



N° d'ordre : 11/2012-M/PH

République Algérienne Démocratique et populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université des sciences et de la Technologie Houari Boumediène U.S .T.H.B

Faculté de Physique

## MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de : **MAGISTER**

**EN : PHYSIQUE**

Spécialité : Physique des Matériaux

Par : **BOUAMER Amirouche**

Thème

**ETUDE DU COMPORTEMENT PARTICULIER DE LA  
MANIFESTATION ANELASTIQUE DANS LES POLYMERES  
AMORPHES PAR ANALYSE DES COURANTS THERMOSTIMULES  
ET L'ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE.**

Soutenu publiquement le : 30/ 09 /2012 devant le jury composé de :

- |                       |                                  |                    |
|-----------------------|----------------------------------|--------------------|
| • Mr. Mourad. Djebli  | Professeur / A L'USTHB           | Président          |
| • Mr. Nasser Benrekaa | Maitre de conférences/ A L'USTHB | Directeur de thèse |
| • Mr. Amara Zouaoui   | Maitre de conférences/ A L'USTHB | Examineur          |
| • Mr. Nasredine Haine | Maitre de conférences/ A L'USTHB | Examineur          |

## **Remerciements**

*Le présent mémoire est le fruit du travail réalisé au laboratoire de physique des matériaux, au sein de l'équipe des diélectriques de la faculté de physique.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur N. BENREKAA, Docteur à l'USTHB, pour m'avoir aidé pour faire mon premier pas dans les travaux de recherches, et pour sa confiance en acceptant d'être rapporteur de ce travail. Je tiens à le remercier également pour m'avoir consacré autant de temps et d'efforts pendant ces deux années. Je le remercie profondément pour son soutien, ses précieux conseils, son grand aide ainsi que pour l'honneur qu'il m'a fait.*

*Je remercie particulièrement Monsieur M.DJEBLI, Professeur à l'USTHB, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.*

*Je tiens à remercier sincèrement Monsieur A.ZOUAOUI, Maître de conférence à l'USTHB, d'avoir accepté de participer au jury de mon mémoire.*

*Mes remerciements vont également à Monsieur N.HAINE, Maître de conférence à l'USTHB, pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je tiens également à témoigner ma gratitude pour mes parent, qui m'ont toujours soutenu et qui m'ont permis de mener à bien mes études.*

*Je ne saurai terminer sans exprimer mes profonds remerciements à tous mes amis qui n'ont pas cessé de me soutenir et de m'encourager. Je leur en suis reconnaissant.*

## Sommaire

Introduction.....	8
-------------------	---

# Chapitre I : Etude bibliographique

---

<b>I. Introduction aux polymères a l'état solide.....</b>	<b>11</b>
<b>I. 1. Notion de polymère.....</b>	<b>11</b>
<b>I. 2. La macromolécule et le degré de polymérisation.....</b>	<b>11</b>
I. 2. 1. La macromolécule.....	11
I. 2. 2. Le degré de polymérisation.....	12
<b>I. 3. Synthèse des polymères .....</b>	<b>12</b>
I. 3. 1. La polymérisation en chaine.....	12
➤ La première phase l'amorçage.....	13
➤ La deuxième phase la propagation.....	13
➤ La dernière phase la terminaison.....	13
I. 3. 2. La polycondensation.....	14
I. 3. 3. Classification des matériaux polymères.....	14
a- Thermoplastique.....	14
b-Thermodurcissable.....	14
c- Les élastomères.....	14
I. 3. 4. Différents types de polymères.....	15
a- Les homopolymères.....	15
b- Les copolymères.....	15
<b>I. 4. Structure des polymères.....</b>	<b>15</b>
I. 4. 1. Polymères linéaires.....	15
I. 4. 2. Polymères Ramifiés.....	16
I. 4. 3. Polymères tridimensionnels.....	16
<b>I. 5. Morphologies des polymères .....</b>	<b>17</b>
I. 5. 1. Notion de configuration et de conformation.....	17

a – la configuration.....	17
b – La Conformation.....	18
I. 5. 2. Polymères amorphes.....	19
I. 5. 3. Polymères semi- cristallins.....	29
I. 5. 4. Cristallisation et taux de cristallinité.....	20
<b>II. TRANSITIONS ET RELAXATIONS .....</b>	<b>21</b>
<b>II. 1. Transitions dans les polymères à l'état solide.....</b>	<b>21</b>
II. 1. 1. Les différentes transitions dans polymère à l'état solide....	21
a- La transition vitreuse.....	21
b- La transition liquide-liquide.....	24
c- La fusion.....	24
<b>II. 2. Les relaxations dans un polymère à l'état solide.....</b>	<b>25</b>
II. 2. 1. Définition de la relaxation.....	25
II. 2. 2. Relaxation au dessous de la transition vitreuse.....	26
II. 2. 3. Relaxation au dessus de la transition vitreuse.....	26
<b>III. Le vieillissement physique et Le recuit caoutchoutique .....</b>	<b>27</b>
<b>III. 1. Le vieillissement physique dans les polymères.....</b>	<b>27</b>
III.1. 1. Introduction.....	27
III.1. 2. Mécanisme .....	27
III.1. 3. Intervalle d'efficacité.....	30
<b>III. 2. Le recuit caoutchoutique dans les polymères .....</b>	<b>30</b>

# Chapitre II : Matériaux et méthode

---

<b>I. Matériaux étudiés et méthodes expérimentales.....</b>	<b>32</b>
I. 1. Matériaux étudiés.....	32
<b>I. 2. Caractéristiques physico-chimiques.....</b>	<b>34</b>
<b>II. Méthodes d'étude.....</b>	<b>35</b>
<b>II. 1. Méthode d'analyse enthalpique différentielle (D.S.C).....</b>	<b>35</b>
II.2. 1. Principe de la méthode DSC.....	35
II.2. 2. Analyse des spectres.....	36
II.2.3. Dispositif expérimental.....	38
<b>II.2. Méthode des courants thermiquement stimulés (T.S.C.).....</b>	<b>40</b>
II.2.1. Historique.....	40
II.2.2. Protocole de Mesure (TSC).....	40
II.2.3. Résolution expérimentale des spectres complexes.....	42
• Technique des polarisations fractionnées.....	42
II.2.4. Dépendance en température du temps de relaxation $\tau$ .....	44
a. Modèle d'Arrhenius.....	44
b. Théorie des états activés d'Eyring.....	47
c. Théorie d'Hoffman-Williams-Passaglia.....	48
d. Modèle de Williams - Landel - Ferry (WLF).....	49
e. Théorie du volume libre de Cohen et Turnbull.....	50
II.2.5. Exploitation de pic de thermocourant.....	51
a. La méthode d'intégration partielle (MIP).....	52
b. Méthode de la pente initiale.....	53
c. Méthode des demi-hauteurs... ..	54
II.2.6. Dispositif expérimental (TSC).....	55
a. La cellule de mesure.....	55
b. Le groupe de pompage.....	56
c. Le circuit électrique de mesure.....	56

# Chapitre III : Résultats expérimentaux

---

<b>I. Etude DSC (analyse enthalpique différentielle).....</b>	<b>61</b>
<b>I.1. Traitements thermique effectués sur nos chantillons.....</b>	<b>61</b>
<b>I.2 Etude de la vitesse de chauffage.....</b>	<b>61</b>
<b>I.3. effet de la masse de l'échantillon.....</b>	<b>64</b>
<b>I.4. Etude du vieillissement physique.....</b>	<b>65</b>
<b>I.5. Etude du recuit caoutchoutique.....</b>	<b>67</b>
<b>II. Etude par la méthode des courants thermiquement stimulés (CTS).....</b>	<b>70</b>
• Conditions expérimentales.....	70
• Spectre global.....	70
<b>II. 1. Influence de la variation du champ électrique de polarisation.....</b>	<b>71</b>
• la résistivité.....	73
<b>II.2 Nouvelle approche pour l'évaluation des enthalpies d'activation .....</b>	<b>76</b>
<b>II. 3. La température de polarisation.....</b>	<b>80</b>
<b>II. 4. Influence de temps de polarisation.....</b>	<b>84</b>
<b>II. 5. Vieillissement par CTS.....</b>	<b>88</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>95</b>

---

# ***Introduction***

## Introduction :

Le développement des polymères, a connu un véritable essor depuis le siècle dernier. Actuellement, la production annuelle mondiale a dépassé celle des métaux tels que l'aluminium et l'acier... etc. C'est pourquoi, le comportement de ces matériaux a suscité et suscite encore un intérêt certain dans le monde de la recherche. Les domaines d'application des polymères sont très variés, L'emballage (alimentaire ou à usage ménager) fait partie de la plus grande consommation des matières plastiques ensuite on trouve dans l'automobile et l'électroménager. D'autres domaines beaucoup plus pointus tels que la médecine et l'aéronautique voient également leur intérêt dans les polymères, et parmi les catégories les plus importantes des polymères on trouve celle des thermoplastiques. Pour cela nous avons choisi le poly-L-lactide (PLLA) car son comportement dépend énormément de la température. Du fait, que la transition vitreuse sépare deux états physiques bien distincts (état vitreux pour  $T < T_g$  à la température de transition vitreuse) et (l'état caoutchoutique au dessus de cette température), elle a fait l'objet d'abondantes recherches, afin de connaître sa nature et déterminer les mécanismes responsables de cette manifestation.

Le traitement thermique que subit l'échantillon affecte sa structure et modifie sa morphologie. Maintenir l'échantillon à une température inférieure à  $T_g$  conduit à une évolution de la structure vers un état d'équilibre métastable et un processus de relaxation lent se met en place dans le matériau menant au phénomène du vieillissement physique ou relaxation structurale. Un recuit caoutchoutique à une température supérieure à  $T_g$  mènera au phénomène de cristallisation. Ce phénomène est fonction de la température de recuit caoutchoutique et de l'aptitude du matériau à cristalliser qui conduit ainsi à des changements irréversibles de la structure du polymère.

L'objectif de notre travail est d'étudier le comportement particulier de la manifestation anélastique dans le PLLA. Et pour cela nous avons utilisé deux techniques :

La première est l'analyse enthalpique différentielle (DSC) ; elle permet de repérer les effets thermiques qui se créent au cours d'une transformation de phase.

Tandis que la seconde est la technique des courants thermostimulés (TSC) qui a un haut pouvoir de résolution très adaptée pour caractériser l'évolution microstructurale dynamique du matériau.

Notre mémoire de thèse comporte trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous rappelons quelques notions de la chimie macromoléculaire, la morphologie et synthèse des polymères ainsi que nous présentons d'une manière théorique le phénomène du vieillissement physique et son mécanisme, ainsi les principales transitions et relaxations dans les polymères.

Le deuxième chapitre nous détaillons les deux techniques utilisées, leur dispositif expérimental et la démarche à suivre pour l'analyse de nos échantillons.

Le dernier chapitre nous exposerons les résultats expérimentaux obtenus par les deux techniques.

# **Chapitre 1**

## **Etude bibliographique**

## I. Introduction aux polymères a l'état solide :

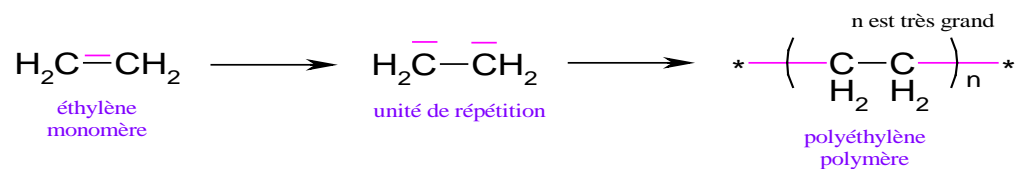
### I. 1. Notion de polymère :

Un polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères (qui sont également appelés motifs) et préparée à partir de molécules appelées monomère.

Ces monomères sont composés principalement de carbone et d'hydrogène [1].

La structure d'un polymère est basée essentiellement sur les liaisons covalentes entre les monomères, ces Liaisons fortes donnent aux polymères un module d'élasticité élevé dans la direction de la chaîne macromoléculaire.

Exemple : le polyéthylène.



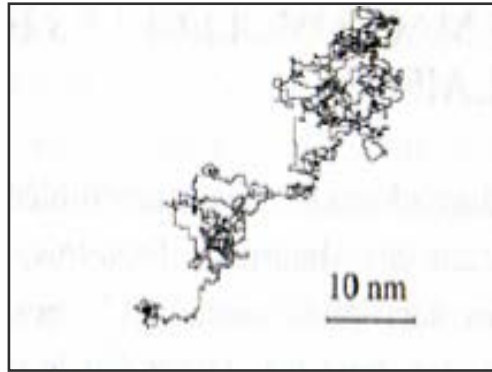
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  est l'unité du polymère.

Selon l'évolution de la chaîne macromoléculaire on distingue trois types de molécules : monodimensionnelle, bidimensionnelle, et tridimensionnelle [2].

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

#### I. 2. 1. La macromolécule :

La macromolécule est formée de plusieurs milliers de motifs structuraux simples appelés « mères », du grec meros qui signifie « partis », liés entre eux par des liaisons covalentes. À l'échelle d'une centaine de nanomètres, la plus part des macromolécules synthétiques se représentent de façon semblables, sous forme de fil long et souple. Indépendamment de leurs structure chimique détaillée, ces ficelles[3] montrent les trois caractéristiques physiques fondamentales communes à toute macromolécule : une grande longueur, une grande anisotropie des segments et une souplesse moléculaire importantes. Ces caractéristiques permettent d'expliquer tout les phénomènes physiques spécifiques aux matériaux polymères et conditionnent aussi leurs propriétés uniques, qui présentent leur atout principal : facilité de mise en œuvre, adaptabilité et grande formabilité.



**Figure1** : Représentation d'une macromolécule linéaire du polyéthylène [3]

### **I. 2. 2. Le degré de polymérisation :**

Le degré de polymérisation est le nombre moyen des unités de base (monomères) dans les molécules finales (polymères). Si ce degré de polymérisation est élevé, on parle de hauts polymères ; lorsqu'il est faible, le composé est un oligomère. Dans le cas de la polycondensation, Le degré de polymérisation moyen en nombre est donné par l'équation de Carothers [4].

$$\chi = \frac{1}{1-\rho} \quad (1)$$

Ou  $\rho$  représente le rendement chimique à la fin de la réaction.

$$\rho = \frac{(N_0 - N)}{N_0}$$

$N_0$ : représente le nombre de molécules au début de la réaction.

$N$  : nombre de molécules qui demeurent au temps  $t$  [5].

### **I. 3. Synthèse des polymères :**

#### **I. 3. 1. La polymérisation en chaîne :**

La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules Les noyaux

des monomères sont le plus souvent constitués d'atomes de carbone (molécules Organiques) ou d'atomes de silicium (polymères siliconés). Dans la polymérisation en chaîne, les monomères s'associent sans réaction d'élimination simultanée.

L'accroissement des chaînes est successif et la concentration en monomères diminue exponentiellement avec le temps de réaction [6].

Comme toute réaction en chaîne, cette polymérisation comporte trois phases :

### 1°\_ *La première phase l'amorçage :*

Elle correspond à l'activation d'une molécule de monomère. L'activation d'un monomère M se fait grâce à un amorceur A. Ainsi le début de l'équation de polymérisation en chaîne est de la forme.



M\* est le monomère activé ou centre actif.

### 2°\_ *La deuxième phase la propagation :*

Elle correspond à la propagation du centre actif à d'autres monomères. L'activité de ce monomère activé se propage à d'autres monomères.



Ainsi la propagation va être la répétition de cette forme d'équation :



### 3°\_ *La dernière phase la terminaison :*

Elle correspond à la rencontre d'un polymère ayant un monomère activé en bout de chaîne et d'une espèce qui désactive ce monomère.



Ainsi, l'écriture du polymère est identique à celle du monomère.

### **I. 3.2. La polycondensation :**

Au cours de la polycondensation, les monomères s'associent avec élimination simultanée d'atomes ou de groupes d'atomes [7]. Dans ce cas, les réactions qui démarrent la polymérisation, appelées réactions d'initiation, sont de type ionique. Par un choix judicieux du groupement ionique initiateur, on peut dans certains cas obtenir une réaction stéréospécifique, c'est-à-dire que la disposition des monomères dans le polymère n'est pas aléatoire, mais au contraire orientée [8].

### **I. 3.3. Classification des matériaux polymères :**

Les matériaux macromoléculaires peuvent être classés en différentes familles à partir de leur structure chimique, de leur mode d'élaboration ou de leurs propriétés.

#### ***A-Thermoplastique :***

Ce sont des résines pouvant être ramollies par chauffage et durcies par refroidissements dans un intervalle de température spécifique du polymère étudié. Les résines thermoplastiques présentent l'aptitude à l'état ramolli, de se mouler aisément par plasticité.

Parmi les thermoplastiques on trouve par exemple les résines polyéthylène.

#### ***B-thermodurcissable :***

Se sont des résines polymères transformés en des produits essentiellement infusibles (qui ne peuvent se casser par effet thermique) et insoluble après traitement thermique ou physico-chimique.

Les polymères thermodurcissables subissent une transformation chimique lorsqu'ils sont chauffés, leurs molécules forment alors un réseau tridimensionnel réticulé. Une fois que ces matériaux ont été chauffés et mis en forme, ils ne peuvent plus être remis en forme

Une autre fois.

**C- les élastomères :** Sont des solides souples et gonflables formés des chaînes peu compactées et (à température ambiante) très mobiles ; pour assurer une stabilité de forme indispensable, leurs chaînes sont liées entre elles par des liaisons primaires (liaisons covalentes) et stable.

### I. 3. 4 Différents types de polymères :

Il existe deux types de polymères les homopolymères et les copolymères.

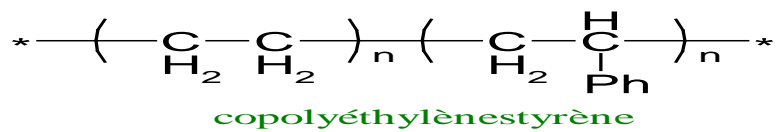
#### a- Les homopolymères :

Les homopolymères sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité de répétition.

Parmi les homopolymères, on peut citer le polyéthylène.

#### b- Les copolymères :

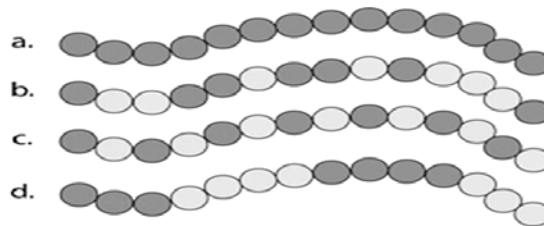
Les copolymères sont des polymères qui possèdent plusieurs unités.



### I. 4. Structures des polymères :

#### I. 4. 1. Polymères linéaires :

Les molécules des polymères linéaires sont formées de longues chaînes de monomères reliés les uns à la suite des autres par des liaisons chimiques. Dans certains cas, les monomères sont en outre organisés régulièrement dans l'espace, et le composé obtenu est partiellement cristallisé.

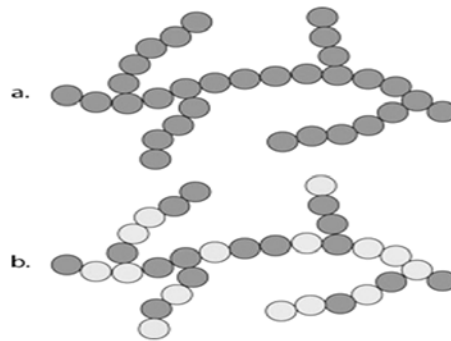


(a. homopolymère, b. : copolymère statistique, c. : copolymère alterné, d. copolymère séquencé)

**Figure (2) : polymères linéaires**

#### I. 4. 2. Polymères Ramifiés :

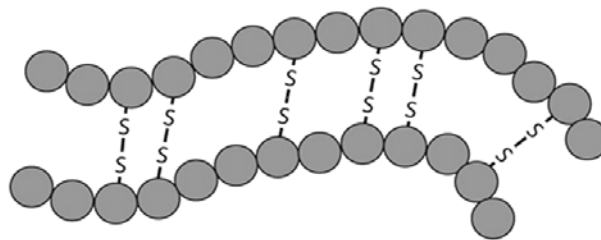
Les polymères ramifiés sont formés de monomères présentant des ramifications c.-à-d. certaines chaînes latérales sont liées à la chaîne principale. Les ramifications peuvent être dues à des impuretés ou à la présence de monomères ayant plusieurs groupes réactifs.



**Figure (3)** : (a) Homopolymère ramifié ; (b) copolymère ramifié.

#### **I. 4. 3. Polymères tridimensionnels :**

Dans les polymères tridimensionnels, plusieurs chaînes principales sont reliées à des chaînes latérales au niveau des « nœuds ». La cohésion reste faible dans certaines directions de l'espace. Certains de ces composés peuvent se trouver sous forme de cristaux liquides. Avec des degrés élevés de coliaisons latérales, on obtient une structure fortement tridimensionnelle.



**Figure (4)** : polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes.

#### **I. 5. Morphologies des polymères :**

##### **I. 5. 1. Notion de configuration et de conformation :**

Il existe différents aspects du même composé chimique d'une macromolécule, pour les décrire on étudie la configuration et la conformation.

## A – la configuration :

Elle concerne le type de liaison entre atomes au sein de l'unité structurale. Ceci conduit à dire que toute modification à ce niveau s'effectue d'une façon irréversible puisqu'il s'agit des liaisons intra-atomiques. Comme la configuration est les différents arrangements spatiaux des atomes ou des substituants dans un polymère, ils existent trois types de configuration :

- **configuration isotactique** tous les substituants R (ici CH<sub>3</sub>) se placent d'un même côté du plan formé par les carbones caténaux.

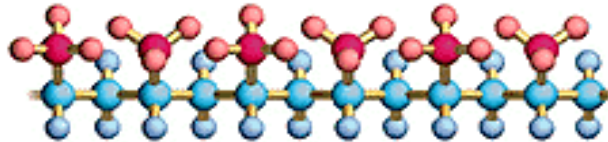


Figure (5) : configuration d'une chaîne d'un polymère isotactique.

- **configuration syndiotactique** les groupes R sont situés alternativement de part et d'autre du zig-zag.

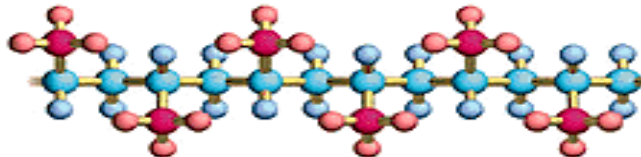


Figure (6) : configuration d'une chaîne d'un polymère syndiotactique.

- **configuration atactique** Les substituants sont distribués aléatoirement de chaque côté de la chaîne du polymère.

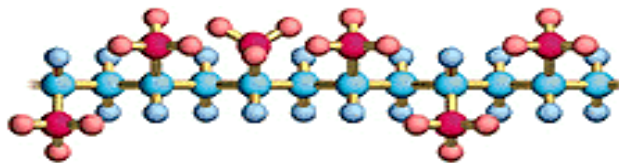
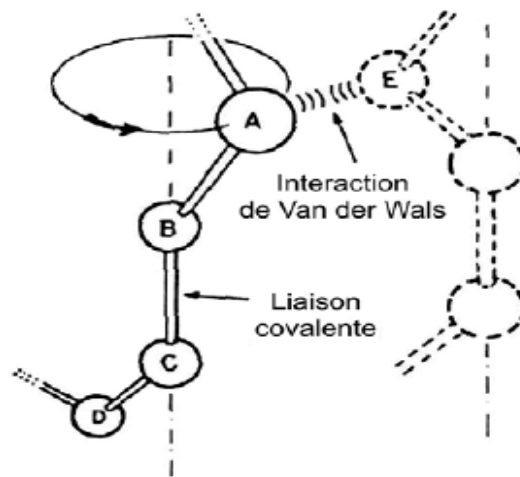


Figure (7) : configuration d'une chaîne d'un polymère atactique.

## B – La Conformation :

La conformation est également un arrangement spatial d'une molécule, mais momentanée donc réversible. Il s'agit de rotations autour des liaisons simples ou liaisons covalentes voir figure (7). Le passage d'une conformation à une autre se fait grâce au franchissement d'un seuil énergétique. Certaines conformations ont plus de probabilité d'être obtenues que d'autres car leur énergie potentielle est minimale ; on parle de conformation stable, comme par exemple la conformation "trans" correspondant à un angle de rotation de  $0^\circ$  ou la conformation "gauche" (angle de  $\pm 120^\circ$ ) [9]. Cette barrière énergétique peut être franchie grâce à l'augmentation de la température.



**Figure (8) :** Schéma de la rotation d'une macromolécule [10].

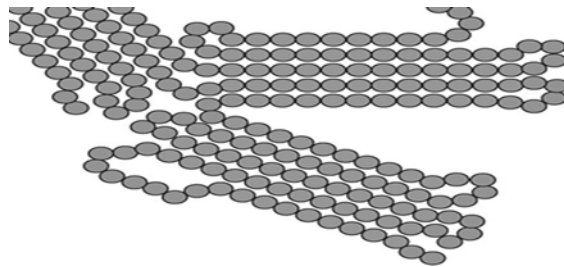
### I. 5. 2. Polymères amorphes :

À l'état dense, les polymères peuvent exister sous forme amorphe ou cristalline. Les polymères amorphes ont une structure moléculaire disposée aléatoirement, absence de l'ordre à grande distance. Les macromolécules linéaires sont imbriquées de façon complexe, et leur comportement dépend fortement de la température. Leur structure est caractérisée par un grand espace libre qui facilite le mouvement des chaînes moléculaires et leur donne une grande flexibilité.

### I. 5. 3. Polymères semicristallins :

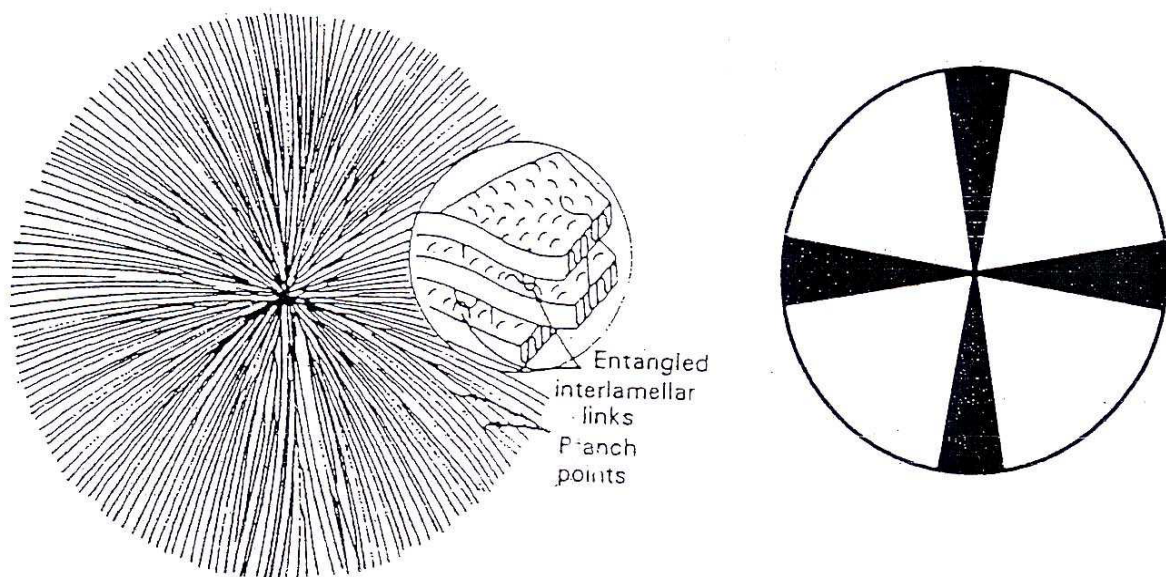
Les *Polymères* semi cristallines sont définis comme une disposition de deux zones, une zone amorphe où les molécules sont disposées aléatoirement c.-à-d. absence de l'ordre et une zone semi cristalline où les chaînes macromoléculaires sont partiellement ordonnées. Ils sont constitués par l'assemblage périodique de chaînes ayant une conformation régulière, liées entre elles par des liaisons de VanderWaals ou des ponts hydrogène.

Les régions de cristallisation sont appelées cristallites elles se présentent sous forme de lamelles d'une épaisseur de quelques « Angströms », constituées de chaînes repliées sur elles mêmes, leur axe étant perpendiculaire au plan de lamelle.



**Figure (9):** Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé

Les structures cristallines ont une autre organisation, ce sont les sphérolites dont les lamelles sont arrangées d'une manière symétrique circulaire au centre de germination.



**Figure (10)** : Représentation schématique d'une sphérolite.

#### **I. 5. 4. Cristallisation et taux de cristallinité :**

La cristallisation est un phénomène physique qui donne aux matériaux désordonnés une structure ordonnée. Les structures isotactique et syndiotactique s'alignent plus facilement, contrairement à la structure atactique. Le poids moléculaire influe aussi sur la cristallisation, quand la masse molaire est faible la cristallisation est plus facile à obtenir, des mouvements des petites molécules qui facilitent l'arrangement des chaînes. Le taux de cristallinité en masse [11], est donné par la formule suivante :

$$\chi = \frac{\rho_C}{\rho} \cdot \frac{\rho - \rho_A}{\rho_C - \rho_A} \quad (2)$$

Avec :  $\rho_A$  : densité d'un polymère 100% amorphe.

$\rho_C$  : densité d'un polymère 100% cristallin.

$\rho$  : densité du polymère.

#### **II. TRANSITIONS ET RELAXATIONS :**

Lorsqu' on élève la température d'un polymère plusieurs phénomènes se manifestent, certains sont réversibles d'autres sont irréversibles. Les modifications réversibles n'affectent pas la composition chimique ni la structure du polymère. Ce n'est pas le cas des processus irréversibles.

D'après R.F.BOYER ; les transformations réversibles peuvent être séparées en transitions et relaxations.

#### **II. 1. Transitions dans les polymères à l'état solide :**

La transition dans un polymère est définie comme étant le passage du polymère d'un état physique donné à un autre état sous l'action de la température.

L'étude des propriétés physico-chimiques des polymères à l'état solide révèle l'existence de plusieurs températures qui indiquent des transitions dans le polymère et qui sont des repères quant à certaines propriétés du matériau.

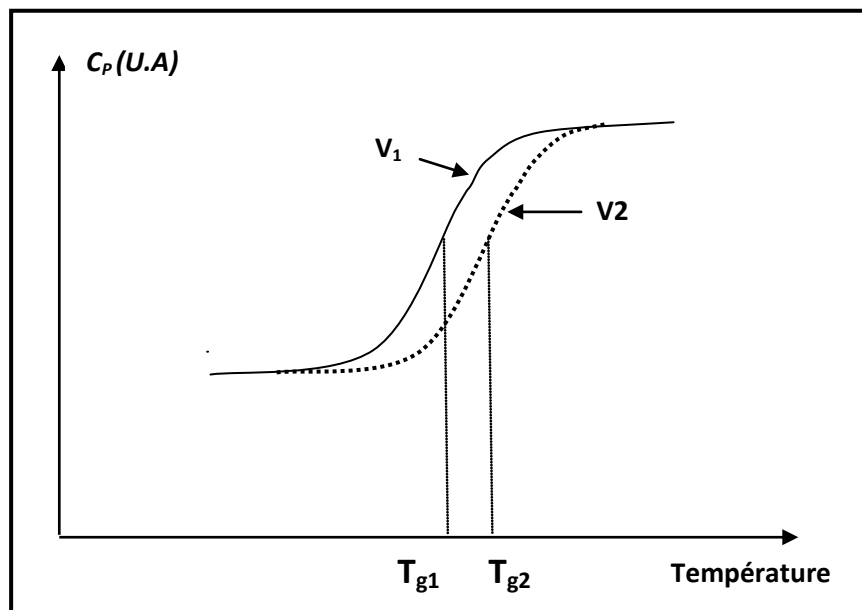
## **II. 1. 1. Les différentes transitions dans le polymère à l'état solide :**

### **A° La transition vitreuse :**

Quand un liquide est suffisamment refroidi, sa viscosité augmente brusquement dans une étroite gamme de température et éventuellement, un état semblable au solide est atteint. Un examen au RX montre que cet état d'agrégation est essentiellement amorphe et, dans ce sens, il peut être appelé un liquide. D'un autre côté, sa très haute viscosité le fait ressembler à un solide ordinaire ; son module d'élasticité est, en effet aussi élevé que celui d'un cristal solide. Un tel état, analogue au solide, est généralement appelé état vitreux, et la substance dans cet état, un verre. Les changements qui accompagnent la formation du verre correspondent à ce que l'on appelle : la transition vitreuse. La gamme de température dans laquelle se produit la transition vitreuse est souvent représentée par un point convenablement défini : la température de la transition vitreuse [9]

Toutes les propriétés physiques et mécaniques changent de façon dramatique à la température de transition vitreuse  $T_g$  [10] ; on remarque une variation de pente dans les diagrammes des grandeurs thermodynamiques primaires : l'enthalpie  $H=f(T)$  et le volume  $V=f(T)$ , et une discontinuité pour leur dérivées premières respectives : la chaleur spécifiques  $C_p$ , et le coefficient de dilatation thermique  $\alpha_v$  (fig.10). Comme noté par Ehrenfest [11], ces discontinuités dans ces dernières, sont la caractéristique d'une transition du second ordre. Cependant, considérer la transition vitreuse comme une transition du second ordre n'est pas valable, car la ressemblance entre la transition vitreuse et une transition thermodynamique du second ordre n'est qu'apparente[12] Si on considère l'évolution de l'énergie libre  $G$  en

fonction de la température, il est évident que la phase stable de part et d'autre de  $T_g$  est la phase liquide métastable, ce qui est naturellement en contradiction avec la définition même d'une transition thermodynamique du deuxième ordre.



**Figure (10)** : Variation de la chaleur spécifique d'un polymère lors du refroidissement.

La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) peut être influencée sur Plusieurs facteurs, liés à la composition et à la structure chimique de la chaîne macromoléculaire :

- ❖ la structure moléculaire des polymères influe profondément sur les températures de transition vitreuses observées. On peut, au moins séparer les effets observés en deux parties : intermoléculaire et intramoléculaire. Cette dernière se réfère aux paramètres structuraux affectant la rigidité des chaînes.
- ❖ La mobilité des chaînes reflète la facilité de rotation des segments les uns autour des autres. Cela est déterminé par la barrière aux rotations internes et par l'obstacle stérique

introduit par la présence de substituant dans les segments d'atomes. Cette substitution entraîne une augmentation des forces intermoléculaires et a pour effet d'augmenter  $T_g$ .

- ❖ L'encombrement stérique sert à augmenter, car il gêne la flexibilité des chaînes qui est elle-même inversement proportionnelle à  $T_g$ .
- ❖ L'effet de la polarité : La présence de dipôles entraîne des interactions polaires fortes entre segments. Par suite,  $T_g$  augmente.
- ❖ L'effet de la masse moléculaire : La diminution de la masse moléculaire  $M_n$  entraîne une diminution de  $T_g$  selon l'expression empirique :

$$T_g = T_{g\infty} - \frac{C}{M_n} \quad (3)$$

Où:

$T_{g\infty}$ : Température de transition vitreuse d'un polymère de masse moléculaire infinie

$C$  : Constante caractéristique du polymère

$M_n$  : Masse moléculaire moyenne en nombre

Cela s'explique par une forte mobilité au niveau des extrémités de chaînes et peut se démontrer à partir de la théorie du volume libre en admettant qu'un excédent de volume libre est affecté à chaque extrémité de chaînes.

### **B° La transition liquide-liquide :**

Cette transition apparaît en général au voisinage de  $1,2 T_g$  et présente comme la transition vitreuse, des manifestations thermodynamiques.

D'après les définitions d'Ehrenfest [13], on enregistre une discontinuité de  $d^2V/dT^2$  qui traduit l'existence d'une transition du 3<sup>ème</sup> ordre. Une analyse statistique faite par Boyer [9], a également montré l'existence d'un changement de pente du coefficient  $\alpha_v$  au dessus de  $T_g$ .

Les études par analyse enthalpique différentielle (DSC) [14] montrent souvent une manifestation d'une transition au voisinage d'approximativement  $1,2 T_g$ . Dans ce dernier cas, il s'agit en fait d'une discontinuité de  $dC_p/dT$  c'est-à-dire de  $d^2H/dT^2$ .

Cependant, malgré l'abondance des manifestations de la transition liquide-liquide, la controverse sur l'existence de cette transition est toujours vive.

### **C° La fusion :**

Le phénomène de fusion tel qu'il apparait dans les corps à petites molécules ne se produit que dans le cas des polymères semi-cristallins. Cette transition est repérée par une température  $T_m$  au voisinage de la quelle l'agitation thermique de la macromolécule peut vaincre les forces d'interactions moléculaires et lui permet d'acquérir une autonomie de recouvrement par rapport à ses voisines, les chaines polymériques glissent alors avec aisance les unes sur les autres et le polymère passe à un état liquide. Ce changement d'état est annoncé à une température  $T_{\alpha c}$  par un mécanisme de préfusion de la phase cristalline. Les températures  $T_{\alpha c}$  et  $T_m$  sont reliées par une loi empirique :

$$T_{\alpha c} = 0,85 \cdot T_m + 25$$

Quand aux polymères amorphes, ils se présentent juste après de l'abandon de l'état vitreux comme des liquides extrêmement visqueux dont la viscosité diminue au fur et à mesure que la température croit. On parle de fluidification.

## **II. 2. Les relaxations dans un polymère à l'état solide :**

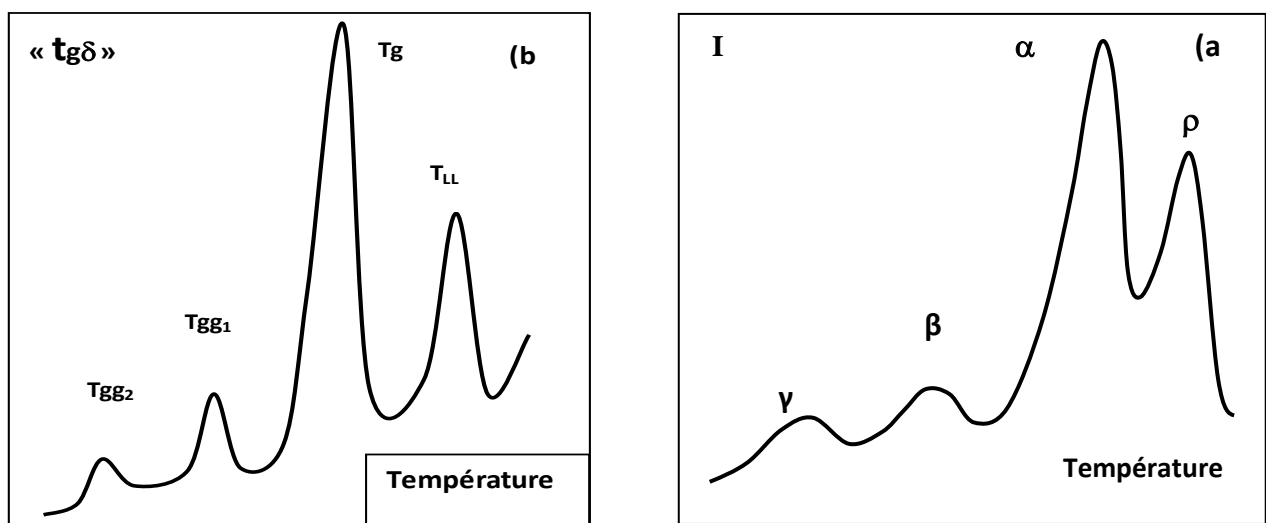
### **II. 2. 1. Définition de la relaxation :**

La relaxation est un phénomène physique réversible, dû à des mouvements moléculaires. Les mesures diélectriques et mécaniques donnent des courbes d'absorption qui présentent un ou plusieurs pics, Ces pics correspondent à des mécanismes de relaxations dans les

polymères. Pour les identifier on utilise des lettres grecques ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,...) et chacune de ces lettres on lui associe une relaxation.

$\alpha$  : la relaxation principale est associée à la transition vitreuse.

Les relaxations secondaires qui se manifestent au dessous de la température de transition vitreuse  $T_g$  sont notées  $\beta$ ,  $\gamma$ , ...dans l'ordre décroissant de la température figure (11).Au dessus de  $T_g$  apparait parfois un pic qui correspond a la transition liquide – liquide notée  $\rho$  désigné par  $T_{LL}$  Mise en évidence par BOYER [9]



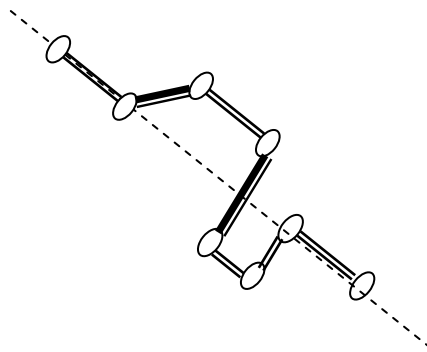
**Figure (11)** Représentation des différentes relaxations : a) Notation universel, b) Notation de Boyer [9].

## II. 2. 2. Relaxation au dessous de la transition vitreuse :

La relaxation  $\gamma$  se manifeste aux très basses températures qui se traduisent par la libération d'entités. Lors de l'élévation de la température les premiers mouvements simples sont des petits groupements d'atomes sans la contribution de la chaîne principale.

La relaxation  $\beta$  apparaît à une température plus élevée, associée à une combinaison des rotations de groupements latéraux autour de la chaîne principale et des mouvements de petits segments de celle-ci. Selon le modèle de Schatzki, ces rotations ressemble à un

mouvement de manivelle (fig.6) mettant en jeu trois à quatre atomes de carbone et tournant autour d'un axe colinéaire de la chaîne principale [15,16].



**Figure (12) :** Modèle de Schatzki

## **II. 2. 3. Relaxation au dessus de la transition vitreuse :**

Dans le cas d'un polymère amorphe, à haute températures des grands mouvements mettant en jeu un nombre importants d'atomes de carbone de la chaîne principale, ce manifestent par un pic de thermocourant de grande amplitude associée à la transition vitreuse et caractérisée par une variation non linéaire du temps de relaxation en fonction de la température.

## **III. Le vieillissement physique et Le recuit caoutchoutique dans les polymères:**

### **III. 1. Le vieillissement physique dans les polymères :**

#### **III.1.1 Introduction :**

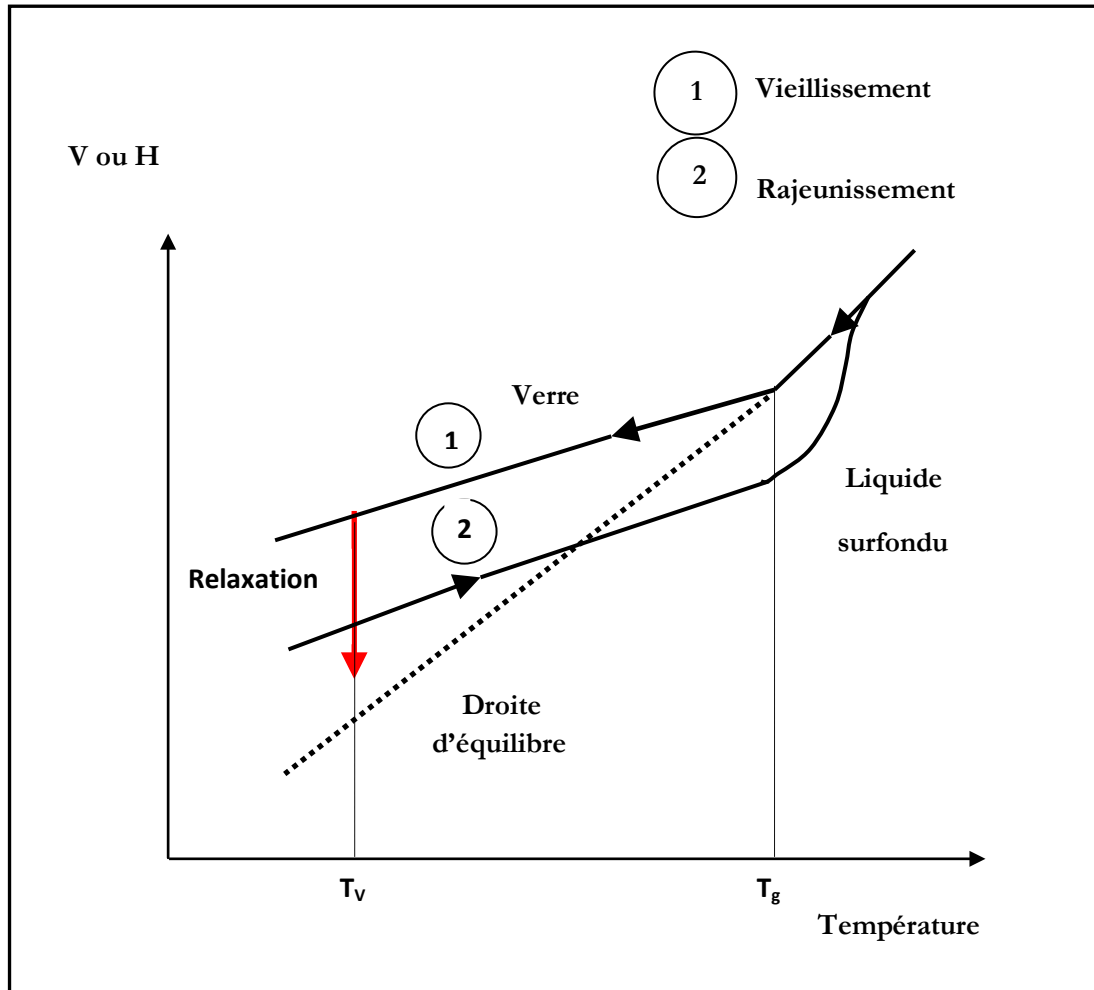
Les polymères amorphes présentent des caractéristiques communes propres à leur état vitreux. En particulier, ils subissent des évolutions de leur état structural lorsqu'ils sont maintenus au cours du temps à une température inférieure à  $T_g$ . Ces évolutions au cours du temps sont appelées vieillissement physique ou relaxation structurale.

L'exploration du vieillissement physique a débuté il y a plus de 70 ans où il a été suggéré que les solides amorphes ne sont pas en équilibre thermodynamique à des températures inférieures à leurs températures de transition vitreuse [17].

### III.1. 2. Mécanisme :

Pendant le refroidissement d'un polymère depuis l'état liquide surfondu, la baisse de température provoque un ralentissement progressif de la vitesse des réarrangements moléculaires. Cette vitesse est suffisamment rapide dans le cas liquide, permettant de maintenir l'équilibre de la structure à chaque valeur de  $T$ , cependant, dans la région de la transition vitreuse, elle est du même ordre de grandeur que la vitesse de refroidissement, ce qui ne permet pas aux chaînes de se mettre en place ; la structure du polymère s'écarte alors de celle de l'équilibre et le polymère est donc à l'état vitreux [18].

Si on arrête le refroidissement à une température inférieure à  $T_g$ , la structure du polymère se fige avec un excès d'enthalpie et de volume, et la nature du non équilibre de cet état (i.e état vitreux) fournit une force motrice thermodynamique au système pour amener ces quantités à leurs valeurs d'équilibre par l'intermédiaire des réarrangements moléculaires et l'accroissement du resserrement de chaînes. Les unités structurales des chaînes moléculaires bougent pour atteindre des configurations basses en énergie. Si on maintient cet état en fonction du temps, à une température  $T_v$  inférieure à  $T_g$  voir figure (13), ces quantités thermodynamiques vont diminuer, et le système va évoluer vers l'état correspondant au liquide surfondu ; ainsi, un processus de relaxation lent se met en place dans le matériau, et c'est cette évolution au cours du temps qui est appelée : vieillissement physique ou relaxation structurale [19,20].

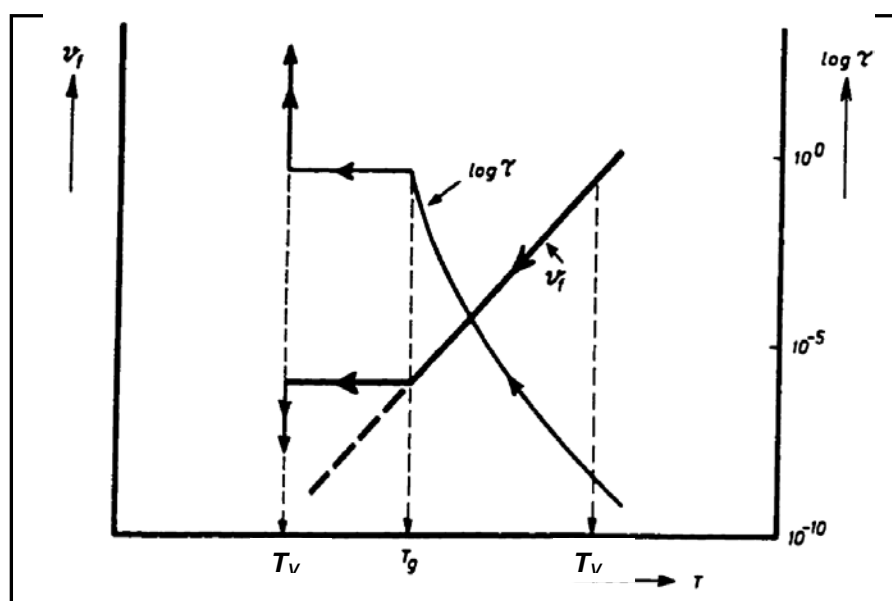


**Figure (13) :** Evolution de l'enthalpie H ou du volume V en fonction de la température lors de la relaxation structurale d'un polymère amorphe [18].

Des études sur la relaxation volumique, ont montré que le volume spécifique d'un polymère au dessous de sa température de transition vitreuse ( $T_g$ ), dépend de la vitesse avec laquelle il est refroidit depuis la fusion, et que le volume d'équilibre peut uniquement être atteint par des vitesses de refroidissement infiniment lentes. Ce rapprochement progressif vers l'équilibre affecte dramatiquement les propriétés dépendant de la température comme le volume, l'enthalpie, l'entropie, les pertes diélectriques et mécaniques, permittivité diélectrique...Les modèles les plus utilisés pour interpréter ce comportement, incluent les concepts de volume libre et de conformation de chaîne [20].

Pour une meilleure compréhension du processus du vieillissement physique, on se réfère à la figure (14), où le volume libre et le temps de relaxation sont tous les deux tracés en fonction de la

température pour un échantillon trempé d'une température  $T_0$  supérieure à  $T_g$ , à une température de vieillissement  $T_v$  inférieure à  $T_g$ . Au-dessus de  $T_g$ , le temps de relaxation et le volume libre suivent la prédiction de l'équation Williams Landel et Ferry. Cependant, comme l'échantillon est trempé en passant par  $T_g$ , un changement perceptible se produit. Dans l'état vitreux, le volume libre est gelé à une valeur presque constante, par conséquent, le volume libre change peu avec la température. Si l'échantillon est vieilli (à l'état vitreux) à une température  $T_v$ , une diminution davantage du volume libre se produit avec le temps. Cette diminution progressive au cours du temps est essentiellement le processus de vieillissement physique [21].



**Figure (14) :** Représentation du volume libre et du temps de relaxation lors du refroidissement à travers  $T_g$  [22].

### III.1. 3. Intervalle d'efficacité :

La vitesse avec laquelle la relaxation de volume se produit est très dépendante de la température de vieillissement, particulièrement sa proximité à  $T_g$ . Généralement, le vieillissement physique qui se produit aux températures très proches de  $T_g$  (de 5 à 10°C) va être plus rapide et plus efficace que celui produit à basses températures, puisque l'échantillon est déjà très proche de l'équilibre [18,20,21]. Pour les très basses températures en particulier, au dessous de la transition secondaire  $\beta$ , les transitions secondaires puissent persister encore, cependant, elles ne causent

pas de vieillissement considérable au polymère puisqu'elles ne contribuent pas apparemment au changement de volume libre et/ ou au comportement de la relaxation [20,21].

### **III. 2. Le recuit caoutchoutique dans les polymères:**

Pour effectuer un recuit caoutchoutique pour un polymère amorphe, nous chauffons l'échantillon depuis la température ambiante  $T_a$ , jusqu'à une température  $T_r$  supérieure à la température de transition vitreuse  $T_g$ . Dans ce domaine de température ( $T > T_g$ ), le matériau est dans un état dit caoutchoutique. Dès que la température est stabilisée à  $T_r$ , on maintient cet état pendant un intervalle de temps  $\Delta t_r$  qui correspond à la durée de recuit caoutchoutique isotherme.

Cette procédure est appelée cristallisation « froide » [23] car la structure ordonnée obtenue est issue à partir de l'état vitreux. Cependant, dans le cas où la structure ordonnée est obtenue à partir de l'état fondu, la cristallisation est dite « chaude ». Dans ce dernier cas l'ordre structural est obtenu en refroidissant le matériau depuis la température de fusion  $T_f$  jusqu'à la température de recuit  $T_r$ . Néanmoins, la cinétique ainsi que les mécanismes dans les deux types de recuit, sont pratiquement les mêmes. [24]

# Chapitre 2

## Matériaux et méthodes

### **I. Matériaux étudiés et méthodes expérimentales :**

#### **I. 1. Matériaux étudiés :**

Le poly-L-Lactide (PLLA) :

Le PLLA (Poly-L-Lactide-Acide) est issu principalement de ressources biopolymères agricoles. Il est classé parmi les biopolymères les plus importants dans l'industrie. Beaucoup de chercheurs travaillent sur ce matériau et ses applications, notamment dans le domaine médical.

Le PLLA, est un polyester aliphatique, avec seulement des groupes méthyle relativement petits pendentifs à entraver la rotation et qui réduisent l'accès aux atomes d'oxygène dans la liaison ester (Figure 1). La molécule PLLA tend à prendre une structure hélicoïdale.

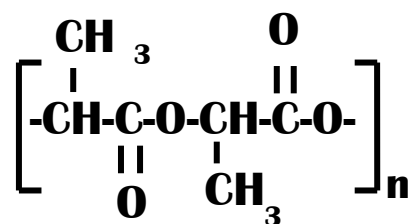
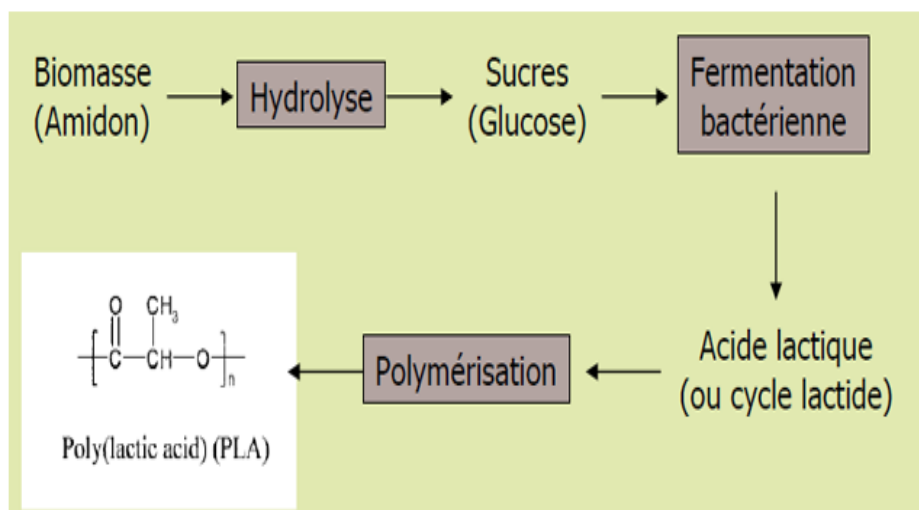


Figure 1- La molécule du PLLA

Dans le processus de fabrication est le suivant :



Figure(15) : le processus de fabrication du PLLA

On extrait tout d'abord l'amidon à partir, généralement de maïs. Le traitement par hydrolyse de l'amidon produit des sucres (glucose, dextrose...) qui sont ensuite traités par fermentation pour convertir ceux-ci en acide lactique. Le processus de polymérisation s'effectue ensuite par polycondensation de l'acide lactique ou plus généralement par ouverture du cycle lactide.

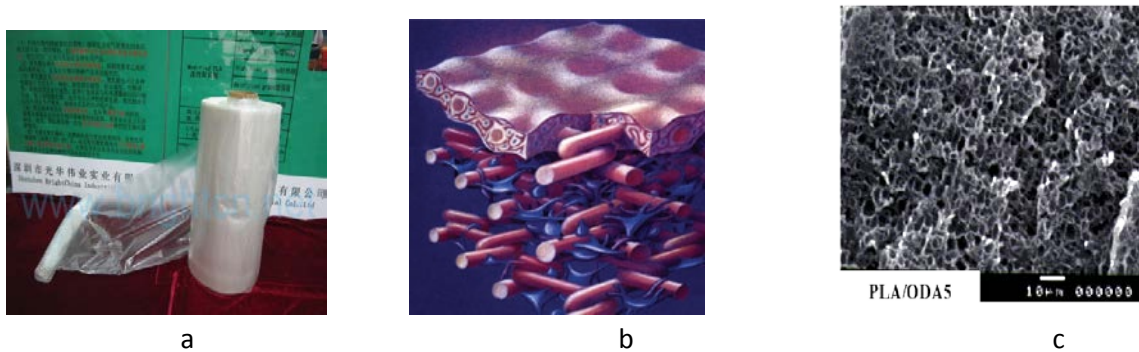
### Caractéristiques physico-chimiques :

---

- Densité : 1,25
  - Température de transition vitreuse : 55-60°C
  - Température de fusion (ou mélange) : 145-155°C
  - Température de cristallisation : 100-120°C
  - Température de dégradation : 240-250°C
  - Indice de fusion (ou fluidité) : 4-20 g/10 min (190°C / 2,16Kg)
  - Module de Young (élasticité) : 2500-4500 MPa
  - Résistance à la traction : 30-50 MPa
  - Déformation en traction : 3-6 %
  - Limite d'élasticité en traction : 20-70 MPa
  - Cristallinité : 0-1 %
- 

Le PLLA se trouve sous forme de :

- **Film** : Destiné à l'industrie d'emballage (figure 2-a).
- **Fibre** : Pour renforcer les matériaux composites utilisés dans l'industrie automobile, pour atteindre une densité plus faible que celle des fibres minérales (figure 2-b).
- **Mousse** : Destinés aux domaines médicaux, utilisés comme prothèse ou comme échafaudages pour cultiver les cellules humaines (figure 2-c).



**Figure 2** - Les différentes formes du PLLA : (a)Film, (b) Fibre, (c) Mousse

## **II.Méthode D'étude :**

### **II. 1. Méthode d'analyse enthalpique différentielle (D.S.C) :**

La technique d'analyse enthalpique différentielle est une méthode commode pour la mesure des propriétés thermiques d'un matériau. Cette technique a été développée au début comme un outil pour caractériser les transitions thermiques dans les polymères, mais elle trouve actuellement des applications croissantes dans la recherche sur l'alimentation et les biopolymères [25]. De plus, la technique DSC permet de réaliser un bilan énergétique [26].

#### **II.1. 1. Principe de la méthode DSC :**

Le microcalorimètre est constitué de deux compartiments indépendants. Le premier est constitué d'un four contenant l'échantillon à étudier, le second est réservé à la référence inerte.

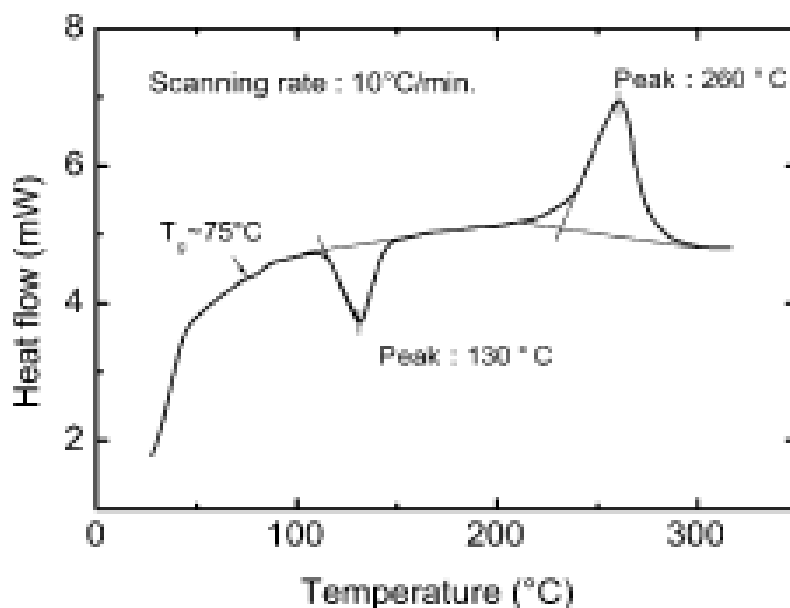
Les deux compartiments sont chauffés de manière à maintenir une variation linéaire de température de la référence ( $T_R$ ) et de l'échantillon ( $T_E$ ) en fonction du temps (boucle intégrale). Pour la référence inerte, la puissance de chauffage reste constante car elle ne présente aucune transition thermodynamique, ce qui nécessite un ajustement de la puissance de chauffe de l'échantillon de sorte à maintenir la température  $T_E$  égale à  $T_R$  à chaque instant en compensant les effets endothermiques ou exothermiques présents lors des transitions de phases (boucle différentielle).

Les variations du flux d'énergie enregistré, lors du chauffage ou du refroidissement, sont associées uniquement à des manifestations thermiques de l'échantillon à étudier. Lors de la transition thermodynamique, une quantité de chaleur peut être fournie ou absorbée par l'échantillon.

Le signal enregistré, représente le flux d'énergie ( $dH/dT$ ), échangé avec le milieu extérieur, qui représente en d'autre terme, la variation de la chaleur spécifique  $C_p$  en fonction de la température.

## II.1. 2. Analyse des spectres DSC :

Un thermogramme DSC peut fournir plusieurs informations thermiques concernant le matériau étudié. Elle permet l'observation des différentes transitions thermodynamiques de différents ordres, ainsi que la détermination de plusieurs facteurs comme le pourcentage de cristallinité. Un thermogramme DSC type d'un PET amorphe est donné sur la figure (16).



**Figure(15)** : Thermogramme DSC d'un échantillon de PET amorphe [27].

Plusieurs événements peuvent être observés sur cette figure. Deux transitions de premier ordre, dont leur manifestation thermique est traduite par un pic exothermique de cristallisation (à  $130^\circ\text{C}$  sur la fig.16), et un pic endothermique de fusion (à  $260^\circ\text{C}$ ). Ces transitions nécessitent une chaleur

latente et leur enthalpie mise en jeu est déterminée par l'aire sous le pic correspondant [27], ce qui permettra d'évaluer le taux de cristallinité du matériau donné par :

$$\chi = \frac{\Delta H_f - \Delta H_{cr}}{\Delta H_0}$$

Avec :

$\Delta H_f$  : l'enthalpie de fusion.

$\Delta H_{cr}$  : l'enthalpie de cristallisation.

$\Delta H_0$  : l'enthalpie de fusion d'un échantillon 100% cristallin

Un autre événement est observé, à 75°C, associé à une transition très importante et caractéristique au matériau, qui est la transition vitreuse ; c'est une transition d'aspect cinétique et représentée par un saut brusque ou par un changement de pente de spectre de transition DSC.

La figure (17) représente la variation de  $C_p$  en fonction de la température dans le domaine de transition vitreuse, qui montre différentes manières permettant de déterminer la température de transition vitreuse [28,29].

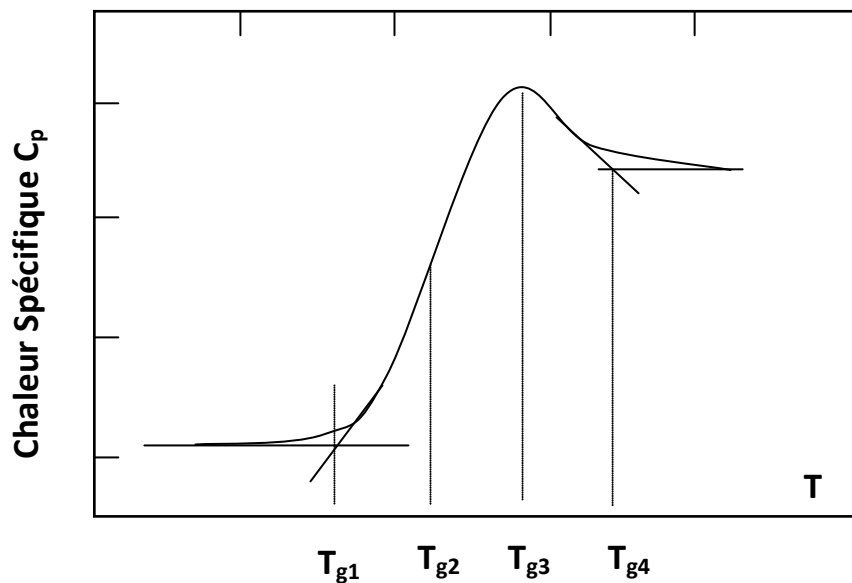


Figure (17) : Thermogramme schématisique  $C_p$  (T) ; différentes définitions de  $T_g$

$T_{g1}$  : correspond à 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.

$T_{g2}$  : 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  $C_p(\text{verre})$  et de  $C_p(\text{liquide})$ .

$T_{g3}$  : est la température où la vitesse de modification structurale du système est maximale.

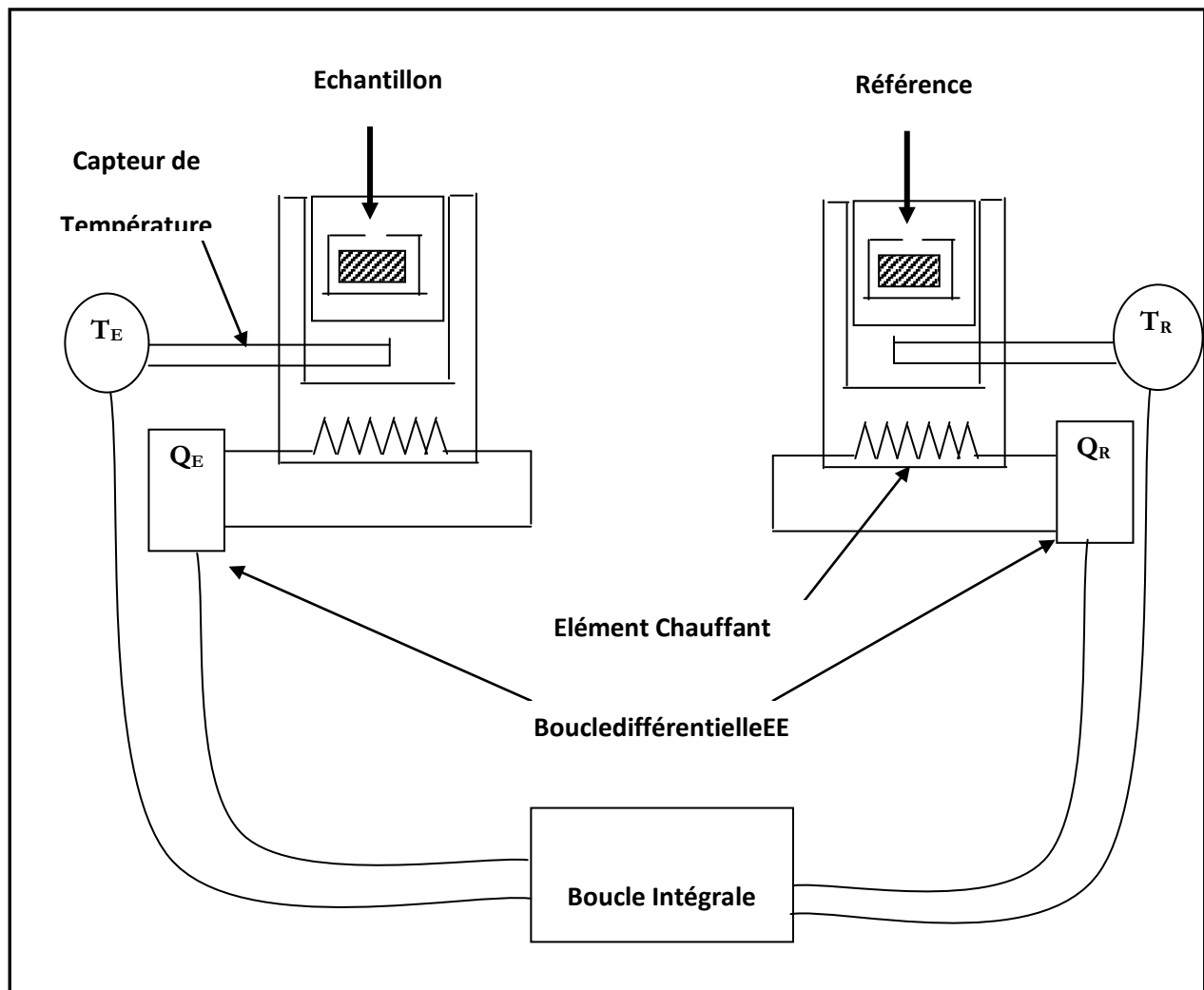
$T_{g4}$  : est la température pour laquelle on peut considérer que cet état d'équilibre métastable est atteint.

### **II.1. 3. Dispositif expérimental :**

L'appareil utilisé est un microcalorimètre DSC-7. Le système est initialement étalonné en température et en puissance calorifique à l'aide d'échantillon d'Indium de Zinc de grande pureté. La ligne de base est déterminée avec la capsule sans échantillon à la même vitesse de chauffe que pour les échantillons analysés.

Le dispositif expérimental est illustré sur la figure (18), 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.

Une autre boucle s'appelle la boucle « différentielle » qui permet d'ajuster la puissance de chauffe de l'échantillon de telle sorte qu'à chaque instant la température de l'échantillon ( $T_E$ ) soit égale à la température de la référence ( $T_R$ ) en compensant les effets endothermiques ou exothermiques mis en jeu lors des transitions de phases.



**Figure (18)** : Schéma de principe de la DSC [28].

La compensation de puissance calorifique  $dQ/dt$  est mesurée en fonction de la température

T.

Dans les conditions « normales » d'utilisation (pression constante,  $P=1$  atm), les échanges calorifiques correspondent aussi à des variations de la fonction « enthalpie » ( $dQ = dH$ ).

## **II.2 Méthode des courants thermiquement stimulés (T.S.C.):**

### **II.2.1. Historique :**

La technique des Courants Thermostimulés a été mise au point en 1964 par Bucci et Fieschi [30]. Elle a initialement été utilisée pour caractériser les défauts ponctuels dans les cristaux simples, tels que les halogénures alcalins [31]. Elle a été étendue, par la suite, à l'étude des propriétés de matériaux très divers : liquides polaires [32], la glace [33], polymères amorphes ou semicristallins [34,35].

La technique des courants thermostimulés permet de caractériser la structure d'un polymère par l'analyse de sa mobilité dipolaire. La mesure de la relaxation dipolaire est effectuée en l'absence de tout phénomène de conduction puisque les manipulations sont réalisées en « dépolariation » en l'absence de champ électrique extérieur. De plus, la résolution expérimentale des spectres complexes en spectres élémentaires confère à cette technique un haut pouvoir de résolution.

### **II.2.2. Protocole de Mesure (TSC) :**

L'échantillon est placé entre deux électrodes métalliques et polarisé à une température  $T_p$ , sous un champ électrique statique  $E_p$  pendant un intervalle de temps  $\Delta t_p$  suffisamment long afin d'orienter les entités mobiles que l'on souhaite étudier.

La polarisation de l'échantillon augmente jusqu'à une valeur de saturation  $P_0$ . Une trempe rapide, toujours sous champ, jusqu'à une température  $T_0$  très inférieure à  $T_p$ , permet de « figer et conserver » la polarisation  $P_0$ .

Le champ étant supprimé, l'échantillon est court-circuité afin d'éliminer les charges surfaciques résiduelles. On branche ensuite le condensateur à l'entrée d'un électromètre sensible. Au cours d'une remontée de la température contrôlée, on provoque, grâce à l'énergie thermique fournie à l'échantillon, le retour à l'équilibre des entités précédemment polarisées. Le thermocourant résultant de cette dépolariation, mesuré par l'électromètre, est enregistré en fonction de la température. Le spectre présentera un ou plusieurs pics caractéristiques du nombre de processus de relaxation. Les spectres de courants thermostimulés enregistrés sont, en général, complexes. Ils traduisent l'existence d'une distribution de temps de relaxation. La technique des polarisations

fractionnées permet alors leur résolution expérimentale en une série de spectres élémentaires qui peuvent être décrits correctement en faisant l'hypothèse d'un temps de relaxation unique.

Le protocole de mesure TSC est représenté sur la figure (19).

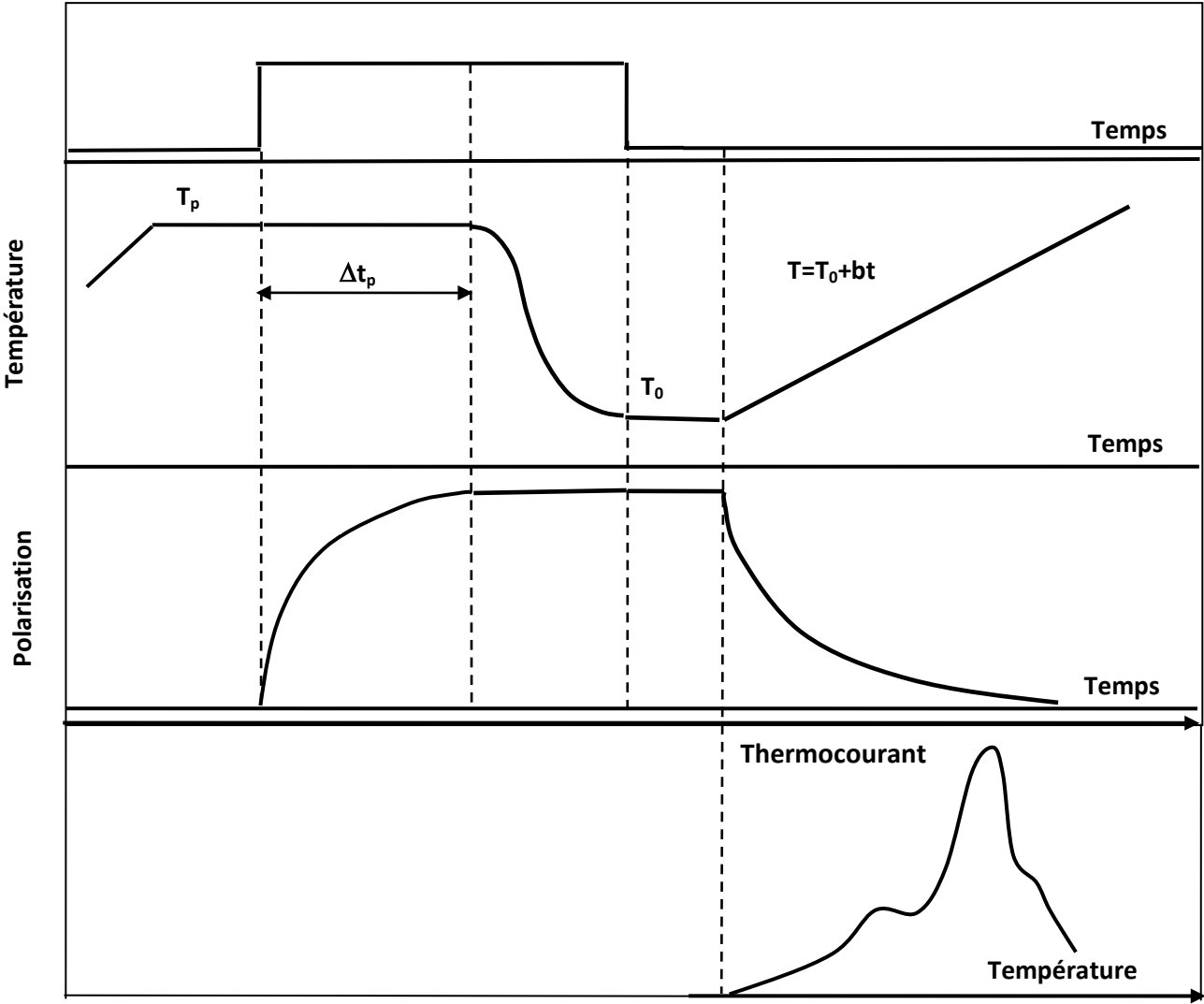


Figure (19) : Principe de la technique des courants thermostimulés

## II.2.3. Résolution expérimentale des spectres complexes :

### a. Technique des polarisations fractionnées :

La technique des polarisations fractionnées [36-37] permet de décomposer les spectres complexes de thermocourants enregistrés traduisant l'existence d'une distribution de temps de relaxation, en spectres élémentaires à temps de relaxation supposé unique.

Le principe de cette méthode est le suivant :

L'échantillon est polarisé sous un champ électrique statique  $E_p$ , à la température  $T_p$ , pendant un intervalle de temps d'environ deux minutes, ainsi, seules les entités dipolaires qui ont un temps de relaxation  $\tau(T) < \tau(T_p)$  sont orientées. On refroidit ensuite l'échantillon sous champs de  $\Delta T = T_p - T_d$  appelée « fenêtre » de dépolarisation. Le champ est ensuite supprimé à  $T_d$  et l'échantillon court-circuité pendant un intervalle de temps  $\Delta t_p \geq 2\text{min}$ . Ainsi les entités dipolaires ayant un temps de relaxation  $\tau > \tau(T_d)$  conservent leur orientation. La polarisation ainsi obtenue est figée en baissant la température jusqu'à une valeur  $T_0 \ll T_d$ . Ainsi, l'échantillon conserve seulement la polarisation des entités dipolaires dont le temps de relaxation  $\tau$  est compris entre  $\tau(T_p)$  et  $\tau(T_d)$ .

Une remontée contrôlée de la température permet d'enregistrer le spectre élémentaire du courant de dépolarisation.

En déplaçant la température de polarisation  $T_p$  par la fenêtre fixée  $\Delta T$  dans la gamme de température à explorer, le spectre complexe est décomposé en pics élémentaires.

Le principe de cette technique est illustré sur la figure (20).

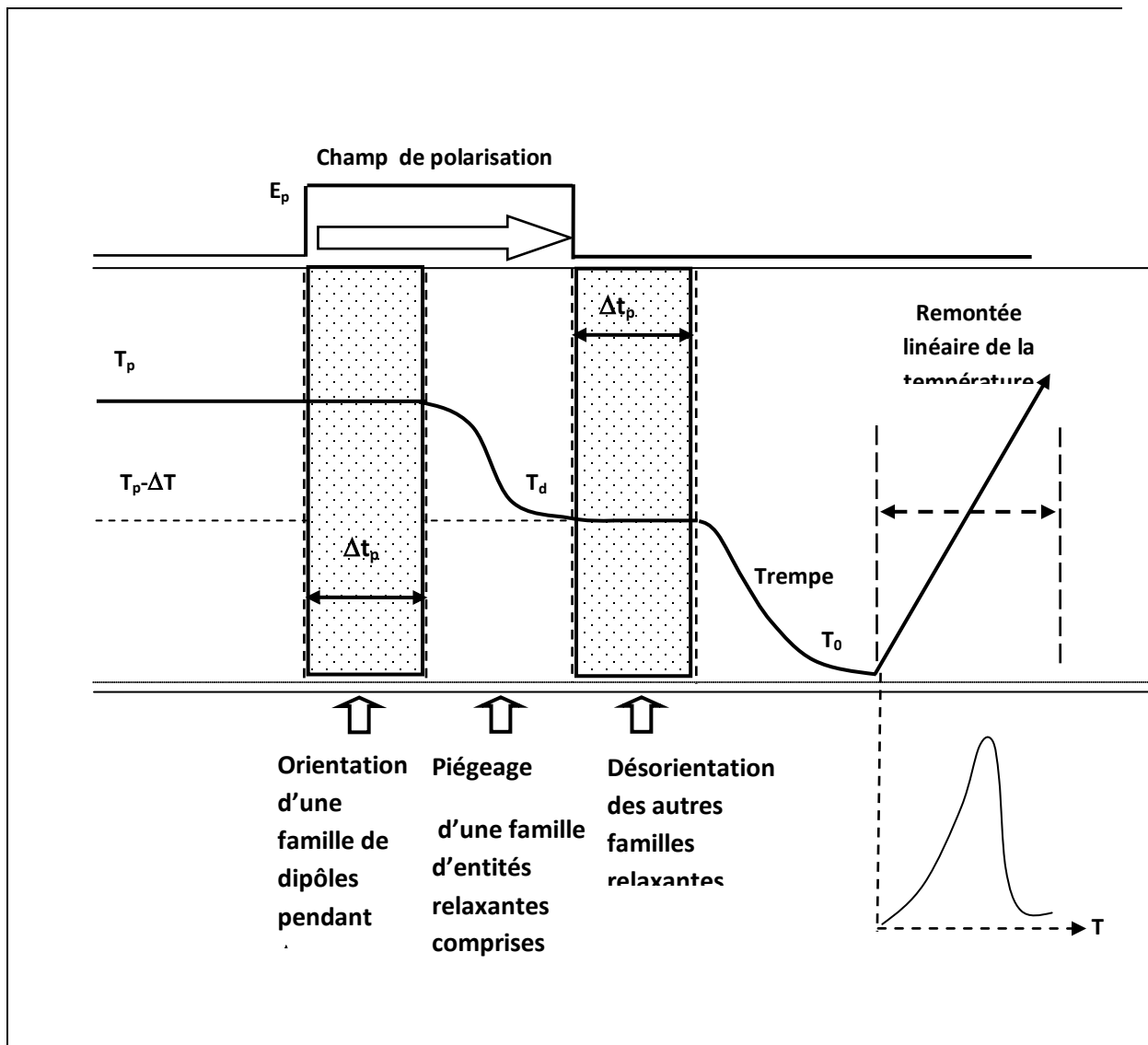


Figure (20): Principe de la technique des polarisations fractionnées.

## II.2.4. Dépendance en température du temps de relaxation $\tau$ :

Donner une formulation générale du temps de relaxation quel que soit la température est très complexe, vu la variation remarquable du comportement du polymère selon la température à laquelle il est porté de part et d'autre de la température de transition vitreuse, Les expressions du temps de relaxation diffèrent selon que le matériau se trouve à l'état vitreux ou à l'état liquide super-refroidi [28]. Pour résoudre ce problème, on fait appel à deux types de modèles :

Au dessous de la température de transition vitreuse  $T_g$  c'est Le modèle d'Arrhenius, qui est appliqué [38].

Au dessus de la température de transition vitreuse  $T_g$ , ont appliqué le modèle de Williams- Landel-Ferry [39].

### a. Modèle d'Arrhenius :

Les pics de courants thermostimulés sont décrits par le modèle d'Arrhenius caractérisé par la variation du temps de relaxation en fonction de la température suivant la loi :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (1)$$

Où:

$\tau_0$  : facteur préexponentiel (temps de relaxation à enthalpie d'activation nulle).

$\Delta H$  : l'enthalpie d'activation représentant la hauteur de la barrière d'énergie.

$k$  : constante de Boltzman

D'après cette équation, aux températures inférieures à  $T_g$ , le tracé du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température, présentera une linéarité en échelle semi-logarithmique.

Dans le cas d'un temps de relaxation unique, un courant de dépolarisation qui traduit la variation de la polarisation au cours de l'échauffement est régi par l'équation :

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

L'évolution au cours du temps, de la polarisation à champ constant, obéit à l'équation :

$$\frac{dP(t)}{dt} + \frac{P(t)}{\tau(T)} = 0 \quad (3)$$

Où  $\tau$  représente le temps de relaxation de l'unité polarisable.

Une intégration de l'équation précédente donne :

$$P(t) = P_0 \exp \left[ -\int_0^t \frac{dt'}{\tau [T(t')]} \right] \quad (4)$$

Où:  $P_0$  est la polarisation à saturation que l'échantillon atteint lors de sa polarisation, elle est donnée par :

$$P_0 = \frac{N \mu^2}{3kT_p} \cdot E_p \quad (5)$$

Où:  $N$  : nombre de dipôles par unité de volume.

$\mu$  : moment dipolaire électrique de l'unité polarisable.

$k$  : constante de Boltzmann.

$T_p$  : température de polarisation.

$E_p$  : champ de polarisation.

Lors d'une remonté linéaire en température, donnée par :

$$T(t) = T_0 + b \cdot t \quad (6)$$

L'expression de la polarisation donnée en (4) devient :

$$P(T) = P_0 \exp \left\{ \frac{-1}{b} \int_{T_0}^T \frac{dT'}{\tau(T')} \right\} \quad (7)$$

Dans le cas où le temps de relaxation varie en fonction de la température (équation 1), la densité de courant donnée en (2) variera elle aussi en fonction de la température et aura comme équation :

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

Cette dernière équation est conforme à l'expérience puisqu'elle représente la manifestation d'un pic asymétrique qui est le cas pour un très grand nombre de polymères.

**b) Théorie des états activés d'Eyring :**

Eyring, en se basant sur la théorie des barrières, a traité la rotation des dipôles avec les processus d'activation chimique [40-41]. Dans cette théorie qui est largement utilisée, Eyring commence par considérer une réaction chimique du type :  $A + B \rightarrow C$ . Il suppose que, pour que cette réaction ait lieu, A et B doivent d'abord former un "complexe activé" :  $AB^*$ . Ils doivent par exemple, avoir à s'approcher à une distance minimum l'un de l'autre. Pour former ce complexe activé, ils doivent acquérir une certaine énergie puis, ils doivent réagir pour donner C.

Pour appliquer ce modèle à la rotation d'un dipôle, il faut interpréter la coordonnée de réaction comme une coordonnée angulaire, les deux états A+B et C comme deux orientations différentes à l'équilibre du dipôle et l'état activé  $AB^*$  comme l'état dans lequel le dipôle a l'énergie suffisante pour passer d'une position d'équilibre à une autre, à travers une barrière de potentiel.

Eyring établit alors l'expression suivante du temps de relaxation :

$$\tau(T) = \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (9)$$

Où : h représente la constante de Planck.

Or :  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ , l'expression précédente devient :

$$\tau(T) = \frac{h}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta S}{k}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (10)$$

Cette expression est analogue à celle proposée par Arrhenius :

$$\tau_0 = \frac{h}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta S}{k}\right)$$

Il est à noter que cette théorie prévoit une variation linéaire de  $\ln(\tau(T))$  en fonction de  $1/T$  et présente l'avantage de déterminer l'entropie d'activation évaluant le nombre d'états activés possibles lors de la transition.

**c) Théorie d'Hoffman-Williams-Passaglia – Loi de compensation:**

Hoffman, Williams et Passaglia [42] ont proposé en 1966 un modèle qui permet l'interprétation des résultats obtenus en relaxation mécanique sur des paraffines. Ils divisent les entités mobiles en  $n$  sous unités d'enthalpie et d'entropie d'activation  $\Delta H^*$  et  $\Delta S^*$ , d'où l'écriture :

$$\begin{cases} \Delta H - \Delta H_0 = n \Delta H^* \\ \Delta S = n \Delta S^* \end{cases} \quad (11)$$

Avec  $\Delta H_0$  est une constante qui dépend de la nature des polymères.

On définit une température appelée : température de compensation, par le rapport :

$$\frac{\Delta H^*}{\Delta S^*} = T_C \quad (12)$$

Apportée à l'équation (11):

$$\Delta H = \Delta H_0 + T_C \Delta S \quad (13)$$

L'équation d'Arrhenius devient:

$$\tau(T) = \tau_c \exp\left(\frac{\Delta H}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c}\right)\right) \quad (14)$$

Où: 
$$\tau_c = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{kT_c}\right) \quad (15)$$

Les droites correspondant aux différents temps de relaxation obtenues du diagramme d'Arrhenius,  $\ln(\tau(T))$  en fonction de  $(1/T)$ , convergent toutes vers un point de coordonnées  $(T_c^{-1}, \tau_c)$ .

En traçant  $\ln(\tau_0)$  en fonction de  $\Delta H$ , on obtient une droite de pente  $(kT_c^{-1})$ , on pourra déterminer par la suite les paramètres de compensation  $(\tau_c, T_c)$ .

**d) Modèle de Williams - Landel - Ferry (WLF):**

Contrairement au cas précédent, à des températures supérieures à  $T_g$  [39], la variation du logarithme du temps de relaxation en fonction de la température n'est plus linéaire, donc décrire le phénomène par le modèle d'Arrhenius ne peut se faire. Williams, Landel et Ferry ont proposé un modèle qui a donné des résultats satisfaisants sur de nombreux polymères. Le temps de relaxation, dans cette théorie, est donné par leur équation empirique :

$$\tau(T) = \tau_g \exp\left\{\frac{-C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)}\right\} \quad (16)$$

Où:  $T > T_g$

$\tau_g$  : temps de relaxation à la transition vitreuse.

$T_g$  : température de transition vitreuse.

$C_1$  et  $C_2$  : constantes empiriques universelles de W.L.F.

$C_1=17.4$  et  $C_2=51.6$

Une modification apportée par VÖGEL à cette équation, permet de l'écrire sous la forme :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp \left\{ \frac{1}{\alpha_v (T - T_\infty)} \right\} \quad (17)$$

Où :  $\alpha_v$  : coefficient de dilatation de la fraction de volume libre.

$\tau_0$  : facteur préexponentiel de l'équation de VÖGEL.

$T_\infty$  : température critique pour laquelle ce mécanisme est figé.

#### e) Théorie du volume libre de Cohen et Turnbull :

Pour préciser le concept de volume libre, il faut considérer le modèle des sphères rigides. Cohen et Turnbull [12,43] définissent par le volume en excès, la quantité :  $\Delta V = V - V_0$ , où  $V$  est le volume moyen par molécule, et  $V_0$  est le volume de Van Der Waals de la molécule. Soit  $R_0$  le rayon d'une molécule et  $R$  le rayon de la cage formée par ses plus proches voisins. Cohen et Turnbull supposent que, pour  $R \ll R_0$ , il faut une grande énergie pour redistribuer le volume libre en excès, alors que si  $R \gg R_0$ , le volume en excès peut être redistribué sans modification énergétique. On appelle « volume libre »  $V_f$ , cette partie du volume en excès qui peut être redistribué sans apport d'énergie.

On peut donc écrire :

$$V_f = V - V_0 \quad (18)$$

La redistribution peut avoir lieu au dessus d'une température comparable à  $T_\infty$  à laquelle la cage atteint une taille critique. On définit par  $f$ , la fraction du volume libre donnée par :

$$f = V_f / V$$

On écrit alors :

$$f = \begin{cases} 0 & \text{si } T < T_{\infty} \\ \alpha_f (T - T_{\infty}) & \text{si } T > T_{\infty} \end{cases} \quad (19)$$

Où:  $\alpha_f$  est un coefficient homogène à un coefficient de dilatation thermique.

Le temps de relaxation est donc donné par une équation de type Vögel :

$$\tau(T) = \tau_{0v} \exp \frac{1}{\alpha_f (T - T_{\infty})} \quad (20)$$

L'expression (20) peut se ramener à une équation de W.L.F en prenant :

$$C_1 = \frac{1}{2.303 \alpha_f (T_g - T_{\infty})}$$

$$C_2 = T_g - T_{\infty}$$

### II.2.5. Exploitation de pic de thermocourant :

L'analyse effectuée sur un spectre élémentaire, caractérisé par un temps de relaxation unique, permet d'accéder aux paramètres cinétiques des entités relaxantes. On citera, dans ce qui suit, les méthodes les plus utilisées pour la détermination de ces paramètres.

**a) La méthode d'intégration partielle (MIP) :**

Elle a été proposée par Bucci-Fieshi et Guidi, elle permet de donner des résultats aussi précis que le pic soit bien isolé, et c'est cette méthode que nous utiliserons pour l'exploitation de nos résultats [44].

On a vu précédemment (équation 3), que l'évolution de la polarisation au cours du temps est régie par une équation différentielle, à partir de laquelle on peut tirer le temps de relaxation  $\tau(T)$  :

$$\tau(T) = \left[ -\frac{dp(t)}{dt} \cdot \frac{1}{P(t)} \right]^{-1} \quad (21)$$

De plus, la densité de courant est liée à la polarisation par la relation :

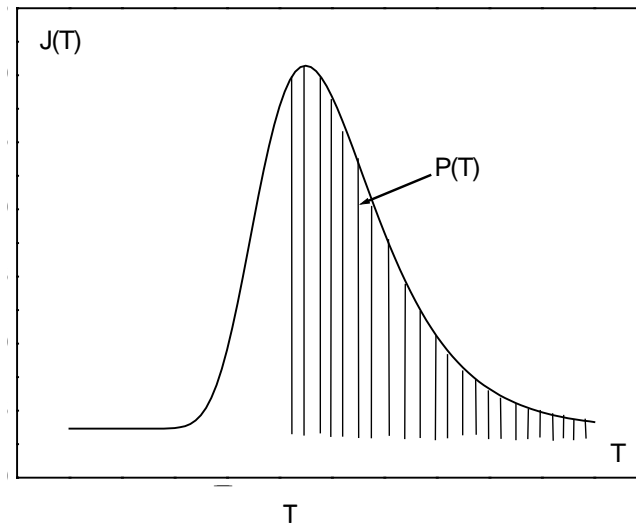
$$J(t) = -\frac{dP(t)}{dt} \quad (22)$$

D'où :

$$\tau(T) = \frac{P(T)}{J(T)} \quad (23)$$

Ceci permet l'accès à la polarisation  $P(t)$ , qui représente l'aire hachurée sous le pic du spectre CTS élémentaire étudié, (figure 21).

$$P(T) = \int_T^{\infty} J(T) dT \quad (24)$$



**Figure (21)** : Exploitation d'un pic élémentaire T.S.C.

Le tracé semi-logarithmique  $\tau$  en fonction de l'inverse de la température présente une linéarité, si le temps de relaxation suit une loi d'Arrhénius. Les paramètres d'activation  $\Delta H$  et  $\tau_0$  sont déterminés à partir du calcul de la pente de la droite obtenue  $\Delta H/k$  et de l'ordonnée à l'origine  $\ln \tau_0$ , respectivement.

**b) Méthode de la pente initiale :**

Cette méthode a été proposée par Garlin et Gibson [45], elle est couramment utilisée mais elle est moins précise que la méthode précédente.

L'équation (8), montre que l'expression de la densité de courant  $J(T)$ , est le produit de deux exponentielles ; si on considère qu'aux basses températures, le facteur  $\exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right)$  prédomine, et le reste de l'expression constant, on peut écrire dans ce cas:

$$J(T) = A \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (25)$$

Il apparaît d'après cette dernière expression que la détermination de l'énergie d'activation  $\Delta H$  peut se faire directement en traçant la fonction  $\ln(J(T)) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ , mais elle ne permet pas de déterminer le temps de relaxation.

Une variante de cette méthode est appelée : la méthode des pentes initiales successives, elle est utilisée pour résoudre les spectres de thermo-courants notamment si on veut éviter de faire des remontées élevées de la température. Son principe proposé par Gobrecht et Hoffman [45] est le suivant :

L'échantillon soumis à une polarisation à température  $T_p$ , est ensuite refroidi jusqu'à une température  $T_0$  à laquelle on le court-circuite. On chauffe alors le système jusqu'à une température  $T_x = T_0 + x$ , où  $x$  est une fenêtre de température choisie expérimentale et doit être la plus petite possible.

On refroidit de nouveau le système jusqu'à  $T_0$ , puis on refait le même protocole avec les autres fenêtres de températures :  $2x, 3x, \dots$ , jusqu'à balayer tout le spectre complexe.

L'utilisation de la méthode de la pente initiale permet d'évaluer les  $\Delta H$  relatives à chaque plage de température, qui traduisent la manifestation des entités relaxantes au cours de chaque remonté.

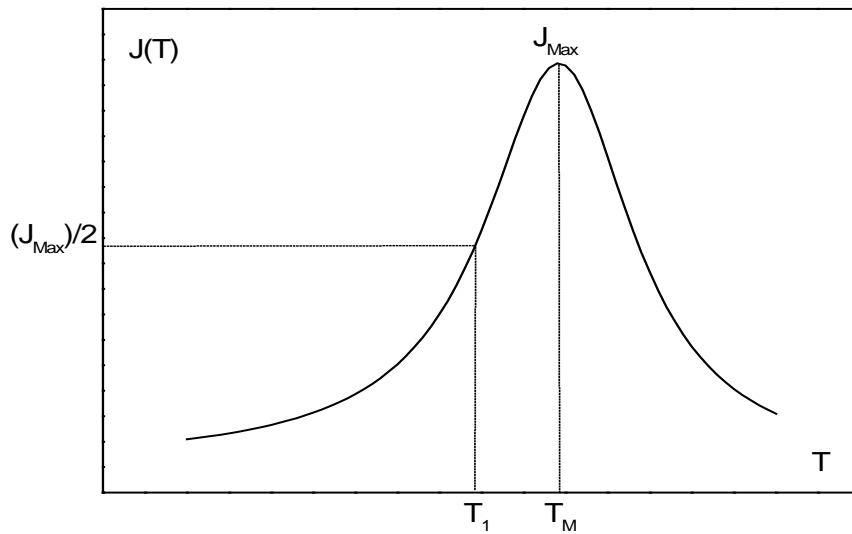
### c) Méthode des demi-hauteurs :

L'évaluation de l'énergie d'activation est obtenue rapidement par cette méthode si le pic c thermocourant est bien isolé ; notamment si on peut avoir les températures du maximum  $T_M$  et à  $n$  hauteur  $T_1$  avec précision (figure 22).

Grossweiner, qui a introduit cette méthode, a proposé la formule empirique suivante :

$$\Delta H = 1.51 \cdot k \cdot \frac{T_1 \cdot T_M}{T_M - T_1} \quad (26)$$

Avec  $k$  est la constante de Boltzmann.



**Figure (22) : Méthode des demi-hauteurs**

## II.6. Dispositif expérimental (TSC):

Le banc de thermocourants comporte trois parties :

- Une cellule de mesure
- Un groupe de pompage.
- Un circuit électrique de mesure et d'enregistrement.

### a) La cellule de mesure :

La figure (23) représente une coupe longitudinale de la cellule de mesure. Elle est constituée d'un cylindre creux, qui contient à l'intérieur deux électrodes circulaires horizontales, en acier inoxydable, de diamètre  $d=14\text{mm}$ , qui forment un condensateur plan, entre lesquelles on place l'échantillon à étudier. Elles sont fixées par des tiges rigides qui servent d'amenées de courant et sont isolées à l'aide d'une plaque de téflon qui sert à réduire les effets parasites pouvant se présenter lors du chauffage.

L'électrode de masse, porte une sonde en platine (PT100) placée dans un orifice, permettant de

mesurer la température de l'échantillon avec une grande précision. Quant à l'électrode de mesure, elle permet d'effectuer les différentes opérations de polarisation et de dépolarisation, selon sa connexion suivant les positions suivantes :

La position (a) : assure une polarisation de l'échantillon par un champ électrique.

La position (b) : permet de mesurer le courant de dépolarisation à travers un électromètre sensible.

La position (c) : sert à court-circuiter l'échantillon.

Le chauffage est assuré au moyen d'une résistance « thermocoaxe » de  $30\Omega$ , enroulée en spirale sur un cylindre métallique, entourant le système (électrodes-échantillon), afin d'avoir un flux uniforme de chaleur autour de l'échantillon. L'alimentation du système de chauffage est assurée par une source de tension alternative de (48Volts), qui permet d'avoir des remontées contrôlées en température. Le refroidissement de l'échantillon est obtenu en plongeant la cellule dans un vase Dewar contenant de l'azote liquide.

#### **b) Le groupe de pompage :**

Un groupe de pompage (figure 24) est relié à la cellule de mesure, et sert à effectuer un dégazage. Ce groupe est constitué d'une pompe primaire à palettes type Alcatel couplée à une pompe secondaire à diffusion d'huile. Un jeu de vannes permet d'effectuer les différentes opérations. Des manomètres à sorties analogiques permettent de mesurer la pression à l'intérieur de la cellule de mesure, et l'ensemble est relié à celle-ci à l'aide de tuyaux métalliques flexibles (tombac) pour éviter les transmissions de vibrations mécaniques.

Le refroidissement du corps de la pompe à diffusion d'huile est assuré par une circulation d'eau froide pour éviter toute remontée d'huile vers la cellule.

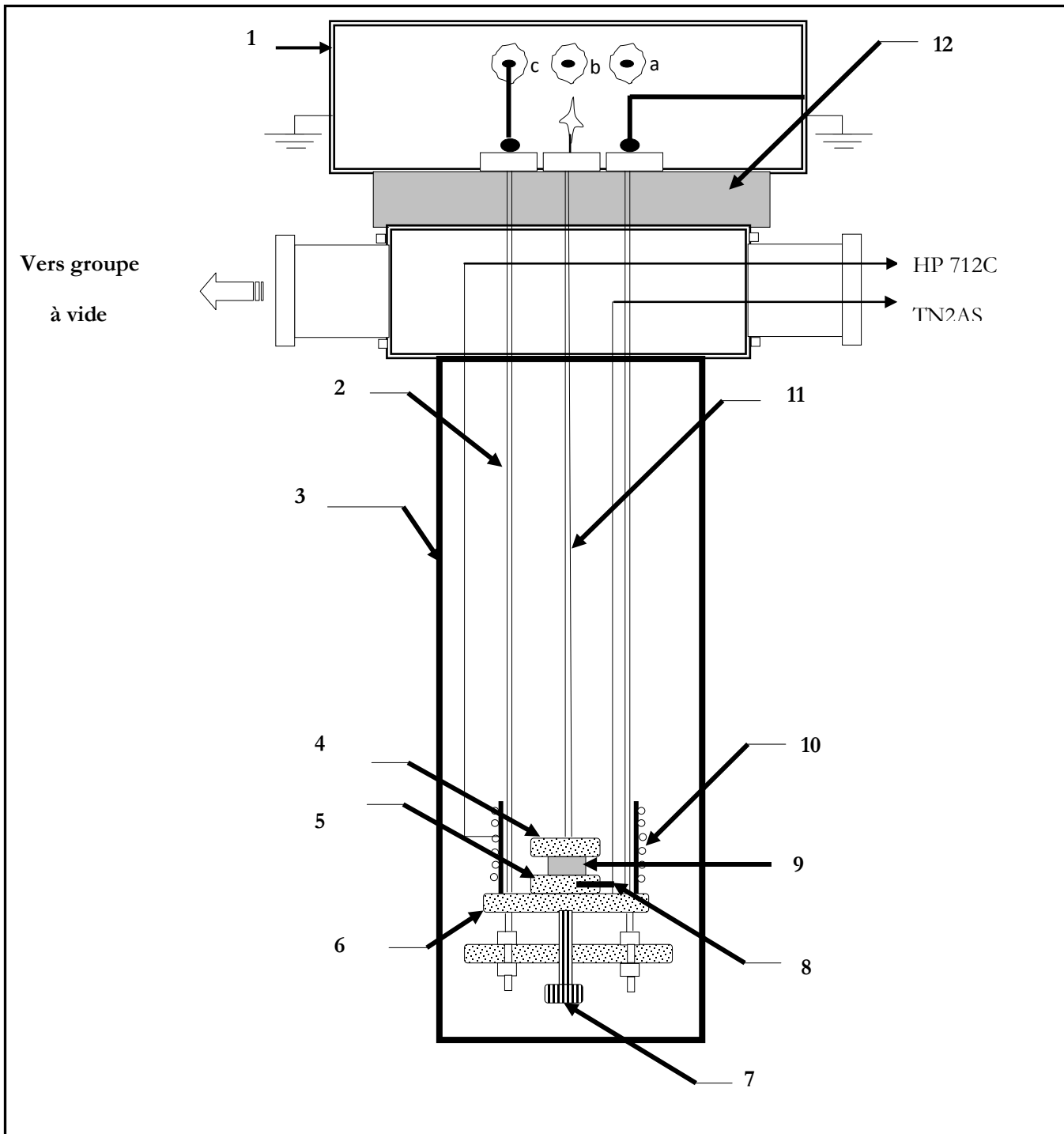
#### **c) Le circuit électrique de mesure :**

Il est illustré sur la figure 25.

La polarisation de l'échantillon est effectuée au moyen d'une source de tension HP712C, couvrant la gamme (0 – 600) Volts. La lecture de la température se fait par un lecteur digital AOIP à sortie analogique, qui est relié à la sonde en platine PT100.

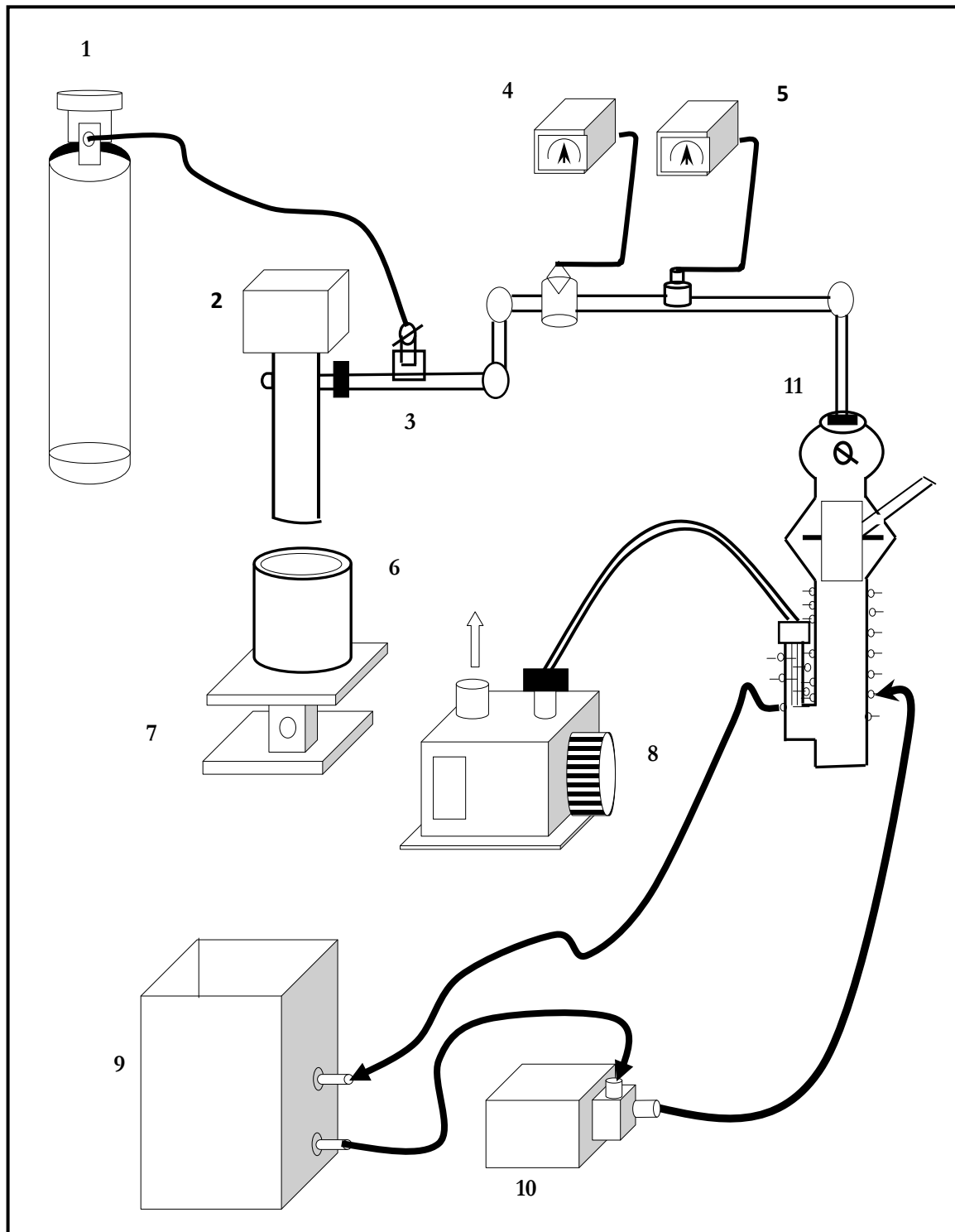
Les thermocourants sont mesurés à l'aide d'électromètre KEITHLEY 610 C de sensibilité limite de  $10^{-16}$

Amp.



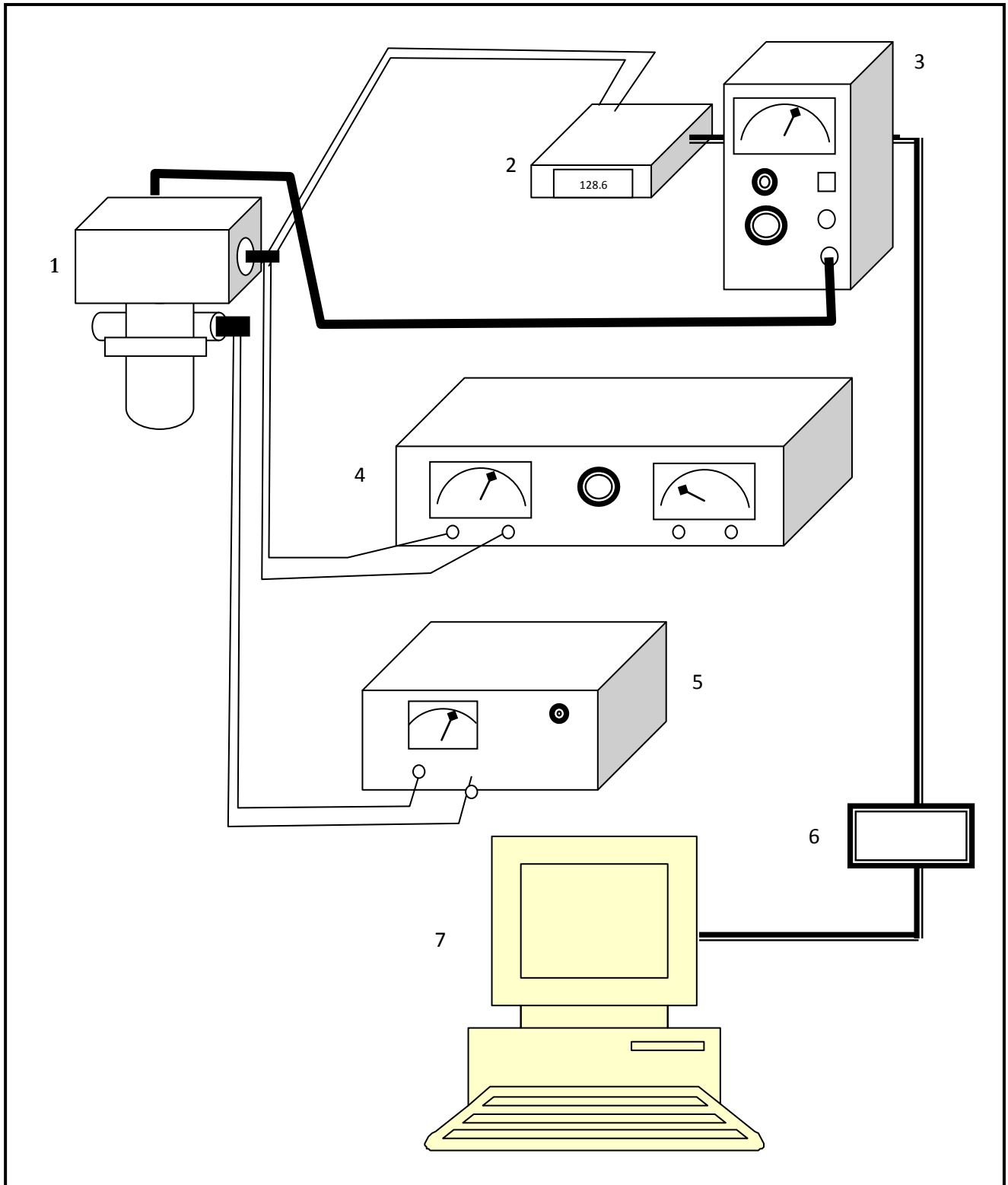
**Figure (23) :** Coupe longitudinale de la cellule de mesure

- |                                    |                           |
|------------------------------------|---------------------------|
| 1) Blindage électrostatique        | 9) échantillon            |
| 2) Tige en acier reliée à la masse | 10) Resistance thermoaxe  |
| 3) Enceinte de mesure              | 11) Tige rigide de mesure |
| 4) Electrode de mesure             | 12) Téflon                |
| 5) Electrode de masse              |                           |
| 6) Support mobile                  |                           |
| 7) Vis de serrage                  |                           |
| 8) Sonde de température PT100      |                           |



**Figure (24) :** Le groupe de pompage

- 1)** Bouteille d'azote ( $N_2$ ) ; **2)** Cellule de mesure ; **3)** Vanne micrométrique ; **4)** Jauge de vide primaire ; **5)** Jauge de vide secondaire ; **6)** Vase Dewar ; **7)** Elévateur **8)** Pompe primaire ; **9)** Bac à eau froide ; **10)** Pompe à eau ; **11)** Pompe à diffusion d'huile.



**Figure (25) :** Schéma synoptique du dispositif expérimental de mesure et d'enregistrement

**1)** Cellule de mesure ; **2)** Lecteur de température TN2AS ; **3)** Electromètre KEITHLEY 610C ; **4)** Source de tension de polarisation ; **5)** Source de tension de chauffage ; **6)** Carte d'acquisition ; **7)** Micro – ordinateur.

# **Chapitre 3**

## **Résultats Expérimentaux**

## I. ETUDE DSC (analyse enthalpique différentielle) :

L'analyse thermique par la calorimétrie différentielle (DSC) donne pour chaque échantillon un thermogramme traduisant la variation du flux de chaleur en fonction de la température.

Le saut de chaleur spécifique à la transition vitreuse,  $\Delta C_p$ , est déterminé à partir des points de décrochements de la ligne de base avant et après la transition. Les mêmes points ont été utilisés pour définir la zone de transition vitreuse.

La température de transition vitreuse a été associée à l'abscisse du point d'inflexion de la sigmoïde enregistré par l'échantillon.  $\Delta C_p$  est donné par la relation :

$$\Delta C_p = \frac{1}{m \cdot b} \frac{dH}{dt}$$

$\frac{dH}{dt}$  : Le flux différentiel de chaleur nécessaire pour maintenir à la même température le matériau et une référence inerte.

**m** : la masse de l'échantillon.

**b** : la vitesse de chauffage.

### I.1 Traitements thermique effectués sur nos chantillons :

Avant toute manipulation, nos échantillons subissent un traitement thermique qui consiste à les porter jusqu'à une température d'environ 300°C dans des coupelles en aluminium, puis les plongeant dans la glace afin d'obtenir un échantillon amorphe. Ce traitement permet aussi d'effacer toute histoire thermique du matériau lors de sa mise en œuvre.

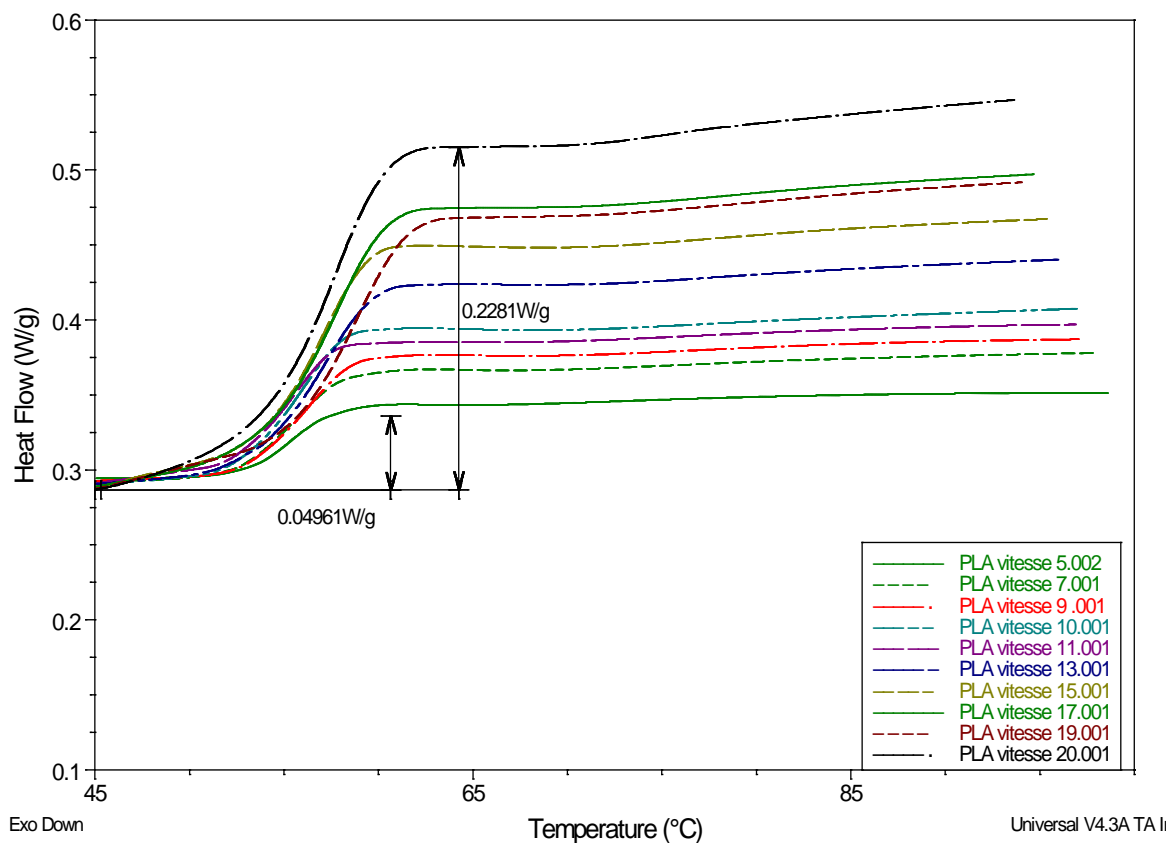
### I.2 Etude de la vitesse de chauffage :

Pour mettre en évidence l'effet de la vitesse de chauffage on a mis l'échantillon à étudier ( PLLA ) sous forme de film dans une coupelle en aluminium, puis on lui a fait subir plusieurs passages dans la (DSC) avec différentes vitesses de chauffe  $b=(5,7,9,11,13,15,17,19 \text{ et } 20^\circ\text{C}/\text{min})$ . L'enregistrement de la (figure I.1) représente une superposition des spectres DSC du PLLA de masse  $m=10 \text{ mg}$ . Les enregistrements sont effectués depuis la température ambiante jusqu'à 100°C. À chaque passage l'échantillon est refroidi dans de la glace afin d'éviter la réticulation.

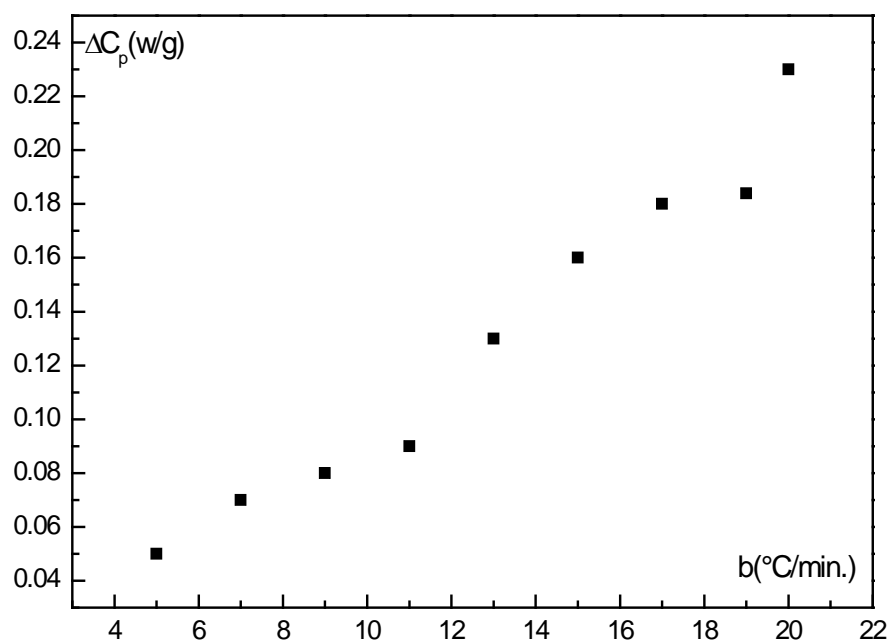
Le saut de la capacité calorifique relatif à la transition vitreuse semble être sensible à la vitesse de chauffe.

Nous remarquons un accroissement de l'amplitude  $\Delta C_p$  (figure I. 2) avec un décalage global de la température de transition vitreuse vers les hautes températures d'environ  $4^\circ\text{C}$  (figure I.3). Donc la vitesse de chauffe influe sur la température de transition vitreuse.

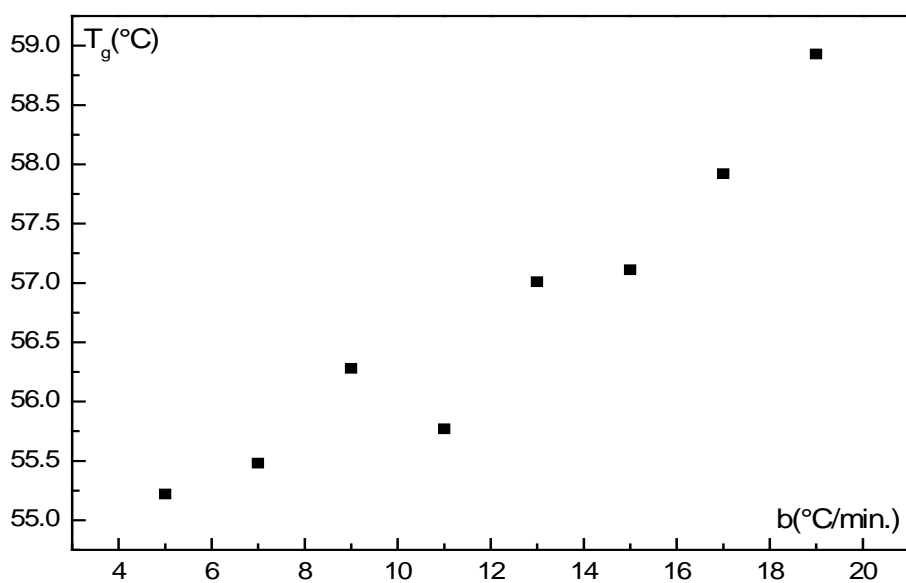
Nous pourrions dire que pour des vitesses de chauffe élevées la sensibilité augmente, et pour des vitesses lentes la résolution augmente car le thermogramme revient plus vite à la ligne de base, ceci en fournissant plus de temps à chaque température. En divisant la quantité  $dH/dt$  par la vitesse de chauffe  $b = dT/dt$  on obtient le rapport  $dH/dT$  représentant la capacité calorifique  $C_p$ . De ce fait les figures suivantes représentent alors la variation de la capacité calorifique en fonction de la température.



**Figure I.1:** Superposition des Thermogramme DSC relatifs aux différentes vitesses de chauffe



**Figure I. 2 :** *variation du saut de la capacité calorifique en fonction de la vitesse de chauffage.*



**Figure I.3 :** *variation de la température de transition vitreuse en fonction de la vitesse de chauffage.*

### I.3 effet de la masse de l'échantillon :

Pour cette étude, les échantillons se présentent sous forme de film. Ils sont encapsulés dans des coupelles en aluminium pour différentes masses allant de 5 à 30 mg, Dans ce cas on maintient la vitesse de chauffage constante  $b=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . La (figure I.4) représente une superposition des thermogramme enregistrés .

Le saut de la capacité calorifique augmente avec la masse de l'échantillon (figure I. 5). Une masse d'échantillon élevée augmente donc la sensibilité, de même une masse d'échantillon plus petite augmente la résolution car le signal retourne plus vite à la ligne de base, et le transfert de chaleur est plus rapide dans la totalité du volume de l'échantillon.

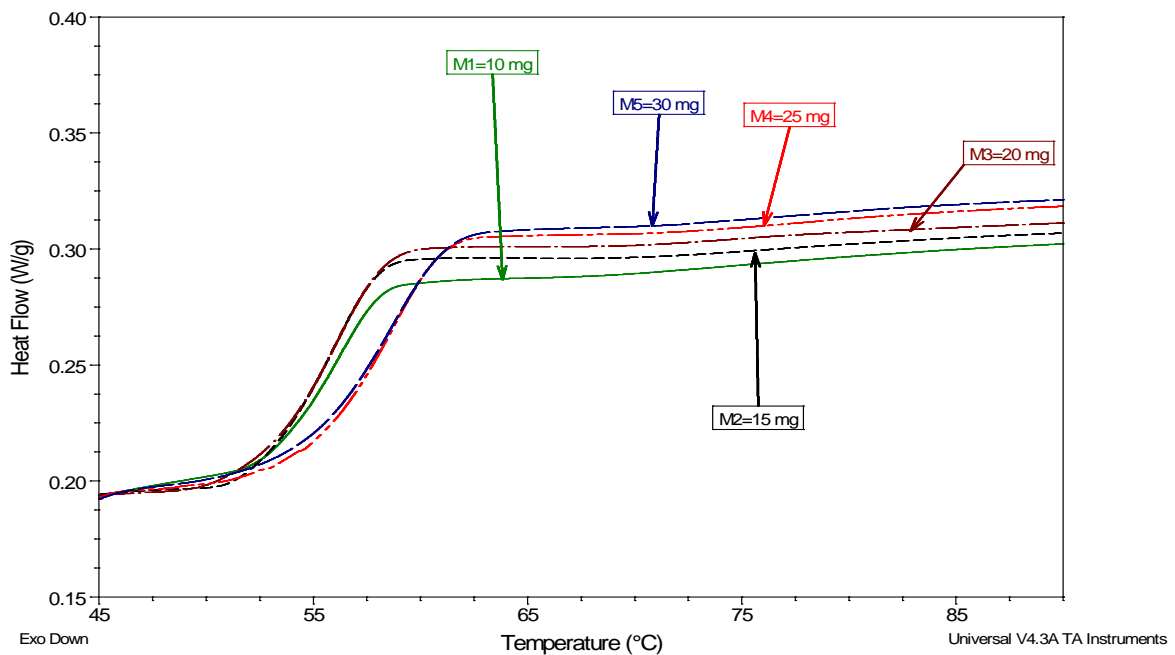
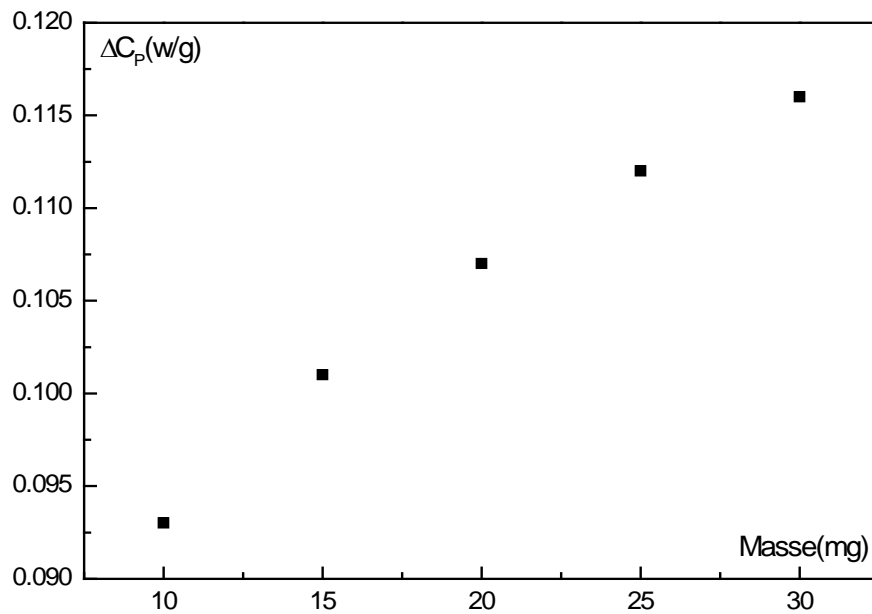


Figure I.4: Superposition des Thermogramme DSC relative a la variation de la masse du PLLA.



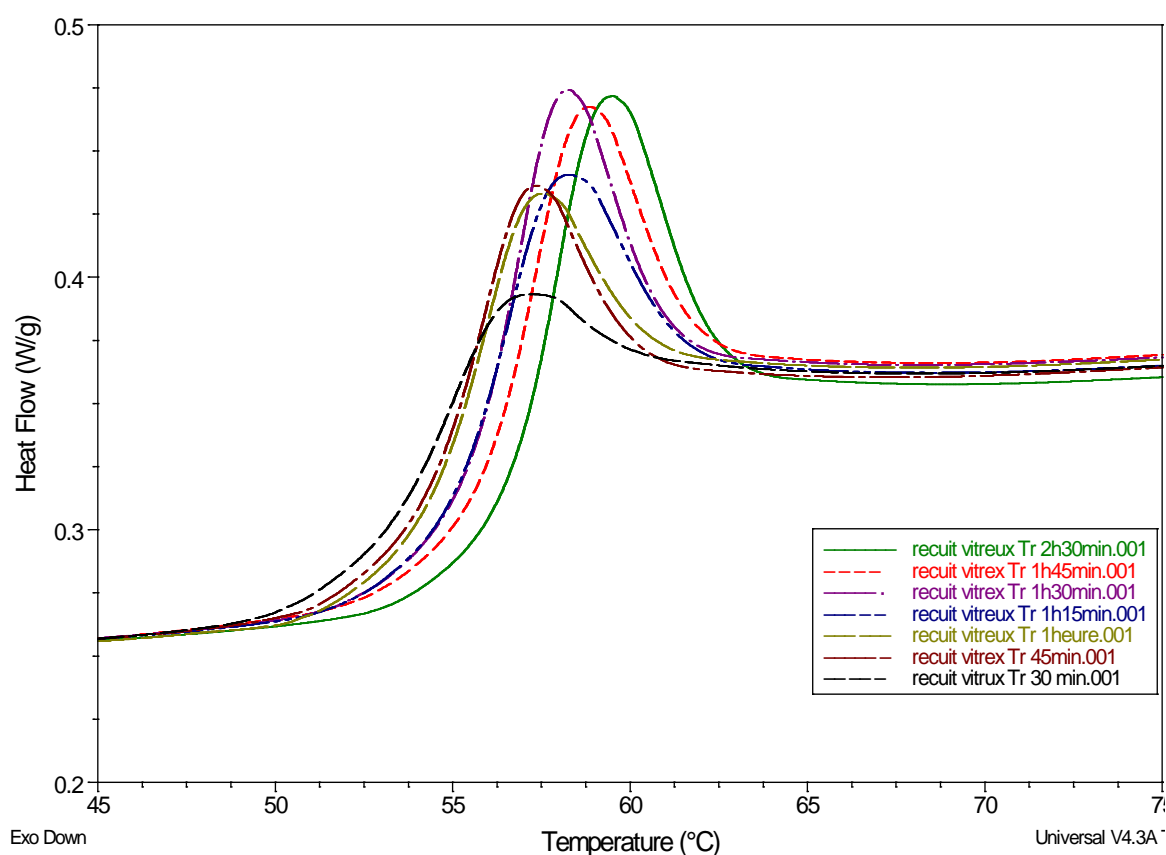
**Figure I.5:** *variation du saut de la capacité calorifique en fonction de la masse de l'échantillon*

Cette étude permet d'obtenir des informations concernant les conditions optimales pour l'obtention d'un thermogramme significatif. En effet, quand la masse est faible pour une même rampe de chauffage on gagne en résolution mais on perd en précision. Ceci est expliqué simplement par le fait qu'il est plus facile de refroidir ou chauffer une petite masse qu'une grande. Le thermogramme revient plus rapidement à la ligne de base.

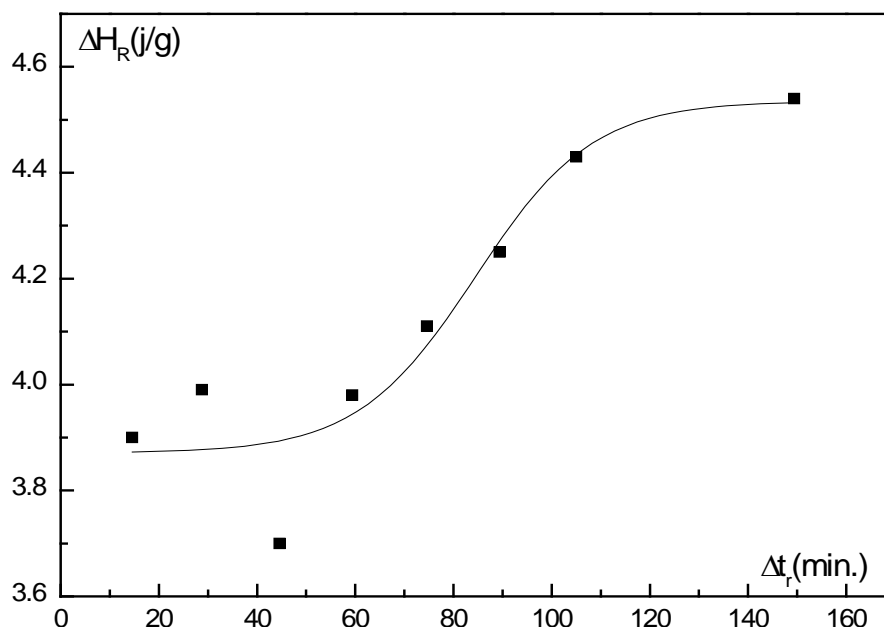
#### **I.4 Etude du vieillissement physique :**

L'étude du phénomène du vieillissement isotherme (recuit vitreux) par DSC a été effectuée pour une température de vieillissement  $T_v = 43^\circ\text{C}$ . Dans cette étude nous avons utilisé le PLLA sous forme de film encapsulés dans une coupelle en aluminium, de masse 10 mg avec une vitesse de chauffe de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Les recuits vitreux sont effectués pour des durées allant de 30 minutes à 2h 30min. Les thermogrammes enregistrés (figure I.6) sont modifiés de façon significative. Aux alentours de  $T = 58^\circ\text{C}$  un saut endothermique caractéristique de la transition vitreuse apparaît et augmente pour les courtes durées de recuit : de  $t_a = 30\text{min}$  jusqu'à  $t_a = 1\text{heure}$ , au-delà de  $t_a = 1\text{heure}$ , le saut se stabilise pour les autres durées.

L'amplitude de ce pic augmente avec le temps de recuit et le maximum du pic se déplace vers les hautes températures. Le déplacement s'opère dans une gamme de l'ordre de 3°C (figure I.6). Les enthalpies d'activations calculer a partir de l'air sous les pics au alentour de la transition vitreuse augmente avec les durées de recuit (figure I.7), ce la on peut l'expliquer ces que les chaines de polymères qui tentent d'atteindre des conformations d'équilibre à basses énergie échantillon est vieillie.



**Figure I.6 :** *Thermogramme DSC du PLLA amorphe obtenus après des recuits vitreux à  $T_r=43^\circ\text{C}$ , pendant des temps de recuit  $t_r$  : 15min, 30min, 45min ,1heure, 1h15min ,1h30min, 1h45min, ,2h30min.*



**Figure I.7:** Evolution de l'enthalpie d'activation en fonction du temps de recuit vitreux pour le PLLA pour une température de recuit  $T_r=43^\circ\text{C}$ .

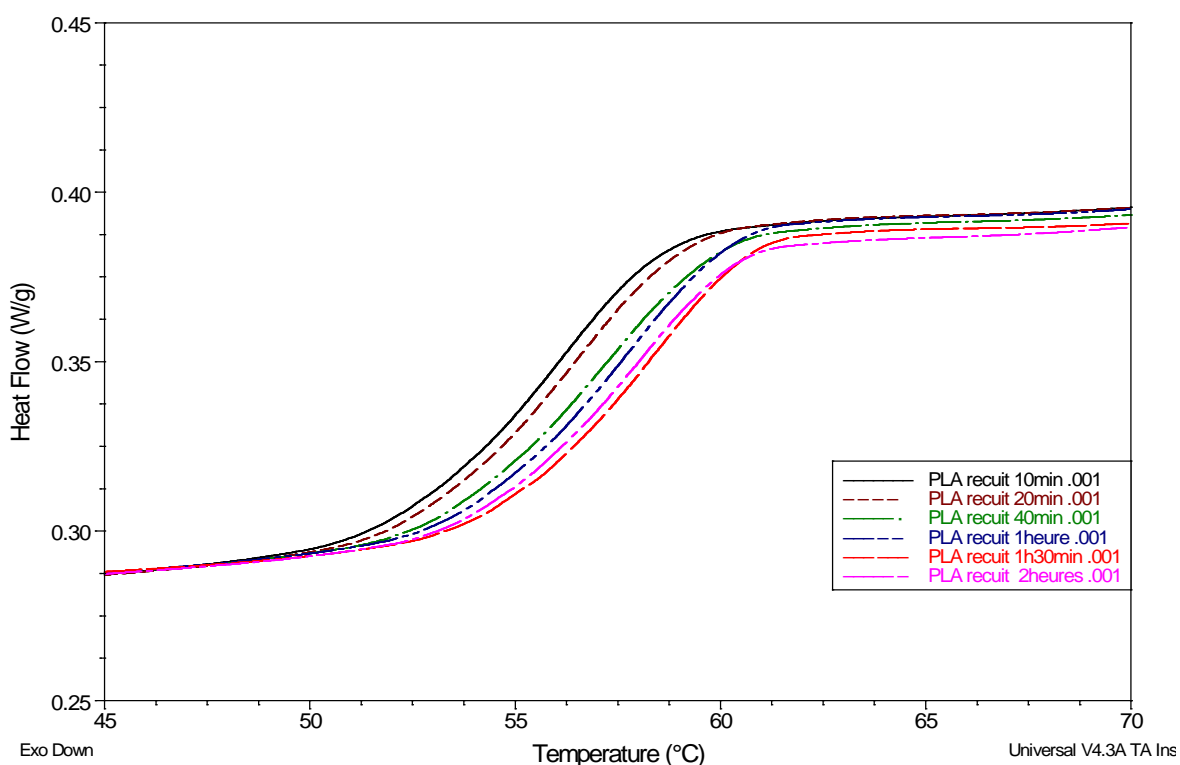
### I.5 Etude du recuit caoutchoutique :

Le recuit caoutchoutique est un recuit qui se fait à des températures supérieures à la température de transition vitreuse de l'échantillon. Dans une étuve, on fait subir aux échantillons du PLLA de masse 10mg un recuit isotherme à une température  $T_r=68^\circ\text{C}$  pendant des durées allant de 5 minutes jusqu'à 1h30min. La vitesse de chauffage lors de l'enregistrement est fixée à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  ;

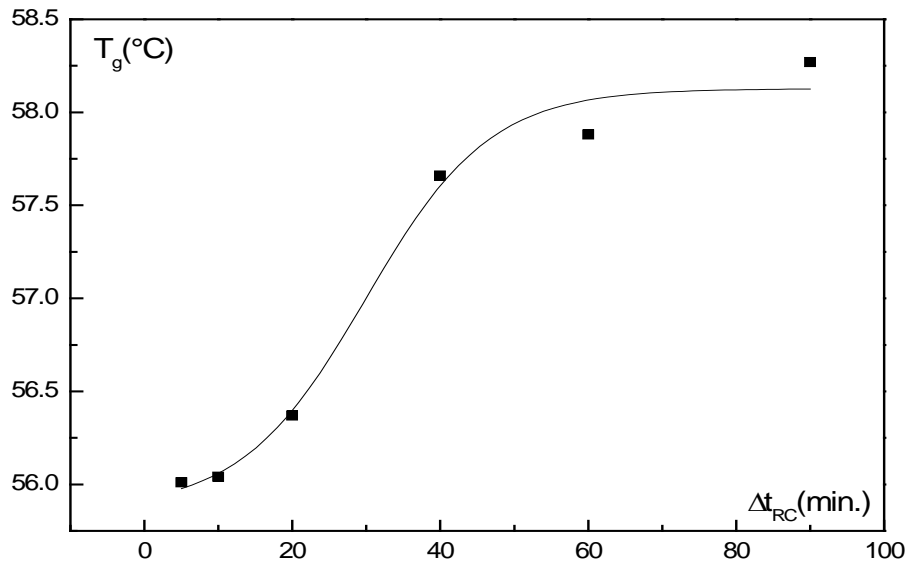
Aux alentours de la transition vitreuse, on constate un saut endothermique associé à l'état vitreux.

Lorsqu' on augmente les durées de recuit caoutchoutique le saut de la capacité calorifique relative à la transition vitreuse diminue (figure I.8). L'augmentation de la durée du recuit  $\Delta t_r$  a donc pour effet une diminution de l'enthalpie relative à la  $T_g$  et donc du saut de chaleur spécifique. La  $T_g$  augmente pour les petites durées de recuit et se stabilise pour les longues durées (figure I.9).

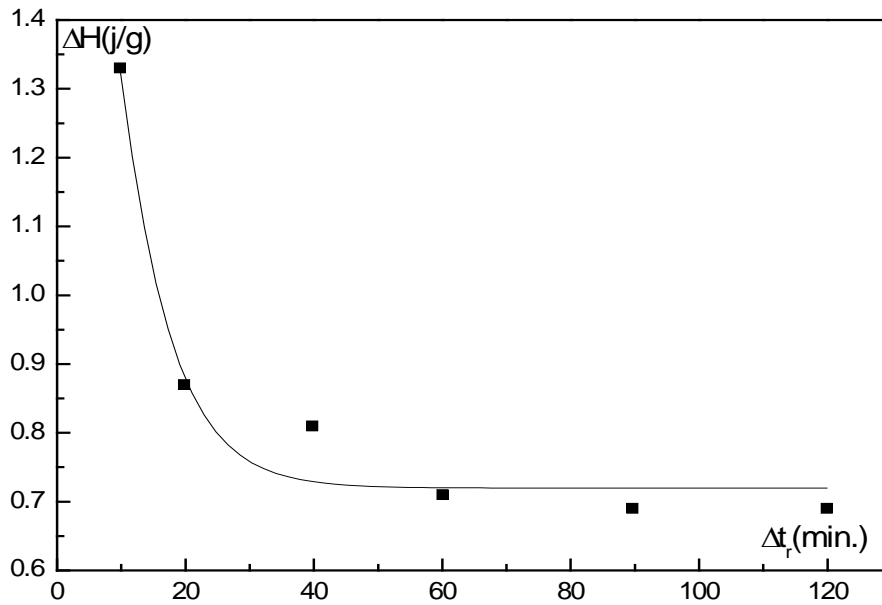
L'aire sous le pic aux alentours de la transition vitreuse représente l'enthalpie d'activation relative au saut de la capacité calorifique, décroît d'une manière significative pour des durées de recuit allant de 10 à 40 minutes et se stabilise pour les logues durées (figure I.10), Ceci traduit le réarrangement des segments de chaines et la croissance cristalline traduisant le paramètre d'ordre.



**Figure I.8:** Superpositions des thermogramme DSC du PLLA ayant subit des recuits caoutchoutique à  $T_r = 68^\circ\text{C}$  pendant des durées suivantes, 10min, 20min, 40min, 1h, 1h30min, 2heures.



**Figure I.9:** *variation de la température de transition vitreuse en fonction du temps de recuit caoutchoutique.*



**Figure I.10 :** *Evolution de l'enthalpie d'activation en fonction du temps de recuit caoutchoutique pour le PLLA pour une température de recuit  $T_r=68^\circ\text{C}$ .*

## II. Etude par la méthode des courants thermiquement stimulés (CTS) :

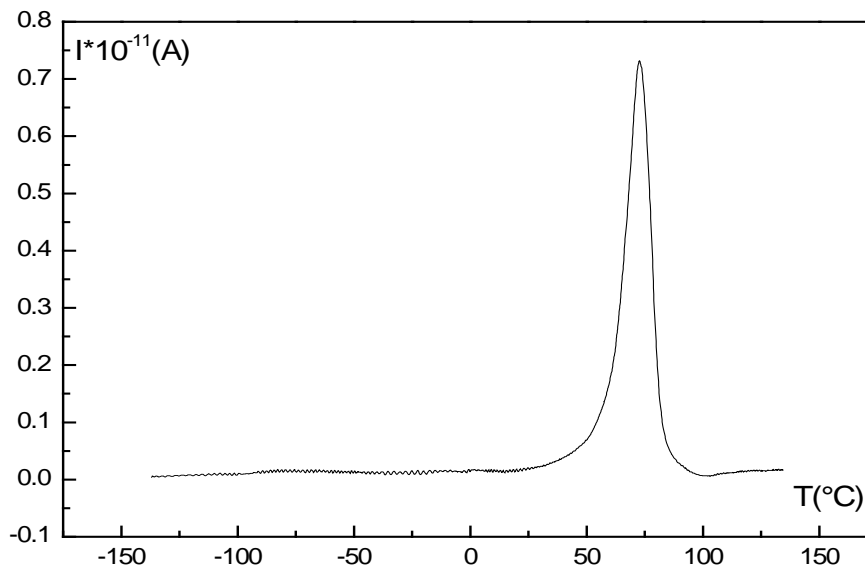
### ❖ Conditions expérimentales :

Placé entre les électrodes de la CTS, l'échantillon du poly L-lactide à étudier est sous forme de pastille d'épaisseur moyenne  $e = 0.24\text{m}$ , un serrage léger des électrodes permet d'éliminer toute lame d'air pouvant fausser les mesures, ainsi assurer un bon contact avec l'échantillon. Un dégazage poussé est effectué afin d'obtenir un vide primaire pour chaque passage de CTS. Les enregistrements se font sous une atmosphère d'azote ( $\text{N}_2$ ) et à une pression de 400 torrs.

La vitesse de remontée en température est fixée à environ  $7^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### ❖ Spectre global :

Le spectre complexe représenté sur la figure (II.1) est obtenu après une polarisation à  $T_p = 62^\circ\text{C}$  pendant deux minutes par une tension de polarisation  $V = 350$  Volts. La durée de polarisation étant écoulé, On effectue une trempe rapide du système jusqu' à une température  $T_{CC} = -116^\circ\text{C}$  où le champ électrique est supprimé. Lors de la remontée en température nous avons enregistré un spectre de thermocourants faisant apparaître un pic qui sera nommé pic principal, en raison de l'importance de son amplitude en courant, Ce pendant sa largeur n'est pas très importante, Il apparait dans le domaine des températures compris entre  $T = 50^\circ\text{C}$  et  $T = 85^\circ\text{C}$ , Son maximum est situé à  $T_M = 73^\circ\text{C}$  (figure II.1).

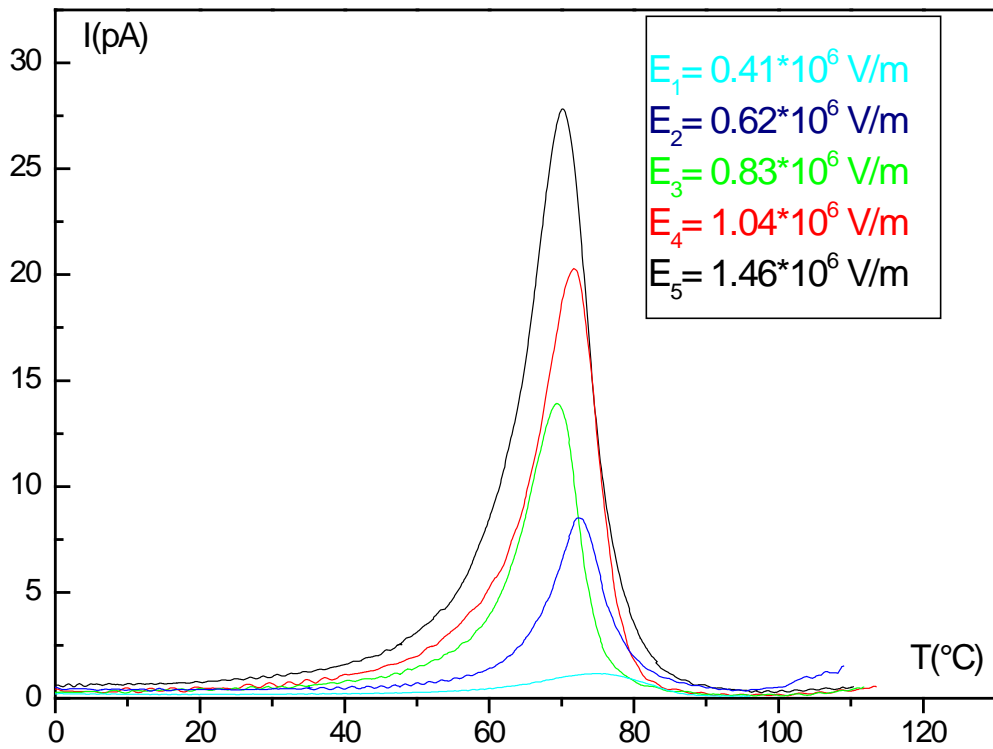


**Figure(II.1)** : spectre complexe global du PLLA en fonction de la température.

### II.1 Influence de la variation du champ électrique de polarisation :

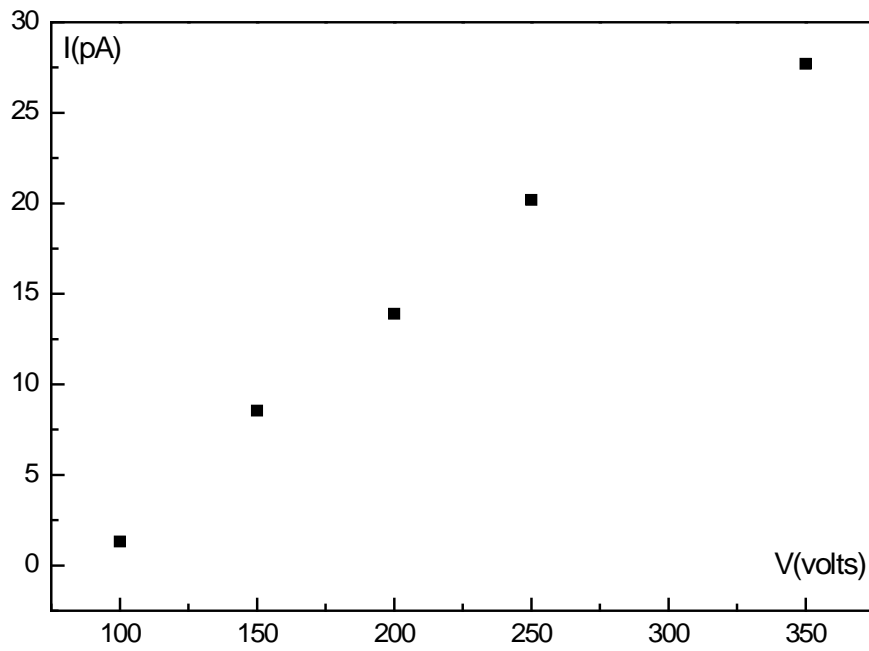
Nous avons effectuée pour cette expérience plusieurs polarisations à la même température  $T_p=62^\circ\text{C}$  pour plusieurs valeurs des champs de polarisation, pendant une durée  $t_p=2\text{min}$ . Une fois que la durée dépolarisation est écoulée, l'échantillon est refroidi jusqu'à la température de court-circuit  $T_{cc}=0^\circ\text{C}$ , c'est à ce moment là qu'on supprime le champ et on court-circuite l'échantillon. On maintient cet état pendant un temps  $\Delta t_{cc}=5\text{ min}$ , afin d'éliminer les courants résiduels existants. Une remontée de température nous permet d'enregistrer une série de pics principaux figure (II.2) relatifs au mode de relaxation principale, que nous désignerons désormais pic  $\alpha$  (pic de la transition vitreuse) relativement à la relaxation  $\alpha$ .

Nous remarquons que le courant maximum évolue dans le même sens que l'intensité du champ électrique comme il apparaît sur la figure (II.3). La polarisation  $P_0$  calculée à partir de l'air sous les pics de thermocourants, elle augmente d'une façon monotone avec le champ électrique de polarisation appliqué figure(II.5). Quand à la position en température des maximums des pics, elle semble être peu affectée par le champ électrique figure(II.6), mais présente quand même un léger décalage vers les basses températures quand  $E_p$  augmente.



**Figure (II.2) :** influence du champ électrique de polarisation sur le mode de relaxation  $\alpha$ .

$T_p(^{\circ}C)$	Tension(V)	$E_p(v / m) * 10^6$	$I_{max}(A) * 10^{-12}$	$T_{max}(^{\circ}C)$
62	100	0.41	1,32	74,11
62	150	0.62	8,54	72,51
62	200	0.83	13,89	69,22
62	250	1.04	20,18	71,66
62	350	1.46	27,71	70,07

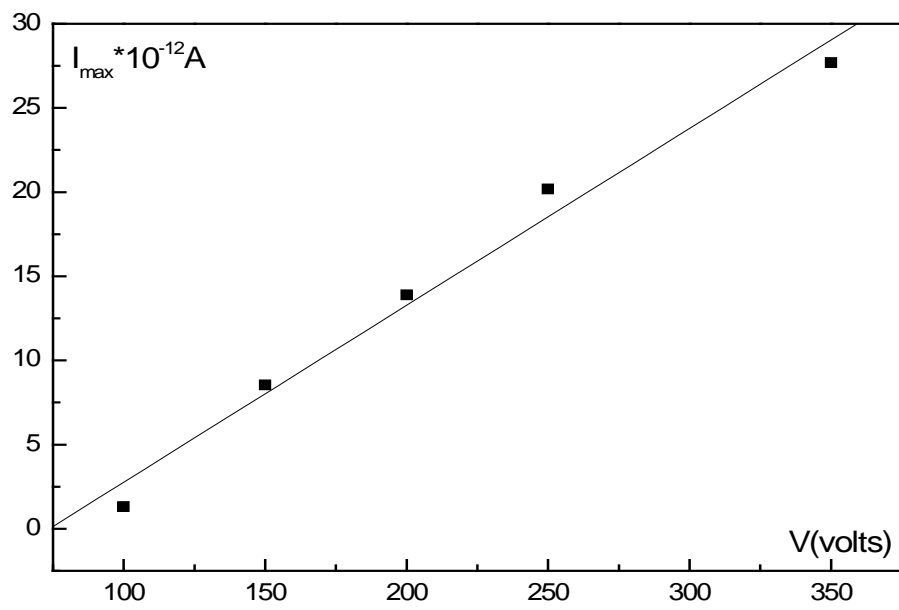


**Figure (II.3)** : Variation des pics de courant  $I_{\max}$  en fonction de la tension appliquée.

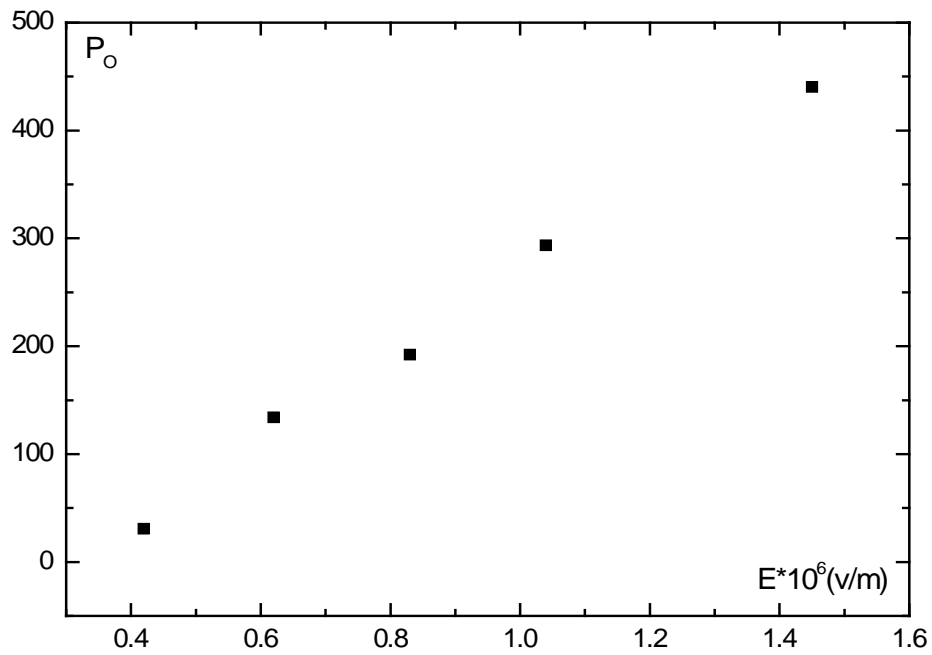
❖ **la résistivité :**

On traçant la courbe des pics de courant maximum en fonction de la tension appliquée on obtient une droite figure (b), la pente de cette courbe nous donne la résistivité de notre échantillon a une température de polarisation  $T_p = 62\text{ }^\circ\text{C}$  tel que :

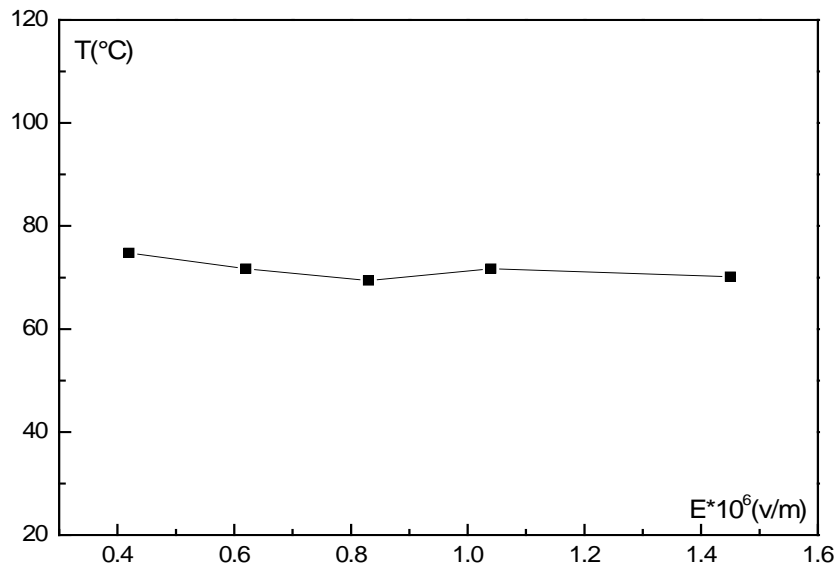
$$\rho = 1/R = I/V = 0.1051 * 10^{-12} \Omega^{-1}.$$



**Figure (II.4)** : variation des pics de courant max en fonction de la tension appliquée.



**Figure (II.5) :** Influence du champ électrique sur la polarisation à saturation  $P_o$ .



**Figure (II.6) :** Variation des températures des pics de courant  $I_{max}$  en fonction du champ électrique de polarisation.

## II.2 Nouvelle approche pour l'évaluation des enthalpies d'activation :

Cette approche proposée par N.BENREKAA [38], permet d'évaluer les enthalpies d'activation par un calcul rapide sans tenir compte de la dépendance des temps de relaxation  $\tau(T)$ .

La densité de courant dans un spectre de thermocourant peut être exprimée comme nous l'avons vu, par :

$$J(T) = A \exp \left\{ -\frac{\Delta H}{kT} - \frac{B}{b} \int_{T_0}^T \exp \left[ -\frac{\Delta H}{kT'} \right] dT' \right\} \quad (27)$$

Où  $T_0$  est la température au pied du pic et  $b = dT/dt$ , est la vitesse de chauffage.

A et B étant des paramètres ajustables qui dépendent de la nature du processus. A titre d'exemple, pour des semi conducteurs, les valeurs initiales de B changent par rapport à un polymère dans le processus d'interpolation. Quand le paramètre B est très faible où la variation de température trop faible l'expression (27) se réduit à

$$J(T) = A \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (28)$$

L'équation (27) est approximée en une expansion asymptotique tel que :

$$\ln J(T) = \ln A - f - \frac{BT}{bf} \left( 1 - \frac{2!}{f} + \frac{3!}{f^2} \pm \dots \right) \exp(-f) \quad (29)$$

Où :

$$\left\{ \begin{array}{l} f = \frac{\Delta H}{kT} \quad \text{pour } T < T_g \\ f = \frac{\Delta H}{k(T - T_\infty)} \quad \text{pour } T > T_g \end{array} \right.$$

Pour la majorité des polymères  $f \geq 5$ , cela ne suffit donc pas pour considérer que les valeurs de  $\Delta H$  calculés à partir des équations (27) et (29) sont identiques. L'approximation asymptotique atteint ses limites notamment pour  $\Delta H > 0,8$  eV.

Il est alors nécessaire de limiter l'intervalle en température entre  $T_0$  et  $T$ , on peut écrire alors :

$$\text{Ln}J(T) = \text{Ln}A - f - \left[ \frac{BT}{bf} \left( 1 - \frac{2!}{f} + \frac{3!}{f^2} \pm \dots \right) \exp(-f) \right]_{T_0}^T \quad (30)$$

L'interpolation du pic élémentaire TSC par cette équation met en jeu trois paramètres ajustables  $\Delta H$ , A et B. En se limitant aux paramètres d'ordre 1 on peut réduire ce nombre de

3 à 1 en utilisant l'expression de  $\frac{dJ(T)}{dT}$  au maximum du pic. On a alors :

$$B = \frac{b\Delta H}{kT_m^2} \exp\left(\frac{\Delta H}{kT_m}\right) \quad (31)$$

En considérant uniquement les paramètres d'ordre 1 dans l'expression (27) et en utilisant le résultat dans l'équation (31), la densité de courant peut s'écrire :

$$J(T) = A \exp \left\{ -\frac{\Delta H}{kT} - \frac{T^2}{T_m^2} \exp \left[ \frac{\Delta H}{k} \left( \frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \right] \right\} \quad (32)$$

La densité de courant correspondant au maximum du pic est approximée à :

$$J(T_m) = A \exp \left( -\frac{\Delta H}{kT_m} - 1 \right) \quad (33)$$

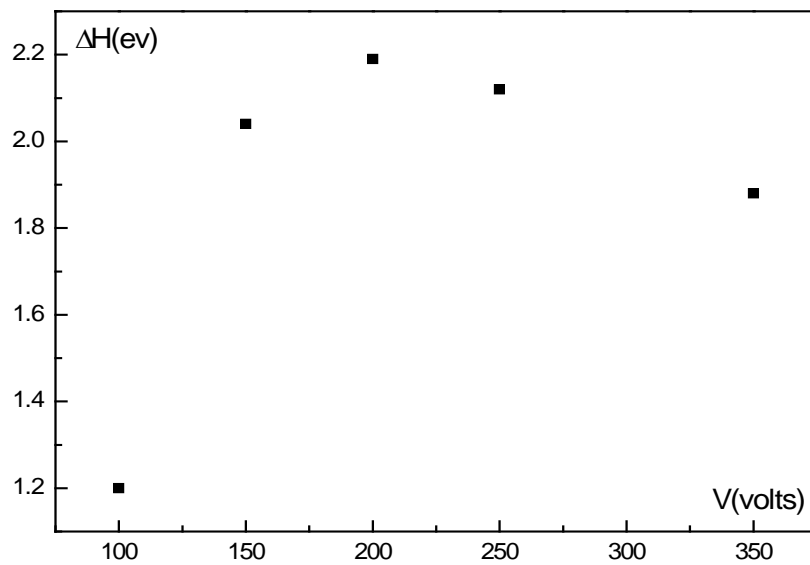
A partir de (31) et (33) on obtient :

$$\Delta H = \frac{kT_m^2 J(T_m) e}{P_0 b} \quad (34)$$

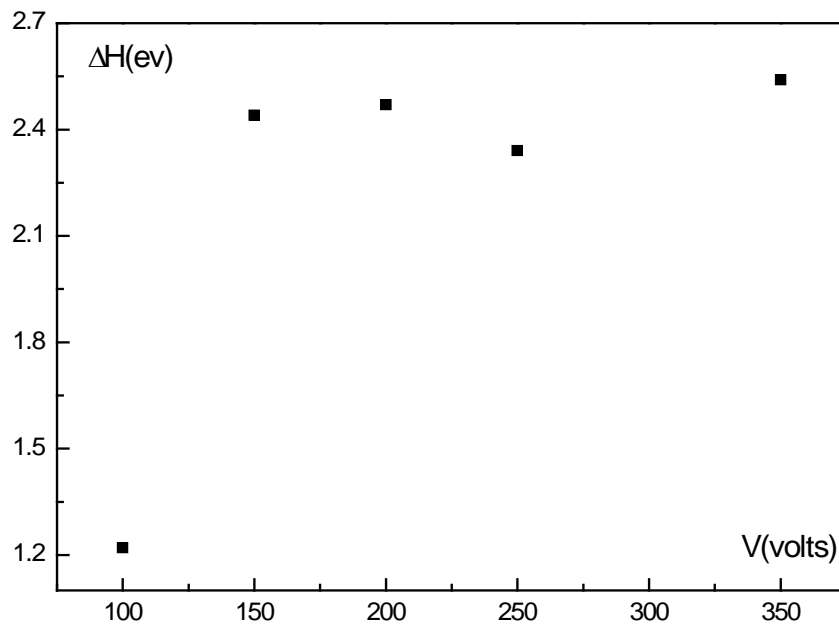
Où :

$$P_0 = \frac{1}{b} \int_{T_0}^{T_{finale}} J(T) dT \quad (35)$$

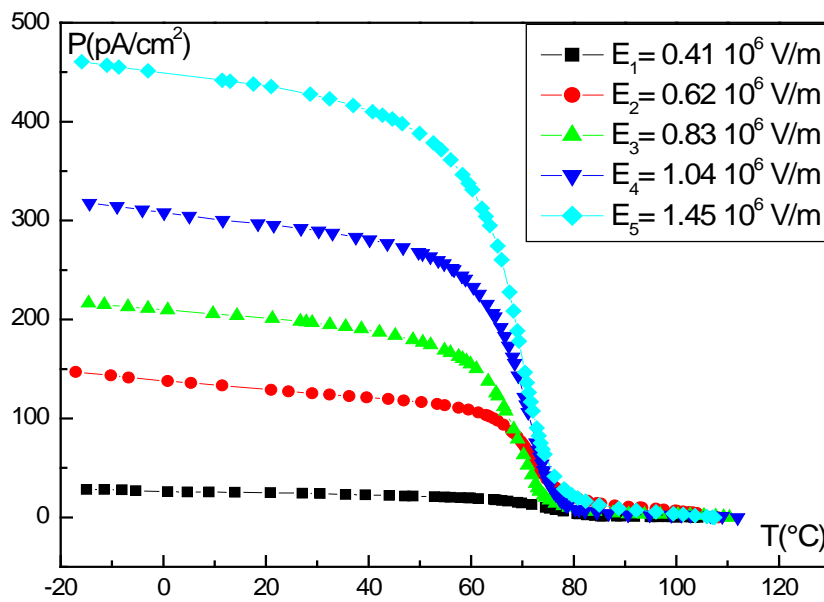
avec  $\ln e = 1$



**Figure (II.7) :** Evolution de l'enthalpie d'activation  $\Delta H$  en fonction du champ applique par la (nouvelle approche).



**Figure (II.8) :** Evolution de l'enthalpie d'activation  $\Delta H$  en fonction de la tension applique par la méthode de (D.H.).



**Figure (II.9) :** évolution de la polarisation instantanée en fonction de température

La figure(II.9) représente une superposition de l'évolution de la polarisation en fonction de la température pour chaque champ électrique de polarisation appliquée, on remarque que l'augmentation du champ affecte plus de dipôles ce qui entraîne une augmentation de la polarisation pour chaque champ électrique appliqué, La diminution de la polarisation d'une façon significative au alentour de 60°C et sa nulle à 80°C pour chaque champ électrique de polarisation appliquée. C'est deux températures correspondent respectivement au début et la fin de l'enregistrement du courant de dépolarisation en fonction de la température.

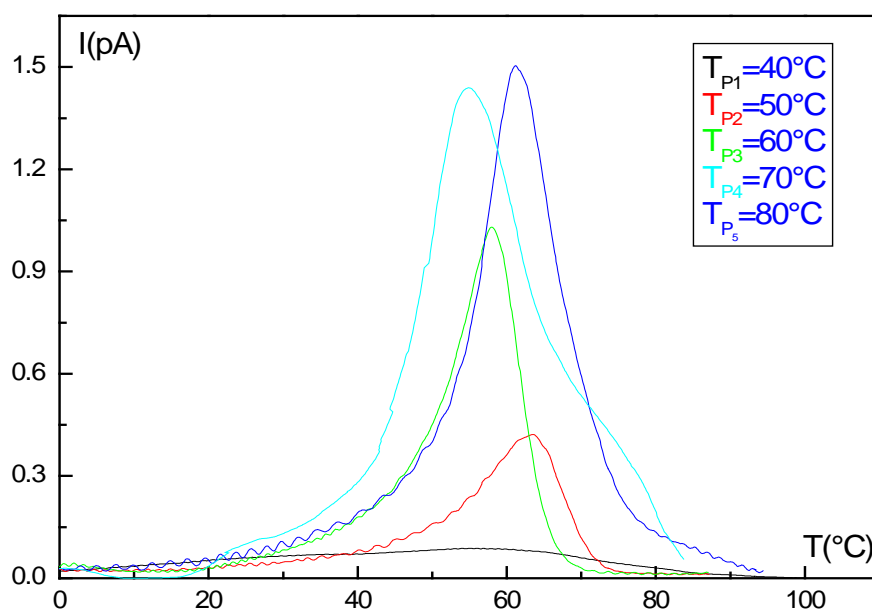
### II.3 La température de polarisation :

Pour mettre en évidence l'influence de la température de polarisation sur le mode de relaxation principal, nous avons effectué plusieurs enregistrements en appliquant le même champ électrique  $E_p=10^6$  V/m à différentes températures de polarisation  $T_p$  allant de 40°C à 80°C par pas de 10°C, L'ensemble des spectres obtenus est reproduit sur la figure (II.10).

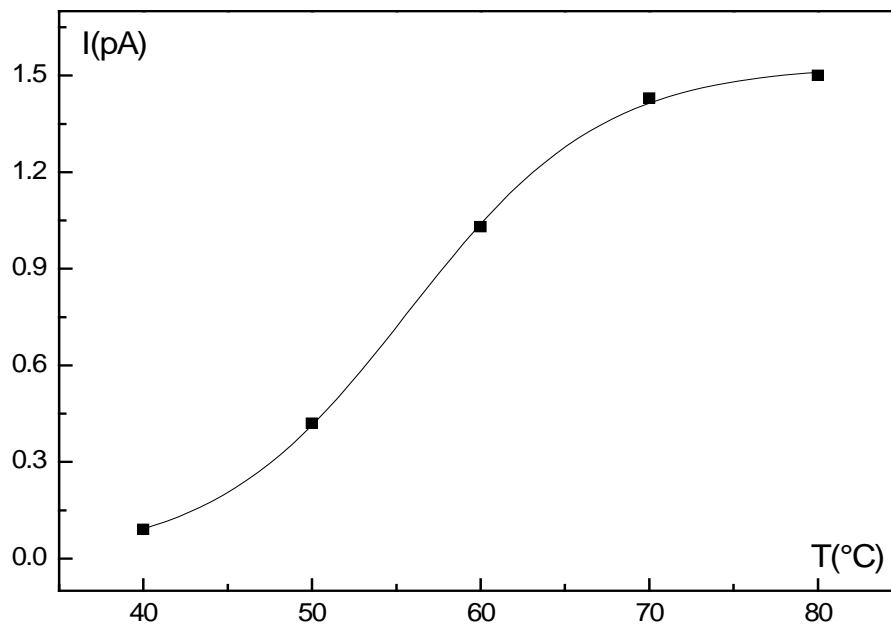
Nous remarquons que l'amplitude du pic correspondant à ce mode de relaxation est influencée par la température de polarisation  $T_p$ . Pour des températures  $T_p$  inférieures ou voisines de  $T_g$ , on observe une augmentation de l'amplitude du courant maximum. Au-delà de la température de transition vitreuse, on observe une saturation de l'intensité des maximums des pics de courant quand  $T_p$  augmente figure(II.11).

La polarisation de l'échantillon augmente avec la  $T_p$  pour des températures inférieure à  $T_g$  et

atteint une saturation pour des températures élevées figure(II.12). On remarque une augmentation des enthalpies d'activations notamment au tour de 60 °C et 70°C qui est la zone de la transition vitreuse figure(II.13) et (II.14) représentant les enthalpies d'activations calculées par la méthode des demi-hauteurs et la nouvelle approche respectivement.

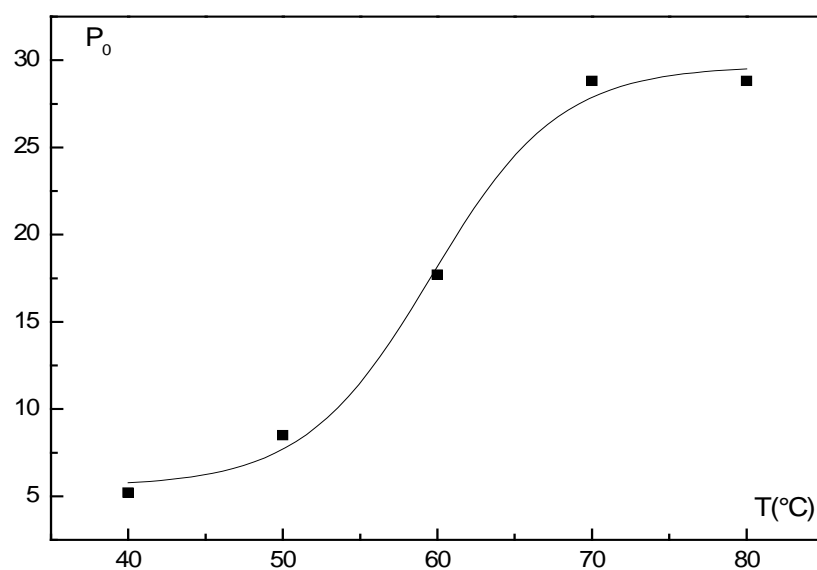


**Figure(II.10)** : influence de la température de polarisation sur le mode de relaxation principal.

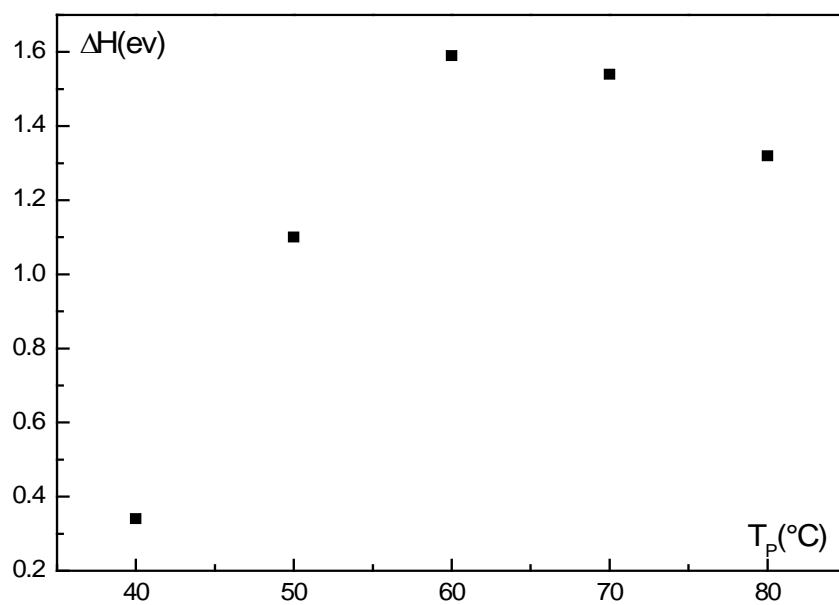


**Figure (II.11):** variation du courant maximum du pic principal en fonction de température de polarisation.

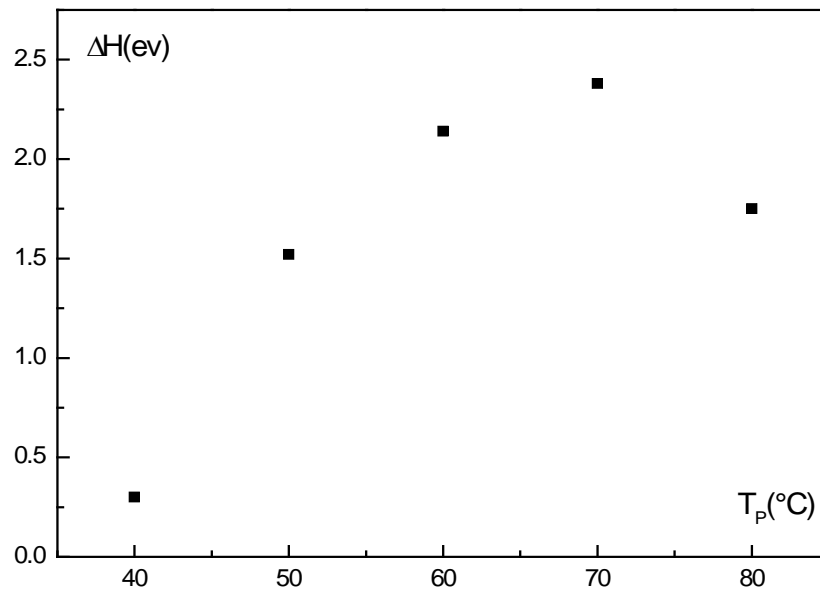
$T_p$ (°C)	$P_0$	$I_{max}$	$T(I_{max})$
40	5,2	0,09	55,02
50	8,5	0,42	63,45
60	17,7	1,03	58,01
70	33,5	1,43	54,92
80	28,81	1.5	61.21



**Figure (II.12):** Variation de la polarisation a saturation  $P_0$  en fonction de la température de polarisation.



**Figure(II.13):** Evolution de l'enthalpie d'activation  $\Delta H$  en fonction des températures de polarisation  $T_p$  par la nouvelle méthode.



**Figure (II.14):** Evolution de l'enthalpie d'activation  $\Delta H$  en fonction des températures de polarisation  $T_p$  par la méthode D.H.

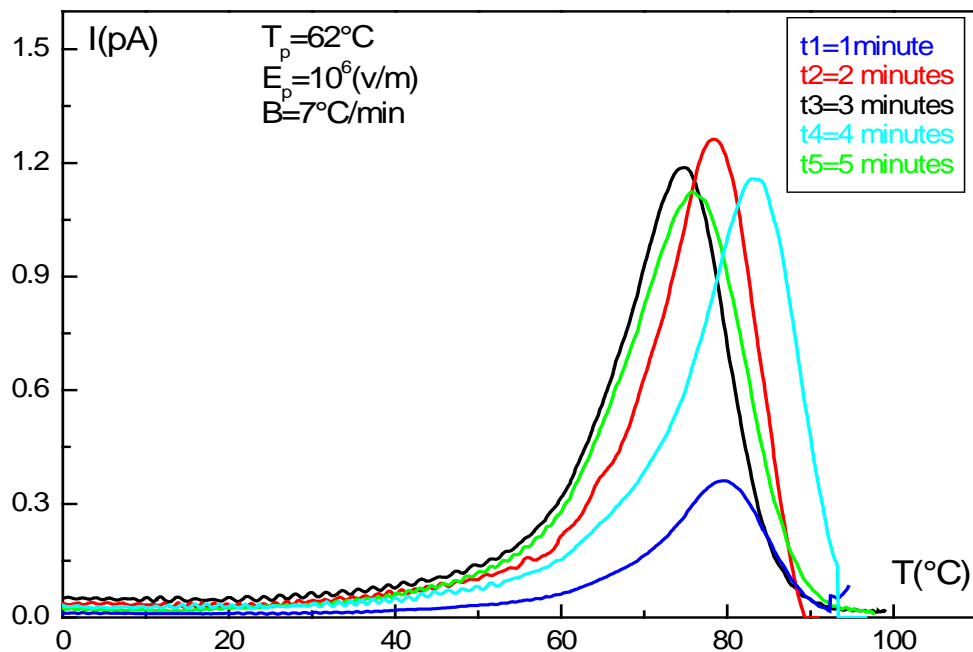
#### II.4 Influence du temps de polarisation :

Pour cette série de mesure, nous avons maintenu les conditions expérimentales suivantes :

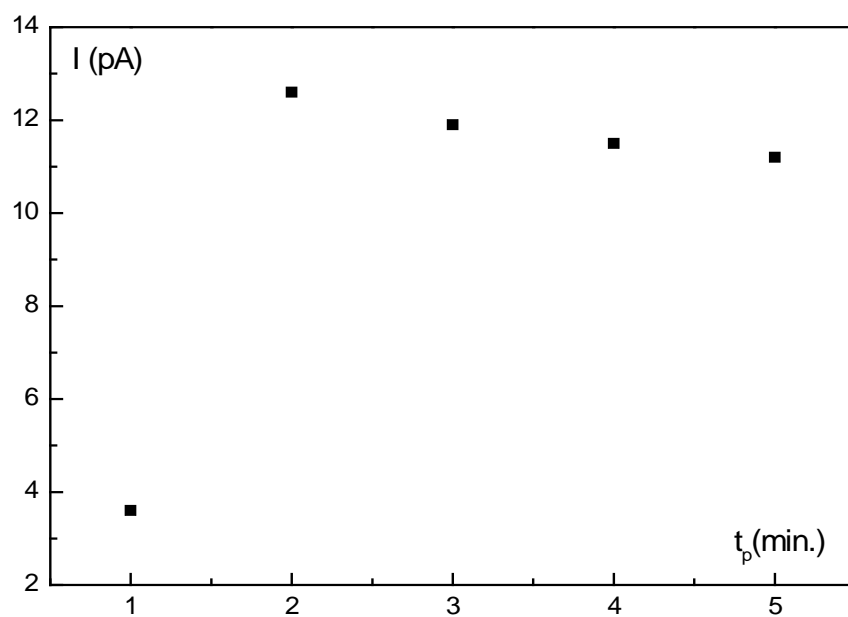
- Champ de polarisation constant  $E_p = 10^6$  V/m.
- Température de polarisation constante  $T_p = 62^\circ\text{C}$ .
- Température de court-circuit  $T_{cc} = 0^\circ\text{C}$ .
- Vitesse de chauffage  $b = 7^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Nous avons enregistré une série de spectre de courant principaux de dépolarisation en fonction de temps de polarisation sur la figure (II.15). Pour un temps de polarisation  $t_p = 1$  minute l'amplitude du courant maximum enregistré est faible par rapport à d'autres durées de polarisations ce qui signifie qu'à cet instant là les entités polarisées ne sont pas toutes affectés par le champ électrique de polarisation au de la d'une minute les amplitudes des

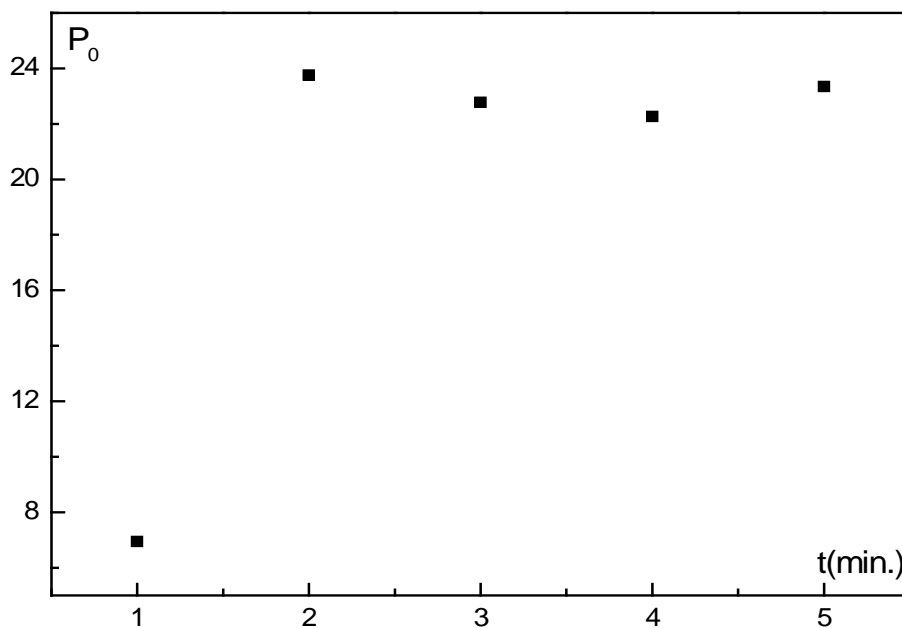
pics de thermocourants enregistré sont pratiquement les mêmes (II.16) , Nous enregistrons un maximum d'enthalpies autour de deux minutes figure (II.18) et figure (II.19) calculer par les méthodes des demi hauteur et la nouvelle approche respectivement ce qui implique que toutes les entités sont polarise pour cette durée. La polarisation à saturation  $P_0$  calculé a partir de l'air sous les pics de thermocourant est pratiquement la même au de la d'une minute figure(II.18), l'évolution de la polarisation instantanée en fonction de la température est enregistrée sur la figure (II.20), pour  $t = 1$  minute un faible taux de polarisation enregistrer par rapport a d'autre temps de polarisation ce qui signifie que cette durée n'est pas suffisante pour affecter toutes les entités polarises malgré l'intensité du champs électrique et la diminution de la polarisation d'une façon significative au alentour de  $60^\circ\text{C}$  corresponde au début de l'enregistrement du courant de dépolarisation et elle sa nulle à la fin jusqu'a la fin de l'enregistrement du courant de dépolarisation.



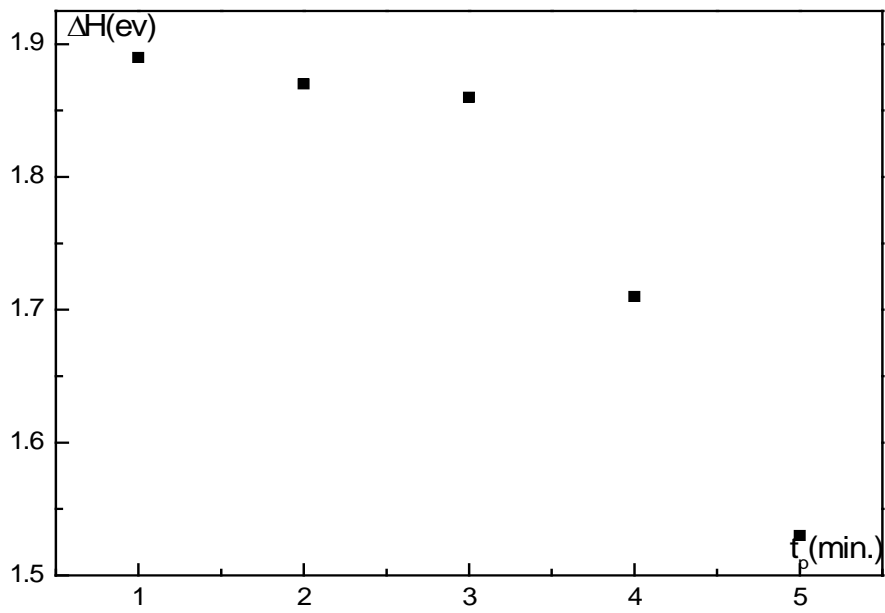
**Figure (II.15)** : influence du temps de polarisation sur le mode de relaxation  $\alpha$ .



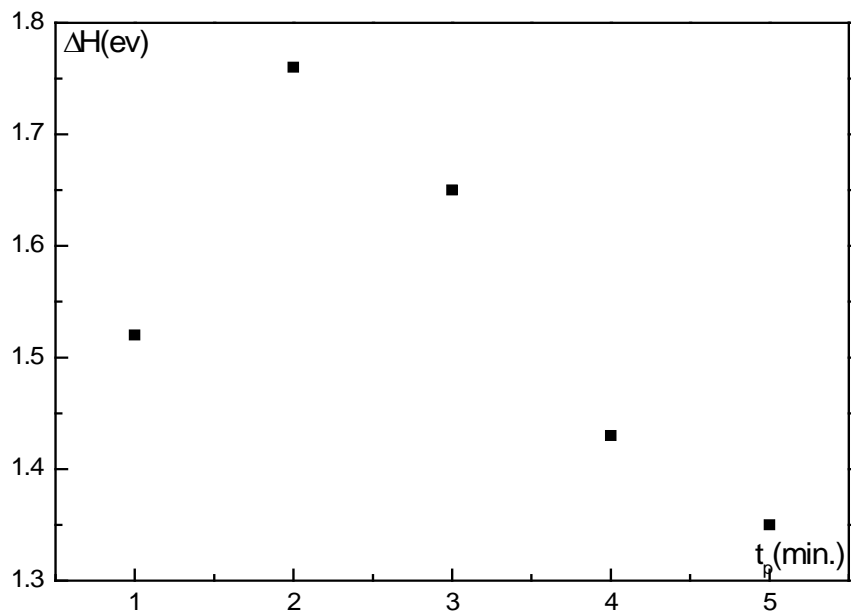
**Figure (II.16)** : Variation des pics de courant  $I_{max}$  en fonction du temps de polarisation.



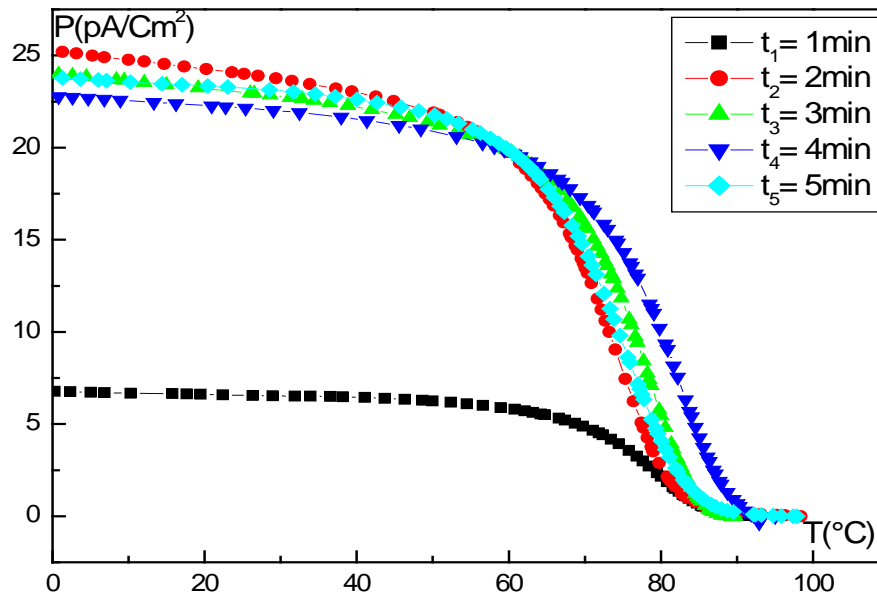
**Figure(II.17)** : évolution de la polarisation à saturation en fonction du  $t_p$ .



**Figure (II.18) :** Evolution de l'enthalpie d'activation  $\Delta H$  en fonction des temps de polarisations  $t_p$  par la méthode D.H.



**Figure (II.19) :** Evolution de l'enthalpie d'activation  $\Delta H$  en fonction des temps de polarisation  $t_p$  par la nouvelle méthode.



**Figure (II.20)** : évolution de la polarisation instantanée en fonction de température.

### II.5 Vieillissement par CTS :

Pour l'étude du vieillissement, on a mis les échantillons dans une étuve à une température  $T_v = 45^\circ\text{C}$  pour des durées : 30minutes, 1h et 2heures.avec les même conditions telle que la  $T_p$ , le champ  $E_p$  et la température de court-circuit  $T_{cc}$  .nous a permet d'enregistrer les spectres thermocourants relie a la relaxation principale  $\alpha$  (figure (II.21)).

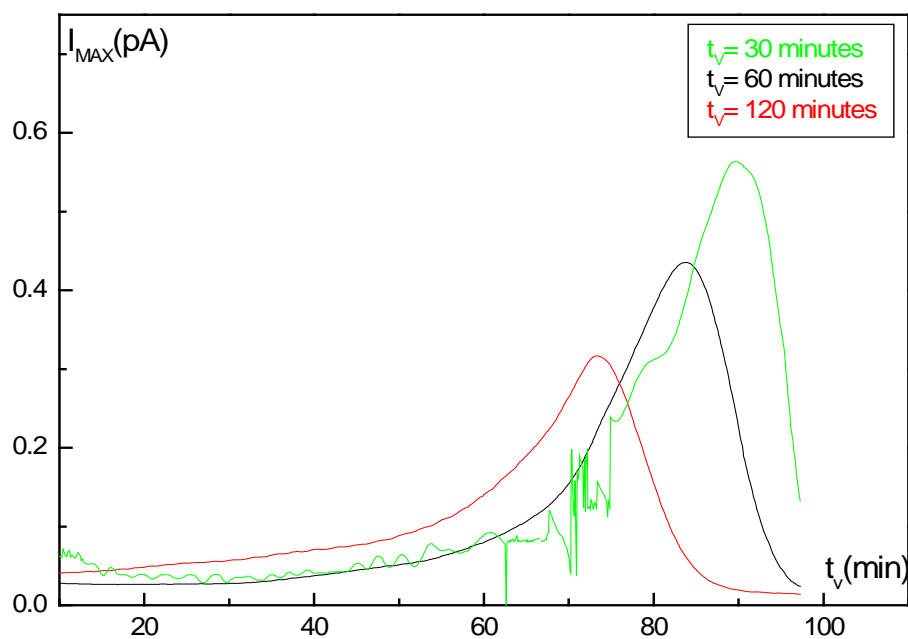
On remarque une diminution de l'intensité du pic thermocourant quand la durée de vieillissement augmente figure (II.22).

Sur la figure(II.23) nous avons représenté la variation de la polarisation relative au mode  $\alpha$  en fonction du temps de vieillissement. On y observe une diminution de celle-ci comparable a l'intensité de ce mode figure(II.24). Ce résultat est logique puisque la polarisation est donnée par l'air sous les pics de thermocourant. On peut expliquer la régression des quantités  $I_{\max}$  et  $P_0$  par la réduction du volume libre, entrainant la diminution de la mobilité moléculaire, cette diminution rend difficile les mouvements des dipôles, donc leurs orientation suivant la direction du champ électrique sera plus faible, d'où une polarisation

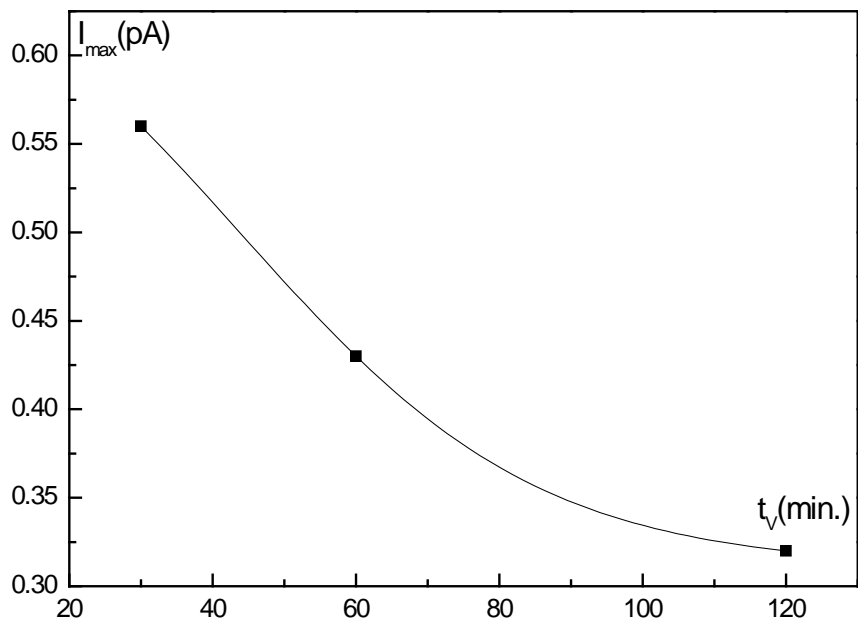
moins importante que pour le matériau non vieilli [46]

L'affaiblissement des enthalpies d'activations calculées par les deux méthodes( demi-hauteurs et nouvelle approche) figure (II.25) et figure(II.26) respectivement pourra être expliquée par le fait, que la réduction du volume libre conduit à un désordre moins important des chaines macromoléculaires au sein du matériau. Par conséquent, Une faible entropie d'activation sera enregistrée, donc une réduction de l'enthalpie d'activation.

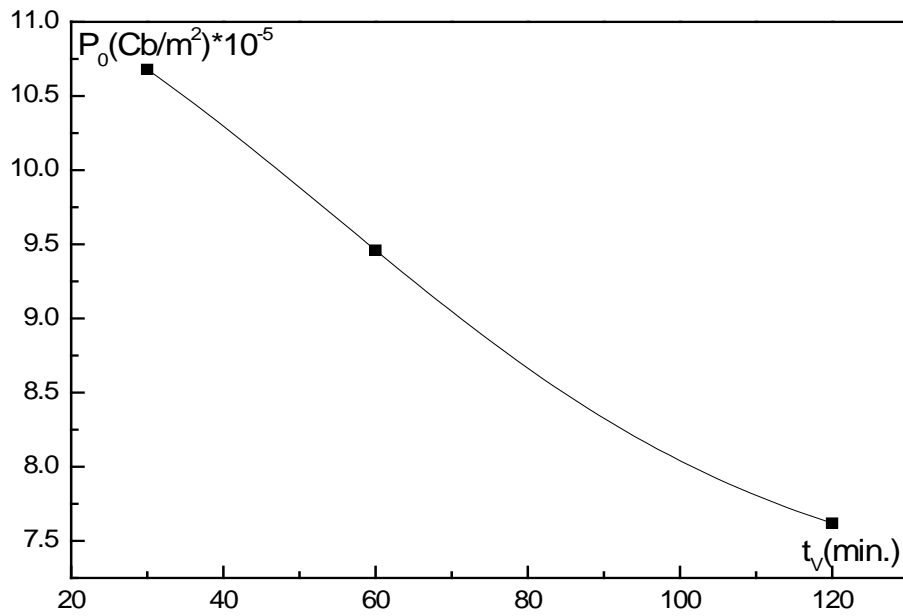
Nos résultats obtenus concernant la diminution de l'intensité de courant ainsi que celle de la polarisation et la diminution des enthalpies d'activations rejoint les résultats obtenus par divers auteurs pour différent polymères amorphes [39.47]



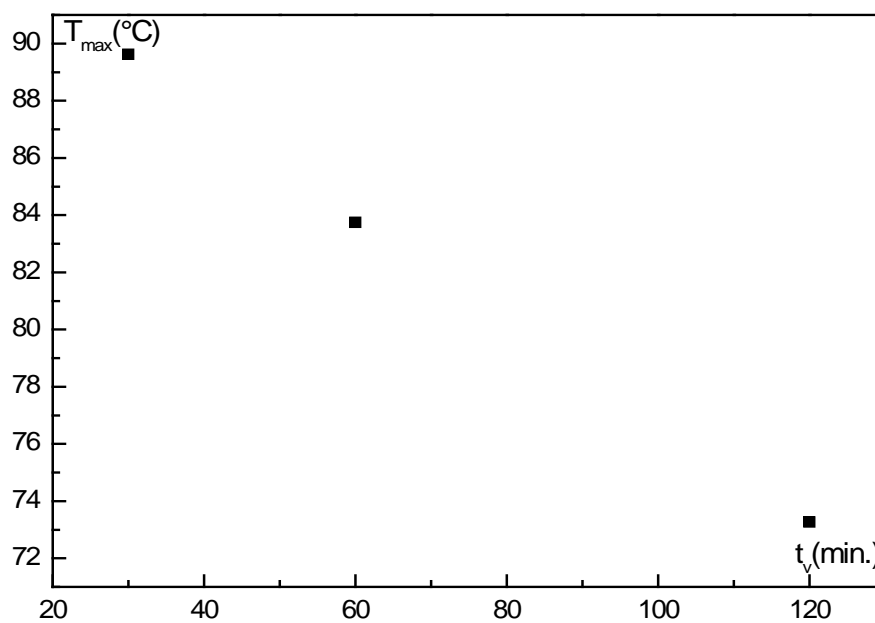
**Figure (II.21) :** influence du temps de vieillissement sur le mode de relaxation principale  $\alpha$ .



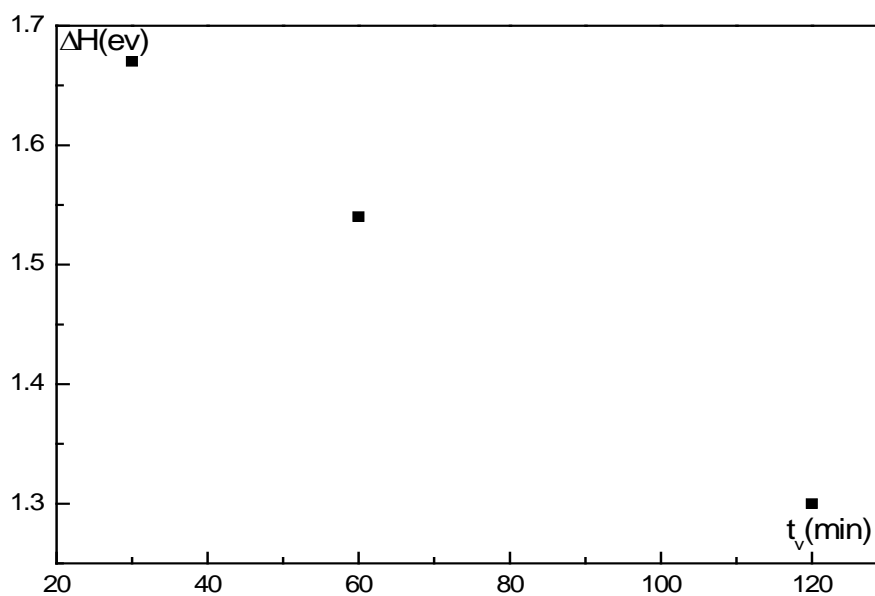
**Figure (II.22) :** Variation des pics de courant  $I_{max}$  en fonction du temps de vieillissement  $t_v$ .



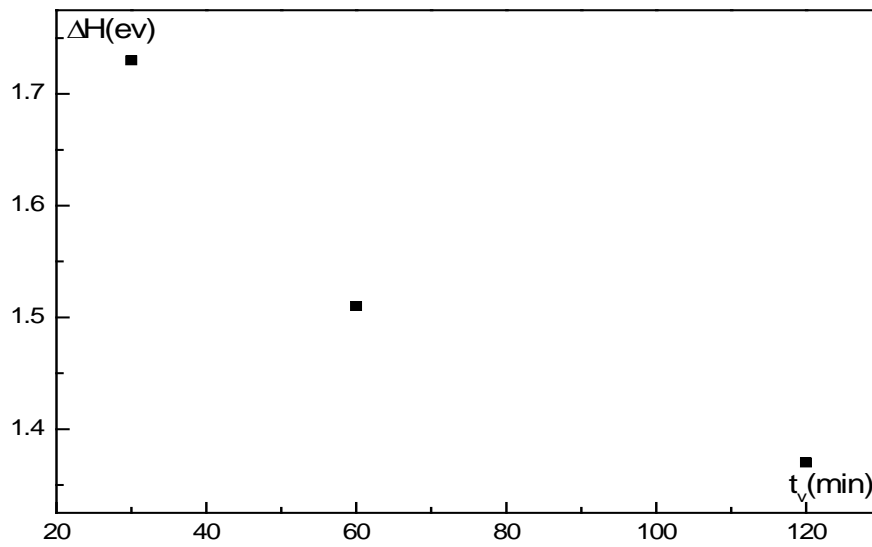
**Figure(II.23) :** évolution de la polarisation à saturation en fonction du  $t_v$ .



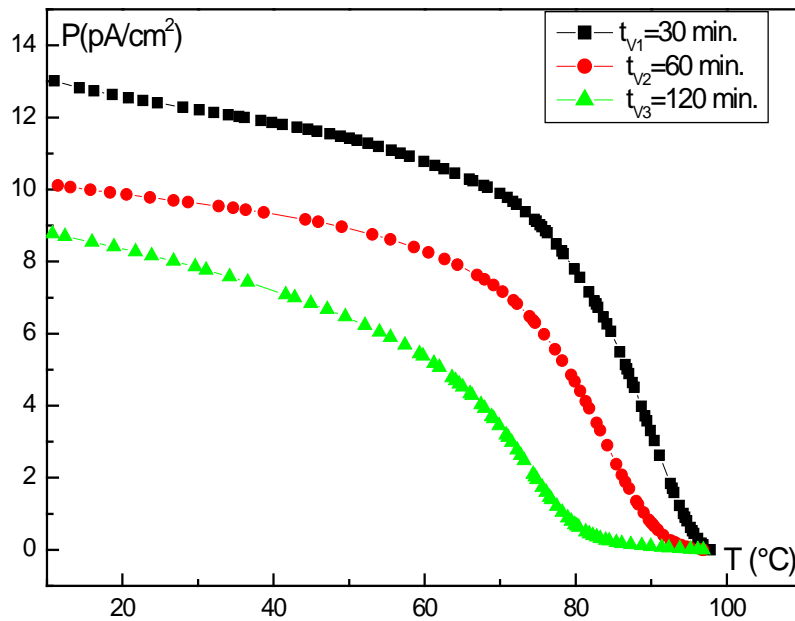
**Figure (II.24) :** évolution des températures des pics de courant ( $I_{max}$ ) en fonction de temps de vieillissement.



**Figure (II.25) :** Evolution de l'enthalpie d'activation  $\Delta H$  en fonction du temps de vieillissement par la méthode des demi- hauteur.



**Figure (II.26) :** Evolution de l'enthalpie d'activation  $\Delta H$  en fonction du temps de vieillissement par la nouvelle méthode.



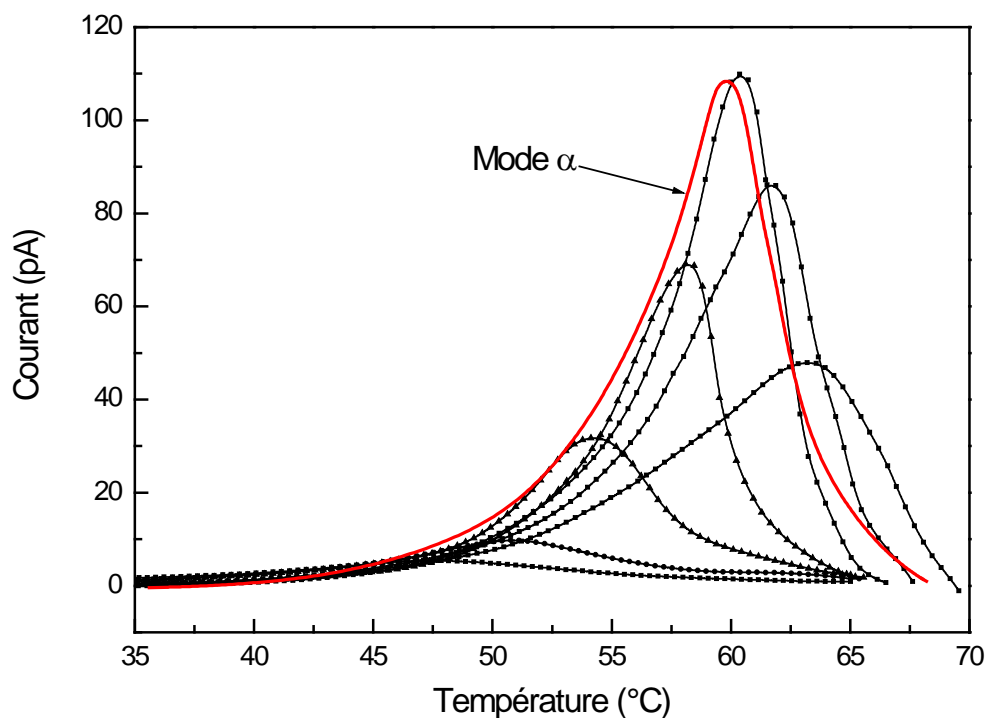
**Figure (II.27) :** Evolution de la polarisation instantanée en fonction de température.

La figure (II.27) représente l'évolution de la polarisation instantanée en fonction de la température elle diminue lorsque le temps de vieillissement devient long ce la on peut

l'expliquer par la contribution de moins de dipôles a la polarisation.

Le mode de relaxation principal présente un comportement complexe et nécessite une étude de la structure fine. La résolution en spectres élémentaire est effectuée par la technique des polarisations fractionnées avec une fenêtre de polarisation de l'ordre de 5°C. Les autres conditions expérimentales son semblable aux conditions d'obtention du mode de relaxation principal.

On constate sur la figure suivante (figure (II.27)) l'apparition d'une distribution autour de 60°C et dont l'enveloppe reproduit qualitativement la forme du pic principal.



**Figure (II.28)** : Structure fine obtenue par TSC du mode de relaxation principal du PLLA

L'exploitation de cette structure nous a permis d'évaluer les enthalpies d'activation mises en jeu lors des processus de relaxation. Les enthalpies calculées sont comprises entre 1.5 eV et 3 eV ce qui bien caractéristique d'un mode de relaxation principal thermiquement activé.

# Conclusion

## Conclusion :

L'objectif souligné au départ dans le présent travail a été réalisé par deux méthodes thermiques. La première méthode est l'analyse enthalpique différentielle (DSC), qui permet de détecter les effets thermiques se produisant lors d'une transformation ou d'une évolution structurale et aussi une caractérisation globale. La seconde méthode est la technique des courants themostimulés (TSC) qui permet de séparer expérimentalement, et ce grâce à son haut pouvoir de résolution, les processus de relaxation même très voisins. De plus, elle donne à partir d'une seule manipulation, des informations très importantes sur les mouvements moléculaires qui accompagnent les différentes transitions.

Nous avons effectué l'étude du vieillissement physique sur le PLLA par DSC. Ce phénomène se manifeste sous forme d'un pic endothermique qui devient de plus en plus prononcé lorsque la durée du recuit vitreux augmente, ce qui a pour conséquence d'augmenter l'enthalpie puisqu'elle est issue de l'aire sous le pic endothermique. On a remarqué que pour les courtes durées de vieillissement, la vitesse d'accroissement de l'enthalpie est plus faible que celle observée dans le cas des longues durées, donc plusieurs mécanismes comme le changement de conformation ainsi que le concept d'enchevêtrement prennent place pendant les durées de vieillissement étudiées. Ces phénomènes rejoignent le concept de volume libre et de mobilité moléculaire. Plus le vieillissement physique est important, plus ces derniers sont faibles, ce qui empêche le polymère d'atteindre rapidement son équilibre.

L'effet du recuit caoutchoutique sur le PLLA a été étudié par DSC. Cet effet se manifeste par le saut de la capacité calorifique aux alentours de la transition vitreuse qui décroît pour des longues durées de recuite et qui se décale vers les hautes températures. Notre étude a été consacrée aussi, pour le spectre TSC du PLLA, au mode de relaxation principal  $\alpha$ , en raison de sa position thermique. La manifestation moléculaire associée à ce mode est due aux mouvements importants des unités relaxantes de taille assez importante faisant intervenir la quasi-totalité de la chaîne. Ce mode apparaissant aux alentours de 70°C étant complexe. L'approximation de Debye nous permet de déduire la loi de dépendance des temps de

relaxation en fonction de la température. L'étude de la structure fine du PLLA nous a permis de déterminer les enthalpies mises en jeu lors du passage d'un état énergétique à un autre. Pour les modes obéissant à la loi d'Arrhénius, nous avons remarqué que l'enthalpie d'activation augmente de 2 à 6 eV ce qui fait preuve d'un mode de relaxation principal. Nous avons pu, dans ce travail, caractériser le mode de relaxation principal du PLLA par TSC et DSC.

Notre étude nous a permis de mettre en évidence l'effet du vieillissement physique et le recuit caoutchoutique sur le comportement du PLLA en fonction du double paramètre temps-température. Nous pourrions par la suite faire une étude en vue de caractériser les modes de relaxation à basses et à très hautes températures et sous différentes atmosphères biologiques notamment (acidité, photosensibilité,...).

# Références bibliographiques

## **Référence**

- [1] J. BESSON, A-F. GOURGUES-LORENSON et J-M. HOUDIN, «Matériaux pour l'ingénieur », collection les cours de l'école des mines de paris.
- [2] C. CHASSANIEUX, S. PASCUAL, « L'indispensable en polymères », BREAL, (2008).
- [3]H.KAUSH, N.HEYMANS, CJ.PLUMMER, P.DECROLY, Traité des matériaux : matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques. Presses polytechniques et universitaires romandes CH-1015. Lausanne. (2001).
- [4] M. FONTANILLE et Y. GNANOU, « *Chimie et physico-chimie des polymères* », Chap. VII, Dunod, Paris, (2002).
- [5] J.P. MERCIER, E. MARECHAL, « Chimie des polymères: synthèses, réactions, dégradations », (1993).
- [6] T.BERKANE, Thèse de Magister, USTHB, Alger, (2006).
- [7] S.ETIENNE, L.DAVID, « Introduction a la physique des polymères », Dunod, (2002).
- [8] N.BENREKAA, Thèse de Magister, USTHB, Alger, (1999).
- [9] **Etienne S., David L. (2002)**, Introduction à la physique des polymères, *Editions Dunod*.
- [10] **G'Sell C. (1988)**, Instabilités de déformation pendant l'étirage des polymères solides, *Revue de Physique Appliquée*, 23, 1085-1101.
- [11] GUNTER, B.; ZACHMANN, H.G *polymer*,24,1008, (1989).
- [12] C.LACABANE, Contribution à l'étude des propriétés diélectriques des polysulfonamides, Thèse de Doctorat, Toulouse (1974).

- [13] Encyclopedia of polymer science and technology, supplement n°2, (1977).
- [14] S.ETIENNE et L.DAVID, Introduction à la physique des polymères, Dunod, Paris (2002).
- [15] A.GOURARI, Contribution à l'étude des propriétés physico-thermiques du Polyméthacrylate de Méthyle par la méthode des courants de dépolarisation stimulés thermiquement, Thèse de Magister, USTHB, Alger (1982).
- [16] R.FBOYER, Encyclopedia of polymer science (1977).
- [17] J.J.AKLONIS et W.J.MACKNIGHT, Introduction to polymer viscoelasticity (2<sup>nd</sup> edition).
- [18] A. J. KOVACS, Fortschr. Hochpolym.-Forsch., 3, 394, (1963).
- [19] C.BACHARAN, Etude de la Relaxation Structurale du Poly (Ethylène Téréphtalate) par Analyse Enthalpique Différentielle et Courants Thermostimulés, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse (1999).
- [20] C. H. Ho, T. VU-KHANH , Effect of time and temperature on physical aging of polycarbonate, , Theoretical and Applied fracture Mechanics, Elsevier (2003).
- [21] V. L. STOLARSKI, A conformational analysis of the physical aging of Bisphenol-A Polycarbonate, Doctorat Thesis, Texas A&M University (1995).
- [22] M. D. SHELBY, The effects of molecular orientation on physical aging behaviour of oriented glassy amorphous polymers, Doctorat Thesis, Faculty of The Virginia Polytechnic Institute and state University (1996).
- [23] J. G. RIDER and E. HARAGREAVES, J. Phys. D: Appl. Phys. 3, 993 (1970).
- [24] S.ETIENNE, L.DAVID, « Introduction a la physique des polymères », Dunod, (2002).
- [25] E. KOLBE, A.L. WILSON, R HARTEL, Journal of Food Engineering, 40 95, (1999).
- [26] S.MESBAH, Etude de l'effet de la cristallisation froide et du vieillissement physique sur les modes de relaxation diélectriques dans le PET amorphe.Thèse de Magister, USTHB, Alger (1997).

- [27] A.LAMURE, C.MERGET, C. LACABANE, L'analyse enthalpique différentielle dans les laboratoires pharmaceutiques, les entretiens du Carla, tome VI, 89, **(1985)**.
- [28] N.BENREKAA, Etude des propriétés physico-thermiques de polymères et du vieillissement physique par des méthodes thermiquement stimulés. Application au Polyéthylène Téréphtalate, Thèse de Doctorat, USTHB, Alger **(2005)**.
- [29] J.PEREZ, Physique et Mécanique des polymères amorphes, Tech et Doc, Lavoisier **(1992)**.
- [30] C.BUCCI et R.FIESHI, Phys.Rev.Letters, 12, 16, **(1964)**.
- [31] C.Laj et R.BERGE, P.Phys.Chem.Solids, 30,845 **(1969)**.
- [32] P.DANAS et F.SIXOU, C.R.Acd.Sci-Paris, B-266, 459 **(1968)**.
- [33] P.DANAS, S.MOUNIER et P.SIXOU, Acd. Sci-Paris, B-267,1223 **(1969)**.
- [34] J.VANDERSCHUEREN et A.LINKENS, J.Appl. Phys. 49, 4195 **(1978)**.
- [35] P.CEBEILLAC, Etude de la microstructure de latex par la spectroscopie des courants thermostimulés, Thèse de Doctorat, Toulouse **(1989)**.
- [36] ZONG-FU LI, R.E.CALLAHAN, C.HANSON, Soloniat TA Instrumentation Division Review, Stamford, CT 00906 **(2000)**.
- [37] A.GOURARI, Contribution à l'étude des propriétés physico-thermiques de la série méthacrylique par courants thermiquement stimulés, Thèse de Doctorat, USTHB, Alger **(1995)**.
- [38] H.VOGEL, Phys. Z., 22,645 **(1921)**.
- [39] M.L.WILIAMS, R.F.LANDEL et J.D.FERRY, J.AM.Chen.soc, 77, 3701 **(1955)**.
- [40] E.EYRING, J.Chem; Phys; 4.283 **(1936)**.
- [41] G.WILLIAMS, Trans. Farad.Soc.60 1548 **(1964)**.
- [42] J.D.HOFFMAN, G, WILLIAMS, E.PASSAGLIA, J.Polym.Sci.Part C, 14, 173,**(1966)**.
- [43] M.H.COHEN et TURNBULL, J.Chem.Phys. 31, 1164 **(1959)**.
- [44] C.BUCCI, R.FIESCHI, G.GUIDI, Phys. Rev. 148, 816, **(1966)**.

- [45] J.VANDERSCHUEREN, L'effet thermo-électret et les phénomènes de relaxation dans les polymères à l'état solide, Thèse de Doctorat, Liège **(1974)**.
- [46]w. Khemici , Thèse de magister, USTHB **(2004)**.
- [47] A. Bartolotta et, polymer, 44. 5771-5777 **(2003)**.