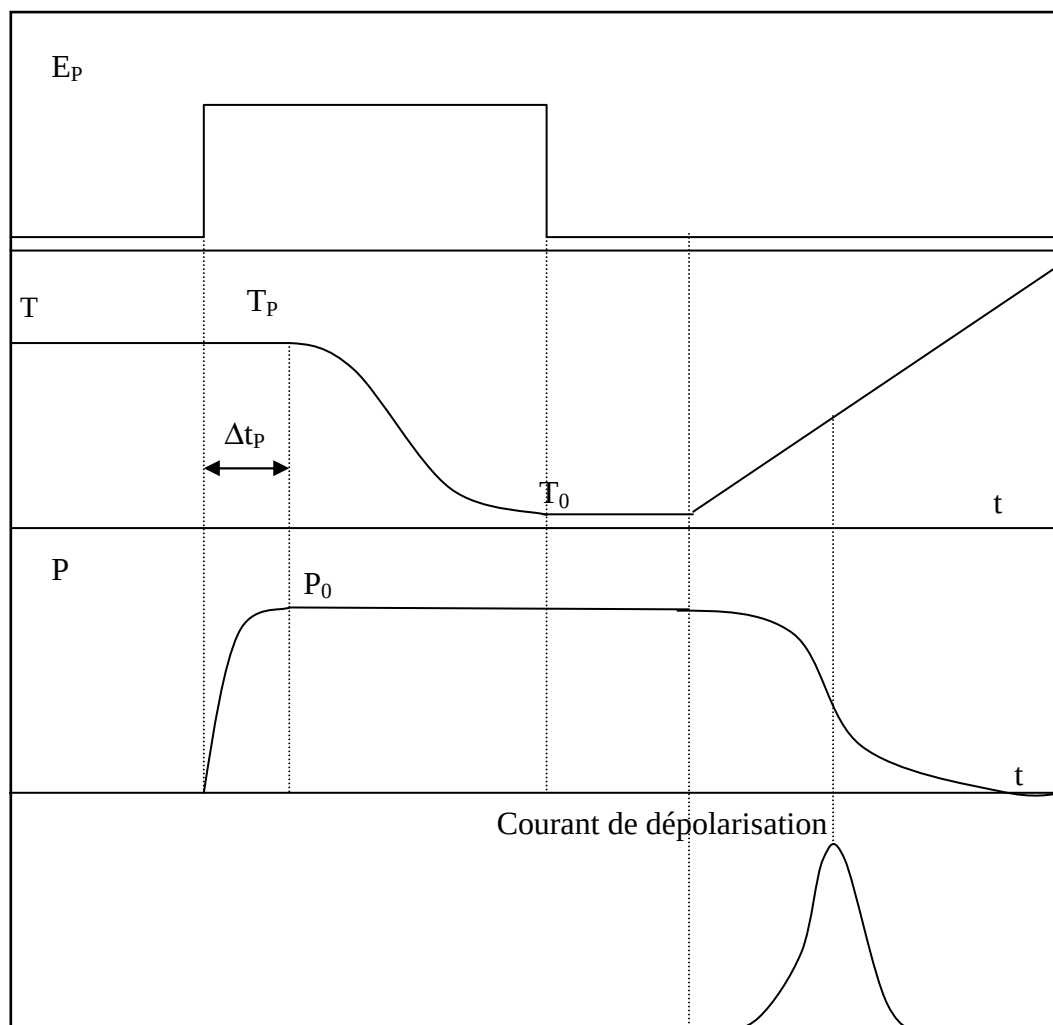


Figure III-1 : Schéma de principe des CTS.

I.1.3 - Technique de résolution des spectres (spectres élémentaires) :

Les spectres de thermo-courants sont en général complexes et nécessitent une décomposition en spectres élémentaires à temps de relaxation supposé unique. On fait appel alors, à la technique des polarisations fractionnées. Comme son nom l'indique, cette dernière consiste à polariser l'échantillon à différentes températures afin d'isoler les processus élémentaires associés au spectre global. Elle a été proposée par *Bucci, Fieschi* et *Guidi* [40]. Son principe est le suivant : L'échantillon est polarisé à une température T_p pendant 3 minutes. Ainsi, tous les dipôles qui s'orientent en direction du champ électrique auront un temps de relaxation $\tau(T)$ supérieur à $\tau(T_p)$. La température est ensuite abaissée à la valeur $T_c = T_p - \Delta T$ où ΔT (fenêtre de décomposition) est de l'ordre de 5°C en général. Le champ électrique est ensuite supprimé et l'échantillon court-circuité à cette température pendant 2 minutes (figure III-2), afin de permettre aux dipôles dont le temps de relaxation $\tau(T)$ est inférieur à $\tau(T_c)$, de revenir à l'équilibre.

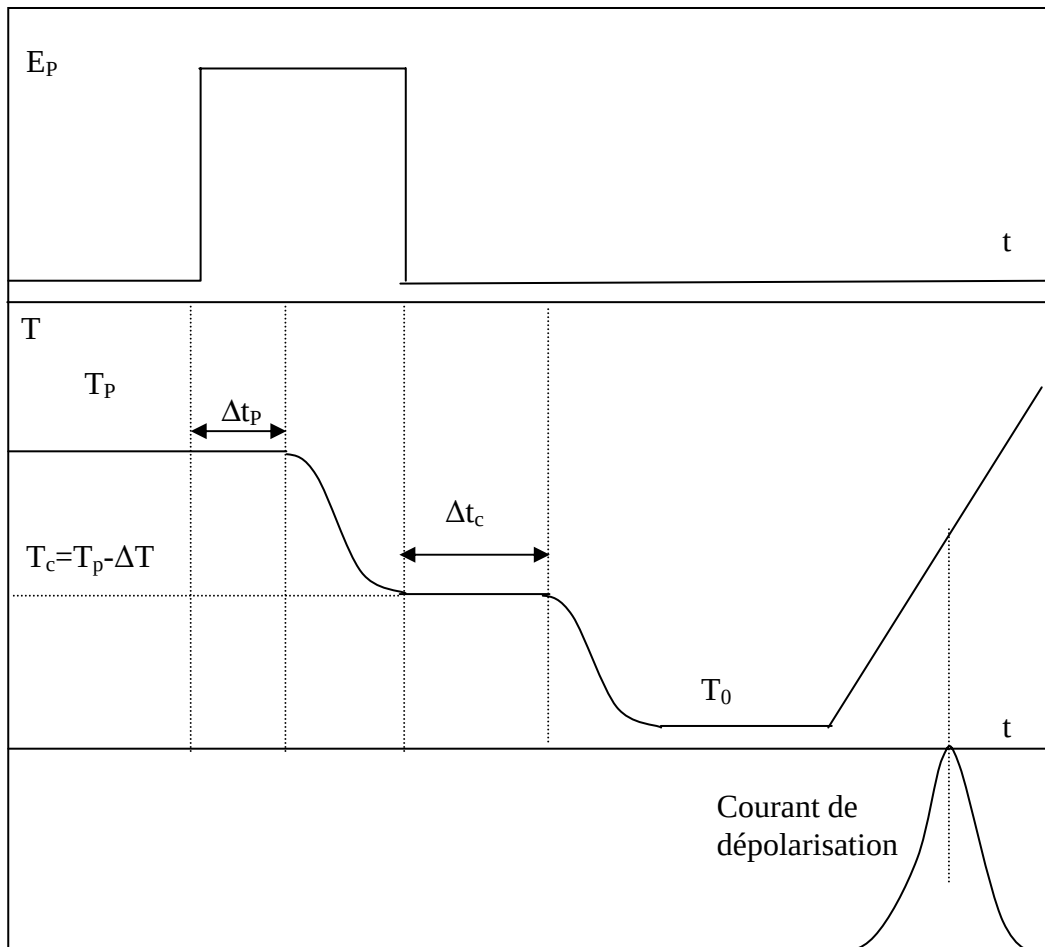


Figure III-2 : Schéma de principe de la technique des polarisations fractionnées.

De ce fait, seuls les dipôles ayant un temps de relaxation $\tau(T)$, tel que : $\tau(T_p) < \tau(T) < \tau(T_c)$ seront affectés par le champ électrique $\vec{E}_p$. Par la suite, on refroidit le système jusqu'à une température T_0 , suffisamment basse pour pouvoir geler les dipôles affectés. Lors du chauffage uniforme de l'échantillon, on enregistre le pic élémentaire relatif à cette « fenêtre » de polarisation. En déplaçant la température T_p dans la plage de température à explorer, on arrive à décomposer le spectre complexe en spectres élémentaires à temps de relaxation unique.

I.2 - Approche théorique (Cas d'un seul temps de relaxation) :

La variation de la polarisation au cours de la remontée en température se traduit par l'apparition d'un courant $J(t)$ opposé au courant de polarisation s'exprimant par :

$$J(t) = \frac{-dP}{dt} \quad (III-2)$$

L'évolution de la polarisation est régie par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dP(t)}{dt} + \frac{P(t)}{\tau(T)} = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \cdot \frac{E(t)}{\tau(T)} \quad (III-3)$$

Le champ électrique s'annulant lorsque les électrodes sont court-circuitées, l'équation précédente devient alors :

$$\frac{dP(t)}{dt} + \frac{P(t)}{\tau(T)} = 0 \quad (III-4)$$

Lorsque la remontée de température est linéaire $T = T_0 + b \cdot t$ (b étant la vitesse de remontée en température), l'intégration de l'équation (III-4) donne :

$$P(T) = P_0 \exp \left[\frac{-1}{b} \cdot \int_{T_0}^T \frac{1}{\tau(T')} \cdot dT' \right] \quad (III-5)$$

Si le temps de relaxation varie selon la loi d'Arrhenius :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp \left(\frac{\Delta H}{kT} \right) \quad (III-6)$$

Où ΔH est l'enthalpie d'activation, il vient alors :

$$P(T) = P_0 \exp \left[\frac{-1}{b \cdot \tau_0} \cdot \int_{T_0}^T \exp \left(\frac{-\Delta H}{kT'} \right) dT' \right] \quad (III-7)$$

Le courant de dépolarisation s'exprime alors sous la forme :

$$J(T) = \frac{P_0}{\tau_0} \exp \left(\frac{-\Delta H}{kT} \right) \cdot \exp \left[\frac{-1}{b \cdot \tau_0} \cdot \int_{T_0}^T \exp \left(\frac{-\Delta H}{kT'} \right) dT' \right] \quad (III-8)$$

Il est à noter ici, que dans un polymère, un temps de relaxation du type *Arrhénius* n'est valable qu'en dessous de la température T_g . Au-delà de la transition vitreuse τ varie selon la loi de WLF comme nous l'avons vu au chapitre II.

Ce courant est représenté par une courbe asymétrique (figure III-3) dont le maximum se situe à la température :

$$T_M = \sqrt{\frac{\Delta H b \tau_0}{k}} \cdot \exp \left(\frac{\Delta H}{kT_M} \right) \quad (III-9)$$

L'aire sous la courbe représente alors la polarisation initiale P_0

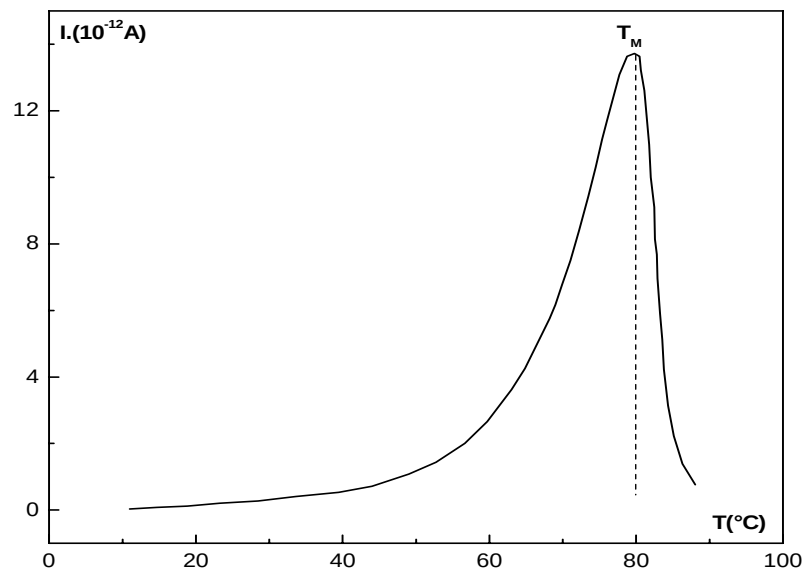


Figure III-3 : Spectre complexe de CTS d'un polymère (polyéthylène téréphtalate PET) [3].

I.3 - Exploitation des pics de courants thermostimulés :

L'exploitation d'un pic de thermocourants permet d'atteindre des paramètres caractéristiques tels que : l'enthalpie d'activation ΔH , et le temps de relaxation $\tau(t)$ Plusieurs méthodes ont été proposées pour la détermination de ces paramètres. Nous citerons dans ce qui suit, les plus utilisées dans la littérature.

I.3.1 - Méthode de la pente initiale :

Elle est basée sur le fait, qu'aux basses températures le facteur en $\exp(-\Delta H / kT)$, prédomine dans l'équation (III-8). L'autre terme peut être gardé constant, de telle sorte que l'on puisse écrire :

$$J(T) = A \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H}{kT}\right) \quad (III-10)$$

D'où :

$$\ln J(T) = \ln A - \frac{\Delta H}{kT} \quad (III-11)$$

Le tracé $\ln J(T)$ en fonction de $1/T$ est alors une droite de pente $(-\Delta H / k)$.

Cette méthode, offre par sa simplicité, un moyen rapide d'évaluation de l'enthalpie d'activation. Une variante de cette méthode est utilisée pour résoudre les spectres complexes de thermo-courants, notamment si l'on veut éviter de faire des remontées élevées de la température (comme c'est le cas des pics vieillis, où le fait de dépasser une certaine température fait disparaître le phénomène à étudier).

I.3.2 - Méthode d'intégration partielle :

Elle a été proposée par *Bucci et Guidi* [40] et c'est celle que nous adopterons pour l'exploitation de la plupart de nos résultats. Elle a l'avantage de déterminer les deux paramètres à la fois : l'enthalpie d'activation ΔH et le temps de relaxation $\tau(T)$.

L'équation (III-4) peut s'écrire sous la forme :

$$\tau(T) = \left[\frac{-1}{P(T)} \cdot \frac{dP(t)}{dt} \right]^{-1} \quad (III-12)$$

Le terme $(-dP/dt)$ représente la densité de courant $J(t)$

Ceci permet d'avoir alors :

$$\tau(T) = \frac{P(T)}{J(T)} \quad (III-13)$$

$P(T)$, représentant la polarisation totale, peut se calculer à partir de l'aire sous le pic élémentaire. On a alors :

$$P(T) = \frac{1}{b} \cdot \int_T^{\infty} J(T) dT \quad (III-14)$$

Une fois τ déterminé, un tracé semi-logarithmique $\ln(\tau) = f(1/T)$ permet d'obtenir, dans le cas d'un temps de relaxation du type *Arrhenius*, une droite de pente $(-\Delta H/k)$, et d'ordonnée à l'origine $\ln(\tau_0)$ des quelles on déduit ΔH et τ_0 .

I.3.3 - Méthode des demi hauteurs :

Cette méthode a été introduite par *Grossweiner* [5]. Elle permet d'obtenir approximativement l'énergie d'activation si on connaît avec précision la température du maximum T_M du pic et les températures T_1 et T_2 à la mi-hauteur. Cet auteur a proposé la formule empirique suivante :

$$\Delta H = 1.51 \cdot k \left(\frac{T_1 \cdot T_M}{T_M - T_1} \right) \quad (III-15)$$

I.3.4 - Nouvelle approche (Méthode de Benrekaa) :

L'intégrale dans l'équation (III-8) peut être approximée en une expansion asymptotique [17] telle que :

$$J(T) = \frac{P_0}{\tau_0} \exp \left[\frac{-\Delta H}{k\tau_0 b} \left(\frac{E_2(z)}{z} - \frac{E_2(z_0)}{z_0} \right) \right] \quad (III-16)$$

Où $E_n(z)$ est une fonction spéciale (fonction intégrale exponentielle) donnée par :

$$E_n(z) = \int_1^{\infty} \frac{\exp(-zt)}{t^n} dt \quad (III-17)$$

Avec : $z = \frac{\Delta H}{kT}$ et $z_0 = \frac{\Delta H}{kT_0}$

On obtient :

$$\ln J(T) \cong \ln A - f - \frac{BT}{bf} \left(1 - \frac{2!}{f} + \frac{3!}{f^2} - \frac{4!}{f^3} + \dots \right) \exp(-f) \quad (III-18)$$

Avec : $f = \frac{\Delta H}{kT}$ (pour $T < T_g$) ou $f = \frac{\Delta H}{k(T - T_\infty)}$ (pour $T > T_g$)

Dans le cas de processus de relaxation élémentaires, l'utilisation de l'équation (III-18) permet de calculer l'enthalpie ΔH , A ainsi que B . L'introduction de ces trois paramètres dans un programme de fit des données expérimentales, a permis d'établir une relation liant B et la température correspondant au maximum du pic élémentaire considéré T_m , telle que :

$$B = \frac{b \cdot \Delta H}{kT_m^2} \exp\left(\frac{\Delta H}{kT_m}\right) \quad (III-19)$$

Cette dernière relation a été vérifiée quelque soit la dépendance de $\tau(T)$.

En considérant uniquement les termes d'ordre 1 dans l'approximation asymptotique et en introduisant B issue de la relation (III-19) on trouve :

$$J(T) = A \exp \left\{ -\frac{\Delta H}{kT} - \frac{T^2}{T_m^2} \exp \left[\frac{\Delta H}{k} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \right] \right\} \quad (III-20)$$

D'où :

$$J(T_m) = A \exp \left(-\frac{\Delta H}{kT_m} - 1 \right) \quad (III-21)$$

on déduit alors l'enthalpie ΔH :

$$\Delta H = \frac{kT_m^2 \cdot J(T_m) \cdot e}{P_0 b} \quad (III-22)$$

Avec $\ln(e)=1$

P_0 est la polarisation totale représentant l'aire sous le pic de thermocourants.

I.4 - Paramètres diélectriques par CTS :

I.4.1 - Equation de Debye :

Si on soumet un matériau solide ou liquide formé de dipôles identiques, sans interaction, à un champ électrique alternatif de fréquence ω , il apparaît un phénomène de relaxation dipolaire. La permittivité complexe ϵ^* est alors donnée par l'équation de Debye [41] :

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (III-23)$$

Où ϵ_s et ϵ_∞ sont les permittivités diélectriques à basse (avant la relaxation) et à très haute fréquence (après la relaxation).

Les parties réelle ϵ' et imaginaire ϵ'' de la permittivité diélectrique sont alors données par les relations :

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (III-24)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (III-25)$$

Les variations de ϵ' et ϵ'' en fonction de la fréquence f sont reproduites sur les figures III-4 et III-5.

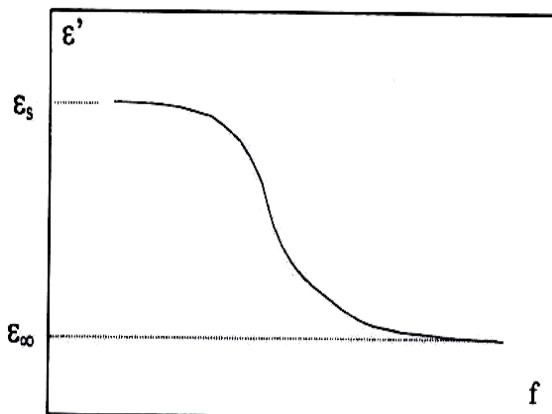


Figure III-4 : Variation de la dispersion diélectrique ϵ' en fonction de la fréquence.

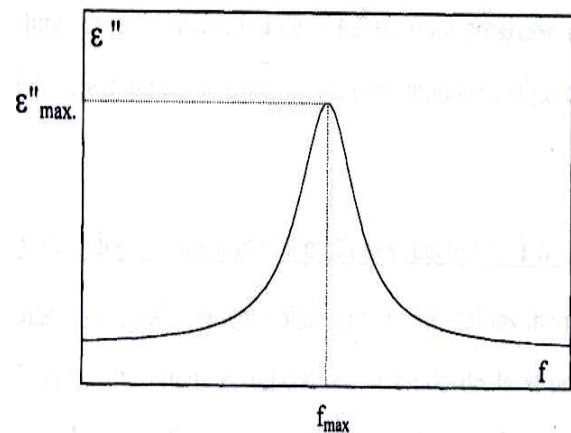


Figure III-5 : Variation de l'absorption diélectrique ϵ'' en fonction de la fréquence.

La représentation de ε'' en fonction de ε' dans le plan complexe est un demi-cercle de centre $((\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)/2, 0)$ et de rayon $(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)/2$. Cette représentation est connue sous le nom de diagramme de Cole et Cole (figure III-6).

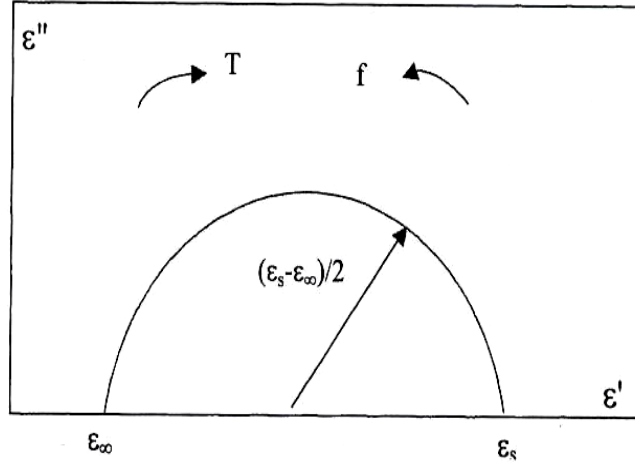


Figure III-6 : Diagramme de Cole et Cole.

I.4.2 - Calcul des facteurs ε' et ε'' à partir des spectres CTS :

Lors de la décomposition du spectre complexe en spectres à temps de relaxation unique (spectres élémentaires), il est possible d'étudier la variation des propriétés diélectriques du matériau. La variation du temps de relaxation en fonction de la température est obtenue à partir de l'équation (III-6). Dans le cas des CTS, la fréquence f équivalente est de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-4} Hz. La polarisation P_0 est donnée par la relation :

$$P_0 = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot \varepsilon_0 \cdot E_p \quad (III-26)$$

L'étude de la structure fine, permet alors de déduire la polarisation P_0 de chaque sous mode de relaxation (aire sous le pic) à partir de la relation :

$$P_0 = \int_0^\infty J(t) dt \quad (III-27)$$

Ceci, nous permet de déterminer, soit le produit $N\mu_i^2$ en remplaçant P_0 par sa valeur dans l'équation (III-1), soit la dispersion diélectrique relative $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)$ en la remplaçant par sa valeur dans l'équation (III-26).

La connaissance de cette dernière et du temps de relaxation $\tau(T)$ permet ainsi de calculer les parties réelle ϵ' et imaginaire ϵ'' de la constante diélectrique ϵ^* à partir des équations (III-24) et (III-25).

I.4.3 - Effet de la température :

L'étude de l'évolution de la permittivité complexe en fonction de la température n'est pas aussi simple que celle en fonction de la fréquence. L'exploitation des courbes faisant intervenir le temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température montre que ces dernières présentent la même allure que celles tracées en fonction de la fréquence.

On montre aussi que les courbes d'absorption $\epsilon''=f(1/T)$ sont d'autant plus aiguës que l'enthalpie d'activation est grande.

Dans un Diagramme de *Cole* et *Cole*, $\epsilon''=f(\epsilon')$, pour une fréquence fixe et une température variable, l'évolution de la température progresse dans le sens contraire de celui des diagrammes de *Cole* et *Cole* conventionnels (figure III-6).

II - L'ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE

II.1 - Principe de la méthode :

L'analyse enthalpique différentielle ou Differential Scanning Calorimetry (DSC), permet de détecter les effets thermiques (phénomènes endothermiques ou exothermiques) se produisant lors d'une transformation ou d'une évolution structurale. Le principe de la mesure revient à déterminer la variation d'enthalpie ΔH mise en jeu, lorsque le matériau est soumis à une variation de température parfaitement linéaire avec le temps.

Lors d'une analyse calorimétrique, le thermogramme enregistré correspond à la variation de dH/dT , c-à-d. celle de C_p (chaleur spécifique), avec la température.

La figure (III-7) montre le schéma de principe de cette technique. Le système est constitué de deux boucles de contrôle de chauffe. La boucle "intégrale" permet d'assurer une montée linéaire de la température de la référence (T_R) et de l'échantillon (T_E) en fonction du temps. La boucle "différentielle" permet d'ajuster la puissance de chauffe, de telle sorte qu'à chaque instant la température T_E soit égale à la température T_R , en compensant les effets endothermiques ou exothermiques, mis en jeu lors des transitions de phases. La compensation de puissance calorifique dQ/dT est mesurée en fonction de la température. La mesure en DSC se fait dans des conditions "normales" (pression constante d'une atmosphère). Les échanges calorifiques correspondent alors à des variations de la fonction "enthalpie"[6].

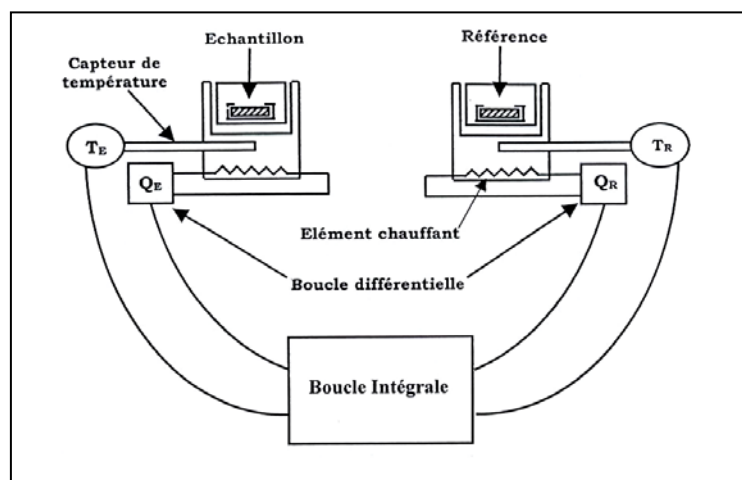


Figure III-7 : Schéma de principe de fonctionnement de la DSC.

II.2 - Brefs commentaires sur les thermogrammes DSC dans le cas des polymères :

Dans un thermogramme de DSC, il y'a généralement trois zones de forte variation de la chaleur spécifique. Le premier changement qui apparaît est un saut de chaleur spécifique endothermique au niveau de la température de transition vitreuse T_g . A un niveau plus élevé, on rencontre un pic exothermique lié à la cristallisation, centré sur la température T_c dite de cristallisation. Finalement à une plus haute température, on observe un pic endothermique lié à la fusion, centré sur la température de fusion T_m (figure III-8).

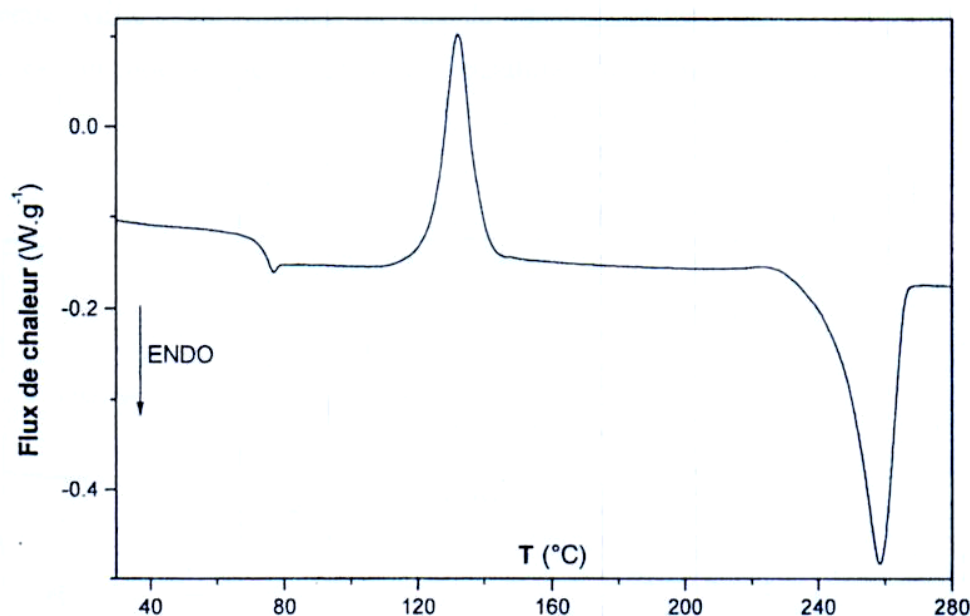


Figure III-8 : *Thermogramme de DSC d'un polymère amorphe (PET).*

II.2.1 - Le saut de chaleur spécifique :

Dans le cas des polymères, la DSC est couramment utilisée pour déterminer la température de transition vitreuse. Celle-ci s'accompagne d'une variation de chaleur spécifique (saut endothermique), faible et peu apparente dans le cas des polymères hautement cristallins. Par contre pour les polymères amorphes, elle est forte et très prononcée. La figure III-9 montre une courbe typique de $C_p(T)$ d'un polymère dans le domaine de transition vitreuse. Il ressort de cette courbe que l'on peut déterminer T_g à partir de quatre manières différentes.

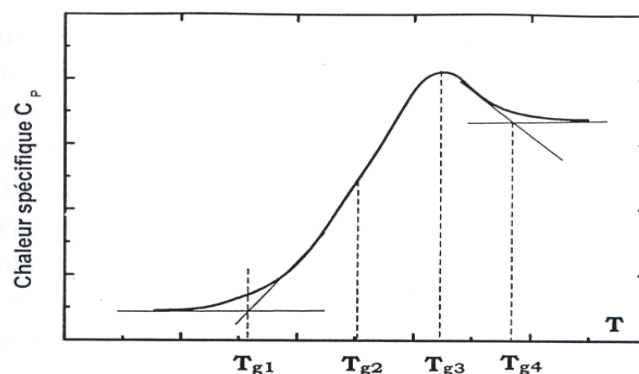


Figure III-9 : Thermogramme schématique $C_p(T)$ et différentes définitions de T_g .

- T_{g1} est la température où l'on détecte, au chauffage, le début de l'évolution structurale du système pour aller de l'état isoconfigurationnel figé vers l'état d'équilibre métastable.
- T_{g2} ou ($T_{midpoint}$) est la température où la courbe $C_p(T)$ présente un point d'inflexion ou bien celle où C_p est égale à la moyenne arithmétique de C_p (verre) et de C_p (liquide), souvent prise comme température de transition vitreuse.
- T_{g3} est la température où la vitesse de modification structurale du système est maximale.
- T_{g4} est la température pour laquelle on peut considérer que l'état d'équilibre métastable est atteint.

II.2.2 - Le pic exothermique de cristallisation :

Plus le polymère est cristallin, moins le pic exothermique est important. Il est presque inexistant dans les polymères hautement cristallins. Sur un thermogramme DSC, ce dernier traduit un gain d'énergie calorifique ($Q_E < Q_R$), du fait qu'au cours de la cristallisation, les macromolécules s'organisent dans des structures très ordonnées (lamelles ou sphérolites), leur permettant de libérer de l'énergie sous forme de chaleur (chaleur latente de cristallisation), conduisant ainsi, l'élément chauffant de l'échantillon à fournir moins d'énergie que celui de la référence.

L'aire mesurée sous ce pic représente l'enthalpie de cristallisation ΔH_c .

II.2.3 - Le Pic endothermique de fusion :

La nature endothermique du pic de fusion ($Q_E > Q_R$), provient du fait qu'en plus de la chaleur nécessaire à l'augmentation de la température de l'échantillon, ce dernier a besoin d'un autre apport d'énergie, représentant l'enthalpie de fusion (chaleur latente de fusion), servant à faire fondre les zones cristallines organisées du polymère.

L'aire sous ce pic représente alors l'enthalpie de fusion ΔH_f

II.3 - Mesure du taux de cristallinité :

A partir d'un thermogramme de DSC, il est possible de calculer le taux de cristallinité X_c , à partir de la relation suivante :

$$X_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_0} \quad (III-28)$$

Où :

ΔH_f est l'enthalpie de fusion.

ΔH_c est l'enthalpie de cristallisation.

ΔH_0 représente l'enthalpie de fusion d'un échantillon à 100% cristallin. Sa valeur donnée par la littérature [3, 6] égale à $117.6 J.g^{-1}$ dans le cas du PET.

II.4 - Application au modèle TNM de la relaxation enthalpique :

Le modèle de *Tool-Narayanaswamy-Moynihan* [9, 26] (TNM) exposé au paragraphe III.4 (chapitre II), décrit d'une manière satisfaisante l'évolution d'une propriété physique au cours de la relaxation structurale, en utilisant la température fictive T_f comme paramètre d'ordre.

Bien que correcte, la description de la transition vitreuse et de la relaxation structurale par ce modèle présente toutefois plusieurs inconvénients. Tout d'abord, le choix pour τ_0 équation (II-42), d'une dépendance en température de type Arrhenius lorsqu'un état d'équilibre est atteint ($T = T_f$) n'est pas en accord avec le comportement WLF observé expérimentalement. Ensuite ce modèle utilise une expression de τ_0 qui reste

empirique, ce qui implique que les paramètres n'ont pas de signification physique claire [9].

Dans le cadre de notre travail, nous nous limiterons à déterminer l'évolution de la température fictive expérimentale $T_{f \text{ exp}}$ en fonction de la température, ainsi que l'énergie d'activation du processus de relaxation Δh^* .

II.4.1 - Détermination de la valeur expérimentale de T_f :

La détermination graphique de la température fictive T_f a été présentée au paragraphe III.4 chapitre II. D'un point de vue analytique, si la propriété relaxante est l'enthalpie, la définition de la température fictive permet d'écrire :

$$H(T) = H_e(T_f) - \int_T^{T_f} C_{pg} dT' \quad (III-29)$$

Où $H_e(T_f)$ est la valeur d'équilibre de l'enthalpie à T_f , et C_{pg} est la capacité calorifique à l'état vitreux.

Cette équation s'écrit sous la forme d'intégrale, à partir des dérivées de l'enthalpie

$$\int_{T_0}^{T_f} (C_{pl} - C_{pg}) dT' = \int_{T_0}^T (C_p - C_{pg}) dT' \quad (III-30)$$

Où C_p est la capacité calorifique mesurée par DSC, C_{pl} est la capacité calorifique de l'état liquide. T_0 est la température de référence, supérieure à la température de transition vitreuse, à laquelle le système est à l'équilibre. Dans notre cas, T_0 est la température de départ de l'histoire thermique subie par l'échantillon de l'ordre de (95°C et 90°C selon la méthode de vieillissement).

La première étape consiste à déterminer les valeurs de la capacité calorifique des états liquide C_{pl} et vitreux C_{pg} : une régression linéaire sur le thermogramme $C_p(T)$ à hautes ($> T_g$) et basses ($< T_g$) températures permet de déterminer ces valeurs, et de les extrapoler respectivement aux températures sous et sur-vitreuse (figure III-10). Ainsi

les différences $(C_{pl} - C_{pg})$ et $(C_p - C_{pg})$ sont déterminées expérimentalement pour chaque valeur de température comprise entre T_i et T_0 (T_i représente la température où commence le chauffage) à partir du thermogramme enregistré au cours du chauffage par DSC.

Le calcul numérique des deux intégrales de l'expression (III-30) par la méthode des trapèzes peut ainsi être effectué.

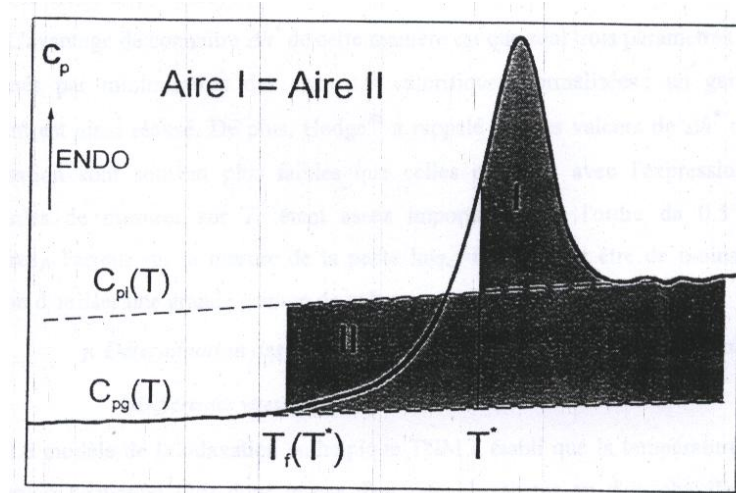


Figure III-10 : Méthode de calcul de la température fictive expérimentale $T_{f \text{ exp}}$, à partir d'un thermogramme $C_p(T)$ [9].

Dès lors, une comparaison des aires correspondant aux deux termes de l'équation (III-30) (voir figure III-10) permet de déterminer l'évolution de la température fictive expérimentale $T_{f \text{ exp}}(T)$: en choisissant une température T^* . L'aire :

$$\int_{T_0}^{T^*} (C_p - C_{pg}) dT' \quad (III-31)$$

est déterminée et peut être comparée à l'aire :

$$\int_{T_0}^{T_f} (C_{pl} - C_{pg}) dT' \quad (III-32)$$

En incrémentant T_f progressivement jusqu'à ce que les deux intégrales soient égales (c'est le cas de la figure III-10).

Dans ce cas, cette dernière sera retenue comme température fictive T_f de la température T^* . En renouvelant cette comparaison pour diverses valeurs de T^* comprises dans l'intervalle $[T_i, T_0]$, on en déduit l'évolution expérimentale $T_{f \text{ exp}}(T)$ dans le domaine de transition

II.4.2 - Détermination de l'enthalpie d'activation Δh^* :

Δh^* peut être déduite directement des évolutions expérimentales de $T_{f \text{ exp}}(T)$ et des températures fictives limites T_f' correspondantes. En effet, *Moynihan* [31] a montré que :

$$\frac{d \ln q_c}{d(1/T_f')} = -\frac{\Delta h^*}{R} \quad (III-33)$$

Cette expression montre que l'enthalpie d'activation Δh^* correspond, au facteur $-1/R$ près, à la pente de droite $\ln q_c = f(1/T_f')$.

q_c : représente la vitesse de refroidissement.

CHAPITRE IV

Matériau et dispositifs expérimentaux

I - MATERIAU

I.1 - Le polyéthylène téréphtalate :

Le polyéthylène téréphtalate, ou plus communément PET, est un polyester aromatique. Notre échantillon nous a été fourni par "Dupont Teijin Films" (Luxembourg). Il se présente sous forme de films minces d'une épaisseur moyenne de $50\mu\text{m}$, son nom commercial est "MYLAR".

I.1.1 - La synthèse :

Le PET est obtenu généralement par polymérisation par étapes de l'éthylène glycol et de l'acide téréphtalique. Le processus commence par la polycondensation du monomère, puis se poursuit essentiellement par la réaction des macromolécules entre elles, entraînant l'accroissement rapide de la masse moléculaire, estimé suivant la littérature [6] à environ 20000 g/mole pour les films minces et pouvant aller jusqu'à 30000 g/mole dans d'autres usages (soufflage de bouteilles, ...) On montre ci-dessous le schéma général de cette réaction.

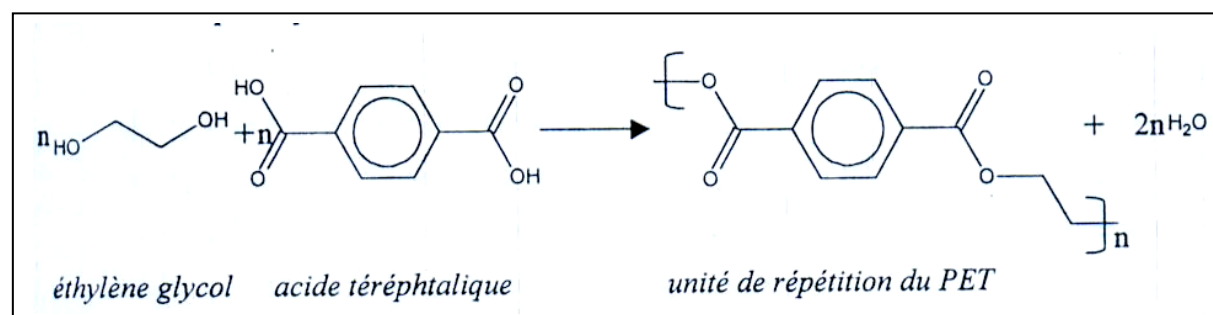


Figure IV-1 : Synthèse du PET à partir de l'éthylène glycol et de l'acide téréphtalique.

Le motif de répétition, de masse 192 g.mol^{-1} , est constitué d'un groupe phényle associé de part et d'autre à un groupe carbonyle (-COO-), dont l'un est relié à un radical éthyle ($\text{CH}_2 - \text{CH}_2$) (figure IV-1).

I.1.2 - Maille cristalline :

La maille cristalline est triclinique et contient un seul motif constitutif : elle est représentée sur la figure IV-2. Les paramètres de maille conventionnelle sont indiqués sur le tableau IV-1.

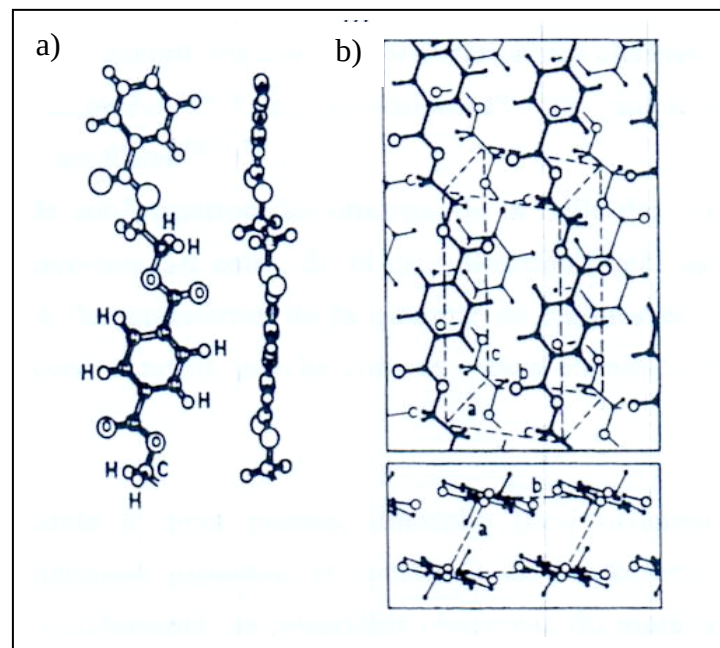


Figure IV-2 : a) Représentation spatiale de la chaîne de PET, b) Schéma de la maille cristalline.

$a = 4.56 \text{ \AA}$	$\alpha = 98.6^\circ$
$b = 5.94 \text{ \AA}$	$\beta = 118^\circ$
$c = 10.75 \text{ \AA}$	$\gamma = 112^\circ$

Tableau IV-1 : Paramètres de la maille cristalline du PET.

Les macromolécules sont presque entièrement étirées dans la maille : le segment glycol et le segment téréphtalate sont en conformation trans. Cette combinaison présente une organisation quasi linéaire de la chaîne (figure IV-2), c'est-à-dire que le noyau benzénique est dans le même plan que les autres groupes, ce qui permet un très grand empaquetage des chaînes, et donc le développement de régions cristallines.

La combinaison de conformation gauche pour le segment glycol et cis pour le segment téréphtalate va induire une structure désordonnée et non orientée amorphe [9].

I.1.3 - Morphologie :

La cristallisation est généralement obtenue par un refroidissement lent à partir de l'état fondu. Le PET amorphe peut également cristalliser sous l'effet d'un recuit à une température supérieure à T_g . La structure qu'il présente alors est comparable à celle

des polymères semi cristallins (voir chapitre I). Elle est constituée de lamelles cristallines en alternance avec de la phase amorphe, ces lamelles sont assemblées radialement autour des germes de cristallisation et constituent des sphérolites.

Cette structure complexe, issue de l'existence de deux phases amorphe et cristalline confère à ce matériau d'importantes caractéristiques physiques.

I.2 - Propriétés physiques du PET :

A cause de la présence du noyau benzénique, le PET est un polymère semi-rigide, ce qui implique une température de fusion élevée atteignant les 260°C. Un recuit caoutchoutique peut le rendre assez cristallin. Aussi, sa bonne aptitude à l'étirage lui permet d'atteindre des taux de cristallinités importants allant jusqu'à 60%.

Cependant, sa semi-rigidité l'empêche de cristalliser rapidement : vite refroidi depuis une température supérieure à sa température de fusion, il reste totalement amorphe à l'état vitreux.

Il peut garder de bonnes propriétés mécaniques sur un large intervalle de température allant des plus basses jusqu'à environ 130°C quand il est hautement cristallin. Ces bonnes propriétés thermomécanique et rhéologique, le rendent facile à l'extrusion, l'injection, et au soufflage ce qui fait qu'il est très présent dans l'industrie (fabrication de pièces rigide pour moteurs électriques, fabrication de jouets, électroménager, film mince à divers usages, ...). Les bonnes propriétés électriques de ce matériau (importante résistivité, grande tension de claquage) lui permettent d'être utilisé comme isolant dans les fils et câbles électriques à haute tension. Il conserve notamment de bonnes propriétés diélectriques à l'état vitreux servant ainsi à la fabrication des condensateurs. Sa grande résistance et son inertie à la réaction chimique font de lui un leader dans l'industrie agroalimentaire (emballage, fabrication de bouteilles ...). C'est un matériau à presque 100% recyclable ce qui fait de lui un matériau idéal pour la sauvegarde de l'environnement. La possibilité de faire varier la morphologie cristalline et le taux de cristallinité dans une large gamme de valeurs font de ce matériau un très bon sujet de recherche fondamentale.

Les principales caractéristiques physiques du PET sont rassemblées dans le tableau IV-2.

Permittivité relative ($f < 10^6$ Hz)	$3 < \epsilon_r < 3.2$
Chaleur spécifique volumique	$1.74 \cdot 10^6 \text{ J} / \text{m}^3 \cdot \text{K}$
Contrainte au seuil d'écoulement	80Mpa
Température de transition vitreuse	75-80°C
Température de fusion	256°C
Indice de réfraction	1.64
Masse volumique	1.3-1.45g/cm ³
Résistivité électrique	$10^8 \Omega \cdot \text{cm}$
Module de traction	2000Mpa
Module de Young	$3.4 \cdot 10^9 \text{ pa}$
Absorption d'eau 24h	<0.5%
Tension de claquage	180Mv/m

Tableau IV-2 : *Caractéristiques physiques du PET.*

II - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

II.1 - Dispositif expérimental de mesures par (CTS) :

La technique des courants thermiquement stimulés (CTS) s'avère bien adaptée à l'étude des processus de relaxation. Cette technique nous a permis de mettre en évidence le mode de relaxation principal α , d'étudier l'influence des conditions de polarisation sur ce dernier, ainsi que l'influence du recuit caoutchoutique et son impact sur les propriétés électriques et diélectriques du PET. Le dispositif expérimental ayant permis de réaliser cette étude comprend :

- Une enceinte de conditionnement de l'échantillon.
- Un groupe de pompage.
- Un système de mesure et d'enregistrement.

II.1.1 - L'enceinte de conditionnement de l'échantillon :

Elle est constituée d'un cylindre creux, en acier inoxydable comportant trois passages latéraux. L'un de ces passages aboutit à deux vannes : l'une est destinée à faire le vide et l'autre sert à injecter le gaz. Le deuxième passage assure l'alimentation du système de chauffage par l'intermédiaire d'une source de tension alternative (48V). Quant au troisième passage, il permet la connexion avec le système de mesure.

A l'intérieur de ce cylindre, l'échantillon qui se présente sous la forme d'un film cylindrique d'environ 50 μm d'épaisseur et de 13 mm de diamètre, est placé entre deux électrodes circulaires horizontales en acier inoxydable, constituant ainsi un condensateur plan (figure IV-3). Ces électrodes sont fixées à des tiges rigides en acier inoxydable, assurant le passage du courant.

Un couvercle en téflon, assurant un isolement thermo-électrique, est muni de passages électriques étanches, permettant la liaison entre les électrodes et une boîte de connexion.

Sur la figure IV-4, est représentée une coupe longitudinale de la cellule de mesures. On note sur celle-ci que dans l'une des électrodes, un trou d'environ 2mm de diamètre a été perforé de façon à pouvoir insérer la sonde de température (Pt 100), de manière à pouvoir mesurer la température au voisinage immédiat de l'échantillon.

La température de l'enceinte varie de -180°C à 200°C et le refroidissement s'effectue en plongeant la cellule dans un vase "Dewar" contenant de l'azote liquide. Quant au chauffage, il est assuré par l'intermédiaire d'une résistance électrique de 30Ω (thermocoax), bobinée sur un cylindre métallique autour du système d'électrodes, ceci, afin d'assurer un flux de chaleur uniforme autour de l'échantillon.

Les opérations de polarisation, de dépolarisation et de court-circuit de l'échantillon se font par l'intermédiaire de la tige centrale reliée à l'électrode de mesure.

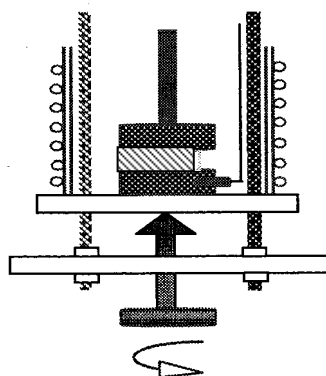


Figure IV-3 : Disposition de l'échantillon entre les électrodes.

II.1.2 - Groupe de pompage :

Afin d'opérer sous de bonnes conditions expérimentales, un groupe de pompage (figure IV-5) est relié à la cellule de mesure, à travers l'un de ses passages latéraux, par un tuyau métallique flexible (tombac). Ce groupe permet d'effectuer un dégazage, de manière à éliminer toute trace de vapeur d'eau et d'impuretés pouvant perturber les mesures. Il est constitué d'une pompe primaire à palettes couplée à une pompe secondaire à diffusion d'huile, qui permettent d'obtenir un vide assez poussé de l'ordre de 10^{-5} mbar. Un ensemble de vannes permet d'effectuer les différentes opérations. La pression à l'intérieur de la cellule est mesurée grâce à des manomètres à sortie analogiques. Notons finalement qu'un circuit fermé à circulation d'eau refroidie a été mis en place, afin de refroidir le corps de la pompe secondaire et éviter toute remontée d'huile vers la cellule.

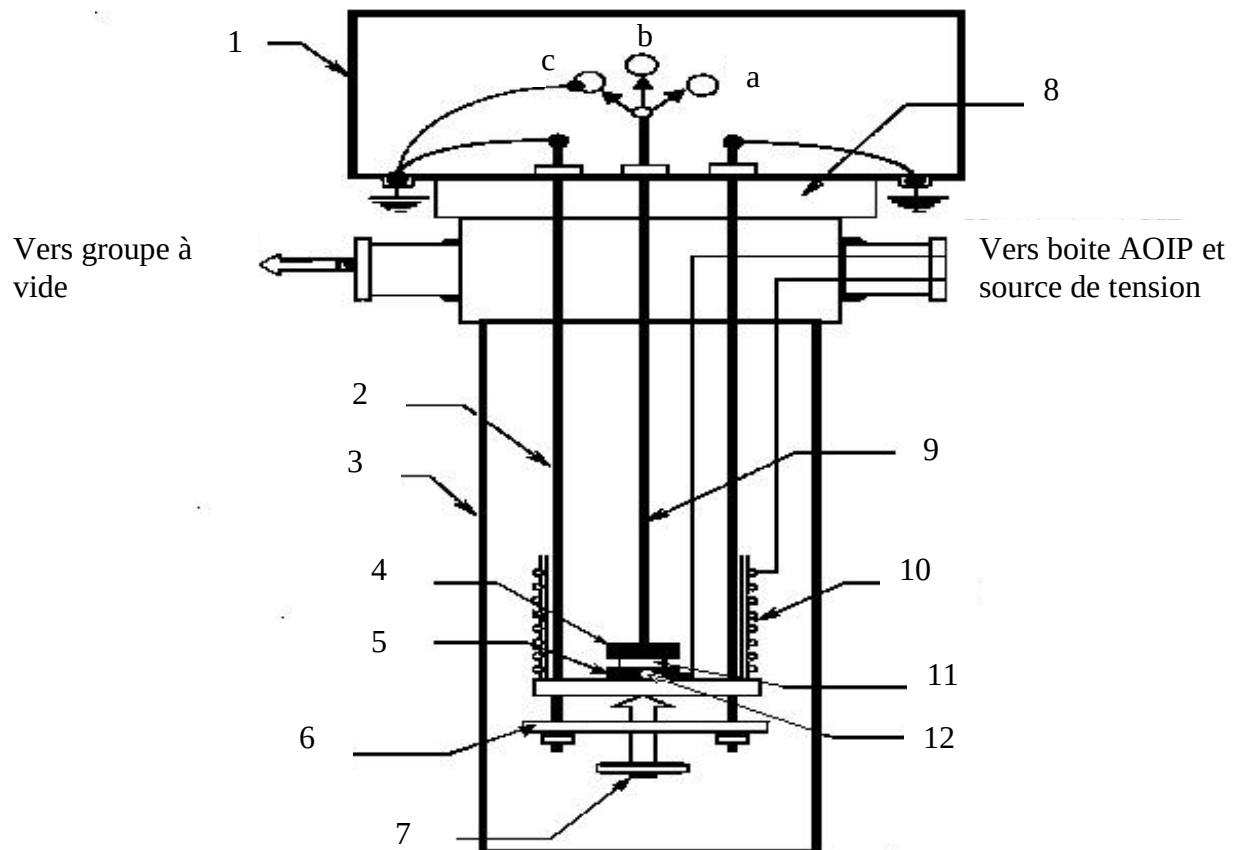


Figure IV-4 : Coupe longitudinale de l'enceinte de conditionnement.

- 1) Blindage électrostatique
- 2) Tige en acier reliée à la masse
- 3) Enceinte
- 4) Electrode de mesure
- 5) Electrode de masse
- 6) Support mobile
- 7) Vis de réglage
- 8) Téflon
- 9) Tige rigide de mesure
- 10) Thermocoax
- 11) Echantillon
- 12) Sonde de température

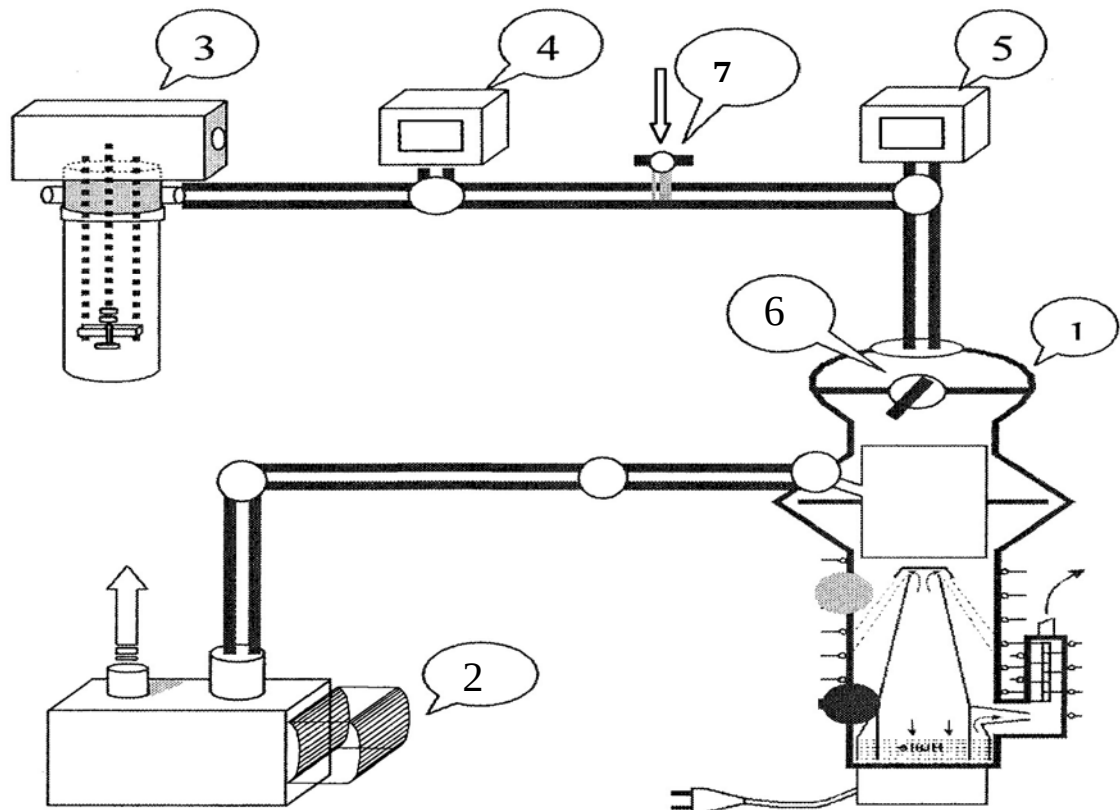


Figure IV-5 : Groupe de pompage.

- 1) Pompe secondaire
- 2) Pompe primaire
- 3) Cellule de mesure
- 4) Jauge de vide primaire
- 5) Jauge de vide secondaire
- 6) Vanne de basculement vide primaire, vide secondaire.
- 7) Vanne pour injection de gaz

II.1.3 - Le système de mesure et d'enregistrement :

Les manipulations de CTS consistent à mesurer et à enregistrer des courants de dépolarisation en fonction de la température. Le dispositif électrique permettant d'effectuer cette opération comporte :

- Une source de tension HEWLETT PACKARD couvrant la gamme (0-600V) servant à polariser les échantillons à étudier.
- Un électromètre KEITHLEY 610C de sensibilité limite 10^{-14} A nécessaire à l'enregistrement du courant de dépolarisation.
- Une sonde (Pt 100) branchée sur un thermomètre digital (TN2AS) qui permet de lire la température et possédant une sortie analogique pour enregistreur.
- Une table traçante SERFAM, à laquelle sont reliées les sorties analogiques du thermomètre digital et de l'électromètre afin d'enregistrer le courant de dépolarisation en fonction de la température.

Toutes les liaisons électriques ont été réalisées à l'aide de câbles coaxiaux, afin d'assurer le blindage électrostatique. Les masses des appareils ont été reliées à une prise de terre. Le schéma de la figure IV-6 reproduit le circuit électrique de mesure décrit.

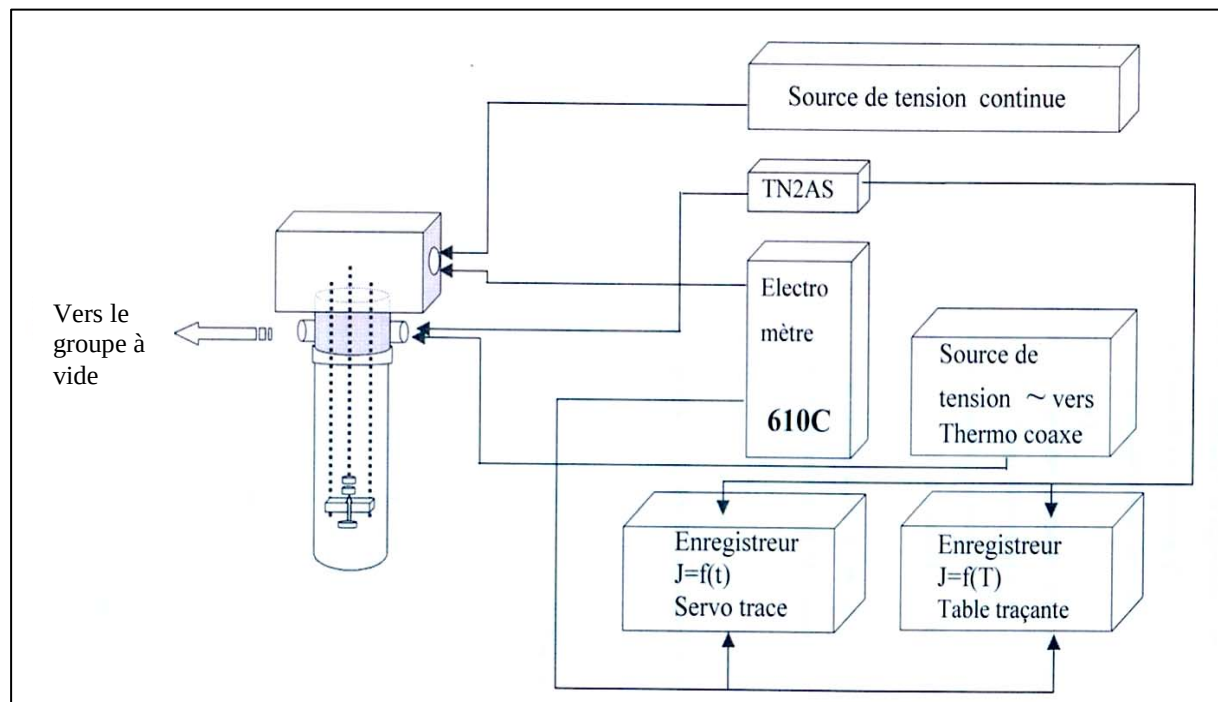


Figure IV-6 : Schéma du dispositif expérimental de mesure et d'enregistrement.

II.2 - Dispositif expérimental d'analyse enthalpique différentielle (DSC) :

La caractérisation thermique des échantillons de PET, notamment l'étude du recuit caoutchoutique et du phénomène de vieillissement physique, a été réalisée par analyse enthalpique différentielle (DSC), avec le calorimètre DSC Q10 de Thermal Analysis instruments. Ce dernier est relié à un micro-ordinateur doté de deux logiciels : l'un permettant l'exécution et le contrôle automatique du protocole expérimental ordonné, l'autre consacré à l'analyse des thermogrammes enregistrés.

Toutes les expériences sont faites sous pression atmosphérique. Le gaz d'azote utilisé comme conducteur thermique dans le calorimètre, est injecté à 50 ml/min à travers un débitmètre.

La figure IV-7 est une reproduction du dispositif expérimental utilisé au cours de cette étude.



Figure IV-7 : *Dispositif expérimental de la DSC Q10.*

CHAPITRE V

Résultats expérimentaux et discussions

I - ETUDE DES MOUVEMENTS MOLECULAIRES DANS LE PET AMORPHE PAR (CTS) :

L'échantillon à étudier, qui se présente sous forme d'un disque mince de 13mm de diamètre, est placé entre les électrodes. Un serrage de ces dernières permet d'assurer un bon contact et d'éliminer toute lame d'air pouvant fausser les mesures. Par la suite et grâce au système de pompage, un vide poussé est effectué permettant ainsi d'avoir un bon dégazage au sein de la cellule de mesure. De l'hélium est ensuite injecté sous une pression de 500 torrs : il sert de gaz d'échange. Une fois ces opérations réalisées, un cycle de CTS classique est effectué.

I.1 - Caractérisation de l'échantillon :

L'étude du PET amorphe se fait en trois étapes principales : la première consiste à mettre en évidence les différentes relaxations qui peuvent exister dans le polymère, pour une gamme de température qui s'étend de -175°C jusqu'à 90°C . On s'intéresse en second lieu à la structure fine du pic de relaxation principal. Finalement, une étude complémentaire de l'effet des conditions de polarisations nous permettra de mieux connaître la nature de ce pic.

I.1.1 - Spectre global :

Le spectre global représenté sur la figure V-1 est obtenu après polarisation de l'échantillon pendant trois minutes à la température $T_p = 75^{\circ}\text{C}$ sous un champ électrique $E_p = 16.10^5 \text{ V/m}$. Une fois la durée de polarisation écoulée, l'échantillon est refroidi jusqu'à la température $T_0 = -175^{\circ}\text{C}$ avec une vitesse de refroidissement $d = -10^{\circ}\text{C/min}$. A cette température, on supprime le champ électrique et l'échantillon sera court-circuité pendant une durée $\Delta t_{cc} = 2 \text{ min}$, afin d'éliminer les courants résiduels. Une remontée de la température à la vitesse $b = 6^{\circ}\text{C/min}$ permet alors l'enregistrement du spectre complexe de la figure V-1. Ce dernier fait apparaître un pic de relaxation large, de faible intensité dont le maximum se situe à $T_{M1} = -95^{\circ}\text{C}$ et un

deuxième pic plus intense et étroit, dont le maximum coïncide avec la température

$$T_{M2} = 79.4^{\circ}\text{C}$$

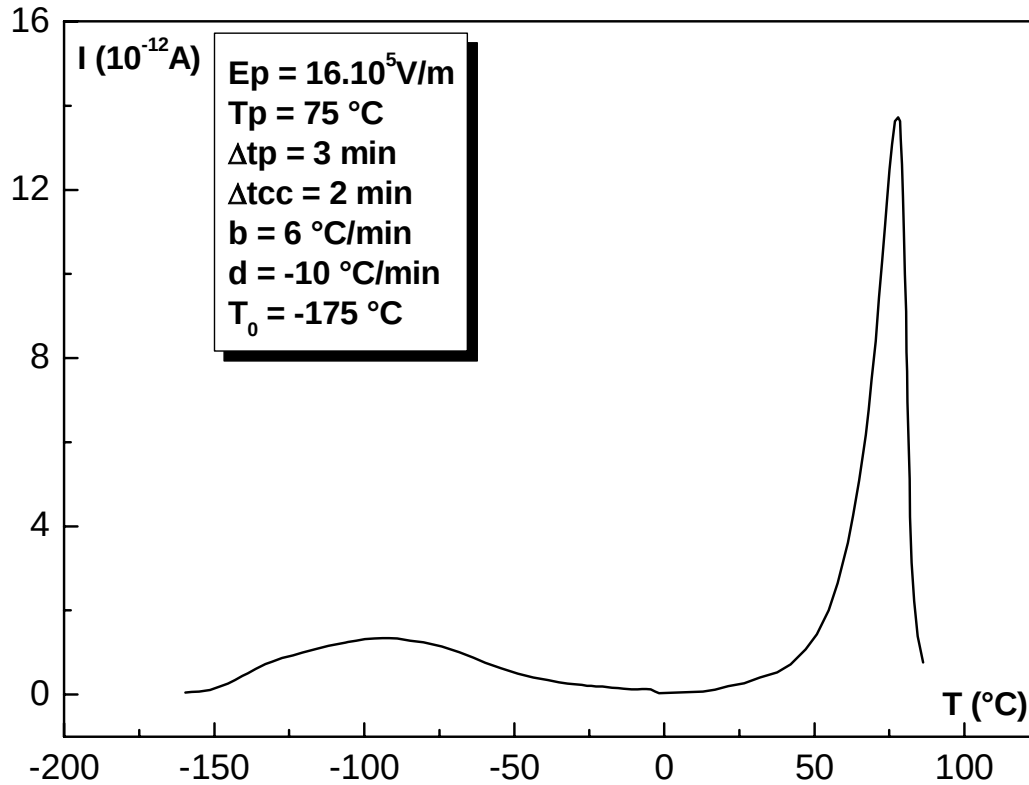


Figure V-1 : Spectre global du PET amorphe.

I.1.2 - Pic principal à moyenne température (pic α) :

Il est obtenu en effectuant le même cycle CTS décrit précédemment, à la seule différence que cette fois-ci l'échantillon est court-circuité à la température $T_0 = 0^{\circ}\text{C}$. De ce fait on élimine le mode observé à basse température ($T_{M1} = -95^{\circ}\text{C}$). La figure V-2 représente le spectre CTS ainsi obtenu. On y remarque alors la présence d'un seul mode de relaxation. Il se présente sous la forme d'un pic intense, asymétrique, dont la position du maximum de courant se situe à $T_M = 79.4^{\circ}\text{C}$, coïncidant ainsi avec le maximum T_{M2} observé sur le spectre globale de la figure V-1. Ce mode de relaxation, au vu de son importante intensité en courant, sera appelé "pic principal".

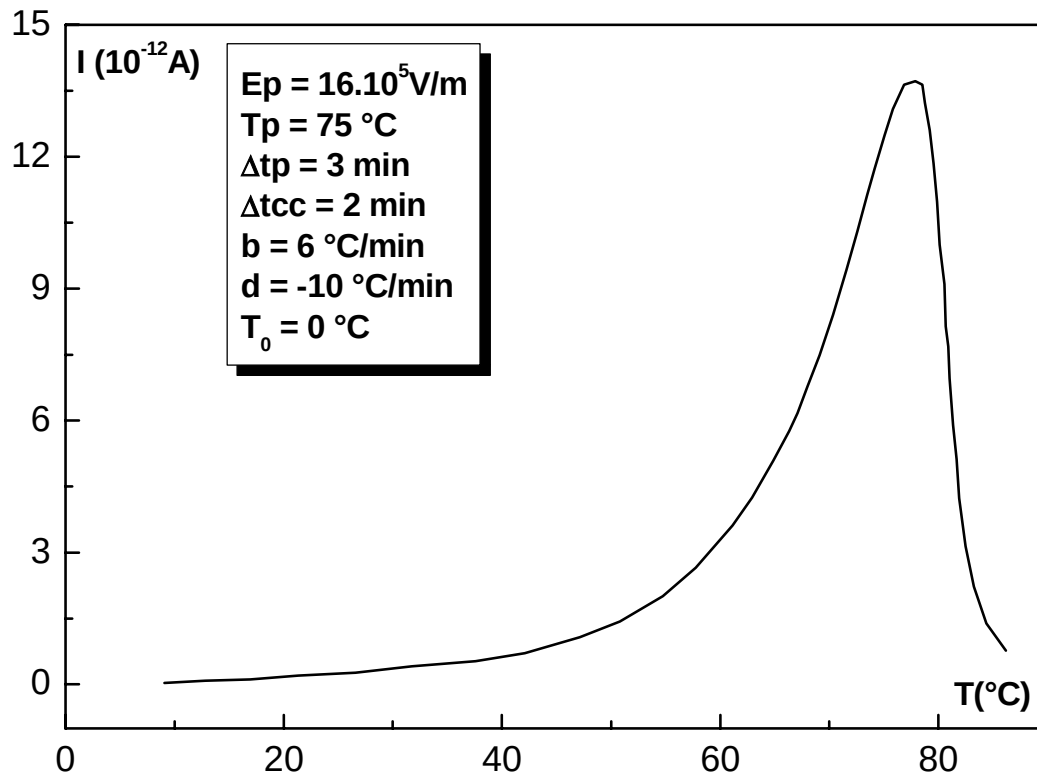


Figure V-2 : Pic de relaxation principal du PET amorphe.

I.1.3 - Structure fine du pic principal :

La résolution du pic principal de la figure V-2 en spectres élémentaires a été effectuée en utilisant la technique des polarisations fractionnées décrite au paragraphe III. Afin d'obtenir des spectres à temps de relaxation unique, une fenêtre de polarisation de l'ordre de $\Delta T = 5^\circ\text{C}$ a été adoptée. Les conditions de polarisation sont rapportées sur la figure V-3. Nous avons aussi reproduit le spectre principal ainsi que les spectres élémentaires correspondants.

On constate sur cette dernière l'apparition d'une distribution de spectres autour de 80°C et dont l'enveloppe reproduit fidèlement la forme du pic principal. L'exploitation de ces spectres nous a permis de déterminer les paramètres caractéristiques (enthalpie d'activation ΔH_i , et facteur préexponentiel τ_{0i}) de chaque processus élémentaire. Afin d'y accéder nous avons utilisé la méthode d'intégration partielle des pics (M.I.P) que nous avons détaillée au chapitre III. Nous discuterons l'ensemble des résultats issus de cette étude au paragraphe I-3.

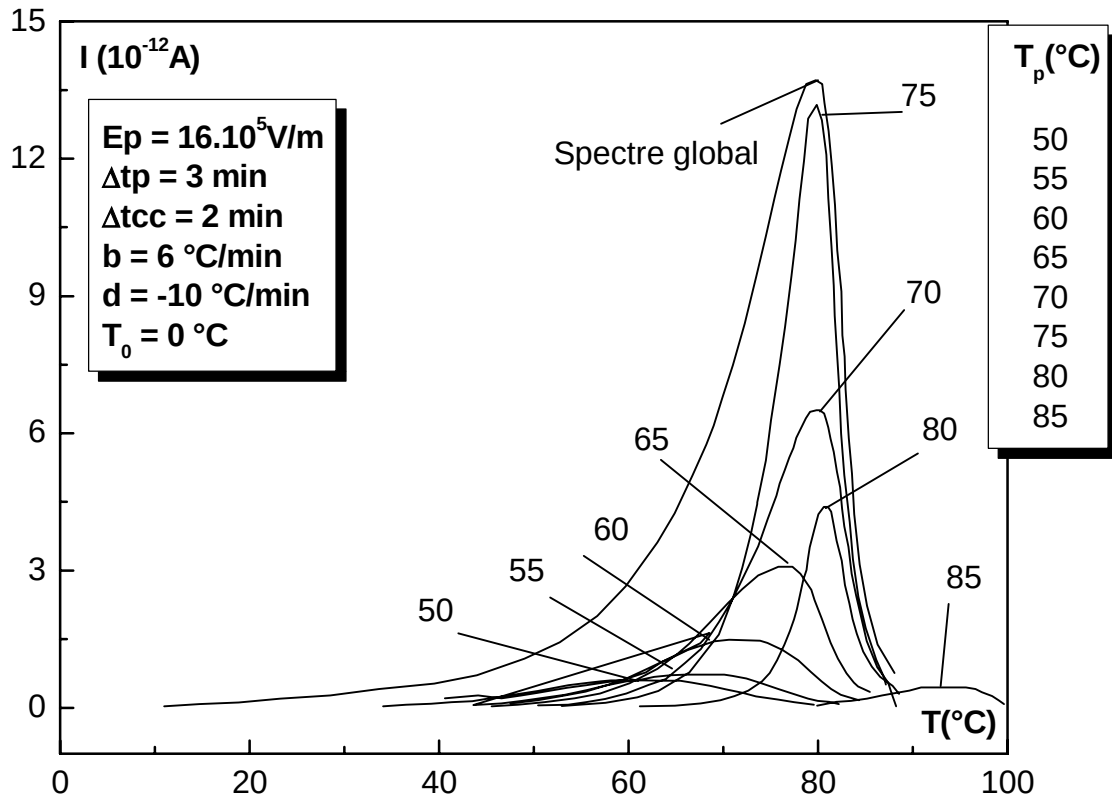


Figure V-3 : Spectres élémentaires de CTS du PET amorphe non recuit.

I.2 - Etude de l'effet des conditions de polarisation sur le mode α

I.2.1 - Influence du champ électrique de polarisation :

L'un des principaux facteurs influençant les spectres de CTS est le champ électrique de polarisation E_p . Nous avons essayé au cours de ce travail d'étudier l'influence de ce dernier, sur le pic principal observé dans le PET. Pour cela, nous avons enregistré une série de spectres de thermocourants, obtenus en effectuant des cycles de CTS classiques avec différents champs de polarisation. L'amplitude des champs appliqués ainsi que les conditions adoptées au cours de ces expériences sont indiquées sur la figure V-4. Cette dernière fait ressortir une évolution monotone de l'intensité de courant en fonction du champ électrique. On note aussi que la température du maximum est très peu affectée par les variations du champ électrique de polarisation et reste au voisinage de $T_M = 79^\circ\text{C}$.

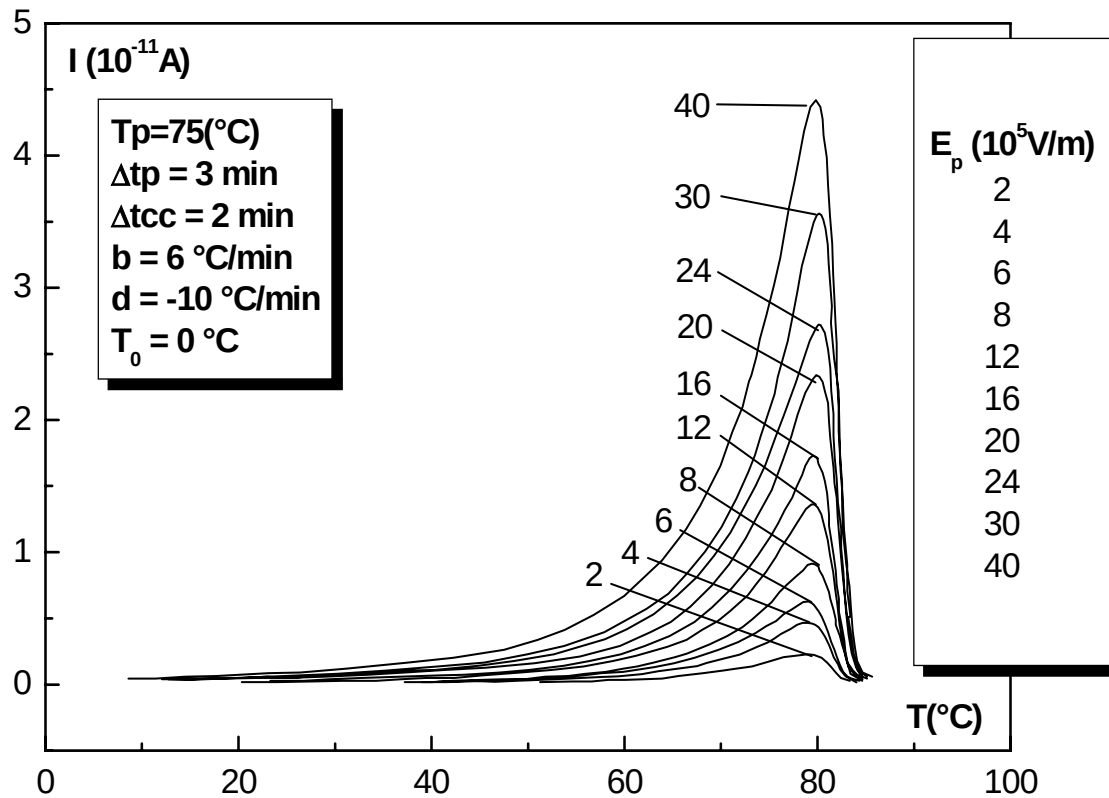


Figure V-4 : Evolution des spectres de CTS du PET amorphe en fonction du champ électrique de polarisation.

I.2.2 - Influence de la température de polarisation :

Pour mettre en évidence l'influence de la température de polarisation sur le mode de relaxation principal, nous avons effectué plusieurs enregistrements de CTS à différentes températures de polarisation allant de 50°C à 85°C par palier de 5°C. La figure V-5 représente les spectres de thermocourants obtenus.

En observant cette figure nous pouvons dire que l'intensité du courant augmente avec la température de polarisation et tend vers une saturation à partir de $T_p = 75^\circ\text{C}$. D'autre part, la position du maximum des pics évolue dans le même sens et de la même façon que l'intensité, présentant aussi une saturation à partir de $T_p = 70^\circ\text{C}$.

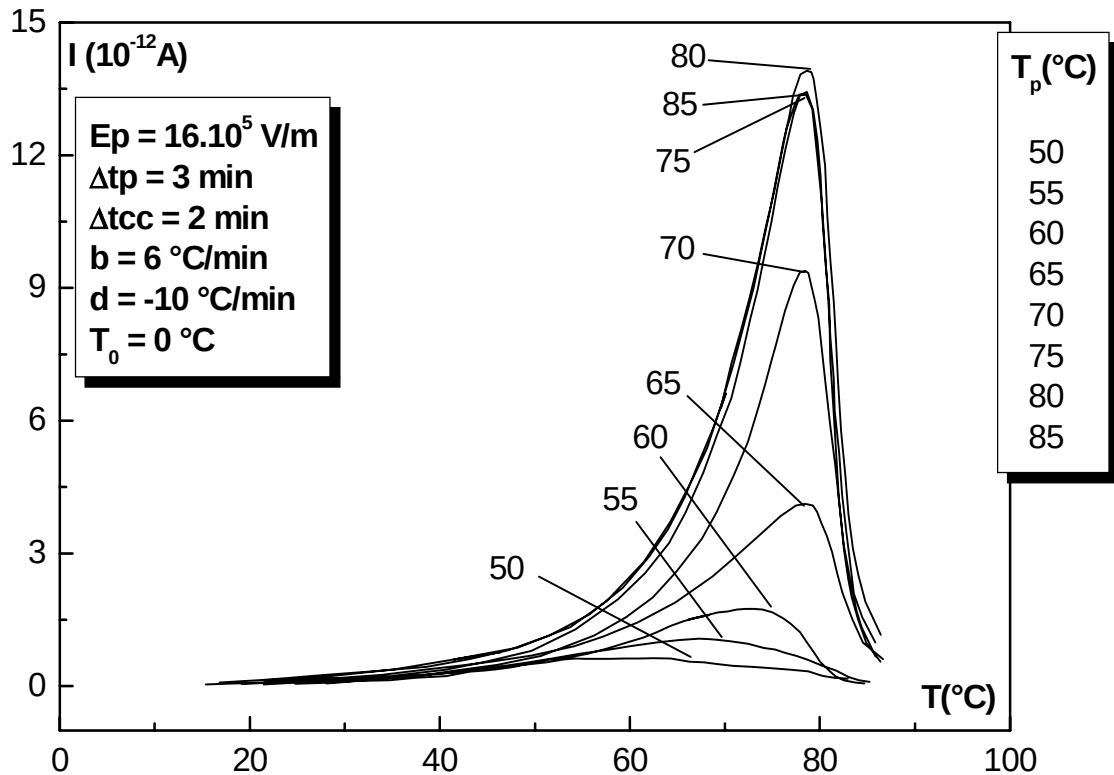


Figure V-5 : Evolution des spectres de CTS du PET amorphe en fonction de la température de polarisation.

I.2.3 - Influence du temps de polarisation :

Pour étudier l'influence du temps de polarisation sur le mode de relaxation principal (ou pic α), nous avons polarisé notre échantillon à la température $T_p = 75^\circ\text{C}$, pour différentes durées de polarisation, rapportées sur la figure V-6. Il est à noter que dans ces expériences, le champ électrique de polarisation E_p est directement supprimé après l'écoulement du temps de polarisation, suivi instantanément par un refroidissement rapide de l'échantillon, dans le but de "geler" la polarisation et éviter toute réorientation des dipôles.

On peut conclure, à partir de cette étude, que l'amplitude des pics de relaxation augmente avec le temps de polarisation et tend à se saturer à partir de $\Delta t_p = 120\text{s}$. Quant à la température des maximums, elle conserve plutôt, une valeur constante aux environs de $T_M = 79.2^\circ\text{C}$. Il est à souligner que pour les faibles valeurs du temps de polarisation (inférieurs à 20s), cette dernière prend des valeurs légèrement supérieures, ($T_M = 80.2^\circ\text{C}$).

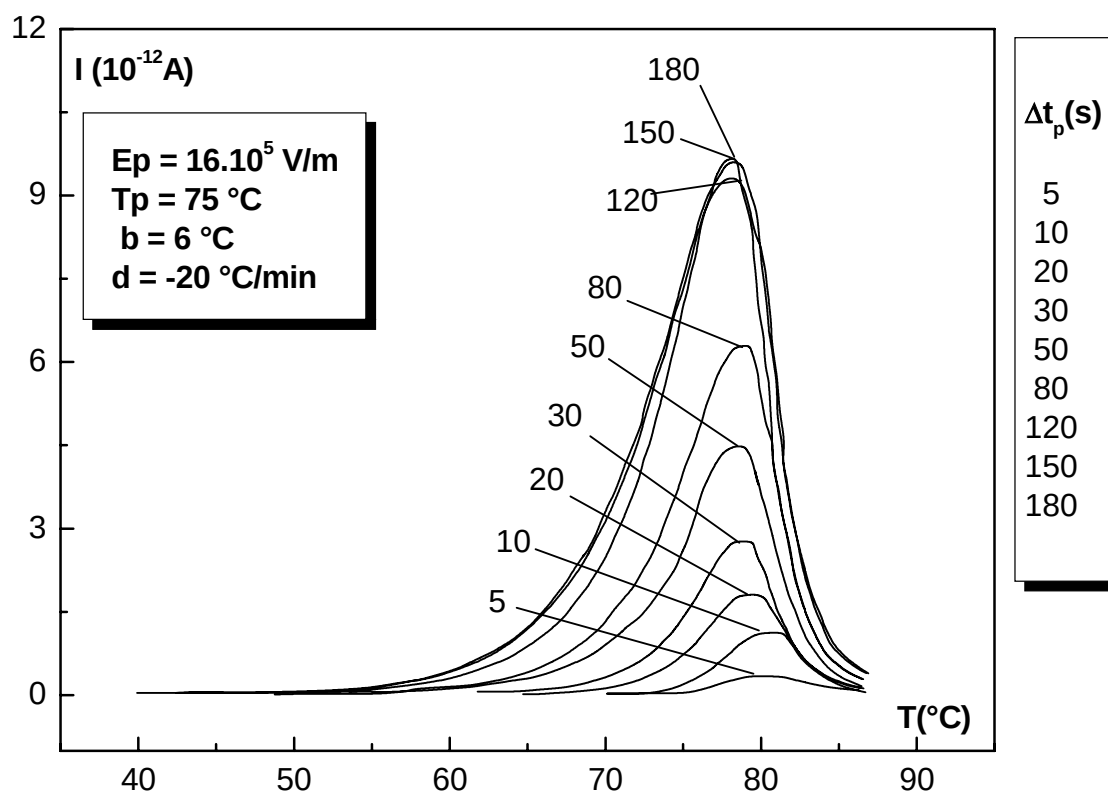


Figure V-6 : Evolution des spectres de CTS du PET amorphe en fonction du temps de polarisation.

I.2.4 - Influence de la vitesse du chauffage :

Nous avons enregistré des spectres de CTS, à différentes vitesses de chauffage, avec les mêmes conditions de polarisation (voir légende figure V-7).

Nous pouvons constater sur cette figure, que l'intensité de courant et la température du maximum des pics de thermocourants, évoluent d'une façon monotone dans le même sens de variation de la vitesse de chauffage.

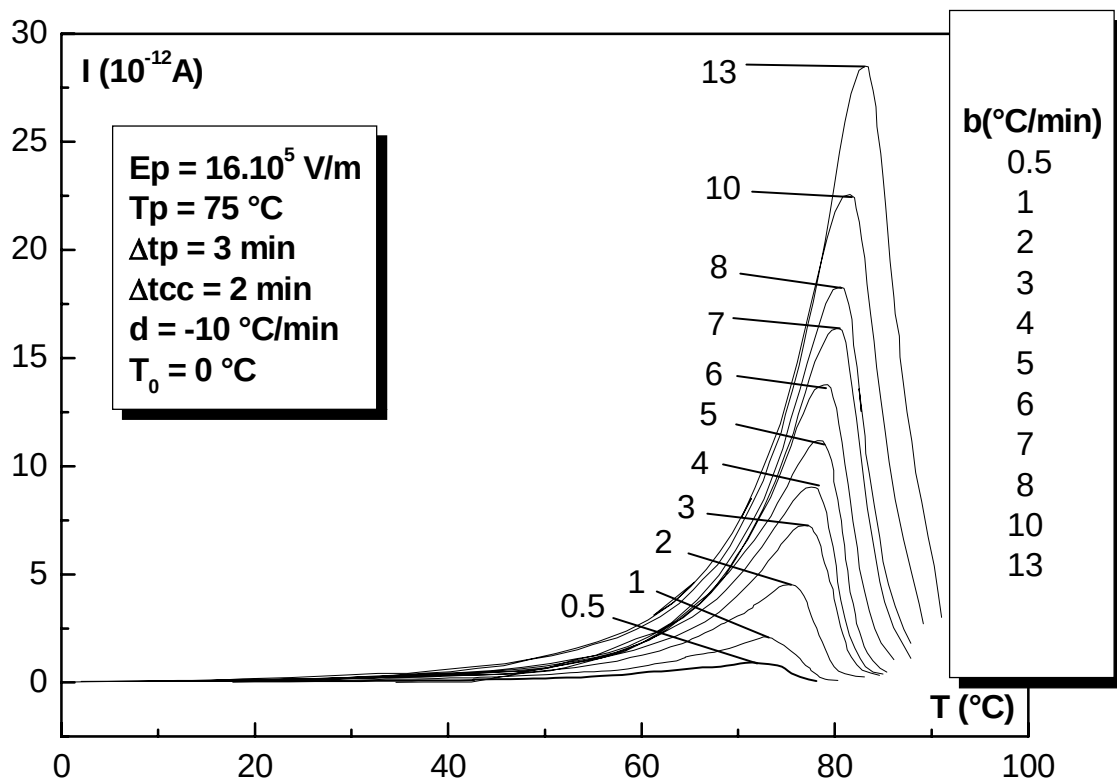


Figure V-7 : Evolution des spectres de CTS du PET amorphe en fonction de la vitesse de chauffage.

I.3 - Discussion :

L'analyse du spectre global situé entre -175°C et 85°C , a révélé la présence de deux pics de relaxation : l'un, très large, couvrant une gamme de températures qui s'étend de -175°C à -20°C , l'autre, étroit, plus intense que le premier et situé entre 30°C et 85°C . Ce résultat a été mis en évidence par plusieurs chercheurs [42, 43, 44].

Le premier pic correspond au mode de relaxation secondaire appelé mode β , existant dans plusieurs polymères. A. Gourari et al [45] et R.F. Boyer [10] ont confirmé que des mouvements localisés, ne mettant en jeu qu'un nombre restreint d'atomes de carbone de la chaîne principale, sont à l'origine de cette relaxation, ce qui explique la forme très large et la faible intensité de ce pic. Les résultats obtenus par S. Mesbah [46] et N. Benrekaa [47] au cours de leurs travaux sur le PET, s'accordent avec la présente étude. Ils ont détecté également de faibles énergies d'activation (inférieures à 1eV), caractéristique d'un mode de relaxation secondaire et thermiquement activé.

J. Menegotto [48] pour sa part, décompose le processus β en deux sous-modes : l'un β_1 associé à des mouvements localisés du groupement carbonyle et l'autre β_2 attribué à des mouvements du groupement phényle.

Le deuxième pic observé à $T_M = 79.4^\circ\text{C}$ est le mode principal, ou mode de relaxation α . Il est associé à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse, détectée dans tous les polymères amorphes [10]. Cette transition est attribuée à des mouvements coopératifs, mettant en jeu un nombre élevé d'atomes de la chaîne principale (environ cinquante atomes de carbone) [5]. L'exploitation des pics résolus, relatifs à ce mode nous a permis de tracer le diagramme d'Arrhenius de la figure V-8. On constate alors que les processus qui se manifestent à des températures inférieures à la température de la transition vitreuse T_g sont bien représentés par des droites. Ceci permet de conclure donc, qu'en dessous de la température de transition vitreuse, le temps de relaxation obéit à la loi d'Arrhenius.

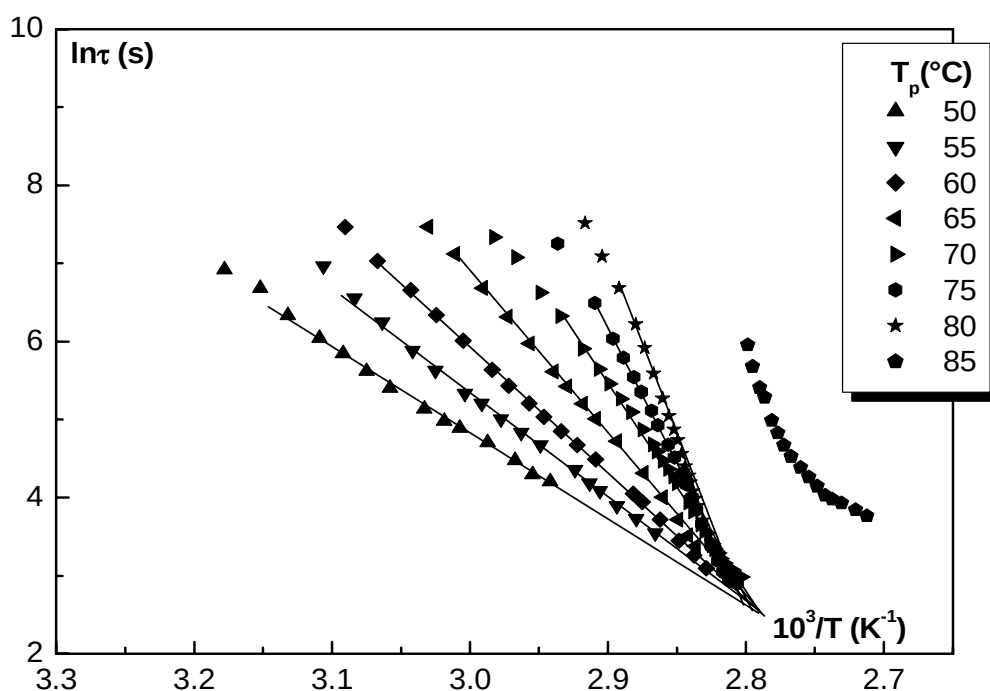


Figure V-8 : Diagrammes d'Arrhenius du PET amorphe relatif au mode de relaxation principal.

Les enthalpies d'activation et les temps de relaxation figurant sur le tableau V-1, sont calculés par la méthode d'intégration partielle ou (MIP). Etant plus précise et la plus mentionnée dans la littérature, c'est elle qui a été adoptée au cours de notre travail. Les

données expérimentales et celles issues de l'utilisation de cette méthode sont indiquées sur ce même tableau. Dans le tableau V-2, nous avons regroupé quelques résultats relatifs à l'application d'autres méthodes de calcul (Chap. III), afin d'apprécier la validité, l'avantage et les inconvénients de leur utilisation.

$T_p(^{\circ}\text{C})$	$T_{\max}(^{\circ}\text{C})$	$I_{\max}(10^{-12}\text{ A})$	$P_0(10^{-6}\text{ C/m}^2)$	$\Delta H(\text{ev})$	$\Delta S(10^{-3}\text{ ev/K})$	$\tau_0(\text{s}^{-1})$
50	61.71	0.58	1.56	1.06	0.19	$1.20 \cdot 10^{-14}$
55	67.13	0.74	1.63	1.24	0.84	$3.82 \cdot 10^{-17}$
60	72.07	1.52	2.93	1.43	1.18	$1.12 \cdot 10^{-19}$
65	76.67	3.15	4.72	1.81	2.25	$3.89 \cdot 10^{-25}$
70	80.03	6.47	7.66	2.27	3.25	$1.68 \cdot 10^{-31}$
75	80.78	13.20	11.30	2.97	5.58	$1.62 \cdot 10^{-41}$
80	80.82	4.37	3.11	3.95	8.50	$2.38 \cdot 10^{-55}$

Tableau V-1 : Paramètres associés aux spectres élémentaires du pic principal α obtenus par la méthode d'intégration partielle (MIP).

Méthode de pente initiale		Méthode des demi hauteurs		Méthode de Benrekaa	
$\Delta H(\text{ev})$	$\tau_0(\text{s}^{-1})$	$\Delta H(\text{ev})$	$\tau_0(\text{s}^{-1})$	$\Delta H(\text{ev})$	$\tau_0(\text{s}^{-1})$
1.08	$5.48 \cdot 10^{-15}$	1.06	$1.07 \cdot 10^{-14}$	1.06	$1.50 \cdot 10^{-14}$
1.18	$1.12 \cdot 10^{-17}$	1.13	$1.42 \cdot 10^{-15}$	1.26	$2.63 \cdot 10^{-17}$
1.35	$1.80 \cdot 10^{-18}$	1.32	$3.69 \cdot 10^{-18}$	1.46	$4.73 \cdot 10^{-20}$
1.58	$1.29 \cdot 10^{-21}$	1.61	$4.98 \cdot 10^{-22}$	1.92	$1.50 \cdot 10^{-26}$
1.88	$1.22 \cdot 10^{-25}$	2.25	$3.68 \cdot 10^{-31}$	2.47	$2.56 \cdot 10^{-34}$
2.33	$4.61 \cdot 10^{-32}$	3.42	$7.92 \cdot 10^{-48}$	3.13	$4.66 \cdot 10^{-48}$
3.46	$3.63 \cdot 10^{-48}$	5.15	$1.21 \cdot 10^{-72}$	4.14	$3.85 \cdot 10^{-34}$

Tableau V-2 : Tableau comparatif des différentes méthodes d'exploitation utilisées.

Une étude comparative des données des tableaux V-1 et V-2 montre que la méthode de la pente initiale présente des énergies d'activation faibles par rapport aux résultats obtenus par la (MIP) lorsqu'on se rapproche de la zone de transition vitreuse ($\Delta H=3\text{ev}$). La méthode des demi-hauteurs par contre, est un moyen très rapide, conduisant à une estimation acceptable des énergies d'activation ΔH sauf pour le dernier processus (à 80°C). Afin d'assurer une bonne approximation, il est nécessaire

de connaître les températures à la mi-hauteur du pic avec une grande précision. La méthode de Benrekaa [47] (Chap. III, § I.3.4) rapide, moins exigeante que la précédente, donne des résultats satisfaisants.

A partir du tableau V-1, nous avons représenté l'évolution de quelques paramètres physiques en fonction de la température maximale des pics $T_{\max}$ ou en fonction de la température de polarisation T_p (figure V-9), dans le but de mieux interpréter nos résultats.

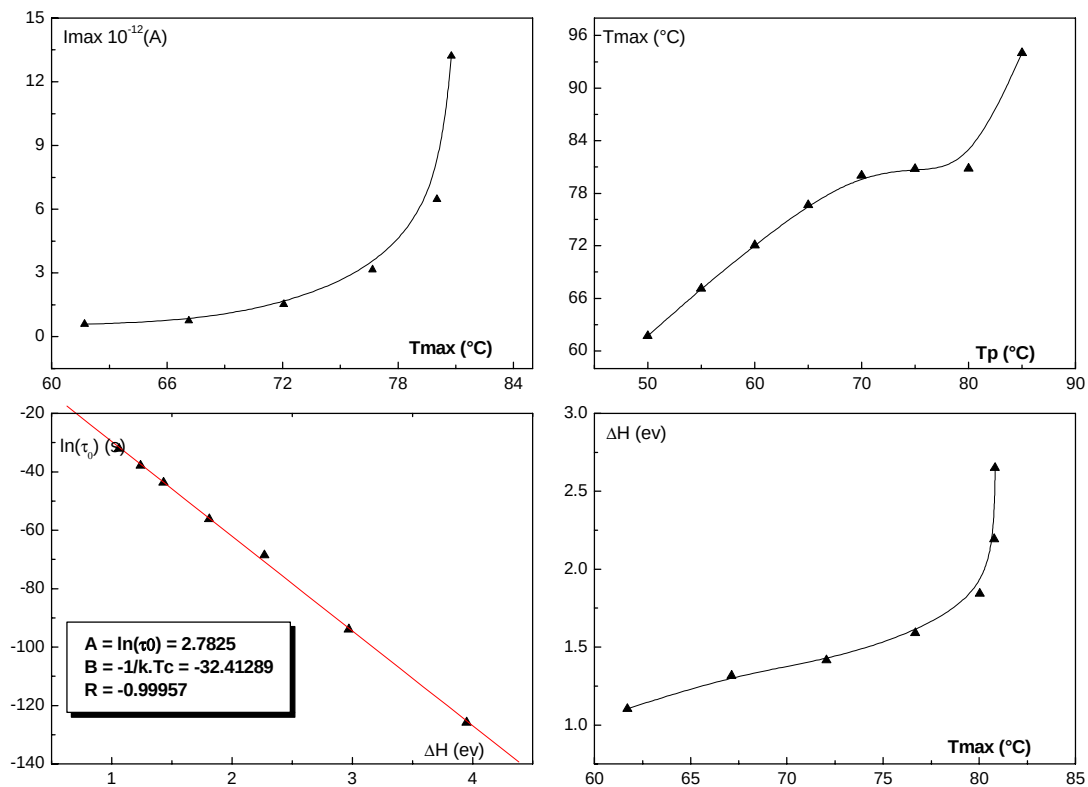


Figure V-9 : Evolution de quelques paramètres physiques relatifs aux spectres élémentaires du pic principal.

Nous remarquons sur la figure V-8 que les tracés $\ln \tau = f(10^3/T)$ correspondants aux spectres élémentaires du mode α (à l'exception de celui polarisé à $85^\circ C$) sont des droites qui convergent vers un même point et dont les coordonnées font apparaître les paramètres de compensation : $\tau_c = 16s$ et $T_c = 84.77^\circ C$. Le tracé de $\ln(\tau_0)$ en fonction ΔH montre que ces processus s'alignent suivant une droite, dite de compensation (figure V-9). Ce résultat vient confirmer les travaux d'autres chercheurs [46, 47] qui ont démontré l'existence d'un phénomène de compensation dans ce matériau. Pour E.Peacock-Lopez et al [19], un phénomène de compensation doit systématiquement

apparaître dans tout système contenant des éléments mobiles couplés de façon identique au bain thermique et possédant des énergies d'activation différentes. Certains l'expliquent par l'existence d'un ordre dans la phase amorphe du matériau [12,47], d'autres attribuent ce fait, au rétrécissement du domaine de la transition vitreuse et à l'augmentation de l'énergie d'activation, d'un processus à l'autre [43]. Le tracé représentant les maximums de température de chaque processus élémentaire $T_{\max}$, en fonction de la température de polarisation T_p , traduit une progression régulière jusqu'à l'atteinte d'un palier aux environs de la transition vitreuse. Le dernier pic polarisé à $T_p = 85^\circ\text{C}$ se détache de l'ensemble des spectres. Il est caractérisé par une valeur de $T_{\max}$ nettement supérieure à celle de ses voisins. Enfin l'enthalpie d'activation et l'intensité $I_{\max}$, relatives aux différents processus de relaxation, suivent un accroissement monotone en fonction de $T_{\max}$, caractéristique d'un phénomène thermiquement activé [47].

Le dernier pic élémentaire isolé à $T_M = 93.5^\circ\text{C}$, suite à une polarisation à $T_p = 85^\circ\text{C}$, présente un comportement différent de ceux isolés à des températures plus basses. En effet, le tracé semi-logarithmique $\ln\tau = f(10^3/T)$ n'est plus une droite (figure V-8). Nous l'avons interprété à l'aide de l'équation de *Vögel* (Chap. III) et nous avons recherché l'existence d'une température T_∞ qui linéarise la variation de $\ln\tau$ avec $10^3/(T - T_\infty)$, la valeur de $T_\infty = 298\text{K}$ semble être la meilleure (figure V-10). Les paramètres C_1^g et C_2^g déduits à partir du modèle de *Williams, Landel et Ferry* [20] sont consignés dans le tableau V-3, où l'on note un léger écart entre nos résultats et ceux d'autres études [3] ou estimations théoriques [1, 20].

Référence	$T_p (^\circ\text{C})$	$T_\infty (^\circ\text{C})$	$T_{g(WLF)} (^\circ\text{C})$	$\tau_{0v} (10^{-3} \text{ s})$	$\alpha_f (10^{-3} \text{ K}^{-1})$	C_1^g	$C_2^g (^\circ\text{C})$
Présent travail	85.0	25.0	76.6	6.69	1.21	15.2	50.6
[3]	85.0	25.0	76.6	2.44	1.03	-	52.6
Théorique [1, 20]	-	-	-	-	0.48	17.4	51.6

Tableau V-3 : Paramètres de *Vögel* associés au pic isolé à 93.5°C .

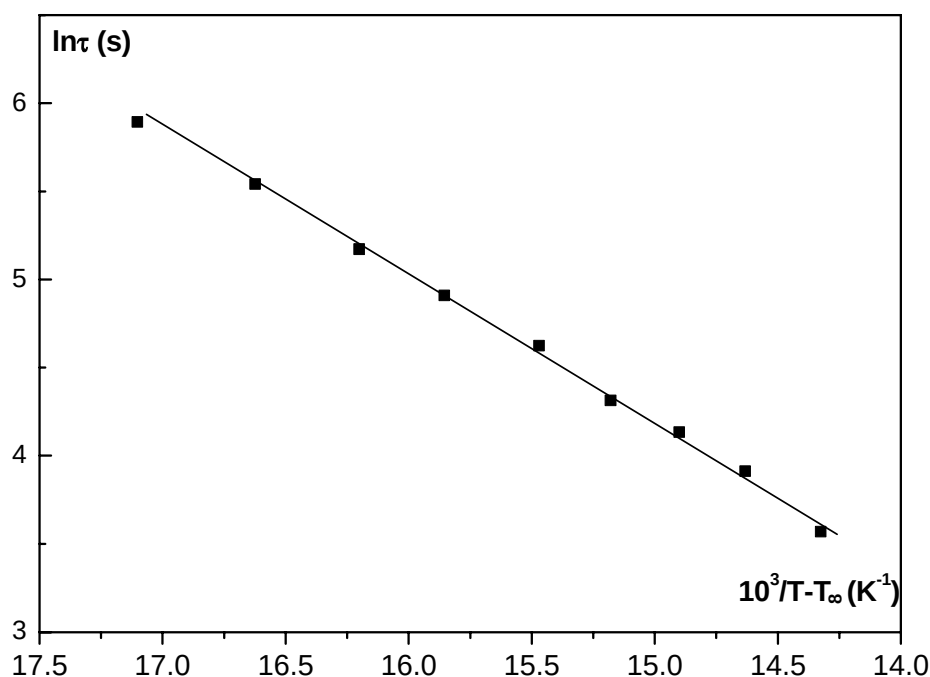


Figure V-10 : Diagramme de Vögel associé au pic isolé à 93.5°C.

L'étude de l'effet des conditions de polarisation sur le mode de relaxation principal a donné d'intéressants résultats regroupés dans les tableaux V-4 à V-7 et reproduits sur les figures V-11 à V-14. On observe clairement, à travers la figure V-11 que l'influence du champ électrique se traduit par, une augmentation linéaire de l'intensité ($I_{M\alpha}$) ainsi que celle de la polarisation totale de ce pic, confirmant le caractère dipolaire de la relaxation. Ce résultat rejoint ceux trouvés par d'autres auteurs [47, 49] pour le PET amorphe. Nous avons expliqué cette augmentation en fonction du champ électrique E_p , par le fait que ce dernier oriente progressivement les dipôles dans sa direction et ce au fur et à mesure que son intensité augmente. La température $T_{\max}$ des maximums des pics ainsi que l'énergie d'activation apparente (calculée par la méthode des demi-hauteurs) restent indépendants du champ électrique de polarisation comme il apparaît sur la figure V-11. Ceci peut s'expliquer par le fait que ce dernier affecte les mêmes dipôles quelle que soit son intensité.

L'influence de la température de polarisation sur le mode α , se traduit par une augmentation progressive de l'intensité et de la polarisation qui atteignent un palier de saturation au voisinage de T_g (figure V-12). Aussi, la température $T_{\max}$ des pics et les

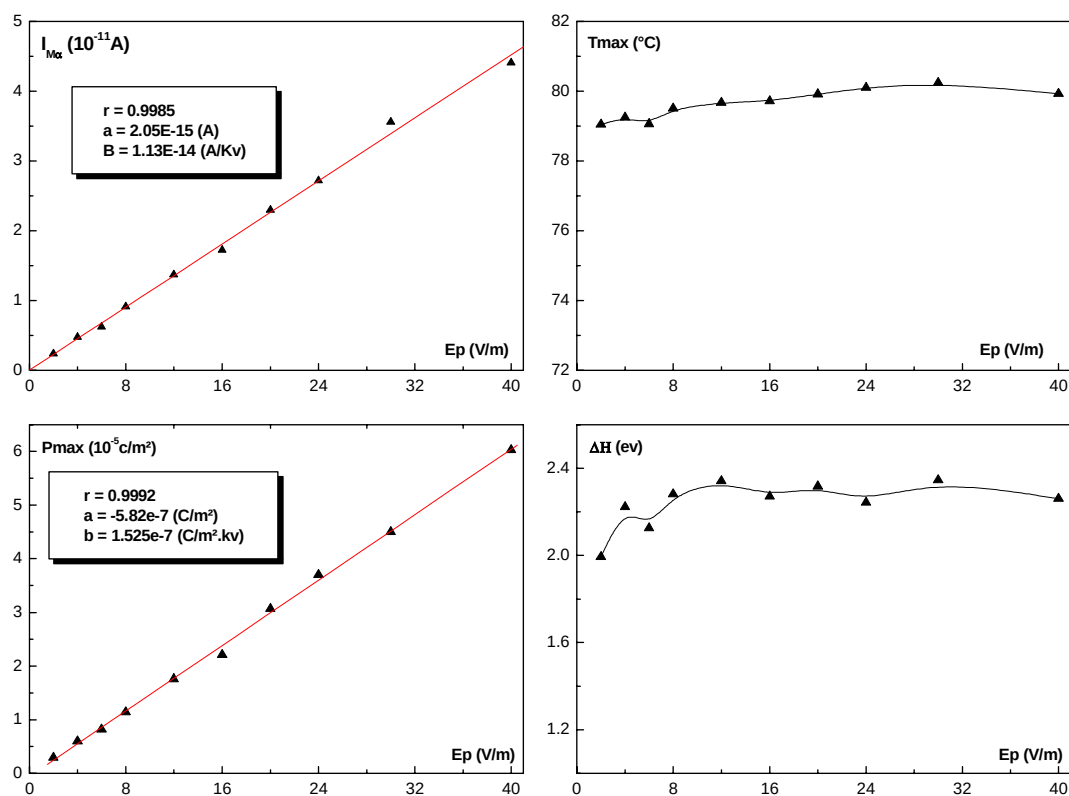


Figure V-11 : Evolution de quelques paramètres physiques en fonction du champ électrique de polarisation.

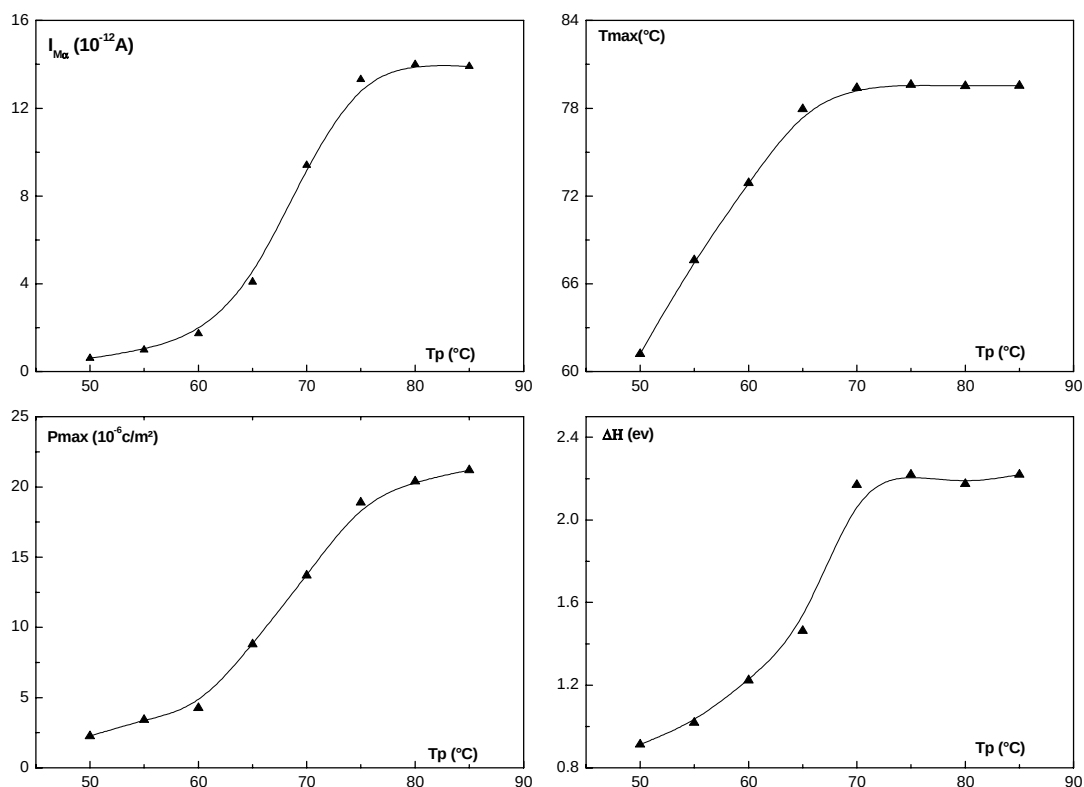


Figure V-12 : Evolution de quelques paramètres physiques en fonction de la température de polarisation.

énergies d'activation enregistrées, augmentent pour des températures de polarisation inférieures à $T_p = 70^\circ\text{C}$, puis rejoignent leurs valeurs de saturation. L'augmentation progressive de T_p permettra l'activation thermique de nouveaux dipôles jusqu'aux environs de T_g , où ils seront tous affectés par le champ électrique. Un tel résultat bien prévisible, mis au point par d'autres auteurs [3, 43], est dû à un processus thermiquement activé, obéissant à une loi de compensation, mise en évidence précédemment (figure V-8).

On constate sur la figure V-13 que l'évolution en fonction du temps de polarisation Δt_p du courant ainsi que de la polarisation acquise, suivent bien une loi de la forme $A [1 - \exp(-t/\tau)]$. Ils atteignent la saturation après une durée de polarisation allant de deux à trois minutes, présentant ainsi un retard. On remarque également, que la température du maximum des thermocourants $T_{\max}$ est peu influencée par le temps de polarisation, elle garde une valeur constante, voisine de la température de transition vitreuse. La diminution de l'énergie d'activation apparente ΔH , avec le temps de polarisation, revient à la présence de dipôles rapides, possédant de grandes énergies d'activation, qui s'orientent les premiers en direction du champ de polarisation, puis suivront les plus lents ayant des énergies d'activations plus faibles, provoquant ainsi la baisse de la quantité ΔH .

L'étude de l'effet de la vitesse de remontée en température a montré que la polarisation à saturation $P_{\max}$ reste pratiquement constante, avec un écart de l'ordre de 5% autour de la valeur moyenne qui est de $20.10^{-6} \text{ Cb/m}^2$ (figure V-14). Par contre la température du maximum $T_{\max}$ augmente avec la vitesse de chauffage b . Toutefois cette augmentation reste moins significative, lorsqu'on dépasse les 5°C/min comme il apparaît sur la figure V-14. Ce dernier résultat a été confirmé par plusieurs auteurs [2, 50] qui l'ont associé à la nature cinétique de la transition vitreuse. Par ailleurs, on relève, toujours sur la figure V-14, une croissance linéaire de l'intensité maximale $I_{M\alpha}$ en fonction de b . Ceci peut s'expliquer par le fait que l'augmentation de la vitesse de chauffage a pour effet de diminuer les temps de relaxation, conduisant ainsi à une augmentation de l'intensité du courant de dépolarisation. Quand au dernier paramètre,

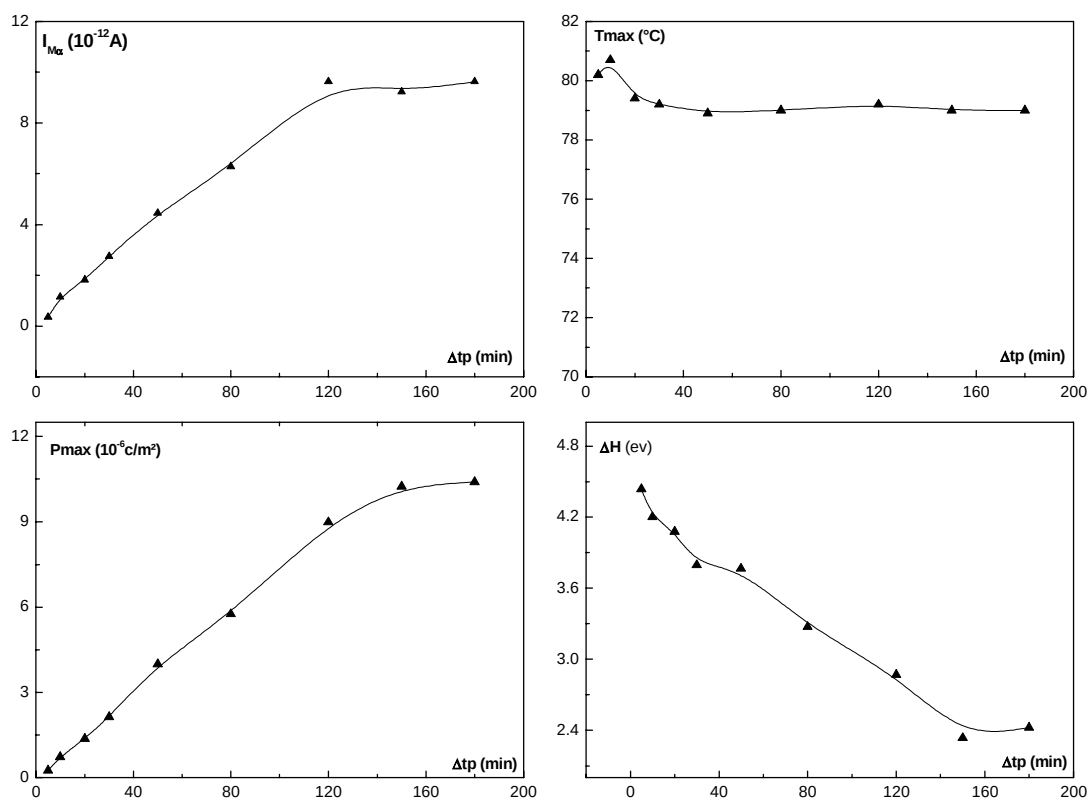


Figure V-13 : Evolution de quelques paramètres physiques en fonction du temps de polarisation.

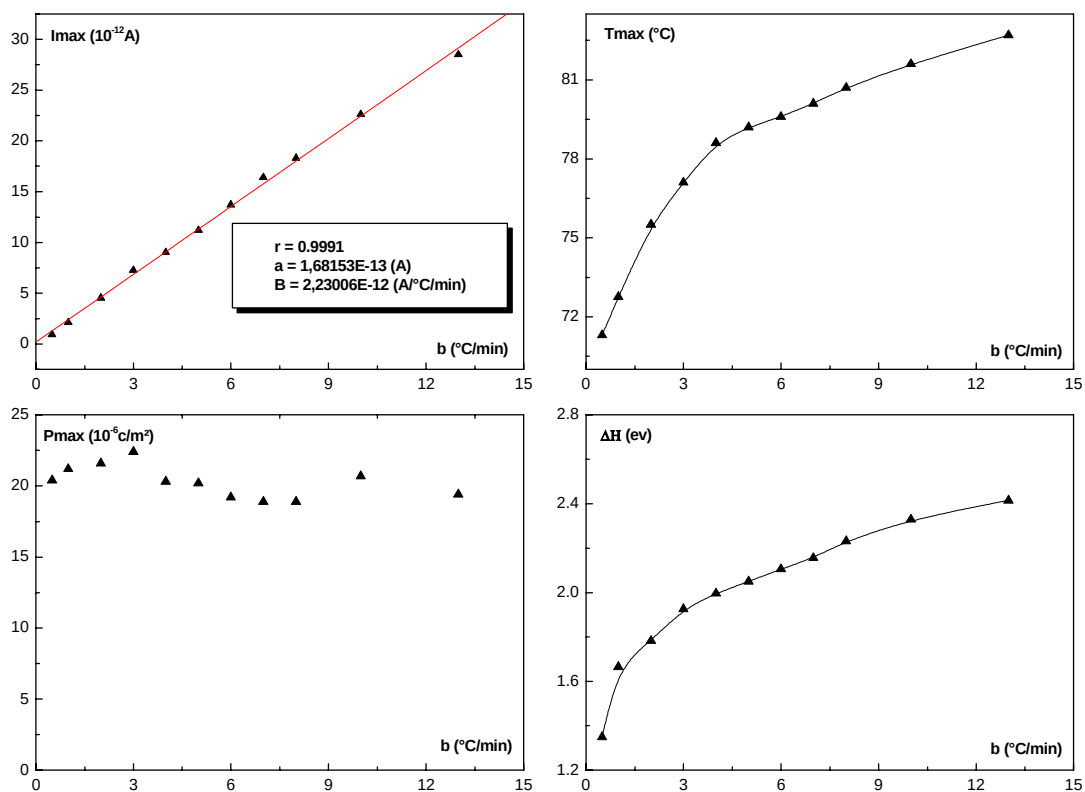


Figure V-14 : Evolution de quelques paramètres physiques en fonction de la vitesse de chauffage.

l'enthalpie d'activation ΔH , la figure V-14 montre que son évolution en fonction de la vitesse de remontée en température est similaire à celle de $T_{\max}$.

$E_p (10^5 V / m)$	$T_{\max} (^{\circ}C)$	$I_{\max} (10^{-12} A)$	$P_{\max} (10^{-6} Cb / m^2)$	$\Delta H (ev)$
2	79.05	2.34	2.93	1.99
4	79.25	4.71	6.00	2.22
6	79.06	6.23	8.17	2.12
8	79.51	9.09	11.40	2.28
12	79.67	13.70	17.60	2.34
16	79.72	17.27	22.10	2.27
20	79.92	23.04	30.70	2.31
24	80.10	27.22	37.00	2.24
30	80.24	35.60	45.00	2.34
40	79.93	44.10	60.30	2.26

Tableau V-4 : Résultats relatifs à l'effet du champ de polarisation sur les spectres CTS.

$T_p (^{\circ}C)$	$T_{\max} (^{\circ}C)$	$I_{\max} (10^{-12} A)$	$P_{\max} (10^{-6} Cb / m^2)$	$\Delta H (ev)$
50	61.22	0.62	0.23	0.91
55	67.62	0.99	0.34	1.02
60	72.89	1.73	0.43	1.22
65	77.94	4.09	8.80	1.46
70	79.39	9.39	13.70	2.17
75	79.60	13.32	18.90	2.22
80	79.52	14.05	20.40	2.17
85	79.54	13.91	21.20	2.22

Tableau V-5 : Résultats relatifs à l'effet de la température de polarisation sur les spectres CTS.

$\Delta t_p (s)$	$T_{\max} (^{\circ}C)$	$I_{\max} (10^{-12} A)$	$P_{\max} (10^{-6} Cb / m^2)$	$\Delta H (ev)$
5	80.20	0.35	0.26	4.43
10	80.70	1.14	0.73	4.20
20	79.40	1.82	1.37	4.07
30	79.20	2.75	2.13	3.79
50	78.90	4.45	3.99	3.76
80	79.00	6.28	5.76	3.27
120	79.20	9.63	8.99	2.86
150	79.00	9.23	10.24	2.33
180	79.00	9.63	10.40	2.42

Tableau V-6 : Résultats relatifs à l'effet du temps de polarisation sur les spectres CTS.

$b (^{\circ}C / min)$	$T_{\max} (^{\circ}C)$	$I_{\max} (10^{-12} A)$	$P_{\max} (10^{-6} Cb / m^2)$	$\Delta H (ev)$
0.5	71.30	0.92	20.4	1.35
1	72.75	2.12	21.2	1.67
2	75.50	4.52	21.6	1.78
3	77.10	7.26	22.4	1.93
4	78.60	9.02	20.3	2.00
5	79.20	11.20	20.2	2.05
6	79.60	13.72	19.2	2.11
7	80.10	16.45	18.9	2.16
8	80.70	18.30	18.9	2.23
10	81.60	22.63	20.7	2.33
13	82.70	28.51	19.4	2.42

Tableau V-7 : Résultats relatifs à l'effet de la vitesse de chauffage sur les spectres CTS.

La résolution du spectre complexe en spectres à un temps de relaxation unique, nous a permis d'obtenir les paramètres diélectriques relatifs à chaque spectre élémentaire en fonction de la température. La dispersion diélectrique $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)$ associée à chaque spectre élémentaire est obtenue à partir de la relation (III-26). Pour une fréquence en CTS équivalente à 10^{-3} Hz , nous avons déterminé les paramètres $(\epsilon' - \epsilon_\infty)$ (ou $\Delta\epsilon'$) et ϵ'' à partir des équations (III-24) et (III-25). L'évolution de ces paramètres en fonction de l'inverse de la température est reproduite sur les figures V-15 et V-16 pour chaque processus élémentaire. Le fait que le mode principal est complexe, implique qu'il est caractérisé par une distribution des temps de relaxation. De ce fait, l'obtention des paramètres relatifs à ce dernier, se fait en sommant la contribution de tous les processus élémentaires. La figure (V-17) représente la variation de la dispersion diélectrique relative $\Delta\epsilon'$ et l'absorption diélectrique ϵ'' en fonction de l'inverse de la température pour le mode de relaxation principal. Nous remarquons que le point d'inflexion de la courbe $\Delta\epsilon' = f(1/T)$ correspond à la température du maximum de la courbe $\epsilon'' = f(1/T)$ (maximum de pertes diélectriques). La température correspondante est très voisine de la température de la température de transition vitreuse T_g du PET. Ceci pourrait constituer une méthode supplémentaire pour déterminer la température de transition vitreuse pour des polymères qui présentent de bonnes propriétés électriques et diélectriques. La figure V-18 représente le diagramme de Cole et Cole correspondant ($\epsilon'' = f(\Delta\epsilon')$). Nous pouvons constater que l'allure de cette courbe et des courbes précédentes est très proche de celles obtenues généralement en fonction de la fréquence à partir de l'équation de Debye (Chap. III, §. I.4).

Enfin, on note sur la figure V-18 que le diagramme de Cole et Cole correspondant au pic principal ne présente pas une allure circulaire parfaite et s'écarte d'un demi-cercle. Une telle évolution est généralement significative d'une distribution des temps de relaxation [40]. Ce dernier résultat a été confirmé par notre étude par CTS.

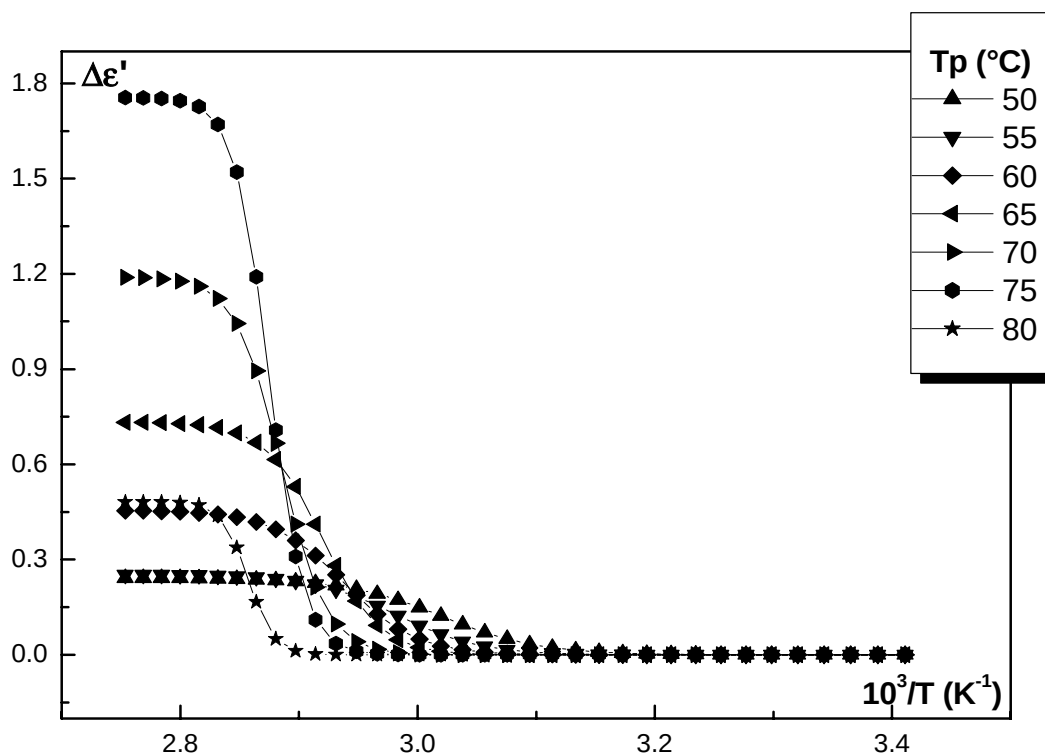


Figure V-15 : Evolution de la dispersion relative $\Delta\epsilon'$ pour chaque processus élémentaire en fonction de l'inverse de la température.

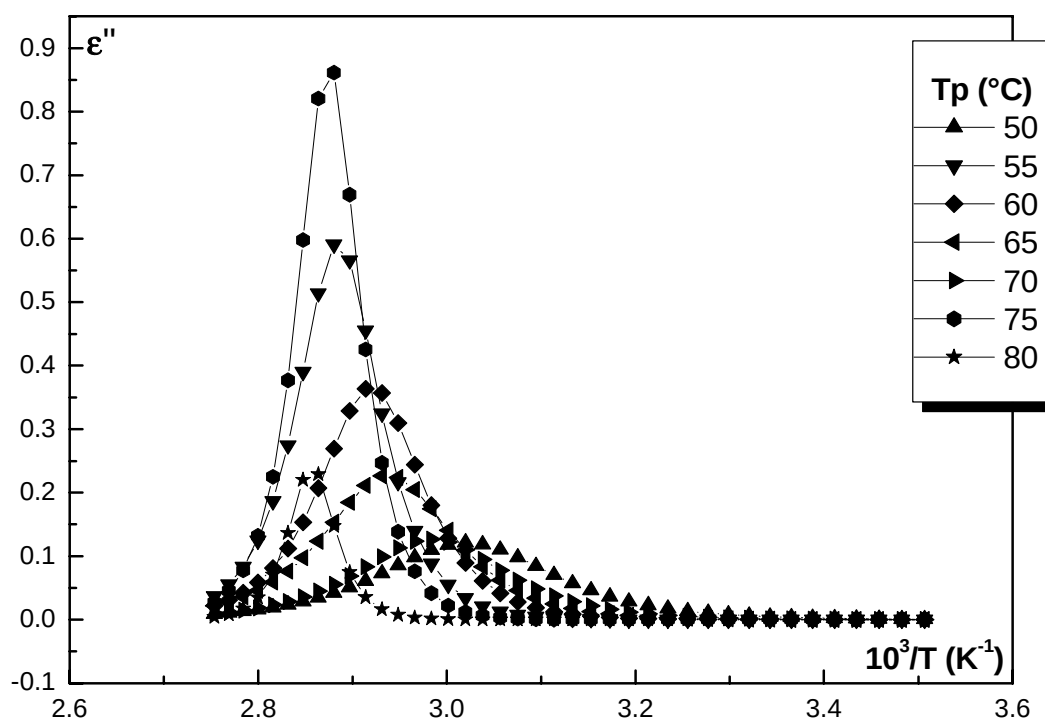


Figure V-16 : Evolution de l'absorption relative ϵ'' pour chaque processus élémentaire en fonction de l'inverse de la température.

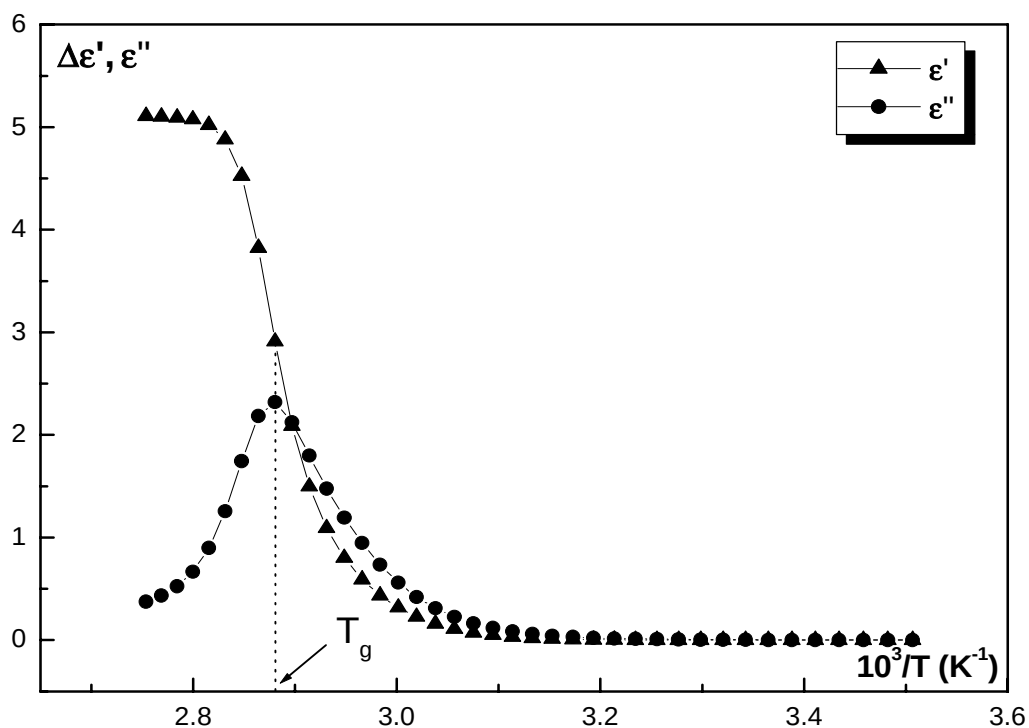


Figure V-17 : Evolution des paramètres diélectriques $\Delta\epsilon'$ et ϵ'' pour le mode de relaxation principal α en fonction de l'inverse de la température.

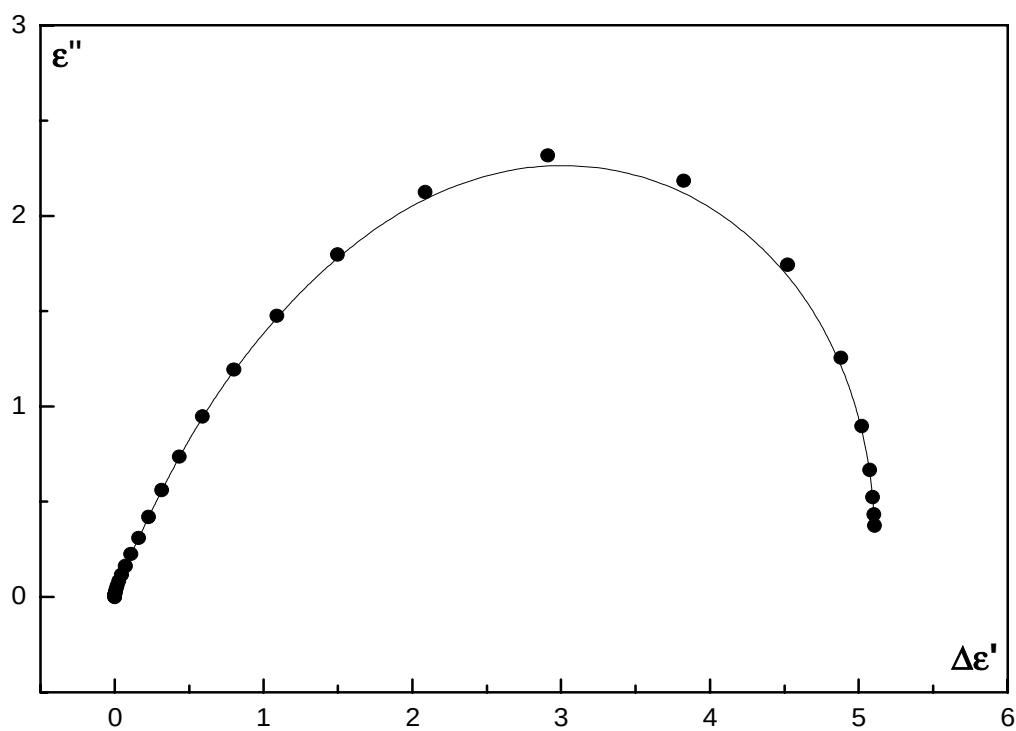


Figure V-18 : Evolution ϵ'' en fonction de $\Delta\epsilon'$.

II - ETUDE DE L'EFFET DU RECUIT CAOUTCHOUTIQUE

II.1 - Etude de l'effet du recuit caoutchoutique par (CTS) :

II.1.1 - Influence du recuit caoutchoutique sur le spectre de relaxation principal :

Dans le cadre de notre travail, nous avons effectué des recuits isothermes, sur des échantillons de PET initialement amorphes. La stabilisation de ces derniers pendant la même durée $\Delta T_r = 40$ min, et à différentes températures de recuit T_r , a donné une série d'échantillons recuits que nous désignons comme suit : le premier échantillon, recuit à $T_r = 90^\circ\text{C}$ est nommé PET₉₀. Le deuxième appelé PET₁₀₀, recuit à $T_r = 100^\circ\text{C}$ et ainsi de suite, chaque échantillon portera comme désignation sa température de recuit. Une fois que la durée du recuit isotherme est écoulée, on refroidit lentement le matériau, afin de permettre à ce dernier de se stabiliser après une éventuelle cristallisation. L'échantillon est ensuite porté à une température $T_p = 100^\circ\text{C}$ où l'on appliquera un cycle de CTS classique, en maintenant les mêmes conditions de polarisation (indiquées sur les figures V-19 et V-20) pour chaque recuit. Les différents enregistrements obtenus sont reportés sur les figures citées précédemment.

L'effet du recuit sur le mode α n'est perçu d'une manière significative qu'à partir de la température de recuit $T_r = 95^\circ\text{C}$ où, l'on relève l'apparition d'un épaulement qui va donner naissance à un deuxième pic de relaxation pour des températures de recuit supérieures à $T_r = 100^\circ\text{C}$. A partir de là, le pic principal se divisera en deux modes : le premier attribué à la manifestation de la phase totalement amorphe que nous désignons par "vraie phase amorphe" et le deuxième associé à la phase amorphe intercristalline ou "para-cristalline". Notons que la plus importante évolution est enregistrée aux températures allant de $T_r = 100^\circ\text{C}$ à $T_r = 120^\circ\text{C}$, où l'on perçoit l'augmentation de l'intensité I_{M2} de la phase para-cristalline au détriment de l'intensité I_{M1} de la phase amorphe, ainsi qu'une translation des deux modes vers les hautes températures. On constatera par ailleurs les faibles variations du spectre de relaxation pour des températures de recuit supérieures à $T_r = 120^\circ\text{C}$.

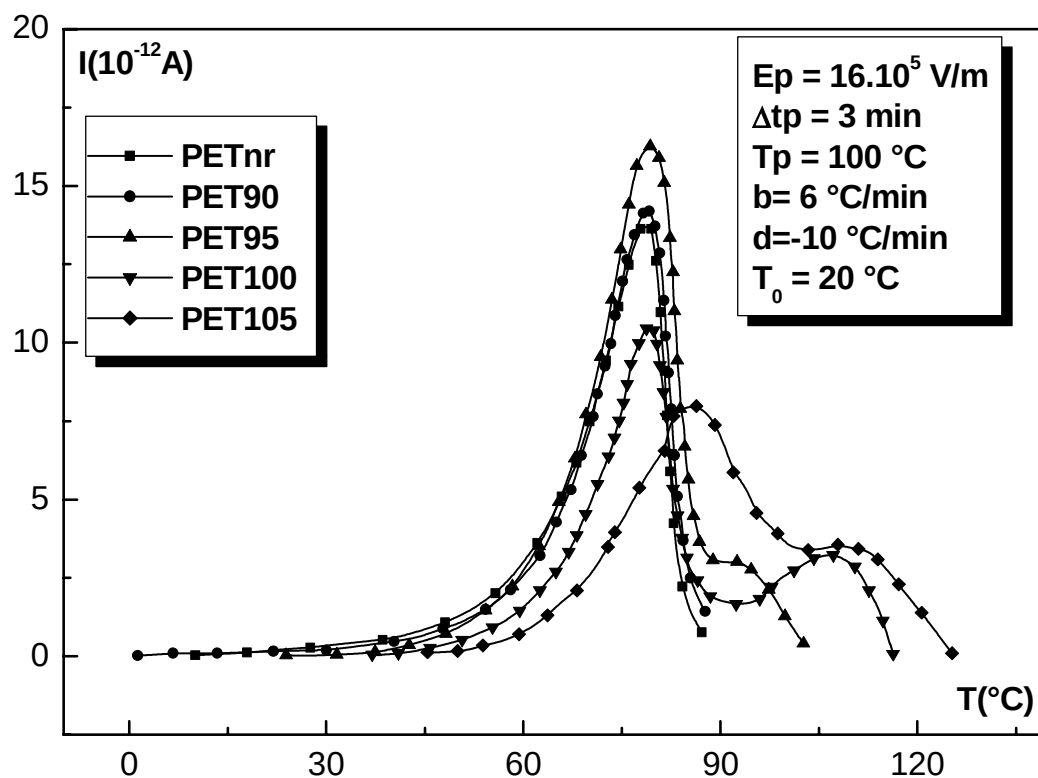


Figure V-19 : Influence de la température du recuit sur le comportement du PET.

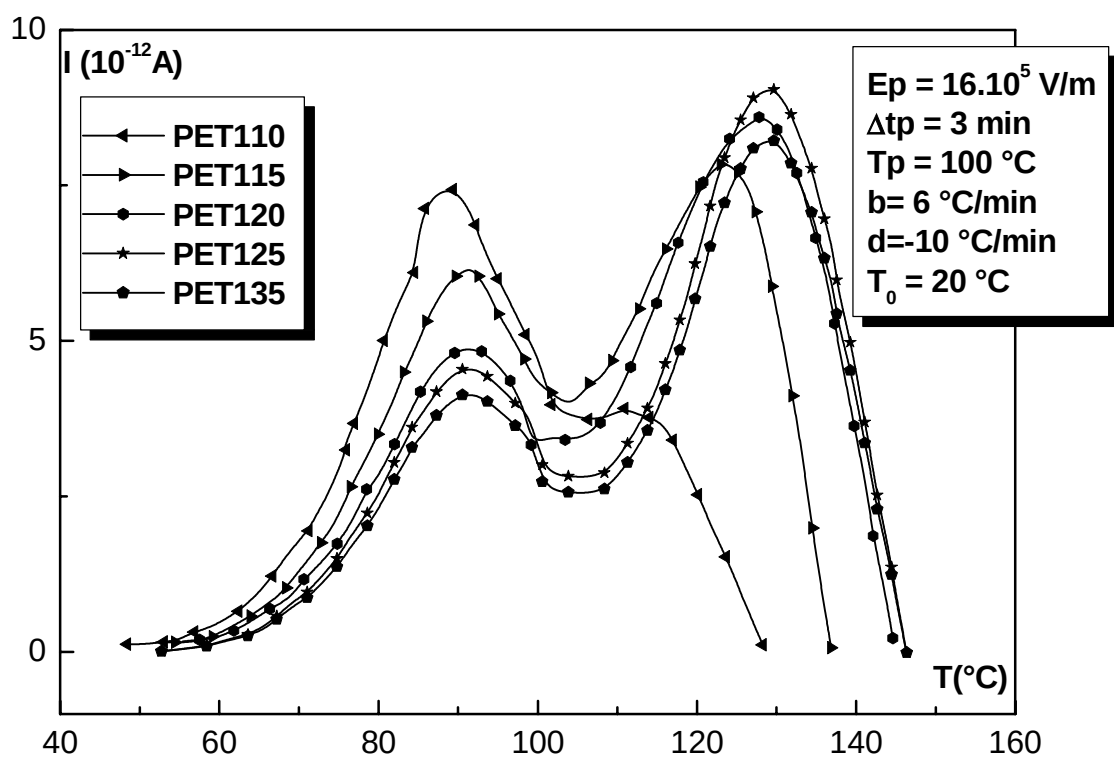


Figure V-20. Influence de la température du recuit sur le comportement du PET.

La décomposition du premier mode des spectres complexes en spectres élémentaires par la méthode des polarisations fractionnées est représentée sur les figures V-21 à V-28. On peut voir à partir de ces figures qu'au fur et à mesure que la température de recuit augmente, l'intensité de ces pics diminue avec une translation vers les hautes températures, ce qui est en accord avec ce que l'on a observé auparavant pour le spectre global.

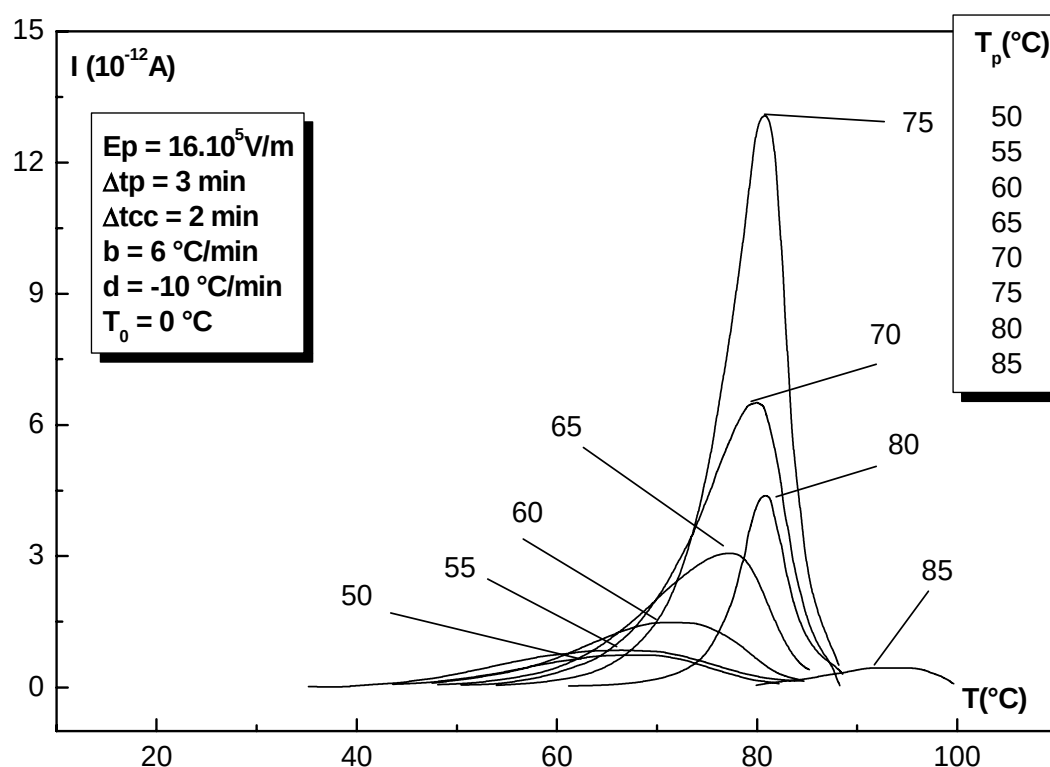


Figure V-21 : Spectres élémentaires relatifs au pic principal de relaxation du PET₉₀.

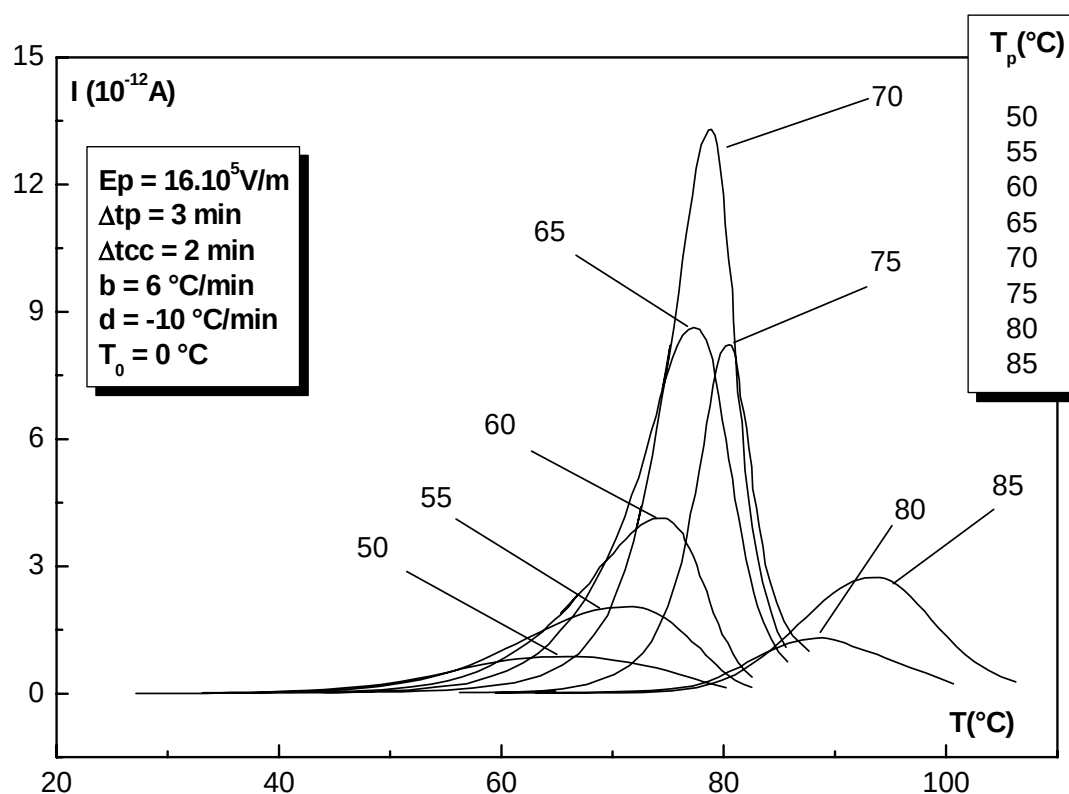


Figure V-22 : Spectres élémentaires relatifs au pic principal de relaxation du PET_{95} .

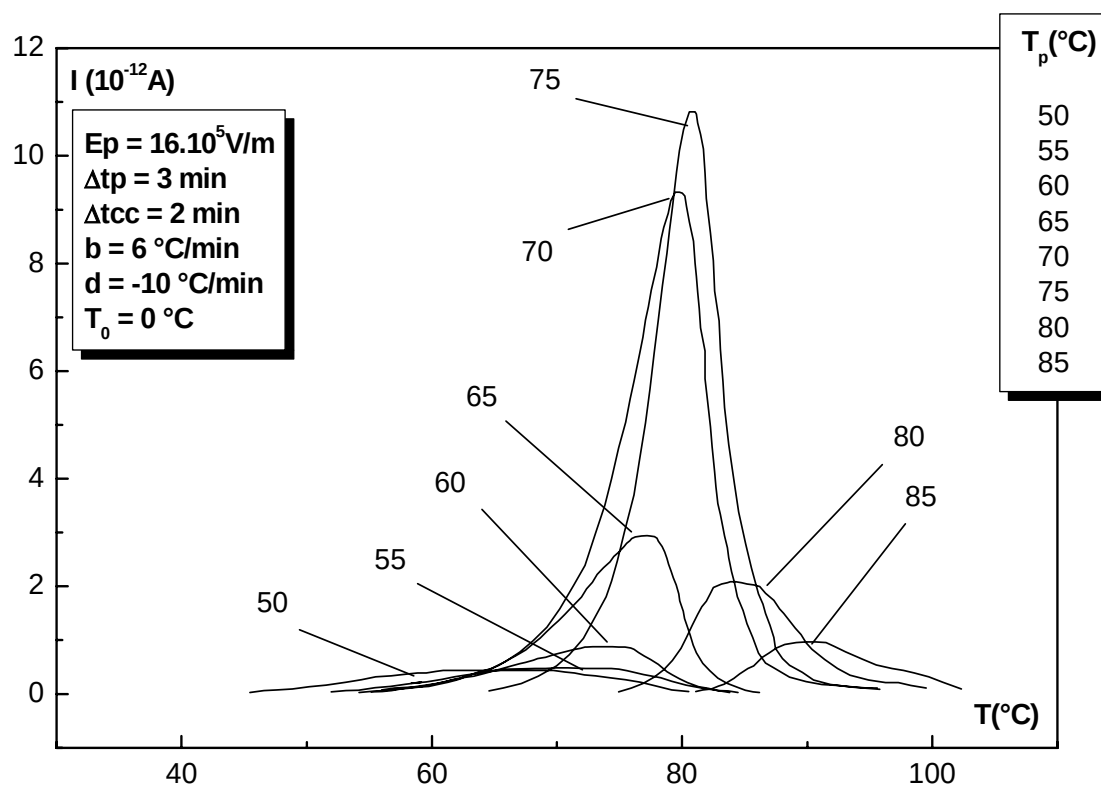


Figure V-23 : Spectres élémentaires relatifs au pic principal de relaxation du PET_{100} .

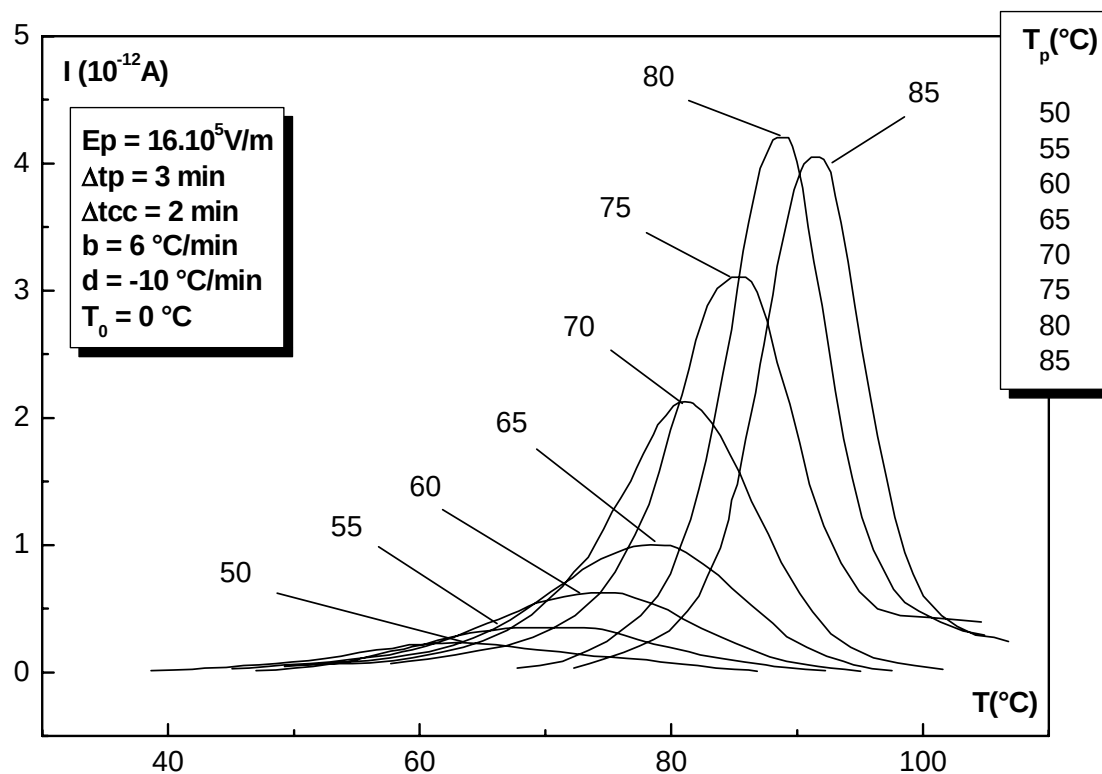


Figure V-24 : Spectres élémentaires relatifs au pic principal de relaxation du PET_{105} .

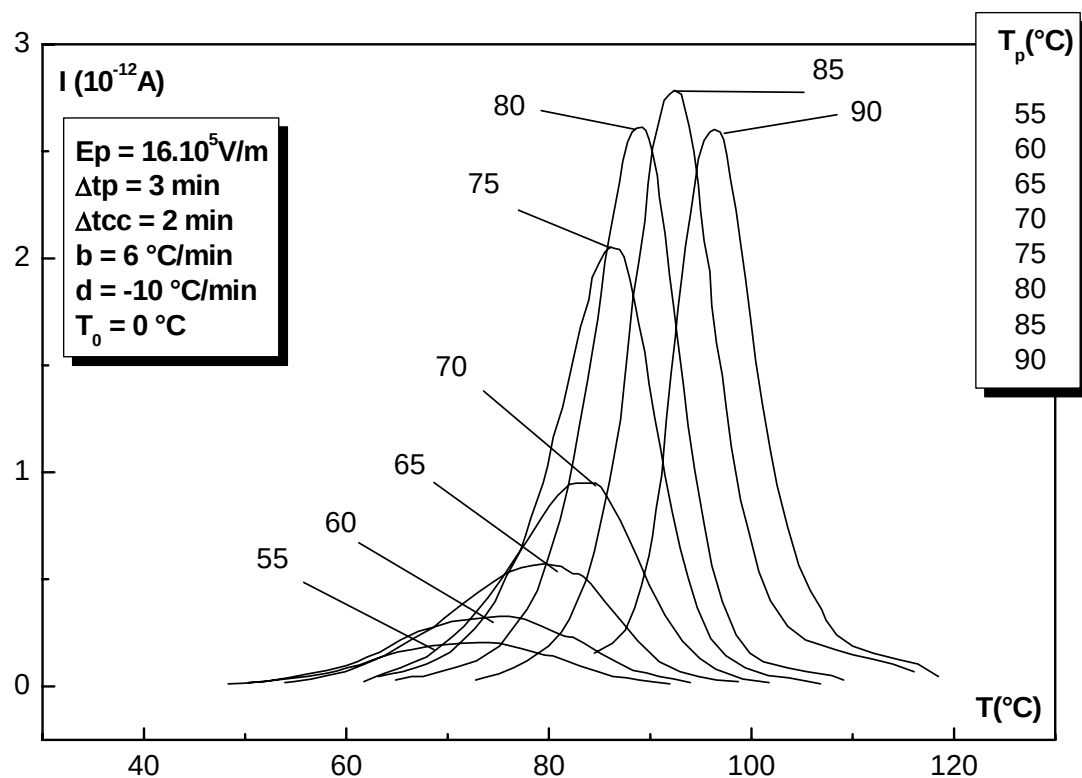


Figure V-25 : Spectres élémentaires relatifs au pic principal de relaxation du PET_{110} .

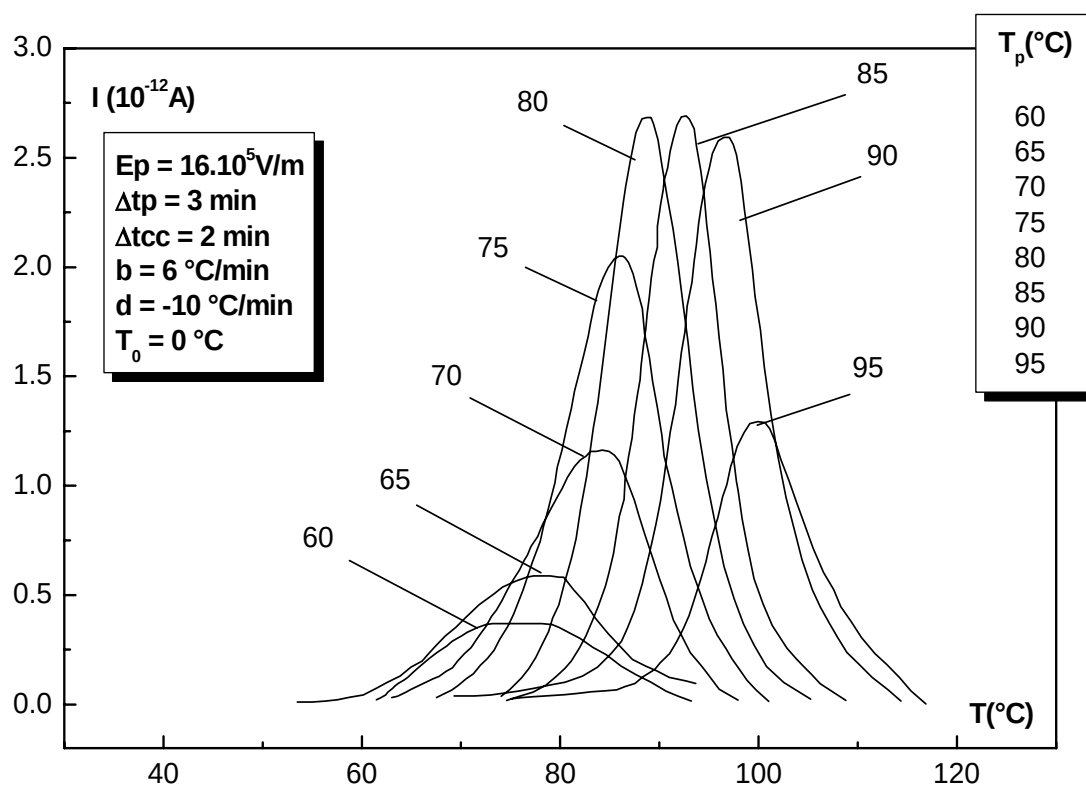


Figure V-26 : Spectres élémentaires relatifs au pic principal de relaxation du PET₁₁₅.

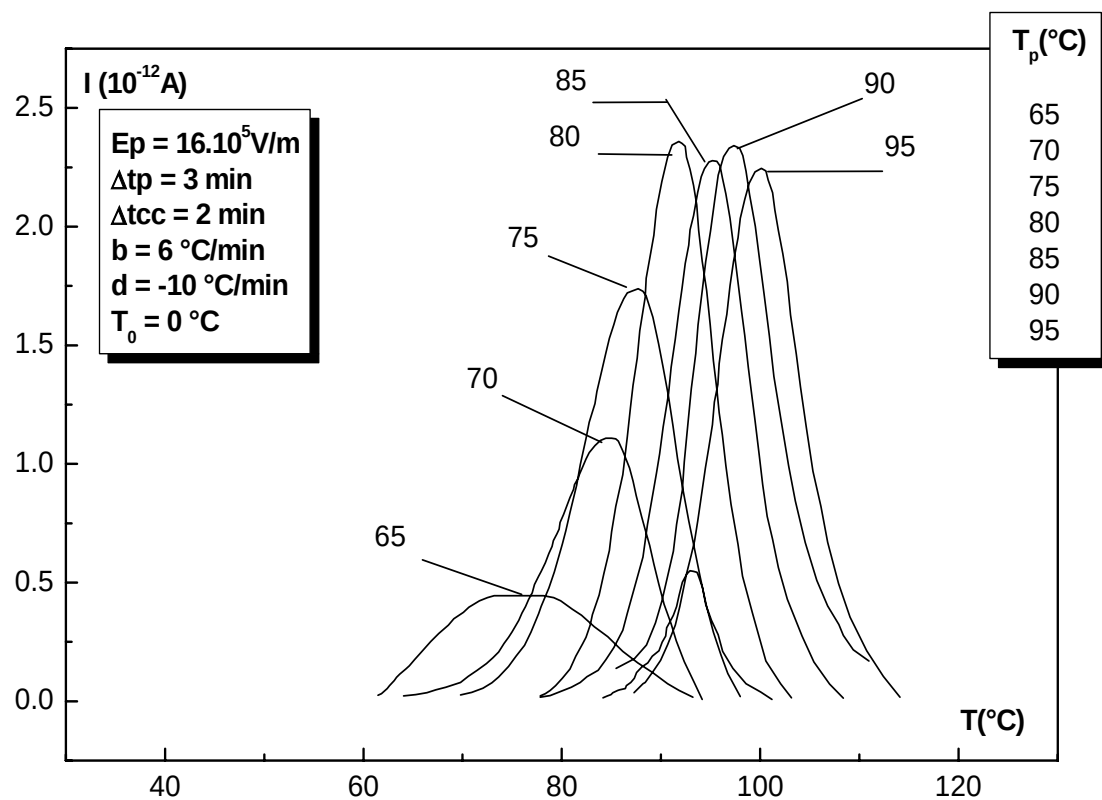


Figure V-27 : Spectres élémentaires relatifs au pic principal de relaxation du PET₁₂₅.

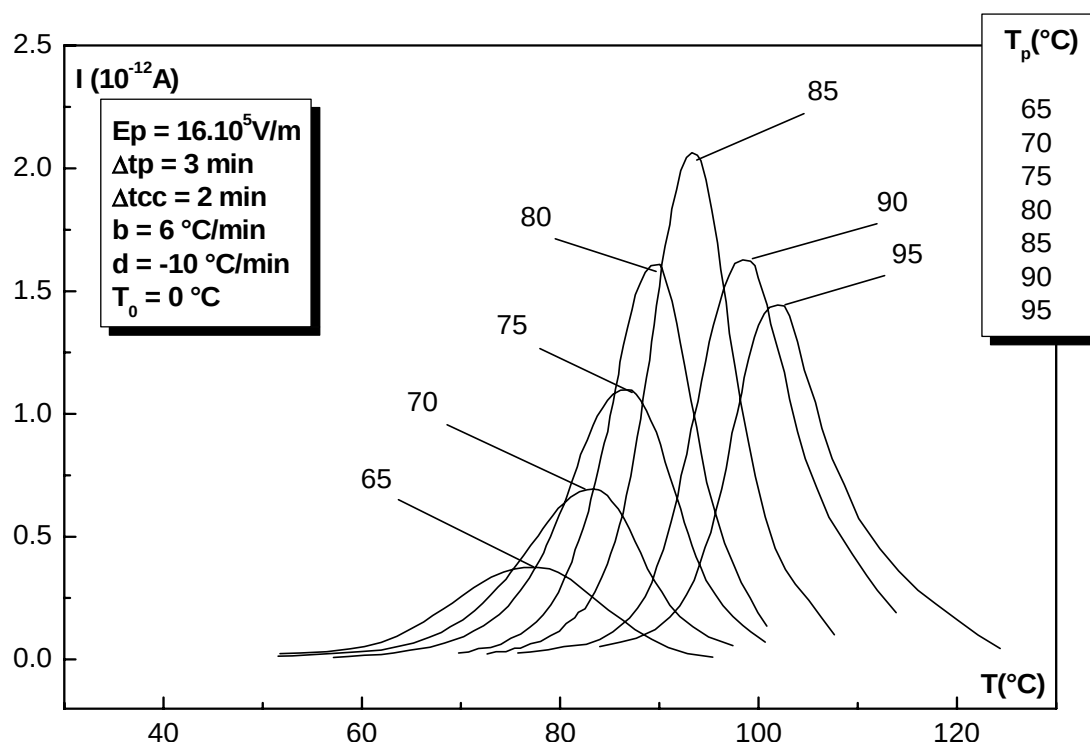


Figure V-28 : Spectres élémentaires relatifs au pic principal de relaxation du PET₁₃₅.

La décomposition en spectres élémentaires nous a permis de tracer les diagrammes d'Arrhenius relatifs aux différents spectres élémentaires et qui sont reproduits sur les figures V-29 à V-36. On note sur ces figures que le temps de relaxation suit une loi d'Arrhenius. De même, on note sur ces dernières figures l'apparition à chaque fois d'un phénomène de compensation où les différentes droites convergent vers un même point.

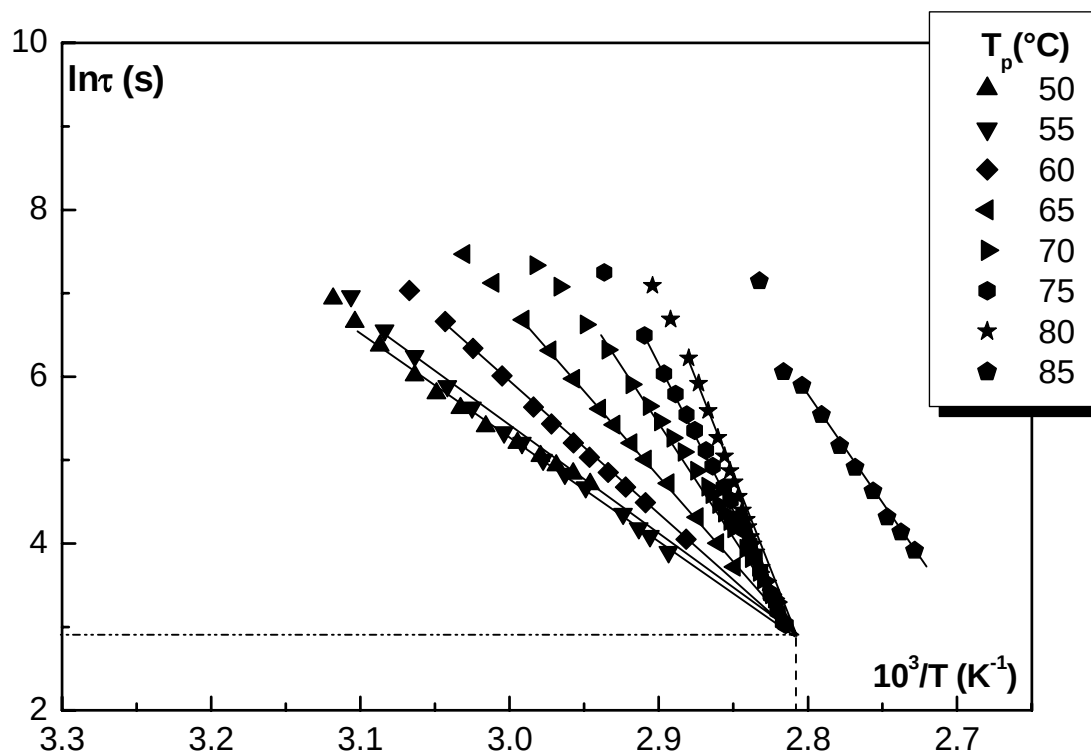


Figure V-29 : Diagrammes d'Arrhenius relatifs Au PET₉₀.

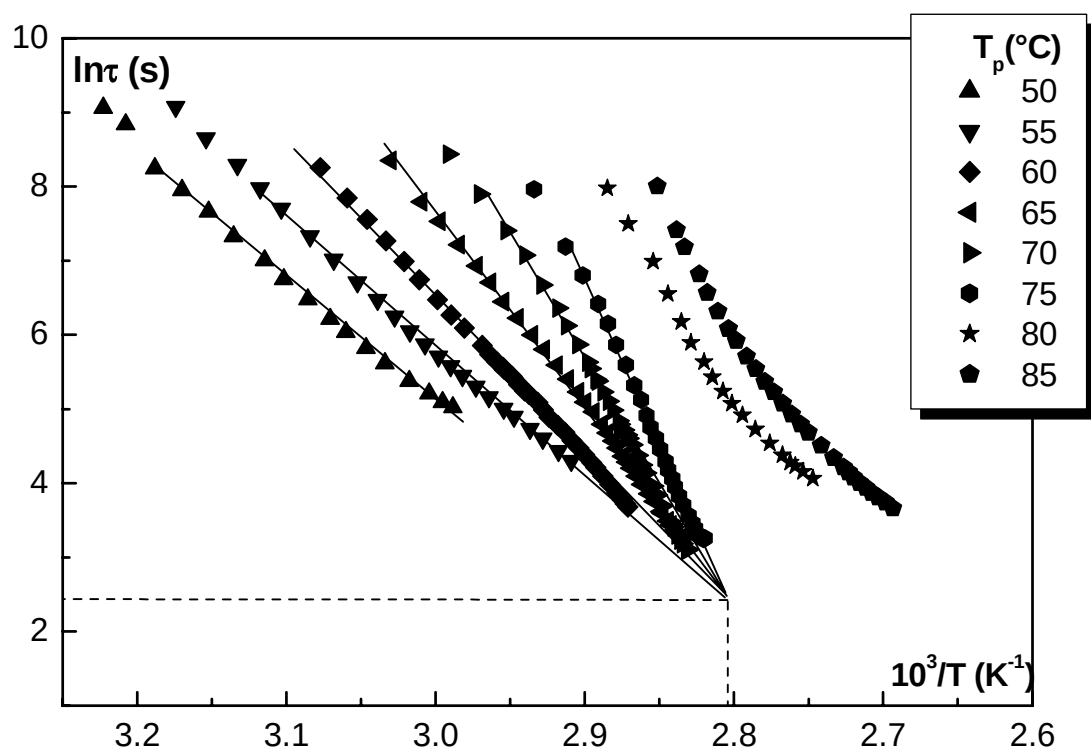


Figure V-30 : Diagrammes d'Arrhenius relatifs Au PET₉₅.

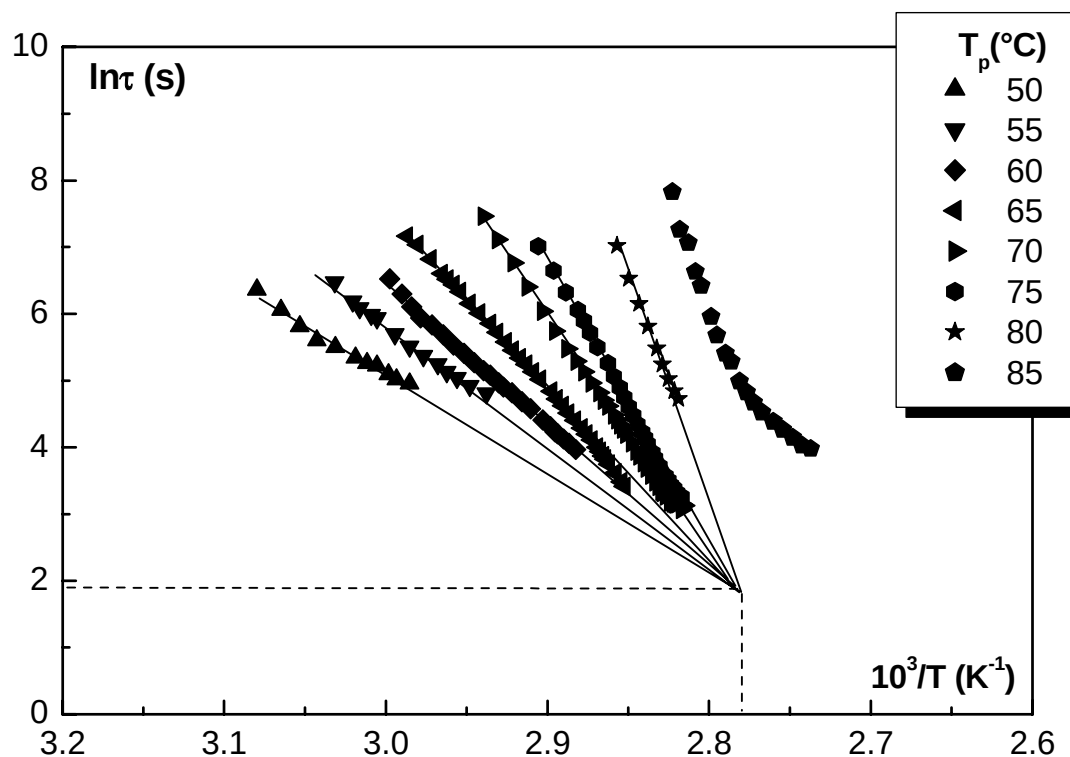


Figure V-31 : Diagrammes d'Arrhenius relatifs Au PET₁₀₀.

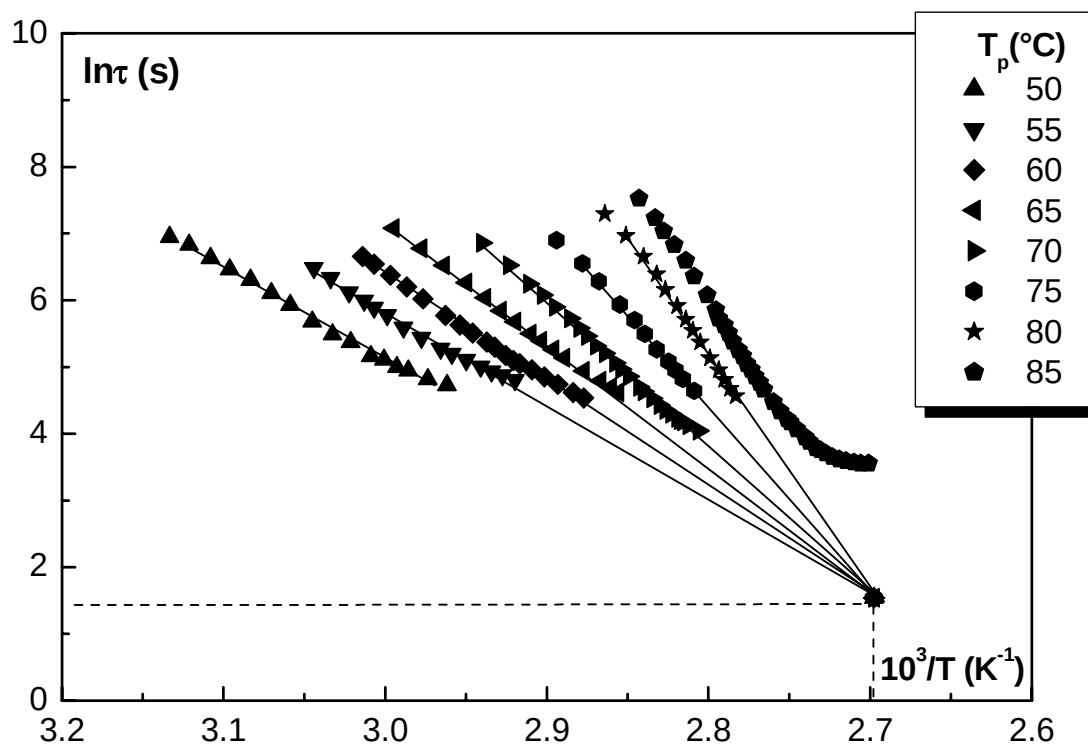


Figure V-32 : Diagrammes d'Arrhenius relatifs Au PET₁₀₅.

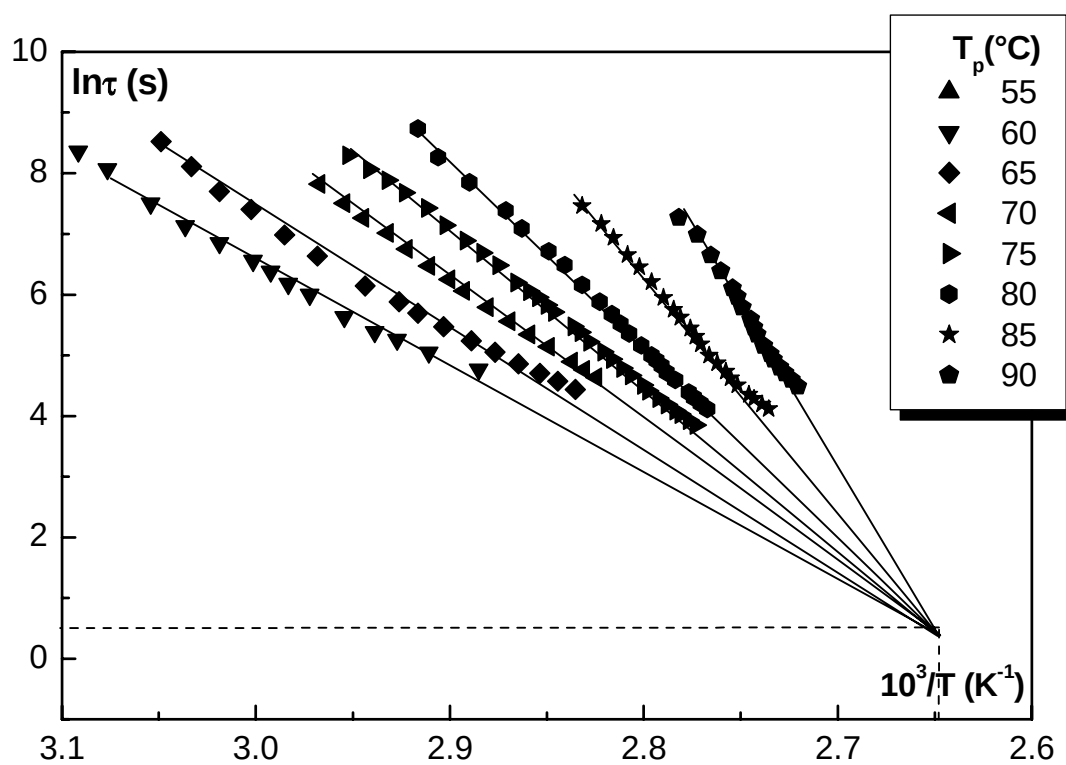


Figure V-33 : Diagrammes d'Arrhenius relatifs Au PET₁₁₀.

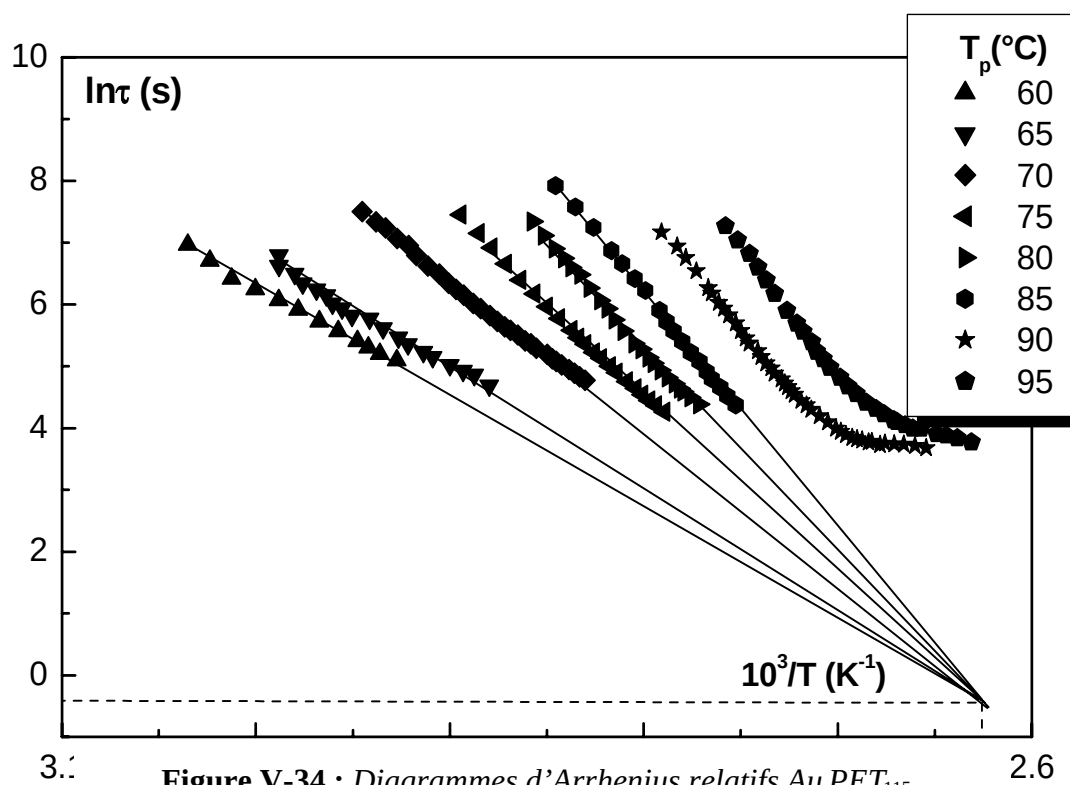


Figure V-34 : Diagrammes d'Arrhenius relatifs Au PET₁₁₅.

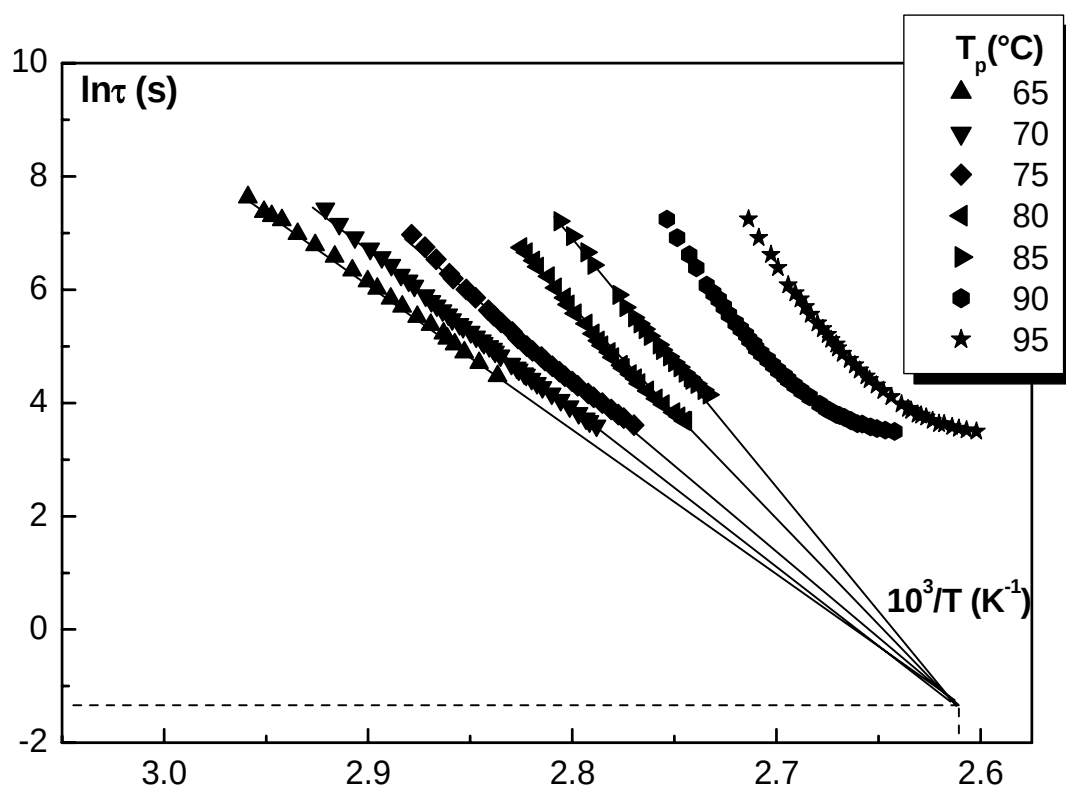


Figure V-35 : Diagrammes d'Arrhenius relatifs Au PET₁₂₅.

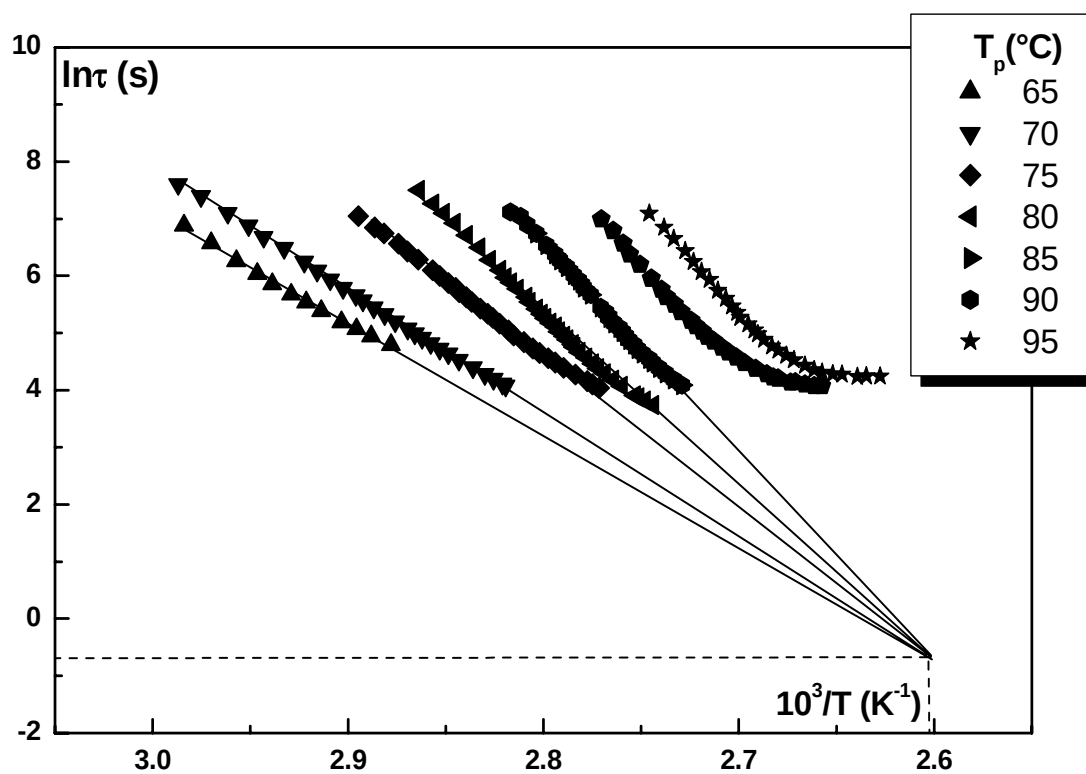


Figure V-36 : Diagrammes d'Arrhenius relatifs Au PET₁₃₅.

PET_{nr}			PET_{90}			PET_{95}		
Tmax (°C)	ΔH (ev)	τ_0 (s)	Tmax (°C)	ΔH (ev)	τ_0 (s)	Tmax (°C)	ΔH (ev)	τ_0 (s)
61.71	1.06	$1.20 \cdot 10^{-14}$	64.99	1.12	$2 \cdot 10^{-15}$	65.44	1.49	$4.46 \cdot 10^{-21}$
67.13	1.28	$1.67 \cdot 10^{-16}$	68.31	1.20	$1.70 \cdot 10^{-16}$	70.49	1.57	$6.43 \cdot 10^{-22}$
72.07	1.43	$1.12 \cdot 10^{-19}$	74.92	1.41	$2.21 \cdot 10^{-19}$	73.56	1.89	$1.77 \cdot 10^{-26}$
76.67	1.81	$3.89 \cdot 10^{-25}$	75.85	1.84	$1.90 \cdot 10^{-25}$	77.26	2.39	$1.76 \cdot 10^{-33}$
80.03	2.17	$4.67 \cdot 10^{-30}$	79.07	2.27	$1.07 \cdot 10^{-32}$	79.33	3.16	$2.85 \cdot 10^{-44}$
80.78	2.98	$1.62 \cdot 10^{-41}$	80.47	3.11	$2.09 \cdot 10^{-43}$	80.97	4.02	$1.61 \cdot 10^{-56}$
80.82	3.46	$3.63 \cdot 10^{-48}$	82.62	3.51	$6.77 \cdot 10^{-49}$	90.23	-	-

PET_{100}			PET_{105}			PET_{110}		
Tmax (°C)	ΔH (ev)	τ_0 (s)	Tmax (°C)	ΔH (ev)	τ_0 (s)	Tmax (°C)	ΔH (ev)	τ_0 (s)
65.32	1.49	$4.55 \cdot 10^{-21}$	65.68	1.23	$3.69 \cdot 10^{-17}$	72.30	1.37	$7.67 \cdot 10^{-19}$
70.54	1.61	$1.93 \cdot 10^{-22}$	71.52	1.21	$2.01 \cdot 10^{-16}$	74.86	1.60	$5.11 \cdot 10^{-22}$
73.32	1.84	$9.90 \cdot 10^{-26}$	74.68	1.38	$9.03 \cdot 10^{-19}$	78.85	1.80	$1.02 \cdot 10^{-24}$
76.34	2.36	$4.93 \cdot 10^{-33}$	78.27	1.58	$1.89 \cdot 10^{-21}$	83.45	2.06	$4.93 \cdot 10^{-28}$
79.75	3.12	$1.00 \cdot 10^{-43}$	81.43	1.89	$8.94 \cdot 10^{-26}$	86.40	2.30	$2.98 \cdot 10^{-31}$
81.04	3.93	$4.58 \cdot 10^{-55}$	85.45	2.38	$2.02 \cdot 10^{-32}$	88.90	2.66	$5.59 \cdot 10^{-36}$
84.83	-	-	88.62	3.09	$4.56 \cdot 10^{-42}$	92.51	3.24	$1.28 \cdot 10^{-43}$

PET_{115}			PET_{125}			PET_{135}		
Tmax (°C)	ΔH (ev)	τ_0 (s)	Tmax (°C)	ΔH (ev)	τ_0 (s)	Tmax (°C)	ΔH (ev)	τ_0 (s)
75.62	1.41	$3.06 \cdot 10^{-19}$	78.17	1.60	$6.81 \cdot 10^{-22}$	78.21	1.67	$6.75 \cdot 10^{-23}$
78.11	1.68	$5.24 \cdot 10^{-23}$	81.40	1.99	$3.16 \cdot 10^{-27}$	82.70	1.87	$2.26 \cdot 10^{-25}$
83.89	1.95	$1.72 \cdot 10^{-26}$	86.97	2.39	$1.54 \cdot 10^{-32}$	86.56	2.18	$2.16 \cdot 10^{-29}$
86.38	2.16	$2.90 \cdot 10^{-22}$	90.51	2.55	$2.07 \cdot 10^{-34}$	89.99	2.63	$1.69 \cdot 10^{-35}$
88.91	2.54	$1.63 \cdot 10^{-34}$	93.87	3.00	$2.59 \cdot 10^{-40}$	93.70	3.04	$1.08 \cdot 10^{-40}$
92.82	3.01	$1.22 \cdot 10^{-40}$	98.04	-	-	98.20	-	-
97.12	-	-	102.10	-	-	102.43	-	-

Tableau V-8 : Principales données relatives aux différents recuits.

II.1.2 - Discussion :

En dessous d'une température de recuit $T_r = 95^\circ\text{C}$, l'intensité de courant $I_{\max 1}$ du pic α ainsi que le maximum en température $T_{\max 1}$ resteront assez proches de celles enregistrées pour le PET amorphe non recuit (Figures V-37, V-38). Ceci nous conduit à conclure qu'à ce stade il n'y a aucun changement au niveau de la structure du matériau, ce résultat s'accorde donc avec ceux obtenus par d'autres chercheurs [3, 51]. Au fur et à mesure que la température du recuit augmente, les spectres enregistrés font apparaître une ségrégation du mode α , où l'on remarque une forte diminution de l'intensité I_{M1} du premier mode attribué à la phase amorphe, accompagnée d'une hausse de celle du second mode I_{M2} relatif à la manifestation de la phase para-cristalline. Ainsi, la vraie phase amorphe tend à disparaître partiellement, cédant la place à une nouvelle phase (para-cristalline), qui se forme et se développe, avec l'élévation de la température du recuit. Par ailleurs, nous pouvons voir aussi, que la figure V-37 ne montre aucune variation significative des intensités I_{M1}, I_{M2} à partir d'une température de recuit $T_r = 120^\circ\text{C}$.

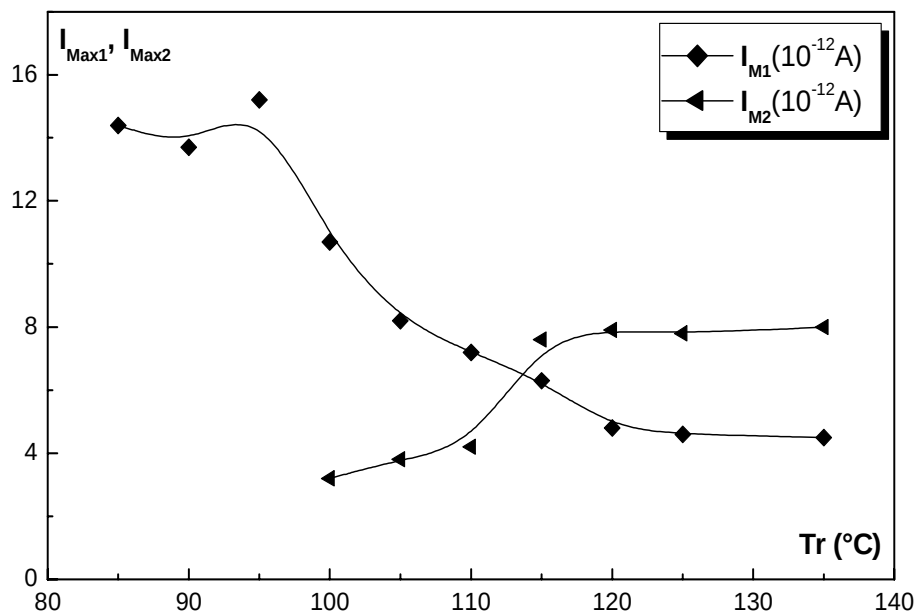


Figure V-37 : Evolution de $I_{\max 1}$ et $I_{\max 2}$ en fonction de la température du recuit.

Nous constatons également sur la figure V-38 que, la température du maximum des deux modes se stabilise pour les valeurs ($T_{M1} = 93.2^{\circ}\text{C}$ et $T_{M2} = 130^{\circ}\text{C}$). Les grandes variations relevées sur les courbes précédentes, pour les recuits réalisés sous des températures situées entre 100°C et 120°C , sont dûes à un phénomène de cristallisation, conduisant à l'existence de deux phases amorphes (zones amorphes intersphérolitiques et autres intrasphérolitiques entre les lamelles cristallines) à l'origine de la ségrégation du mode α [51].

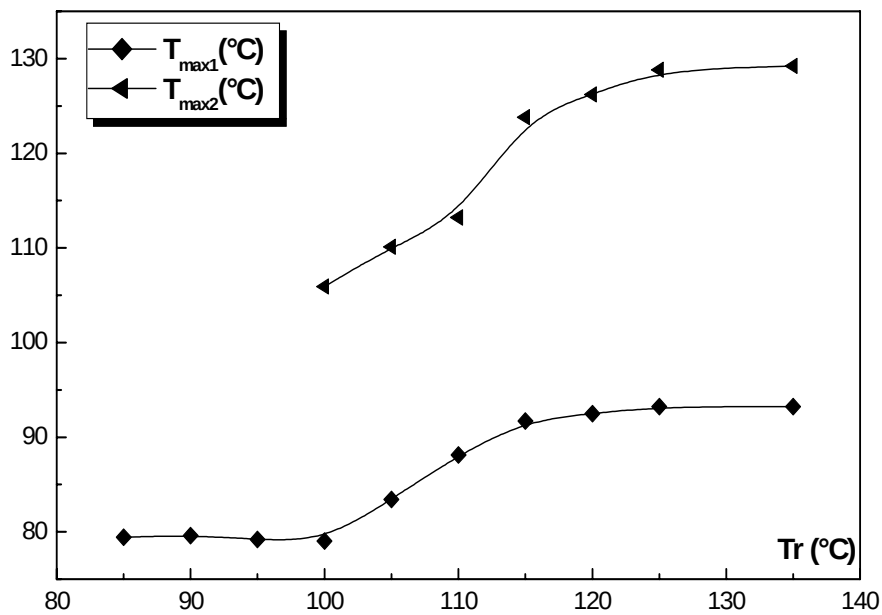


Figure V-38 : Evolution de $T_{\max 1}$ et $T_{\max 2}$ en fonction de la température du recuit.

La figure V-39 montre que la température de compensation T_c est peu affectée pour des températures de recuit inférieures à 100°C . Au-delà de ce stade, on remarque une nette évolution de celle-ci jusqu'à saturation à la température $T_r = 120^{\circ}\text{C}$. Sur la base de nombreuses études réalisées sur le PET [47, 51, 52, 53], ce comportement reste semblable à celui observé pour la cristallinité. Ceci a conduit donc, à la formulation d'une loi empirique exprimant le taux de cristallinité χ_c en fonction de la température de compensation T_c , qui a servi de base au calcul des taux de cristallinité portés sur le tableau V-9. Cette formule s'écrit comme suit :

$$\chi_c = \frac{T_c - T_g}{T_c} \quad (\text{V-1})$$

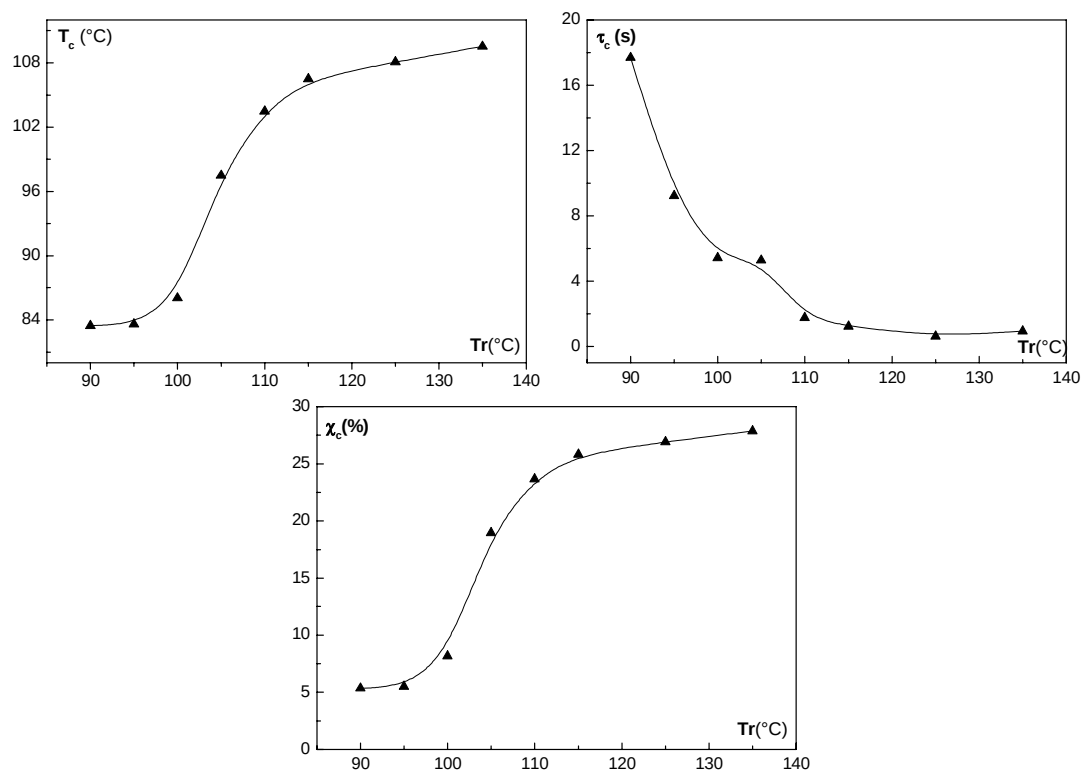


Figure V-39 : Evolution des paramètres de compensation et du taux de cristallinité en fonction de la température de recuit.

$T_r (^{\circ}C)$	$T_c (^{\circ}C)$	$\tau_c (s)$	$\chi_c (\%)$
90	83.47	17.69	4.07
95	83.60	9.23	4.20
100	86.04	5.42	7.64
105	97.48	5.28	18.08
110	103.49	1.76	24.09
115	106.49	1.23	27.09
125	108.08	0.63	29.68
135	109.54	0.93	30.14

Tableau V-9 : Paramètres de compensation et taux de cristallinité.

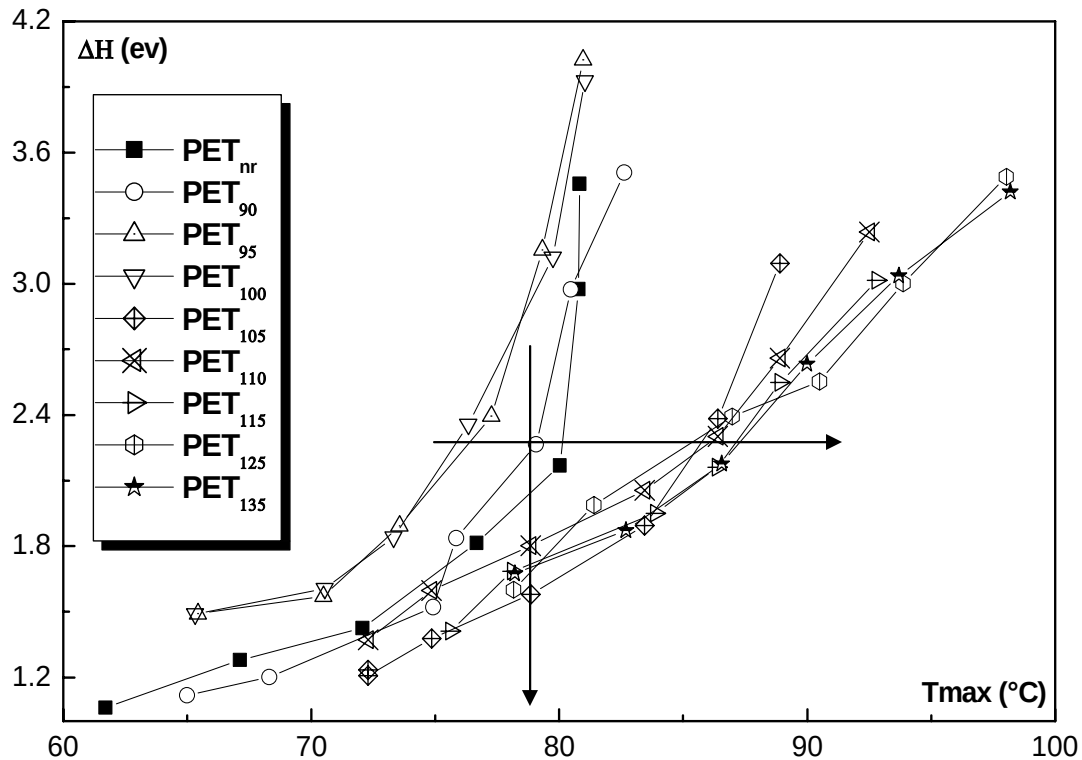


Figure V-40 : Evolution de la distribution de l'enthalpie d'activation ΔH pour les différents recuits réalisés.

La figure V-40 reproduit l'évolution de l'enthalpie d'activation ΔH en fonction de la température du maximum $T_{\max}$ des pics élémentaires pour les différents recuits. On remarque que, pour une température T fixée, l'enthalpie d'activation diminue au fur et à mesure que la température de recuit augmente (flèche verticale sur la figure). D'autre part, pour une enthalpie ΔH fixée, la température $T_{\max}$ du maximum des pics élémentaires correspondant à une même famille de dipôles a tendance à se déplacer vers les hautes températures lorsque le recuit est effectué à des températures plus élevées (flèche horizontale).

Nous retiendrons également à partir de la même figure, que les enthalpies enregistrées pour les recuits effectués à 95°C et 100°C sont légèrement supérieures à celles enregistrées pour le PET non recuit ou réalisé à $T_r = 90^\circ\text{C}$. Cela peut être attribué au phénomène de la relaxation structurale (vieillessement physique), qui sera abordée dans la partie qui va suivre. Les travaux menés par Y. Kong [53] sur le PET, confirment que plus le matériau est cristallin, plus il est dense ou compact, ce qui

implique une diminution de son volume libre, donc sa mobilité moléculaire devient plus faible [22, 23]. Plusieurs auteurs ont affirmé que l'origine du phénomène de relaxation réside dans la mobilité moléculaire de la phase amorphe du matériau [10, 52]. En effet, le mouvement des dipôles se trouve entravé par la diminution de la mobilité moléculaire suite à la cristallisation du matériau. Ces derniers vont devoir acquérir plus d'énergie thermique afin de se relaxer, impliquant ainsi le déplacement du spectre de relaxation vers les hautes températures.

II.2 - Etude de l'effet du recuit caoutchoutique par (DSC) :

II.2.1 - Thermogrammes relatifs aux différents recuits :

Nous avons effectué des recuits isothermes, dans les mêmes conditions que celles adoptées pour la partie CTS (§. II-1). Les échantillons de PET sont découpés, puis déposés dans une coupelle en aluminium spécifique aux manipulations par DSC, qui sera hermétiquement fermée.

Les thermogrammes obtenus sont reproduits sur la figure V-41 et font apparaître un saut de chaleur spécifique au voisinage de 76°C. Celui-ci tend à diminuer en amplitude à partir d'une température de recuit $T_r = 105^\circ\text{C}$, au fur et à mesure que la température de recuit augmente. On constate également, aux alentours de 130°C, la présence d'un pic exothermique dit de cristallisation. Avec l'élévation de la température de recuit, son amplitude va régresser, accompagnée d'une légère baisse de la température de cristallisation T_{cr} . A partir de $T_r = 110^\circ\text{C}$, ce pic sera peu discernable. Notons par ailleurs l'apparition d'un petit pic endothermique, évoluant en intensité et en position dans le même sens que la température de recuit. Le pic endothermique apparaissant à haute température (figure V-41) et associé à la fusion du matériau conserve un maximum en température proche de $T_m = 253^\circ\text{C}$ dont la forme et l'intensité sont peu variables en fonction de la température de recuit, ce qui amène à conclure que l'effet du recuit caoutchoutique est insignifiant sur la fusion du PET.

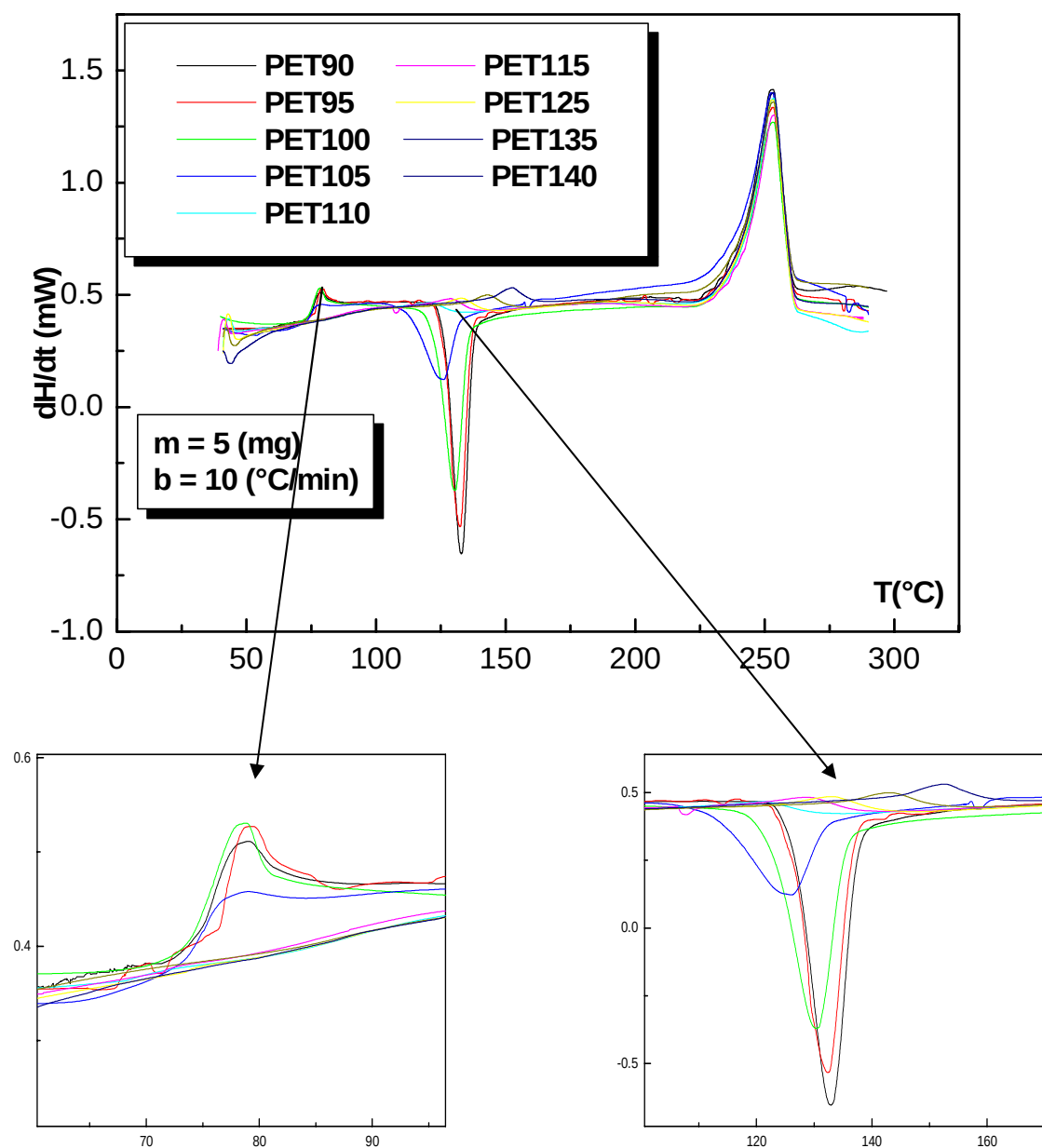


Figure V-41 : Thermogrammes DSC des échantillons recuits avec agrandissement relatif a la zone de transition vitreuse et la zone de cristallisation.

II.2.2 - Discussion :

L'exploitation des thermogrammes de DSC de la figure V-41, nous a permis de déterminer les différents paramètres liés à la transition vitreuse, à la cristallisation et à la fusion du matériau. Ils sont regroupés dans le tableau ci-dessous (tableau V-10).

$T_r (°C)$	$T_g (°C)$	$T_{cr} (°C)$	$T_m (°C)$	$\Delta C_p (J / g.K)$
90	75.99	132.93	253.01	0.22
95	75.63	132.42	253.25	0.20
100	75.42	130.45	253.07	0.23
105	75.70	126.11	252.77	0.17
110	82.14	135.07	252.81	0.10
115	86.50	142.21	253.01	0.08
125	87.42	150.23	253.23	0.07
135	89.39	157.38	253.30	0.06
140	88.57	158.69	253.51	0.06

$T_r (°C)$	$\Delta H_c (J / g)$	$\Delta H_m (J / g)$	$\chi_c (\%)$ DSC	$\chi_c (\%)$ CTS
90	23.16	29.29	5.21	4.07
95	22.28	29.62	6.23	4.20
100	20.14	30.38	8.71	7.64
105	14.99	28.67	11.63	18.08
110	2.37	30.26	23.71	24.09
115	1.87	29.10	23.15	27.09
125	1.68	29.62	23.76	29.68
135	1.94	30.71	24.46	30.14
140	0.70	30.40	25.25	-

Tableau V-10 : Paramètres correspondants aux différents recuits relatifs à l'analyse enthalpique différentielle.

Nous avons procédé par la suite à l'étude de la variation de certaines grandeurs physiques issues de cette étude en fonction de la température de recuit T_r . La figure V-42 exprime ΔC_p (variation de la capacité calorifique entre l'état liquide et vitreux) en fonction de la température de recuit, où l'on remarque la forte diminution de cette quantité pour des recuits réalisés entre 100°C et 115°C. Certains auteurs [54, 55] ont

constaté que cette même grandeur diminue quand le temps de recuit ou le taux d'étirage augmente, autrement dit, quand la cristallinité augmente.

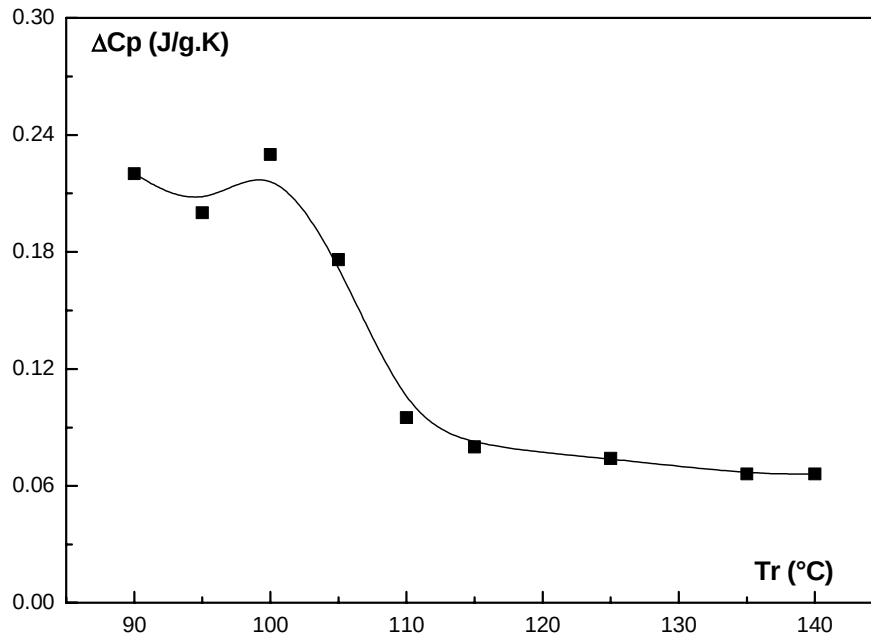


Figure V-42 : Evolution de la variation de la capacité calorifique ΔC_p en fonction de la température de recuit.

L'agrandissement représenté sur la figure V-41 aux alentours de la transition vitreuse, montre que le domaine de celle-ci s'élargit progressivement avec la cristallinité, *M. Kattan* [55] l'a confirmé dans le cas du PET amorphe. Sachant que pour une température de recuit supérieure à 100°C, le saut de chaleur spécifique (ΔC_p), devient de plus en plus faible, ceci, rend alors difficile la détection de la transition vitreuse ainsi que la détermination précise de sa valeur. Cette dernière est représentée en fonction de la température de recuit T_r sur la figure V-43. Sur cette même figure on remarque une évolution de la température de cristallisation T_{cr} en fonction de la température de recuit. Pour des valeurs de T_r supérieures à 105°C, l'augmentation est plus significative. Par contre, on note sur la figure V-43 que la température de fusion T_m n'est pratiquement pas affectée par le recuit et reste voisine de 253°C.

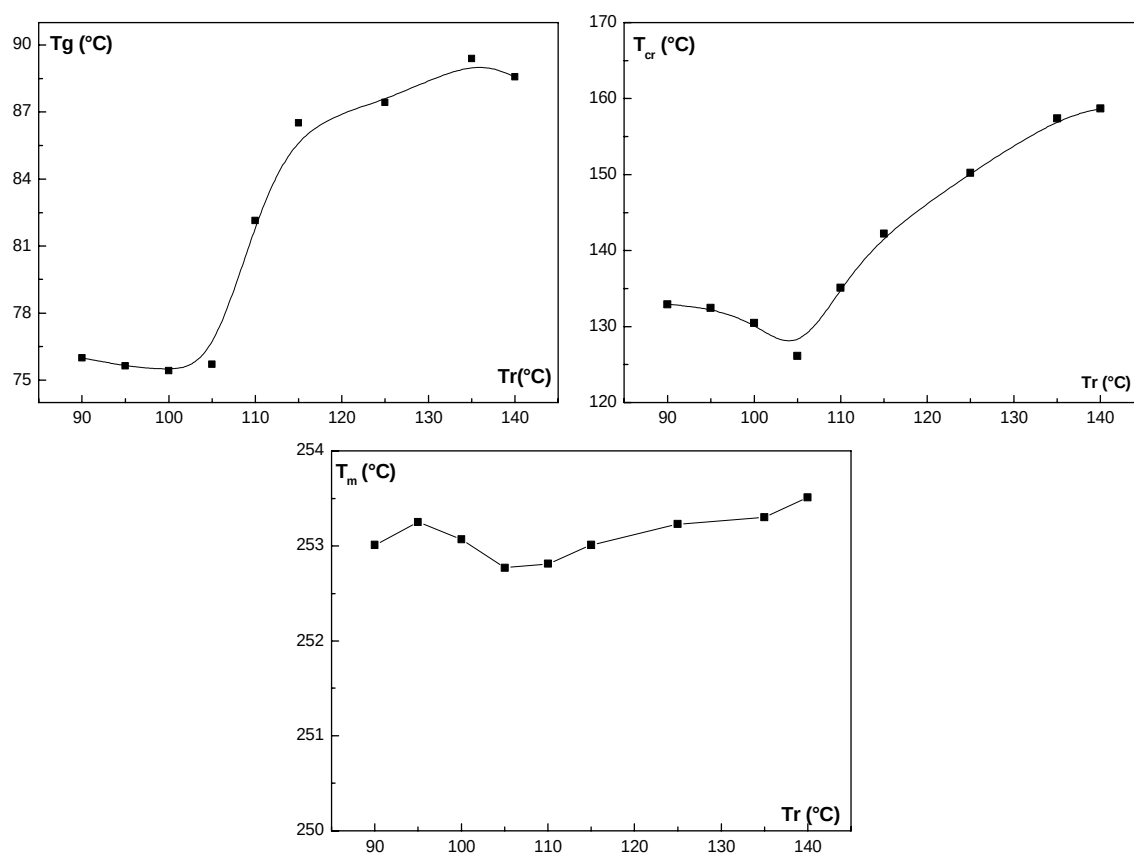


Figure V-43: Variation des températures de transition vitreuse T_g , de cristallisation T_{cr} ainsi que de fusion T_m , en fonction de la température de recuit.

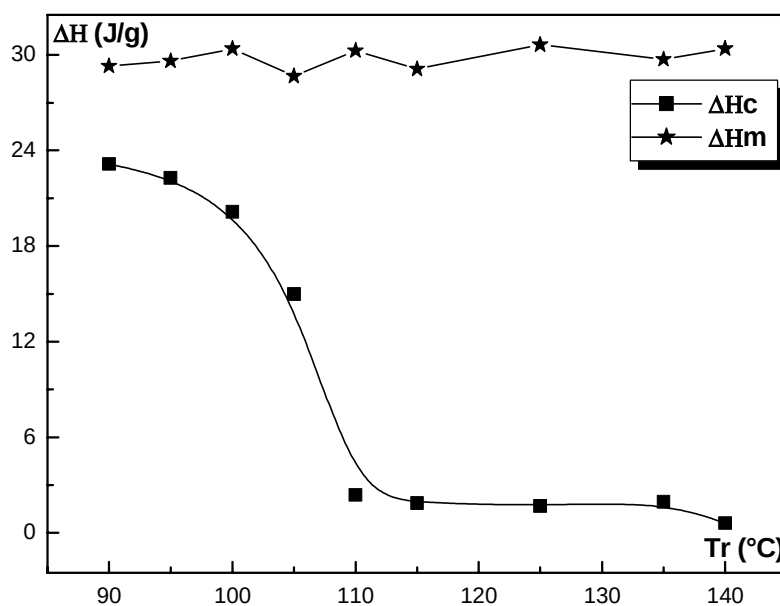


Figure V-44 : Variation des enthalpies de cristallisation ΔH_c et de fusion ΔH_m en fonction de la température de recuit.

Concernant l'enthalpie de fusion ΔH_m (figure V-44), elle semble constante avec une valeur moyenne $\Delta H_m = 29.78 (J/g)$. Ce qui concorde avec d'autres résultats [47, 53].

Cette même figure démontre que l'enthalpie de cristallisation diminue rapidement à partir de $T_r = 95^\circ C$ puis atteint le seuil minimal aux environs de $T_r = 115^\circ C$. A partir de cette valeur de T_r le phénomène de cristallisation devient négligeable. Les courbes traduisant l'évolution du taux de cristallinité χ_c en fonction de la température de recuit sont représentées sur la figure V-45 pour les deux méthodes (CTS et DSC). On note sur cette figure que les évolutions de χ_c sont similaires pour les deux techniques expérimentales. Toutefois on remarque que les taux de cristallinité obtenus par CTS sont plus élevés que ceux déduits par DSC.

Revenons à la figure V-41, où l'on remarque l'apparition d'un petit pic endothermique, détecté par divers chercheurs [52, 53, 56] et situé à environ $20^\circ C$ au dessus de la température à laquelle l'échantillon a subi le recuit. Il est attribué à la préfusion des lamelles cristallines formées au cours la réchauffe [53]. Les thermogrammes que nous avons obtenus au cours de notre travail, coïncident d'une manière étonnante avec ceux enregistrés par J.C. Cañadas et al [52] qui ont confirmé ce qui a été avancé précédemment.

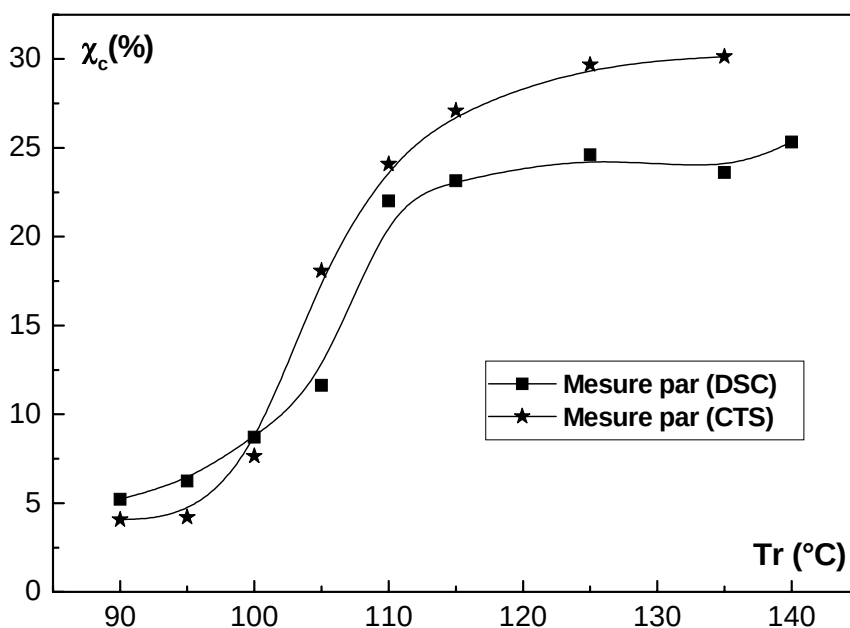


Figure V-45 : Evolution du taux de cristallinité en fonction de la température du recuit par DSC et par CTS.

II.2.3 - Effet de la vitesse de remontée en température sur les thermogrammes (DSC) :

Pour rendre compte de l'influence de la vitesse de remontée en température sur les thermogrammes DSC, nous avons effectué une série d'enregistrements avec des vitesses de chauffage différentes allant de $b = 2^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à $25^\circ\text{C}/\text{min}$. La figure V-46 montre le réseau de courbes obtenu ainsi que l'influence de cette dernière sur les différents paramètres qu'elle peut affecter. Ces derniers sont regroupés dans le tableau V-11.

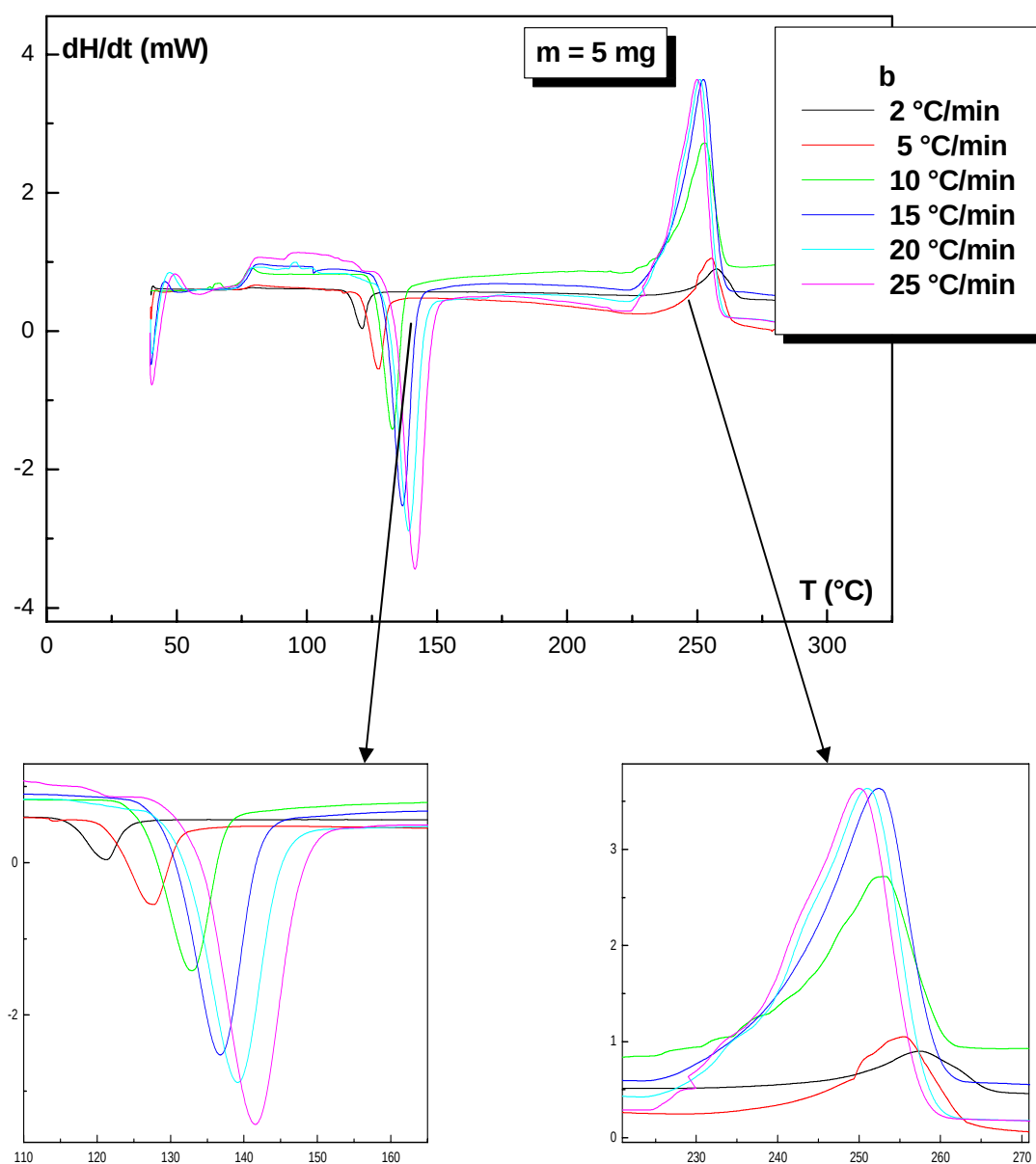


Figure V-46 : Evolution des thermogrammes DSC avec la vitesse de chauffage avec agrandissement relatif aux zones de cristallisation et de fusion.

$b(^{\circ}\text{C} / \text{min})$	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_{cr}(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$
2	76.41	121.24	257.50
5	76.63	127.75	255.56
10	76.83	130.45	253.25
15	76.20	136.76	252.44
20	76.77	139.18	250.96
25	77.20	141.52	250.13

$b(^{\circ}\text{C} / \text{min})$	$\Delta H_c (J / g)$	$\Delta H_m (J / g)$	$\chi_c (\%) \text{DSC}$
2	22.87	29.81	5.89
5	22.27	29.29	5.96
10	23.04	28.67	4.78
15	23.32	30.28	5.91
20	22.60	28.63	5.13
25	22.20	28.96	5.74

Tableau V-11 : Paramètres correspondants à l'influence de la vitesse de chauffage.

On remarque que les thermogrammes enregistrés (figure V-46) évoluent dans le même sens que la vitesse de chauffage. L'évolution de l'amplitude est proportionnelle à la vitesse de remontée, cela apparaît d'une manière très nette pour le pic de cristallisation et celui de la fusion. L'intégration de la quantité dH / dt (représentant le flux d'énergie) sur l'intervalle de cristallisation ou de fusion nous donne respectivement l'enthalpie de cristallisation ΔH_c et celle de la fusion ΔH_m . Nous pouvons constater sur le tableau V-11 que ces enthalpies ne sont pas affectées par les variations de la vitesse de chauffage et restent pratiquement constantes. De même, le taux de cristallinité est peu influencé par ce paramètre. La figure V-47 montre que la variation de la température de transition vitreuse en fonction de la vitesse de remontée est peu significative. Nous pouvons y remarquer aussi que la température de cristallisation T_{cr} augmente d'une façon monotone. En effet, une faible vitesse de remontée permet au matériau de cristalliser pendant une durée assez longue. Par contre pour des vitesses de remontée

en température plus élevées cette durée sera réduite faisant augmenter ainsi la température de cristallisation.

De même, l'on constate sur la figure V-47 une baisse de la température de fusion au fur et à mesure que la vitesse de chauffage s'élève. Une telle évolution pourra être expliquée en s'appuyant sur la relation suivante [1, 6] :

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{2\gamma_e}{\Delta H_m \cdot L}\right) \quad (V-2)$$

Où T_m^0 est le point de fusion d'un cristal parfait infini, γ_e est l'énergie de surface des cristaux et L est l'épaisseur de la lamelle cristalline.

Quand l'enregistrement des thermogrammes est effectué avec de faibles vitesses de chauffage, le temps de séjour du polymère à haute température est plus long. Ceci, conduit éventuellement à un développement plus prononcé de la structure cristalline. On peut voir alors, la taille et l'épaisseur des lamelles cristallines s'accroître quand la vitesse de chauffage est plus faible. L'équation (V-2), vient confirmer ce que nous avons annoncé précédemment. En effet, il est clair que l'épaississement de la lamelle cristalline fait augmenter la température de fusion.

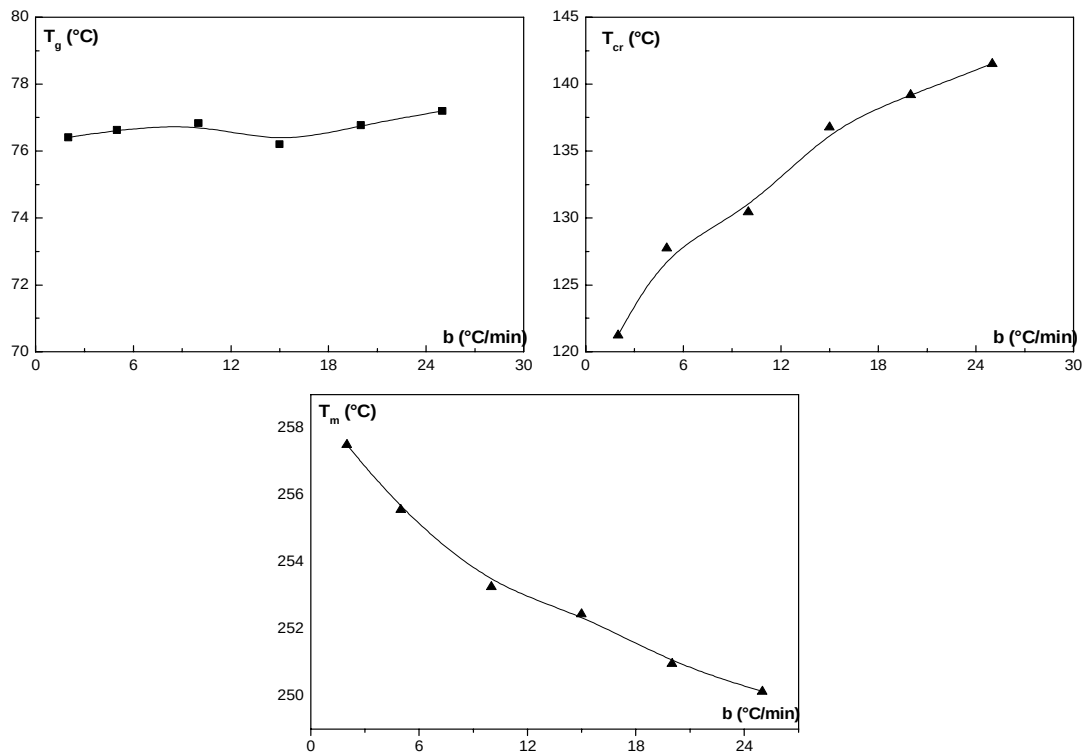


Figure V-47. Evolution de la température de transition vitreuse T_g , de cristallisation T_{cr} et de fusion T_m en fonction de la vitesse de chauffage.

II.3 - Discussion générale :

L'étude de l'effet du recuit caoutchoutique sur le mode de relaxation secondaire (mode β) fait par certains auteurs n'a révélé aucune influence significative [3]. Par contre, son étude s'est avérée très intéressante sur le mode principal (mode α). En effet, les spectres de CTS obtenus (figures V-19 et V-20) ont fait apparaître une ségrégation de ce mode, en deux composantes au fur et à mesure que la température de recuit croît. La première attribuée à la phase amorphe libre qui tend à disparaître partiellement, cédant la place à une nouvelle phase (para-cristalline) qui se forme et se développe avec l'élévation de la température du recuit [3].

L'analyse de la structure fine de la première composante, nous a permis de mettre en évidence à chaque recuit un phénomène de compensation. Ceci a conduit à la formulation d'une loi empirique exprimant le taux de cristallinité χ_c en fonction de la température de compensation T_c pour les mesures en CTS (équation V-1). Nous avons également évalué le taux de cristallinité par analyse enthalpique différentielle (DSC) à partir de la relation (III-28). Les résultats obtenus sont comparables à ceux mentionnés en littérature [47, 51, 52, 53]. La comparaison des résultats obtenus par les deux méthodes (figure V-45) montre une évolution proche. Nous supposons que les écarts enregistrés dans ce cas sont dûs à une surestimation de la masse des échantillons pour les manipulations en DSC.

A partir des expériences de CTS, nous avons constaté que le recuit caoutchoutique affecte considérablement la structure du matériau pour des recuits effectués entre 100°C et 120°C, où l'on constate une forte cristallisation, accompagnée par la diminution des énergies d'activation mises en jeu lors du processus de relaxation, ainsi que la translation des spectres de relaxation vers les hautes températures. Ceci peut être expliqué par le fait, qu'au cours de la cristallisation, le matériau devient plus dense [53], impliquant une diminution du volume libre, donc une mobilité moléculaire plus faible [22, 23]. Le mouvement des dipôles se trouve alors, entravé par la diminution de cette mobilité, donnant naissance ainsi à des pics de thermocourants plus faibles. D'autre part, ces dipôles vont devoir acquérir plus d'énergie thermique afin de se

relaxer, entraînant le déplacement du spectre de relaxation vers les hautes températures.

Les résultats obtenus par analyse enthalpique différentielle (DSC), viennent confirmer ce que nous avons obtenu par CTS. En effet, l'apparition d'un petit pic endothermique sur les thermogrammes de DSC (figure V-41) est attribué à la préfusion des lamelles cristallines formées au cours de la réchauffe [52, 53]. La plus importante évolution de la structure est enregistrée pour les recuits réalisés entre 100°C et 115°. Nous avons remarqué l'affaiblissement du saut de chaleur spécifique (ΔC_p) (figure V-42), rendant ainsi difficile la détection de la transition vitreuse, pour des taux de cristallinité élevés. Nous avons relevé aussi une nette régression du pic de cristallisation, en allant vers les hautes températures de recuit, ce dernier tend à disparaître après $T_r = 115^\circ\text{C}$. En effet, plus la température de recuit augmente, plus la structure est ordonnée, donnant naissance à un pic de cristallisation de plus faible amplitude, au cours de l'enregistrement [3, 47, 51]. Le pic de fusion n'est pratiquement pas affecté par les variations de la température de recuit, au même titre que la température de fusion T_m , qui garde une valeur constante proche de 253°C. Par ailleurs les enthalpies de fusion et de cristallisation ne sont pas affectées par les variations de la vitesse de chauffage. De ce fait, le taux de cristallinité est peu influencé par ce paramètre. La figure V-47 montre que la variation de la température de transition vitreuse en fonction de la vitesse de remontée est peu significative, contrairement au cas des mesures par CTS où l'on relève une nette évolution, confirmant que cette dernière reste la plus adaptée à l'étude de la phase amorphe et des transitions et relaxation qui en découlent. La température de cristallisation augmente d'une façon monotone avec la vitesse de remontée. En effet, une faible vitesse de remontée permet au matériau de cristalliser pendant une durée assez longue. Par contre, cette dernière sera de plus en plus réduite pour des vitesses plus élevées, abaissant ainsi le taux de cristallinité. Afin de compenser cette réduction et permettre au matériau de finir son processus de cristallisation, la température T_{cr} devrait tendre vers les hautes températures. De même que l'on constate que la taille et l'épaisseur des lamelles cristallines croissent quand la vitesse de chauffage faiblit, augmentant ainsi la température de fusion.

III - ETUDE DE L'EFFET DU VIEILLISSEMENT PHYSIQUE

III.1 - Etude de l'effet du vieillissement physique par (CTS) :

Dans le cadre de notre travail, nous avons étudié l'effet du vieillissement isochrone, du vieillissement isotherme et l'effet de la vitesse de refroidissement, dans le cas du PET à l'état amorphe.

III.1.1 - Effet du vieillissement isochrone :

Nous avons réalisé différents vieillissements ou (recuits vitreux) sur un même échantillon. Avant d'effectuer chaque recuit, nous portons l'échantillon à une température égale à 90°C afin d'effacer tout effet de mémoire acquis précédemment, puis ce dernier est refroidi jusqu'à la température du vieillissement T_v . A cette température, on procède à un recuit vitreux pendant l'intervalle de temps Δt_v fixe, appelé durée du vieillissement isochrone. Une fois cette durée écoulée, nous élevons la température de l'échantillon à $T_p = 70^{\circ}\text{C}$, où il subira un cycle classique de CTS. Il est à noter que dans ce type de vieillissement, on fait varier la température du vieillissement T_v et on maintient la durée $\Delta t_v = 40 \text{ min}$ constante. Les courbes relatives aux recuits vitreux réalisés à des températures, s'étalant de 40°C à 70°C , par pas de 5°C , sont reproduites sur la figure V-48. Cette dernière fait apparaître une diminution de l'intensité du courant au fur et à mesure que la température du vieillissement s'approche de celle de la transition vitreuse du matériau. Cette diminution n'est perceptible qu'à partir de $T_v = 50^{\circ}\text{C}$, où l'on enregistre la plus faible intensité de courant pour la température $T_v = 70^{\circ}\text{C}$. Nous remarquons aussi, que la température des maximums augmente légèrement avec la température de vieillissement.

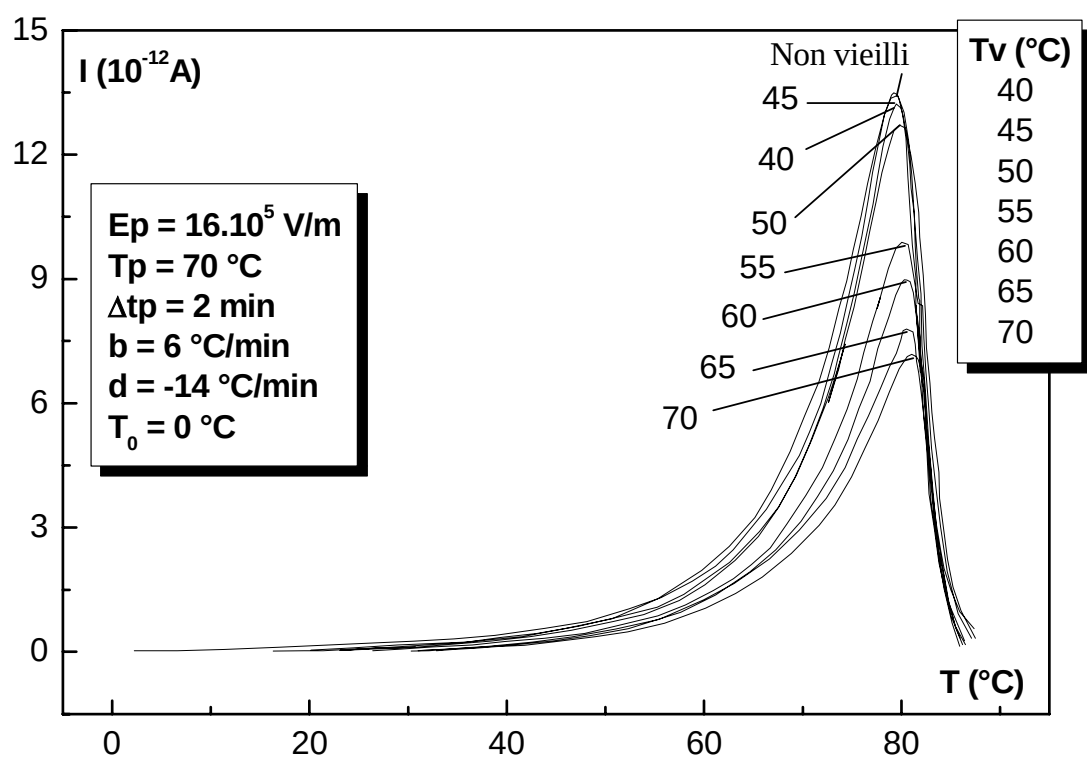


Figure V-48 : Influence du vieillissement isochrone ($\Delta t_v = 40$ min) sur le mode principal.

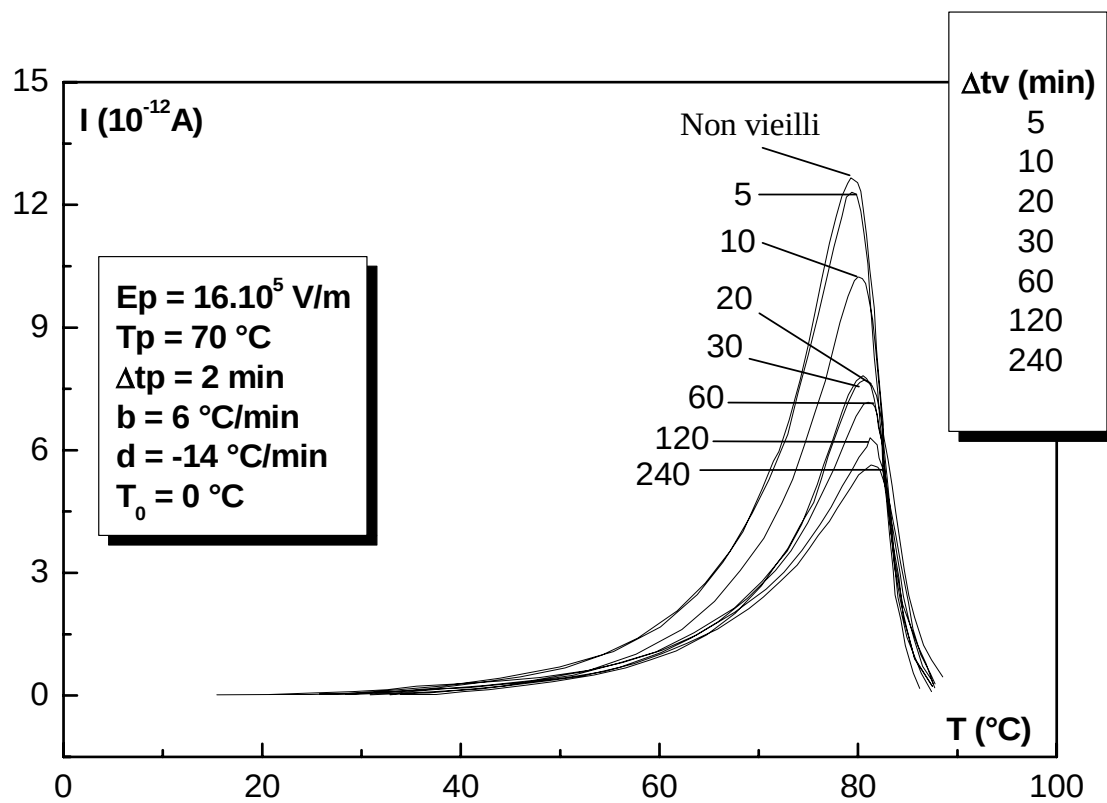


Figure V-49 : Influence du vieillissement isotherme ($T_v = 70^{\circ}\text{C}$) sur le mode principal.

III.1.2 - Effet du vieillissement isotherme :

Dans ce cas, la température du recuit vitreux est fixée à $T_v = 70^\circ\text{C}$, quant à la durée du vieillissement, elle varie de 5min jusqu'aux plus longues durées atteignant quatre heures. La superposition des spectres obtenus, est représentée sur la figure V-49. Nous constatons cette fois aussi une diminution de l'intensité du courant de dépolarisation quand la durée du vieillissement augmente, de même que l'on remarque une légère augmentation de la température des maximums d'intensité des pics quand la durée du recuit vitreux augmente.

III.1.3 - Effet de la vitesse de refroidissement :

Comme dans les deux études précédentes, on procède au rajeunissement du matériau par le maintien de l'échantillon à 90°C pendant 10min. Juste après, on commence le refroidissement uniforme jusqu'à atteindre 70°C où, l'on appliquera un cycle classique de CTS. Le passage de la température de polarisation ($T_p = 70^\circ\text{C}$) à la température de court-circuit ($T_0 = 0^\circ\text{C}$) se fait suivant différentes vitesses de refroidissement indiquées sur la figure V-50.

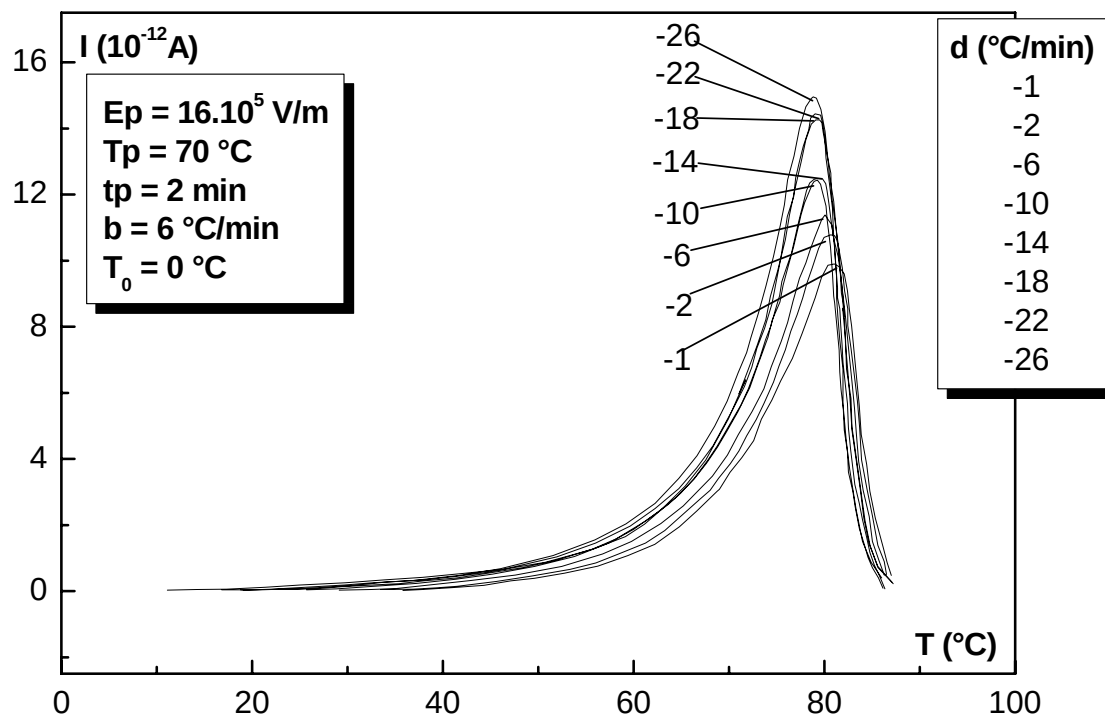


Figure V-50 : Influence de la vitesse de refroidissement sur le mode principal.

L'évolution concernant, l'intensité du courant des pics enregistrés ou la température des maximums de ces derniers, présente une certaine ressemblance avec celle du vieillissement isochrone et isotherme (figures V-48 et V-49). En effet, nous relevons une diminution de l'intensité en courant et une augmentation de la température des maximums $T_{\max}$ en descendant vers les plus faibles vitesses de refroidissement comme il apparaît sur la figure V-50.

III.1.4 - Discussion :

L'analyse des pics vieillis par la méthode d'intégration partielle, s'est avérée très délicate. En effet, lors de la décomposition du spectre complexe, l'état structural du polymère sera perturbé et l'effet du vieillissement physique pourra être annulé à chaque opération de décomposition. De ce fait, les résultats issus de l'utilisation de cette méthode dans ce cas, seront erronés et inexploitable. Signalons que plusieurs tentatives de décomposition ont été entreprises sans résultats satisfaisants [3, 4]. Nous nous sommes contentés d'évaluer des enthalpies d'activation moyennes par la méthode des demi hauteurs, les résultats sont regroupés dans le tableau V-12 pour le vieillissement isochrone, le tableau V-13 concerne le vieillissement isotherme.

Nous avons représenté sur la figure V-51 l'évolution de quelques paramètres relatifs au vieillissement isochrone. On remarque sur cette dernière qu'au fur et à mesure que la température du recuit vitreux T_v s'approche de celle de la transition vitreuse du matériau, le maximum d'intensité $I_{\max}$ des pics et la polarisation totale $P_{\max}$ diminuent. Cette diminution n'est perceptible qu'à partir de 50°C ce qui est en bon accord avec les résultats de *N. Benrekaa* [3] pour le PET. L'influence du vieillissement physique n'est apparente alors que dans le domaine qui s'étend de $(T_g - 25^\circ\text{C})$ jusqu'à la température de transition vitreuse T_g . C'est ce qui est adopté dans la littérature [22, 23] pour la plupart des polymères amorphes. Concernant le vieillissement isotherme (figure V-52), nous pouvons constater que les deux paramètres cités auparavant diminuent quand le temps de vieillissement Δt_v augmente, puis quand ce dernier devient considérable ($> 1\text{h}$), l'évolution de ces paramètres devient très faible. On en conclut alors que le vieillissement physique est un phénomène évolutif

dans le temps, en d'autres termes il est auto ralenti. Les courbes représentant l'enthalpie d'activation moyenne ΔH en fonction de la température de recuit T_v ou en fonction du temps de recuit Δt_v (figure V-51, V-52) sont semblables à celles de $I_{\max}$ et $P_{\max}$ respectivement.

$T_v (^{\circ}\text{C})$	$T_{\max} (^{\circ}\text{C})$	$I_{\max} (10^{-12} \text{ A})$	$P_{\max} (10^{-6} \text{ Cb} / \text{ m}^2)$	$\Delta H (\text{ev})$
Non vieilli (35°C)	79.40	13.60	18.00	2.19
40	79.40	13.45	18.20	2.26
45	79.70	13.20	17.70	2.27
50	79.95	12.65	16.60	2.27
55	80.32	9.90	13.60	2.09
60	80.70	9.00	11.70	2.07
65	80.86	7.76	10.70	2.01
70	81.10	7.17	09.69	1.99

Tableau V-12 : Résultats relatifs au vieillissement isochrone de 40min.

$\Delta t_v (\text{min})$	$T_{\max} (^{\circ}\text{C})$	$I_{\max} (10^{-12} \text{ A})$	$P_{\max} (10^{-6} \text{ Cb} / \text{ m}^2)$	$\Delta H (\text{ev})$
0	79.30	12.63	17.2	2.30
5	79.45	12.31	16.6	2.28
10	80.30	10.21	13.7	2.21
20	80.70	7.82	10.6	2.22
30	81.00	7.73	10.7	2.15
60	81.20	7.17	9.69	2.05
120	81.50	6.35	9.31	1.88
240	81.80	5.63	8.89	1.76

Tableau V-13 : Résultats relatifs au vieillissement isotherme à 70°C.

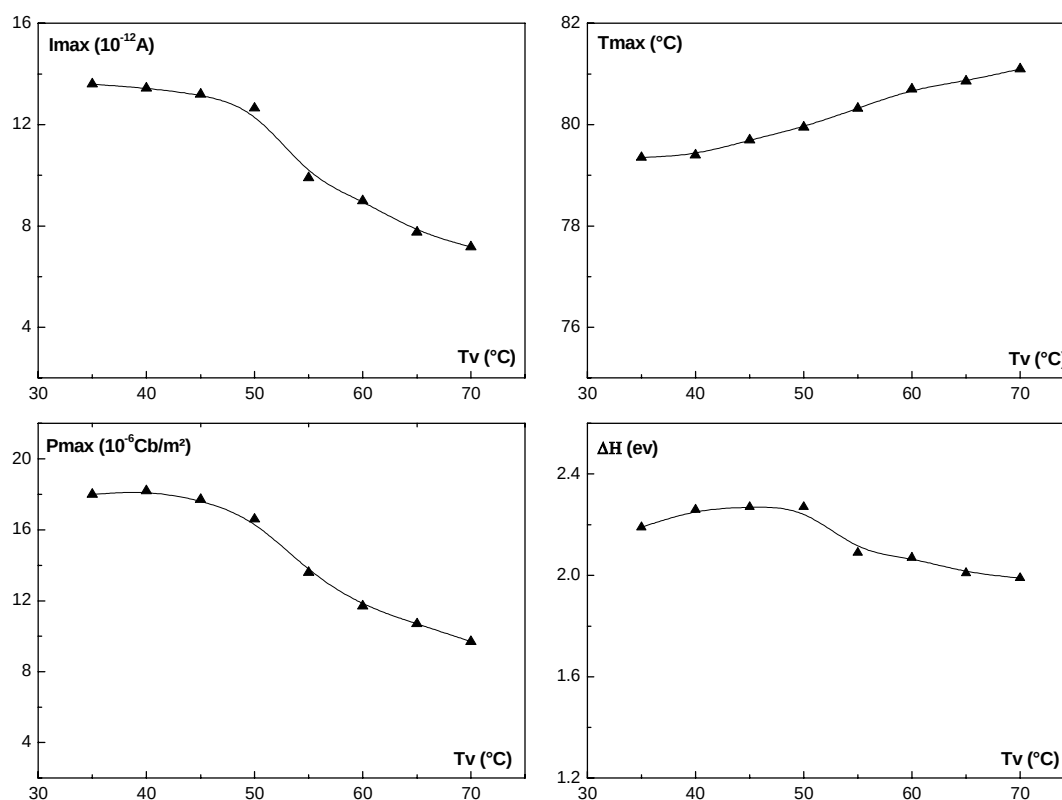


Figure V-51 : Evolution de quelques paramètres relatifs au vieillissement isochrone de 40min.

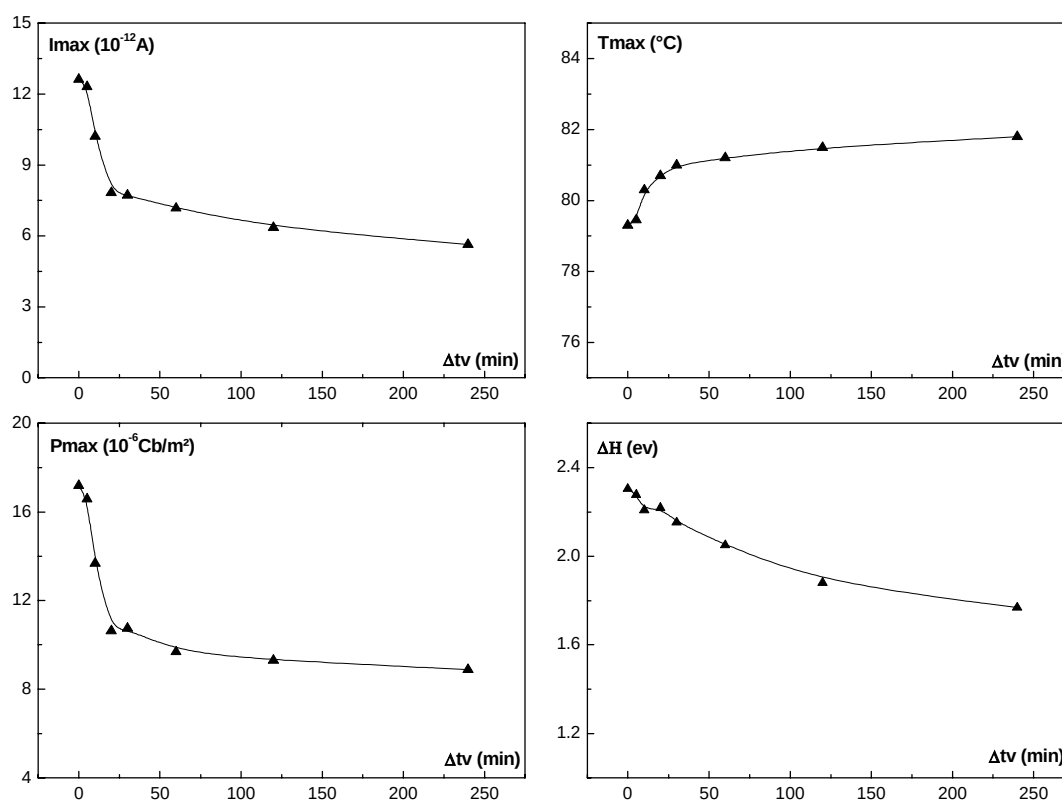


Figure V-52 : Evolution de quelques paramètres relatifs au vieillissement isotherme à 70°C.

On observe de même, une légère augmentation de la température des maximums en intensité $T_{\max}$, où nous enregistrons un écart de $T_{\max}$ égale à 1.7°C entre un pic vieilli à 70°C pendant 40min et le pic non vieilli (représenté par $T_v = 35^{\circ}\text{C}$ sur la figure V-51, tableau V-12), l'évolution $T_{\max}$ est plus importante pour un vieillissement plus long (figure V-52, tableau V-13) où l'on relève un écart de 2.5°C de cette dernière pour un pic vieilli pendant 240min à 70°C .

A partir des spectres de la figure V-50, concernant l'effet de la vitesse de refroidissement, nous avons repris le tracé de l'évolution des mêmes paramètres étudiés dans le cadre du vieillissement isotherme et isochrone (figure V-53). Les données relatives à cette étude sont rapportées sur le tableau V-14. Nous pouvons constater sur la figure V-53 qu'en allant vers les faibles vitesses de refroidissement les grandeurs $I_{\max}$, $P_{\max}$ et ΔH diminuent, présentant ainsi des comportements similaires à ceux du vieillissement physique. Il est à noter que cet effet n'est perceptible que pour des vitesses de refroidissement inférieures à environ $14^{\circ}\text{C}/\text{min}$, ce qui apparaît nettement pour l'évolution de l'enthalpie d'activation ΔH en fonction de la vitesse de refroidissement. La température des maximums d'intensité $T_{\max}$ augmente quand la vitesse de refroidissement diminue (vieillissement plus important)

$d(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	$T_{\max}(^{\circ}\text{C})$	$I_{\max}(10^{-12}\text{ A})$	$P_{\max}(10^{-6}\text{ Cb}/\text{m}^2)$	$\Delta H(\text{ev})$
-1	81.10	9.75	13.40	1.60
-2	80.65	9.93	14.36	1.84
-60	80.10	10.03	15.32	1.91
-10	79.70	12.40	16.44	2.28
-14	79.40	12.50	18.21	2.35
-18	79.20	14.20	18.91	2.40
-22	79.10	14.45	18.73	2.41
-26	79	14.95	19.20	2.45

Tableau V-14: Données relatives à l'effet de la vitesse de refroidissement sur les spectres de CTS.

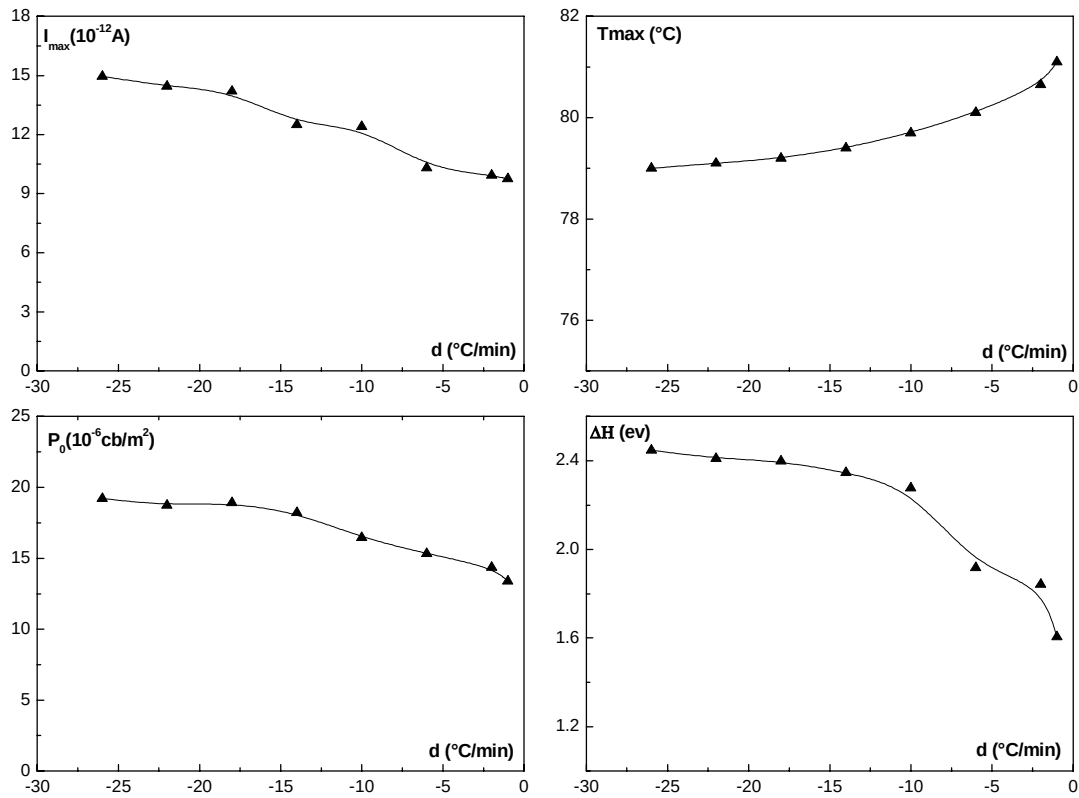


Figure V-53 : Evolution de quelques paramètres en fonction de la vitesse de refroidissement.

Dans le cas des CTS, lors d'un phénomène de relaxation structurale, la diminution de l'intensité de courant ainsi que celle de la polarisation et la diminution de l'enthalpie d'activation rejoignent les résultats obtenus par divers auteurs [3, 4, 13, 56] pour différents polymères amorphes. Des résultats analogues ont été obtenus par d'autres chercheurs [22, 23, 32] avec des procédés différents. (Voir Ch. II, § III-5). La plupart d'entre eux ont affirmé qu'un tel phénomène se produisant dans la phase amorphe des matériaux vitreux, dépend essentiellement de la mobilité moléculaire, elle-même liée à la fraction du volume libre qui diminue au cours d'un processus de relaxation. Pour notre part, nous avons opté pour les explications données par les auteurs [3, 4, 13, 57] et concernant les CTS, où l'on peut expliquer la régression des quantités $I_{\max}$ et $P_{\max}$ par la réduction du volume libre, entraînant la diminution de la mobilité moléculaire. Cette diminution rend difficile les mouvements de dipôles, donc leur orientation suivant la direction du champ électrique sera plus faible, d'où une polarisation $P_{\max}$ moins importante que pour le matériau non vieilli. D'un point de vue

thermodynamique, l'affaiblissement de l'énergie d'activation pourra être expliquée par le fait, que la réduction du volume libre conduit à un désordre moins important des chaînes macromoléculaires au sein du matériau. Par conséquent, une plus faible entropie d'activation ΔS sera enregistrée, donc une réduction de l'enthalpie d'activation ΔH . D'autre part, on peut dire aussi qu'au cours de la relaxation structurale, les liaisons entre segments de chaînes moléculaires se renforcent et le matériau évolue vers un équilibre stable [3, 4]. Dans des expériences de CTS Cañadas et al [49], ont montré que la température des maximums $T_{\max}$, augmente légèrement avec la durée du vieillissement physique. Ils ont expliqué que ceci est une conséquence de la réduction de la mobilité des segments de chaînes moléculaires au cours de la relaxation structurale.

III.2 - Etude de l'effet du vieillissement physique par DSC :

Nous nous sommes penchés dans ce qui suit à l'étude du vieillissement physique par analyse enthalpique différentielle (DSC). Notre étude portera sur l'effet du vieillissement isotherme et celui de la vitesse de refroidissement sur les thermogrammes enregistrés par DSC.

III.2.1 - Effet du vieillissement isotherme :

L'étude du phénomène de vieillissement isotherme par DSC a été effectuée dans les mêmes conditions que par CTS.

Nous avons représenté sur la figure V-54 les différents thermogrammes DSC obtenus pour un PET amorphe vieilli à 70°C, pendant des durées allant de 0 à 8h comme indiqué. Nous constatons sur cette dernière que l'effet du vieillissement isotherme sur le PET amorphe, se traduit par l'apparition d'un pic endothermique qui vient se superposer avec le saut de chaleur accompagnant la transition vitreuse.

Il est à noter, que l'amplitude de ce pic augmente quand la durée du vieillissement est plus longue. On constate également un décalage du maximum de ce dernier vers les hautes températures quand le vieillissement est plus important.

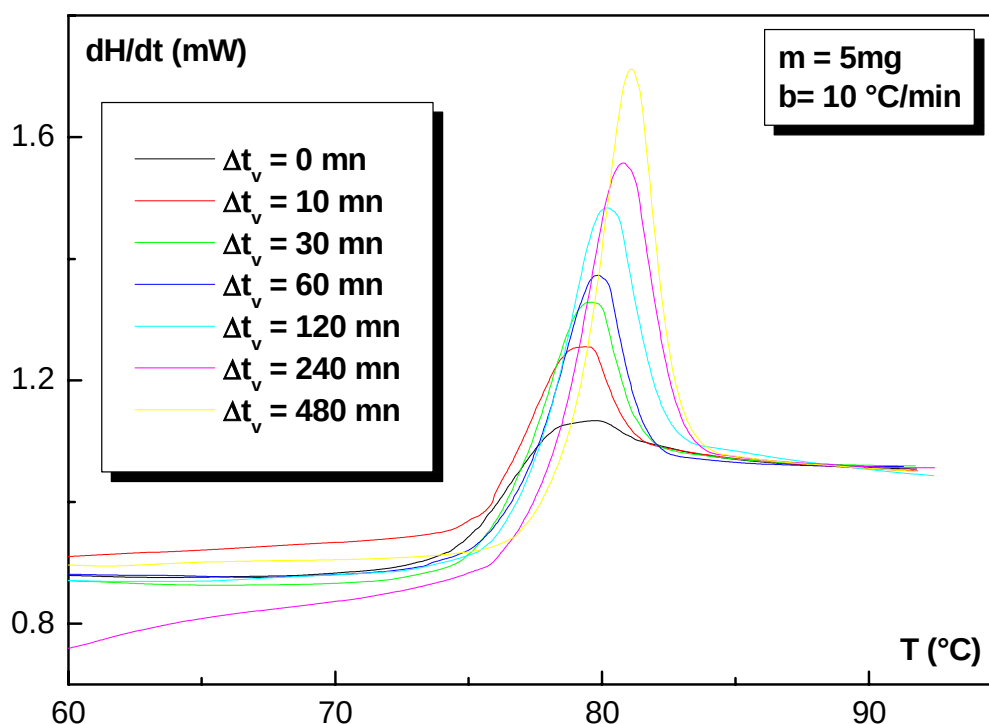


Figure V-54 : Superposition des thermogrammes DSC relatifs au vieillissement isotherme.

III.2.2 - Effet de la vitesse de refroidissement :

Nous avons enregistré les différents thermogrammes de DSC de la figure ci-dessous après avoir effectué un rajeunissement à 90°C pendant 10min, suivi d'un refroidissement jusqu'à l'atteinte de la température ambiante. Les différentes vitesses de refroidissement "d" sont mentionnées sur la figure V-55. Nous observons dans ce cas également l'apparition du pic endothermique associé à la recouvrance de la relaxation structurale. L'amplitude de ce dernier augmente quand la vitesse de refroidissement est plus faible. Le maximum de ce pic présente un très léger décalage vers les hautes températures.

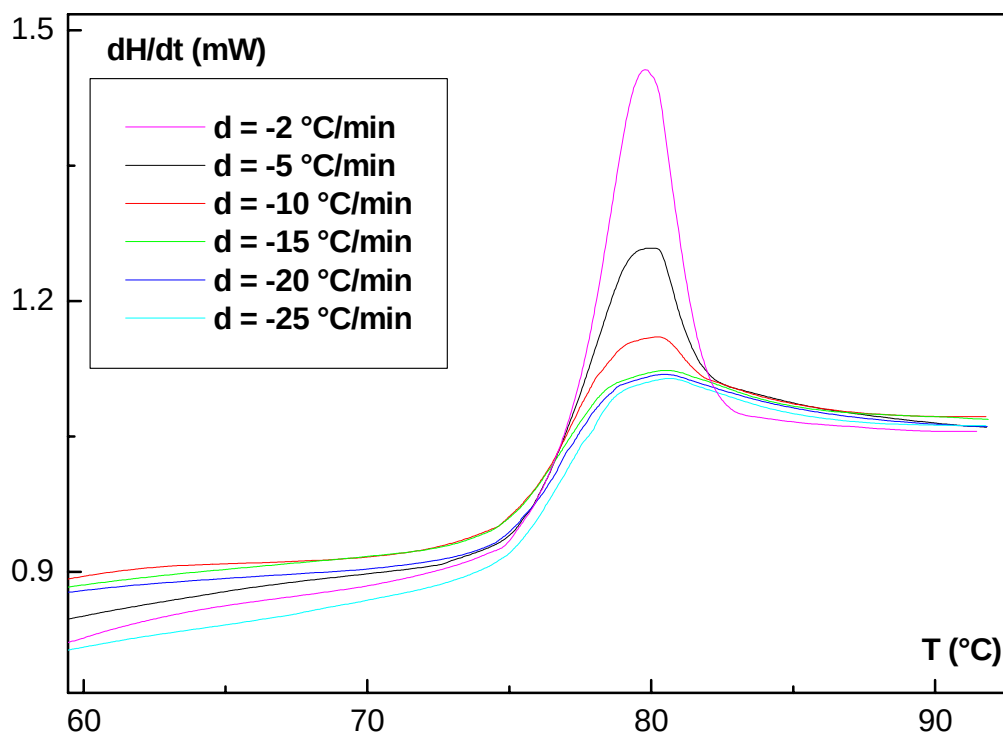


Figure V-55 : Superposition des thermogrammes de DSC relatifs aux différentes vitesses de refroidissement.

III.2.3 - Discussion :

L'étude de l'effet du vieillissement physique par DSC fait apparaître un pic endothermique qui vient se superposer au saut de la capacité calorifique. En effet, ce dernier est associé au phénomène du vieillissement physique (relaxation enthalpique ou volumique), où l'on observe l'augmentation de l'amplitude de ce pic (figure V-54). En divisant la quantité dH/dt par la vitesse de chauffage $b = dT/dt$ on obtient le rapport dH/dT représentant la capacité calorifique C_p . De ce fait, les figures précédentes représentent alors la variation de la capacité calorifique en fonction de la température. On peut conclure donc, que la capacité calorifique passe par un maximum d'autant plus prononcé que le vieillissement physique est important. La figure V-54 montre un léger décalage du maximum de ce pic vers les hautes températures. Il passe de 79°C pour un PET non vieilli à 81°C environ pour le PET vieilli pendant 4h à 70°C. Plusieurs chercheurs ont fait ressortir les mêmes thermogrammes pendant une attente

isotherme à des températures proches de la température de transition vitreuse du matériau étudié [27, 29, 57, 58, 59]. L'effet de la vitesse de refroidissement apparaît sur la figure V-55, celui-ci n'est cependant perceptible que pour des vitesses de refroidissement inférieures à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Ainsi l'on constate que l'amplitude des pics enregistrés est d'autant plus grande que la vitesse de refroidissement est faible. La température du maximum de ces pics a tendance à augmenter quand la vitesse de refroidissement diminue. D'après la plupart des auteurs [27, 29, 57] une telle évolution du pic endothermique associé à la relaxation structurale, s'explique par la diminution de la mobilité des chaînes macromoléculaires. A partir des figures V-54 et V-55, on peut obtenir l'évolution expérimentale de la température fictive T_f (cf. § II.4, Chap. III). L'augmentation de la durée du vieillissement isotherme implique la décroissance de la température fictive T'_f (limite de T_f à basse température) (figure V-56). De même la diminution de la vitesse de refroidissement provoque la régression de T'_f (figure V-57). Les figures (V-58) et (V-59) montrent que l'évolution de la température fictive T_f en fonction de T présente un comportement similaire à celui observé sur les tracés $v = f(T)$ et $H = f(T)$ (voir § III.2 et III.3). On remarque sur ces figures que lorsque le vieillissement est important le passage de l'état hors équilibre (vitreux) vers l'état d'équilibre (caoutchoutique) se fait à des températures de plus en plus élevées.

Vieillissement isotherme			Vitesse de refroidissement		
$\Delta t_v (\text{min})$	$T_{\text{max}} (^{\circ}\text{C})$	$T'_f (^{\circ}\text{C})$	$d (^{\circ}\text{C} / \text{min})$	$T_{\text{max}} (^{\circ}\text{C})$	$T'_f (^{\circ}\text{C})$
0	79.11	78.15	-25	79.16	78.16
10	79.23	77.14	-20	79.12	77.78
30	79.60	76.10	-15	79.25	77.40
60	80.17	75.10	-10	79.52	76.66
120	80.42	74.76	-5	79.70	75.72
240	80.69	74.47	-2	79.80	74.41
480	81.02	74.23	-	-	-

Tableau V-15 : Données relatives à l'effet de la vitesse de refroidissement et au vieillissement isotherme par DSC.

La figure V-60 représente la variation semi-logarithmique de la vitesse de refroidissement en fonction de l'inverse de la température fictive limite $1/T'_f$. Cette variation est bien quasi linéaire ce qui est en accord avec le modèle TNM [9, 26]. L'utilisation de la relation (III-33) permet alors de déterminer l'énergie d'activation associée à la relaxation au voisinage de la transition vitreuse. Les calculs ont donné la valeur $\Delta h^* = 752 \text{ KJ/mol}$, qui est voisine de celle citée dans la littérature pour le PET [59].

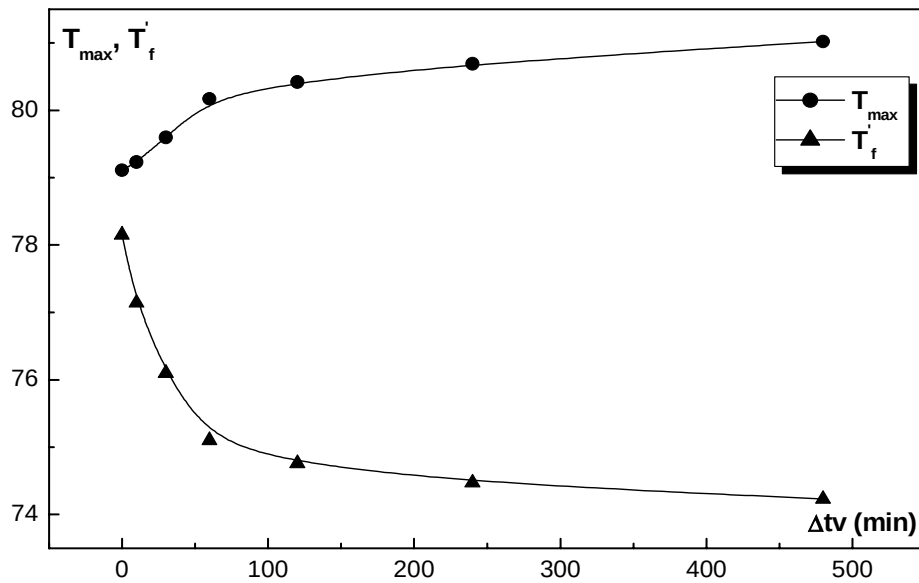


Figure V-56 : Evolution de la température du maximum des pics ainsi que de la température fictive limite T'_f en fonction de la durée du vieillissement isotherme.

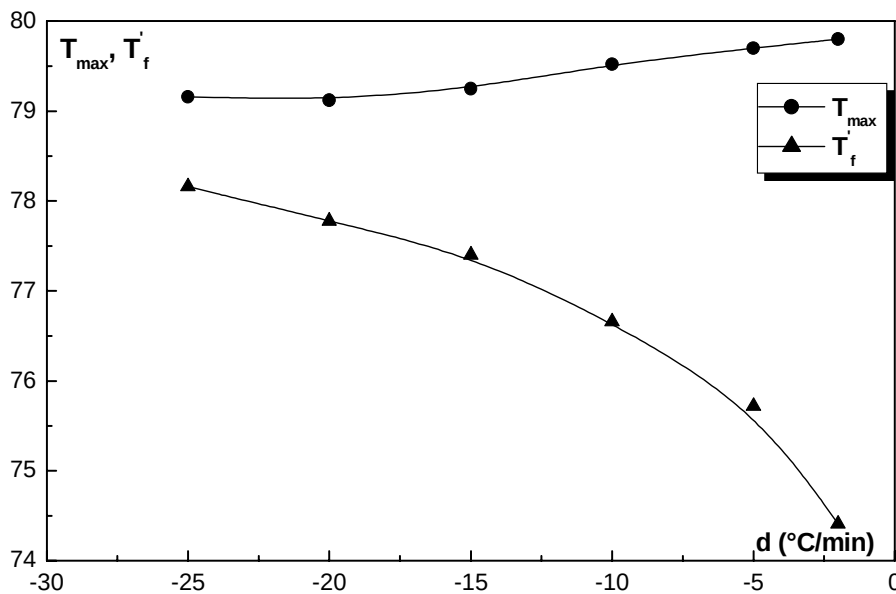


Figure V-57 : Evolution de la température du maximum des pics relatifs aux différentes vitesses de refroidissement ainsi que de la température fictive limite T'_f .

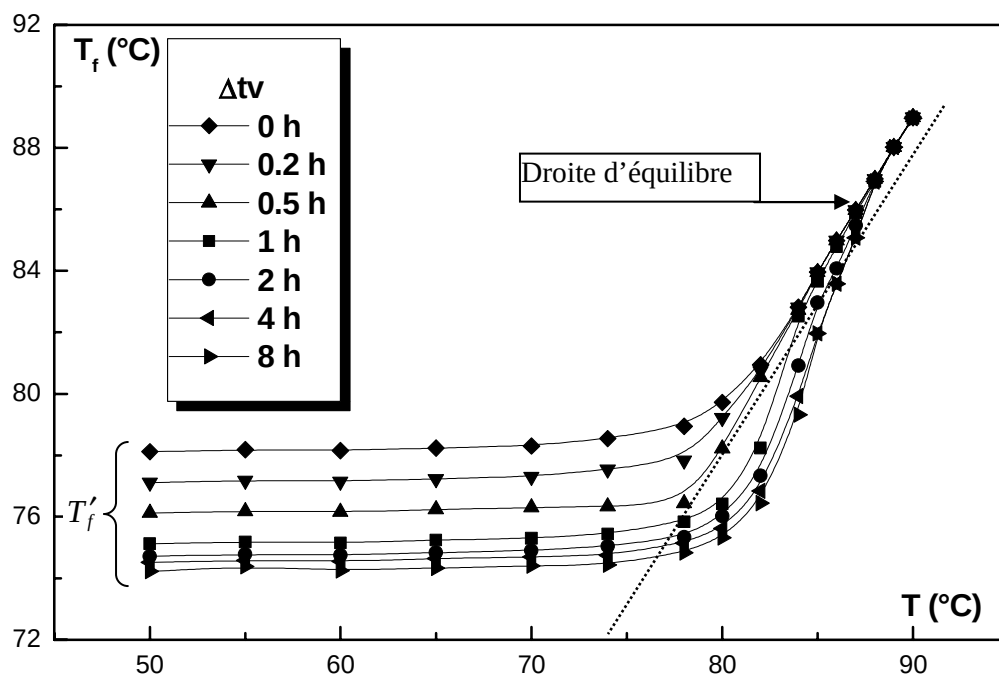


Figure V-58 : Evolution de la température fictive T_f en fonction de la température pour différentes durées du vieillissement isotherme.

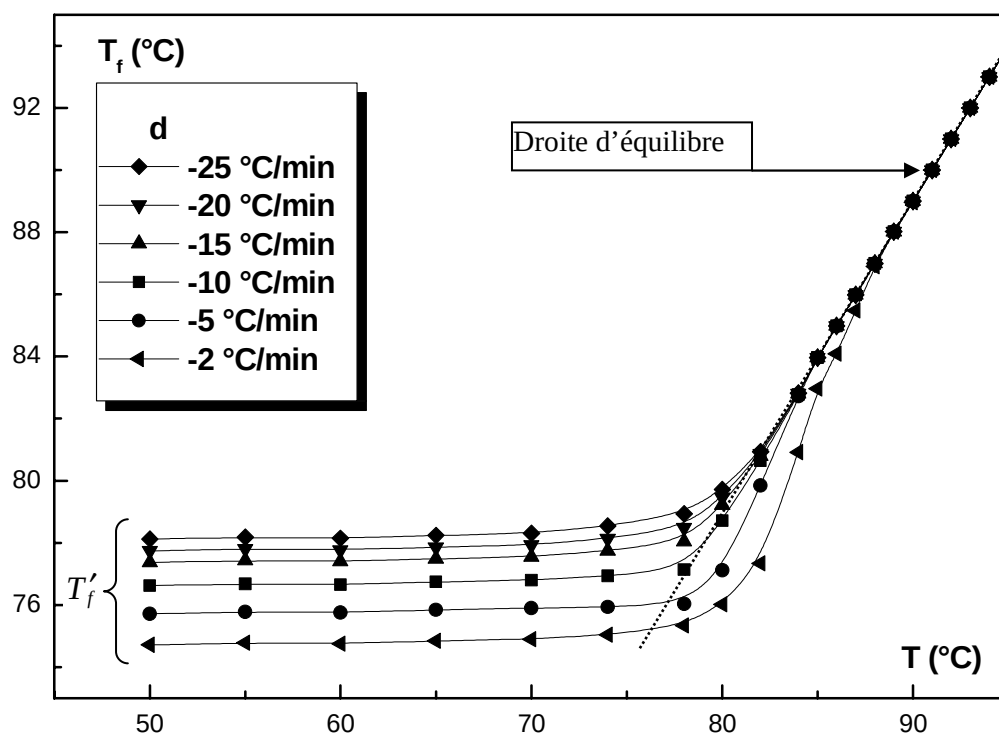


Figure V-59 : Evolution de la température fictive T_f en fonction de la température pour les différentes vitesses de refroidissement.

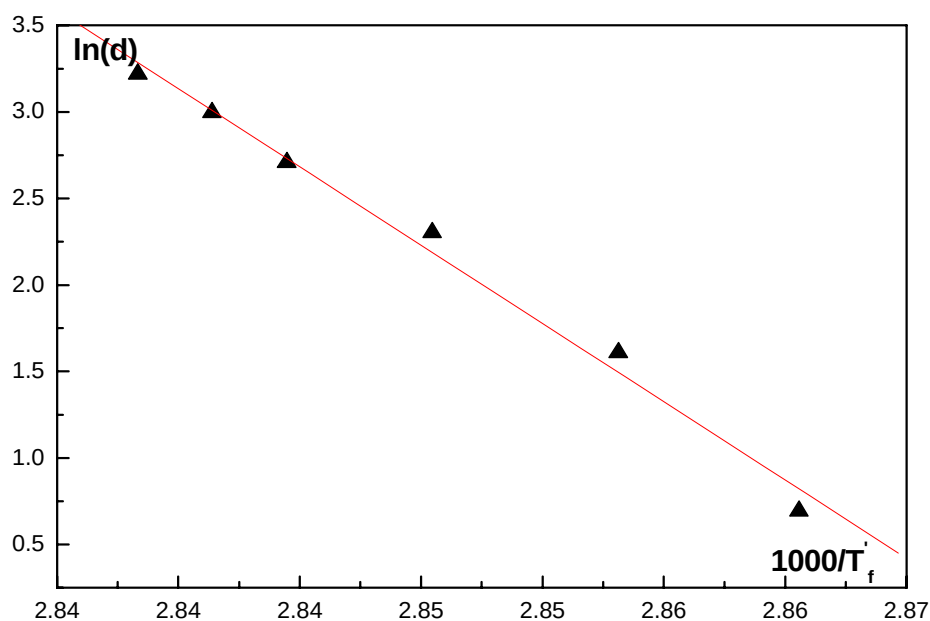


Figure V-60 : Tracé semi-logarithmique de la vitesse de refroidissement en fonction de l'inverse de la température fictive limite.

III.3 - Discussion générale :

L'étude du vieillissement physique par la méthode des courants thermostimulés, a montré que l'effet de ce dernier est considérable sur le mode à moyennes températures (mode α). Les spectres de CTS obtenus après différentes méthodes de vieillissement appliquées, conduisent aux mêmes conséquences. Nous avons remarqué que l'intensité, la polarisation, et l'enthalpie d'activation diminuent quand la durée du vieillissement isotherme augmente et tendent à se saturer quand cette dernière devient importante ($\Delta t_v > 1h$). De même, l'effet du vieillissement isochrone n'est perceptible que dans un domaine situé entre T_g et $(T_g - 25^\circ C)$. Cet effet est de plus en plus important quand on est proche de la température de transition vitreuse. Nous avons enregistré également la diminution des mêmes paramètres précédents quand le refroidissement est plus lent. Nous pouvons conclure donc, que cette diminution est d'autant plus considérable que le vieillissement est important. La vitesse de modification par contre, devient plus faible, d'où le phénomène est auto-ralenti ou évolutif. Nous avons noté aussi, que la température des maximums des pics de thermocourants se décale légèrement vers les hautes températures quand le

vieillissement est plus accentué. Ces résultats s'expliquent par le fait, qu'au cours d'une relaxation structurale, il y'a réduction du volume libre, entraînant ainsi la diminution de la mobilité moléculaire. Cette diminution rend difficile les mouvements de dipôles, donc leur orientation suivant la direction du champ électrique sera plus difficile, d'où une polarisation P_0 plus faible. D'un point de vu thermodynamique, la régression de l'enthalpie d'activation au cours de la relaxation structurale, trouve son explication dans la diminution du volume libre, ce qui donne naissance à un désordre moins important des chaînes macromoléculaires. Donc, une plus faible entropie d'activation ΔS , entraînant la réduction de l'enthalpie d'activation ΔH . D'autre part on peut dire que les liaisons entre segments de chaînes moléculaires se renforcent et le matériau évolue vers un équilibre stable [3, 4]. Dans des expériences de CTS *J.C. Cañadas* et al [49], ont expliqué que l'augmentation de la température des maximums d'intensité $T_{\max}$ lorsque la durée du vieillissement physique devient importante, est une conséquence de la réduction de la mobilité des segments de chaînes moléculaires.

L'étude de l'effet du vieillissement physique par DSC fait apparaître un pic endothermique qui vient se superposer au saut de la capacité calorifique. En effet ce dernier est associé au phénomène de vieillissement physique. Nous avons observé l'augmentation de l'amplitude de ce pic quand la durée du vieillissement isotherme est importante. Comme dans le cas des CTS, la nature auto-ralentie de la relaxation structurale, apparaît clairement dans cette étude. Aussi, cette augmentation est observée quand la vitesse de refroidissement devient plus faible. La température du maximum de ce pic endothermique, présente un léger décalage vers les hautes températures, peu apparent lors de l'étude de l'influence de la vitesse de refroidissement, par contre très apparent pour le recuit isotherme. Ceci peut s'expliquer à partir des variations de la température fictive T_f , où nous avons constaté que des températures de plus en plus élevées doivent être atteintes pour que T_f amorce son retour vers l'équilibre (figures V-56 et V-57) [59]. Plusieurs chercheurs ont fait ressortir les mêmes thermogrammes pendant une attente isotherme à des températures proches de la température de transition vitreuse du matériau étudié [27, 29, 57, 58, 59]. La plupart des auteurs [27, 29, 57] expliquent les modifications enregistrées au cours

de cette relaxation structurale par la diminution de la mobilité des chaînes macromoléculaires. En effet, plus le vieillissement physique est important, plus la mobilité et le volume spécifique sont faibles. Donc, la variation du volume spécifique sera faible et empêchera le polymère d'amorcer rapidement son retour vers l'équilibre, conduisant ainsi, à une relaxation qui se fait à de plus hautes températures. Par ailleurs, nous avons vu que l'enthalpie H et le volume v sont aussi faibles que le vieillissement est important (§III-2 et III-3, chapitre II). Au cours de la remontée de la température et au voisinage de la transition vitreuse, ces grandeurs présentent alors, un écart plus accentué par rapport aux valeurs d'équilibre, donnant naissance à des pics plus prononcés sur les thermogrammes de DSC.

Conclusion

CONCLUSION

L'étude des mouvements moléculaires dans le Polyéthylène téréphtalate (PET), par la méthode des courants thermiquement stimulés (CTS) a fait objet d'un grand intérêt au cours de ce travail. Nous avons pu mettre en évidence deux modes de relaxation, l'un principal et l'autre dit secondaire. Ce dernier, désigné par mode β , apparaît à basse température et présente un maximum à $T_{M\beta} = -95^{\circ}\text{C}$. Il est large, peu intense, attribué à des mouvements localisés, qui ne mettent en jeu qu'un nombre restreint d'atomes de carbone de la chaîne principale. Le mode apparaissant à moyennes températures (ou mode α), dont le maximum d'amplitude se trouve à $T_{M\alpha} = 79.4^{\circ}\text{C}$, est plus intense, étroit et associé à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse. Les mouvements enregistrés lors d'une telle transition sont importants et mettent en jeu un nombre élevé d'atomes de la chaîne principale (environ une cinquantaine d'atomes de carbone). L'analyse de la structure fine du mode α a montré que les temps de relaxation obéissent à la loi d'Arrhenius. L'énergie d'activation relative aux différents processus de relaxation augmente de 1(ev) jusqu'à 4(ev) en allant vers les hautes températures. Nous avons noté aussi, la présence d'un phénomène de compensation qui traduit l'existence d'un mouvement coopératif au sein la phase amorphe mobile. La variation des conditions expérimentales, nous a permis de confirmer l'origine dipolaire du pic α ainsi que la nature cinétique de la transition vitreuse.

A partir des expériences de CTS, nous avons constaté que le mode α est considérablement affecté par des recuits effectués à plus de 95°C , où l'on a mis en évidence une ségrégation du mode α en deux composantes au fur et à mesure que la température de recuit croît. La première attribuée à la phase amorphe libre, qui tend à disparaître partiellement, cédant la place à une nouvelle phase plus rigide (paracristalline) qui se développe avec l'élévation de la température du recuit. Nous avons enregistré l'augmentation de la cristallinité, la diminution de l'énergie d'activation ainsi que l'élévation de $T_{M\alpha}$ en allant vers des températures de recuit plus élevées. Ceci se traduit par la diminution de la mobilité moléculaire, rendant ainsi le mouvement des dipôles plus difficiles.

Les résultats obtenus par analyse enthalpique différentielle (DSC) ont confirmé ce qui a été obtenu par CTS. En effet, le taux de cristallinité augmente avec l'élévation de la température de recuit, le saut de la capacité calorifique ΔC_p diminue et la température de transition vitreuse se trouve décalée vers les hautes températures. L'augmentation de la vitesse de remontée en DSC se traduit par la régression la température de fusion. L'explication se trouve dans le fait que la taille des cristaux formés au cours de réchauffes rapides est plus petite que pour ceux formés au cours des réchauffes lentes, augmentant ainsi la température de fusion.

L'étude de l'effet du vieillissement physique par CTS a montré qu'au cours d'une relaxation structurale, il y'a réduction du volume libre, entraînant ainsi la diminution de la mobilité moléculaire. Cette diminution rend difficile les mouvements de dipôles. De ce fait, la polarisation acquise sera réduite, de même que l'intensité en courant et l'enthalpie d'activation. Nous avons aussi remarqué que la température des maximums des pics de thermocourants se déplace légèrement vers les hautes températures quand le vieillissement est plus accentué. Egalement, nous avons pu confirmer que ce phénomène est évolutif. L'influence de ce dernier n'est perceptible que dans un domaine situé entre T_g et $(T_g - 25^\circ\text{C})$. L'effet du vieillissement physique se traduit en DSC par l'apparition d'un pic endothermique qui vient se superposer au saut de la capacité calorifique sur les thermogrammes. Nous avons par ailleurs noté que la notion de température fictive décrit bien les variations observées au cours de la relaxation structurale. En effet, plus le vieillissement physique est important plus la mobilité et le volume spécifique sont faibles. Donc, la variation du volume spécifique sera faible et empêchera le polymère d'amorcer rapidement son retour vers l'équilibre, impliquant ainsi un décalage vers les hautes températures et l'augmentation de l'amplitude du pic endothermique.

Enfin, dans les perspectives d'avenir, il serait intéressant de faire une étude plus approfondie sur la deuxième composante observée lors du recuit caoutchoutique sur les spectres des thermocourants obtenus en CTS. Il serait également, d'un grand intérêt, de réaliser une étude du vieillissement physique par CTS pour d'autres polymères amorphes, pouvant contribuer à établir un modèle équivalent à celui proposé par Tool, Narayawamy et Momyhan [9,59] pour les mesures calorimétriques.

*Références
Bibliographiques*

Références Bibliographiques

- [1] S. Etienne, L. David, Introduction à la physique des polymères, Dunod (2002)
- [2] G. Champetier, Chimie macromoléculaire, Herman (1970)
- [3] N. Benrekaa, Thèse de magister, USTHB, Alger (1999)
- [4] W. Khemici, Thèse de magister, USTHB, Alger (2004)
- [5] A. Gourari, Thèse de magister, USTHB, Alger (1982)
- [6] A.E. Langroudi, Thèse de doctorat, Lyon, (1999)
- [7] Groupe français des polymères, Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaire (1981)
- [8] B. Lotz, "Structure Cristalline des Polymères", Ibid (1990)
- [9] C.Bacharan, thèse de doctorat, Univ Paul Sabatier, France (1999)
- [10] R. F. Boyer, Encyclopédia of Polymer Sci, J. Wiley - Sons (1977)
- [11] F. Rocaboy, "Comportement Thermique Des Polymères Synthétiques" Tome 1, Polymères à chaînes carbonées, Masionet (1972)
- [12] A. Gourari Thèse de Doctorat d'état, USTHB, Alger (1995)
- [13] J. Van-Turnhout, "Thermally Discharge of Polymer, Electrets", Elsevier (1978)
- [14] J. Schatzki, J.polymer. Sci C.14.139 (1966)
- [15] J. Joaquim J. Moura Ramos et al, Pharmaceutical Research, Vol 19. n°12. 1879-1884 (2002)
- [16] E. Eyring, J. Chem, phys 4. 283 (1936)
- [17] N. Benrekaa Thèse de Doctorat, USTHB, Alger (2005)
- [18] J.D.Hoffman, G.Williams et E.Passaglia, J.Polym.Sci.Part C, 14.17 (1966)
- [19] E. Peacoack-Lopez, H. suil, Phys. Rev, B26. 3774 (1982)
- [20] M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry, J.Am. Chem.Soc, 77.3701 (1955)
- [21] A.K. Doolittle, J.Appl. Phys, 22. 1471 (1951)
- [22] J.Verdu, technique de l'ingenieur.traité des plastiques A3.150 (1994)
- [23] A.J.Kovacs, Annals of NewYork Academy of Sciences, 371-381 (1981)
- [24] A.Q. Tool, J.Am. Ceram. Soc, 31.177-186 (1948)
- [25] K. Hofer, J. Perez, G.P. Johari, Philos. Mag. Lett, 64. 37 (1991)

- [26] J. Malek, J. Shanelova, journal of Thermal Analysis and calorimetry, Vol 60. 975-988 **(2000)**
- [27] N.M Alves et al, Polymer 43. 4111-4122 **(2002)**
- [28] J.M. Saiter et al, Polymer 44. 3995-4001 **(2003)**
- [29] J.F. Mano, J.L. Gomez Ribelles, Journal of Non-Cristalline Solid 337. 68-77 **(2004)**
- [30] O.S. Narayanaswamy, J.Am. Ceram. Soc, 279. 15 **(1971)**
- [31] C.T. Moynihan et al, J.Am. Ceram. Soc, 59. 12 **(1976)**
- [32] L.C. Struik, Polymer an encyclopedia source book of engineering properties **(1987)**
- [33] J. Perez, "Physique et mécanique des polymère amorphes", Technique et documentations, France **(1992)**
- [34] C. Bucci et R.Fieschi, Phy.Ref.Letter, 12.16 **(1964)**
- [35] C. Lacabanne, D. Chatin, R.Madru, et M.Maitrot, Chimie Physique, 4.597 **(1979)**
- [36] P. Dansas, S. Sixou, C.R Acad, Sci. Paris B266.459. **(1968)**
- [37] C.Boissier, Thèse de 3ème cycle, Dijon **(1970)**
- [38] T. Hino, Japan, J.app.Phys, 11.1573 **(1973)**
- [39] N. Boutonnet-Fagegaltier, C.Lacabanne et al, Journal of Pharmaceutical Sciences, vol 91. 1548-1560 **(2002)**
- [40] C. Bucci et R. Fischi et G. Guidi, Phy.Rev, 148.816 **(1966)**
- [41] C.J.F. Böttcher, « Theory of electrical polarisation », Tome II, Elsevier Scientific **(1973)**
- [42] T. Hino, J.app.Phys, Vol 46. 1956-1960, May **(1975)**
- [43] E. Dargent et al, J.app.Polymer.Sci, Vol 74. 2716-2723 **(1999)**
- [44] E. Dantras, A.M. Caminade, J-P. Majoral and C. Lacabanne, J.phy.D : Appl phys, 35. 5-8 **(2002)**
- [45] A. Gourari et al Journal of Polymer Science, Vol 23. 890-916 **(1985)**
- [46] S. Mesbah, thèse de magister, USTHB, Alger **(1997)**
- [47] N. Benrekaa, A. Gourari, M. Bendaoud, K.Ait-hamouda, Thermochemica Acta, 413. 39-46 **(2004)**

- [48] J. Menegotto, P. Demont, A. Bernes, C. Lacabanne, J.polymer.Sci : Par B, Polymer. Phys, Vol 37. 3494-3503 **(1999)**
- [49] J.C. Cañadas, J.A. Diego, M. Mudarra and J. Belana, Polymer, Vol 39. No.13. 2795-2801 **(1998)**
- [50] J. Joaquim J. Moura Ramos, Natalia T. Correia, Thermochimica Acta, 426. 185-190 **(2005)**
- [51] P. Colomer, S. Montserrat, J. Belana, Journal of Material Science, 33. 1921-1926 **(1998)**
- [52] J.C. Cañadas, J.A. Diego, J. Sallarès, M. Mudarra, J. Belana, Polymer, 41. 8393-8400 **(2000)**
- [53] Y.Kong, J.N. Hay, Polymer, 43. 3873-3878 **(2002)**
- [54] M. Song, Journal of applied Polymer Science, Vol 81. 2779-2785 **(2001)**
- [55] M. Kattan, E. Dargent, J. Grenet, polymer, 43. 1399-1405 **(2002)**
- [56] A. Bartolotta et al, polymer, 44. 5771-5777 **(2003)**
- [57] A. Aref-Azar et al Thermochimica Acta, 273. 217-229 **(1996)**
- [58] Jun Zaho et al, European Polymer Journal, 38. 645-648 **(2002)**
- [59] C. Bacharan et al, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol 56, 969-982 **(1999)**

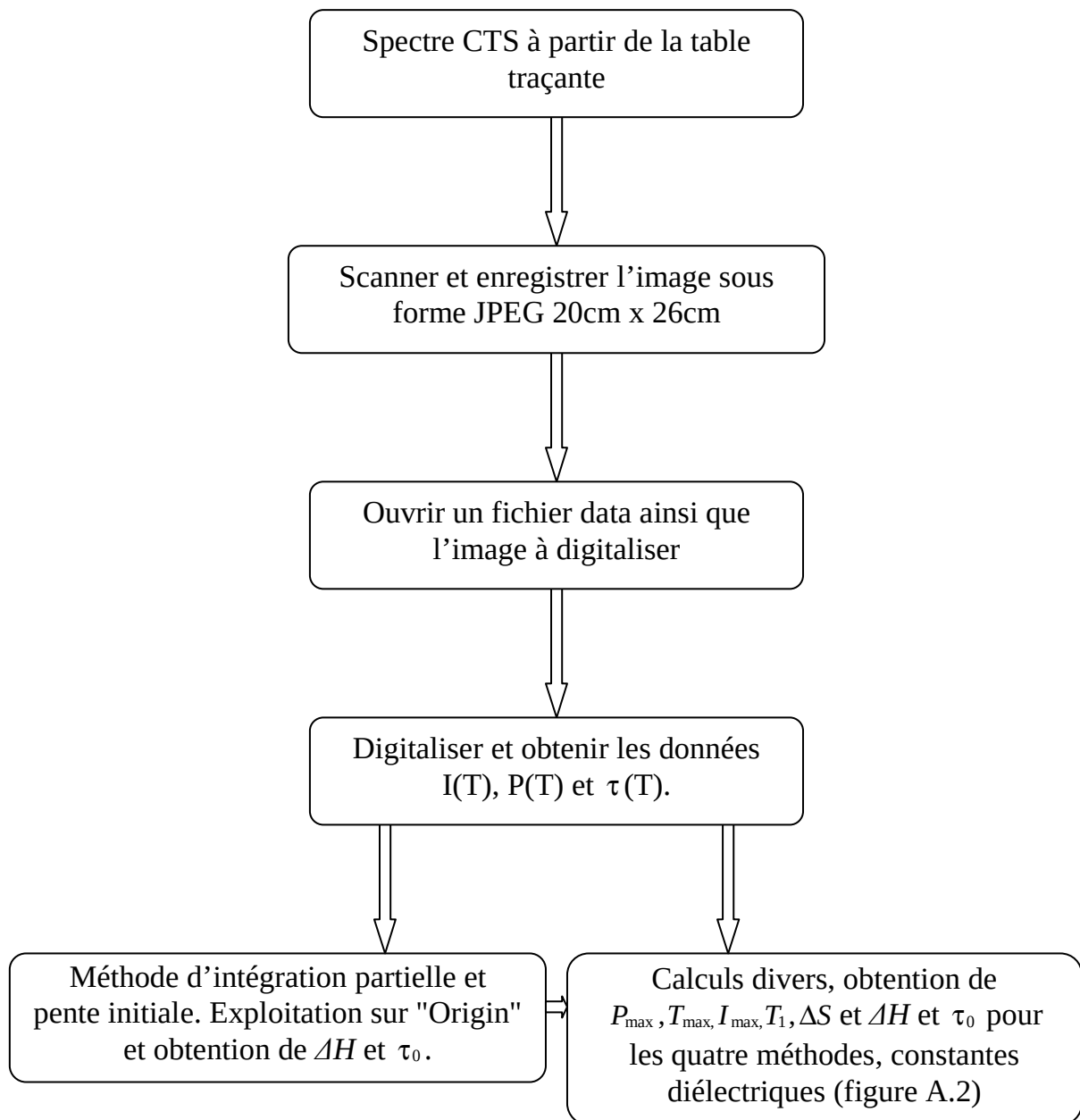
Annexe

Nous présentons ci-dessous le programme d'exploitation des spectres de CTS que nous avons conçu à l'aide du langage de programmation "Visuel Basic". Celui-ci s'avère être un outil de travail indispensable, très rapide et précis en ce qui concerne la détermination des coordonnées relatives aux courbes de thermocourants ($I=f(T)$) ainsi que leur exploitation. En effet, nous avons pu vérifier sa grande fiabilité au cours de notre étude.

Ce programme regroupe toutes les méthodes d'exploitation exposées au chapitre III. La détermination des paramètres caractéristiques : l'enthalpie d'activation ΔH ainsi que le temps de relaxation τ_0 s'effectue conformément aux étapes décrites sur l'organigramme ci-dessous :

1. Le spectre CTS obtenu est scanné dans ses dimensions réelles (20cm x 26 cm) et enregistré en image de forme JPEG.
2. On procède à la digitalisation des courbes $I=f(T)$ (détermination numérique des coordonnées). Pour cela, on commence par exécuter le programme d'exploitation sur PC (une version Visual Basic 4.0 ou plus récente est indispensable).
3. On ouvrira un fichier data (commande Ouvrir), on clique sur la commande "Image" et on choisira la courbe à digitaliser.
4. On clique sur l'icône "Digitaliser", l'image apparaît. On fait coïncider les deux références (celles de l'image et du digitaliseur), puis on commence à prélever les points expérimentaux sur la courbe à partir de l'extrême droite du spectre en choisissant un intervalle de température convenable (environ 1°C). Au cours de cette opération on prélèvera à chaque clic, l'intensité I , la polarisation P ainsi que le temps de relaxation τ correspondant à la température T . On fermera enfin le fichier data qui comprendra les données $I(T)$, $P(T)$ et $\tau(T)$ (figure A.1).
5. pour la méthode d'intégration partielle, l'exploitation se fera à l'aide du logiciel "Origin", où l'on ouvrira notre fichier data et l'on tracera la courbe $\ln(\tau)=10^3/T$. Un fit linéaire est effectué à cette courbe, nous permettant d'obtenir les paramètres caractéristiques ΔH et τ_0 .

6. En ce qui concerne les autres méthodes d'exploitation les calculs seront effectués sur une fenêtre qui lui est réservée, en cliquant sur l'icône "Calculs divers" (figure A.2)



Organigramme représentatif des étapes d'étude des spectres CTS par le projet d'exploitation conçu à l'aide du langage de programmation "Visuel Basic".

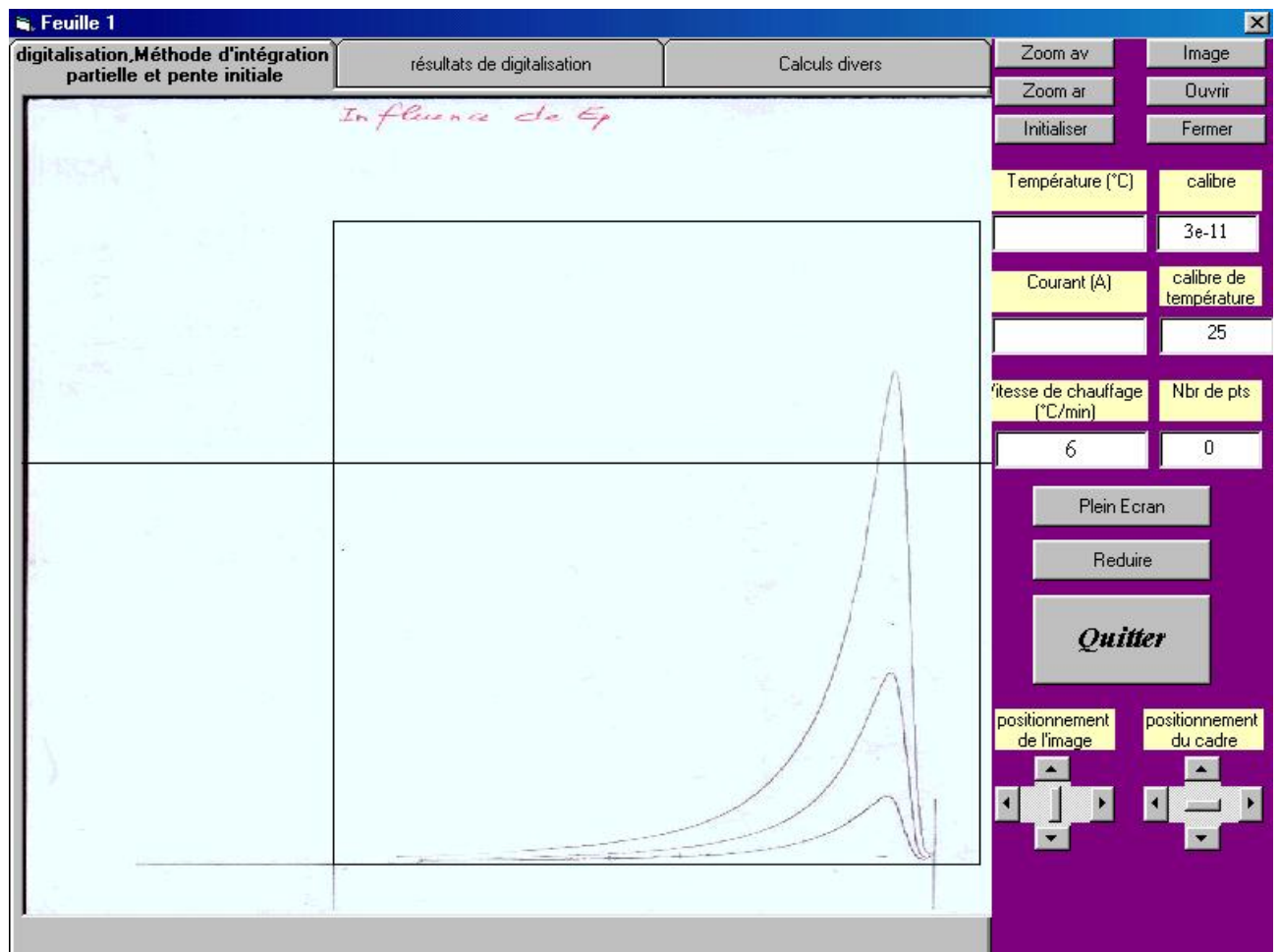


Figure A.1 : Ouverture d'une image de spectre de thermocourants dans la fenêtre de digitalisation

Feuille 1

digitalisation,Méthode d'intégration partielle et pente initiale

résultats de digitalisation

Calculs divers

calculs des constantes diélectriques

Constantes

Ep(Volt)

80

épaisseur(m)

55e-6

Es-E0

Text1

Calcul de Tmax théorique

Tmax *

Tmax*(°C)

Calcul de tau(0) et de l'entropie

Po

Po(c/m²)

Imax

Imax(A)

Tmax

Tmax(°C)

Entropie

entropie et tau0

tau0

Tau0(s)

H

Enthalpie(ev)

S

Entropie(ev/k)

Méthodes de calcul d'enthalpie

utiliser le digitaliseur pour repérer Imax,Tmax,T1,T2 en trois clique

Enthalpie Grossweiner

Enthalpie Van-turnhout

Enthalpie benrakaa

T1(°C)

T2-T1(°C)

Zoom av

Image

Zoom ar

Ouvrir

Initialiser

Fermer

Température (°C)

calibre

3e-11

Courant (A)

calibre de température

25

itesse de chauffage (°C/min)

Nbr de pts

6

0

Plein Ecran

Reduire

Quitter

positionnement de l'image

positionnement du cadre

EXPLOITATION DES PICS DE CTS

BERKANE MOHAMED TARIK(usthb 2005)

Figure A.2 : Fenêtre des différents calculs réalisables par le programme d'exploitation des CTS