

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

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

FACULTE DE PHYSIQUE

MEMOIRE

Pour l'obtention du diplôme de :

Magister en Physique

Spécialité : Physique des matériaux

Par

M^r Mohammed Wafik KHEMICI

SUJET

**Etude des mouvements moléculaires dans
le PVC par la spectroscopie des courants
thermostimulés (C.T.S)**

Effet du vieillissement physique

Soutenu publiquement le 19/02/2004 devant le jury composé de :

- | | |
|---|--------------------|
| • H. DJELOUAH, Professeur (USTHB) | Président |
| • A. GOURARI, Maître de Conférences (USTHB) | Directeur de thèse |
| • M. BENDAOU, Professeur (USTHB) | Examineur |
| • N. BELDJOURI, Maître de Conférences (USTHB) | Examineur |
| • M. SAIDI, Maître de Conférences (USTHB) | Examineur |

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de physique des matériaux au sein du groupe de recherche "DIELECTRIQUES" de la faculté de physique à l'université des sciences et de la technologie Houari Boumediene (Alger) dans le cadre de la préparation d'une thèse de magister.

Je tiens particulièrement à témoigner toute ma gratitude et exprimer mes profonds remerciements à mon directeur de thèse Monsieur A. GOURARI, aussi je lui adresse mes meilleurs sentiments de reconnaissance pour l'aide et les conseils dont j'ai pu bénéficier et surtout pour sa contribution à l'élaboration du présent travail.

J'exprime aussi ma reconnaissance à monsieur M. BENDAOUZ directeur du groupe de recherche "DIELECTRIQUES" pour m'avoir accueilli dans son équipe de recherche et pour l'attention qu'il a accordée à ce travail en faisant partie du jury.

Je voudrais aussi remercier Monsieur H. DJELLOUAH pour avoir bien voulu accepter de présider le jury de cette thèse.

Je suis reconnaissant à Monsieur N. BELDJOUZI de s'être intéressé à ce travail et d'avoir fait partie du jury.

Que Monsieur M. SAIDI qui a voulu juger ce travail, trouve l'expression de ma sincère reconnaissance.

Je témoigne aussi de ma reconnaissance à mes collègues de l'équipe de recherche qui m'ont aidé de près ou de loin à l'élaboration de ce travail ainsi qu'aux membres du laboratoire des semi-conducteurs. Mes remerciements vont aussi à mes amis avec qui j'ai partagé de bons moments au campus universitaire, et qui m'ont apporté leur soutien.

Enfin, que mes très chers parents dont l'aide et le soutien moral m'ont été d'un grand secours trouvent ici mes sincères remerciements et ma très haute considération.

Sommaire

Introduction

Introduction :	1
----------------------	---

Chapitre I

Les polymères à l'état solide

I. Notion de macromolécule :	3
I.1. Rappel historique :	3
I.2. Définition d'une macromolécule :	4
I.3. Caractéristique structurale :	5
I.4. Cristallinité des polymères :	5
II. Comportement thermique :	7
II.1. Transitions :	7
II.1.1. Principaux états physiques :	7
II.1.2. Principales transitions :	9
II.2. Relaxations :	11
II.2.1. Relaxations au dessous de la transition vitreuse:	11
II.2.2. Relaxations au niveau de la transition.....	12
II.2.3. relaxation au dessus de la température de transition vitreuse	13
II.2.4. Les indices de relaxation :	13

Chapitre II

Méthode des courants thermiquement stimulés

I. Historique de la technique des courants thermiquement stimulés :	15
II. Principe de la technique :	15
II.1. Obtention des spectres complexes :	15

II.2. Résolution expérimentale des spectres :	17
II.3. Analyse des spectres :	18
II.4. Dépendance en température du temps de relaxation :	20
II.4.1. Théorie d'Arrhenius :.....	21
II.4.2. Théorie d'Hoffman-Williams-Passaglia :.....	22
II.4.3. Théorie de Williams-Landel-Ferry :.....	23
II.5. Exploitation d'un pic de thermocourant :	24
II.5.1. Méthode d'intégration partielle des pics :	24
II.5.2. Méthode de la pente initiale :	25
II.5.3. Méthode des demi – hauteurs :	27
II.6. Brèves notions sur la méthode des pertes diélectriques et sur la technique d'analyse enthalpique différentielle (DSC) :	27
II.6.1. Technique d'analyse enthalpique différentielle(DSC) :	27
II.6.2. Mesures des pertes diélectriques:	28

Chapitre III

Vieillessement physique

I. Définition :	33
II. Mécanisme du vieillissement par relaxation de volume et d'enthalpie :	34
III. Caractéristiques du VRV :.....	35
IV. Influence du vieillissement physique sur les propriétés physiques :	36
V. Durée de vie :.....	38
VI. Modèle théorique du vieillissement physique :	40
VII. Procédure expérimentale par « CTS » :.....	43

Chapitre IV

Dispositif expérimental

I. La cellule de mesure :	45
II. Groupe de pompage :	46
III. Circuit électrique de mesure :	49

Chapitre V

Résultats expérimentaux et discussion

I. Matériau étudié :	51
II. Etude des mouvements moléculaires par C.T.S :	53
II.1. Conditions expérimentales :	53
II.2. Spectre global :	54
II.3. Pic à moyenne température :	54
II.4. Décomposition du pic à moyenne température :	56
II.5. Influence des conditions de polarisation sur le pic à moyenne température :	59
II.5.1. Influence du champ électrique :	59
II.5.2. Influence de la température de polarisation sur le mode à moyenne température :	60
II.6. Mode de relaxation à haute température :	65
II.6.1. Pic isolé à haute température :	65
II.6.2. Décomposition du pic à haute température en pics élémentaires :	65
II.7. Discussion :	69
III. Paramètres diélectriques obtenus par CTS :	73
IV. Etude de l'effet du recuit caoutchoutique :	91
Discussion :	92

V. Etude de l'effet du vieillissement physique :	107
V.1. Vieillissement isochrone :.....	107
V.2. Vieillissement isotherme.....	111
V.3. Discussion :.....	116
VI. Discussion générale :.....	117
Conclusion :.....	121
Référence bibliographiques.....	123
Annexe.....	126

Introduction

Introduction :

Le polychlorure de vinyle (ou PVC) est un matériau très utilisé dans l'industrie moderne. En effet, depuis une dizaine d'années les matériaux plastiques et spécialement le PVC occupent une place importante dans notre environnement quotidien en remplaçant les matériaux métalliques et autres. Les applications de ce polymère varient de l'isolation de câbles électriques jusqu'à la plomberie en passant par l'industrie de l'automobile. Cette vaste utilisation de ce matériau est due essentiellement à ses caractéristiques physico-chimiques. De ce fait une étude de son comportement en température s'impose afin de délimiter ses champs d'utilisation d'une part, mais aussi de comprendre les mécanismes impliqués dans les changements d'états ou de structure.

D'autre part la détermination de la durée de service du matériau, peut présenter un intérêt considérable pour l'emploi de ce dernier dans l'industrie, ce qui impose une étude du vieillissement physique pour une exploitation optimale du matériau. En effet, suivant les conditions auxquelles il est soumis, certaines de ses propriétés physiques peuvent changer au cours du temps.

Dans notre étude nous nous sommes proposés d'étudier les différents modes de relaxations qui existent dans le PVC au-delà de 0°C. Nous avons aussi étendu notre étude à l'effet d'un traitement thermique sur le mode principal de relaxation dans le matériau. Ce traitement thermique comprend l'effet d'un recuit caoutchoutique ainsi que l'effet du vieillissement physique sur la microstructure.

Pour cela, nous avons utilisé la technique des courants thermostimulés. Elle présente l'avantage d'éliminer les phénomènes de parasites continus, ce qui lui confère une grande sensibilité aux mesures de relaxation. D'autre part, elle permet la séparation expérimentale des processus de relaxation complexes et cela grâce à son haut pouvoir de résolution. Ces avantages lui permettent d'être une bonne technique d'investigation pour l'étude des composés à spectre complexe comme les polymères : elle permet, en effet, en une seule manipulation, d'obtenir des

informations complètes sur les mouvements moléculaires impliqués dans les différentes transitions.

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

- Dans le 1^{er} chapitre quelques rappels et notions fondamentales sur les polymères ainsi que certaines de leurs propriétés les plus importantes sont présentés.
- Le second chapitre est consacré à l'exploration du principe de la technique des courants thermostimulés. Nous y abordons aussi quelques théories relatives à la résolution des spectres de dépolarisation.
- Dans le 3^{ème} chapitre nous abordons l'étude théorique du vieillissement physique.
- Le 4^{ème} chapitre donne une description détaillée du dispositif expérimental utilisé au cours de notre étude.
- Le 5^{ème} chapitre présente les résultats expérimentaux répartis en 3 parties
 - ✓ La 1^{ère} partie rassemble les résultats et discussions relatifs aux différents modes de relaxation dans le matériau.
 - ✓ La seconde partie traite de l'effet du recuit caoutchoutique sur la microstructure du PVC.
 - ✓ La 3^{ème} partie traite de l'effet d'un vieillissement physique sur le mode principal.

A la fin du 5^{ème} chapitre une discussion générale de l'ensemble des résultats expérimentaux est faite.

Chapitre I

Les polymères à l'état solide

I. Notion de macromolécule :

I.1. Rappel historique :

Les progrès des méthodes de synthèse et des méthodes de purification comme la distillation et la recristallisation, ont permis de vérifier que les espèces chimiques possèdent un nombre réduit d'atomes par molécule. En effet : les plus importants édifices moléculaires de structures connues il y a de cela un siècle, ne comportaient que quelques dizaines d'atomes. Cependant, certaines substances naturelles telles que la cellulose, l'amidon classique, le caoutchouc échappaient aux méthodes classiques de purification. Leur analyse élémentaire révéla une combinaison simple des éléments constitutifs. Le caoutchouc par exemple est un hydrocarbure où se combinent cinq atomes de carbone pour huit atomes d'hydrogène, mais les propriétés de tous les isomères de formule C_5H_8 ne ressemblent en rien à celles de la substance tirée de l'hévéa. Ainsi, l'isoprène qui se forme au cours de la pyrolyse du caoutchouc est un liquide qui bout à 34°C . Les hydrocarbures les plus lourds, de même formule brute $(C_5H_8)_2$ ou $(C_5H_8)_3$ ne possèdent pas non plus les caractéristiques de la substance naturelle. On suggéra au début de ce siècle que le caoutchouc était constitué par un enchaînement linéaire d'isoprène comportant de nombreux motifs ; mais en dépit d'une masse moléculaire élevée déduite des lois de Raoult, cette hypothèse ne retient pas l'attention des chimistes de l'époque trop habitués à raisonner avec des molécules ne comportant qu'un petit nombre d'atomes. Peu après, en 1920, Staudinger [1] réalisa la synthèse d'une série de polyoxyméthylènes $[\text{CH}_2\text{O}]_n$. Dans ces derniers, à mesure que n croît, on passe progressivement des éthers classiques à des composés solides aux propriétés colloïdales. Les examens des structures par rayons X ont confirmé la théorie macromoléculaire maintenant universellement adoptée.

I.2. Définition d'une macromolécule :

Une macromolécule ou polymère apparaît comme un composé constitué par l'enchaînement covalent de motifs, simples, identiques appelés monomères. Le nombre de motifs monomères constituant la macromolécule est appelé degré de polymérisation (**DP**) [2]. Il peut atteindre plusieurs centaines de milliers, ce qui conduit à des masses moléculaires qui peuvent atteindre plus de 10 millions. Lorsque le degré de polymérisation est inférieur à une trentaine, le produit est désigné sous le terme d'**oligomère**. Le polyéthylène $[\text{CH}_2]_n$ est parmi les polymères dont la structure est la plus simple. Les motifs situés aux extrémités de la molécule (dits groupements terminaux) possèdent une constitution différente de celle des motifs monomères de la chaîne. Les propriétés physico-chimiques des espèces moléculaires varient progressivement des monomères aux polymères en passant par les oligomères, elles varient peu avec le degré de polymérisation lorsque celui-ci est élevé. La figure I-1 montre la variation de la température de fusion T_f en fonction du degré de

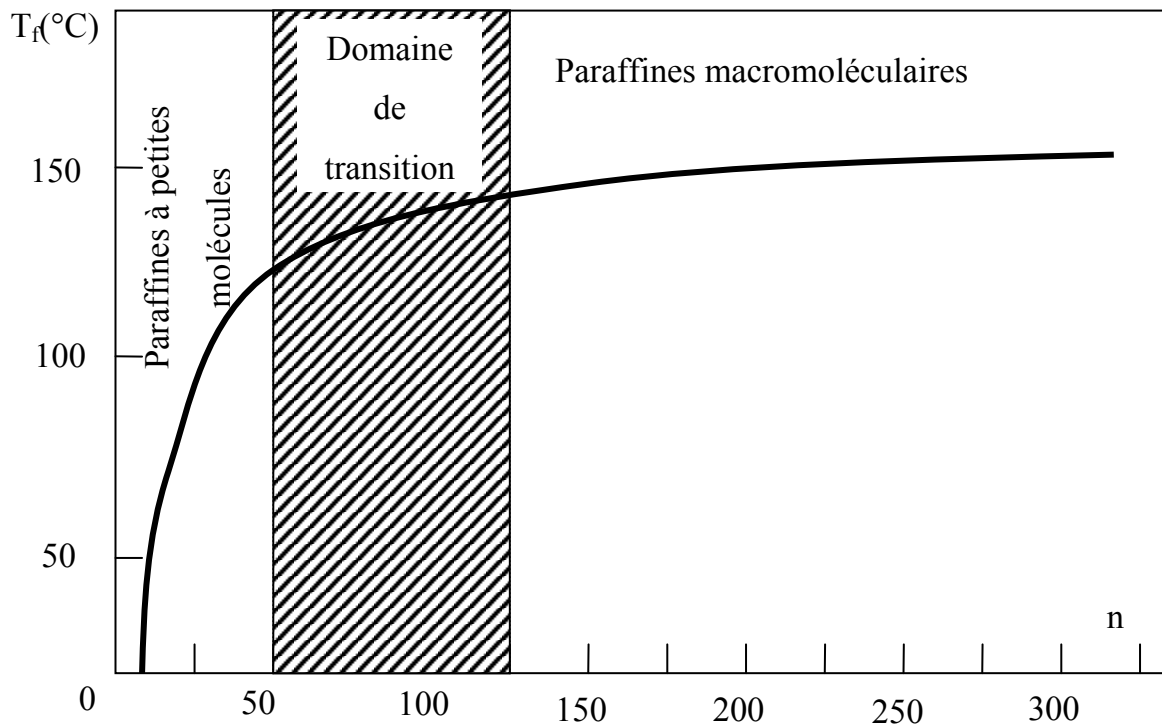


Figure I-1: Variation de la température de fusion T_f des paraffines $(\text{CH}_2)_n$ en fonction du degré de polymérisation n

polymérisation n où on peut distinguer les différents domaines. Le premier est le domaine où les paraffines sont petites, vient ensuite un domaine de transition où ces paraffines sont appelées oligomères puis c'est le domaine des macromolécules.

I.3. Caractéristique structurale :

La caractéristique structurale fondamentale d'une macromolécule appelée parfois structure primaire se définit par :

- La **nature** du squelette carboné [3].
- La **régularité** de l'enchaînement [4].

I.4. Cristallinité des polymères :

Les polymères ne peuvent pas avoir, à l'état solide, une structure identique à celle des cristaux. Les polymères amorphes sont caractérisés par un enchevêtrement des chaînes qui s'imbriquent les unes dans les autres et par l'absence de forces intermoléculaires suffisamment fortes pour maintenir une structure régulière [5]. Les polymères semicristallins sont constitués par une juxtaposition de zones amorphes et de zones ordonnées où les chaînes restent parallèles les unes par rapport aux autres (figure I-2). Ces régions de cristallisation sont appelées cristallites. Cette morphologie particulière confère aux polymères des propriétés physiques différentes des corps aux molécules petites. Toutefois si le pourcentage des zones cristallines est important (plus de 70%) le polymère est dit de haut degré de cristallinité. Le taux de cristallinité en masse [6], est défini comme étant le rapport entre la masse de la phase cristalline et la masse totale du polymère. Cette grandeur peut être calculée à partir des mesures de densité comme il apparaît dans l'équation (I-1):

$$\chi = \frac{\rho_c}{\rho} \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad (\text{I-1})$$

Où:

- ρ_A : représente la densité de la totalité de la phase amorphe présente dans le polymère.
- ρ_c : représente la densité de la totalité de la phase cristalline présente dans le polymère
- ρ : représente la densité du polymère

Signalons enfin, que le taux de cristallinité est très affecté par certains facteurs, comme la structure chimique, la réticulation, la vitesse de refroidissement, l'étirement, comme illustré sur la figure I-3.

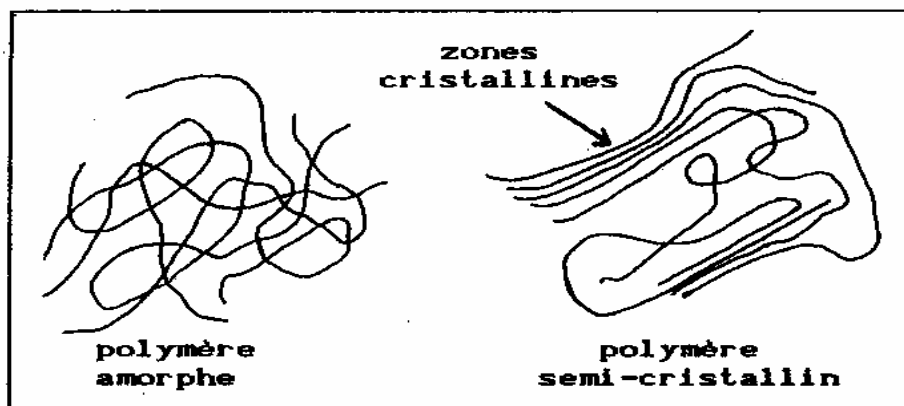


Figure I-2: Morphologie des polymères amorphes et semicristallins

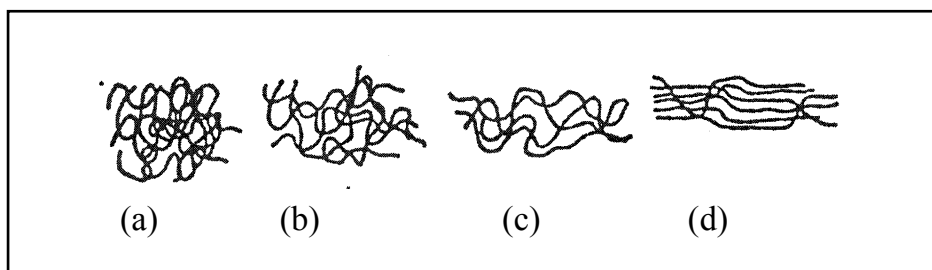


Figure I-3: Influence d'un effort de traction sur les macromolécules d'un élastomère. (Ex.: caoutchouc naturel vulcanisé) (a) au repos; (b),(c) traction croissante ;(d) traction légèrement inférieure à la charge de rupture

II. Comportement thermique :

Dans ce paragraphe, nous allons introduire un certain nombre de notions et d'indices qui seront utilisés ultérieurement pour caractériser les polymères.

Parmi les phénomènes qui peuvent se manifester lorsqu'on élève la température d'un polymère certains sont réversibles, d'autres irréversibles. Les modifications réversibles n'affectent ni la composition chimique du polymère, ni sa structure. Elles peuvent produire des variations dans les propriétés mécaniques, diélectriques ou autres, Mais ces variations ne sont pas définitives: le passage d'un état T_1 , à un état T_2 , par échauffement peut être annulé par refroidissement et l'état T_1 retrouvé. Au contraire, les modifications irréversibles altèrent la composition chimique et la structure du polymère de manière définitive [7]. Suivant les suggestions de Boyer [8], nous distinguerons parmi ces modifications les transitions et les relaxations :

- Par **transition**, nous désignerons le passage d'un état physique donné à un autre état physique. Comme exemple de transition, citons :
 - ❖ La transition vitreuse (passage de l'état vitreux à l'état non rigide).
 - ❖ La fusion (passage de l'état non rigide à l'état liquide).
- Par **relaxation** nous désignerons tout autre phénomène réversible, détectable selon une méthode quelconque et correspondant à une modification brusque des mouvements moléculaires.

Pour le phénomène détecté, l'indice appelé relaxation est en fait l'expression d'un processus de relaxation. Il faut noter ici que cette terminologie n'est pas rigoureuse car si un indice appelé relaxation correspond bien à un processus de relaxation, à une transition correspond également un ou plusieurs processus de relaxation [8].

II.1. Transitions :

II.1.1. Principaux états physiques :

Un polymère peut se présenter selon la température à laquelle il est soumis, dans différents états physiques [20].

a) Etat vitreux ou solide rigide :

Aux très basses températures, le polymère se présente en général dans un état solide rigide c'est l'état vitreux par analogie avec le verre [9]. Cet état peut être appelé état rigidomérique. Les caractéristiques de l'état, vitreux ont été abondamment étudiées. Mentionnons que dans cet état, le polymère présente, pour des faibles valeurs de la déformation, une élasticité du type Hookéen ; pour des contraintes plus élevées, il se casse facilement.

b) Etat solide non rigide :

Pour une valeur de température propre au matériau, le polymère quitte cet état vitreux. Il passe alors à un état de moindre rigidité où vont se manifester selon sa structure des caractéristiques soit élastiques, soit plastiques, soit élastiques caoutchoutiques.

Les polymères à haut degré de cristallinité présentent sur un long intervalle de température des caractéristiques plastiques. Leur état est alors qualifié de plastomérique. Les polymères amorphes présentent peu ces caractéristiques plastiques, ils manifestent très rapidement, après l'abandon de l'état vitreux, des caractéristiques d'élasticité caoutchoutique, leur état est appelé élastomérique. Les polymères semicristallins et grâce à leur partie cristalline, manifestent des caractéristiques de plasticité, après l'abandon de l'état vitreux sur un intervalle plus ou moins long de température. Puis, sous l'effet de l'échauffement, les caractéristiques de l'élasticité caoutchoutique apparaissent se combinant aux caractéristiques de plasticité : le polymère est alors dans l'état dit plasto-élastomérique.

c) Etats liquide et visqueux :

Le polymère va quitter pour une valeur donnée de la température cet état solide non rigide et un écoulement va se produire, le polymère passe plus ou moins rapidement à l'état liquide (état liquidomérique) selon, sa structure. Un polymère hautement cristallin passe en général très rapidement de l'état non rigide plastique à

l'état liquide. La fusion est franche précédée parfois d'un très court état élastomérique. Le passage est appelé fusion cristalline. Un polymère amorphe quitte très progressivement l'état élastomérique. Il entre dans un état pâteux, visqueux abandonnant ses qualités d'élasticité. Il présente des propriétés viscoélastiques puis il atteint l'état visqueux. Un polymère semicristallin ne présente pas de fusion franche, caractéristique des produits de haute cristallinité. Il fond progressivement et la largeur de l'intervalle de fusion est sensiblement proportionnelle à la teneur en parties amorphes. A l'état liquide, un polymère n'a, en général, que peu d'intérêt.

II.1.2. Principales transitions :

a) Transition vitreuse :

Si on laisse un objet en plastique dehors pendant l'hiver on remarque qu'il se fissure et se casse plus facilement qu'en été. Ce phénomène observé est dû essentiellement au passage du polymère par sa température de transition vitreuse. Un polymère refroidi en dessous de sa température de transition vitreuse devient dur, cassant et fragile comme le verre. Les principales méthodes physiques qui ont été employées pour observer la transition vitreuse sont: les méthodes calorimétriques (comme l'analyse enthalpique différentielle DSC), la méthode des courants de dépolarisation stimulés thermiquement, la RMN . . .

Le passage de l'état vitreux (solide rigide) à l'état solide non rigide se produit à une température T_g dite de transition vitreuse. Les polymères semicristallins et particulièrement les polymères amorphes présentent d'une manière nette cette transition. Par contre, les polymères à haute cristallinité qui conservent des caractéristiques plastiques sur une gamme très étendue de températures (polytétrafluoroéthylène par exemple) ne présentent pas de transition facilement identifiable. D'une façon générale, lorsque la cristallinité dépasse 70%, l'importance de la transition vitreuse s'atténue fortement. Cette transition est un phénomène du second ordre. Elle s'accompagne d'une augmentation sensible du volume libre et au niveau moléculaire d'un important mouvement de segments de chaînes (figure I-4).

Le comportement rhéologique lors de cette transition se caractérise par des phénomènes viscoélastiques.

b) La transition liquide-liquide:

Une transition ou une relaxation est possible au-dessus de T_g selon Boyer [8]. Mise en évidence en 1963 à partir de travaux sur le polystyrène, elle a été appelée transition liquide-liquide. Elle est repérée par une température T_{ll} , pour signifier le passage d'un état liquide super refroidi où la rotation des chaînes est gênée en raison de la proximité des chaînes voisines vers un deuxième état liquide où des rotations plus libres peuvent exister.

Ce phénomène aurait son origine dans la partie amorphe du polymère. Il correspondrait à la libération de certaines molécules à l'égard de l'attraction intermoléculaire. Boyer donne comme argument pour étayer son interprétation le fait que le pontage supprime cette relaxation.

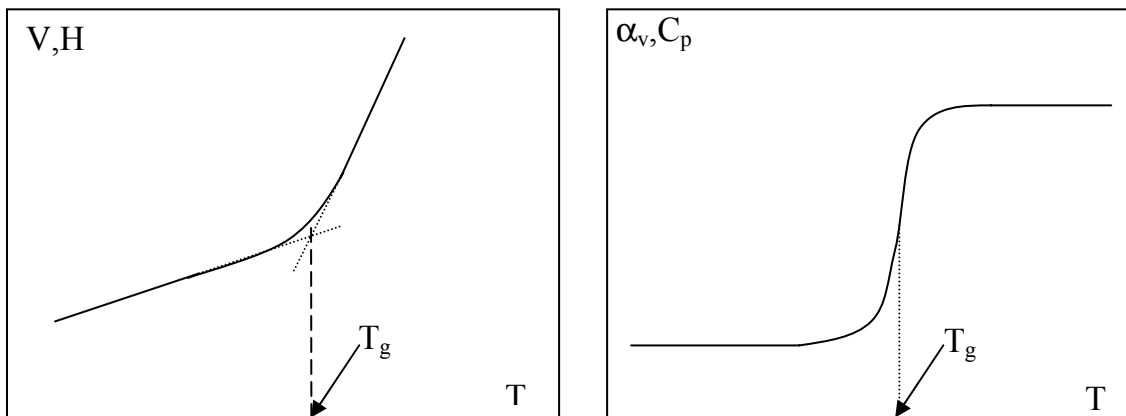


Figure I-4: *Variation du volume libre, de l'enthalpie et des coefficients α_v et C_p en fonction de la température*

Cependant, l'absence de cette transition dans le cas de certaines techniques expérimentales a poussé certains auteurs à contester son existence, comme par exemple dans les mesures de viscosité qui n'ont mis en évidence aucune discontinuité dans la région de transition liquide-liquide. Les résultats obtenus ont permis de montrer que :

- 1) T_{ll} est proportionnelle à T_g (température de transition vitreuse) selon une loi empirique [6]

$$T_{ll} = 1,2 \cdot T_g (\text{K}) \pm 0,05 \quad (\text{I-2})$$

- 2) T_{ll} , varie avec l'inverse de la masse moléculaire M_n .
- 3) T_{ll} est abaissée par les plastifiants comme la température de transition vitreuse.
- 4) T_{ll} correspond à un affaiblissement des forces secondaires, lequel mène à une diminution de la capacité des molécules entières du polymère à se déplacer.
- 5) La transition liquide-liquide se comporte comme une transition du troisième ordre; c'est-à-dire présentant une discontinuité dans la dérivé seconde du volume libre par rapport à la température.

II.2. Relaxations :

Il existe différents types de relaxation dans un polymère. Ces dernières se distinguent par différentes appellation qui leurs sont attribuées.

II.2.1. Relaxations au dessous de la transition vitreuse:

Aux très basses températures, proches du zéro absolu, les chaînes macromoléculaires peuvent être supposées inertes. Elles sont alors dans un état dit **figé** ou **gelé**. Avec l'élévation de la température certains éléments vont se libérer des contraintes qui entravent le mouvement des molécules. En général, ceux qui se libèrent les premiers sont les groupements latéraux peu volumineux, tels que les groupements CH_3 , COOCH_3 . Les premiers mouvements décrits dans la littérature sont appelés vibrations torsionnelles, apparaissent ensuite les vibrations rotationnelles. Le passage d'un type de vibration à un autre est sous la dépendance de deux paramètres:

-l'enthalpie d'activation.

-le moment réduit d'inertie ($I_R \approx \sum_i m_i r_i^2$) où m_i est la masse de l'atome i qui se situe à une distance r_i de l'axe de rotation.

Lorsque la température s'élève, des éléments se trouvant en position latérale, ou de courts segments de la chaîne principale, entrent en mouvement assez vite. Plusieurs types de mouvements ont été décrits dans ce cas:

- Un type de mouvement particulier, le mouvement de **Schatzki** (ou **crankshaft motion**) comme le montre la figure (I-5), que l'on pourrait traduire par un mouvement de manivelle qui mettrait en jeu 3 ou 4 atomes de carbone tournant autour d'un axe colinéaire à partir de la chaîne principale.
- Un mouvement survenant aux extrémités des chaînes : mouvement de réorientation, ou de rotation.

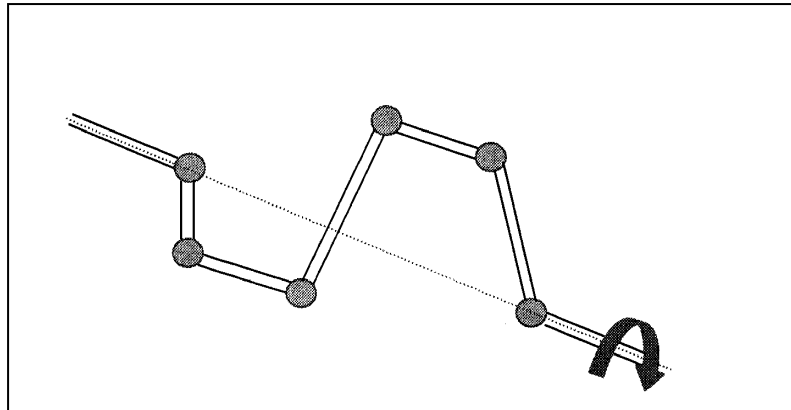


Figure I-5 : *Modèle de Schatzki*

II.2.2. Relaxations au niveau de la transition vitreuse :

Les mouvements cités jusqu'ici ne mettent en jeu qu'un nombre restreint d'atomes de carbone. Par contre, les processus agissant lors de la transition vitreuse font intervenir un nombre plus élevé d'atomes de carbone de la chaîne principale, de l'ordre de 40 à 50. Pour caractériser l'agitation de la macromolécule, on parle de mouvements **micro browniens** par analogie avec l'agitation des molécules d'un gaz, les segments amorphes des chaînes peuvent en effet être animés d'un mouvement désordonné.

II.2.3. Relaxation au dessus de la température de transition vitreuse

A un niveau élevé de température, l'agitation de la macromolécule peut acquérir une autonomie de recouvrement par rapport aux molécules voisines. Le polymère s'approche alors de l'état liquide. Ce passage de l'inertie à l'agitation désordonnée de l'état liquide ne se fait pas d'une manière continue mais par paliers plus ou moins faciles à mettre en évidence. En général, la RMN est la plus efficace par sa sensibilité et sa spécificité à détecter l'apparition d'un type nouveau de mouvement.

II.2.4. Les indices de relaxation :

Il existe actuellement 2 nomenclatures pour désigner les relaxations.

a) Nomenclature α , β , γ , δ :

Cette nomenclature utilisant les lettres de l'alphabet grec comporte 5 relaxations appelées, α , β , γ , δ , ϵ (voir figure I-6).

Relaxation α : Elle se situe à une température très voisine de la température de transition vitreuse, elle est considérée comme un début de transition vitreuse.

Relaxation β : Celle-ci se situe légèrement au-dessous de la transition vitreuse.

Relaxation γ : Cette relaxation se situe au-dessous de la température de relaxation β , Elle est appelée processus à basse température.

Relaxation δ : Elle se situe à un niveau encore plus bas que la relaxation γ (souvent désignée par processus à très basse température).

Relaxation ϵ : Elle se situe après la relaxation δ à très basse température, elle est rarement observée.

b) Nomenclature rappelant les états physiques:

Boyer [8] a proposé une autre nomenclature pour désigner ces relaxations: celles situées en dessous de T_g sont désignées par les lettres Tgg (glass glass transition), la plus proche de T_g est appelée T_{gg_1} . La relaxation d'un niveau inférieur à T_{gg_1} est appelée T_{gg_2} . Cette relaxation semble donc différente de la relaxation α du système précédent dont l'origine serait dans la partie cristalline.

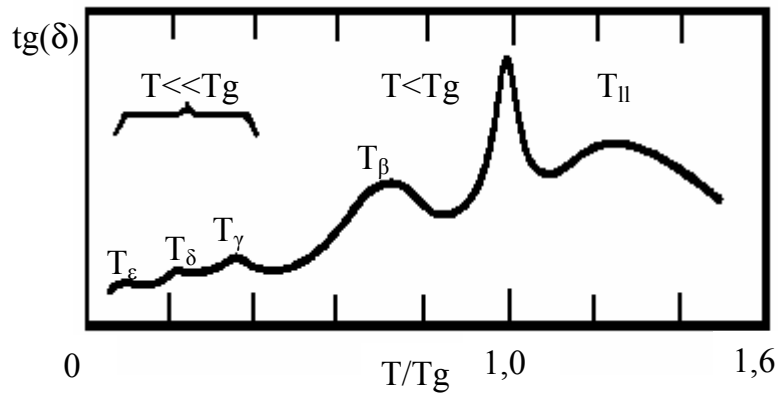


Figure I-6 : *Différentes relaxations observées à partir des mesures de pertes diélectriques*

Les deux nomenclatures continuent d'être utilisées mais il semble parfois difficile de trouver une équivalence entre les 2 systèmes. Boyer [8] suggère que la relaxation α correspond à ce qu'il appelle T_{gg1} , c'est à dire à la relaxation sous vitreuse la plus proche de la transition vitreuse.

Mais en tout état de cause nous avons choisi la première nomenclature qui se révèle très pratique et qui a été retenue par la majorité des auteurs.

L'ensemble des transitions et relaxations présenté peuvent être détectées en utilisant un certain nombre de techniques expérimentales comme l'analyse enthalpique différentielle DSC, la méthode des courants de dépolérisation stimulés thermiquement, la méthode des pertes diélectriques ou la méthode du fluage thermostimulé.

Chapitre II

Méthode des courants thermiquement stimulés

I. Historique de la technique des courants thermiquement stimulés :

Cette technique mise au point en 1964 par Bucci et Fieschi [10] a donné des informations intéressantes dans l'étude des défauts ponctuels d'halogénures alcalins [11], d'alcalino-terreux [12]. Elle a été également utilisée dans d'autres domaines comme l'étude des liquides polaires, de la glace [13], du sélénium [14] de matériaux ferroélectriques [15] de films minces de silice [16]...

Les niveaux des pièges dans les semi-conducteurs ont été aussi étudiés par les thermocourants de dépolariation [17].

Aussi nous désignerons cette méthode dans tout notre mémoire par la méthode C.T.S. Cette technique s'est avérée très utile dans l'étude des polymères et elle a largement contribué à une meilleure connaissance de leurs propriétés [18]. Les résultats obtenus par cette technique dans l'investigation des propriétés des polymères sont très encourageants. Les travaux de plusieurs auteurs [5] [19] [21] ont montré que malgré la complexité structurale des polymères et de leur comportement, cette technique permet de déceler les moindres manifestations thermiques et ce sur un même spectre. De plus, et grâce à son haut pouvoir de résolution, elle permet d'identifier les entités relaxantes et les énergies mises en jeu dans les différents processus. Enfin, par les nombreux avantages qu'elle présente, cette technique est devenue l'une des principales méthodes d'analyse à stimulus thermique notamment pour l'étude des substances polymériques.

II. Principe de la technique :

II.1. Obtention des spectres complexes :

Le principe de la méthode consiste à soumettre l'échantillon à étudier à un champ électrique E_p , à une température T_p appelée température de polarisation ; suffisamment élevée, pour permettre aux entités mobiles que l'on souhaite étudier de

s'orienter (Figure. II-1). Le matériau acquiert alors une polarisation P_0 . Le système est ensuite refroidi, en présence du champ électrique E_p , jusqu'à une température T_0 très inférieure à la température de polarisation T_p . La polarisation ainsi acquise par l'échantillon est gelée. Ce dernier est alors court-circuité afin que les phénomènes de charges résiduelles puissent être éliminés, de cette façon, seuls les phénomènes d'orientation sont maintenus. L'échantillon est branché ensuite à l'entrée d'un électromètre sensible et une remontée contrôlée de la température permet d'observer le courant de dépolarisation qui traduit le retour à l'équilibre des entités

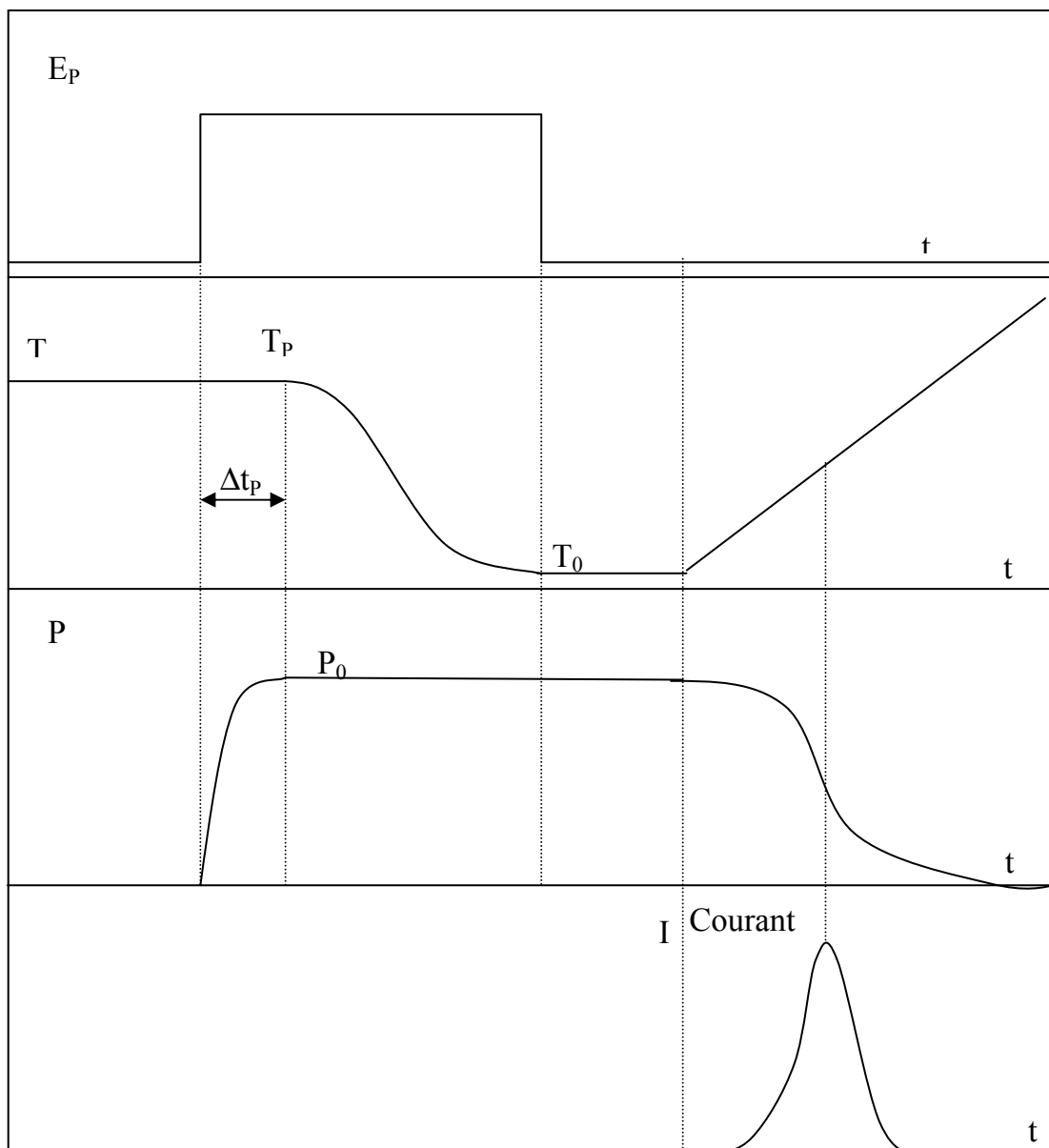


Figure II-1 : Schéma de principe des C.T.S.

précédemment polarisées. Celui-ci se présente sous forme d'un pic asymétrique. La variation du courant de dépolarisation en fonction de la température permet de caractériser les différentes relaxations présentes dans le matériau.

Cette technique a l'avantage d'éliminer les phénomènes de conduction, ce qui lui confère une grande sensibilité.

Les spectres obtenus sont généralement complexes, la technique des polarisations fractionnées permet alors leur résolution expérimentale en spectres élémentaires qui peuvent être décrits correctement en faisant l'hypothèse d'un temps de relaxation unique.

II.2. Résolution expérimentale des spectres :

En général les spectres de thermocourants sont complexes ce qui nécessite une décomposition en spectres élémentaires à temps de relaxation supposé unique. Pour ce faire, la technique des polarisations fractionnées mise en évidence par Bucci, Fieschi et Guidi [22] puis utilisée par Lacabanne [46] est utilisée.

Elle permet de résoudre expérimentalement ces spectres complexes en spectres élémentaires caractérisés par un temps de relaxation unique.

Le protocole de manipulation est le suivant : l'échantillon est polarisé à la température T_p pendant 2 minutes, ainsi, tous les dipôles ayant un temps de relaxation $\tau < \tau(T_p)$ s'orientent dans la direction du champ électrique E_p .

La température est ensuite abaissée, en présence de E_p , jusqu'à la valeur $T_c = T_p - \Delta T$ où ΔT est de l'ordre de 5°C à 10°C . Le champ E_p est alors supprimé et l'échantillon court-circuité à cette température pendant un intervalle de temps de 2 minutes, afin de permettre aux dipôles dont le temps de relaxation $\tau(T)$ est inférieur à $\tau(T_c)$ de revenir à l'équilibre. De ce fait, seules les entités dont $\tau(T_c) < \tau < \tau(T_p)$ seront affectées par le champ électrique. La température est ensuite abaissée jusqu'à la valeur T_0 suffisamment basse pour pouvoir geler les dipôles affectés. Un chauffage de l'échantillon permet d'enregistrer le pic de thermocourants correspondant à cette « fenêtre » de polarisation de 5°C ou 10°C . En déplaçant la température T_p dans la plage de température à explorer, on arrive à décomposer le spectre complexe en

spectres élémentaires. Le schéma de principe de cette technique est reproduit sur la figure (II-2).

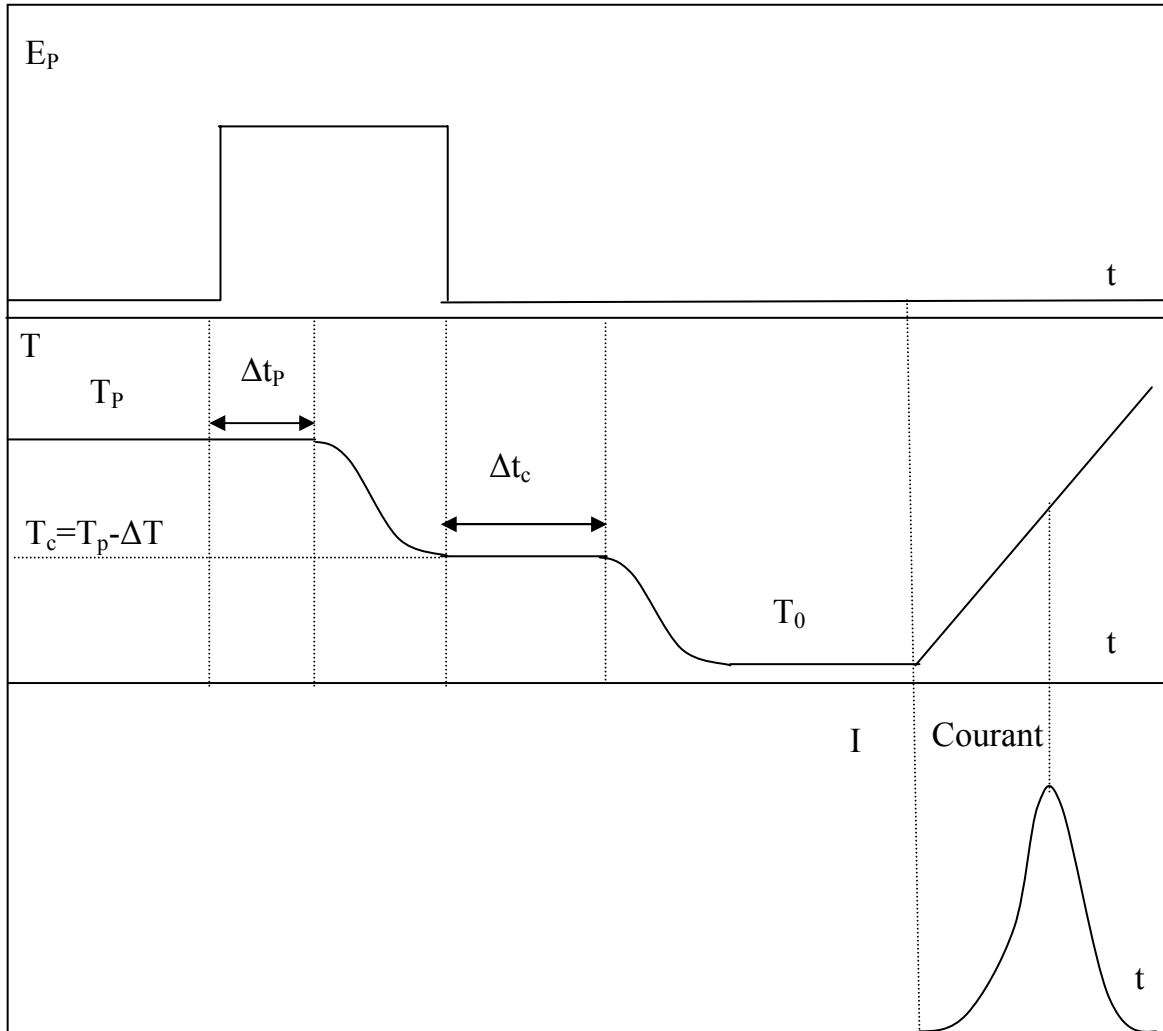


Figure II-2 : Schéma de principe de la technique des polarisations fractionnées

II.3. Analyse des spectres :

Les spectres complexes ne permettent pas une détermination univoque des paramètres caractéristiques (temps de relaxation, enthalpie d'activation...). On est donc amené à ne considérer que l'analyse des spectres élémentaires à un seul temps de relaxation qui s'effectue évidemment de la même manière que celle d'un spectre "global" à un seul temps de relaxation.

Dans le cas d'un temps de relaxation unique, l'échantillon soumis à un champ électrique E acquiert une polarisation $P(T)$ dont la variation, à une température T donnée, s'exprime par la relation :

$$\frac{dp}{dt} = - \frac{p}{\tau} \quad (\text{II-1})$$

Où τ est le temps de relaxation.

La variation de la polarisation P au cours d'une remontée de température se traduit par l'apparition d'un courant de dépolarisation opposé au courant de polarisation. La densité de courant de dépolarisation est donnée par :

$$J(t) = - \frac{dp}{dt} \quad (\text{II-2})$$

Dans le cas d'un champ électrique uniforme, l'évolution de la polarisation au cours du temps, est régie par l'équation différentielle donnée par :

$$\frac{dp(t)}{dt} + \frac{p(t)}{\tau(T)} = 0 \quad (\text{II-3})$$

L'intégration de cette équation (II-3), en prenant comme origine des temps l'instant où on court-circuite l'échantillon, donne :

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

Où P_0 est la polarisation à saturation acquise par l'échantillon. Elle est donnée par :

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

Avec :

- k : constante de Boltzmann
- N : le nombre de dipôles par unité de volume
- μ : le moment dipolaire de l'unité polarisable.

Dans le cas où le temps de relaxation τ varie en fonction de la température, suivant une loi d'*Arrhenius* :

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

Où ΔH représente l'enthalpie d'activation et τ_0 le facteur préexponentiel.

La densité de courant de dépolarisation donnée par l'équation (II-2), évolue alors en fonction de la température selon l'équation :

$$J(T) = \frac{P_0}{\tau_0} \exp\left(-\frac{\Delta H}{KT}\right) \exp\left[-\frac{1}{\tau_0} \int_0^t \left(-\frac{\Delta H}{KT(t')}\right) dt'\right] \quad (\text{II-7})$$

Nous remarquons d'après cette dernière équation, que le courant de dépolarisation se manifeste sous la forme d'un pic asymétrique. Cette asymétrie est bien vérifiée par tous les résultats obtenus, sur une variété de polymères [23][5].

II.4.Dépendance en température du temps de relaxation :

Les polymères présentent deux comportements différents en fonction de la température : à savoir au-dessus ou au-dessous de la température de transition vitreuse T_g .

Cependant, et pour simplifier le problème on utilise deux types d'équations pour le temps de relaxation :

Pour des températures inférieures à la température de transition T_g , on appliquera le formalisme d'*Arrhenius* [23].

Pour des températures au-delà de T_g , on utilisera les équations du type *Williams-Landel-Ferry* [40].

II.4.1. Théorie d'Arrhenius :

Dans la zone de température où l'échantillon est en situation isoconfigurationnelle ($T < T_g$), on observe dans le tracé du logarithme du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température, une relation de linéarité. Les temps de relaxation correspondants obéissent dans ce cas à l'équation d'*Arrhenius*

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (\text{II-8})$$

Où :

- τ_0 est le facteur préexponentiel.
- ΔH est l'enthalpie d'activation.

Eyring [25] s'est basé pour le traitement de la relaxation dipolaire, sur le modèle de deux états activés séparés par une barrière de potentiel qui correspond à une certaine variation d'énergie libre ΔG . Le temps de relaxation dans ce cas est donné par :

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

Où h est la constante de Planck, k est la constante de Boltzman et T la température.

En remplaçant ΔG par son expression on aboutit à :

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

Cette équation est de la même forme que celle proposée par Arrhénius, avec :

$$\tau_0 = \frac{h}{kT} \exp - \left(\frac{\Delta S}{k} \right) \quad (\text{II-11})$$

- ΔS représente l'entropie d'activation.

Cependant, la variation du facteur préexponentiel τ_0 est négligeable devant celle du terme exponentiel. L'enthalpie d'activation déduite à partir de l'équation (II-10) sera donc pratiquement égale à celle déduite de l'équation (II-8). Cependant, l'intérêt de l'utilisation du formalisme d'*Eyring* est la détermination de l'entropie d'activation qui évalue le nombre d'états activés possibles lors de la transition. Dans ce cas, l'équation de Boltzman [2] donne:

$$\Delta S = k \log(W) \quad (\text{II-12})$$

Où W : est le nombre d'états activés accessibles par les entités relaxantes.

II.4.2. Théorie d'Hoffman-Williams-Passaglia :

A partir de travaux sur les n-paraffines, *Hoffman - Williams - Passaglia* [20], ont montré l'existence d'une relation linéaire entre l'enthalpie et l'entropie d'activation :

$$\Delta H = \Delta H_0 + T_c \Delta S \quad (\text{II-13})$$

Où:

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

- T_c est la température à laquelle l'enthalpie libre ΔG est égale à ΔH_0 . T_c est appelée : température de compensation.

L'équation d'Arrhénius devient alors:

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

Avec :

$$\tau_c = \tau_0 \exp \left(\frac{\Delta H}{KT_c} \right) \quad (\text{II-15})$$

Le tracé de $\text{Log}(\tau)$ en fonction de l'inverse de la température se traduit par des droites qui convergent vers un point dont les coordonnées sont (T_c^{-1}, τ_c) .

A la température de compensation T_c , tous les temps de relaxation deviennent égaux à τ_c . La détermination des paramètres de compensation (τ_c, T_c) , peut être effectuée d'une autre façon. En effet, si on trace $\text{Log}(\tau_0)$ en fonction de ΔH , les points expérimentaux définissent une droite de pente : $-1/KT_c$. Il faut noter que tout ce que nous venons de voir, n'est valable qu'à l'état vitreux [23], c'est-à-dire, pour des températures inférieures à la température de transition vitreuse ($T < T_g$). Au-delà de celle-ci, c'est à dire à l'état caoutchoutique, d'autres théories prennent place.

II.4.3. Théorie de Williams-Landel-Ferry :

Au-delà de la température de transition vitreuse T_g , la variation du logarithme du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température, n'est plus linéaire. La hauteur de la barrière de potentiel devient une fonction de la température. Le modèle *d'Arrhénius* n'est plus valable dans ce cas. *Williams-Landel et Ferry* [40], ont développé une théorie qui a donné jusqu'à présent des résultats satisfaisants sur de nombreux polymères. Une étude détaillée de cette théorie a été déjà effectuée [23]. Nous nous contenterons ici seulement de donner l'équation de base pour

l'exploitation des résultats. Le temps de relaxation dans ce cas, peut se mettre sous la forme d'une équation du type :

$$\tau(T) = \tau_{0v} \exp\left(\frac{1}{\alpha_f (T - T_\infty)}\right) \quad (\text{II-16})$$

Dite équation de *Vögel* [23].

Où :

- α_f est le coefficient de dilatation thermique de la fraction du volume libre.

- τ_{0v} facteur préexponentiel de l'équation de *Vögel*.

- T_∞ température au-dessus de laquelle il y a redistribution du volume libre [5].

La température T_∞ , dite aussi température critique, intervient dans le tracé de

$\text{Log}(\tau(T)) = f\left(\frac{1}{T - T_\infty}\right)$ appelé aussi "diagramme de *vögel*". En fait, elle permet de

linéariser les courbes $\text{Log}(\tau(T)) = f(1/T)$ qui, dans ce cas, ne sont plus linéaires.

II.5. Exploitation d'un pic de thermocourants :

Après avoir décomposé le spectre complexe en spectres élémentaires par la méthode des polarisations fractionnées (Cf paragraphe II-2), il est nécessaire de connaître les énergies mises en jeu et les temps de relaxation pour chaque processus à temps de relaxation supposée unique.

Plusieurs méthodes sont proposées dans la littérature pour la détermination de tels paramètres. Nous citerons dans ce qui suit, les méthodes les plus couramment utilisées.

II.5.1. Méthode d'intégration partielle des pics :

Elle fut proposée par *Bucci-Fieschi et Guidi* [22]. Nous avons vu que dans le cas d'un champ électrique de polarisation uniforme, l'évolution de la polarisation au

cours du temps est régie par une équation différentielle (cf équation II-3), de laquelle on peut tirer le temps de relaxation $\tau(T)$:

$$\tau(T) = \left(-\frac{dp(t)}{dt} \cdot \frac{1}{P(t)} \right)^{-1} \quad (\text{II-17})$$

Dans cette dernière expression, le paramètre $-\frac{dP(t)}{dt}$ n'est en réalité que la densité de courant $J(T)$. Ce qui permet d'écrire :

$$\tau(T) = \frac{P(T)}{J(T)} \quad (\text{II-18})$$

Le terme $P(T)$ est l'aire sous le pic élémentaire étudié (figure II-3) :

$$P(T) = \int_T^{\infty} J(T) dt \quad (\text{II-19})$$

Etant donné que les grandeurs impliquées dans l'expression du temps de relaxation (équation II-18) sont accessibles grâce à l'expérience, le tracé semi-logarithmique : $\text{Log}(\tau)$ en fonction de l'inverse de la température fait apparaître, dans le cas d'un τ de type Arrhenius, une droite de pente $\frac{\Delta H}{k}$ et d'ordonnée à l'origine $\text{Log}(\tau_0)$ desquelles on déduit les paramètres d'activation ΔH et τ_0 .

II.5.2. Méthode de la pente initiale :

Cette méthode est couramment utilisée, mais elle n'est pas aussi précise que la précédente. Elle est basée sur le fait qu'aux basses températures, le facteur

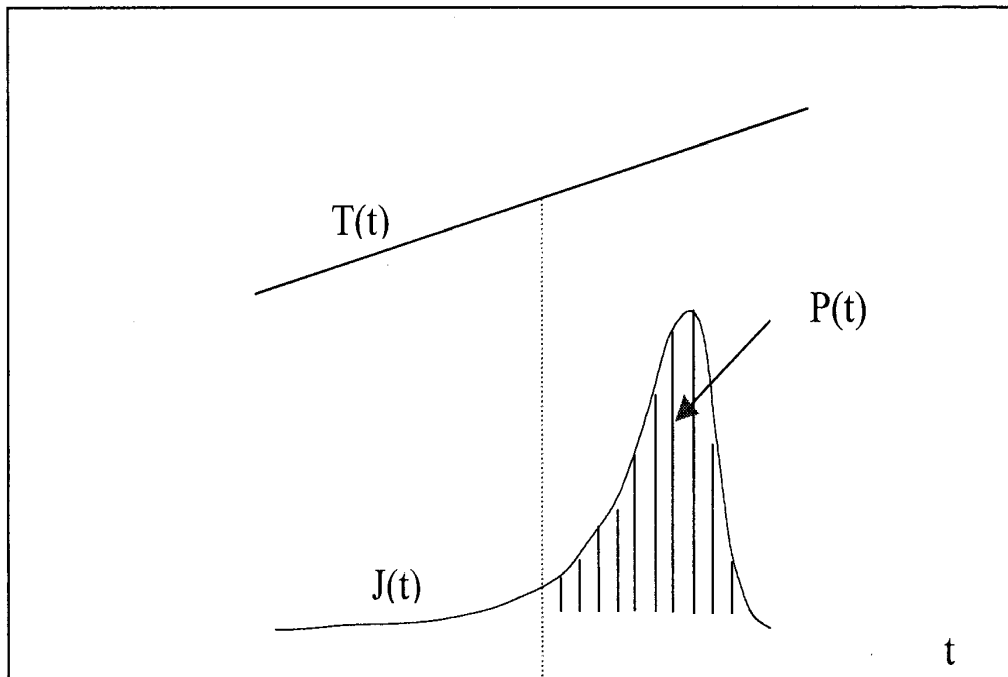


Figure II-3: Exploitation d'un pic élémentaire de C.T.S.

$\exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right)$ dans l'expression (II-7) prédomine et l'autre terme peut être considéré constant, on a alors :

$$J(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (\text{II-20})$$

En reportant sur un graphe semi-logarithmique $\text{Log}(J(T)) = f(1/T)$ on peut tirer l'enthalpie d'activation. Cette méthode offre par sa simplicité un moyen rapide d'évaluation de l'enthalpie d'activation.

Une variante de cette méthode est utilisée pour résoudre les spectres complexes de thermo-courants, notamment si on veut éviter de faire des remontées élevées de la température (comme c'est le cas des pics vieillis, où le fait de dépasser une certaine température fait disparaître le phénomène étudié).

Cette variante est plus connue sous le nom de méthode des pentes initiales successives. Son principe est le suivant :

On polarise l'échantillon à une température T_p puis on refroidit le système jusqu'à une température T_0 à laquelle on court-circuite l'échantillon. Par la suite, on chauffe le système jusqu'à une température $T_X = T_0 + X$, où X est une fenêtre de température adéquate. Au cours de cette remontée les entités relaxantes relatives à cette plage de températures vont se manifester et l'utilisation de la méthode de la pente initiale permet de déduire le ΔH qui leur est associé.

On refroidit de nouveau le système jusqu'à T_0 et on remonte jusqu'à $T_{2X} = T_0 + 2X$. Une autre famille d'entités relaxantes se manifeste alors. On continue de la sorte jusqu'à balayer tout le spectre complexe.

II.5.3. Méthode des demi – hauteurs :

Cette méthode permet d'obtenir rapidement une estimation de l'enthalpie d'activation, à condition de connaître avec précision la température maximum T_M du pic de thermocourant et les températures T_1 et T_2 à la mi-hauteur du pic. Grossweiner [6] a proposé la formule empirique :

$$\Delta H = 1,51 \cdot k \cdot \frac{T_1 \cdot T_M}{T_M - T_1} \quad (\text{II-21})$$

II.6. Brèves notions sur la méthode des pertes diélectriques et sur la technique d'analyse enthalpique différentielle (DSC) :

II.6.1. Technique d'analyse enthalpique différentielle (DSC) :

Les mesures par analyse enthalpique différentielle (DSC) consistent à accéder à la différence entre les changements enthalpiques que subissent un échantillon et une référence inerte placés dans une cellule de mesure. Au cours d'une remontée de température, un signal proportionnel à la différence de la chaleur fournie à l'échantillon et une référence est enregistré. Le thermogramme obtenu fait apparaître

une ou plusieurs discontinuités (saut de chaleur spécifique ΔC_p) qui traduisent l'existence de transitions dans le polymère.

ΔC_p est donné par la relation [5]. :

$$\Delta C_p = \frac{1}{m \cdot p} \cdot \frac{dH}{dt} \quad (\text{II-22})$$

Où :

- $\frac{dH}{dt}$: est le flux différentiel de chaleur nécessaire pour maintenir à la même température le matériau et une référence inerte.
- m : est la masse de l'échantillon.
- $p = dT/dt$: est la vitesse de balayage en température.

II.6.2. Mesures des pertes diélectriques:

Lors de la décomposition du spectre complexe en spectres élémentaires à un seul temps de relaxation il est possible d'étudier la variation des propriétés diélectriques du matériau en se basant sur un mécanisme à temps de relaxation unique, la variation du temps de relaxation en fonction de la température est obtenue à partir de l'équation (II-18)

II. 6.2.1 Equation de Debye :

Si on soumet un matériau solide ou liquide formé de dipôles identiques, sans interactions, à un champ électrique alternatif, il apparaît un phénomène de relaxation dipolaire.

La permittivité complexe ϵ^* est alors régie par une équation de *Debye* [2]

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

Où :

- τ est le temps de relaxation d'une famille de dipôles supposés identiques.
- $\omega=2\pi f$ (f est la fréquence).

Dans le cas des CTS, la fréquence équivalente est de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-4} Hz.

Si on identifie les parties réelles et imaginaires, on obtient les expressions de ϵ' et ϵ'' en fonction de f :

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

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

ϵ' exprime le pouvoir inducteur et ϵ'' l'effet dissipatif. Des deux expressions (II-24) et (II-25) on déduit l'équation :

$$\left(\epsilon' - \frac{\epsilon_s + \epsilon_{\infty}}{2} \right)^2 + \epsilon''^2 = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{2} \right)^2 \quad (\text{II-26})$$

les variations de ϵ' et ϵ'' en fonction de la fréquence f sont reproduites sur les figures (II-4) et (II-5).

La représentation de ϵ'' en fonction de ϵ' dans le plan complexe est un demi-cercle de

centre $\left(\frac{\epsilon_s + \epsilon_{\infty}}{2}, 0 \right)$ et de rayon $\left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{2} \right)$.

Cette représentation est connue sous le nom de diagramme de Cole et Cole (figure (II-6))

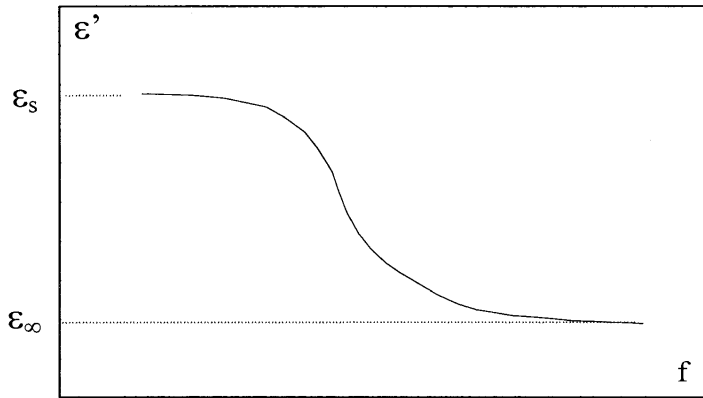


Figure II-4 : Variation de la dispersion diélectrique ϵ' en fonction de la fréquence.

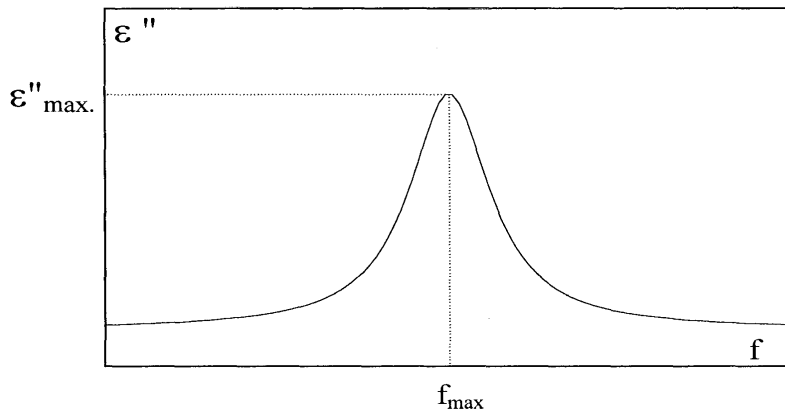


Figure II-5: Variation de l'absorption diélectrique ϵ'' en fonction de la fréquence.

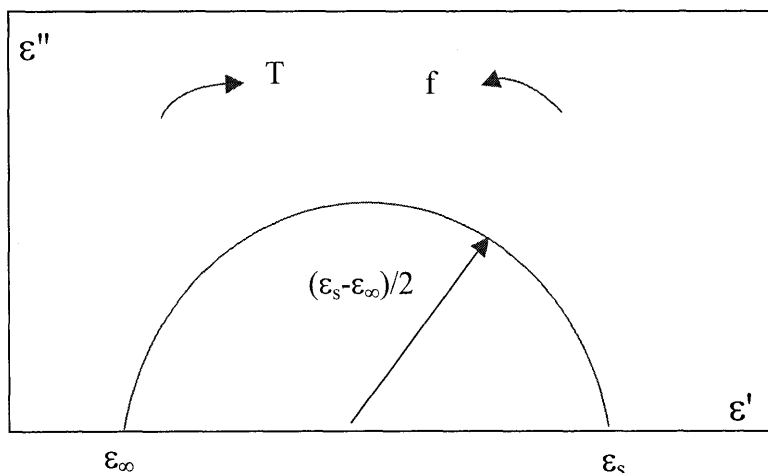


Figure II-6 : Diagramme de Cole et Cole

II.6.2.2 Effet de la température :

L'étude de l'évolution de la permittivité complexe en fonction de la température n'est pas aussi simple que celle en fonction de la fréquence. L'exploitation des courbes faisant intervenir le temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température montre que ces dernières présentent la même allure que celles tracées en fonction de la fréquence [26].

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

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

II.6.2.3 Calcul des facteurs ε' et ε'' à partir des spectres C. T S :

L'échantillon étudié présente plusieurs manifestations thermiques correspondant aux différentes transitions et relaxations. L'étude de la structure fine, permet de déduire la polarisation P_i de chaque sous mode de relaxation

$$P_i = \int J(t)dt \quad (\text{II-27})$$

Ceci nous permet de déterminer, soit le produit $N\mu^2$ (équation II-5), soit la dispersion diélectrique relative ($\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$) associée à chaque mode à partir de l'équation :

$$P = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \varepsilon_0 E \quad (\text{II-28})$$

Où :

- ε_s désigne la constante diélectrique relative "avant" la relaxation.

- ε_∞ désigne la constante diélectrique "après" la relaxation.

La polarisation P est déterminée grâce à l'expérience, un calcul de la dispersion diélectrique se fait donc sans aucune difficulté à partir de l'équation (II-28).

La connaissance de la dispersion diélectrique ($\epsilon_s - \epsilon_\infty$) et du temps de relaxation $\tau(T)$ permet ainsi de calculer expérimentalement les parties réelles ϵ' et imaginaires ϵ'' de la constante diélectrique ϵ^* à partir des équations (II-24) et (II-25).

Chapitre III

Vieillesse physique

I. Définition :

On appelle vieillissement toute altération lente des propriétés d'un matériau résultant de son instabilité propre ou de l'effet de l'environnement. Cette altération peut concerner :

- La structure chimique des macromolécules.
- La composition du matériau (pénétration ou départ de petites molécules).
- Son état physique (taux de cristallinité, fraction de volume libre, contrainte interne, etc.) [27].

Par la suite on appellera vieillissement physique tout processus conduisant à une altération des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification chimique de ce dernier ni à l'échelle macromoléculaire, ni à l'échelle moléculaire (pas de modification de distribution de masse des molécules, ni de réticulation).

Le vieillissement physique résulte soit de la modification de la configuration macromoléculaire par la relaxation d'enthalpie ou de volume, soit du phénomène de transport (pénétration de solvant, migration d'adjuvant) [27].

Le phénomène de vieillissement physique a été mis en évidence pour la première fois par KOVACS [28]. L'étude globale du vieillissement physique peut être décomposée en quatre parties :

- **L'expertise** : elle consiste en l'analyse et la recherche des facteurs provoquant le vieillissement, ou toute autre anomalie de comportement due au vieillissement, ainsi que les corrélations possibles entre les différents paramètres de fabrication ou d'utilisation.
- **L'optimisation** : celle-ci a pour but l'amélioration de la stabilité du matériau par modification soit de sa structure, soit de sa composition et l'élaboration d'une formulation pour une utilisation optimale.
- **L'évaluation de la durée de vie** : elle consiste à accélérer le vieillissement et à étudier les modèles cinétiques permettant la prédiction de la durée de vie.
- **Recherche de base** : celle-ci est axée sur les mécanismes du vieillissement et de la stabilisation, c'est la recherche fondamentale.

II. Mécanisme du vieillissement par relaxation de volume et d'enthalpie :

Les variations de volume et d'enthalpie sont deux aspects différents (mais parallèles) d'un même phénomène d'évolution de la configuration du réseau macromoléculaire à l'état vitreux. Il s'agit en effet d'un phénomène lié à l'instabilité propre aux matériaux amorphes au-dessous de leur température de transition vitreuse (T_g) : lorsque le polymère est refroidi de l'état caoutchoutique à l'état vitreux et lorsqu'il passe par la température de transition vitreuse T_g , la viscosité augmente brutalement ce qui entraîne une nette baisse de la mobilité macromoléculaire. Les mouvements moléculaires sont gênés par cette faible mobilité et sont ralentis sans attendre l'état d'équilibre et le matériau se fige avec un excès de volume et d'enthalpie (schéma de la figure III-1).

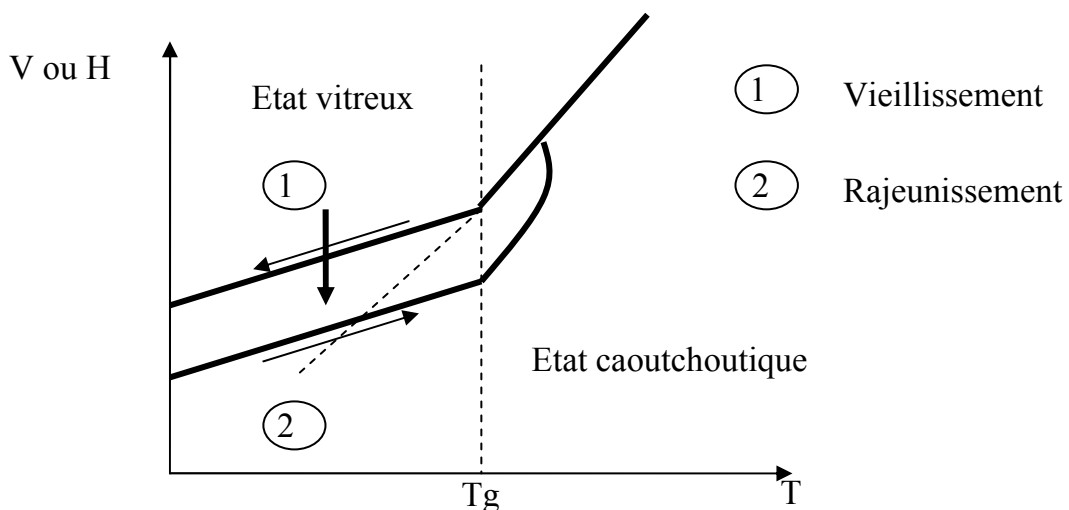


Figure III- 1 : Variation avec la température du volume V ou de l'enthalpie H d'un polymère amorphe quelconque.

Mais la mobilité résiduelle va permettre une évolution lente vers l'état d'équilibre (représenté par la flèche verticale) c'est le vieillissement par relaxation volumique (VRV).

On peut schématiser ceci comme suit :

Le volume libre V_f permettra une mobilité M qui est elle même essentielle à la réduction du volume libre dV_f/dt ; cette réduction de V_f entraîne celle de M et de dV_f/dt et ainsi de suite.



Kovacs [28] a montré que si $T_g - T_v > 10^\circ\text{C}$ (T_v étant la température de vieillissement physique), il est pratiquement impossible d'atteindre cet état d'équilibre, les mouvements dans le polymère étant gelés avant l'équilibre.

III. Caractéristiques du VRV :

A partir de tests de fluage-recouvrance effectués par Struik [29] plusieurs observations ont été effectuées :

- a- **La thermoréversibilité du phénomène de vieillissement physique :** avant chaque expérience de vieillissement, on porte le matériau à une température supérieure à la température de transition vitreuse, puis on lui fait subir une trempe jusqu'à la température de vieillissement T_v pour effacer tout effet de mémoire dans le matériau. Pour mettre en évidence la thermoréversibilité de ce phénomène, il suffit de reporter le matériau à la température où il a été trempé pour que le même effet de vieillissement soit observé [6].
- b- **La longue durée de ce phénomène :** l'évolution vers l'équilibre thermodynamique est d'autant plus longue que la température du vieillissement est distante de la température de transition vitreuse. Cette durée est donnée par l'équation : [6]

$$t_{\text{équil}} = 100.10^{(T_g - T_v)/3} \quad (\text{III- 1})$$

Par exemple pour $T_v = 30 \text{ °K}$ au-dessous de T_g , le matériau évolue pendant plus de 10^4 ans.

- c- L'indépendance de ce phénomène vis-à-vis de la nature chimique du matériau.
- d- Dans certains cas particulier, il a été constaté l'absence de la thermoréversibilité. Ceci a été observé dans le cas des polymères amorphes qui cristallisent dès que la température dépasse quelque peu la température de transition vitreuse (exemple : le PET).

IV. Influence du vieillissement physique sur les propriétés physiques :

L'effet global du VRV sur les propriétés physiques du matériau est relativement faible de l'ordre de quelques pour-cent. Cela dit le VRV affecte surtout la fraction de volume libre (de l'ordre de 2,5% du volume total). Les conséquences sur ces propriétés dépendent essentiellement de la mobilité moléculaire, c'est le cas pour le fluage et la relaxation particulièrement étudiés par Struik [29]. Les effets peuvent être schématisés par les courbes de la figure III-2, où on peut constater que la complaisance (inverse du module de fluage) diminue régulièrement avec la durée du vieillissement [43].

Pour la ductilité, elle diminue lorsque le VRV progresse car elle est proportionnelle au segment de chaîne participant au mouvement moléculaire et c'est ce qui a été constaté par Verdu [27]. Notons que la ductilité est souvent associée à l'intensité ou à la surface du pic de dissipation dans un spectre thermomécanique situé à une température inférieure à la température de l'essai.

Le VRV est d'autant plus marqué pour les échantillons initialement ductiles que ceux initialement fragiles, dont le comportement dépend beaucoup moins de la mobilité moléculaire. Généralement, on observe une diminution de la capacité de déformation plastique lors du vieillissement. L'augmentation de la capacité au seuil de l'écoulement σ_{s0} (Figure III- 3) est indépendante en valeur absolue de la vitesse

de déformation : elle atteint typiquement les 50 mégapascals pour le PVC ($\sigma_{s0} \approx 50\text{MPa}$) et peut dépasser 10MPa dans le cas du polycarbonate ($\sigma_{s0} \approx 70\text{MPa}$) [27]

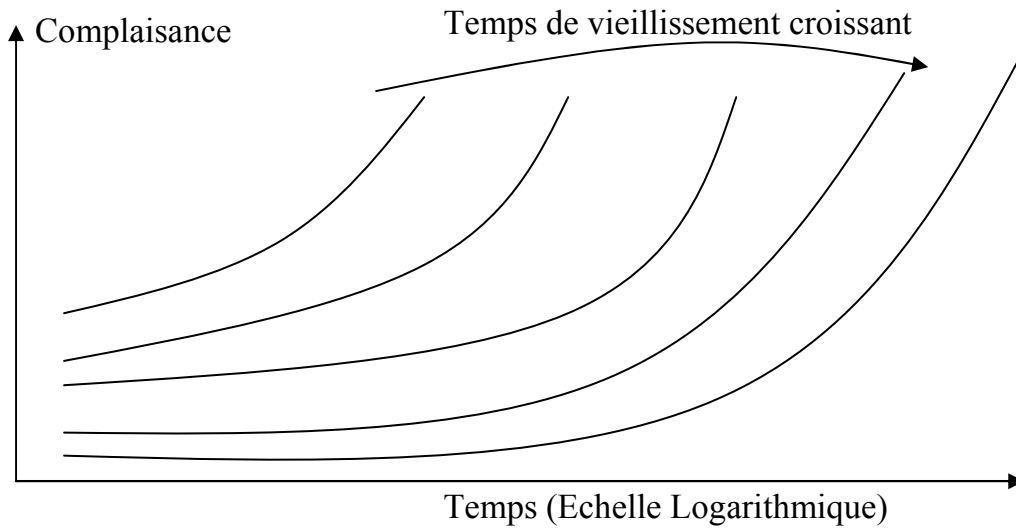


Figure III- 2 : *Courbes de fluage succédant à des temps de vieillissement*

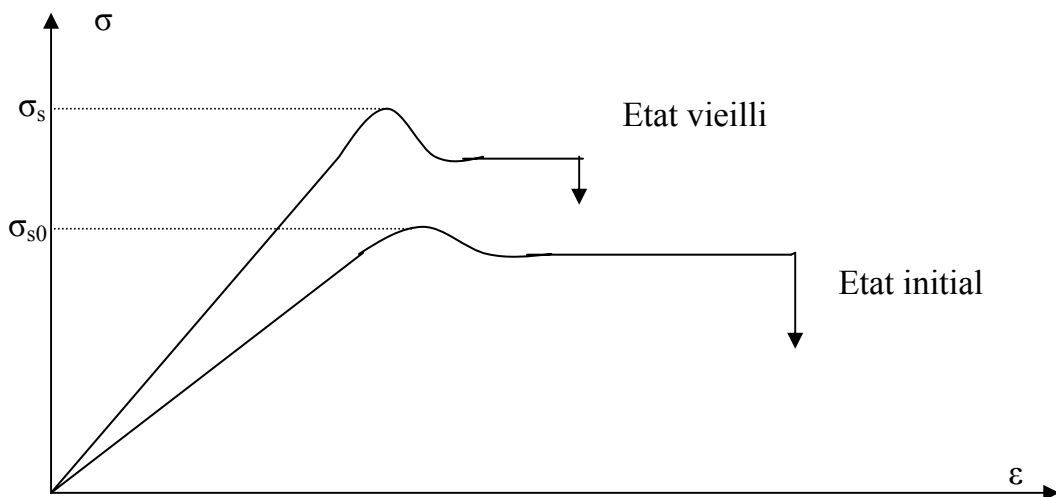


Figure III- 3 : *Schématisation des effets du vieillissement sur les courbes contraintes – déformation d’un polymère*

V. Durée de vie :

La durée de vie est le temps nécessaire pour qu'une propriété techniquement acceptable atteigne une valeur limite de sorte que le matériau puisse encore répondre de façon satisfaisante [30]. B.Fallou [32] et C.Moriane [33] se sont intéressés à l'étude de l'endurance thermique des polymères. La stabilité d'un polymère ou son vieillissement doit répondre à la question de durée de vie qui a pour but de déterminer le temps durant lequel on peut maintenir le matériau sous une contrainte C_0 ; ou autrement dit ; à une durée de service t_0 du matériau. Quelle contrainte maximale sera alors tolérée ?

La réponse à cette question doit passer par la détermination de la relation contrainte temps $C=f(t)$ [6].

Cette contrainte peut être soit le champ électrique, comme c'est le cas pour les isolations des câbles électriques ou les feuilles d'isolation des transformateurs de puissance, soit une contrainte mécanique comme c'est le cas des joints d'amortissements ou des parechocs. Ceci nous ramène à déterminer une relation du même type que celle représentée sur la figure III-4. Cette dernière décrit les variations d'une grandeur de propriété P en fonction du temps de vieillissement pour diverses valeurs C_1, C_2, C_3, \dots de la contrainte appliquée. Si on fixe une valeur de la propriété P_0 (qui dépend des critères d'emploi) on obtient la durée d'utilisation du matériau ou d'endurance. Steinnetz [34] et Lamme [35] ont publié une étude sur le vieillissement des isolants électriques, puis Montsinger [36] en 1921 pratiqua des essais de vieillissement sur les échantillons de papier imprégné d'huile minérale qui le conduisirent en 1930 à formuler une loi empirique. En 1948 Dakin [37] est l'un des premiers à formuler des expressions de la durée de vie des isolants soumis à une contrainte thermique qui est fondée sur la cinétique des réactions chimiques représentant les phénomènes élémentaires responsables de la dégradation thermique.

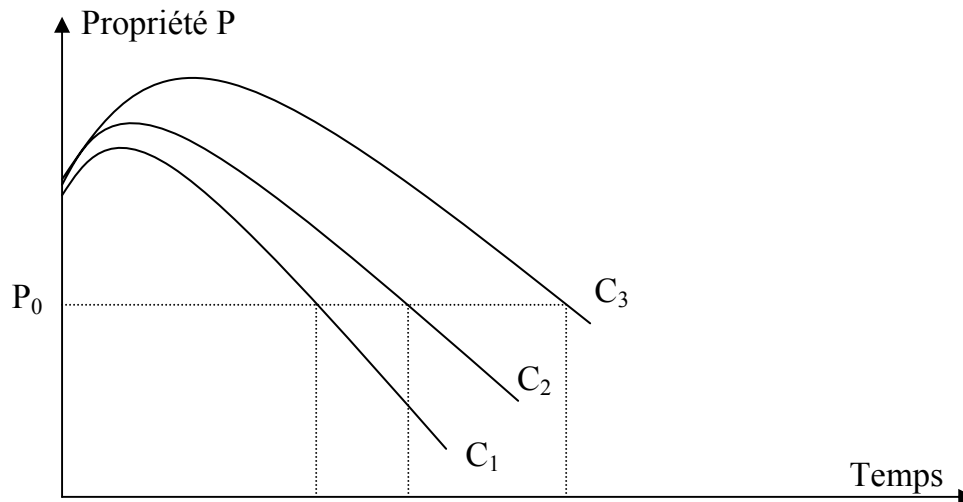


Figure III- 4: *Variation de la propriété P en fonction du temps de vieillissement*

La vitesse de la réaction chimique représentant les phénomènes de dégradation des polymères varie avec la température de vieillissement selon la loi d'Arrhenius. Cette vitesse est donnée par la relation suivante :

$$V = V_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{III- 2})$$

Où

- E : est l'énergie d'activation du phénomène en J/mole.
- R : est la constante des gaz parfaits (8,314 J/mole.K).
- V_0 : est une constante.
- T : est la température absolue en °K.

La dégradation est d'autant plus rapide que la température est élevée. La durée de vie d'un matériau isolant solide en fonction de la température de vieillissement est donnée par une relation du type Arrhenius [38] :

$$\ln(t) = A + \frac{E}{RT} \quad (\text{III- 3})$$

Où

- A : est une constante caractéristique du matériau.
- R : est la constante des gaz parfait.
- T : est la température absolue en °K.
- E : est l'énergie d'activation du phénomène en J/mole.

D'autres lois analogues à cette dernière ont été proposées, nous citerons l'équation :

$$t = C \exp - \frac{B}{T} \quad (\text{III- 4})$$

Où C, B sont des constantes caractéristiques du matériau et T la température absolue en Kelvin.

VI. Modèle théorique du vieillissement physique :

En 1981 KOVACS [28] a donné un modèle théorique rendant compte du VRV. Si on refroidit un polymère à une température $T < T_g$ le volume spécifique V du matériau est supérieur au volume d'équilibre V_∞ , l'écart est défini par le paramètre sans dimension δ tel que :

$$\delta = \frac{V - V_\infty}{V_\infty} \quad (\text{III- 5})$$

La vitesse de retour à l'équilibre $-\frac{d\delta}{dt}$ est régie par le mouvement de N paramètres physiques, chacun associé à un temps de relaxation unique τ_i ; la contribution de

chacun des paramètres est indépendante des changements affectant les autres paramètres.

On écrit la vitesse $-\frac{d\delta}{dt}$ sous forme :

$$-\frac{d\delta}{dt} = -\sum \frac{d\delta_i}{dt} = \sum a\Delta\alpha_i + \sum \frac{\delta_i}{\tau_i} \quad (\text{III- 6})$$

Où « a » est la vitesse de refroidissement et $\Delta\alpha=\alpha_f-\alpha_g$ est l'écart entre les coefficients de dilatation à l'état liquide et vitreux ; on a $\sum \Delta\alpha_i = \Delta\alpha$.

Les temps de relaxation τ_i sont fonction à la fois de la température T et de δ tel que :

$$\tau_i(T, \delta) = \tau_{i,r} \cdot a_T \cdot a_\delta \quad (\text{III- 7})$$

Où

- $\tau_{i,r}$ est le temps de relaxation τ_i à une température de référence T_r

$$a_T = \exp(-\theta(T - T_r)) \quad (\text{III- 8-a})$$

$$a_\delta = \exp\left(-\frac{(1-X)\theta_\delta}{\Delta\alpha}\right) \quad (\text{III-8-b})$$

- θ, X étant des paramètres spécifiques au matériau.

L'hypothèse principale est que la contribution g_i de chaque paramètre est indépendante de T et δ ; ce qui signifie que les deux coefficients a_T et a_δ ont pour influence de faire seulement glisser le spectre de relaxation le long de l'axe des temps sans modifier la forme de ce spectre. Kovacs [28] suppose un spectre de 33 temps de relaxation, les 16 temps les plus courts ayant une influence g_i cinq fois plus

faible que les 17 temps de relaxation les plus longs. Le retour à l'équilibre d'un tel solide peut se mettre sous la forme :

$$\bar{R}(z) = \sum_N g_i \exp\left(-\frac{z}{\tau_{i,r}}\right) \quad (\text{III-9})$$

Où « z » est le temps normalisé pour tenir compte de a_T et a_δ .

Compte tenu de la forme du spectre, l'équation III-9 est très proche de l'équation III-10 :

$$\bar{R}(z) = \exp\left(-\left(\frac{z}{\tau_r}\right)^\beta\right) \quad (\text{III-10})$$

Avec $\beta=0,455$ et $\tau_r=8,32 \cdot \tau_{17,r}$

Il est à noter que τ_r est voisin de la valeur médiane des temps de relaxation les plus longs. Par ailleurs le coefficient β est d'autant plus faible que le spectre est large.

Par ce modèle Kovacs [28] rend bien compte de tous les changements de volume spécifique liés aux variations de température et notamment il suit bien la cinétique de ces changements de volume.

En 1978 Struik [29] a proposé un modèle sur la complaisance. Il a utilisé principalement le fluage axial et le micro fluage de torsion. Au cours du vieillissement la déformation obtenue pour un même temps de fluage décroît, mais les courbes de fluage tracées en fonction de $\log(t)$ gardent à peu près la même forme et on peut les superposer en les faisant glisser le long de l'axe des temps. Si on appelle t_e et t_e' deux durées de vieillissement d'un polymère et $J_{t_e}(t)$ et $J_{t_e'}(t)$ les courbes de complaisance correspondantes, Struik [29] a montré que l'on peut écrire :

$$J_{t_e'} = J_{t_e} (a_e \cdot t) \quad (\text{III- 11})$$

Où

- a_e est un coefficient.

Il existe une analogie entre a_e et le coefficient a_δ proposé par Kovacs pour des températures peu inférieures à T_g , quand la mobilité M est suffisante, STRUIK a montré que l'inverse du paramètre a_e , augmente pratiquement linéairement avec le temps de vieillissement, ce résultat a été confirmé par d'autres auteurs [27]. Si on introduit l'influence de la température dans le coefficient a_e on obtient :

$$a_e = \exp\left(\frac{1}{f_0} - \frac{1}{f_v} \frac{H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (\text{III- 12})$$

Où l'indice '0' désigne un état de référence et 'f' la fraction de volume libre, H est l'enthalpie d'activation, elle est comprise en général entre 30 et 35 Kcal

VII. Procédure expérimentale par « CTS » :

En premier lieu l'échantillon est porté jusqu'à une température T_0 supérieure à celle de la transition vitreuse T_g , pour effacer l'histoire thermique de l'échantillon. A cet état d'équilibre métastable, on effectue une trempe rapide jusqu'à la température de vieillissement T_v , qui doit être évidemment inférieure à T_g . On maintient cet état d'équilibre thermodynamique métastable à T_v pendant un intervalle de temps Δt_v (Δt_v : durée du recuit isotherme).

Ce temps écoulé, on procède à l'enregistrement du spectre de thermocourants classique. Notons que, le recuit isotherme à T_v est effectué sans application de champ électrique. Ce dernier est appliqué une fois que la durée du vieillissement Δt_v est écoulée, la Figure III- 5 illustre la procédure expérimentale par CTS.

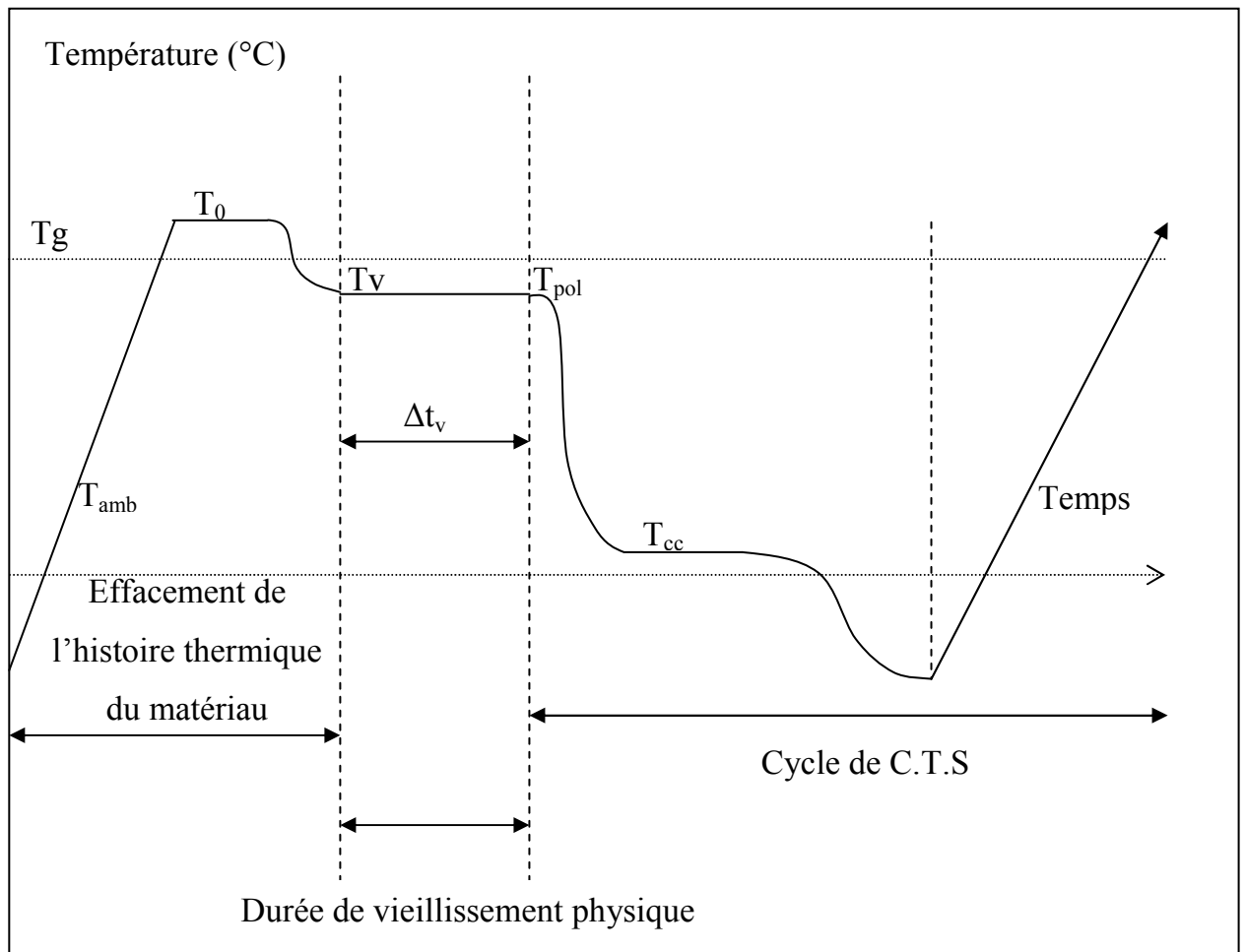


Figure III- 5 : *Procédure expérimentale par CTS*

Chapitre IV

Dispositif expérimental

Nous avons utilisé dans le cadre de nos mesures un dispositif expérimental constitué de 3 parties :

- Une cellule de mesure.
- Un groupe de pompage.
- Un circuit électrique de mesure.

I. La cellule de mesure :

L'échantillon qui se présente sous forme d'une poudre blanche est pastillé sous une pression de 18 tonnes donnant une pastille de 1mm d'épaisseur et de 13 mm de diamètre. Cette dernière est placée entre deux électrodes circulaires horizontales de même diamètre $d=14\text{mm}$ en acier inoxydable constituant un condensateur plan (figure IV-1). Ces électrodes sont maintenues en place par des tiges rigides qui servent aussi pour amener le courant électrique. Un cylindre en téflon est mis en place pour assurer l'isolement thermique et électrique de la cellule, de ce fait on réduit les polarisations parasites. La figure IV-2 donne une coupe longitudinale détaillée de la cellule de mesure : la vis (7) sert à introduire l'échantillon en faisant glisser le support (6) de l'électrode de masse (5). Cette vis (7) permet aussi d'avoir un bon contact échantillon-électrode en exerçant une petite pression de serrage.

Une sonde en platine (12) permet la mesure de la température de l'échantillon. Elle est insérée tout près de ce dernier à travers un trou dans l'électrode de masse ce qui assure une bonne précision de la mesure de la température de l'échantillon. Pour polariser l'échantillon, mesurer le courant de dépolarisation ou court-circuiter l'échantillon on utilise l'électrode (9). La résistance (10) est une résistance de l'ordre de $30\ \Omega$ servant à chauffer le système. Cette dernière est embobinée sur un cylindre métallique autour du système d'électrode, son alimentation est assurée par une source de tension alternative de (48 V). L'aspect du système de chauffage offre un flux uniforme de chaleur autour de l'échantillon. L'enceinte (3) est un cylindre creux assurant le blindage électrostatique du condensateur et une étanchéité au vide pouvant atteindre jusqu'à 10^{-5} mbar. Les mesures se font dans une atmosphère d'hélium sec à une pression de 500 torrs (1 torrs= 1.33 Pa) ce qui procure une bonne homogénéité thermique à l'intérieur de l'enceinte de mesure.

Pour refroidir l'échantillon on plonge l'enceinte dans un vase DEWAR rempli d'azote liquide. De cette façon nous pouvons atteindre des températures qui avoisinent les -185°C .

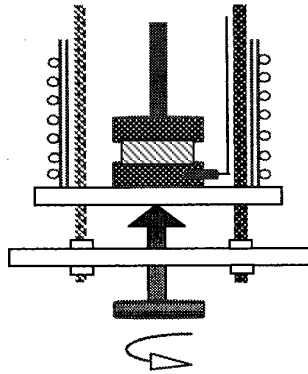


Figure IV- 1 : *Disposition de l'échantillon
entre les électrodes.*

II. Groupe de pompage :

Un groupe de pompage (figure IV-3) est relié à la cellule de mesure pour assurer de bonnes conditions de mesure. Il permet d'effectuer un bon dégazage qui élimine toute trace d'impureté et d'humidité. La cellule est reliée à un tuyau latéral métallique flexible (TOMBAC) raccordé au groupe de pompage qui est constitué d'une pompe primaire à palettes couplée à une pompe secondaire à diffusion d'huile qui permettent d'obtenir un vide inférieur ou égal à 10^{-5} mbar. Un ensemble de vannes permet d'effectuer les différentes opérations. On mesure la pression dans la cellule à l'aide de manomètres à aiguille à sorties analogiques.

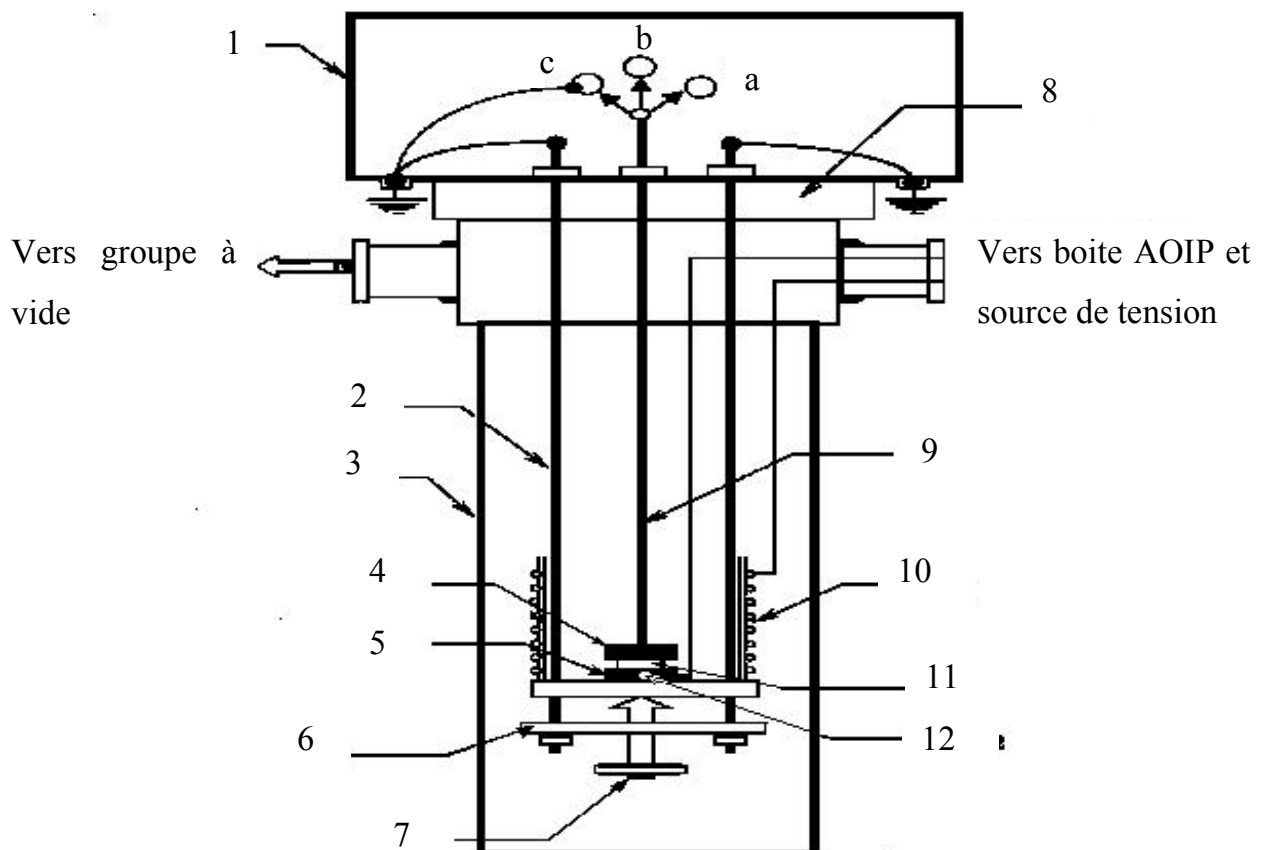


Figure IV-2 : Coupe longitudinale de la cellule de mesure.

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

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

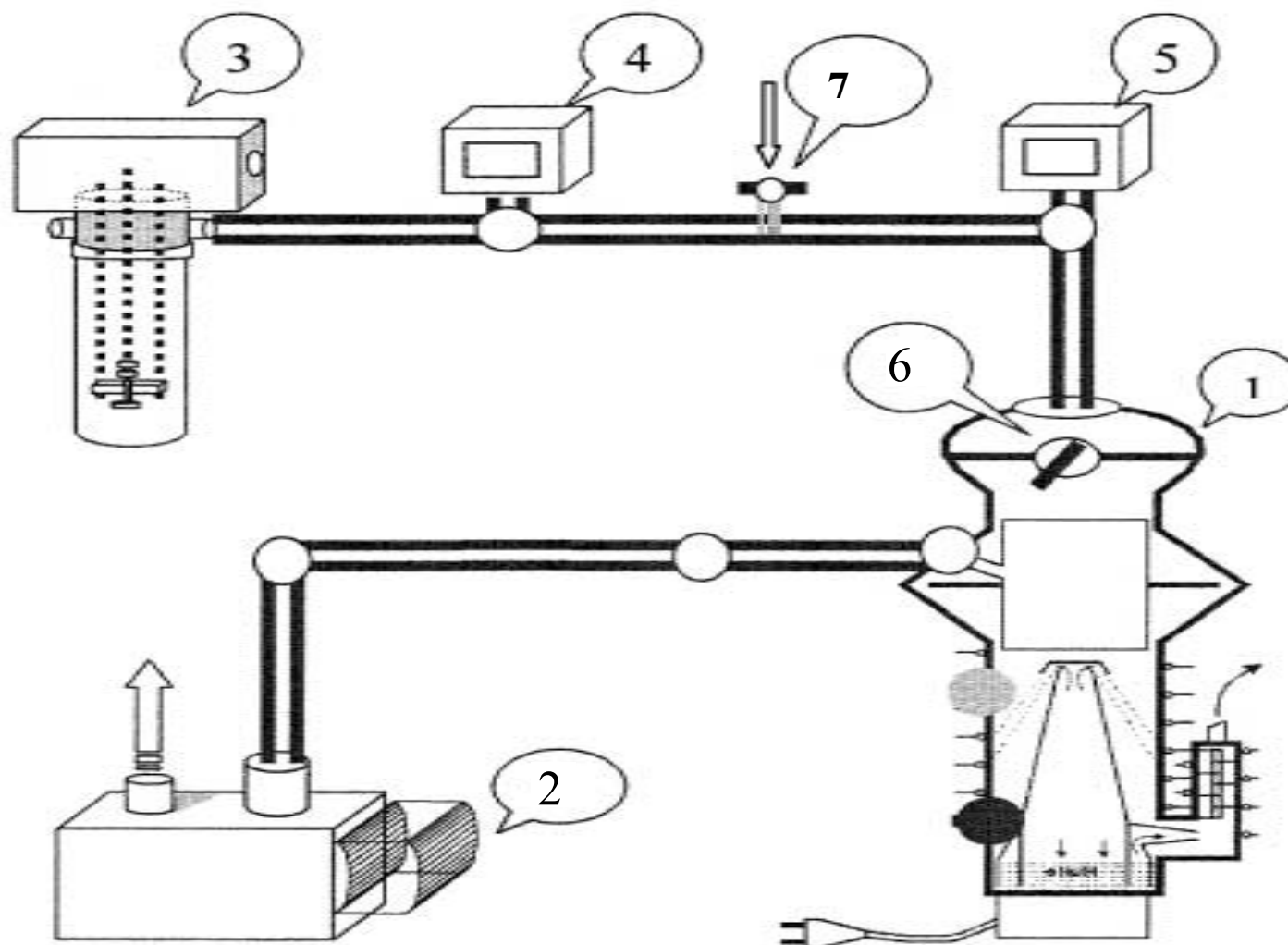


Figure IV- 3: Groupe de pompage

III. Circuit électrique de mesure :

Pour effectuer les mesures de CTS nous avons besoin de mesurer le courant de dépolarisation en fonction de la température. Un ensemble d'appareils est placé dans un RACK pour effectuer les différentes opérations, relever sur un diagramme les spectres complexes de thermocourants et les décomposer en spectres élémentaires. Nous disposons d'une source de tension continue "HEWLETT PACKARD" permettant d'appliquer une polarisation dans la gamme (0-600V). Pour la mesure de la température nous disposons d'un lecteur digital TN2AS qui possède une sortie analogique. Le courant électrique est mesuré à l'aide d'un électromètre "KEITHLEY 610C" de grande sensibilité (10^{-14} A) possédant une sortie analogique et qui est relié à une table traçante. Cette dernière est du type « SEFRAM X-Y ». Elle est reliée à l'afficheur de température et à l'électromètre permettant ainsi de tracer les différents diagrammes. Ces appareils sont isolés par un transformateur d'isolement 220V-220V pour une stabilité et une indépendance vis-à-vis du secteur. Le schéma de la figure IV-4 reproduit le dispositif décrit.

Vers groupe à vide

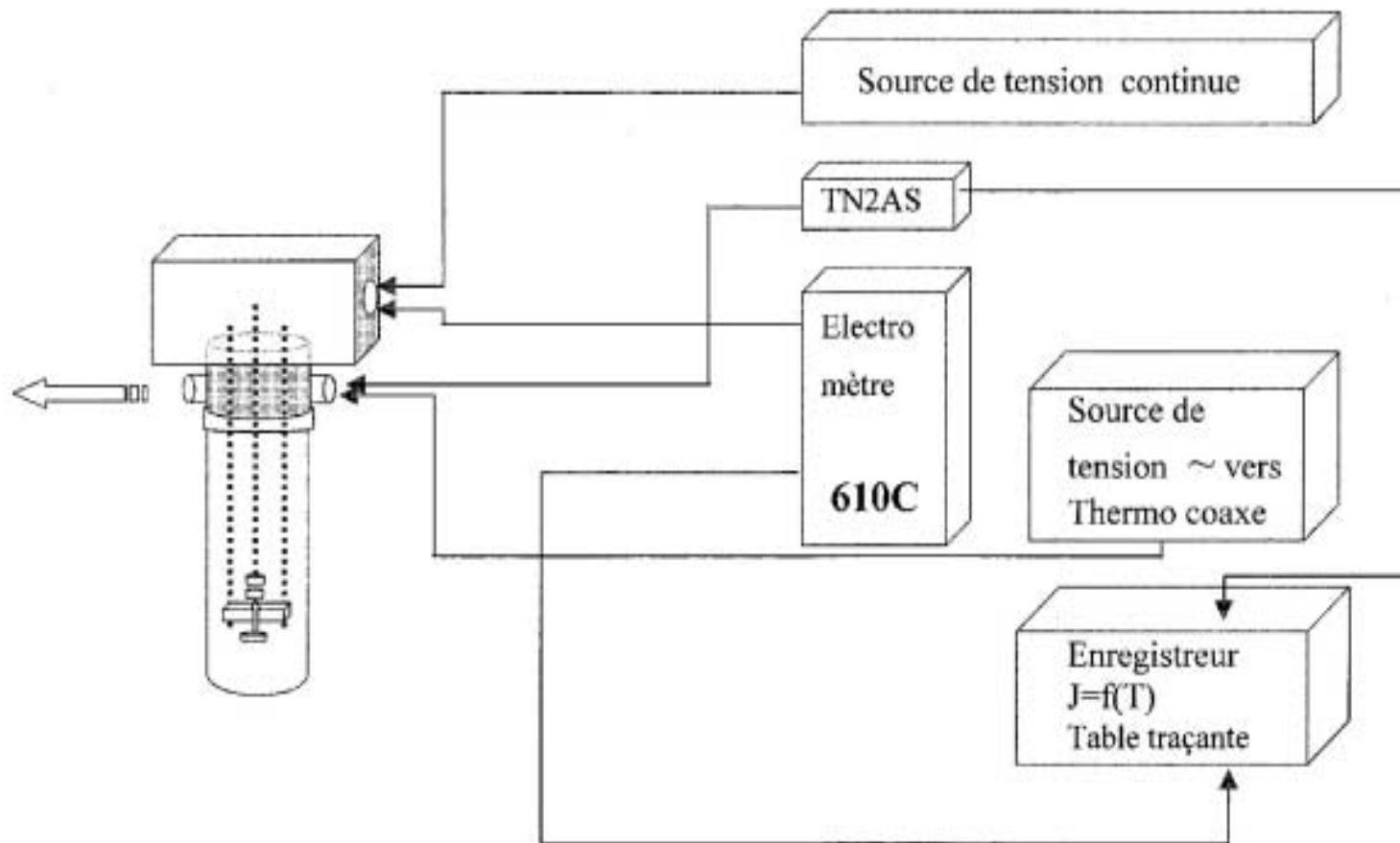


Figure IV- 4: Schéma du circuit électrique de mesure

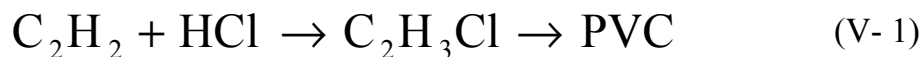
Chapitre V

Résultats expérimentaux et discussion

I. Matériau étudié :

Le polychlorure de vinyle a été découvert au début du siècle de deux manières différentes. En effet il y a une centaine d'années, quelques industriels allemands ont décidé de faire fortune en équipant les maisons avec des lampes à acétylène. Malheureusement pour eux juste au moment où ils ont fabriqué des tonnes d'acétylène, pour les vendre, de nouveaux générateurs électriques très efficaces ont été développés. Ceci a rendu le prix de l'éclairage électrique tellement bas que les lampes à acétylène ne se sont plus vendues, et l'acétylène est resté en stock.

En 1912 un chimiste Allemand, Fritz Klatte, décida d'essayer d'en faire quelque chose. Il fit réagir l'acétylène avec de l'acide chlorhydrique (HCl) suivant la réaction :



Cette réaction produit du chlorure de vinyle, mais à cette époque personne ne savait quoi en faire, alors il le mit de côté et le laissa polymériser avec le temps. Il en parla par la suite aux patrons de sa société, Greisheim Electron, qui déposèrent un brevet sur le matériau en Allemagne. Ils ne purent trouver une application au polychlorure de vinyle et en 1925 le brevet expira.

En 1926, un chimiste Américain (Waldo Semon), inventa de son côté le polychlorure de vinyle, il travaillait à B.F.Goodrich. Contrairement à ses prédécesseurs il lui sembla que ce matériau ferait un très bon rideau de douche. Lui et ses patrons de B.F.Goodrich déposèrent alors un brevet sur le matériau aux Etats Unis (les chefs de l'allemand Klatte n'avaient apparemment jamais déposé de brevet en dehors de l'Allemagne) et de nouvelles applications furent trouvées pour ce matériau *Waterproof*. Ainsi le polychlorure de vinyle connut cette fois-ci un grand succès.

Le polychlorure de vinyle est un plastique plus connu sous le nom de PVC. Son unité de répétition est représentée ci-dessous en figure V-1.

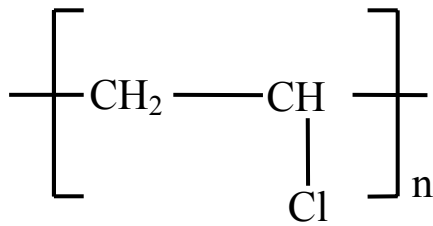


Figure V- 1 : *Unité de répétition du PVC*

Il est beaucoup utilisé dans les tuyaux de plomberie, les revêtements « vinyle » sur les maisons, les revêtements de sol etc... Dans les années 70, le PVC était souvent utilisé pour faire les toits de voiture « vinyl ». De nos jours il est utilisé partout dans l'industrie allant des emballages alimentaires jusqu'aux matériaux de construction.

Ce matériau est intéressant car il résiste à deux facteurs auxquels les autres polymères résistent mal : l'eau et le feu. Du fait de sa résistance à l'eau il est utilisé pour faire des imperméables et des rideaux de douche, et bien sûr des tuyaux d'eau. Il résiste au feu parce qu'il contient des atomes de chlore. Quand on essaie de brûler le PVC, les atomes de chlore sont relâchés et ils inhibent la combustion.

Structurellement, le PVC est un polymère vinylique, il ressemble au polyéthylène, mais sur certains atomes de carbone de la chaîne principale l'un des hydrogènes est remplacé par un atome de chlore.

Il est obtenu par la polymérisation radicalaire du chlorure de vinyle (Figure V- 2)

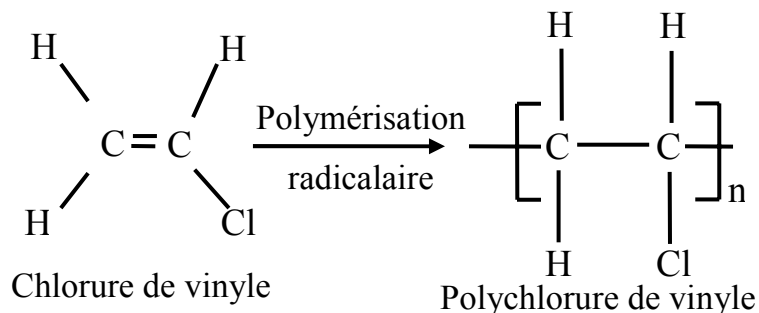


Figure V- 2 : *Obtention du PVC par la polymérisation radicalaire du chlorure de vinyle*

Caractéristiques physiques du matériau étudié :

Le matériau que nous avons étudié nous a été fourni par la câblerie de Gué de constantine. Il se présente sous forme de poudre blanche. Nous avons rassemblé dans le Tableau 1 ses principales caractéristiques physiques.

Caractéristiques physiques	Valeurs
Masse volumique à l'état amorphe à 25°C	1,38 g/cm ³
Résistivité électrique	$6 \cdot 10^{14} - 10^{15} \Omega\text{-cm}$
Constante diélectrique	1 - 2
Rigidité diélectrique (champ de claquage)	6 kV/mm
Facteur de dissipation	0,01
Facteur de transmission optique dans le visible	66-82%
Température de transition vitreuse	80°C
Température de fusion	240°C
Masse molaire de l'unité	62,50 g/mol

Tableau 1 : *Caractéristiques physiques du matériau*

II. Etude des mouvements moléculaires par C.T.S :

II.1. Conditions expérimentales :

Grâce au système de pompage, un dégazage poussé est effectué avant chaque manipulation.

Les échantillons à étudier se présentent sous forme de pastilles de 13mm de diamètre et de 1mm d'épaisseur obtenus sous une pression de pastillage de 18 tonnes. Les manipulations de CTS se font sous une atmosphère d'hélium sec (He) à une pression d'enceinte de 500 torrs.

La vitesse de remontée en température a été fixée à 9°C/mn.

II.2. Spectre global :

Nous avons polarisé l'échantillon, pendant 2mn, sous un champ électrique constant $E_p=3.10^5\text{V/m}$ à une température $T_p=150^\circ\text{C}$ indiquée par une flèche sur la figure. L'échantillon est ensuite court-circuité à la température $T_{cc}= -170^\circ\text{C}$, ce qui nous a permis d'obtenir le spectre complexe représenté sur la figure V-3. Ce dernier fait apparaître clairement 2 pics distincts situés respectivement à $T_{M1}=80^\circ\text{C}$ et $T_{M2}=150^\circ\text{C}$, nous les désignerons par la suite par pic à moyenne température et pic à haute température.

II.3. Pic à moyenne température :

Pour isoler le pic à 80°C , l'échantillon est polarisé par le même champ électrique E_p à 80°C pendant 2mn puis court-circuité à $T_{cc}=0^\circ\text{C}$, le courant de dépolarisation enregistré est reproduit sur la figure V-4. Elle fait apparaître un pic avec une température de maximum $T_M=80^\circ\text{C}$. Ce pic s'étend sur une plage de température allant de 45°C jusqu'à 110°C . La largeur du pic a mi-hauteur est d'environ 18°C .

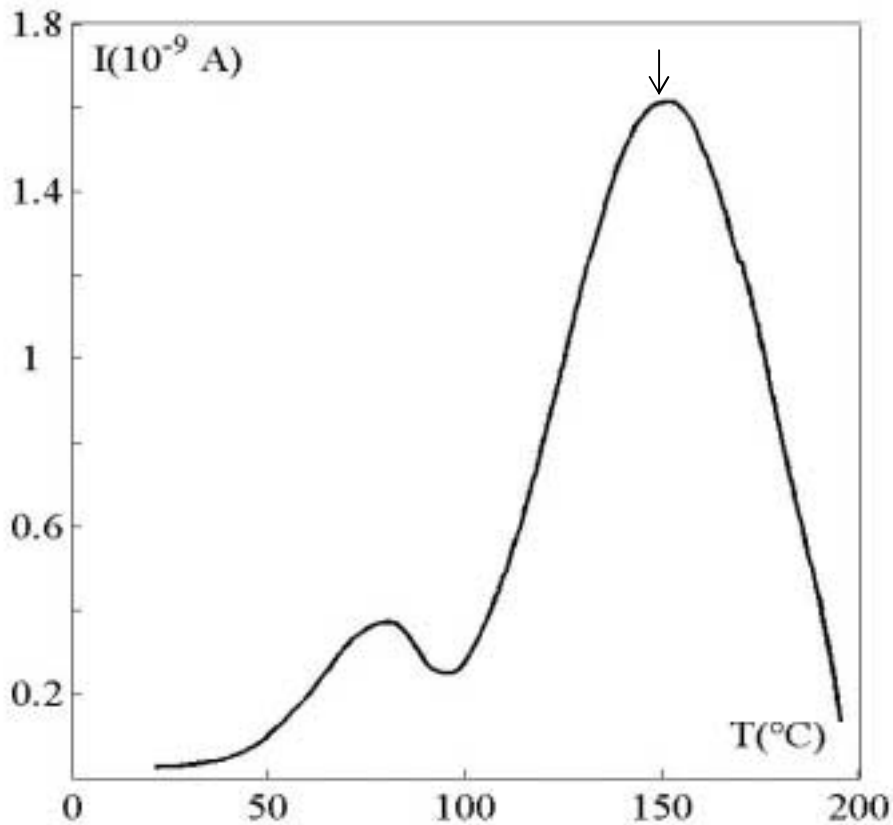


Figure V- 3 : Spectre global

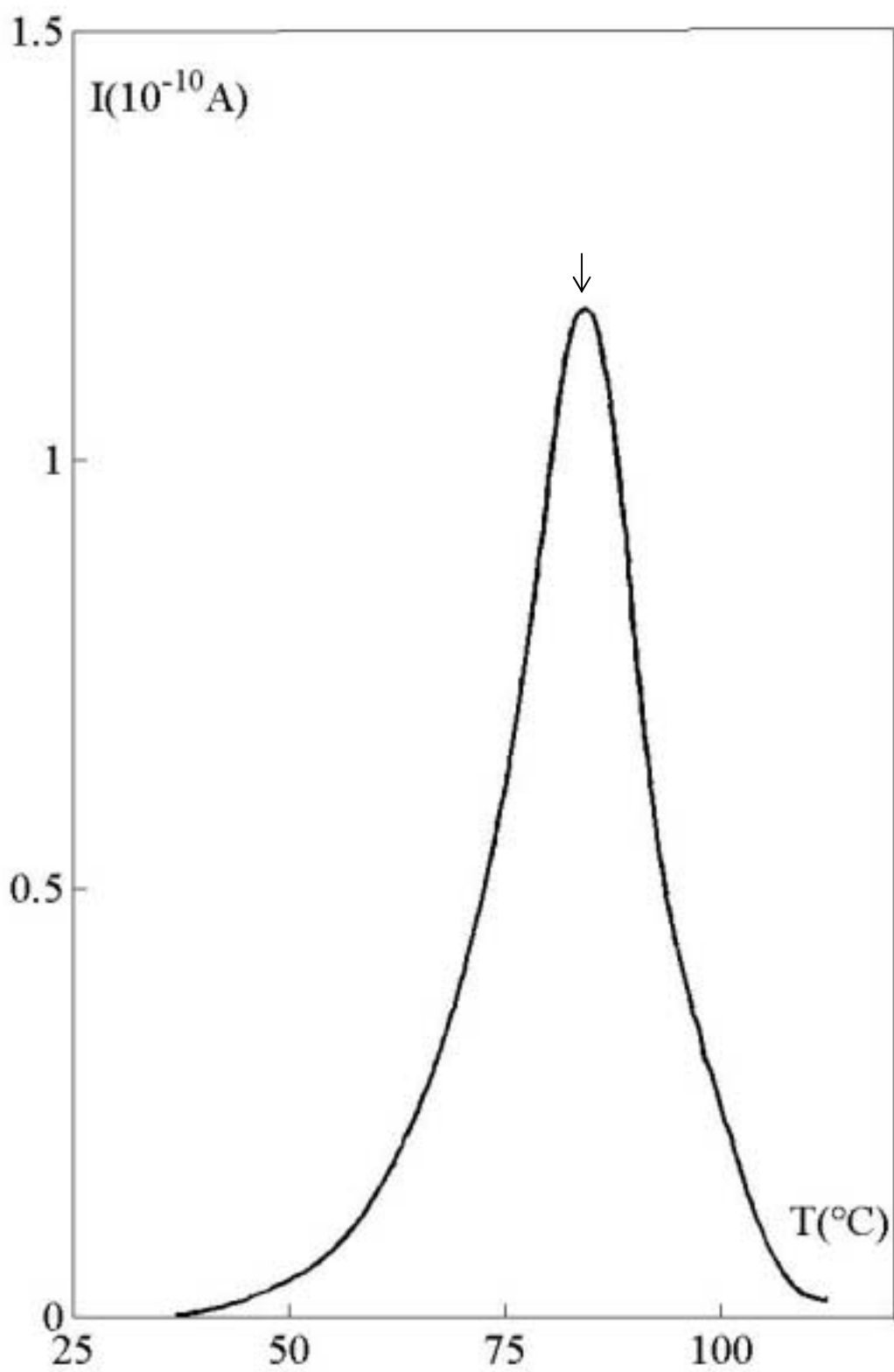


Figure V-4 *Pic isolé à 80°C*

II.4. Décomposition du pic à moyenne température :

Le spectre de la Figure V- 4 a été décomposé en spectres élémentaires par la méthode des polarisations fractionnées. La courbe de la Figure V- 5 représente les pics élémentaires obtenus. L'enveloppe de ces pics reproduit qualitativement la forme du spectre de la figure V-4.

Les enthalpies d'activation (ΔH_i) et les facteurs préexponentiels (τ_{0i}) qui sont les paramètres caractéristiques de chaque processus élémentaire sont obtenus après exploitation de chaque pic élémentaire. La méthode d'intégration partielle (cf paragraphe II.5.1) a été utilisée à cette fin. L'ensemble des résultats est reproduit dans le Tableau 2.

Signalons enfin que la résolution en spectres élémentaires a été effectuée en appliquant un même champ électrique de polarisation $E_p=3 \cdot 10^5$ V/m à des fenêtres de température $[t_p, t_p-\Delta t]$ de l'ordre de 5°C sur la gamme de températures $[55^\circ\text{C}, 95^\circ\text{C}]$. Le calcul des paramètres d'activation a été fait avec un programme développé grâce au logiciel MATLAB, permettant un calcul rapide des paramètres d'Arrhenius (ΔH et τ_0) (Voir annexe).

$T_p(^{\circ}\text{C})$	$T_M(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H(\text{ev})$	$\tau_0(\text{S})$
55	65	0,98	$3,06 \cdot 10^{-14}$
60	70	1,53	$2,70 \cdot 10^{-22}$
65	72	1,65	$6,92 \cdot 10^{-24}$
70	76	1,70	$2,38 \cdot 10^{-24}$
75	81	1,78	$2,74 \cdot 10^{-25}$
80	86	2,15	$3,57 \cdot 10^{-30}$
85	91	2,78	$8,38 \cdot 10^{-39}$
90	93	3,23	$1,11 \cdot 10^{-44}$
95	98	4,71	$1,33 \cdot 10^{-64}$

Tableau 2 : Paramètres d'Arrhenius des spectres élémentaires associés au pic à moyenne température

Le diagramme d'Arrhenius des temps de relaxation τ_i en fonction de $10^3/T$ relatif au pic à moyenne température est représenté dans la Figure V- 6; le dernier pic élémentaire situé à $T_M=101^\circ\text{C}$ ne présente pas une variation linéaire dans le tracé $\text{Log}(\tau)=f(1000/T)$, il n'est donc, pas régi par une équation d'Arrhenius, cette courbe sera traitée avec le mode à haute température ultérieurement.

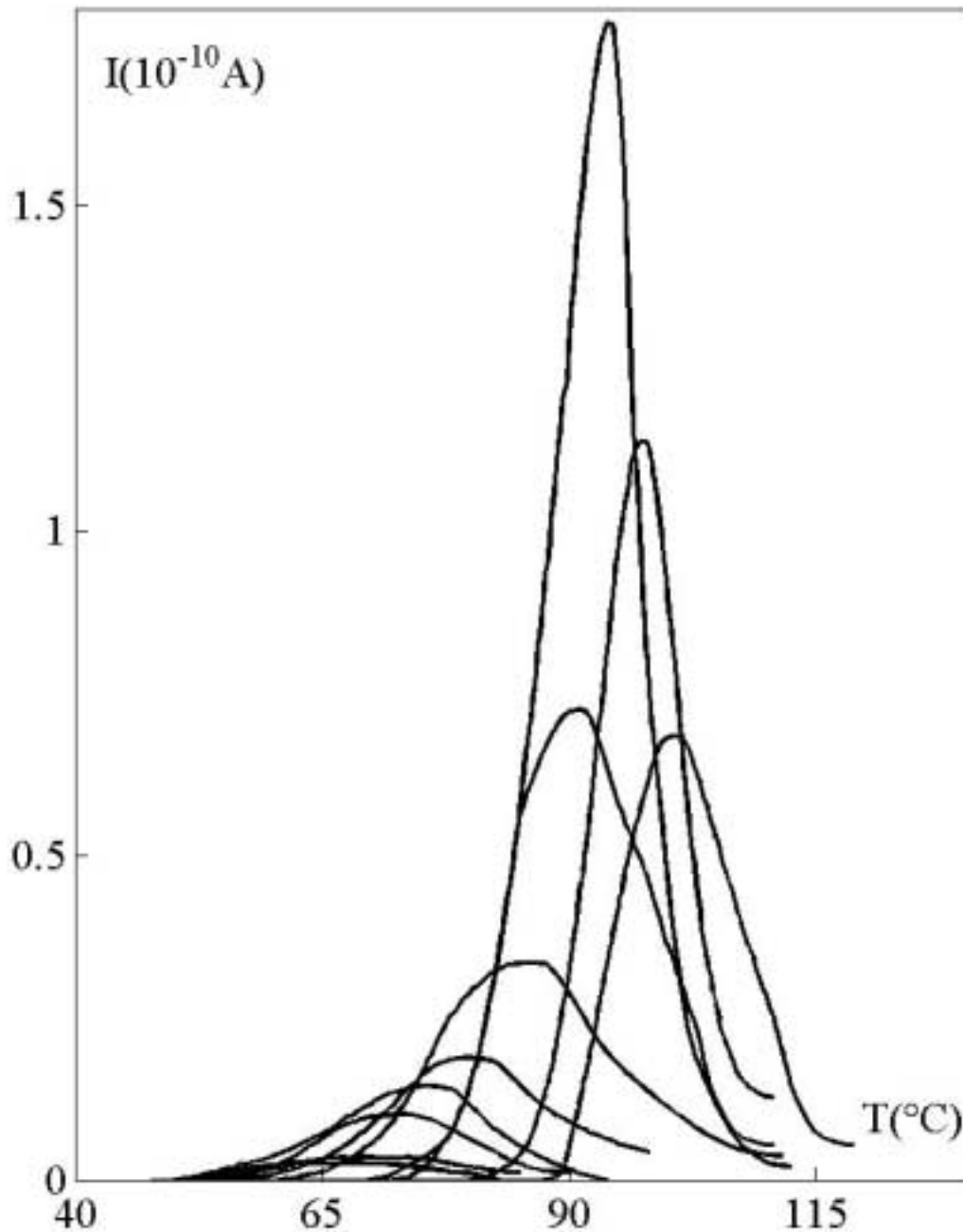


Figure V- 5: *Décomposition du pic à moyenne température en spectres élémentaires*

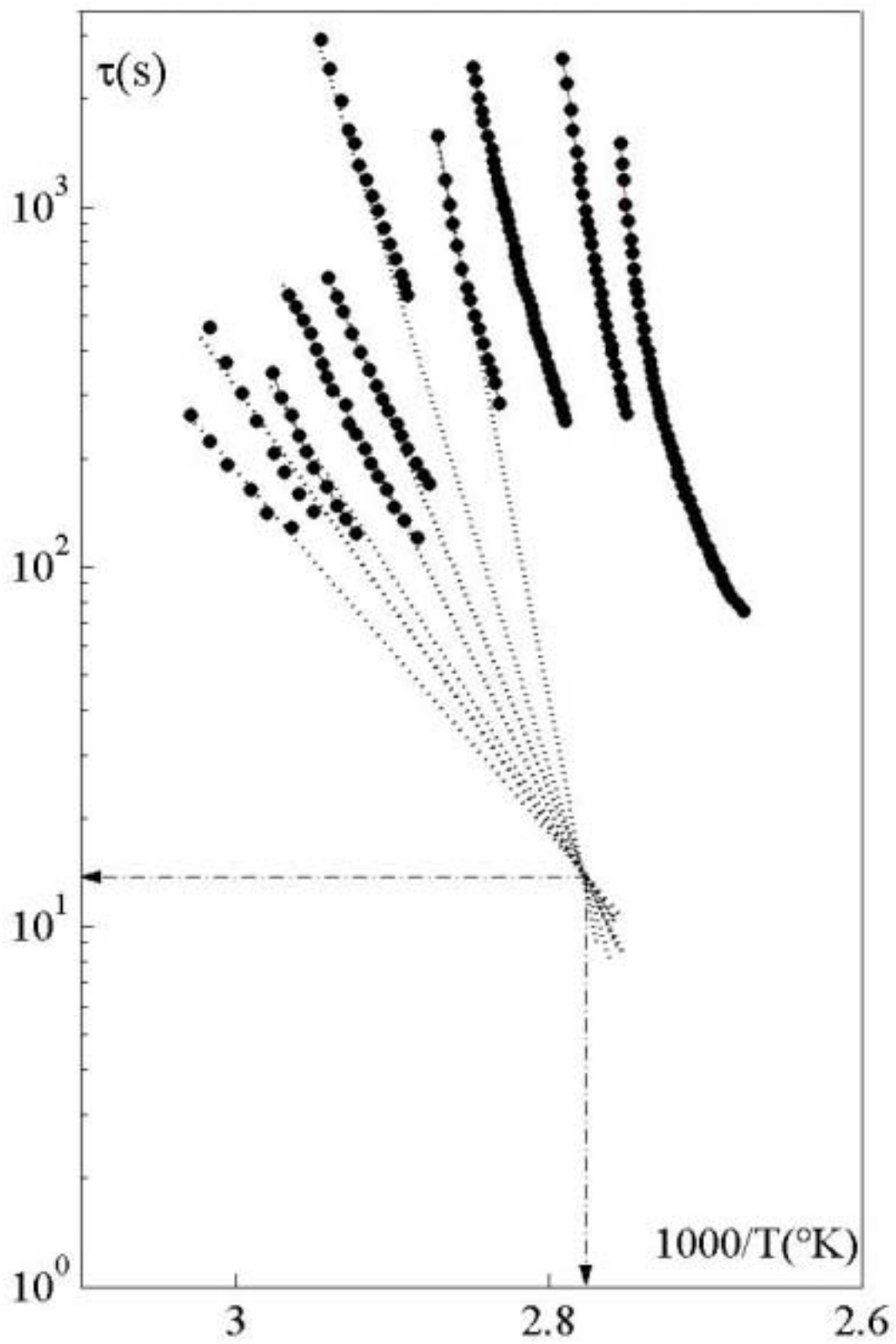


Figure V- 6 : Diagramme d'Arrhenius relatif au mode de relaxation à moyenne température

II.5. Influence des conditions de polarisation sur le pic à moyenne température :

II.5.1. Influence du champ électrique :

Pour rendre compte de l'influence du champ électrique de polarisation sur le mode à moyenne température, nous avons appliqué différents champs électriques variant de $3 \cdot 10^5 \text{V/m}$ à 10^5V/m . Les mêmes conditions expérimentales ont été maintenues à savoir une température de polarisation $T_p=80^\circ\text{C}$ et une température de court circuit $T_{cc}=0^\circ\text{C}$. L'enregistrement des différents spectres de CTS a permis d'obtenir le réseau de courbe de la Figure V- 7. L'ensemble des résultats est rassemblé dans le tableau 3. La Figure V- 8 qui traduit la variation de l'intensité I_{max} au maximum du pic en fonction de la tension de polarisation, montre une bonne linéarité du tracé, ce qui démontre le caractère dipolaire de la relaxation associée au mode à moyenne température. D'un autre côté la température du maximum T_{max} ne semble pas être influencée par le champ électrique et reste voisine de 80°C comme le montre la Figure V- 9.

Tp(°C)	Tension (V)	I_{Max} (Amp)	T_{Max}(°C)
80	300	$1,70 \cdot 10^{-10}$	80,5
80	275	$1,65 \cdot 10^{-10}$	80
80	250	$1,50 \cdot 10^{-10}$	80,3
80	225	$1,35 \cdot 10^{-10}$	80
80	200	$1,18 \cdot 10^{-10}$	80
80	175	$1,04 \cdot 10^{-10}$	80,2
80	150	$0,89 \cdot 10^{-10}$	81
80	125	$0,74 \cdot 10^{-10}$	80
80	100	$0,66 \cdot 10^{-10}$	80

Tableau 3 : Valeurs du courant I_{max} et de la température T_{max} pour différentes valeurs de la tension appliquée.

II.5.2. Influence de la température de polarisation sur le mode à moyenne température :

L'étude de l'influence de la température de polarisation sur le mode à moyenne température a été effectuée en appliquant à chaque fois le même champ électrique $E_p=3.10^5\text{V/m}$ à l'échantillon. Nous avons fait varier la température de polarisation de $T_p=55^\circ\text{C}$ à $T_p=85^\circ\text{C}$ par pas de 5°C . La Figure V- 10, montre l'ensemble des spectres obtenus. Nous remarquons que l'intensité au maximum I_{max} ainsi que la température du maximum T_{max} sont affectées par la température de polarisation comme il apparaît sur les figures (Figure V- 11 et V- 12) où nous avons représenté les variations $I_{\text{max}}=f(T_p)$ et $T_{\text{max}}=f(T_p)$. Ces courbes font apparaître une linéarité de la température T_{max} en fonction de T_p , alors que pour l'intensité au maximum I_{max} on tend vers une saturation au voisinage de la température 80°C que l'on assimilera par la suite à la température de transition vitreuse du matériau (à cette température un maximum de dipôles est affecté par le champ électrique de polarisation).

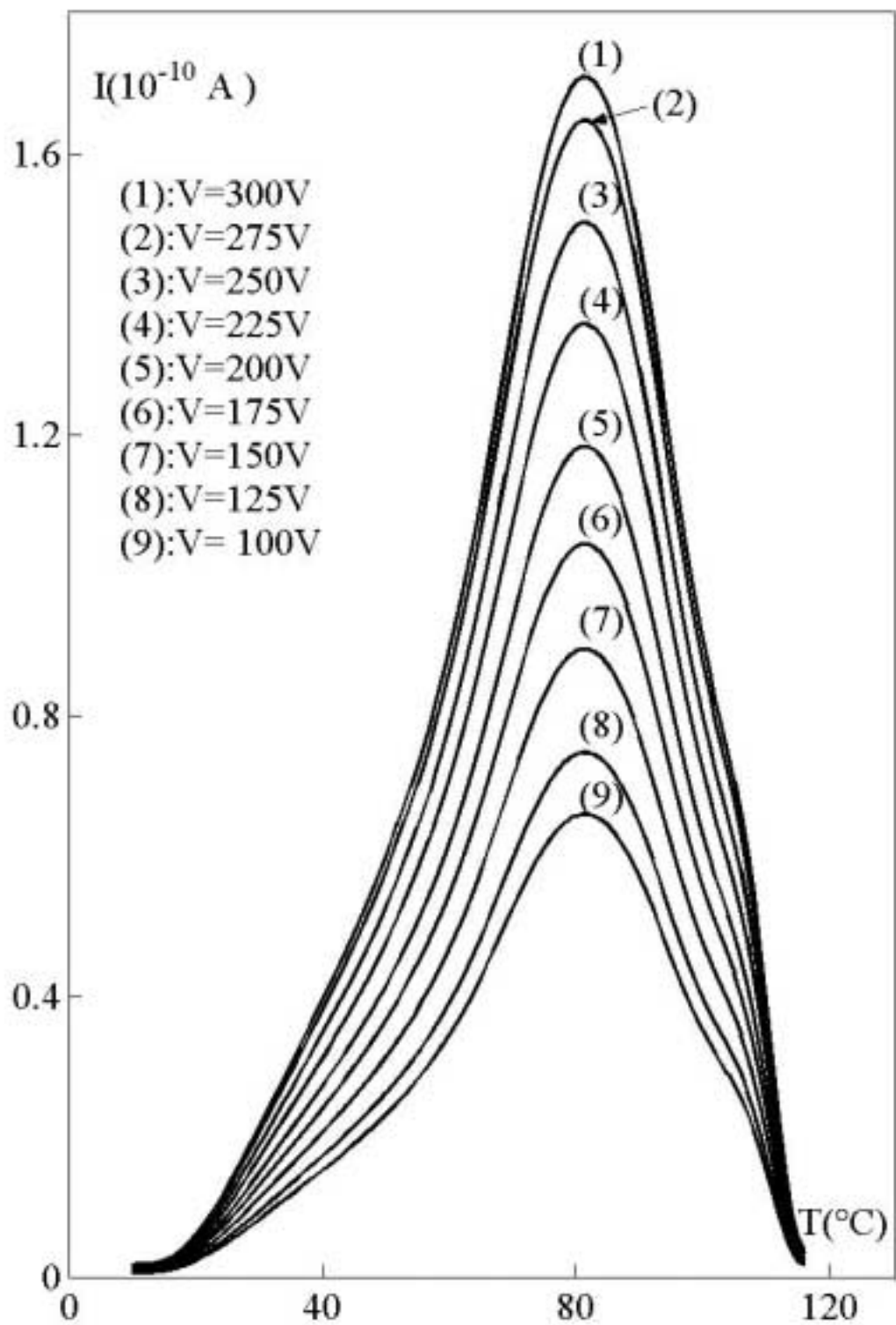


Figure V- 7 : *Influence de la tension de polarisation sur le mode à moyenne température.*

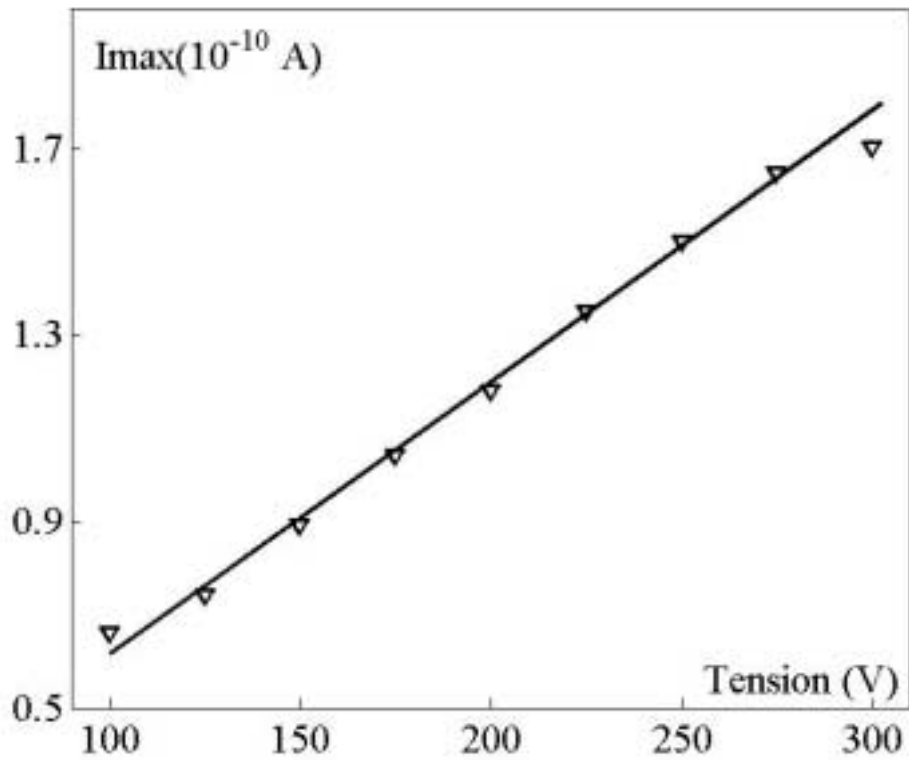


Figure V- 8 : *Variation du courant maximal en fonction de la tension de polarisation.*

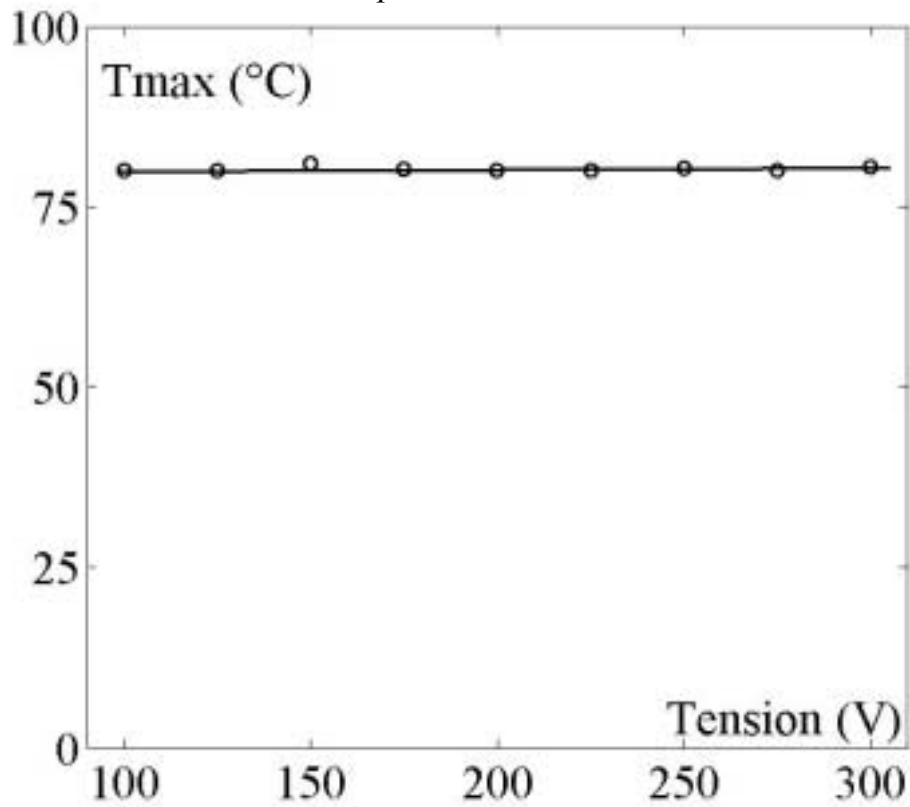


Figure V- 9 : *Variation de la température au maximum du pic en fonction de la tension de polarisation.*

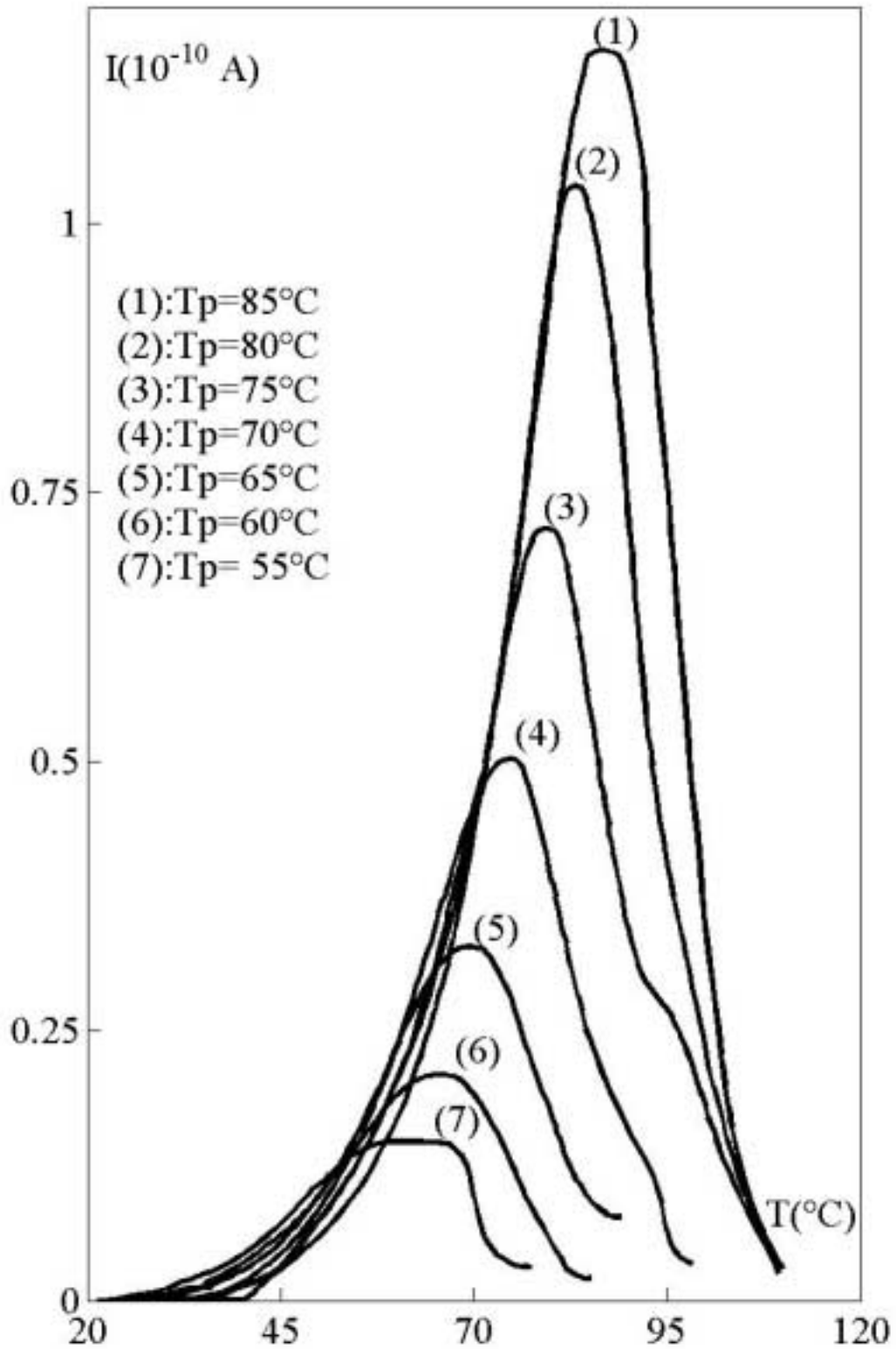


Figure V- 10 : *Influence de la température de polarisation sur le mode à moyenne température.*

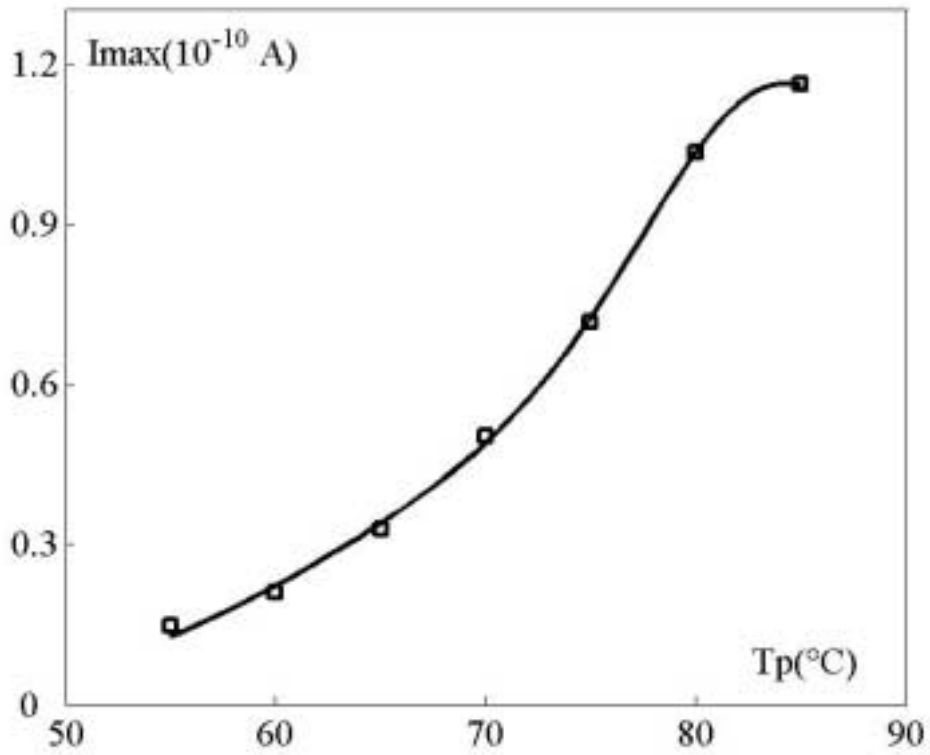


Figure V- 11: *Variation du courant maximal en fonction de la température de polarisation.*

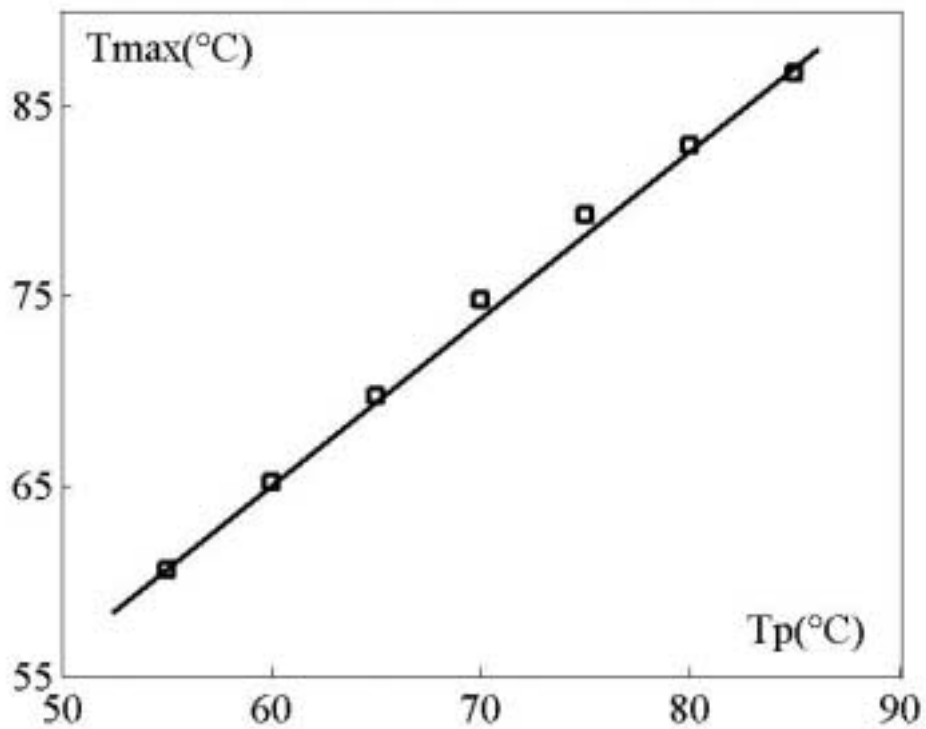


Figure V- 12 : *Variation de la température du maximum en fonction de la température de polarisation*

II.6. Mode de relaxation à haute température :

II.6.1. Pic isolé à haute température :

Pour isoler le mode de relaxation à haute température, nous avons polarisé l'échantillon à $T_p=150^\circ\text{C}$ puis court-circuité à $T_{cc}=95^\circ\text{C}$ sous un champ électrique $E_p=3.10^5$ V/m. Le spectre obtenu est reproduit sur la Figure V- 13. Il fait apparaître un pic dont la position en température ($T_{\max}=150^\circ\text{C}$) l'amplitude en courant (I_{\max}) et la largeur sont comparables à celles du pic à haute température observé sur le spectre globale de la Figure V- 3.

II.6.2. Décomposition du pic à haute température en pics élémentaires :

La résolution du mode isolé à 150°C s'est révélée très difficile. En effet la température dépasse facilement la barre des 200°C , et l'échantillon après plusieurs cycles thermiques à haute température se dégrade ce qui affecte sa réponse en courant. Pour cette raison nous nous sommes limités aux 7 premiers pics élémentaires (Figure V- 14).

La représentation des temps de relaxation $\tau(T)$ en fonction de $(1/T)$ (Figure V- 15) ne présente pas une linéarité comme c'est le cas pour les pics élémentaires du mode à moyenne température (Figure V- 6). Ceci montre que les temps de relaxations associés à ce mode ne sont pas régis par une loi d'Arrhenius. Nous avons cherché une température T_∞ qui linéarise le tracé $\text{Log}(\tau)=f\left(\frac{1}{T-T_\infty}\right)$. La valeur $T_\infty=32^\circ\text{C}$

semble la mieux appropriée. Ceci montre alors que les temps de relaxation $\tau(T)$ dans cette région de température obéissent à une loi de vögel (équation II-16). Les

différents tracés $\text{Log}(\tau)=f\left(\frac{1}{T-T_\infty}\right)$ sont représentés sur la Figure V- 16. Le tableau 4

regroupe l'ensemble des paramètres relatifs à ce mode. La température $T_{gWLF}=83.6^\circ\text{C}$ a été obtenue à partir de la relation empirique [6] $T_{gWLF}=51.6+ T_\infty$. Nous reviendrons sur cette dernière plus loin dans la discussion.

$T_p(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{max}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\infty}(^{\circ}\text{C})$	$\tau_{0v}(\text{s})$	$\alpha_f(\text{K}^{-1})$	$T_{g_{\text{WLF}}}(^{\circ}\text{C})$
100	101	32	$6,87 \cdot 10^{-11}$	$5,97 \cdot 10^{-4}$	83,6
105	106	32	$1,31 \cdot 10^{-5}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$	83.6
110	111	33	$7,28 \cdot 10^{-3}$	$1,72 \cdot 10^{-3}$	84.6
115	117	32	0,39	$2,84 \cdot 10^{-3}$	83.6
120	120	32	0,93	$3,1710^{-3}$	83.6
125	122	33	1,86	$3,60 \cdot 10^{-3}$	84.6
130	124	32	1,58	$3,04 \cdot 10^{-3}$	83.6

Tableau 4 : Paramètres de Vögel relatifs au pic à haute température

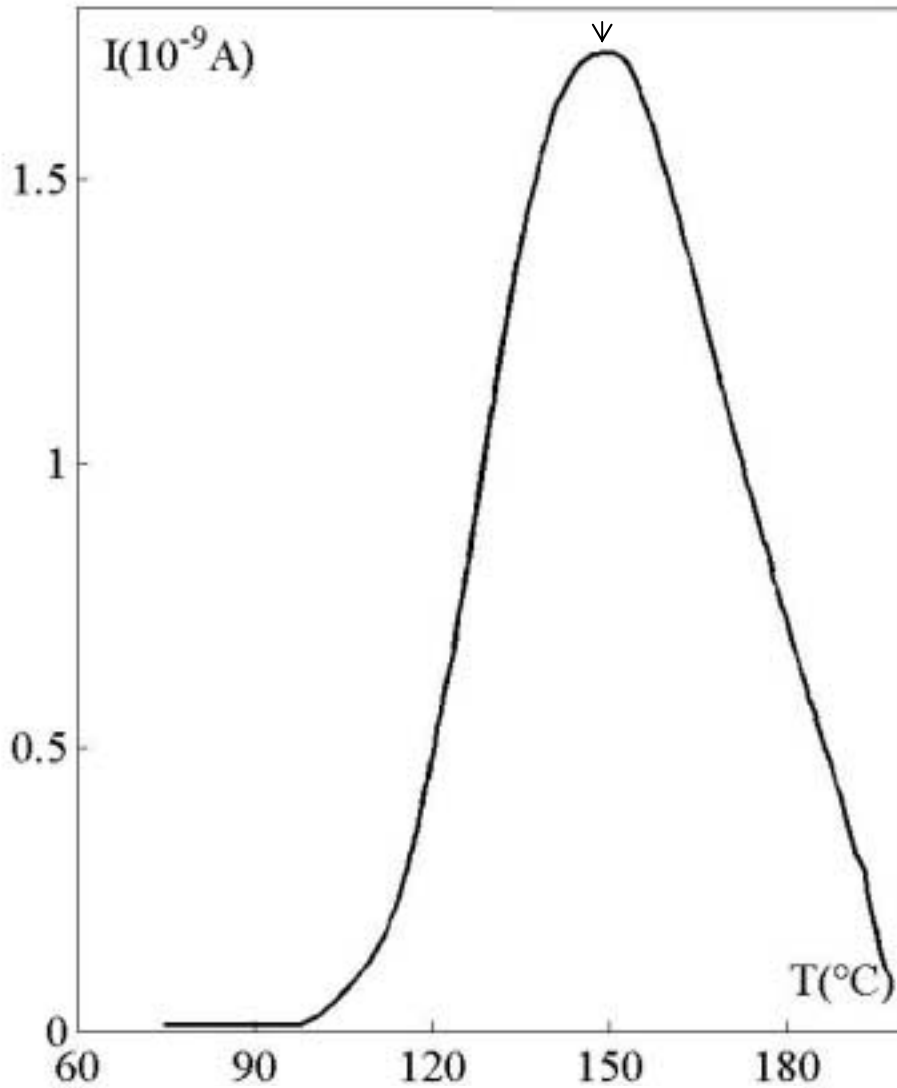


Figure V- 13 : Pic isolé à haute température.

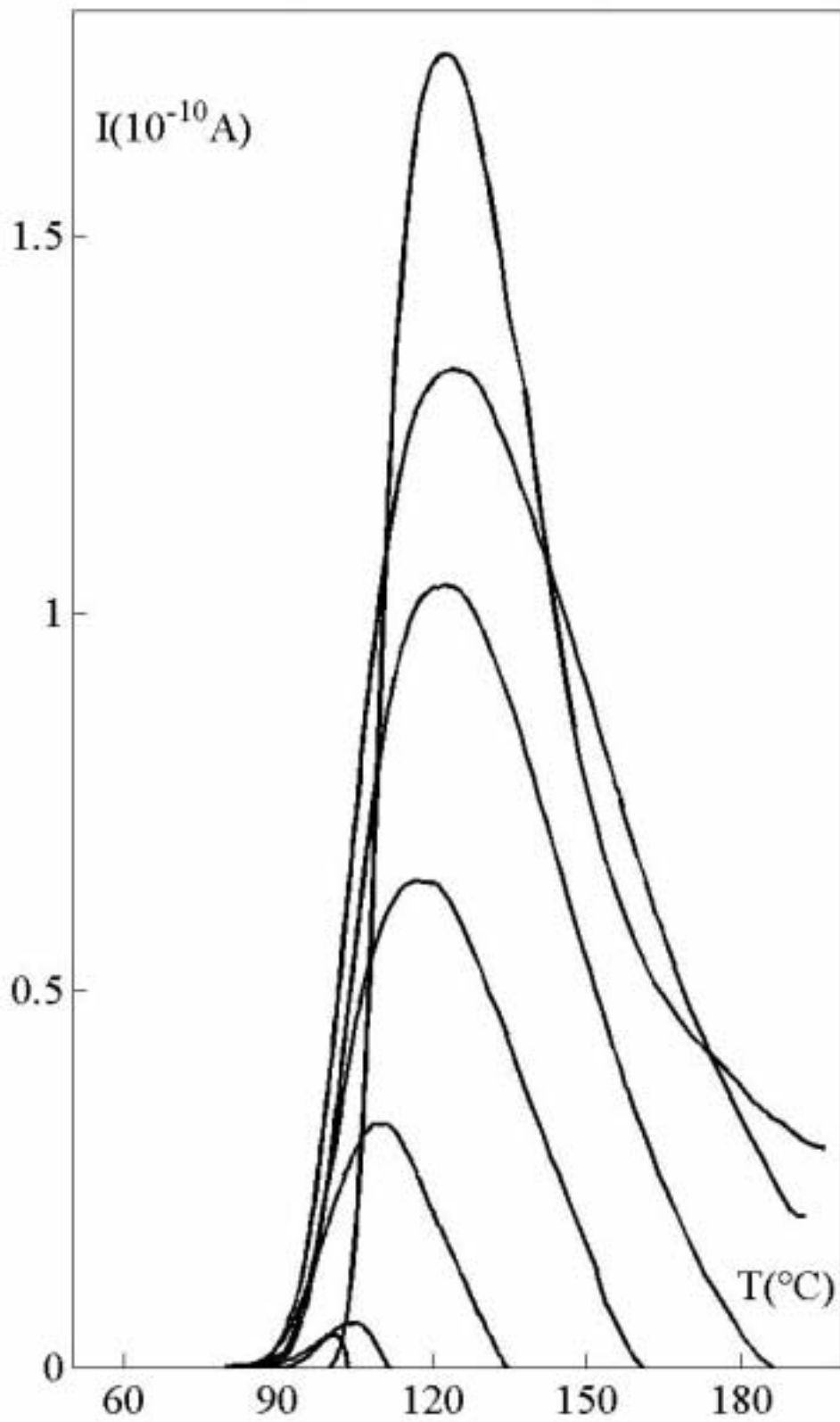


Figure V- 14 : *Décomposition en spectres élémentaires du pic à haute température.*

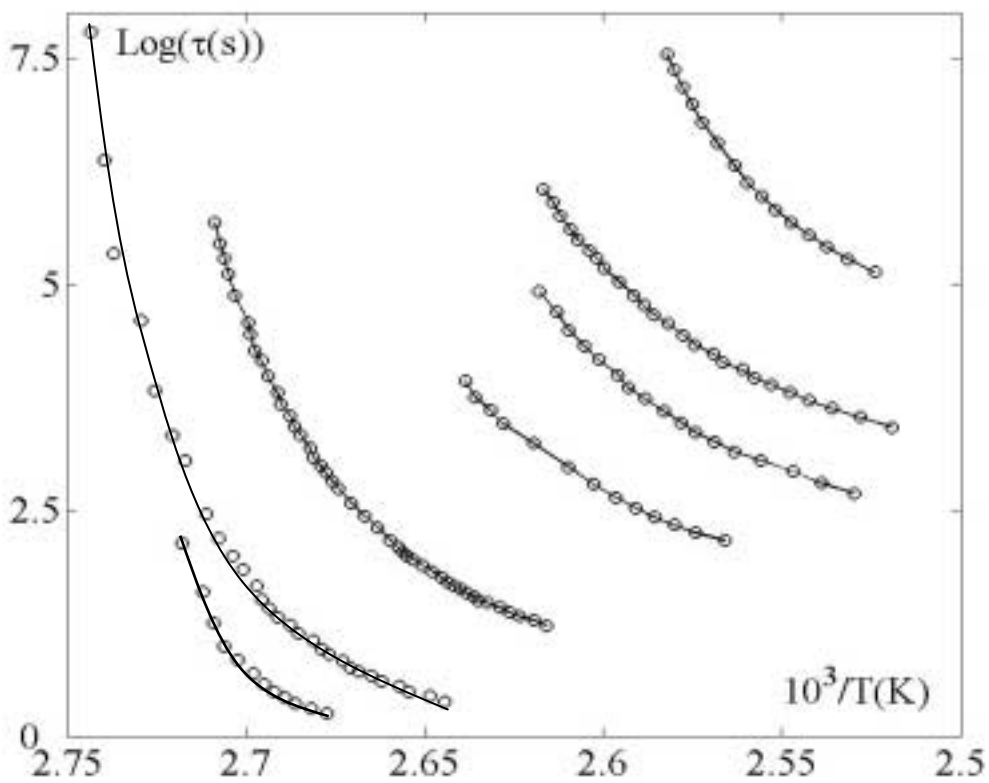


Figure V- 15 : *Diagramme d'Arrhenius des temps de relaxation associés au mode à haute température.*

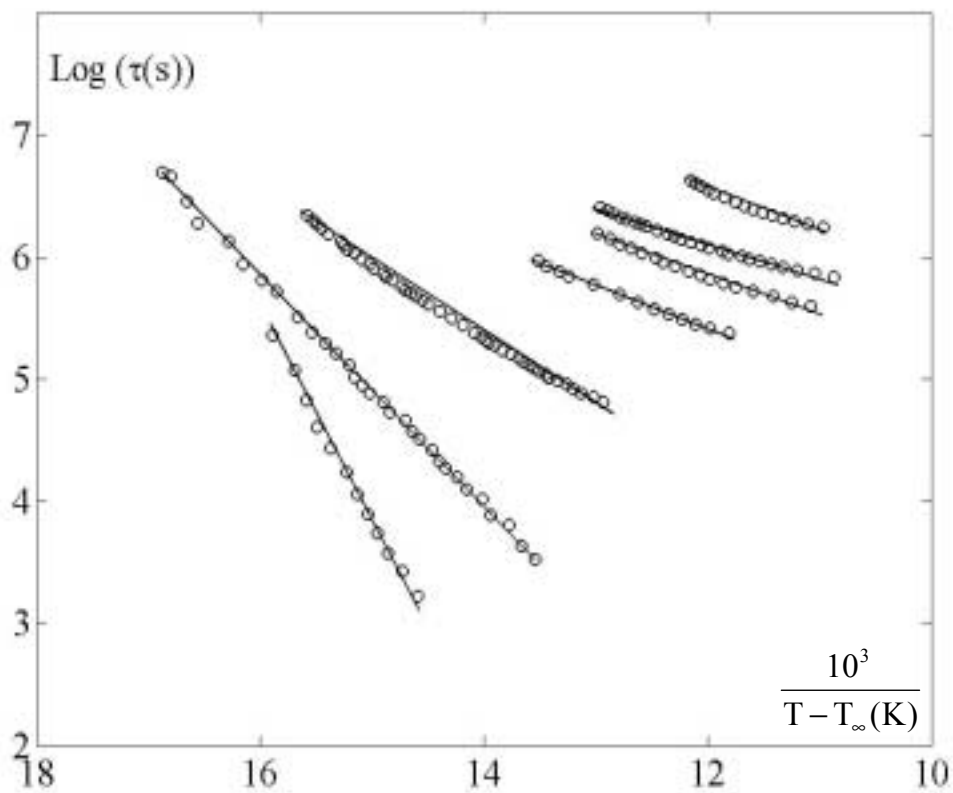


Figure V- 16 : *Diagramme de vögel des temps de relaxation associés au mode à haute température.*

II.7. Discussion :

Dans cette partie de notre étude nous avons mis en évidence un mode de relaxation à moyenne température. Il correspond au passage du polymère de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Ce mode connu sous le nom de mode principal « α » (nomenclature de Boyer [8]) correspond à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse mettant en jeu un nombre important d'atomes de carbone de la chaîne principale (environ une cinquantaine d'atomes de carbone). Lors de cette transition les segments amorphes sont animés de mouvements désordonnés [4][6]. L'exploitation du pic principal a permis de tracer les diagrammes $\log(\tau)=f(1/T)$. La linéarité des tracés a permis d'exploiter les courbes selon la loi d'Arrhenius et de déduire les paramètres caractéristiques du matériau à savoir l'enthalpie d'activation ΔH et le facteur préexponentiel τ_0 . La valeur $\Delta H=2,15$ ev de l'enthalpie d'activation du (Tableau 2) au voisinage de la transition vitreuse est bien caractéristique d'un mode de relaxation diélectrique principal [6]. La valeur de la température au maximum du pic principal $T_{\max}=80^\circ\text{C}$ correspond bien à la température de transition vitreuse du matériau, cette valeur est en bon accord avec celle observée par d'autres auteurs sur le matériau [39][40]. La Figure V- 17 illustre la variation de l'enthalpie d'activation ΔH en fonction de la température au maximum des pics élémentaires, la variation est décrite par une loi monotone caractéristique d'un phénomène thermiquement activé. Ceci est en accord avec les résultats obtenus sur du PVC par Nogales [44]. Nous avons remarqué l'existence d'un phénomène de compensation au niveau du mode « α ». En effet, on note que 7 droites de la Figure V- 6 convergent vers un point dont les coordonnées déterminent les paramètres $T_c=86,93(^\circ\text{C})$ représentant la température de compensation et $\tau_c=15(\text{s})$ le temps de compensation. De plus, le diagramme $\log(\tau_0)=f(\Delta H)$ de la Figure V- 18 illustre une bonne linéarité de la variation de $\log(\tau_0)$ en fonction de ΔH formant une droite dite de compensation [23]. Ceci confirme l'existence du phénomène de compensation qui est propre à la phase amorphe mobile du polymère. Plusieurs auteurs [19][5] associent l'apparition du phénomène de compensation à l'existence d'un ordre dans la phase amorphe du matériau.

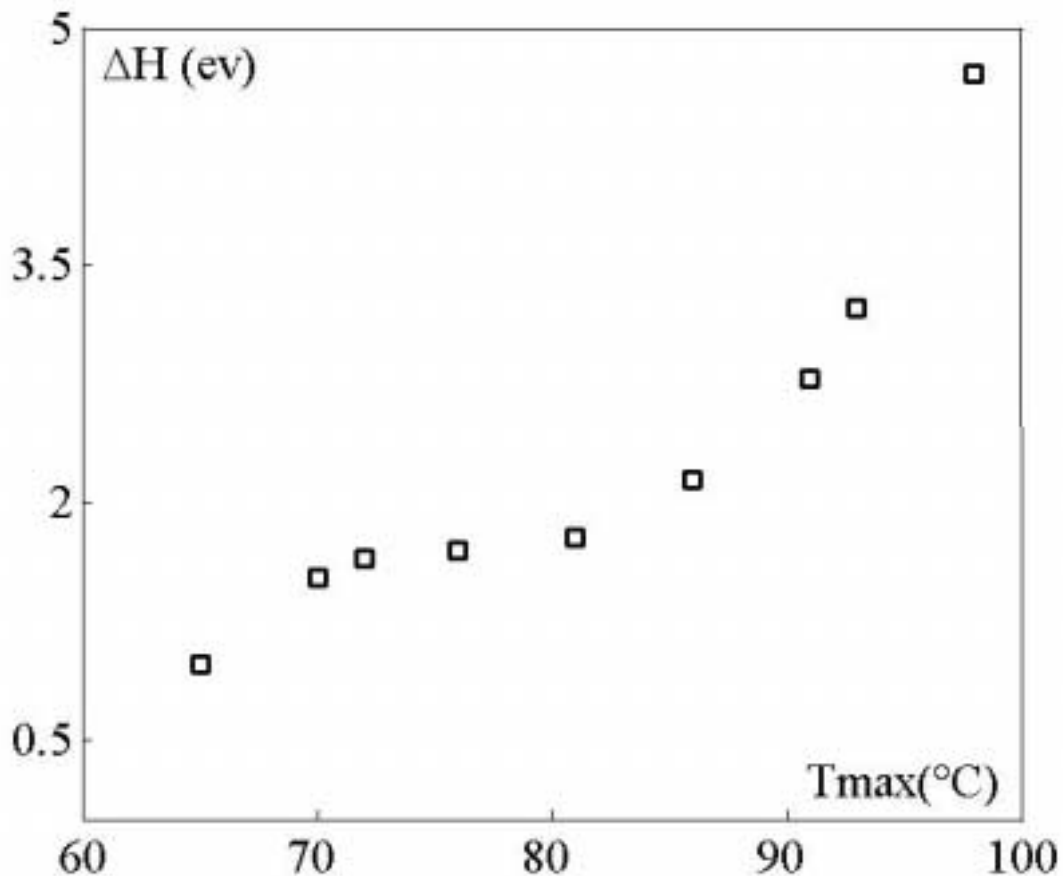


Figure V- 17: *Variation de l'enthalpie d'activation en fonction de la température du maximum du pic*

L'influence de la température de polarisation sur le mode à moyenne température se manifeste par une augmentation de l'intensité en courant des pics complexes avec l'évolution de la température de polarisation vers les hautes températures. Ce qui peut être expliqué par le fait que plus on augmente la température de polarisation plus il y a de dipôles activés et cela jusqu'à saturation (Figure V- 11). En effet plus on élève la température plus le volume libre augmente ce qui donne la possibilité aux dipôles de s'orienter suivant le champ de polarisation [6][5].

Pour le pic observé à haute température, de nombreux travaux ont été effectués auparavant au sein de notre laboratoire pour mettre en évidence ce mode de relaxation mais sans résultats satisfaisants [45][39]. Après de nombreux échecs, nous avons pu mettre en évidence ce mode que nous avons associé à la manifestation diélectrique de la transition liquide-liquide dans le matériau et qui apparaît généralement à une température désignée par T_{ll} .

Ce mode de relaxation se situe au-delà de la température de transition vitreuse et a une largeur plutôt importante par rapport au pic à moyenne température et une amplitude plus importante, le rapport des intensités $\frac{I_{\max(T_{II})}}{I_{\max(\alpha)}}$ avoisine les 4.34.

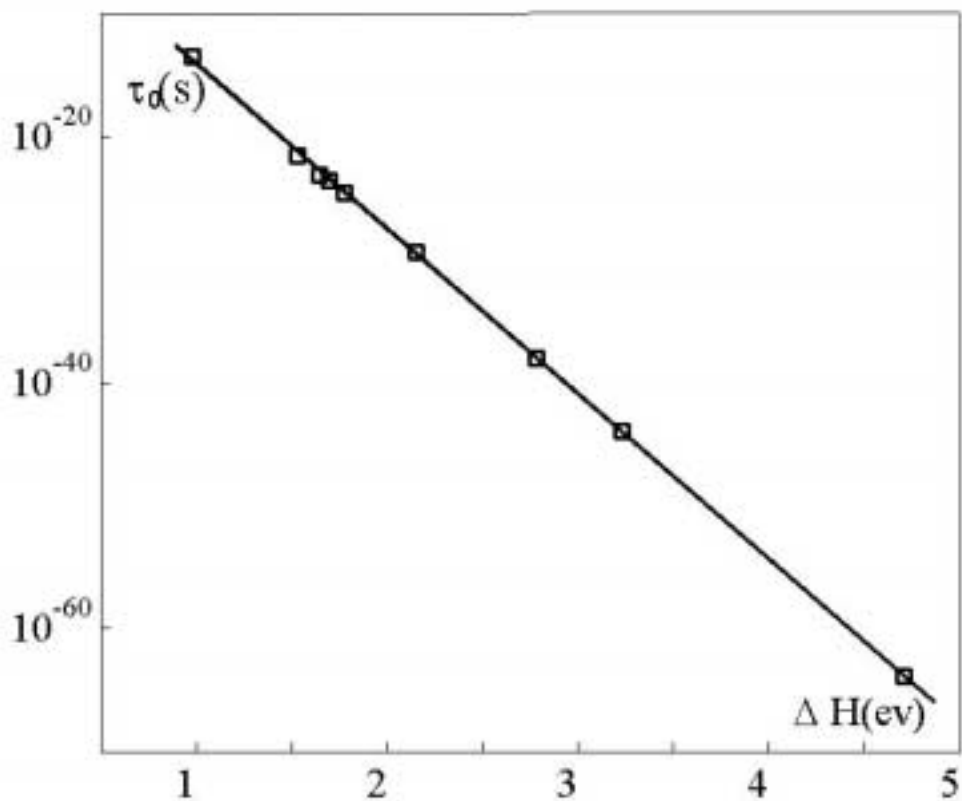


Figure V- 18: Variation du facteur préexponentiel τ_0 en fonction de l'enthalpie d'activation ΔH .

L'importance de cette valeur montre que c'est pratiquement toute la chaîne principale qui s'est mise en mouvement. Les valeurs des températures au maximum des pics à moyenne et haute température vérifient la relation empirique de Boyer[8] : $T_{II}(K)=1,2.T_g(K)$, ce qui confirme le caractère dipolaire de ce mode.

Les diagrammes d'Arrhenius des temps de relaxation ne sont pas linéaires ce qui montre qu'ils n'obéissent pas à la loi d'Arrhenius. Nous avons utilisé la loi de Vögel (équation II-16) pour linéariser les diagrammes des temps de relaxation. La valeur $T_\infty=32^\circ C$ apparaît comme étant celle qui linéarise le mieux les tracés

$\text{Log}(\tau)=f\left(\frac{1}{T-T_{\infty}}\right)$. Les valeurs du coefficient de dilatation de la fraction du volume

libre α_f et du facteur préexponentiel τ_0 sont indiquées dans le tableau 4.

La valeur de WLF[40], $T_{g\text{WLF}} = 83,6^{\circ}\text{C}$ déduite à partir de la loi empirique $T_{g\text{WLF}} = T_{\infty}+51.6$ [6] présente un bon accord avec la valeur $T_g = 80^{\circ}\text{C}$ de la température de transition vitreuse caractéristique du PVC amorphe.

D'autre part, les valeurs du coefficient de dilatation de la fraction de volume libre α_f sont proches de celles observées généralement sur des polymères amorphes tels le PMMA, le polystyrène. Dans le cas du PMMA, à titre d'exemple, les valeur par CTS pour le Coefficient α_f varie de $1.10 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ à $1.60 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [6].

Le dernier pic élémentaire de la Figure V- 5, suite à une polarisation à la température $100(^{\circ}\text{C})$, a un comportement différent des autres courbes isolées à des températures plus basses, il a été interprété selon l'équation de Vögel, son cas est abordé avec les pics isolés à haute température.

Nous avons étendu l'étude de l'influence des conditions de polarisation sur le pic α , à celle du le champ électrique de polarisation. L'influence de ce dernier se traduit sur la Figure V- 8 par une bonne linéarité entre le courant maximal du pic principal et la valeur de la tension appliquée. Ce qui confirme le caractère dipolaire de la relaxation.

Ceci s'explique par le fait que plus on augmente le champ électrique, plus il y a de dipôles affectés et cela jusqu'à saturation. Ainsi l'intensité en courant est proportionnelle à la population de dipôles affectés. Quant à la température du maximum, elle reste inchangée vis-à-vis du champ électrique car cette dernière n'est affectée que par le nombre de cycles thermiques, la vitesse de chauffage... [5].

III. Paramètres diélectriques obtenus par CTS :

Après avoir résolu les spectres complexes et obtenu des spectres élémentaires à un seul temps de relaxation, nous nous proposons dans ce qui suit de déduire les constantes diélectriques $\Delta\epsilon' = \epsilon' - \epsilon_\infty$ et ϵ'' représentant respectivement la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique ϵ^* .

Le mode de relaxation « α » est de type Debye [26], ce qui nous permet de calculer à partir des équations (II-24, II-25 et II-28) ; les valeurs de la dispersion diélectrique ($\epsilon_s - \epsilon_\infty$), de $\Delta\epsilon'$ ainsi que de ϵ'' . Ces deux dernières sont regroupées dans les tableaux 6 à 14, pour chaque spectre élémentaire. Le calcul de ces grandeurs a été développé grâce au logiciel MATLAB, le programme de calcul est reproduit en annexe. Les valeurs maximales du facteur ϵ'' passent de $\epsilon''=0,28$ pour la tranche $T_p=55^\circ\text{C}$ à $\epsilon''=11$ pour la tranche $T_p=90^\circ\text{C}$, ces valeurs sont relativement élevées par rapport à celle observées sur le PET [6] nous discuterons de ces valeurs par la suite.

Le tableau 15 donne la valeur de la dispersion diélectrique ($\epsilon_s - \epsilon_\infty$) associée à chaque mode de relaxation élémentaire. Cette dernière a été obtenue à partir de l'équation (II-28), où la polarisation P est calculée à partir de l'aire sous le pic élémentaire. Les figures (V-19 et V-20) représentent les variations de $\Delta\epsilon'$ et ϵ'' en fonction de l'inverse de la température pour chaque spectre élémentaire et ce pour une fréquence équivalente en CTS de l'ordre de 10^{-3}Hz . La figure (V-21) reproduit la variation des paramètres $\Delta\epsilon'$ et ϵ'' pour le mode principal α après superposition des valeurs de $\Delta\epsilon'$ et ϵ'' des différents processus élémentaires. On remarque que le processus élémentaire à $T_p=90^\circ\text{C}$ correspond au maximum de pertes diélectriques. La température de ce maximum $T_M=80^\circ\text{C}$, correspond exactement à la température de transition vitreuse T_g du PVC ; ce qui nous conduit à dire que c'est à la température de transition vitreuse qu'il y a un maximum de pertes diélectriques. Nous avons constaté aussi que la décomposition en spectres élémentaires en C.T.S fait apparaître un décalage dans les températures de maximums des pic élémentaires vers les hautes températures ; ce qui est bien caractéristique de la méthode des thermocourants. Ceci a été observé sur plusieurs matériaux [6][21][23].

Pour le pic principal, la représentation de $\Delta\epsilon'$ et ϵ'' a été faite en sommant la contribution de tous les processus élémentaires du fait que ce mode est distribué et n'est pas par conséquent caractérisé par un seul temps de relaxation (figure V-21). Nous constatons aussi sur cette figure que le point d'inflexion pour la courbe $\Delta\epsilon'=f(1/T)$ correspond à la température du maximum de la courbe $\epsilon''=f(1/T)$, qui n'est autre que la température de transition vitreuse du PVC. Cette observation a été aussi faite sur du PET [6]. Ceci pourrait constituer une méthode supplémentaire pour déterminer la température de transition vitreuse pour un certain nombre de polymères. Les figures (V-22 à V-30) représentent le tracé du diagramme de Cole et Cole ($\epsilon''=f(\Delta\epsilon')$) pour les différents processus élémentaires. L'allure de la courbe est très proche de l'allure des courbes classiques obtenues en fonction de la fréquence [26]. Nous remarquons enfin qu'à la température de transition vitreuse le PVC absorbe le plus d'énergie. Les valeurs des pertes diélectriques et de la dispersion, relativement importantes dans notre cas, par rapport à celles obtenues pour le PET [6], sont en bon accord avec les résultats observés sur le PVC par Diffalah [41]. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que le matériau possède une polarisation importante [31].

En effet comparativement au PET, le nombre de dipôles par unité de volume est plus important, ($N_{PVC}=1.33 \cdot 10^{28}(\text{m}^{-3})$), alors que pour le PET on a $N_{PET}= 0.45 \cdot 10^{28}(\text{m}^{-3})$. Cependant le moment dipolaire du PET est plus important que celui du PVC de sorte que $\mu_{PVC}=3.7 \cdot 10^{-30} \text{ Cb.m}$ et $\mu_{PET} = 9 \cdot 10^{-30} \text{ Cb.m}$. Notons enfin que la polarisation pour le PVC est plus élevée que celle du PET. Le Tableau 5 donne une comparaison entre ces différentes grandeurs.

	N (10^{28} m^{-3})	μ (10^{-30} Cb.m)	P (mCb. m^{-2})
PVC	1.33	3.7	49,2
PET	0.45	9	40,5

Tableau 5 : *Comparaison entre les grandeurs diélectriques relatives au PVC et au PET.*

T(°C)	$\Delta\epsilon'$	ϵ''
10	1.70E-04	1.00E-02
15	6.88E-04	2.01E-02
20	2.64E-03	3.93E-02
25	9.64E-03	7.46E-02
30	3.27E-02	1.35E-01
35	9.78E-02	2.19E-01
40	2.32E-01	2.87E-01
45	3.95E-01	2.76E-01
50	5.06E-01	2.03E-01
55	5.57E-01	1.31E-01
60	5.77E-01	8.03E-02
65	5.84E-01	4.90E-02
70	5.86E-01	3.01E-02
75	5.87E-01	1.87E-02
80	5.88E-01	1.18E-02
85	5.88E-01	7.50E-03
90	5.88E-01	4.84E-03
95	5.88E-01	3.16E-03
100	5.88E-01	2.09E-03
105	5.88E-01	1.39E-03
110	5.88E-01	9.40E-04
115	5.88E-01	6.41E-04
120	5.88E-01	4.41E-04
125	5.88E-01	3.06E-04
130	5.88E-01	2.15E-04

Tableau 6: Paramètres diélectriques associés à la 1^{ère} tranche (Tp=55°C)

T(°C)	$\Delta\epsilon'$	ϵ''
10	7.87E-08	2.47E-04
15	6.96E-07	7.35E-04
20	5.72E-06	2.11E-03
25	4.37E-05	5.83E-03
30	3.13E-04	1.56E-02
35	2.09E-03	4.03E-02
40	1.30E-02	9.98E-02
45	7.18E-02	2.25E-01
50	2.83E-01	3.74E-01
55	5.86E-01	3.34E-01
60	7.30E-01	1.85E-01
65	7.66E-01	8.80E-02
70	7.74E-01	4.13E-02
75	7.76E-01	1.97E-02
80	7.76E-01	9.55E-03
85	7.76E-01	4.73E-03
90	7.76E-01	2.39E-03
95	7.76E-01	1.23E-03
100	7.76E-01	6.43E-04
105	7.76E-01	3.42E-04
110	7.76E-01	1.85E-04
115	7.76E-01	1.02E-04
120	7.76E-01	5.69E-05
125	7.76E-01	3.23E-05
130	7.76E-01	1.85E-05

Tableau 7: Paramètres diélectriques associés à la 2^{ème} tranche (Tp=60°C)

T(°C)	$\Delta\varepsilon'$	ε''
10	1.89E-08	1.92E-04
15	1.98E-07	6.20E-04
20	1.91E-06	1.93E-03
25	1.71E-05	5.76E-03
30	1.42E-04	1.66E-02
35	1.11E-03	4.63E-02
40	8.02E-03	1.25E-01
45	5.36E-02	3.18E-01
50	3.00E-01	7.02E-01
55	1.02	9.70E-01
60	1.68	6.63E-01
65	1.89	3.19E-01
70	1.93	1.43E-01
75	1.94	6.43E-02
80	1.94	2.95E-02
85	1.94	1.39E-02
90	1.94	6.64E-03
95	1.94	3.24E-03
100	1.94	1.62E-03
105	1.94	8.19E-04
110	1.94	4.23E-04
115	1.94	2.22E-04
120	1.94	1.19E-04
125	1.94	6.44E-05
130	1.94	3.54E-05

Tableau 8: Paramètres diélectriques associés à la 3^{ème} tranche ($T_p=65^\circ\text{C}$)

T(°C)	$\Delta\epsilon'$	ϵ''
10	3.32E-09	9.97E-05
15	3.74E-08	3.35E-04
20	3.89E-07	1.08E-03
25	3.73E-06	3.34E-03
30	3.32E-05	9.97E-03
35	2.76E-04	2.87E-02
40	2.14E-03	7.99E-02
45	1.55E-02	2.15E-01
50	1.03E-01	5.45E-01
55	5.57E-01	1.17
60	1.74	1.48
65	2.66	9.39E-01
70	2.930	4.40E-01
75	2.98	1.96E-01
80	2.990	8.81E-02
85	2.99	4.04E-02
90	3.00	1.89E-02
95	3.00	9.02E-03
100	3.00	4.39E-03
105	3.00	2.18E-03
110	3.00	1.10E-03
115	3.00	5.67E-04
120	3.00	2.97E-04
125	3.00	1.58E-04
130	3.00	8.54E-05

Tableau 9 : Paramètres diélectriques associés à la 4^{ème} tranche ($T_p=70^\circ\text{C}$)

T(°C)	$\Delta\epsilon'$	ϵ''
10	4.54E-10	4.28E-05
15	5.74E-09	1.52E-04
20	6.66E-08	5.19E-04
25	7.11E-07	1.69E-03
30	7.03E-06	5.33E-03
35	6.45E-05	1.61E-02
40	5.51E-04	4.71E-02
45	4.39E-03	1.33E-01
50	3.27E-02	3.62E-01
55	2.19E-01	9.15E-01
60	1.12	1.80
65	2.85	1.84
70	3.77	9.98E-01
75	3.99	4.44E-01
80	4.03	1.93E-01
85	4.03	8.54E-02
90	4.04	3.85E-02
95	4.04	1.78E-02
100	4.04	8.37E-03
105	4.04	4.02E-03
110	4.04	1.97E-03
115	4.04	9.81E-04
120	4.04	4.98E-04
125	4.04	2.57E-04
130	4.04	1.35E-04

Tableau 10: Paramètres diélectriques associés à la 5^{ème} tranche ($T_p=75^\circ\text{C}$)

T(°C)	$\Delta\epsilon'$	ϵ''
10	5.37E-13	2.07E-06
15	1.14E-11	9.56E-06
20	2.19E-10	4.18E-05
25	3.79E-09	1.74E-04
30	5.99E-08	6.92E-04
35	8.64E-07	2.63E-03
40	1.15E-05	9.58E-03
45	1.40E-04	3.35E-02
50	1.58E-03	1.13E-01
55	1.66E-02	3.64E-01
60	1.60E-01	1.12
65	1.26	2.91
70	4.92	3.90
75	7.43	2.07
80	7.93	8.02E-01
85	8.00	3.02E-01
90	8.01	1.16E-01
95	8.01	4.56E-02
100	8.01	1.84E-02
105	8.01	7.60E-03
110	8.01	3.22E-03
115	8.01	1.39E-03
120	8.01	6.14E-04
125	8.01	2.77E-04
130	8.01	1.27E-04

Tableau 11: Paramètres diélectriques associés à la 6^{ème} tranche ($T_p=80^\circ\text{C}$)

T(°C)	$\Delta\epsilon'$	ϵ''
10	6.53E-18	9.30E-09
15	3.40E-16	6.71E-08
20	1.55E-14	4.52E-07
25	6.18E-13	2.86E-06
30	2.19E-11	1.70E-05
35	6.91E-10	9.56E-05
40	1.95E-08	5.08E-04
45	4.97E-07	2.56E-03
50	1.14E-05	1.23E-02
55	2.39E-04	5.63E-02
60	4.56E-03	2.46E-01
65	7.94E-02	1.02
70	1.17	3.76
75	7.82	6.51
80	1.26E+01	2.83
85	1.32E+01	8.27E-01
90	1.32E+01	2.40E-01
95	1.32E+01	7.20E-02
100	1.32E+01	2.23E-02
105	1.32E+01	7.11E-03
110	1.32E+01	2.34E-03
115	1.32E+01	7.91E-04
120	1.32E+01	2.75E-04
125	1.32E+01	9.82E-05
130	1.32E+01	3.60E-05

Tableau 12: Paramètres diélectriques associés à la 7^{ème} tranche (Tp=85°C)

T(°C)	$\Delta\epsilon'$	ϵ''
10	4.40E-22	9.87E-11
15	4.37E-20	9.83E-10
20	3.70E-18	9.05E-09
25	2.71E-16	7.74E-08
30	1.72E-14	6.16E-07
35	9.52E-13	4.59E-06
40	4.64E-11	3.20E-05
45	2.00E-09	2.11E-04
50	7.69E-08	1.30E-03
55	2.64E-06	7.65E-03
60	8.17E-05	4.25E-02
65	2.28E-03	2.25E-01
70	5.76E-02	1.13
75	1.26	5.12
80	1.24E+01	1.10E+01
85	2.13E+01	4.28
90	2.21E+01	1.05
95	2.21E+01	2.59E-01
100	2.21E+01	6.61E-02
105	2.21E+01	1.75E-02
110	2.21E+01	4.80E-03
115	2.21E+01	1.36E-03
120	2.21E+01	3.98E-04
125	2.21E+01	1.20E-04
130	2.21E+01	3.74E-05

Tableau 13: Paramètres diélectriques associés à la 8^{ème} tranche (Tp=90°C)

T(°C)	$\Delta\epsilon'$	ϵ''
10	2.60E-35	1.87E-17
15	2.14E-32	5.37E-16
20	1.40E-29	1.37E-14
25	7.33E-27	3.14E-13
30	3.13E-24	6.50E-12
35	1.10E-21	1.22E-10
40	3.20E-19	2.08E-09
45	7.79E-17	3.24E-08
50	1.60E-14	4.64E-07
55	2.79E-12	6.14E-06
60	4.18E-10	7.50E-05
65	5.39E-08	8.52E-04
70	6.03E-06	9.01E-03
75	5.89E-04	8.91E-02
80	5.04E-02	8.22E-01
85	2.980	5.59
90	1.28E+01	2.92
95	1.35E+01	3.97E-01
100	1.35E+01	5.42E-02
105	1.35E+01	7.79E-03
110	1.35E+01	1.18E-03
115	1.35E+01	1.87E-04
120	1.35E+01	3.11E-05
125	1.35E+01	5.42E-06
130	1.35E+01	9.85E-07

Tableau 14: Paramètres diélectriques associés à la 9^{ème} tranche (Tp=95°C)

$T_p(^{\circ}\text{C})$	$T_M(^{\circ}\text{C})$	Polarisation (Cb/m ²) $\times 10^{-5}$	$\epsilon_s - \epsilon_{\infty}$	ϵ''_{Max}
55	65	0.31	0.58	0.28
60	70	0.41	0.77	0.37
65	72	1.03	1.94	0.97
70	76	1.59	2.99	1.48
75	81	2.14	4.03	1.84
80	86	4.25	8.00	3.90
85	91	7.02	13.23	6.51
90	93	11.74	22.12	11
95	98	7.15	13.46	5.59

Tableau 15: Valeurs de la *dispersion diélectrique et de la polarisation pour chaque mode de relaxation élémentaire.*

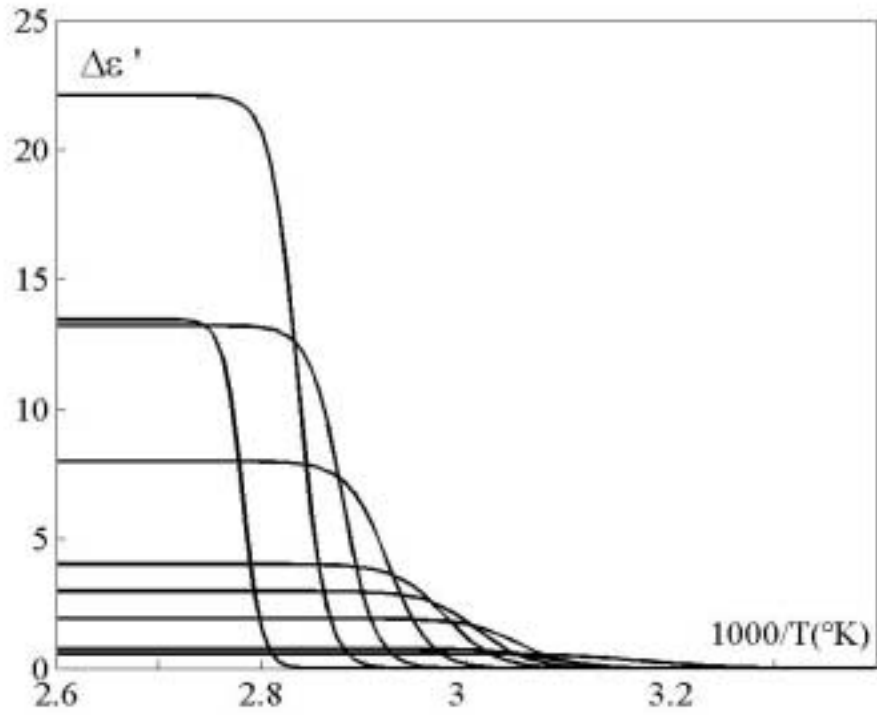


Figure V-19 : Evolution du paramètre $\Delta\epsilon'$ pour chaque processus élémentaire en fonction de $\frac{1}{T}$.

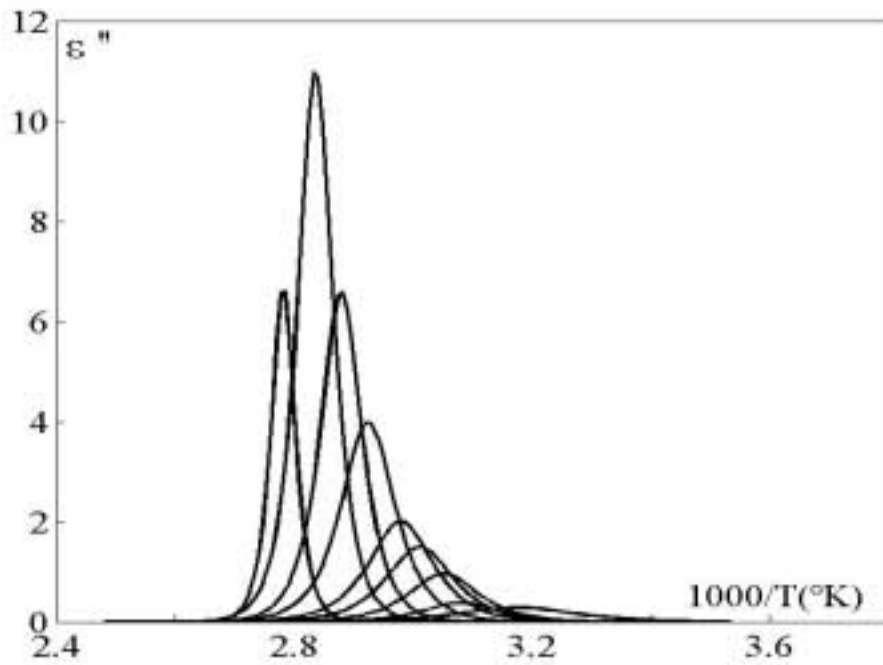


Figure V- 20: Evolution du paramètre ϵ'' pour chaque processus élémentaire en fonction de $\frac{1}{T}$.

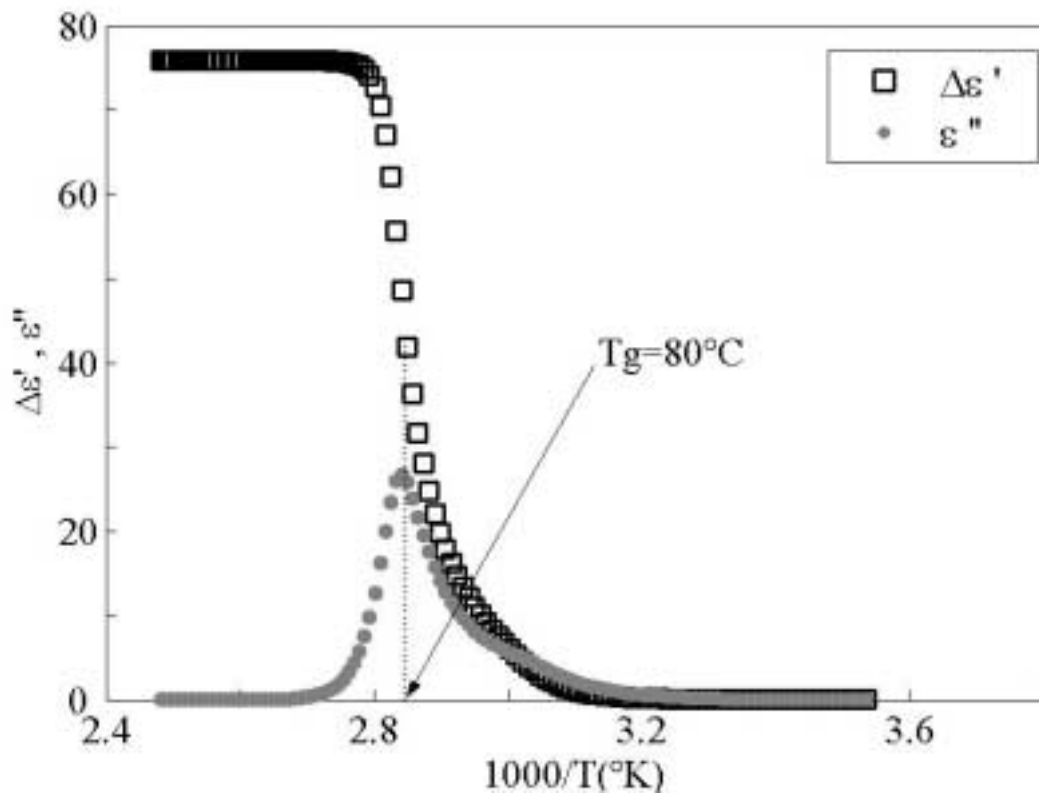


Figure V- 21: Evolution des paramètres $\Delta\epsilon'$ et ϵ'' pour le mode de relaxation principal α en fonction de $1/T$.

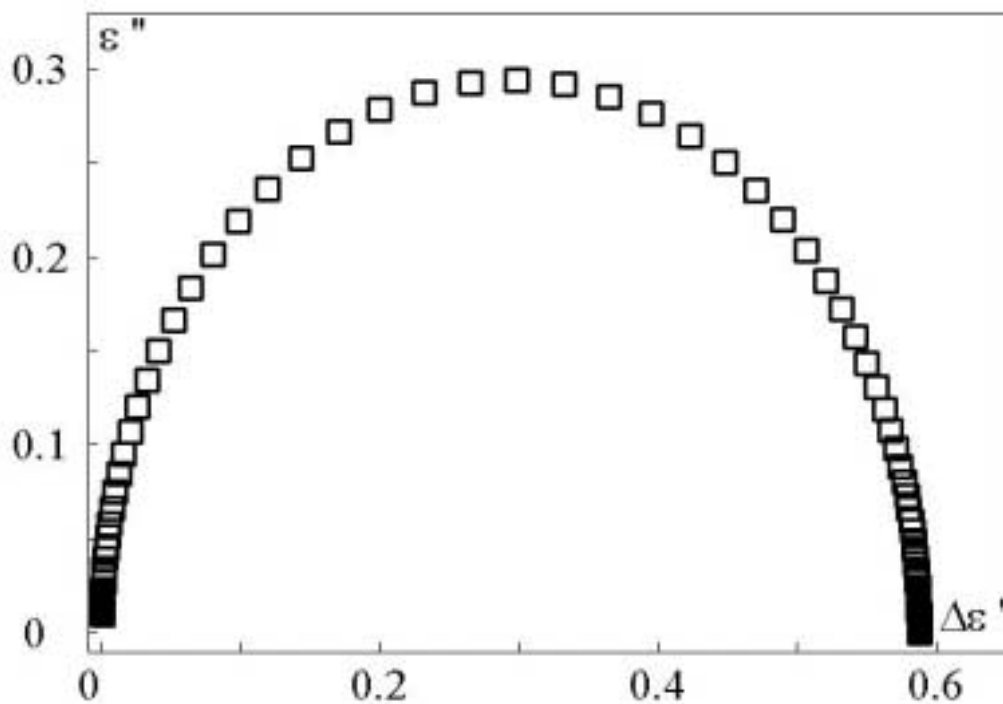


Figure V- 22 : Diagramme de Cole et Cole pour le processus élémentaire isolé à $T_p = 55^{\circ}\text{C}$

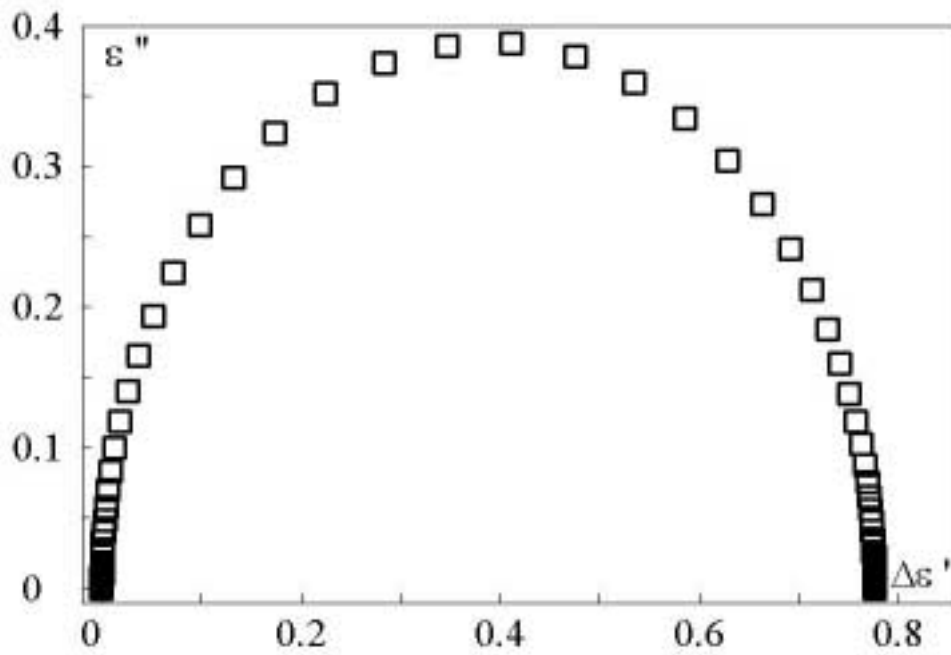


Figure V- 23: *Diagramme de Cole et Cole pour le processus élémentaire isolé à $T_p=60^{\circ}\text{C}$.*

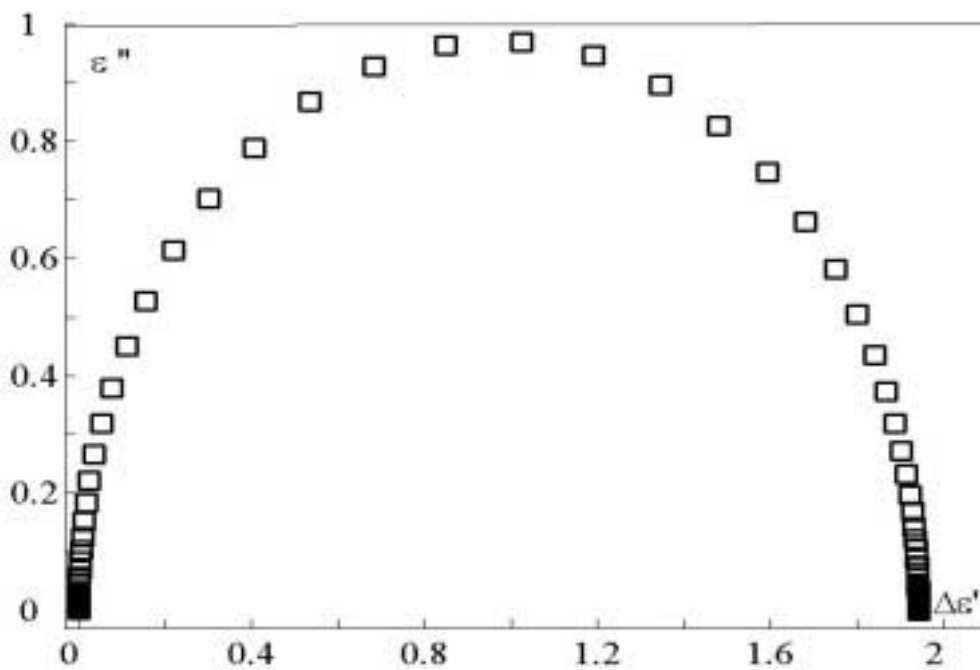


Figure V- 24: *Diagramme de Cole et Cole pour le processus élémentaire isolé à $T_p=65^{\circ}\text{C}$.*

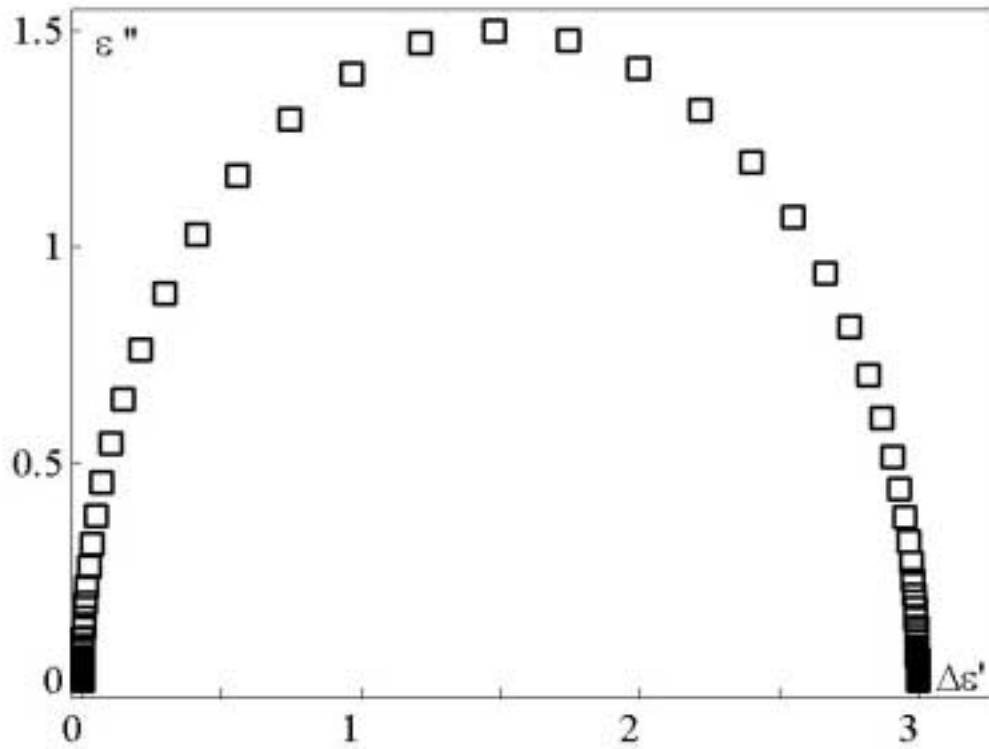


Figure V- 25 : *Diagramme de Cole et Cole pour le processus élémentaire isolé à $T_p=70^\circ\text{C}$*

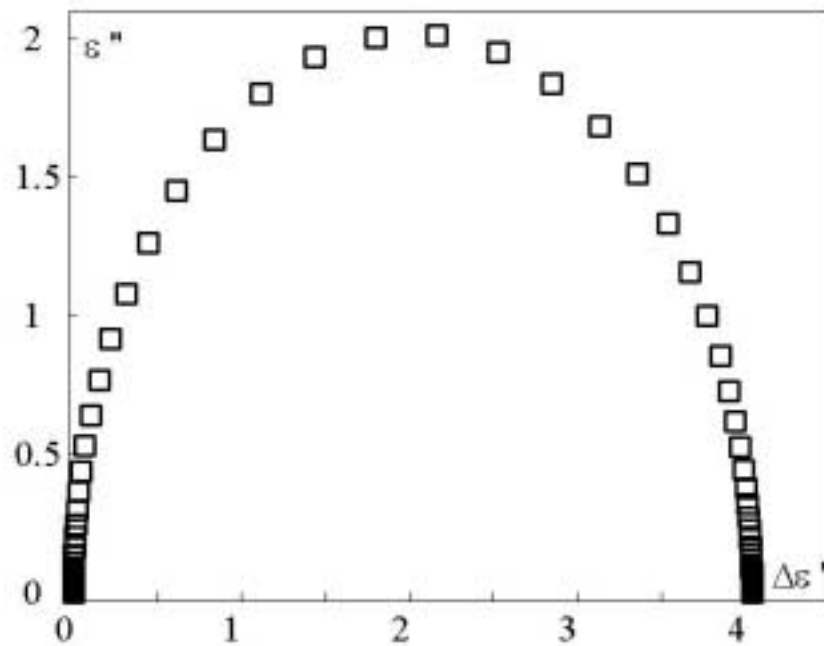


Figure V- 26: *Diagramme de Cole et Cole pour le processus élémentaire isolé à $T_p=75^\circ\text{C}$*

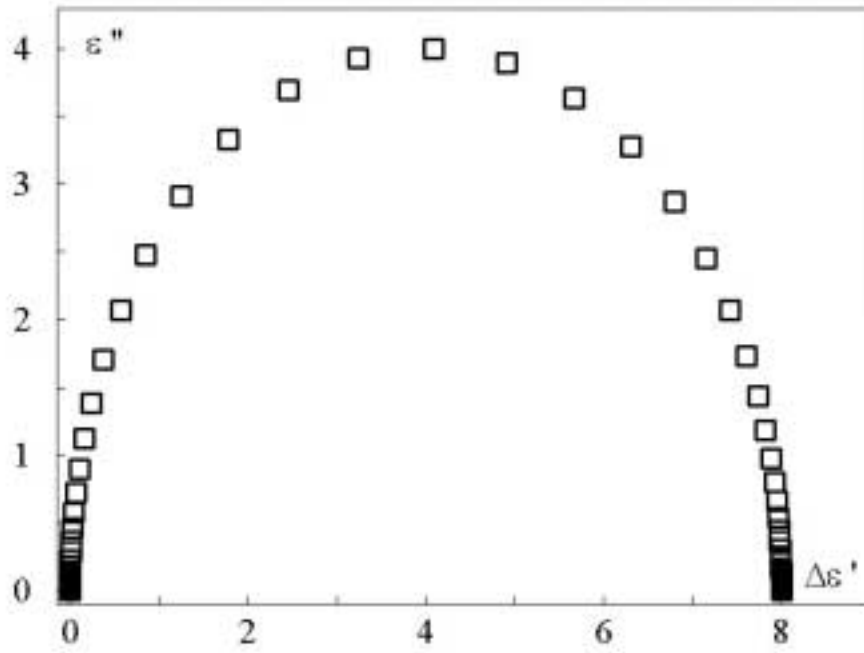


Figure V- 27 : *Diagramme de Cole et Cole pour le processus élémentaire isolé à $T_p=80^\circ\text{C}$*

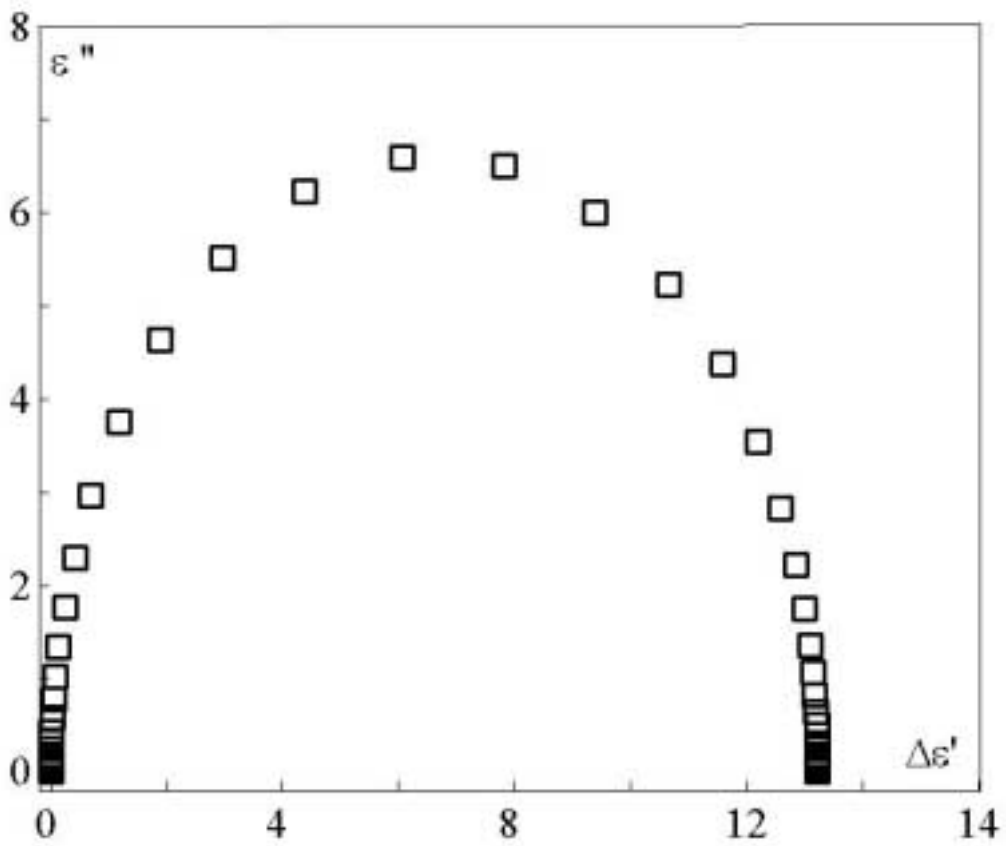


Figure V- 28 : *Diagramme de Cole et Cole pour le processus élémentaire isolé à $T_p=85^\circ\text{C}$*

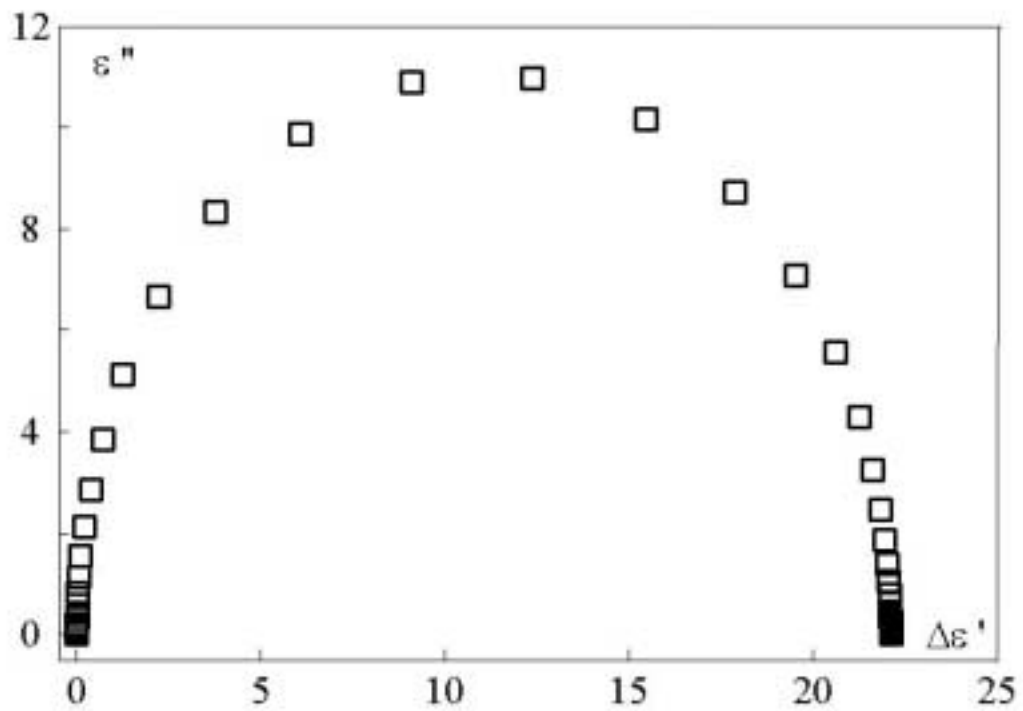


Figure V- 29 : Diagramme de Cole et Cole pour le processus élémentaire isolé à $T_p=90^\circ\text{C}$

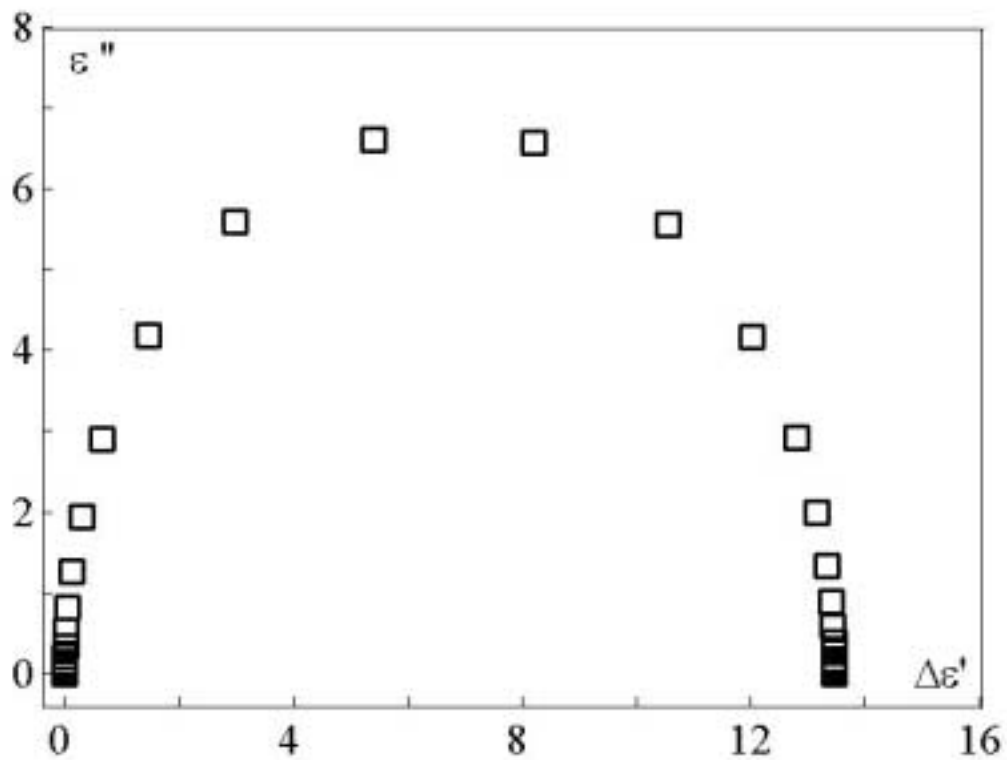


Figure V- 30 : Diagramme de Cole et Cole pour le processus élémentaire isolé à $T_p=95^\circ\text{C}$

IV. Etude de l'effet du recuit caoutchoutique :

Le recuit caoutchoutique est un processus visant à obtenir un matériau semicristallin. La procédure expérimentale par CTS en vue d'obtenir cet effet se présente comme suit: on chauffe l'échantillon initialement amorphe de la température ambiante à une température T_r (dite température de recuit) supérieure à la température de transition vitreuse, puis on maintient le matériau à cette température pendant un intervalle de temps Δt_r appelé durée du recuit caoutchoutique isotherme. La température T_r peut être variée à volonté, pour observer ce phénomène. Une fois la durée du recuit achevée on procède à l'enregistrement d'un spectre normal en polarisant l'échantillon à une température $T_p=80^\circ\text{C}$ pendant 2 minutes, puis on le refroidit sous le champ de polarisation jusqu'à une température basse et on enregistre le courant de dépolarisation correspondant au mode « α ». Ce spectre complexe sera ensuite résolu en spectres élémentaires. On peut ainsi suivre l'évolution du taux de cristallinité dans le matériau [21][6]. Cette procédure de cristallisation est appelée cristallisation froide, ceci est dû au fait que la cristallisation est obtenue à partir de l'état vitreux. Cela dit, il existe aussi ce qu'on appelle la cristallisation chaude : dans cette dernière cristallisation on part de l'état fondu puis on refroidit le matériau de la température de fusion jusqu'à une température de recuit T_r . Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé la méthode de cristallisation froide, néanmoins la cinétique des deux mécanismes de recuit est presque identique [6]. Nous avons procédé dans le cadre de cette étude à une série de recuits sur différents échantillons. Les durées du recuit ont été fixées à $\Delta t_r=20\text{mn}$, et les températures de recuit varient de 90°C à 140°C par pas de 10°C . Chaque recuit est effectué sur un nouvel échantillon n'ayant subi aucun traitement thermique préalable. Nous avons noté chaque échantillon par des indices comme le montre le Tableau 16 de sorte que chaque indice corresponde à une température de recuit donnée.

La Figure V- 31 reproduit les spectres complexes obtenus pour les différentes températures de recuit. Il est à noter que nous avons maintenu les mêmes conditions

expérimentales à savoir (température de polarisation $T_p=80^\circ\text{C}$ et champ de polarisation $E_p=3 \cdot 10^5 \text{ V/m}$) pour tous les échantillons.

On constate sur cette figure une diminution de l'intensité du mode « α » due à l'apparition d'une phase paracristalline dans le matériau que nous discuterons dans ce qui suit.

Notation	PVC ₁	PVC ₂	PVC ₃	PVC ₄	PVC ₅	PVC ₆
Tr(°C)	90	100	110	120	130	140

Tableau 16 : *Températures de recuit des différents échantillons.*

Discussion :

L'augmentation de la température de recuit caoutchoutique fait augmenter le taux de cristallinité dans le matériau, cette augmentation se manifeste dans un spectre de thermocourants par une diminution en courant du mode « α ». Dans le cas de certains polymères tels que le PET [6], il a été constaté l'apparition sur le spectre de thermocourants d'un second pic que les auteurs ont attribué à l'apparition d'une phase paracristalline. Dans le cas de notre étude de l'effet du recuit caoutchoutique sur le PVC nous n'avons pas observé ce phénomène. Ceci pourrait être dû au fait que le 2^{ème} pic a une température de maximum proche de 80°C ce qui donne lieu à un chevauchement entre les deux modes. La Figure V- 32 illustre la variation de l'intensité maximale en courant du mode " α " en fonction de la température de recuit. Cette dernière fait apparaître clairement cette diminution attribuée à l'apparition de la phase cristalline [21]. Pour expliquer cette diminution, Bernes [19] propose un modèle basé sur une hypothèse qui fait intervenir une microstructure où il suppose que le polymère est constitué de microdomaines de métastabilité différentes, ainsi le recuit caoutchoutique entraîne la disparition de ces microstructures permettant au mouvements coopératif de se propager sur des segments beaucoup plus longs, cette coopérativité des mouvements fait élargir le domaine de variation de l'enthalpie d'activation ainsi la loi de compensation observée et caractéristique de la phase amorphe. Néanmoins, si la température du recuit est élevée, il y a établissement

d'interaction segment-segment au sein du polymère amorphe [21]. Par contre, aucun effet du recuit n'est observé sur la température du maximum du mode « α » comme le montre la Figure V- 33. En effet, la température du maximum reste pratiquement constante autour de la température de transition vitreuse T_g pour les différentes valeurs de T_r , ceci nous conduit à dire que dans le PVC l'évolution de la phase paracristalline n'affecte aucunement la température de transition vitreuse. Les spectres complexes de la Figure V- 31 ont été décomposés en spectres élémentaires par la méthode des polarisations fractionnées. Sur les figures (V- 34a à V- 39a), nous avons représenté les spectres élémentaires associés à chaque température de recuit, ceci nous a permis d'évaluer les enthalpies d'activation mises en jeu, ainsi que le taux de cristallinité χ . Les figures (V- 34b à V- 39b) traduisent les variations du temps de relaxation τ en fonction $1/T$. Ils font apparaître à chaque fois un phénomène de compensation à une température dite de compensation T_c qui est dûe à la phase paracristalline. Les tableaux (17 à 22) regroupent les paramètres caractéristiques (ΔH , τ_0 , T_c , χ) de chaque spectre élémentaire.

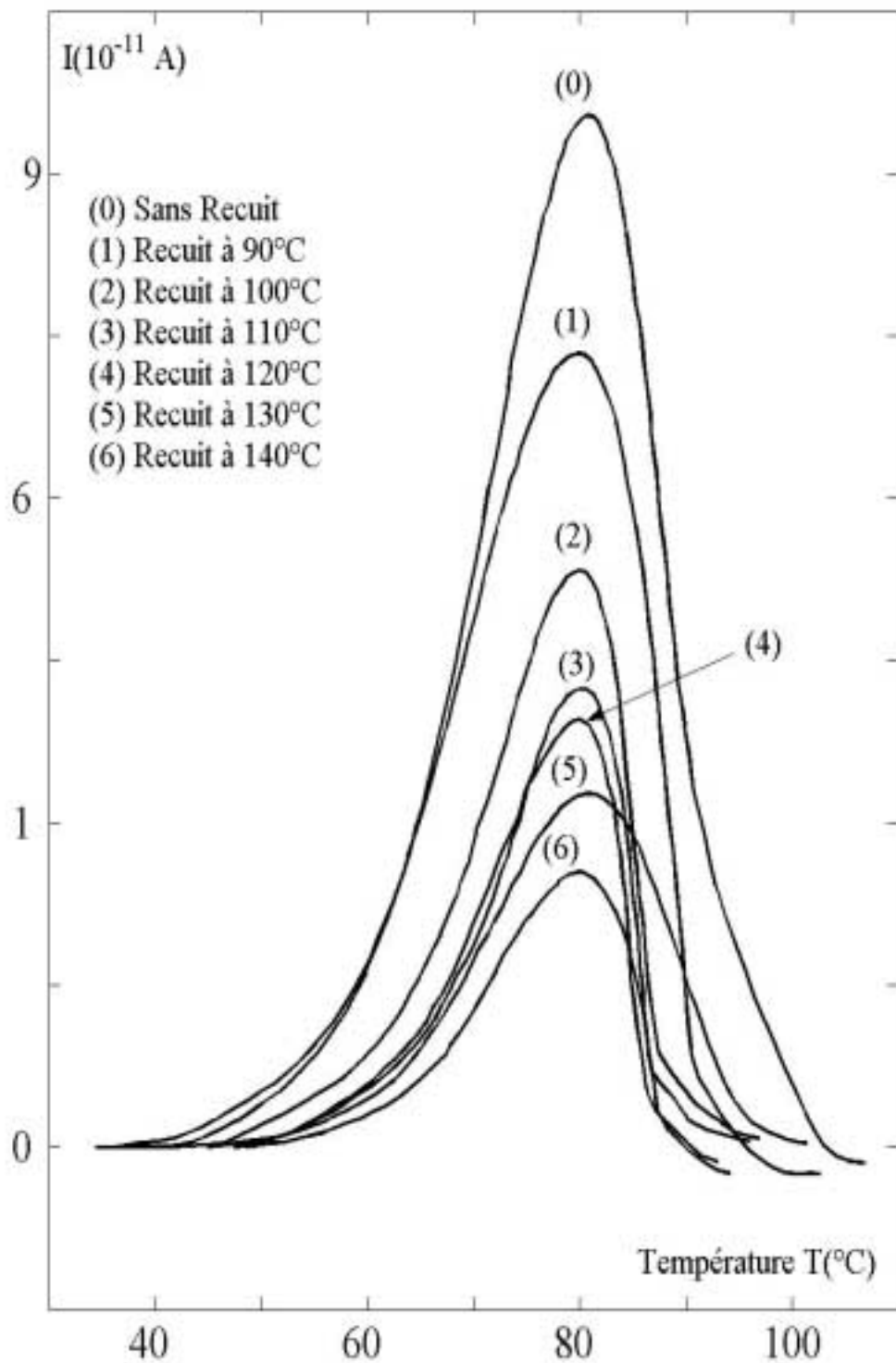


Figure V- 31 : Influence du recuit caoutchoutique sur le mode α dans le PVC

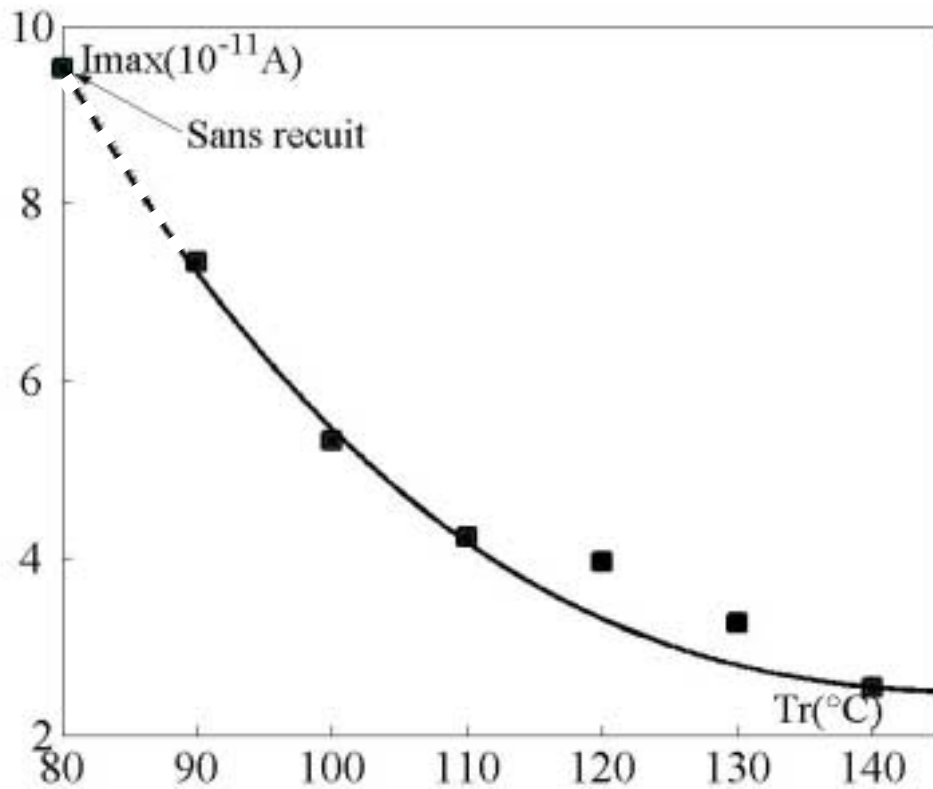


Figure V- 32: *Variation de l'intensité en courant du maximum des pics α en fonction de la température du recuit.*

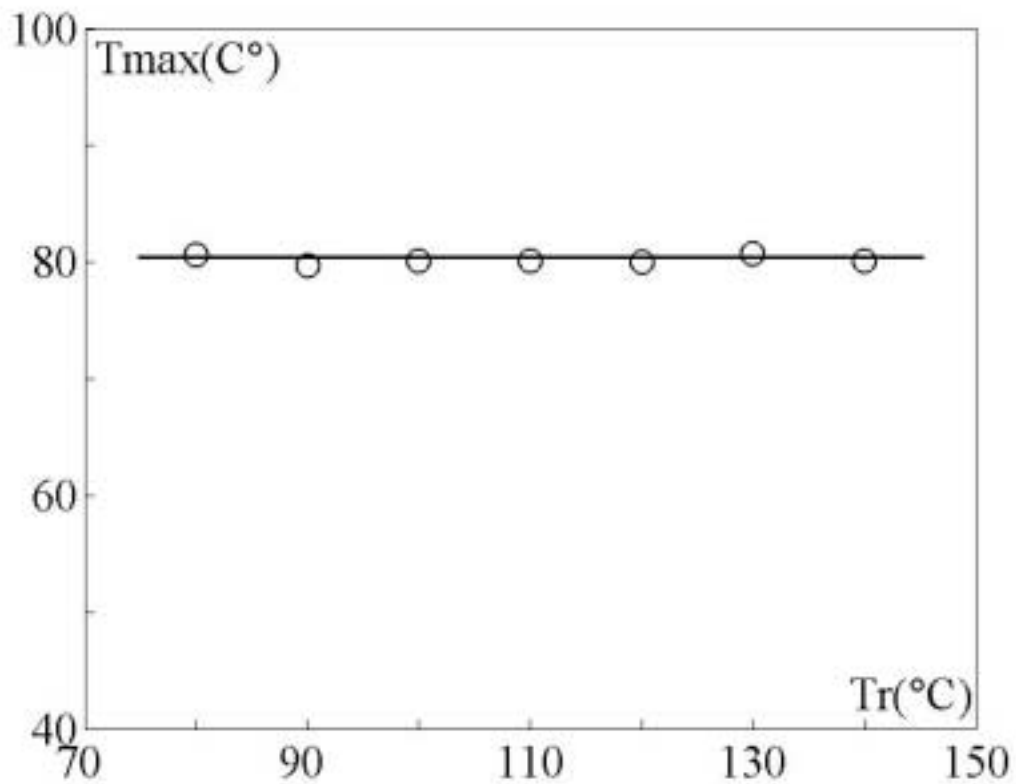


Figure V- 33: *Variation de la température du maximum des pics α en fonction de la température du recuit.*

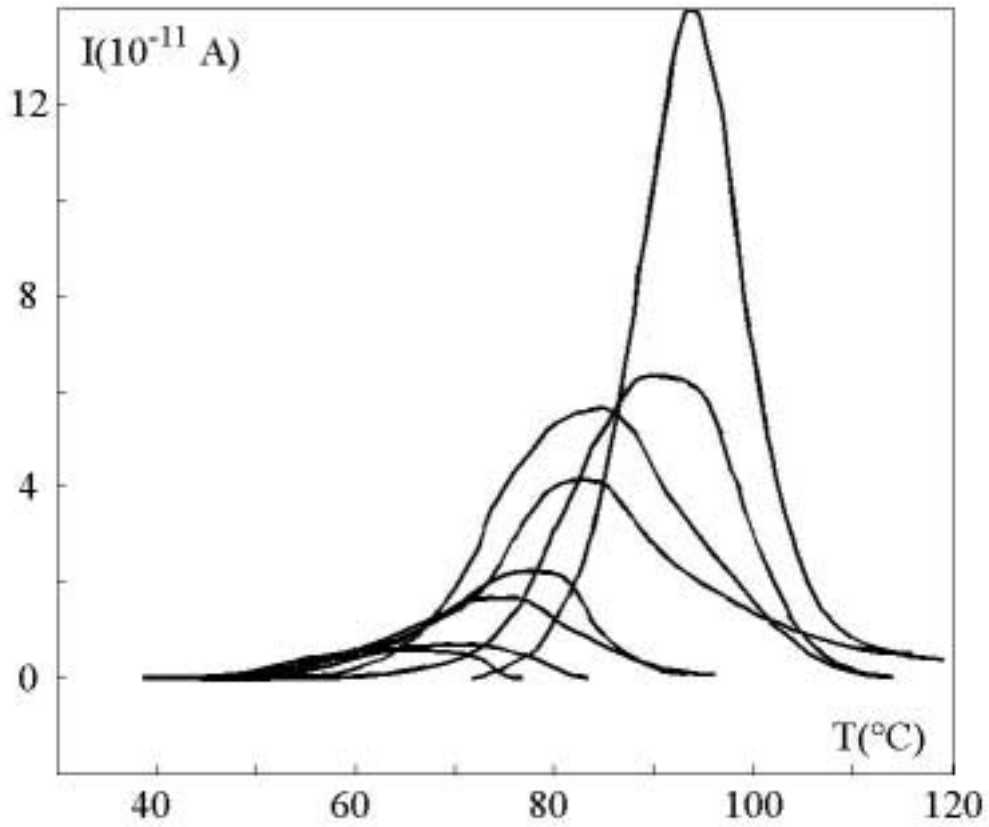


Figure V- 34a : Décomposition en spectres élémentaires du PVC_1 ($T_r=90^\circ C$)

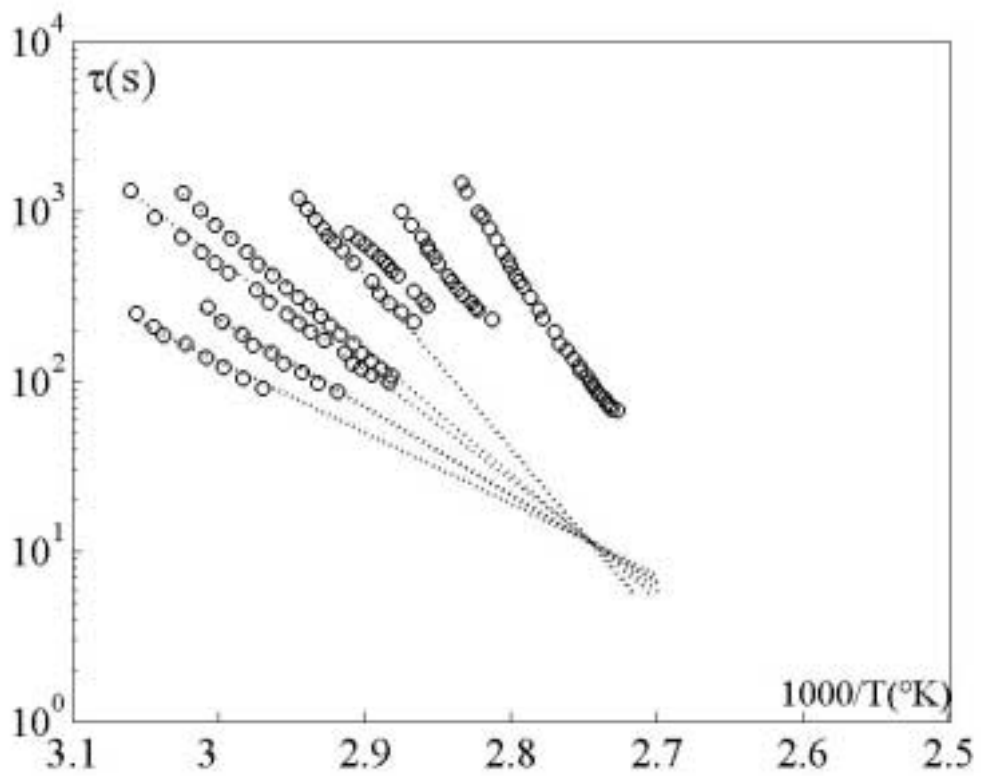


Figure 34b : Diagramme d'Arrhenius relatif au PVC_1

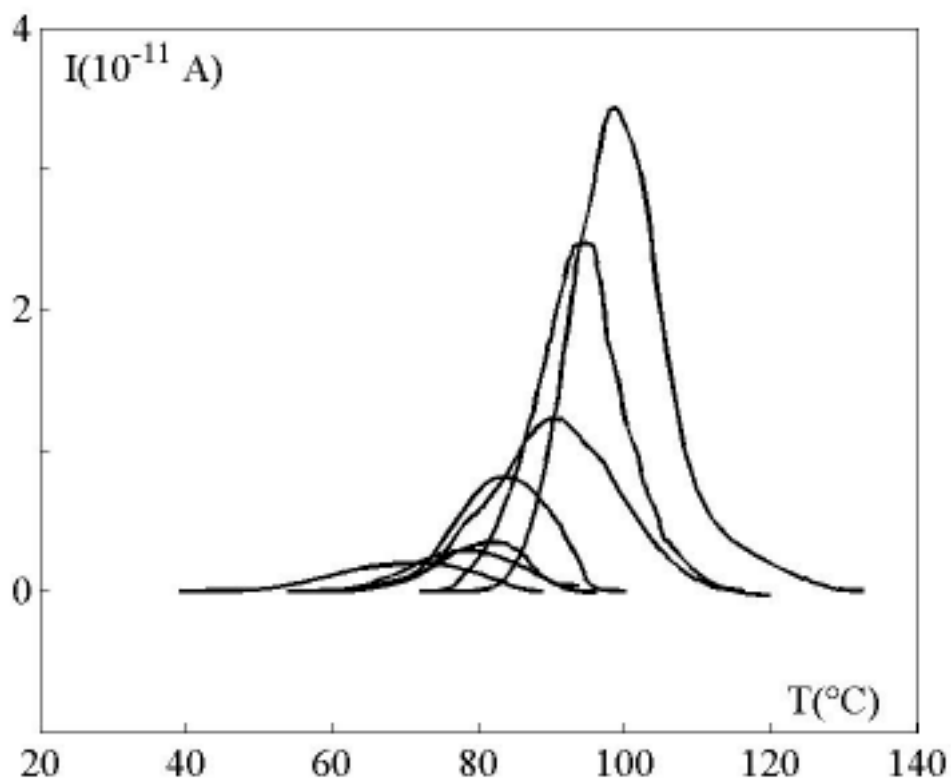


Figure V- 35 a : Décomposition en spectres élémentaires du PVC₂ (Tr=100°C)

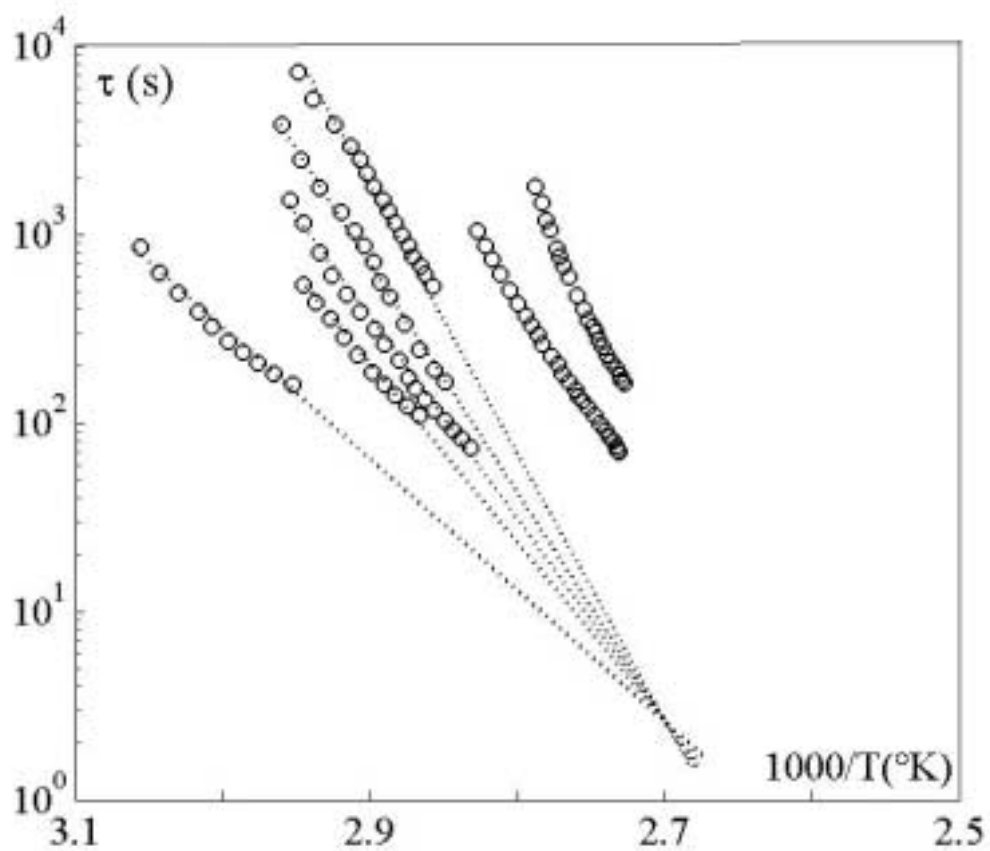


Figure 35 b : Diagramme d'Arrhenius relatif au PVC₂

Tr=90°C			
Tc=93°C		$\chi=13\%$	
Tp(°C)	T _{Max} (°C)	ΔH (ev)	τ_0 (s)
55	65	0.98	2.25e-014
60	70	1.10	6.43e-016
65	75	1.24	8.06e-018
70	78	1.42	3.11e-020
75	82	1.59	2.70e-022
80	85	1.84	5.06e-026
85	90	2.12	1.86e-029
90	94	2.53	1.20e-034

Tableau 17: Paramètres d'Arrhenius des spectres élémentaires associés au PVC₁

Tr=100°C			
Tc=97.4 °C		$\chi=17.4\%$	
Tp(°C)	T _{Max} (°C)	ΔH (ev)	τ_0 (s)
65	72	1.39	1.03e-023
70	77	1.77	1.30e-031
75	82	2.11	6.85e-031
80	83	2.35	3.07e-033
85	90	2.57	4.99e-036
90	94	2.78	2.84e-038
95	97	3.08	7.92e-042

Tableau 18 : Paramètres d'Arrhenius des spectres élémentaires associés au PVC₂

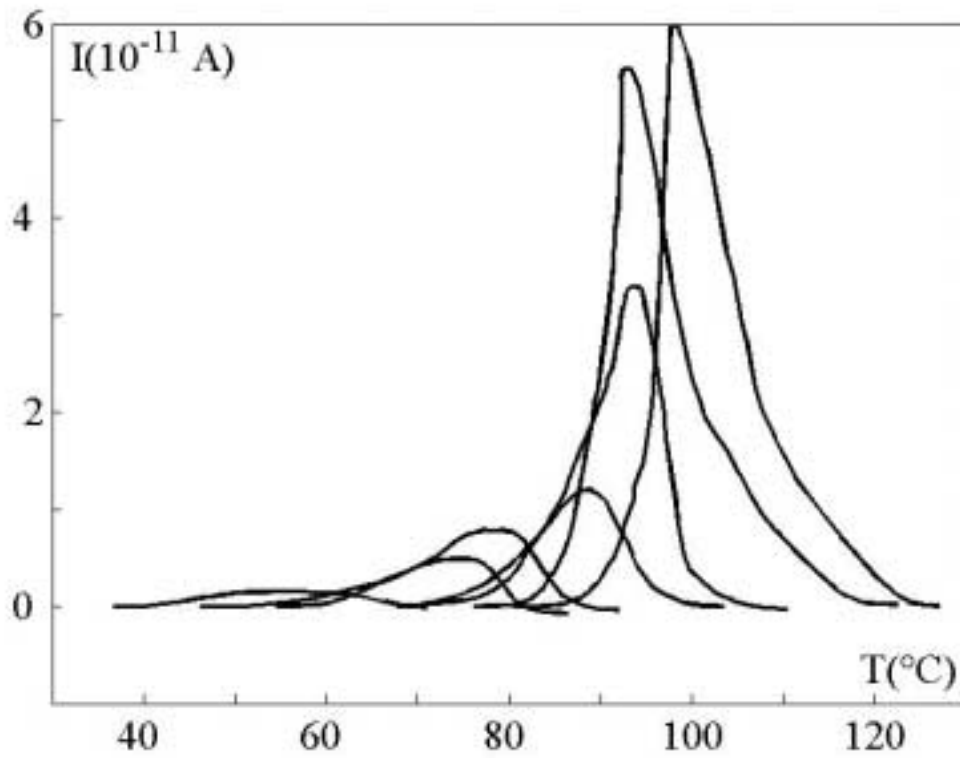


Figure V- 36 a : Décomposition en spectres élémentaires du PVC₃ (Tr=110°C)

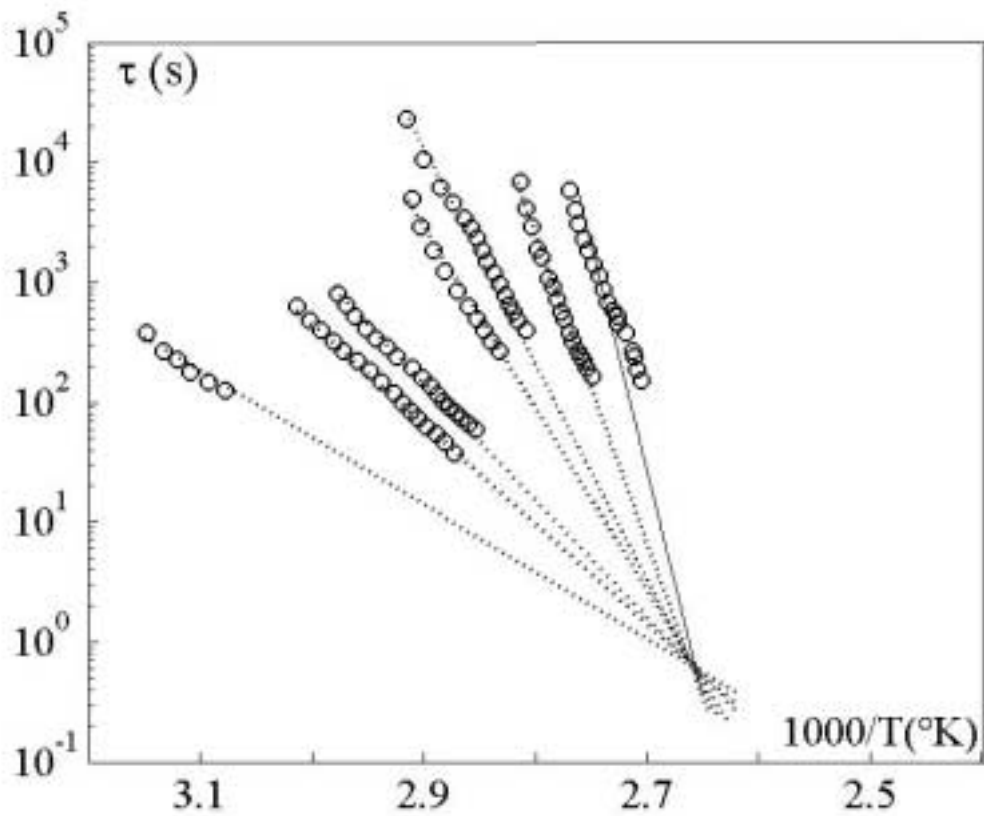


Figure 36 b : Diagramme d'Arrhenius relatif au PVC₃

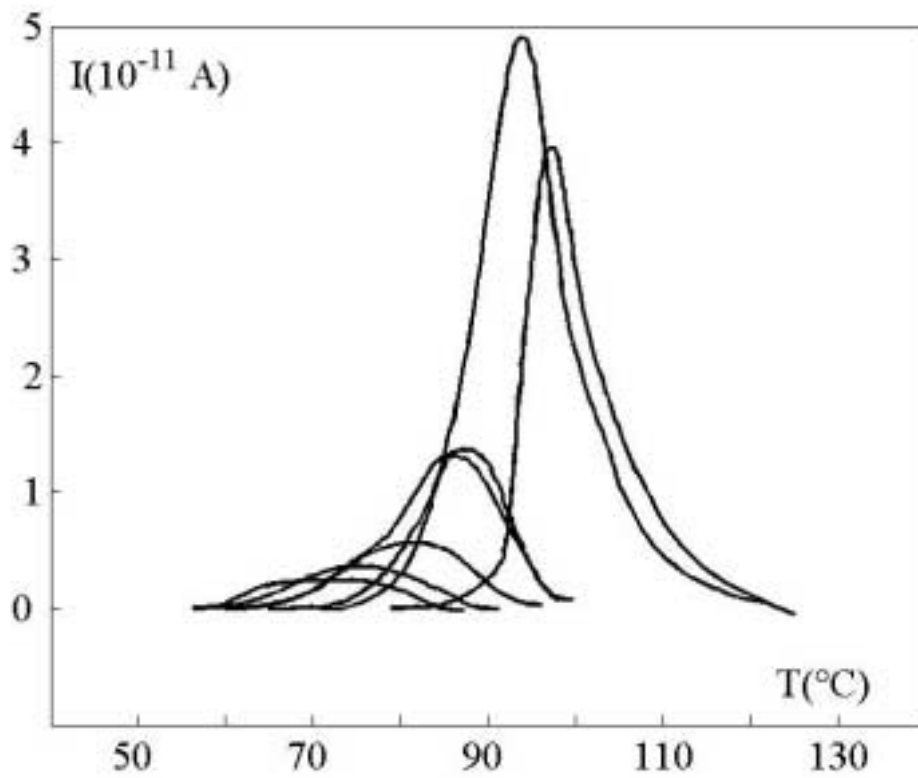


Figure V- 37 a : Décomposition en spectres élémentaires du PVC_4 ($Tr=120^\circ C$)

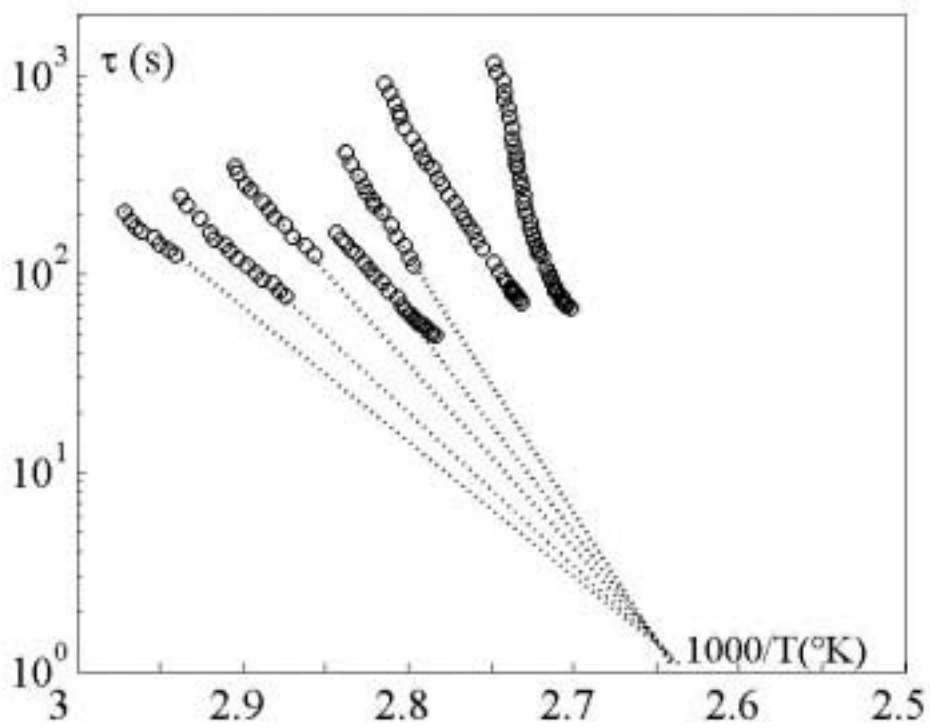


Figure 37 b : Diagramme d'Arrhenius relatif au PVC_4

Tr=110°C			
Tc=100.13°C		$\chi=20.13\%$	
Tp(°C)	T _{Max} (°C)	ΔH (ev)	τ_0 (s)
60	65	1.32	4.35e-020
65	68	1.68	1.76e-024
70	75	1.78	1.36e-025
75	80	2.40	1.90e-033
80	86	2.77	3.00e-038
85	86	4.90	2.05e-067
90	87	4.56	1.13e-061

Tableau 19: Paramètres d'Arrhenius des spectres élémentaires associés au PVC₃

Tr=120°C			
Tc=103°C		$\chi=23\%$	
Tp(°C)	T _{Max} (°C)	ΔH (ev)	τ_0 (s)
65	60	1.27	2.23e-018
70	65	1.52	8.00e-022
75	70	1.64	3.09e-023
80	75	1.76	1.06e-024
85	80	2.53	2.72e-035
90	85	2.58	2.22e-035
95	90	4.14	2.43e-056

Tableau 20: Paramètres d'Arrhenius des spectres élémentaires associés au PVC₄

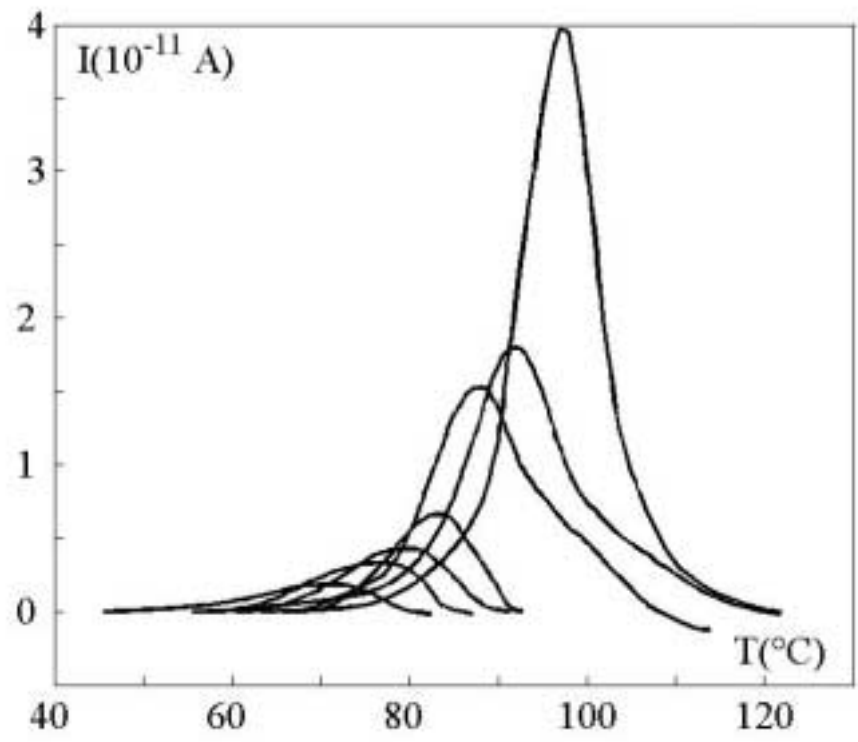
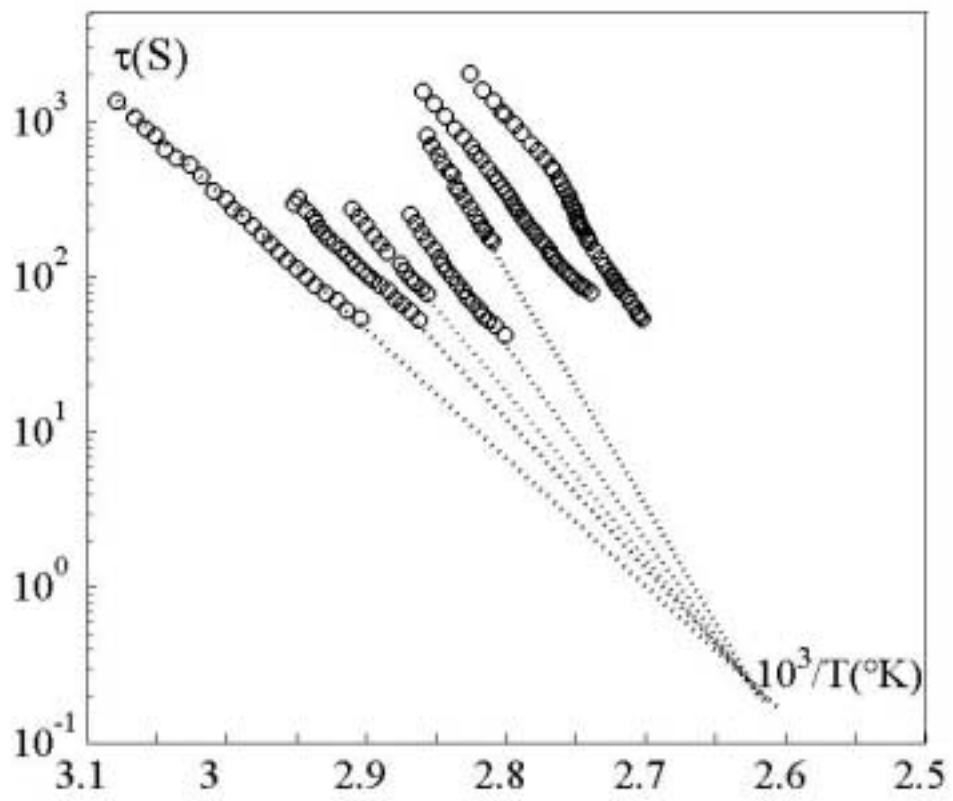


Figure V- 38 a : *Décomposition en spectres élémentaires du PVC₅ (Tr=130°C)*



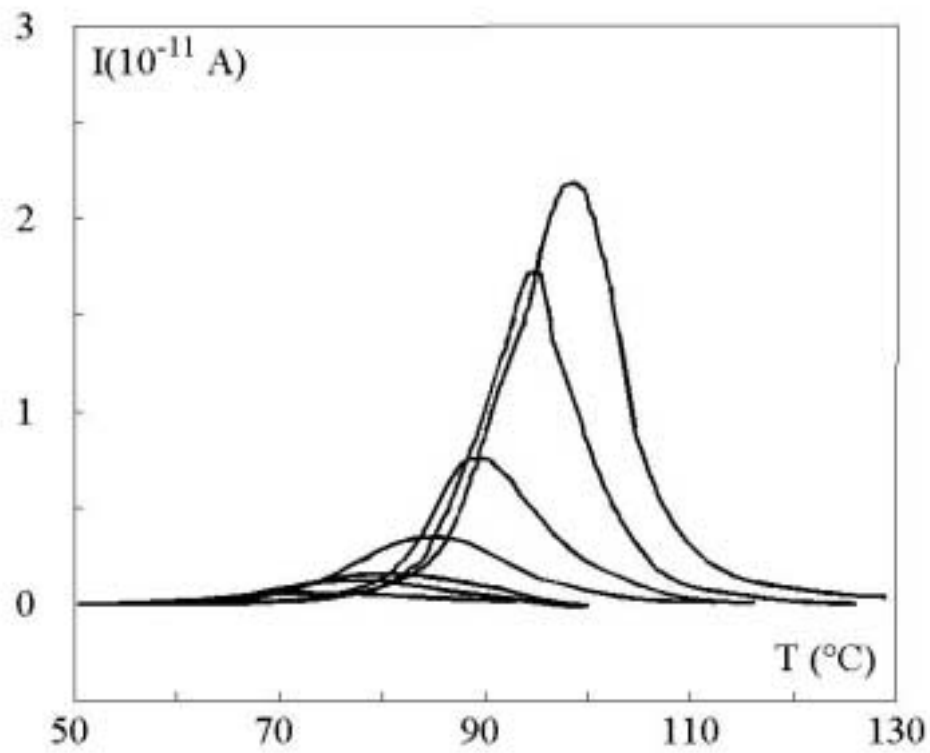


Figure 39 a : Décomposition en spectres élémentaires du PVC_6 ($T_r=140^\circ C$)

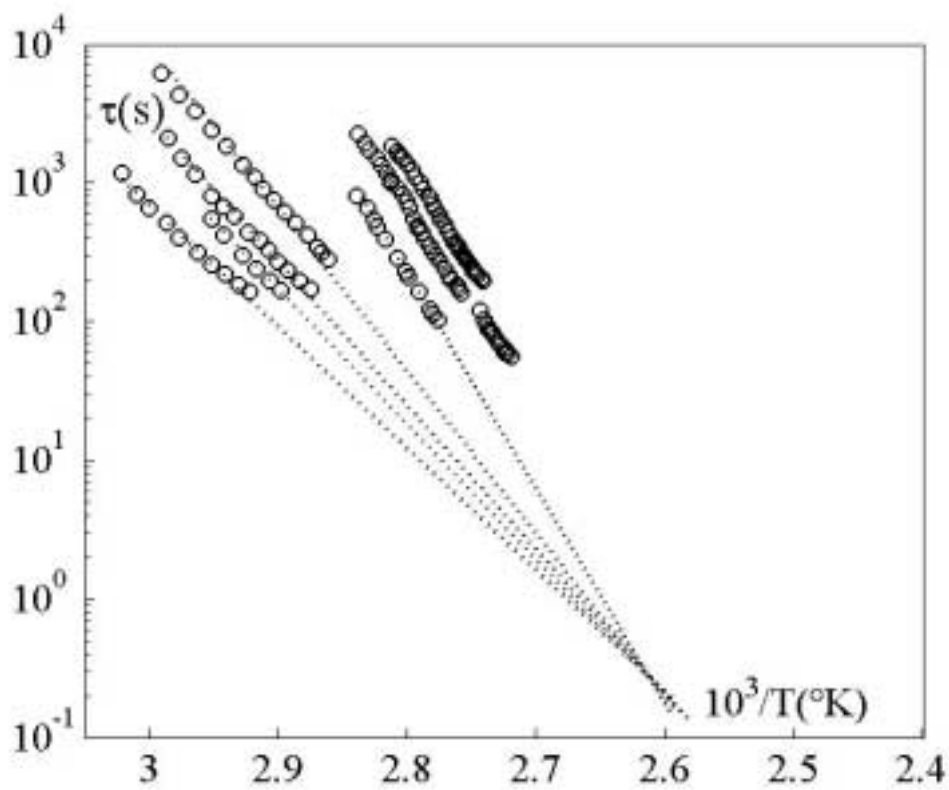


Figure V- 39 b : Diagramme d'Arrhenius relatif au PVC_6

Tr=130°C			
T _C =106°C		χ=26%	
T _p (°C)	T _{Max} (°C)	ΔH(ev)	T ₀ (s)
65	60	1.63	8.30e-024
70	65	1.70	1.36e-024
75	70	1.84	3.15e-026
80	75	2.26	4.21e-031
85	80	2.33	5.02e-033
90	85	2.42	1.04e-033
95	90	2.58	4.386e-035

Tableau 21: Paramètres d'Arrhenius des spectres élémentaires associés au PVC₅

Tr=140°C			
T _C =110.2		χ=30.2%	
T _p (°C)	T _{MAX} (°C)	ΔH(ev)	τ ₀ (s)
65	73	1.66	5.51e-024
70	77	2.14	7.72e-031
75	80	1.92	2.50e-027
80	85	2.05	8.01e-029
85	89	2.59	7.95e-036
90	95	2.75	1.19e-037
95	97	2.89	2.15-039

Tableau 22: Paramètres d'Arrhenius des spectres élémentaires associés au PVC₆

A partir de la température de compensation nous avons pu déduire le taux de cristallinité suivant la relation empirique [6][21].

$$\chi(\%) = T_c(\text{K}) - T_g(\text{K}) \quad (\text{V-2})$$

Le Tableau 23 regroupe les valeurs de la température de compensation ainsi que le taux de cristallinité. Nous avons représenté sur les figures V-40 et V-41 l'évolution du taux de cristallinité χ , ainsi que de la température de compensation T_c en fonction de la température du recuit. Ces dernières font apparaître une augmentation du taux de cristallinité et de la température de compensation de façon monotone et linéaire en fonction de la température de recuit T_r . En effet plus la température du recuit est élevée plus le volume libre est important, la viscosité diminue aussi, ceci permet aux molécules de se réarranger en segments de chaînes parallèles formant des zones cristallines. La croissance de ces zones est directement liée à la température de recuit.

$T_r(^{\circ}\text{C})$	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$\chi(\%)$
90	93	13
100	97,4	17.4
110	100,13	20,13
120	103	23
130	106	26
140	110,2	30,2

Tableau 23: Valeurs de la température de compensation et du taux de cristallinité pour les différentes températures de recuit

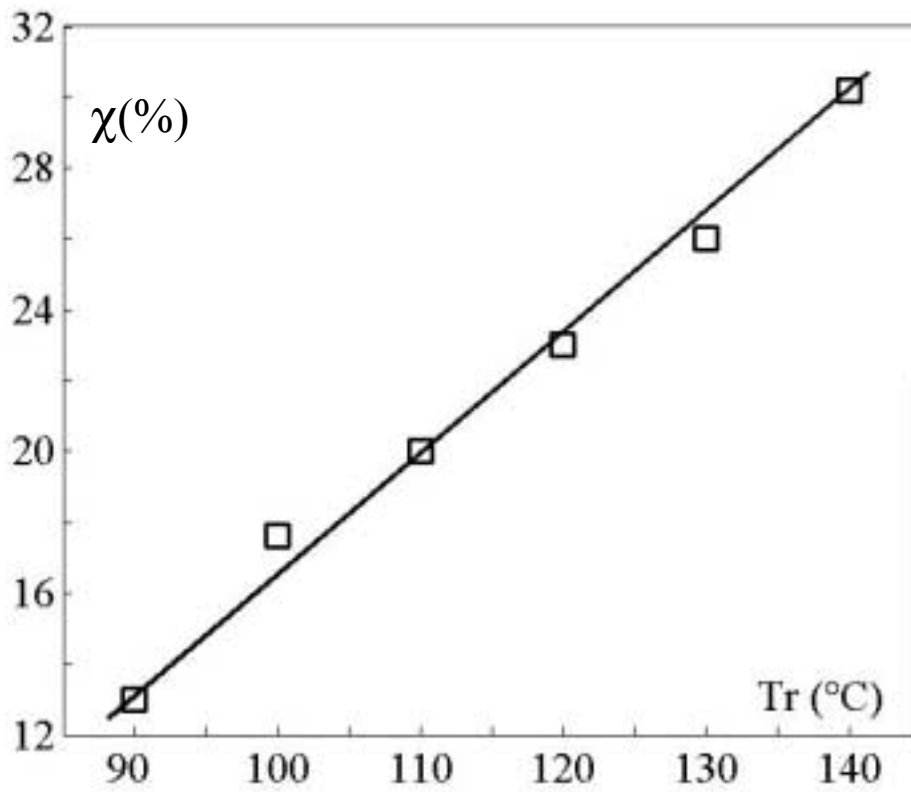


Figure V- 40: *Variation du taux de cristallinité en fonction de la température du recuit*

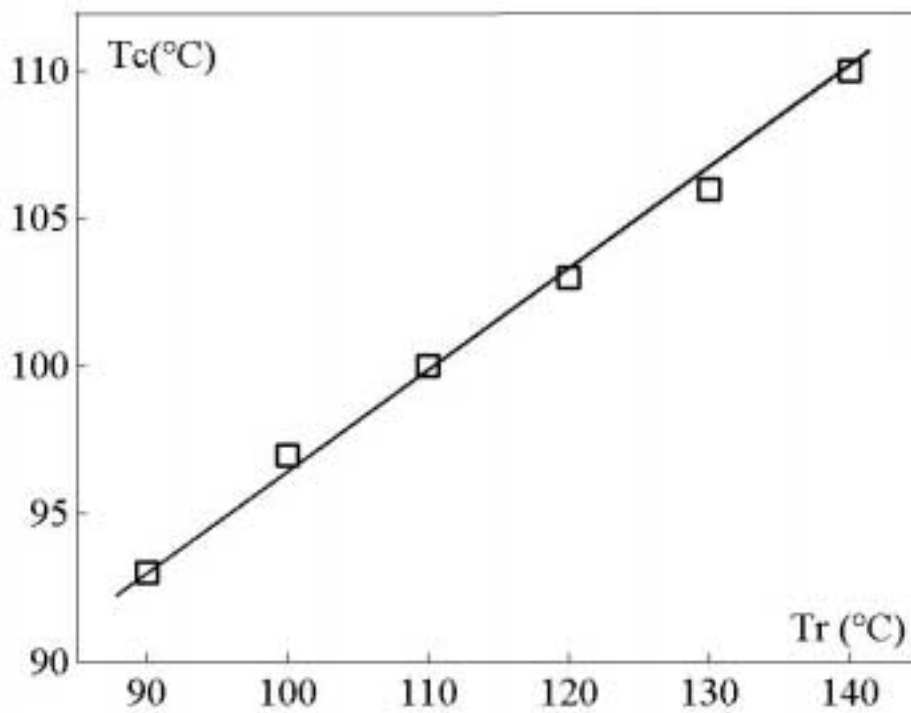


Figure V- 41: *Variation de la température de compensation en fonction de la température de recuit*

V. Etude de l'effet du vieillissement physique :

Dans le cadre de notre travail nous avons étudié deux types de vieillissement physique: le vieillissement isochrone et le vieillissement isotherme.

V.1. Vieillissement isochrone :

Nous avons réalisé le vieillissement isochrone (appelé aussi recuit vitreux) selon la procédure suivante : l'échantillon est porté à une température supérieure à la température de transition vitreuse afin d'effacer tout effet de mémoire, puis il est refroidi jusqu'à une température T_v inférieure à la température de transition vitreuse. Il est ensuite maintenu à cette température pendant un intervalle de temps Δt_v fixe appelée durée du vieillissement isochrone. Enfin, une fois la durée du vieillissement écoulée, nous polarisons l'échantillon à la température $T_p=70^\circ\text{C}$ pendant 2mn sous un champ électrique de polarisation $E_p=3 \cdot 10^5\text{V/m}$. L'échantillon est ensuite court-circuité à une température $T_{cc}=0^\circ\text{C}$, et une remontée de température, à vitesse constante, permet l'enregistrement d'un spectre complexe. Il est à noter que dans ce type de vieillissement, on fait varier la température de vieillissement et on maintient la durée du vieillissement constante ($\Delta t_v=20\text{mn}$). Les températures de vieillissement choisies varient de 50°C à 75°C par pas de $\Delta T_v=5^\circ\text{C}$. La température de polarisation a été fixée à $T_p=70^\circ\text{C}$ pour ne pas altérer l'effet de vieillissement. La Figure V- 42 fait apparaître un réseau de courbes illustrant l'effet du vieillissement isochrone sur le mode à moyenne température. Nous remarquons sur celle-ci une diminution de l'intensité du courant maximal au fur et à mesure que la température de vieillissement devient proche de la température de transition vitreuse T_g du matériau. La figure V-43 illustre bien cette diminution du courant maximal en fonction de la température de vieillissement notamment lorsque celle-ci est proche de la température de transition vitreuse.

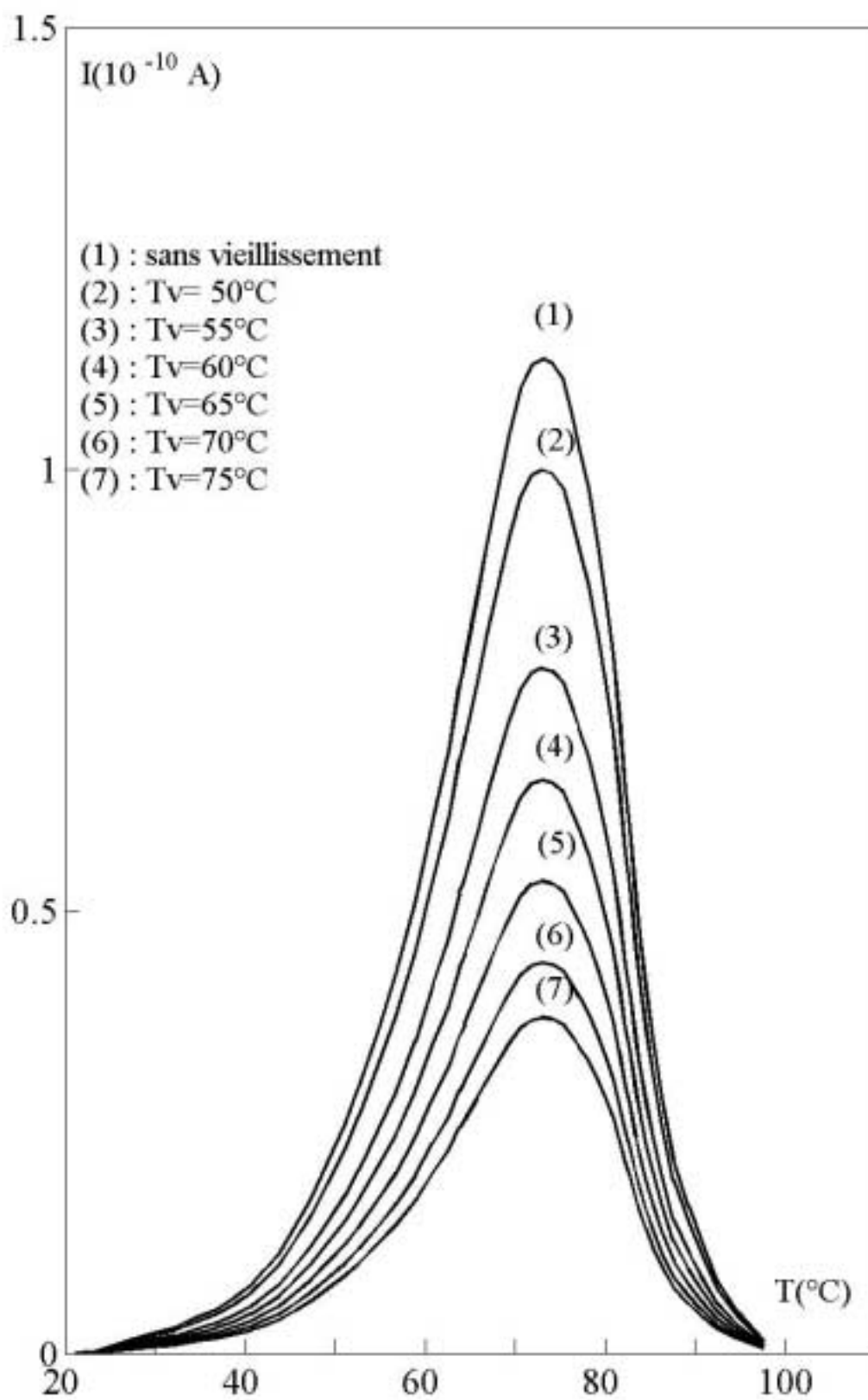


Figure V- 42: *Influence du vieillissement physique isochrone sur le mode à moyenne température.*

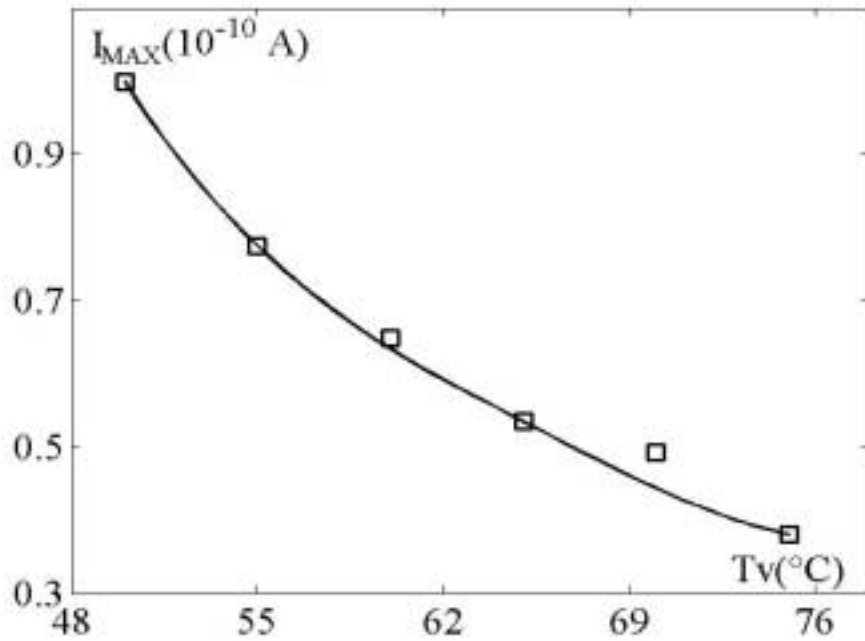


Figure V-43 : *Variation de l'intensité en courant du maximum des pics en fonction de la température du vieillissement isochrone.*

La figure V-44 reproduit la variation de la polarisation totale du mode de relaxation à moyenne température en fonction de la température de vieillissement, Son évolution est comparable à celle de l'intensité du courant maximal (figure V-43). Rappelons que la polarisation est obtenue à partir de l'aire sous la courbe suivant l'équation :

$$P = \frac{1}{b} \times \int_T^{\infty} JdT \quad (V-3)$$

Avec :

- b : vitesse de chauffage.
- J : densité du courant.

La diminution est d'autant plus importante pour des températures de vieillissement Tv proche de Tg que pour des températures plus basses. Ceci peut s'expliquer, à l'échelle moléculaire, par une diminution du nombre de dipôles contribuant à la polarisation de l'échantillon lorsque ce dernier est maintenu à une température proche de la température de transition vitreuse.

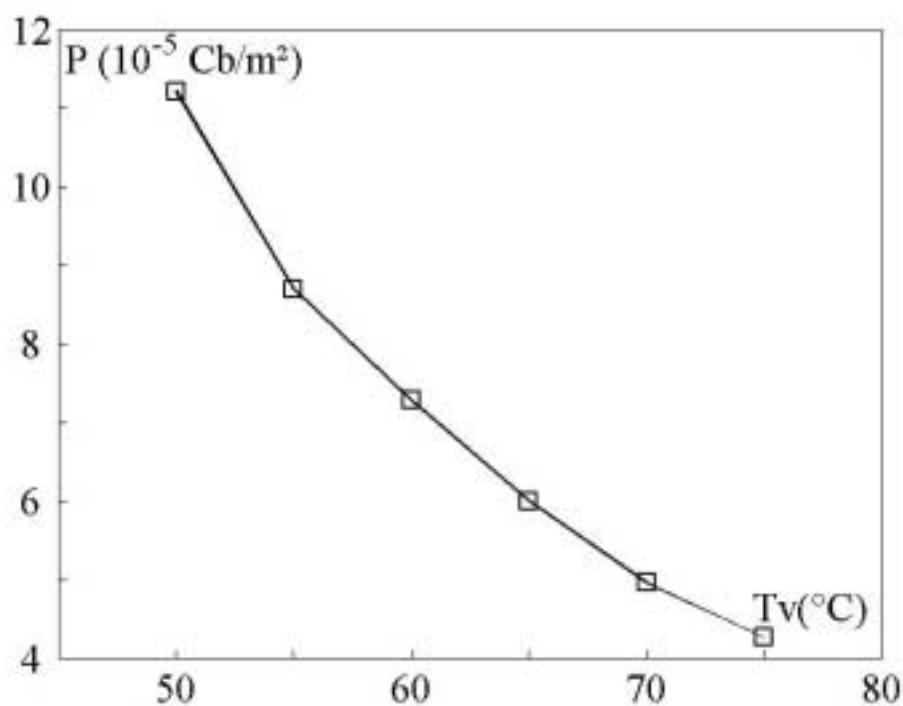


Figure V-44 : *Variation de la polarisation totale relative au mode à moyenne température en fonction de la température de vieillissement*

Nous avons fait une évaluation de l'enthalpie d'activation (valeur moyenne) par la méthode des demi-hauteurs (§§II.5.3), la méthode des polarisations fractionnées ne peut pas être utilisée dans ce cas car la température dépasse rapidement la température de transition vitreuse T_g ce qui a pour effet d'effacer l'effet du vieillissement. Le tableau 24 donne les résultats obtenus à partir de cette méthode.

$T_v(^{\circ}\text{C})$	$I_{\max}(10^{-11} \text{ Amp})$	Polarisation (10^{-5} Cb/m^2)	$\Delta H(\text{ev})$
50	9,99	11,2	1,20
55	7,74	8,70	1,11
60	6,48	4,28	1,03
65	5,33	5,99	0,97
70	4,41	4,96	0,90
75	3,79	4,26	0,80

Tableau 24 : *Paramètres diélectriques et thermodynamiques dans le cas du vieillissement physique isochrone sur le PVC*

La figure V-45 reproduit la variation de l'enthalpie d'activation ΔH en fonction de la température de vieillissement T_v . Nous remarquons sur cette figure que plus la température de vieillissement évolue vers la température de transition vitreuse plus l'enthalpie d'activation diminue. L'évolution de l'enthalpie d'activation en fonction de la température de vieillissement présente une allure linéaire identique à celle observée sur le PET [6]. La résolution des spectres complexes en spectres élémentaires n'est pas possible dans ce cas, la température dépasse facilement la température de transition vitreuse ce qui affecte le vieillissement lui-même.

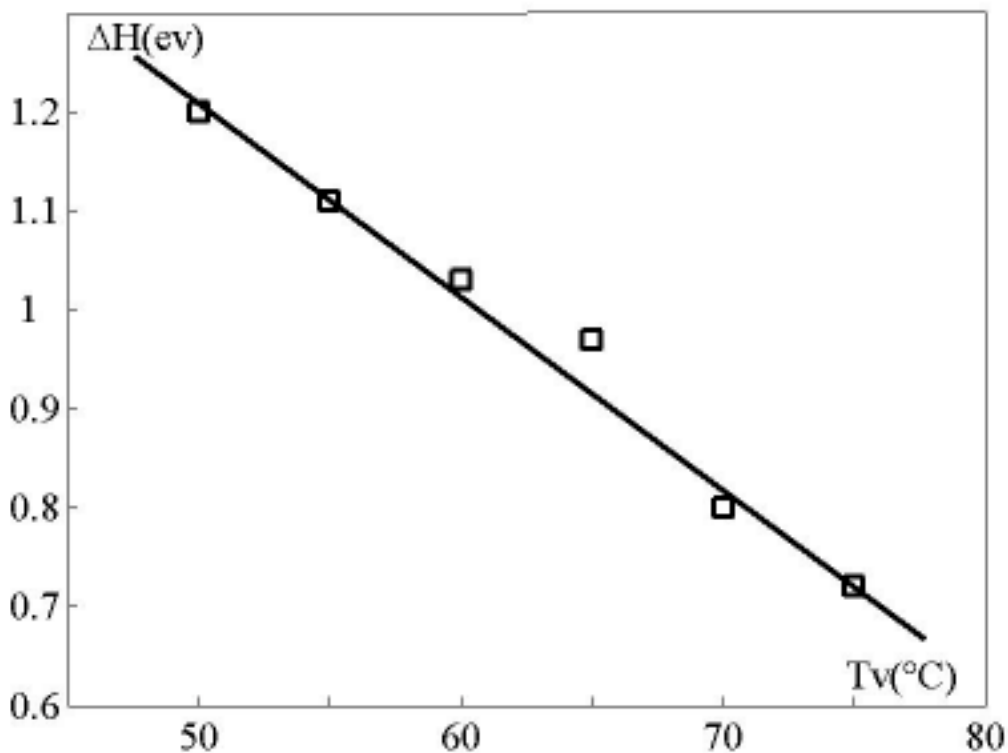


Figure V-45 : *Variation de l'enthalpie d'activation en fonction de la température du vieillissement.*

V.2. Vieillissement isotherme

Nous avons procédé au deuxième type de vieillissement physique à savoir le vieillissement isotherme. Dans ce cas, la température est fixée à une valeur proche de la température de transition vitreuse $T_p=80^\circ\text{C}$, car c'est au voisinage de cette dernière que le phénomène évolue le plus rapidement. Nous avons fait varier la

durée du vieillissement Δt_v de 0mn à 4 heures. La procédure expérimentale est identique celle du vieillissement isochrone, sauf que dans ce cas nous maintenons la température de vieillissement constante et nous faisons varier la durée du vieillissement. Une fois cette durée écoulée, nous appliquons le champ électrique de polarisation et nous effectuons un cycle de CTS classique. La figure V-46 reproduit le réseau de courbes obtenues. Nous remarquons cette fois aussi une diminution de l'intensité en courant des pics de dépolarisation lorsque la durée du vieillissement augmente. La figure V-47 illustre la variation du courant maximal en fonction du temps de vieillissement, elle fait apparaître une tendance à la saturation lorsque la durée du vieillissement devient importante.

Nous avons reproduit sur la figure V-48 la variation de la polarisation pour chaque échantillon vieilli en fonction de la température pour différentes durées de vieillissement Δt_v . Ces résultats sont comparables à ceux observés sur le même matériau par d'autres auteurs [45] [39]. Dans le tracé de la figure V-48 ($P=f(T)$), nous avons remarqué que toutes les courbes ont un même point d'inflexion qui coïncide avec la température de transition vitreuse du matériau. Un résultat analogue a été obtenu sur du PET [6], ce qui nous conduit à supposer que cette méthode peut constituer un moyen supplémentaire de détermination de la température de transition vitreuse d'un polymère. Nous avons évalué l'enthalpie d'activation par la méthode des demi-hauteurs (§§II.5.3) pour avoir une valeur moyenne des énergies mises en jeu dans ce cas. Le tableau 25 regroupe les principaux résultats obtenus. Sur la figure V-49 nous avons illustré la variation de l'enthalpie d'activation en fonction du temps de vieillissement. Sur cette courbe nous remarquons que l'enthalpie d'activation présente une tendance à la saturation au voisinage de la valeur $\Delta H=0,8(\text{ev})$ lorsque la durée de vieillissement devient importante.

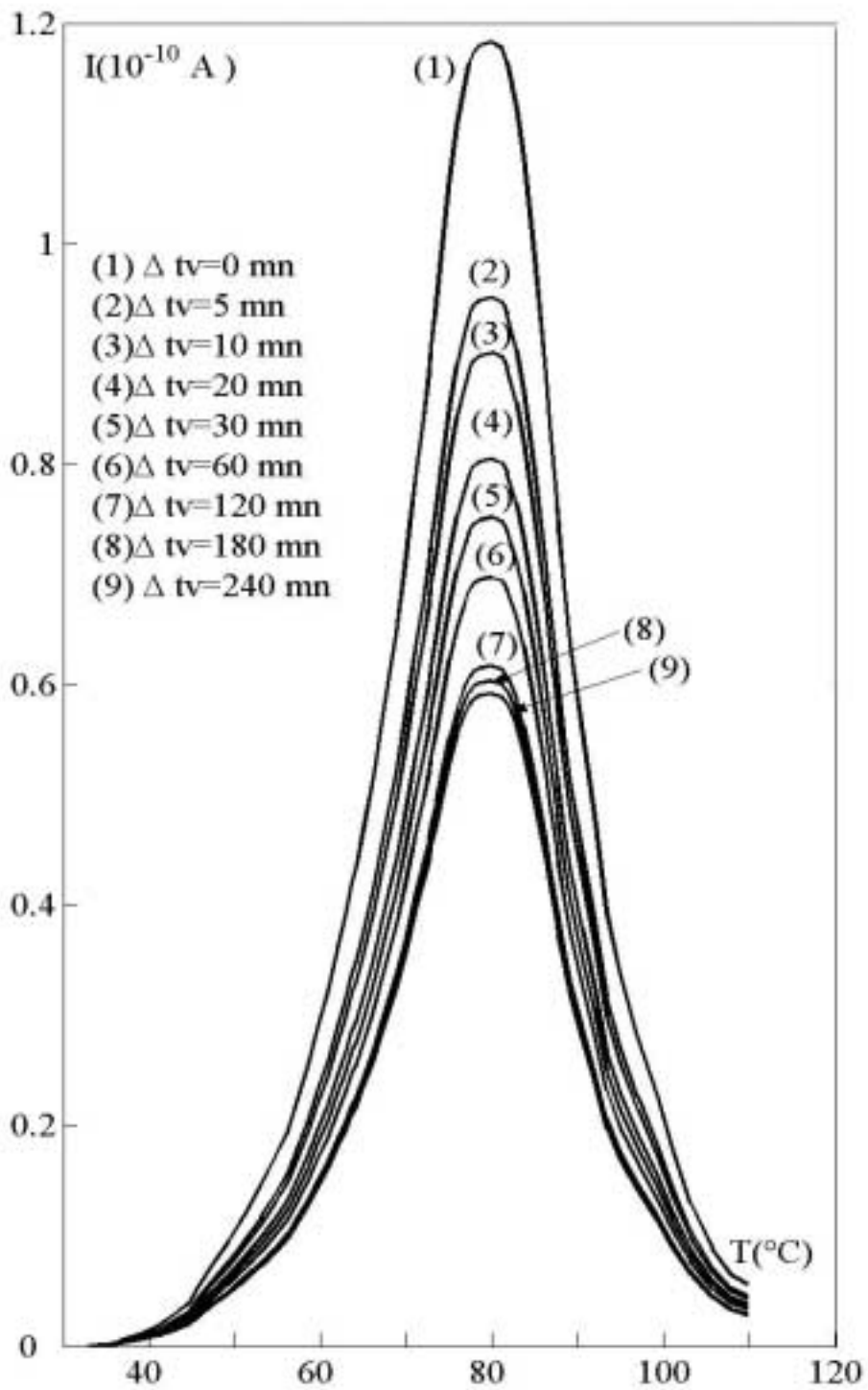


Figure V-46 : *Influence du vieillissement isotherme sur le mode de relaxation à moyenne température du PVC.*

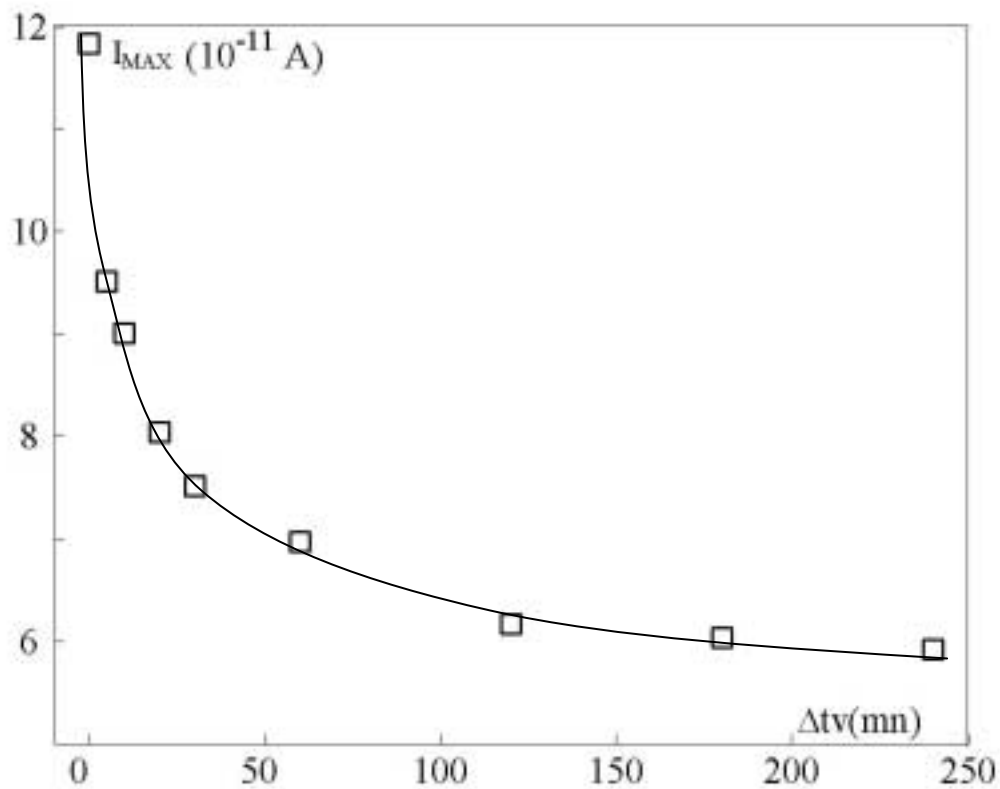


Figure V-47 : *Variation du courant maximal en fonction du temps de vieillissement.*

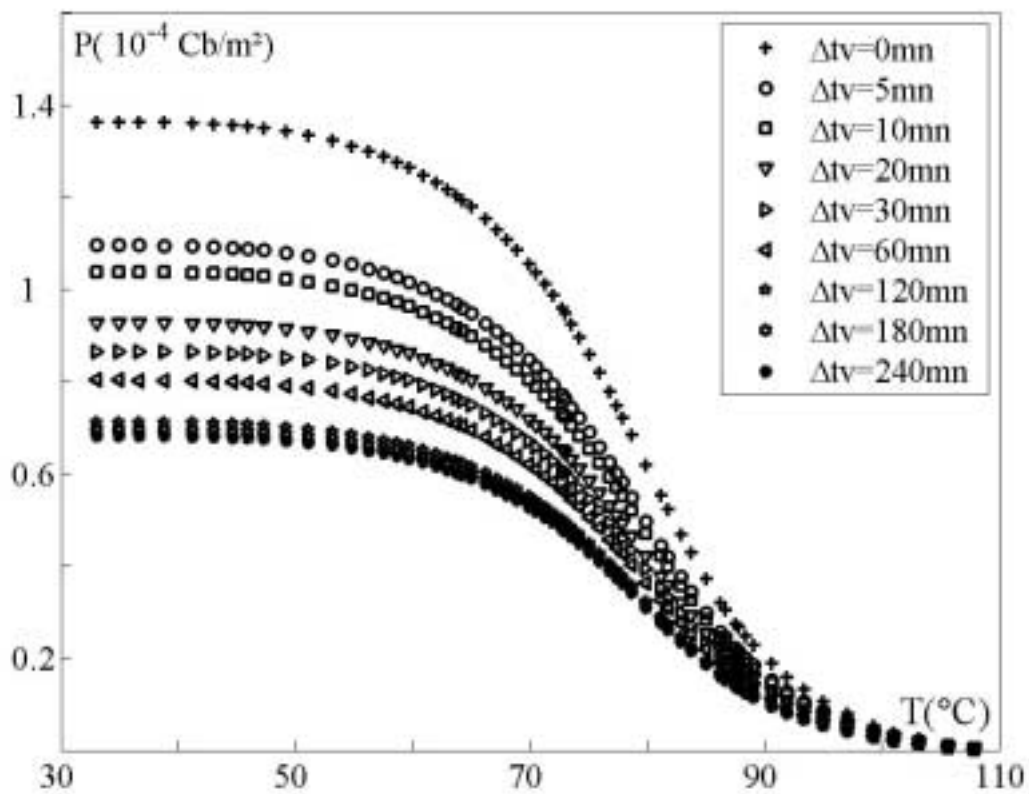


Figure V-48 : *Evolution de la polarisation en fonction de la température pour différents temps de vieillissement*

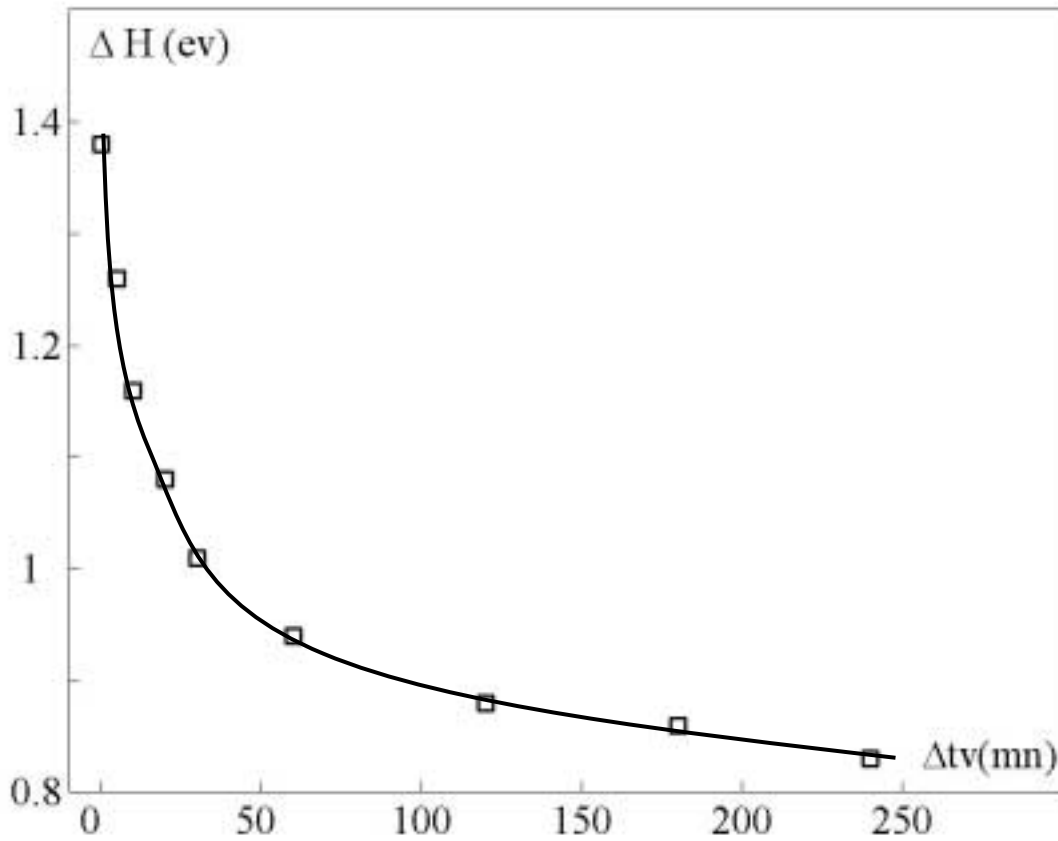


Figure V-49 : Variation de l'enthalpie d'activation en fonction du temps de vieillissement.

T_p (°C)	Δt_v (mn)	T_M (°C)	$I_{Max}(10^{-11} A)$	ΔH (eV)
80	5	80	9,51	1,26
80	10	81	9,01	1,16
80	20	81	8,04	1,08
80	30	80	7,51	1,01
80	60	81	6,97	0,94
80	120	80	6,17	0,88
80	180	80	6,03	0,86
80	240	80	5,91	0,83

Tableau 25: Paramètres associés au mode à moyenne température dans le PVC après vieillissement isotherme à 80°C

V.3. Discussion :

Dans notre étude de l'effet du vieillissement physique par la méthode des courants thermostimulés, nous avons remarqué que l'amplitude en courant du mode à moyenne température est très affectée par celui-ci. Ceci se traduit par une nette diminution de l'intensité en courant du pic de dépolarisation. Par conséquent la polarisation totale suit cette diminution du fait qu'elle est directement liée à l'aire sous le pic lui-même. Nous avons noté aussi que plus la température est proche de la température de transition vitreuse plus le phénomène évolue rapidement, cela peut s'expliquer par le fait qu'au voisinage de celle-ci la mobilité moléculaire est importante par rapport à des températures plus basses. Ceci a pour effet d'accélérer l'évolution du matériau vers un état d'équilibre stable d'où la diminution de l'enthalpie d'activation. D'un point de vue énergétique les variations des enthalpies d'activations, montre une tendance vers une saturation lorsque le matériau vieillit. De nombreuses études ont montré que le volume spécifique et l'enthalpie d'activation diminuent dans un matériau qui vieillit [19] [27]. Les études expérimentales ont montré que le matériau subit de profondes modifications thermodynamiques et mécaniques lors du vieillissement physique dans le domaine compris entre T_g (température de transition vitreuse) et T_β (température de transition basse température) [40]. Des mesures mécaniques ont montré que pour de petites déformations, le PVC dépend étroitement de son histoire thermique si la température est inférieure à la température de transition vitreuse. Il a été constaté que pour des échantillons vieillis à des températures variant entre 39.5°C à 80°C le module d'Young augmente avec les temps de vieillissement [42]. Ces résultats confirment le fait que le vieillissement physique entraîne une diminution de la mobilité moléculaire et comme cette dernière résulte de la relaxation structurelle, elle conduit à une diminution du volume libre. La diminution de l'enthalpie d'activation entraîne la diminution de l'entropie S , ce qui veut dire que le désordre au niveau des chaînes moléculaires dans le matériau diminue, les liaisons entre segments de chaînes se renforcent et le matériau évolue vers un équilibre stable.

VI. Discussion générale :

Nous avons abordé trois volets dans le cadre de notre étude du PVC par la méthode des CTS :

- Etude des mouvements moléculaires et influence des conditions de polarisation sur le mode de relaxation à moyenne température, ainsi que l'étude du mode à haute température.
- Etude de l'effet du recuit caoutchoutique.
- Etude de l'effet du vieillissement physique isochrone et isotherme.

L'étude des mouvements moléculaires par CTS a permis d'obtenir le spectre de la figure (V-3) qui fait apparaître deux modes de relaxation qui sont chacun associés à une manifestation thermique d'un changement d'état.

Le premier mode a été associé au mode de relaxation à moyenne température désigné par « α » dans la notation de Boyer [8] que nous avons adopté. Il correspond à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse. Nous nous sommes particulièrement intéressés à cette transition en raison de son importance par rapport au matériau. Au passage par celle-ci, il y a contribution d'une cinquantaine d'atomes de carbone de la chaîne principale dans le mouvement de relaxation. La valeur de l'enthalpie d'activation 2.15 (eV) au voisinage de T_g est bien caractéristique d'un mode de relaxation à moyenne température du type « α ». La température du maximum correspond exactement à la température de transition vitreuse observée par d'autres auteurs [39][45]. Toutefois cette température peut être affectée par des adjuvants en la faisant décaler vers les hautes températures, ou bien vers les basses températures selon les besoins pratiques. Les temps de relaxations obéissent bien à la loi d'Arrhenius. En effet, le tracé du logarithme des temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température fait apparaître une bonne linéarité. L'enthalpie d'activation varie de façon monotone avec la température du maximum des pics élémentaires, ce qui est bien caractéristique d'un phénomène thermiquement activé.

Nous avons aussi relevé un mécanisme de compensation des paramètres d'Arrhenius ($\tau_0, \Delta H$) dans les spectres élémentaires de polarisation pour des températures de polarisation comprises entre $T_p=55^\circ\text{C}$ et $T_p=85^\circ\text{C}$. Ce phénomène, traduit un

caractère coopératif au sein du matériau, dans la phase amorphe mobile. Ceci nous a conduit à supposer que les mécanismes moléculaires impliqués dans ce mode de relaxation ont pour origine le réarrangement des segments de chaînes macromoléculaires.

L'influence du champ électrique de polarisation fait apparaître une bonne linéarité de l'intensité du courant maximal avec le champ électrique E_p , ce qui est bien caractéristique d'une relaxation dipolaire. Ceci veut dire que plus on augmente le champ électrique de polarisation plus il y a de dipôles affectés et cela jusqu'à saturation. Un champ électrique élevé peut donner lieu à un phénomène d'injection de charges à partir des électrodes ou à un claquage du matériau. Pour ce qui est de l'influence de la température de polarisation, elle se caractérise par l'augmentation de l'intensité en courant du pic complexe lorsque la température tend vers la température de transition vitreuse. Ceci peut s'expliquer par le fait que plus on augmente la température plus le volume libre augmente et par conséquent la mobilité moléculaire augmente aussi, ce qui libère plus de dipôles et cela jusqu'à saturation [6][5].

L'utilisation de la technique des polarisations fractionnées a permis de résoudre le pic complexe en pics élémentaires à un seul temps de relaxation de type Debye, la fréquence équivalente en CTS étant de l'ordre de 10^{-3} Hz. A partir des pics élémentaires nous avons pu aboutir à la dispersion diélectrique ($\epsilon_s - \epsilon_\infty$) ce qui nous a permis de déterminer les fonctions $\Delta\epsilon' = f(1/T)$ et $\epsilon'' = f(1/T)$. Les variations des paramètres $\Delta\epsilon'$ et ϵ'' en fonction de $(1/T)$ sont représentées sur les figures V-19 et V-20 pour la fréquence équivalente de CTS citée plus haut. Nous avons remarqué que la température au point d'inflexion pour la courbe $\Delta\epsilon' = f(1/T)$ coïncide avec la température au maximum de la courbe $\epsilon'' = f(1/T)$. Cette température est très proche de la température de transition vitreuse. Une même observation a été faite sur le PET [6]. Ce résultat permet de classer cette technique comme une méthode supplémentaire de détermination de la température de transition vitreuse d'un matériau polymère.

Nous avons aussi exploité le pic à haute température. Le spectre complexe isolé à $T_{Max} = 150^\circ\text{C}$ est d'une intensité remarquable par rapport au spectre à moyenne température, le rapport d'intensité étant de l'ordre de 4.34. La largeur de ce dernier à

mi-hauteur est d'environ 60°C. Nous l'avons associé à la manifestation diélectrique de la transition liquide-liquide dans le matériau. Sa position en température $T_{\text{Max}}=150^{\circ}\text{C}$ vérifie bien la loi empirique $T_{\text{II}}(\text{K})= 1,2 \cdot T_{\text{g}}(\text{K})$ [8]. Son importante amplitude en courant laisse supposer que c'est toute la chaîne principale qui est en mouvement.

La décomposition en spectres élémentaires au voisinage de ce mode s'est révélée très difficile. En effet, la température de l'échantillon dépasse très facilement les 200°C ce qui a pour effet d'altérer l'échantillon. Pour cette raison nous nous sommes limités à quelques spectres élémentaires. Nous avons constaté que les diagrammes d'Arrhenius des temps de relaxation ne sont pas linéaires, nous les avons interprétés par la loi de Vögel (équation II-16). La valeur $T_{\infty}= 32^{\circ}\text{C}$ semble bien linéariser les courbes $\log(\tau) = f\left(\frac{1}{T - T_{\infty}}\right)$. La valeur de la température de transition vitreuse

obtenue à partir de T_{∞} par la relation empirique $T_{\text{g}_{\text{wlf}}} = T_{\infty}+51.6$ [6] est en bon accord avec la valeur donnée dans la littérature ($T_{\text{g}}=80^{\circ}\text{C}$) caractéristique du PVC. Les valeurs du coefficient de dilatation du volume libre α_f sont comparables à celles observées généralement sur les polymères amorphes [6].

L'effet du recuit caoutchoutique sur le mode de relaxation à moyenne température se manifeste par une régression en amplitude du courant de dépolarisation. Ceci s'explique par l'apparition d'un arrangement structural. En effet plus on évolue dans la température du recuit vers les hautes températures plus il y a d'ordre structural dans le matériau. Ce dernier passe progressivement d'un état amorphe à un état partiellement ordonné dit semicristallin. Nous avons décomposé les spectres complexes en spectres élémentaires à un seul temps de relaxation et nous avons suivi l'évolution du taux de cristallinité dans le matériau. Nous avons aussi évalué les enthalpies d'activation mises en jeu. La température de compensation calculée pour chaque spectre est directement liée à l'ordre structural du matériau, cette température nous a permis d'accéder aux taux de cristallinité par une loi empirique (équation V-2) [21].

Nous avons par la suite abordé l'effet du vieillissement physique sur le matériau qui a donné des résultats très intéressants. Nous avons remarqué pour le vieillissement isochrone que l'intensité du pic maximal est affectée par ce traitement. La zone de

température de vieillissement qui affecte le matériau se situerait sur une plage de température s'étalant sur environ 40°C en dessous de la température de transition vitreuse, c'est le domaine de vieillissement du matériau, aussi nous avons remarqué que plus on se rapproche de la température de transition vitreuse plus le matériau est affecté par ce vieillissement et le phénomène est ressenti de façon très sensible. Ces résultats rejoignent les travaux effectués par d'autres auteurs [5] [6] [39]. Pour cette raison nous avons effectué le vieillissement isotherme à une température très proche de la température de transition vitreuse du matériau ($T_v = 80^\circ\text{C}$). Le réseau de courbes de la figure V-46 fait apparaître dans ce cas aussi une régression de l'amplitude du courant de dépolarisation en fonction de $T_v(^{\circ}\text{C})$. Nous avons fait une estimation de l'enthalpie d'activation par la méthode des demis-hauteurs (§ II-5-3) ce qui a montré clairement une diminution de ΔH lorsque le matériau évolue au cours du temps. La figure V-49 montre une tendance à la saturation de l'enthalpie d'activation lorsque le temps de vieillissement est important. Le calcul de polarisation pour chaque spectre fait apparaître clairement cette diminution, ce qui traduit une réduction de la mobilité moléculaire entraînant une diminution du volume libre, le matériau évolue alors vers un état stable.

Conclusion

Conclusion :

Dans le cadre de notre travail nous nous sommes proposés d'étudier les mouvements moléculaires dans le polychlorure de vinyle au-delà de 0°C. Nous avons aussi procédé à l'étude du recuit caoutchoutique ainsi que l'effet du vieillissement physique sur le matériau. La détermination des facteurs diélectriques $\Delta\epsilon'$ et ϵ'' pour la fréquence équivalente en CTS a fait aussi l'objet d'investigation et cela grâce au haut pouvoir de résolution de cette technique. Nous avons pu mettre en évidence deux modes de relaxation que nous avons noté mode de relaxation à moyenne température (ou mode α) et mode à haute température dit mode T_{II} situés respectivement à $T_{M\alpha}=80^\circ\text{C}$ et $T_{MII}=150^\circ\text{C}$. Le mode α a été attribué à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse. Le second mode a été attribué à la transition liquide-liquide dans le matériau. L'analyse de la structure fine du mode de relaxation à moyenne température montre que les temps de relaxations obéissent à une loi d'Arrhenius. Les enthalpies d'activation sont comprises entre 0,98(eV) et 4,71(eV). Nous avons aussi relevé un mécanisme de compensation qui traduit l'existence d'un mouvement coopératif au sein du matériau dans sa phase amorphe mobile. Pour le mode à haute température observé à $T_M=150^\circ\text{C}$. Nous avons vu que sa position en température vérifie bien la loi empirique de Boyer [8] reliant les températures T_g à T_{II} . L'étude de la structure fine montre que les temps de relaxation n'obéissent pas à la loi d'Arrhenius, nous l'avons interprétée par la loi de Vögel. La température de transition vitreuse obtenue par la loi empirique de Williams-Landel-Ferry [40] est très proche de la valeur empirique de T_g donnée dans la littérature. Ces résultats confirment que ce mode est bien dû à une transition liquide-liquide qui, d'après Boyer [8], correspond à un mouvement de grande amplitude mettant en jeu toute la chaîne principale.

L'étude du recuit caoutchoutique s'est traduite par une régression du mode à moyenne température en amplitude. L'analyse de la structure fine a permis de suivre l'évolution du taux de cristallinité dans le matériau.

L'effet du vieillissement physique sur le PVC amorphe montre que plus la température est inférieure à la température de transition vitreuse plus la mobilité diminue et le vieillissement est moins ressenti. A l'opposé si la température est

proche de la température de transition vitreuse le vieillissement évolue de façon plus sensible. Nous avons estimé la plage de température où le matériau est susceptible de vieillir à 40°C au dessous de la température de transition vitreuse T_g . Nous avons remarqué que l'effet du vieillissement isochrone et isotherme se manifeste par une diminution en amplitude du courant de dépolarisation, cette diminution tend vers une saturation si le temps de vieillissement est important ou la température est voisine de T_g . Ceci se traduit à l'échelle microscopique par un réarrangement des segments de chaînes amorphes. En effet, la mobilité moléculaire diminue ce qui fait diminuer la fraction de volume libre. Cependant il n'y a pas d'incidence sur la position en température du maximum. Nous avons pu suivre l'évolution des paramètres diélectriques $\Delta\epsilon'$ et ϵ'' en fonction de la température et aboutir à la température de transition vitreuse, ces résultats montrent que cette technique peut s'avérer comme un moyen supplémentaire d'évaluer la température de transition vitreuse d'un matériau.

L'étude de l'influence du recuit caoutchoutique et du vieillissement physique sur ces paramètres $\Delta\epsilon'$ et ϵ'' pourrait faire l'objet d'une étude intéressante. L'absorption diélectrique est d'autant plus importante que le matériau se situe au voisinage de la température de transition vitreuse.

Enfin dans les perspectives d'avenir il serait intéressant de pousser les recherches sur le vieillissement vers des temps plus importants (plusieurs heures, voire jours) et suivre l'évolution des paramètres diélectriques et thermodynamiques. Enfin le vieillissement physique étant directement lié au volume libre, une étude de ce dernier dans du PVC avec adjuvants et stabilisants serait bénéfique pour une éventuelle utilisation de ce matériau dans des applications industrielles.

Références bibliographiques

Références

- [1] H. Staudinger, prix Nobel (1953)
- [2] G. Champetier, Chimie macromoléculaire, HERMAN (1970)
- [3] Groupe Français des Polymères, « Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaire », (1981)
- [4] J. Perez, « Physique et mécanique des polymères amorphes » technique et documentation, France, (1992)
- [5] A. Gourari, Thèse de doctorat, USTHB, Alger (1995)
- [6] N. Benrekaa, Thèse de magister, USTHB, Alger (1999)
- [7] F. Rocaboy, « Comportement thermique des polymères synthétiques », tome1 Polymères à chaînes carbonées (1972).
- [8] R.F. Boyer, Encyclopedia of polym Sci, 17,23 (1989)
- [9] P. Hedvig, Dielectric spectroscopy of polymers, Adam Hilger, Bristol (1977)
- [10] C. Bucci et R. Fieschi, Phys Ref. Letter, 12, 16 (1964)
- [11] C. Laj et P. Berge, J. Phys. Chem. Solide, 30, 845(1969)
- [12] C. Lacabanne, D. Chatain, R. Madru et M. Maitrot, Chimie Phys. 4, 597 (1979)
- [13] P. Dansas, S. Sixou, C. R Acad, Sci. Paris B266, 459. (1968)
- [14] G. Guillaud, J. Fornazero, M.Maitrot, D.Chatain et C.Lacabanne, J appl. Phys 8, 3428 (1977)

- [15] C.Boissier, Thèse de 3^{ème} cycle, Dijon (1970)
- [16] T.Hino, Japan J. appl. Phys, 11,1573 (1973).
- [17] K.H.Nicholas et J.Woods, Brit. J. Appl, Phys, 15, 787 (1964).
- [18] D. Chatain, P. Gautier et C. Lacabanne, J. Am Phys Soc,18, 462 (1973)
- [19] A. Bernes, Thèse de doctorat, (Toulouse) (1993).
- [20] J.D.Hoffman, G. Williams and E.Passaglia, J.Polym. Sci, Part c, 14, 173 (1966)
- [21] S. Mesbah, Thèse de magister, Alger (1997)
- [22] C. Bucci, R. Fieschi et G. Guidi, phys. Rev 148, 816 (1966)
- [23] A. Gourari, Thèse de magister, Alger, (1982)
- [24] J.D.Ferry, « Viscoelastic Properties of polymers », J.Wiley et Sons, London (1970)
- [25] E .Eyring, J Chem. Phys. ,4,283 (1936)
- [26] A. Derbouz, Thèse de magister, Alger, (1983)
- [27] J.Verdu, Technique de l'ingénieur, Traité plastiques, A 3, 150 (1994).
- [28] A.J.Kovacs, Annals of New York Academy of Sciences, 371, 38 (1981).
- [29] L.C.E.Struik, Polymers an encyclopedia source book of engineering properties (1987).
- [30] I.Meziani, Thèse de magister, USTO (1991).

- [31] Z. Ounaies, J. A. Young, J. S. Harrison, Design Requirements for Amorphous Piezoelectric Polymers, NASA/TM-209359, (1999)
- [32] N.Doulache, M.Khettab, A. Gourari, M. Bendaoud, 3^{eme} journées Maghrébines des sciences des matériaux, Alger (1992).
- [33] C. Morianne, « l'endurance thermique des isolants soumis à diverses contraintes » RGE N°7/8, Juillet, Août, pp 452-466 (1975).
- [34] C.P. Steinnetz, L.Miyari, J.Phys, 66,1017 (1939).
- [35] B.G.Lamme, Mc Keown, J.Phys, 4,261 (1939).
- [36] Y. Inuishi, , L. Morel, J. Phys, 11,824 (1951).
- [37] N.F. Dakin, et al, phys ,3,112 (1950).
- [38] L. Simoni « Ageing theory of engineering material Ultra frequency, Vol. N°10, PP. 501-509 (1988).
- [39] M. Ouazene, Thèse de magister, Alger (1996)
- [40] M. L. Williams, R.F. Landel et J.D Ferry J. Am. Chem. Soc, 77, 3701 (1955)
- [41] M. Diffalah, Thèse de magister, USTO Oran (1985)
- [42] K.H. Illers, J. Macromol. Sci-phys B14(4), p.471-482, (1982)
- [43] B.E. Read, G. D. Dean, P.E. Tomlins, Polymer vol 33, N°13, P2689-2693 (1992)
- [44] A. Nogales, B. Sauer, J.Poly. Sci N°36 P 913-918 (1998)
- [45] N. Doulache, Thèse de magister, Alger, (1994)
- [46] C. Lacabanne, Thèse de doctorat, Toulouse (1974)

Annexe

VII. Annexe

"Nous présentons dans cette partie les programmes utilisés dans les calculs effectués.

Ces programmes sont développés avec le langage "C" à l'aide du logiciel MATLAB "

Fichier " t2.m "

Ce programme calcule $\tau(T)$ et ΔH , en faisant appel à la fonction *teau2* ainsi que la fonction *enthalpie*. Ce calcul est valable pour une variation suivant la loi d'Arrhenius. La fonction *Teau2* à 2 paramètres d'entrée qui sont X,Y.

Temp_i=10³/T(°K) et Too_i= $\tau(T)$

```
[Temp1,Too1]=teau2(Lavagex1,Lavagey1);
[Temp2,Too2]=teau2(Lavagex2,Lavagey2);
[Temp3,Too3]=teau2(Lavagex3,Lavagey3);
[Temp4,Too4]=teau2(Lavagex4,Lavagey4);
[Temp5,Too5]=teau2(Lavagex5,Lavagey5);
[Temp6,Too6]=teau2(Lavagex6,Lavagey6);
[Temp7,Too7]=teau2(Lavagex7,Lavagey7);
[Temp8,Too8]=teau2(Lavagex8,Lavagey8);
[Temp9,Too9]=teau2(Lavagex9,Lavagey9);
[Temp10,Too10]=teau2(Lavagex10,Lavagey10);
```

Appel de fonction *enthalpie* pour le calcul des enthalpies d'activations ΔH et du facteur préexponentiel τ_0 .

dH_i= $\Delta H(\text{ev})$ et T0_i= $\tau_0(\text{s})$

```
[dH1,T01]=enthalpie(Temp1,Too1);
[dH2,T02]=enthalpie(Temp2,Too2);
[dH3,T03]=enthalpie(Temp3,Too3);
[dH4,T04]=enthalpie(Temp4,Too4);
[dH5,T05]=enthalpie(Temp5,Too5);
[dH6,T06]=enthalpie(Temp6,Too6);
[dH7,T07]=enthalpie(Temp7,Too7);
[dH8,T08]=enthalpie(Temp8,Too8);
[dH9,T09]=enthalpie(Temp9,Too9);
```

```
%          Tracé du diagramme d'Arrhenius
figure(2)
```

```
plot(Temp1,Too1,Temp2,Too2,Temp3,Too3,Temp4,Too4,Temp5,Too5,Temp6,Too6,
Temp7,Too7,Temp8,Too8,Temp9,Too9,Temp10,Too10)
```

Fichier "Teau2.m"

```
function [S1,S2]=teau2(E1,E2)

%      Cette fonction calcule l'aire sous la courbe de courant
%      et convertie l'axe des températures en  $10^3/T$ 
%      la fonction Teau2 à 2 paramètres d'entré sont X,Y

    n=length(E1);
    [a,m]=max(E2);

%      Evaluation de la longueur du vecteur
%      conversion en (°K) et inversion

%      Début de calcul de l'aire sous la courbe
    for j=1:1:m;
        Somme=0;
        for i=j:1:n;
            Somme=Somme+(E2(i)+E2(i-1))*0.5*(E1(i)-E1(i-1));
        end
        S2(j+1)=(Somme+(*Somme))/E2(j);
        S1(j+1)=1000./(E1(j)+273);
    end
S2=(60/7)*S2;
```

Fichier "enthalpie.m"

```
function [S1,S2]=enthalpie(E1,E2)

%      Cette fonction calcule les enthalpies  $\Delta H$  et les facteurs préexponentiels  $\tau_0$ 
%      Enthalpies en (ev)
%       $\tau_0$  en (s)

    k=8.625e-5;
    j=0;
    n=length(E2);
    for i=1:n
        j=j+1;
        tooo(j)=log(E2(i));
```

```

    con(j)=E1(i);
end

a=min(diff(E1));
x=[E1(1):a:E1(n)];
p=polyfit(con,too,1);
y=polyval(p,x);
S1=1000*p(1)*k;
S2= exp(p(2));

```

Fichier "Vg.m"

```

%      Ce programme utilise la fonction teau2 qui calcule en même temps  $\tau(T)$  et
%       $10^3/T$  puis en 2eme étape exécute la fonction Vögel

```

```

[TempTll1,TooTll1]=teau2(LavxTll1,LavyTll1);
[TempTll2,TooTll2]=teau2(LavxTll2,LavyTll2);
[TempTll3,TooTll3]=teau2(LavxTll3,LavyTll3);
[TempTll4,TooTll4]=teau2(LavxTll4,LavyTll4);
[TempTll5,TooTll5]=teau2(LavxTll5,LavyTll5);
[TempTll6,TooTll6]=teau2(LavxTll6,LavyTll6);
[TempTll7,TooTll7]=teau2(LavxTll7,LavyTll7);

```

```

%      Appel de la fonction vögel

```

```

[T0,s0]=vogel(Temp10,Too10,35);
[T1,s1]=vogel(TempTll1,TooTll1,32);
[T2,s2]=vogel(TempTll2,TooTll2,32);
[T3,s3]=vogel(TempTll3,TooTll3,32);
[T4,s4]=vogel(TempTll4,TooTll4,32);
[T5,s5]=vogel(TempTll5,TooTll5,32);
[T6,s6]=vogel(TempTll6,TooTll6,32);
[T7,s7]=vogel(TempTll7,TooTll7,32);

```

```

%      linéarisation des courbes de vögel par la fonction Vogelin

```

```

[alfaf(1),too0v(1)]=Vogelin(T1,s1);
[alfaf(2),too0v(2)]=Vogelin(T2,s2);
[alfaf(3),too0v(3)]=Vogelin(T3,s3);
[alfaf(4),too0v(4)]=Vogelin(T4,s4);
[alfaf(5),too0v(5)]=Vogelin(T5,s5);
[alfaf(6),too0v(6)]=Vogelin(T6,s6);

```

```
[alfaf(7),too0v(7)]=Vogelin(T7,s7);
```

Fichier "vögel.m"

```
function [S1,S2]=vogel(E1,E2,a)
```

```
%      fonction pour les courbes en vogel  
%      le but de cette fonction est de faire un changement de variable et  
%      d'introduire le paramètre  
%      « a » est la température  $T_{\infty}$  en ( $^{\circ}\text{C}$ )  
%      Il faut juste noter qu'ici la température E1 est en  $10^3/\text{K}$ 
```

```
S1=1000./((1000./E1)-(a+273));
```

```
S2=log(E2);
```

Fichier "Vogelin.m"

```
function [S1,S2]=Vogelin(E1,E2)
```

```
%      Cette fonction calcule le coefficient de dilatation de la fraction de volume %  
libre  $\alpha_f$ 
```

```
n= length(E2);  
a=min(diff(E1));  
x=[E1(1):a:E1(n)];  
p=polyfit(E1,E2,1);  
y=polyval(p,x);  
S1=1000.*p(1);  
S1=1./S1;  
S2= exp(p(2));
```

Fichier " Dielectrics.m"

```
%      Calcul des constantes et de la dispersion diélectriques.  
%      Ce programme permet de calculer les constantes diélectriques.  
%      Il faut calculer en 1er la polarisation pour déduire la dispersion  
%      diélectrique  $(\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) = P/\epsilon_0 * E$ 
```

```
%      Dispersions:
```

$\text{deltaeps1}=\text{polarisation}(\text{Lavagex1},\text{Lavagey1},2,0)$
 $\text{deltaeps2}=\text{polarisation}(\text{Lavagex2},\text{Lavagey2},2,0)$
 $\text{deltaeps3}=\text{polarisation}(\text{Lavagex3},\text{Lavagey3},2,0)$
 $\text{deltaeps4}=\text{polarisation}(\text{Lavagex4},\text{Lavagey4},2,0)$
 $\text{deltaeps6}=\text{polarisation}(\text{Lavagex5},\text{Lavagey5},2,0)$
 $\text{deltaeps5}=\text{polarisation}(\text{Lavagex6},\text{Lavagey6},2,0)$
 $\text{deltaeps7}=\text{polarisation}(\text{Lavagex7},\text{Lavagey7},2,0)$
 $\text{deltaeps8}=\text{polarisation}(\text{Lavagex8},\text{Lavagey8},2,0)$
 $\text{deltaeps9}=\text{polarisation}(\text{Lavagex9},\text{Lavagey9},2,0)$

$\text{deps1}=\text{deltaeps1}/(8.85\text{e-}12*6\text{e}5)$
 $\text{deps2}=\text{deltaeps2}/(8.85\text{e-}12*6\text{e}5)$
 $\text{deps3}=\text{deltaeps3}/(8.85\text{e-}12*6\text{e}5)$
 $\text{deps4}=\text{deltaeps4}/(8.85\text{e-}12*6\text{e}5)$
 $\text{deps5}=\text{deltaeps6}/(8.85\text{e-}12*6\text{e}5)$
 $\text{deps6}=\text{deltaeps5}/(8.85\text{e-}12*6\text{e}5)$
 $\text{deps7}=\text{deltaeps7}/(8.85\text{e-}12*6\text{e}5)$
 $\text{deps8}=\text{deltaeps8}/(8.85\text{e-}12*6\text{e}5)$
 $\text{deps9}=\text{deltaeps9}/(8.85\text{e-}12*6\text{e}5)$

$\text{TT}=[10:5:130];$
 $\text{T}=\text{TT}+273;$
 $\text{T}=[10:1:130]+273;$
 $\text{k}=8.625\text{e-}5;$

$\text{Ta1}=\text{T01}*\text{exp}(\text{dH1}/(\text{k}.*\text{T}));$
 $\text{Ta2}=\text{T02}*\text{exp}(\text{dH2}/(\text{k}.*\text{T}));$
 $\text{Ta3}=\text{T03}*\text{exp}(\text{dH3}/(\text{k}.*\text{T}));$
 $\text{Ta4}=\text{T04}*\text{exp}(\text{dH4}/(\text{k}.*\text{T}));$
 $\text{Ta5}=\text{T05}*\text{exp}(\text{dH5}/(\text{k}.*\text{T}));$
 $\text{Ta6}=\text{T06}*\text{exp}(\text{dH6}/(\text{k}.*\text{T}));$
 $\text{Ta7}=\text{T07}*\text{exp}(\text{dH7}/(\text{k}.*\text{T}));$
 $\text{Ta8}=\text{T08}*\text{exp}(\text{dH8}/(\text{k}.*\text{T}));$
 $\text{Ta9}=\text{T09}*\text{exp}(\text{dH9}/(\text{k}.*\text{T}));$

$\text{W}=2*\text{pi}*1\text{e-}3;$

$\text{epsA1}=0.58783349682378./(1+(\text{W}.*\text{Ta1}).^2);$
 $\text{epsB1}=0.58783349682378.*(\text{W}.*\text{Ta1})./(1+(\text{W}.*\text{Ta1}).^2);$

$\text{epsA2}=0.77623308803228./(1+(\text{W}.*\text{Ta2}).^2);$
 $\text{epsB2}=0.77623308803228.*(\text{W}.*\text{Ta2})./(1+(\text{W}.*\text{Ta2}).^2);$

$\text{epsA3}=1.94206330681321./(1+(\text{W}.*\text{Ta3}).^2);$
 $\text{epsB3}=1.94206330681321.*(\text{W}.*\text{Ta3})./(1+(\text{W}.*\text{Ta3}).^2);$

$$\begin{aligned}\text{epsA4} &= 2.99518639583360 ./ (1 + (W .* \text{Ta4}).^2); \\ \text{epsB4} &= 2.99518639583360 .* (W .* \text{Ta4}) ./ (1 + (W .* \text{Ta4}).^2);\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{epsA5} &= 4.03638366295383 ./ (1 + (W .* \text{Ta5}).^2); \\ \text{epsB5} &= 4.03638366295383 .* (W .* \text{Ta5}) ./ (1 + (W .* \text{Ta5}).^2);\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{epsA6} &= 8.00737812555711 ./ (1 + (W .* \text{Ta6}).^2); \\ \text{epsB6} &= 8.00737812555711 .* (W .* \text{Ta6}) ./ (1 + (W .* \text{Ta6}).^2);\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{epsA7} &= 13.23770287319939 ./ (1 + (W .* \text{Ta7}).^2); \\ \text{epsB7} &= 13.23770287319939 .* (W .* \text{Ta7}) ./ (1 + (W .* \text{Ta7}).^2);\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{epsA8} &= 22.12321090520105 ./ (1 + (W .* \text{Ta8}).^2); \\ \text{epsB8} &= 22.12321090520105 .* (W .* \text{Ta8}) ./ (1 + (W .* \text{Ta8}).^2);\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{epsA9} &= 13.46755889291798 ./ (1 + (W .* \text{Ta9}).^2); \\ \text{epsB9} &= 13.46755889291798 .* (W .* \text{Ta9}) ./ (1 + (W .* \text{Ta9}).^2);\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{epsA} &= \text{epsA1} + \text{epsA2} + \text{epsA3} + \text{epsA4} + \text{epsA5} + \text{epsA6} + \text{epsA7} + \text{epsA8} + \text{epsA9}; \\ \text{epsB} &= \text{epsB1} + \text{epsB2} + \text{epsB3} + \text{epsB4} + \text{epsB5} + \text{epsB6} + \text{epsB7} + \text{epsB8} + \text{epsB9};\end{aligned}$$
