

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENNE

FACULTE DE PHYSIQUE



MEMOIRE

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

en: PHYSIQUE

Spécialité: Physique des Matériaux

Par: Mme MOULOUD FOUZIA

Thème:

Etude de l'effet des traitements thermiques sur les modes de relaxation dans les polymères

Soutenu publiquement le: 23/09/2012, devant le jury composé de :

- Mr. M. KECHOUANE Professeur à l'U.S.T.H.B. Président
- Mr. N. BENREKAA Maitre de conférences /A à l'U.S.T.H.B. Directeur de Mémoire
- Mr. A. GOURARI Professeur à L'U.S.T.H.B. Examineur
- Mr. A. KELLOU Professeur à l'U.S.T.H.B. Examineur

Remerciements

Cette thèse est l'aboutissement d'un travail réalisé au laboratoire de physique des matériaux, au sein de l'équipe des diélectriques de la faculté de physique à l'U.S.T.H.B.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur N. BENREKAA pour m'avoir confié ce travail et d'en avoir assuré le bon déroulement jusqu'à la fin.

Je suis particulièrement reconnaissante à Monsieur M. KECHOUANE Professeur à L'U.S.T.H.B. pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury de thèse.

Je tiens à remercier en particulier Monsieur A. GOURARI, Professeur à L'U.S.T.H.B. d'avoir accepté de participer au jury de thèse.

Je remercie vivement Monsieur A. KELLOU, Professeur à l'U.S.T.H.B., pour avoir accepté d'examiner ce travail et de participer au jury de thèse.

Je ne saurais terminer sans remercier mes amis pour leur aide morale, la bonne ambiance et le soutien qu'ils n'ont cessé de m'apporter.

Sommaire

Introduction	01
<i>Chapitre 1 : Généralité sur les propriétés et la structure des polymères</i>	03
I. Introduction aux polymères à l'état solide	04
I.1. La chaîne macromoléculaire	04
I.2. Classification des polymères	04
I.2.1. Les thermoplastiques	04
I.2.2. Les thermodurcissables	05
I.2.3. Les élastomères	05
I.3. Différents types de polymères	05
I.3.1. Les homopolymères	05
I.3.2. Les copolymères	06
II. Morphologie des polymères	07
II.1. Polymères amorphes	07
II.2. Polymères semi- cristallin	07
III. Structure cristalline des polymères	09
III.1. Conformation des chaînes	09
III.1.1. La lamelle cristalline	09
III.1.2. Le sphérolite	10
IV. Relaxations et transitions dans les polymères à l'état solide	12
IV.1. Les Relaxations dans les polymères	12
IV.1.1. Modes de relaxations dans les polymères	12

IV.1.1.1. Relaxations en dessous de la transition vitreuse	13
IV.1.1.2. Relaxations au dessus de la transition vitreuse	13
IV.1.2. Dépendance d'autres paramètres sur les processus de la relaxation dans les polymères	14
V.2. Les transitions dans les polymères	14
V.2.1. Transition vitreuse	15
V.2.2. Moyens expérimentaux pour observer la transition vitreuse	16
V.2.3. Transition liquide-liquide	16
V.3. Transition vitreuse des copolymères	17
<i>Chapitre 2 : Méthodes et dispositifs expérimentaux</i>	18
I. Analyse enthalpique différentielle (DSC)	19
I.2. Principe de la DSC	19
II. Méthode des courants thermiquement stimulés (CTS)	21
II.1. Historique	21
II.2. Principe de mesure de la CTS	22
II.3. Technique de résolution des spectres CTS complexes	23
II.4. Dispositif expérimental de mesure (CTS)	25
II.4.1. La cellule de mesure	25
II.4.2. Le groupe de pompage	27
II.4.3. Le système de mesure et d'enregistrement	27
III. Dépendance en température du temps de relaxation $\tau(T)$	30
III.1. Dépendance linéaire	30
III.1.1. Théorie d'Arrhenius	30
III.1.2. Théorie d'Eyring	32
III.1.3. Théorie d'Offman-Williams-Passaglia	32
III.2. Dépendance non linéaire	34
III.2.1 Théorie de Williams, Landel et Ferry (WLF)	34

IV. Exploitation de pic de thermocourants	35
IV.1. La méthode de l'intégration partielle (MIP)	35
IV.2. Méthode de la pente initiale (MPI)	36
IV.3. Méthode des demi-hauteurs	37
	38
<i>Chapitre 3 : Traitements thermiques dans les polymères et matériau étudié</i>	
I. Notions de Vieillissement dans les polymères	39
I.1. Introduction	39
I.2. Le Vieillissement physique	39
I.3. Le Vieillissement chimique	39
I.4. Mécanismes de relaxation structurale	39
II. Recuits dans les polymères	40
III. Taux de cristallinité	41
IV. Matériau étudié	42
IV.1. Introduction	42
IV.2. Propriétés du PLLA	43
<i>Chapitre 4 : Résultats expérimentaux et discussions</i>	
I. Etude du PLLA par la calorimétrie différentielle à balayage(DSC)	45
II. Etude de l'effet du vieillissement physique	47
II.1. Vieillissement isotherme	47
III. Etude du recuit caoutchoutique	49
IV. Effet de la masse des échantillons du PLLA sur les thermogrammes (DSC)	51
V. Spectre des courants thermostimulés du PLLA	53
VI. Etude du PLLA bois avec solvant par la calorimétrie différentielle à Balayage (DSC)	54
VI.1. Etude du recuit caoutchoutique	55

VI.2.Etude de l'effet du vieillissement physique sur le PLLA bois avec solvant	59
VII. Etude des mouvements moléculaires dans le PLLA bois avec solvant par la méthode des courants thermiquement stimulés(CTS)	64
VII.3.1.Influence du champ électrique de polarisation sur (α_1)	66
VII.3.3. Influence du champ électrique de polarisation sur (α_2)	69
VII.3.4. Etude de l'effet du temps de polarisation sur les spectres CTS du pic α_1	72
VII.3.5. Etude de l'effet du temps de polarisation sur les spectres CTS du pic α_2	74
VII.3.6. Etude de l'effet de la température de polarisation sur les spectres CTS du pic α_1	77
VII.3.7.Etude de l'effet de la température de polarisation sur les spectres CTS du pic α_2	79
VII.4.Etude de l'effet du vieillissement sur les spectres CTS	81
VII.5.Etude de l'effet du recuit caoutchoutique sur le pic principal α_2	84
VIII. Essai d'interprétation	87
Conclusion	91
Références bibliographiques	94

Introduction

Les polymères naturels, tels que le caoutchouc, la cellulose et leurs dérivés, ont connu depuis plus d'un siècle un développement industriel important, malgré les domaines d'application qui restent assez spécifiques.

La grande révolution est apparue avec les polymères de synthèse, dont les Nylons, à la fin des années 1930, le polyéthylène et les caoutchoucs synthétiques. À partir du début des années 1950 apparaissent les autres grands polymères industriels : polystyrène, poly (téréphtalate d'éthylène glycol), polypropylène, etc.

Les matériaux polymères sont généralement utilisés pour leurs propriétés mécaniques particulières et leur aptitude à être aisément mis en forme. Ces matières plastiques ont envahi de nombreux domaines de la vie courante tels que l'emballage, le bâtiment, les équipements électriques,... Mais l'inconvénient majeur de ces matériaux est lié à l'environnement du fait de leur faible biodégradabilité. Depuis les années 1970, des travaux ont été menés pour développer des matériaux "plastiques" afin d'apporter des solutions envers la pollution engendrée par les polymères.

Dans ce travail, nous nous intéresserons plus particulièrement à un polymère biodégradable : le Poly-Lactique-Acide (PLLA) qui est un polyester aliphatique synthétique dérivé de produits agricoles renouvelables, ayant des propriétés comparables à celles des matières plastiques pétrochimiques [1] ; il est aussi utilisé dans le domaine de la santé, la fabrication d'emballage rigide, ou de films transparents.

L'état physique et le comportement des polymères dépendent fortement de la température. Le polymère est dans l'état vitreux à basse température. Il se présente sous la forme d'un verre, c'est-à-dire d'un solide dur, rigide et cassant. Lorsque la température augmente et atteint une certaine température, appelée température de transition vitreuse, T_g , les polymères deviennent des liquides visqueux (état d'équilibre métastable). À la température de transition vitreuse T_g , les polymères passent de l'état vitreux à un état mou et caoutchoutique.

Si l'on augmente encore la température, ces polymères passent par une zone de fluidification avant de devenir à leur tour des liquides visqueux.

A l'état vitreux, les matériaux polymères subissent un phénomène de vieillissement physique. Au cours d'un recuit caoutchoutique à une température supérieure à T_g il se produit un phénomène de cristallisation qui augmente la cristallinité dans le matériau et conduit à des changements irréversibles dans la structure du polymère

Le présent travail a pour objectif l'étude de la relaxation structurale et l'effet du recuit caoutchoutique sur le PLLA et du mélange PLLA bois par deux méthodes :

- La méthode des **Courants Thermiquement Stimulés** (CTS) : permet d'étudier la structure des polymères à partir de l'étude de leurs mécanismes de polarisation.
- L'**Analyse Enthalpique Différentielle** (DSC) : Technique qui permet d'observer et de quantifier les changements d'enthalpies d'un matériau en fonction de la température ou du temps, lors d'un cycle thermique contrôlé.

Le plan de travail de cette recherche a été structuré ainsi :

- ✓ La première partie est consacrée à quelques notions fondamentales sur les polymères, les principales relaxations et transitions.
- ✓ La seconde partie est consacré à la description des méthodes et protocoles expérimentaux utilisées pour la réalisation de ce travail ainsi qu'aux différentes théories concernant l'exploitation des pics de thermocourants.
- ✓ Dans le troisième chapitre, un rappel sur le concept du vieillissement physique et du recuit caoutchoutique est présenté.
- ✓ Dans le dernier chapitre, nous présentons les matériaux de l'étude et nous exposerons l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus.

Nous tentons aussi dans ce travail d'apporter des interprétations des résultats obtenus, notamment pour le mélange PLLA-Bois rarement caractérisé du point de vue de la relaxation diélectrique.

Chapitre 1

*Généralité sur les propriétés et la
structure des polymères*

I. Introduction aux polymères à l'état solide:

I.1. La chaîne macromoléculaire

Une macromolécule correspond à un enchaînement d'une multitude de monomères reliés les uns aux autres par des liaisons très fortes (liaisons covalentes). Les monomères sont des molécules de faible masse atomique constituées généralement d'atomes de carbone (ex: C₂H₄). Le nombre d'atomes constitutifs des macromolécules est le plus souvent supérieur à mille, les masses molaires varient généralement de 10⁴ à 10⁷ g/mol [3]. Les liaisons covalentes constituant le squelette macromoléculaire sont le plus souvent des liaisons carbone-carbone (cas du **polyéthylène**, du **polypropylène**...), mais peuvent également résulter de la liaison d'atomes de carbone avec d'autres atomes, notamment l'oxygène (cas des **polyéthers**) ou l'azote (cas des **polyamides**). La plupart des macromolécules se présentent sous forme de fils long et souples. Une macromolécule est caractérisée par sa masse molaire M qui est en rapport avec le degré de polymérisation n représentant le nombre d'unités de la répétition dans la macromolécule par la relation simple : $M = n.M_0$ [4]

Où M₀ est la masse molaire de l'unité de la répétition.

I.2. Classification des polymères:

On peut classer les polymères en trois grandes classes, en fonction de leur réaction à la chaleur : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères.

I.2.1. Les thermoplastiques:

Les thermoplastiques sont, constitués par des enchaînements unidimensionnels résultant de l'association de molécules simples (*monomère*) en chaînes macromoléculaires linéaires liées entre elle par des forces de van der Waals.

Thermoplastique signifie que l'échantillon devient plastique par chauffage. Quand on chauffe un thermoplastique, il se ramollit et devient malléable.

Il peut se mettre en forme par une simple élévation de la température au-dessus de sa température de fusion ou de son point de transition vitreuse [5]. Ces matières sont solides à température ambiante. Le processus est réversible, c'est-à-dire qu'au refroidissement les thermoplastiques se rigidifient de nouveau.

1.2.2. Les thermodurcissables :

Les matières thermodurcissables, sont, contrairement aux thermoplastiques et en raison de leur structure, le plus souvent rigides. Elles sont stables même à des températures relativement élevées et présentent en général une bonne tenue vis-à-vis de milieux agressifs. Un matériau thermodurcissable ne peut être mis en œuvre qu'une seule fois et devient infusible et insoluble après polymérisation. Une fois durci, sa forme ne peut plus être modifiée. La transformation d'un thermodurcissable est irréversible.

1.2.3. Les élastomères :

C'est des matériaux à chaînes linéaires et très peu ramifiées. Ils sont composés de macromolécules liées chimiquement entre elle et qui forment un réseau à larges mailles. La capacité des élastomères à se déformer en fonction de la température est conditionnée par les forces de cohésion physique et qui sont généralement faibles à température ambiante [5]. Le caoutchouc naturel et les caoutchoucs synthétiques appartiennent à cette famille.

1.3. Différents types de polymères:

Il existe deux types de polymères :

- les homopolymères
- Les copolymères

1.3.1. Les homopolymères :

Dans le cas où la macromolécule est composée de la répétition d'un seul motif, ce qui résulte le plus souvent de la polymérisation d'un seul type de monomère, on parle d'homopolymères.

Il existe, au sein des homopolymères, différentes familles : les homopolymères linéaires, les homopolymères branchés et les homopolymères étoilés.

1.3.2. Les copolymères :

Quand plusieurs motifs différents sont répétés, on parle de copolymères. On distingue plusieurs types de copolymères selon la manière dont les motifs unitaires s'enchaînent.

Dans le cas de deux motifs de base A et B, les copolymères peuvent avoir les arrangements suivant :

Le mode statistique ... A-A-B-A-B-A- B-B-B-A-B ... (A et B se répartissent en suivant une statistique)

Le mode alterné ... A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A ... (Les deux motifs alternent régulièrement)

Le mode séquencé ... A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B ... (Chaque unité constitutive est répétée plusieurs fois de suite pour former de longues séquences)

- ❖ **Les copolymères statistiques** : sont des copolymères dans lesquels la distribution est aléatoire.
- ❖ **Les copolymères alternants** : Les motifs de base alternent le long de la chaîne du polymère.
- ❖ **Les copolymères séquencés** : Les copolymères du bloc sont des copolymères linéaires dans lesquels les unités de la répétition existent seulement dans des longues séquences, ou blocs, du même type [6].
- ❖ **Les copolymères greffés** : sont des polymères dans lesquels les branches ont une structure chimique différente de celle de la chaîne principale [6].

II. Morphologie des polymères:

Dans les polymères, on trouve une phase amorphe où les molécules sont enchevêtrées et inorganisées, et une phase cristalline au sein de laquelle on peut mettre en évidence une structure [7]. Alors à l'état solide, les polymères présentent deux phases :

II.1. Polymères amorphes :

Un polymère amorphe est caractérisé par l'absence d'ordre à longue distance. Pour un comportement amorphe, les chaînes se replient et se déploient dans l'espace pour adopter une configuration de pelote statique dans laquelle on ne distingue aucun ordre à grande échelle [8].

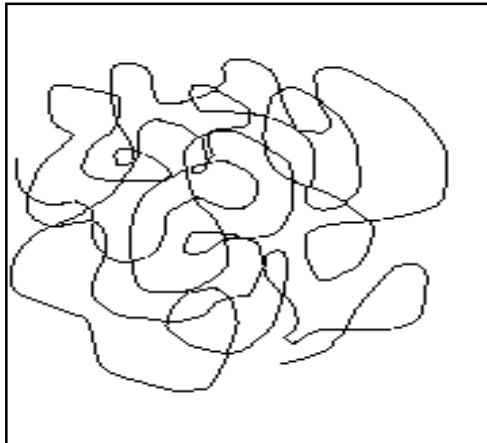


Figure (1) : Schéma représentant une macromolécule dans l'état de pelote statistique

Cette structure confère au polymère un aspect de liquide figé [9]. À l'état solide, les polymères amorphes sont macroscopiquement isotropes et homogènes.

Les polymères amorphes n'ont pas de point de fusion. Par contre, ils sont caractérisés par l'existence d'une température de transition vitreuse T_g .

II.2. Polymères semi- cristallin:

En général, les polymères peuvent cristalliser à cause de la régularité de leur structure chimique. Dans ce cas, les chaînes possèdent un arrangement ordonné avec une conformation régulière (sous forme de zigzag plan ou en hélice), et on

remarque l'existence d'une périodicité le long de chaque chaîne. Les polymères ne sont jamais totalement cristallins, ils sont considérés comme des mélanges de phase

cristalline et de phase amorphe. On parle donc d'une structure semi-cristalline qui se distingue par la coexistence des régions cristallines et amorphes.

De façon générale, on distingue trois régions amorphes de la structure semi-cristalline ;

La région amorphe interlamellaire, la région interfibrillaire et la région intersphérolitique.

On remarque dans les polymères semi-cristallins l'existence d'une température de fusion T_m , la rigidité des chaînes est supérieure à celle de la phase amorphe [9].

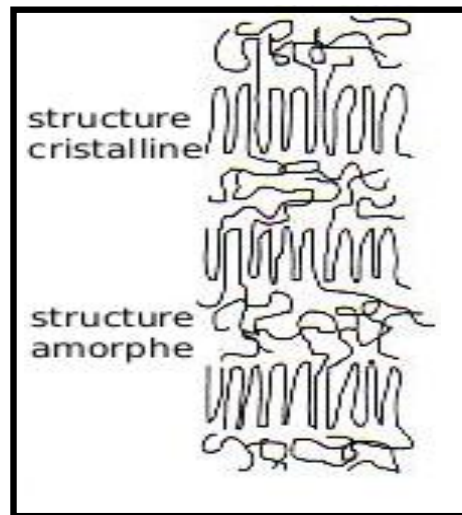
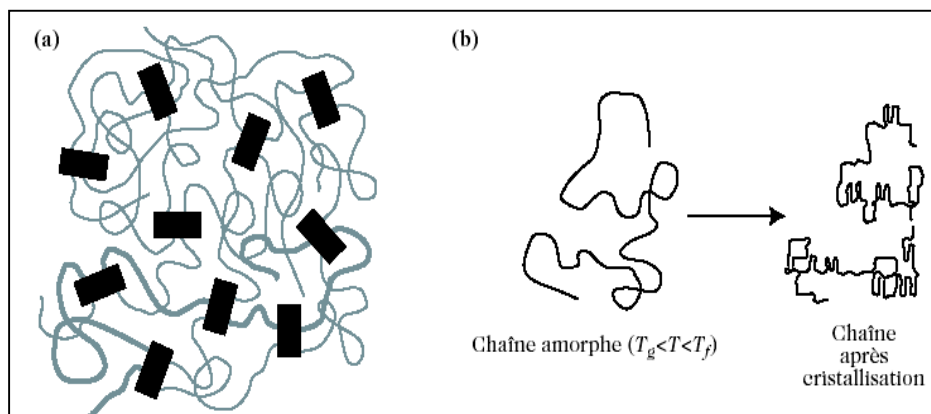
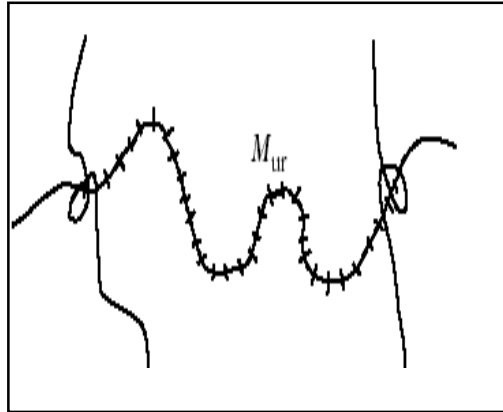


Figure (2) : Structure d'un polymère semi-cristallin avec une phase amorphe et cristalline



Figure(3) : Représentations schématiques :(a) d'un polymère semi-cristallin (les rectangles noirs représentent les cristallites ; (b) de la cristallisation.



Figure(4) : Schéma d'une portion de chaîne enchevêtrée

III. Structure cristalline des polymères :

L'étude de la structure cristalline des polymères doit être menée à trois échelles de taille différentes, en considérant successivement :

- 1) la conformation des chaînes dans le cristal et leur assemblage pour constituer la maille élémentaire (≈ 1 nm)
- 2) la lamelle cristalline (≈ 10 à 30 nm d'épaisseur)
- 3) le sphérolite (≈ 1 mm de diamètre)

III.1. Conformation des chaînes :

En l'absence d'interactions intermoléculaires fortes (liaisons hydrogène ou autres), chaque chaîne adopte la conformation la plus stable, autrement dit celle de plus basse énergie. La conformation d'une chaîne libre change facilement et rapidement par rotation autour des liaisons simples.

III.1.1. La lamelle cristalline :

Les zones cristallines, appelées cristallites, ainsi créées se présentent sous forme de lamelles (figure 5), constituées de chaînes repliées sur elles-mêmes. Les faces supérieure et inférieure de la lamelle correspondent essentiellement aux repliements de chaîne, qui constituent une contribution amorphe.

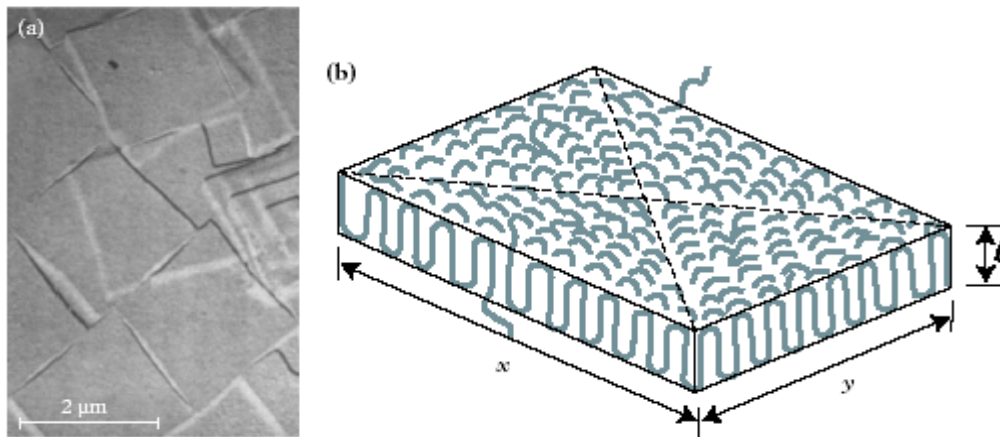
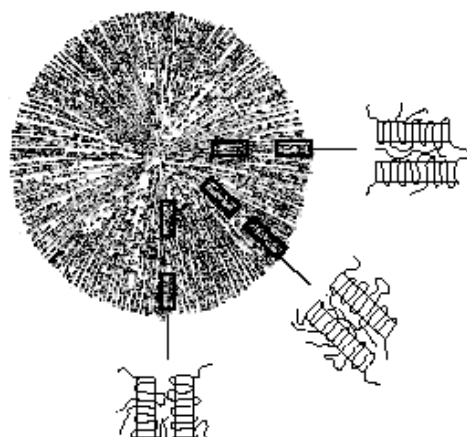


Figure (5) : Monocrystal formé par évaporation lente d'une solution diluée. (a) Cliché de monocristaux observés par microscopie électronique (d'après [10]). (b) Schématisation d'une lamelle cristalline

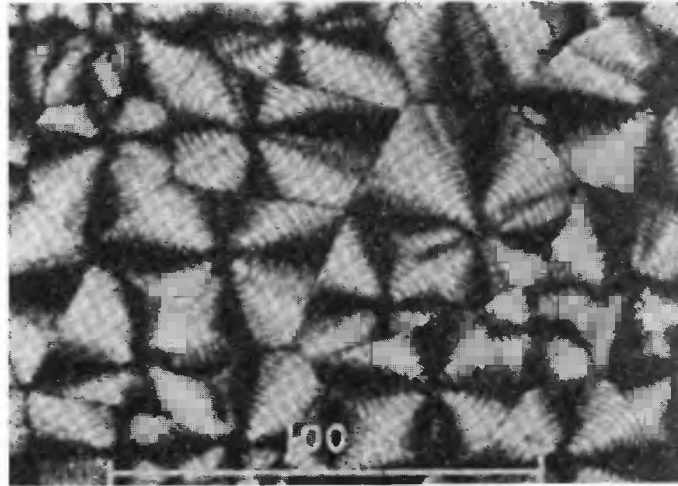
III.1.2. Le sphérolite :

Dans le cas de la cristallisation de polymères à partir de l'état fondu, la formation de monocristaux n'est jamais observée. La structure cristalline la plus communément rencontrée est le sphérolite (figure 6), un objet de forme sphérique dont le diamètre est de l'ordre de 1 μm. Un point crucial est que le sphérolite est constitué d'un arrangement de lamelles distribuées de façon radiale.



Figure(6) : représentation schématique d'un sphérolite et de la structure des lamelles.

En fait, la forme sphérique des sphérolites n'est préservée qu'en début de cristallisation. Ultérieurement, les sphérolites en croissance se percutent entre eux et des structures tronquées sont observées. On montre ci-dessous le schéma de formation d'un sphérolite par croissance des domaines cristallins à partir d'une lamelle élémentaire.



Figure(7) : sphérolite dans un polymère

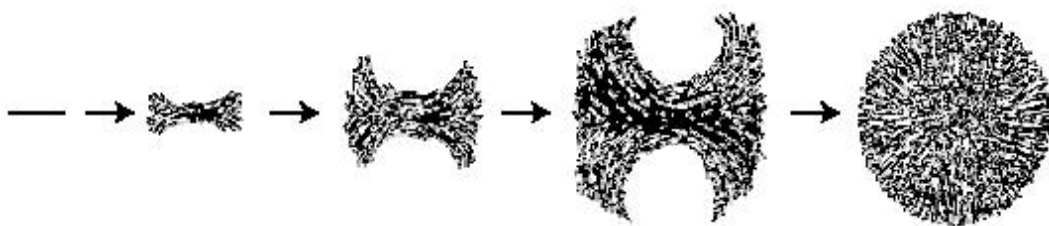


Figure (8) : Schématisation de la formation d'un sphérolite.

IV. Relaxations et transitions dans les polymères

IV.1. Les Relaxations dans les polymères :

La relaxation est liée à des phénomènes de déplacement moléculaires, de réarrangement (réorganisation) structuraux associés au mouvement d'éléments cinétiques situés essentiellement dans les régions amorphes [11].

IV.1.1. Modes de relaxations dans les polymères :

Il existe plusieurs processus de relaxation qui sont généralement caractérisés par un domaine de fréquence ou de température.

A partir de l'étude expérimentale des spectres de relaxation caractérisés par les courbes $\text{tg } \delta = f(T)$ des polymères (où δ représente l'angle des pertes diélectriques ou mécaniques, T est la température), trois types de relaxations sont décrits : La plus importante de ces relaxations est la relaxation α , associée à la transition vitreuse. D'autres processus de relaxation qualifiés de secondaires qui se manifestent au dessous de la transition vitreuse et à des temps plus courts : γ (à $T < T_g$) liée à des éléments cinétiques de courte longueur ; la relaxation β en dessous de la température de transition vitreuse, associée au passage des macromolécules de l'état vitreux à l'état caoutchouteux.

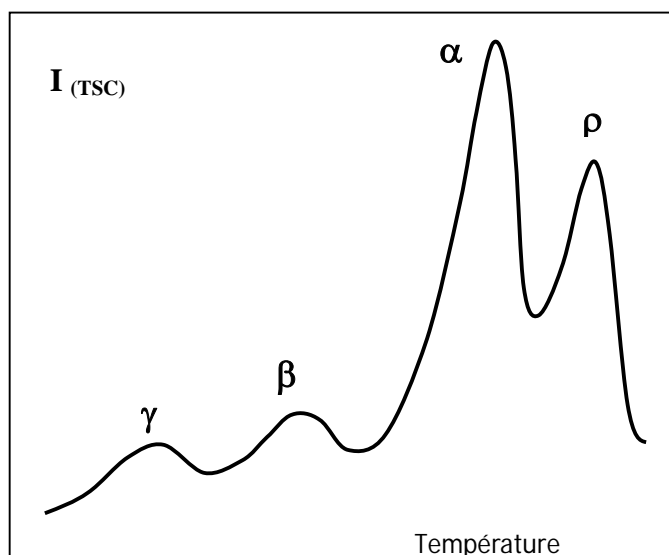


Figure (9) : Représentation schématique de différentes relaxations dans un polymère.

IV.1.1.1. Relaxations en dessous de la transition vitreuse

Aux très basses températures apparaissent les relaxations γ qui sont associées à des mouvements simples de petits groupements sans la participation de la chaîne principale. Les relaxations secondaires β se produisent en dessous du domaine de la transition vitreuse et à des fréquences élevés. Elles sont attribuées à des mouvements des groupes latéraux autour de la chaîne principale.

Selon le modèle de Schatzki [12] (figure 10), ces mouvements de rotation sont équivalents à un mouvement de manivelle mettant en jeu trois ou quatre atomes de carbone en mouvement de rotation autour d'un axe colinéaire à partir de la chaîne principale. Il n'implique que quelques liaisons, et laisse le reste de la chaîne principale à la même position avant et après la relaxation.

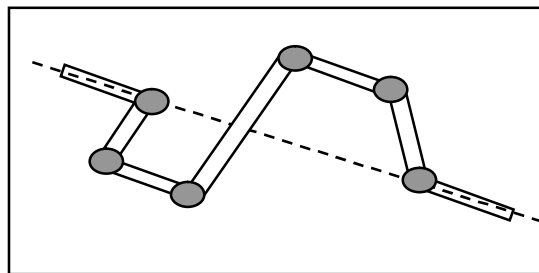


Figure (10) : Modèle de SCHATZKI

IV.1.1.3. Relaxations au dessus de la transition vitreuse

La relaxation principale, désignée par α est liée à la transition vitreuse. Elle se manifeste par une forte amplitude du pic en $\tan \delta$. Elle correspond à des mouvements de portions de la chaîne carbonée mettant en jeu un nombre élevé d'atomes de carbone de la chaîne principale. Ces mouvements moléculaires sont caractérisés par un temps de relaxation τ .

IV.1.1.4. Influences d'autres paramètres sur les processus de la relaxation dans les polymères :

La température n'est pas le seul paramètre qui influe sur les processus de relaxation. La taille et la morphologie des chaînes polymères, la porosité, la présence de charges de renfort (existence de relaxations interfaciales), les temps de cuisson ou de post-recuits, l'eau, l'humidité sont autant de paramètres qui peuvent intervenir dans les mécanismes de relaxation [13].

V.2. Les Transitions dans les polymères:

La température de transition vitreuse et la température de fusion constituent d'importants paramètres relatifs aux polymères utilisés dans l'industrie. Elles déterminent respectivement les limites supérieures et inférieures de température pour de nombreuses applications, surtout dans le cas des polymères semi-cristallins. En effet seule la phase amorphe des polymères semi-cristallins subit une transition vitreuse.

Un polymère fondu possède une capacité calorifique supérieure au polymère solide cristallin, donc il absorbe plus d'énergie et sa température augmente.

Il se produit deux phénomènes distincts lorsqu'un polymère cristallin fond: il absorbe une certaine quantité de chaleur, la chaleur latente de fusion, et il subit un changement dans sa capacité calorifique. Tout changement provoqué par la chaleur qui induit un changement de capacité calorifique est appelé une transition du premier ordre.

Dans le cas de la transition vitreuse, un autre phénomène se produit. Lorsque le matériau est chauffé, sa température augmente à une vitesse déterminée par la capacité calorifique du polymère. Cependant, la température n'augmente pas à la même vitesse au-dessous et au-dessus de T_g . Les transitions thermodynamiques correspondantes à de telles modifications sont des transitions de second ordre [14].

V.2.1. Transition vitreuse :

La transition vitreuse est une propriété caractéristique des régions amorphes. Le domaine de température pour lequel le polymère amorphe passe de l'état vitreux à un état soit liquide, soit caoutchoutique encadre la température de transition vitreuse T_g . Chaque polymère présente une transition vitreuse définie. Cette valeur est parmi les premières caractéristiques que l'on mesure lors de la synthèse d'un polymère.

Les paramètres C_p (chaleur spécifique) et α (coefficient de dilatation volumique) subissent des variations brutales au voisinage de la température de transition vitreuse. Une des approches souvent utilisée pour analyser la transition vitreuse est basée sur le concept de volume libre. Le volume libre est l'espace dans la matière solide ou liquide qui n'est pas occupé par des molécules du polymère. A l'état liquide, le volume libre est grand. Le mouvement moléculaire peut avoir lieu relativement plus facilement parce que le volume inoccupé permet aux molécules de se déplacer et ainsi de changer leurs conformations librement [11].

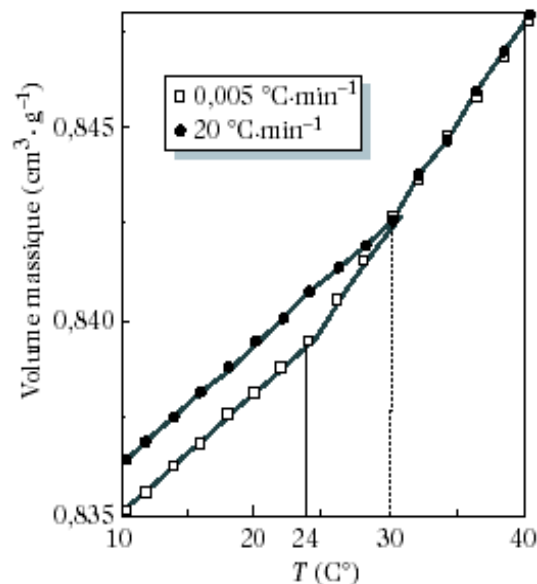


Figure (11) : Variation du volume massique du poly (acétate de vinyle) en fonction de la température de l'échantillon, à différentes vitesses de refroidissement à partir de l'état liquide [15].

La figure (11) représente la variation du volume massique du poly (acétate de vinyle) en fonction de la température de l'échantillon, pour différentes vitesses de refroidissement. Lorsque l'échantillon est refroidi à partir de l'état liquide ou caoutchoutique, son volume massique diminue : La transition vitreuse se manifeste par un changement du coefficient de dilatation qui passe d'une valeur relativement grande correspondant à un liquide ou à un solide mou, à une valeur plus faible caractéristique de l'état solide vitreux. Les données reportées sur la figure (11) montrent que la température de transition vitreuse dépend de la vitesse de refroidissement de l'échantillon. Plus la vitesse de refroidissement est lente, plus la température de transition vitreuse est faible. Ce résultat montre que la transition vitreuse n'est pas un phénomène thermodynamique, comme la fusion, par exemple, dont la température est indépendante des conditions de mesure, mais plutôt un phénomène cinétique [15].

V.2.2. Moyens expérimentaux pour observer la transition vitreuse :

Il existe un grand nombre de techniques permettant de mettre en évidence la température de transition vitreuse d'un matériau. DSC (Differential Scanning Calorimetry), DMA, A.T.D, dilatométrie, pertes électriques, CTS : sont les techniques les plus communément utilisées. Les méthodes expérimentales sont basées sur l'observation des différentes propriétés physiques :

- mesure de la chaleur spécifique (Calorimétrie) ;
- mesure des variations de volume (dilatométrie) ;
- mesure des variations de l'indice de réfraction (caractérisation optique) ;
- mesure de la permittivité diélectrique (spectroscopie diélectrique) ;
- mesure de viscosité (rhéologie) ;
- mesure des modules d'élasticité dynamique (viscoélasticité ou spectroscopie mécanique).

V.2.3. Transition liquide-liquide :

Cette transition apparaît au dessus de la température de transition vitreuse et se manifeste à une température T_{ll} dite de transition liquide-liquide.

A partir des travaux sur le polystyrène, Boyer [16] a suggéré l'existence d'une transition dans la phase liquide du matériau T_{II} et cette dernière fait intervenir des mouvements de grande amplitude de la chaîne polymérique. Il s'agit donc du passage d'un état liquide super-refroidi où la rotation des segments de chaînes est gênée en raison de la proximité des chaînes voisines vers un autre état liquide où des rotations libres peuvent exister [17].

V.3. Transition vitreuse des copolymères :

Le comportement des copolymères dépend beaucoup de leur caractère soit statistique, soit à blocs. Leurs caractéristiques de transition vitreuse s'apparentent respectivement à celles des mélanges miscibles et à celles des mélanges incompatibles. Comme les mélanges miscibles, les copolymères statistiques présentent une température de transition vitreuse unique, T_{gAB} , intermédiaire entre celles des deux homopolymères correspondants.

Cette température dépend du pourcentage des deux unités monomère dans le copolymère [16]. Au contraire, les copolymères à blocs incompatibles présentent deux températures de transition vitreuse, très voisines de celles des homopolymères correspondants. En cela, leur comportement est analogue à celui des mélanges d'homopolymères immiscibles.

Chapitre 2

Méthodes et dispositifs expérimentaux

I. Analyse enthalpique différentielle (DSC) :

L'Analyse enthalpique différentielle est l'une des techniques les plus utilisées pour observer et quantifier les changements d'états, de phases en fonction de la température ou du temps lors d'un cycle thermique contrôlé [18]. Cette technique est particulièrement utile pour déterminer la capacité calorifique à pression constante C_p du matériau polymère, ainsi que les températures de transition : transition vitreuse T_g , cristallisation T_c , fusion T_f , ou pour le calcul du taux de cristallinité X_c .

La courbe de la figure (1) représente le schéma d'un signal obtenu à partir d'un matériau subissant une transformation du second ordre (transition vitreuse T_g) et deux transformations successives de premier ordre (cristallisation et fusion).

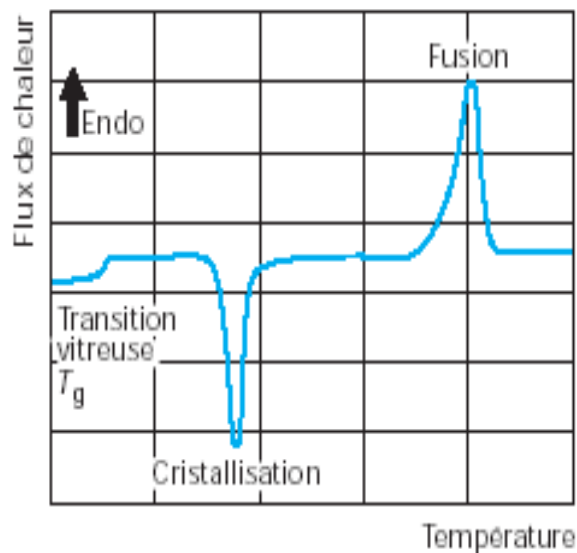


Figure (1) : Exemple de signaux calorimétriques représentant différents transitions de structure

I.1. Principe de la DSC:

Le schéma représenté en figure (2) illustre le principe de calorimètre muni de capteur à compensation de puissance, de deux compartiments totalement indépendants ;

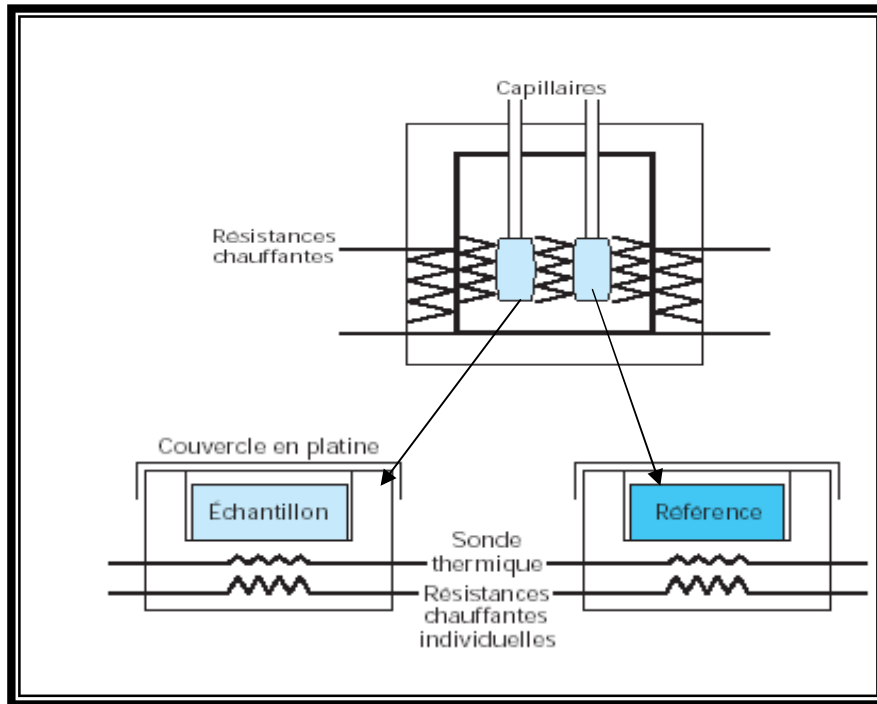


Figure (2): Schéma de principe de fonctionnement de la DSC

Le premier c'est le récipient témoin, dans lequel on met l'échantillon de polymère. L'autre, est vide c'est le récipient de référence.

Le but des systèmes thermiques différentiels est d'enregistrer la différence entre les changements enthalpiques que subissent un échantillon et une référence inerte quand ils sont chauffés en même temps. La théorie de la mesure du système DSC est basée sur le principe de la «compensation de puissance». Le système est divisé en deux boucles de contrôle.

Un calorimètre différentiel à balayage est constitué de deux calorimètres jumeaux avec deux éléments chauffants de faible capacité. Il existe deux boucles de contrôle, figure (3) ; l'une sert au contrôle de la température, la seconde boucle permet, lorsqu'une différence de température se produit entre l'échantillon et la référence (à cause d'une réaction exothermique ou endothermique) d'ajuster la puissance d'entrer de manière à réduire cette différence : c'est le principe de la compensation de puissance.

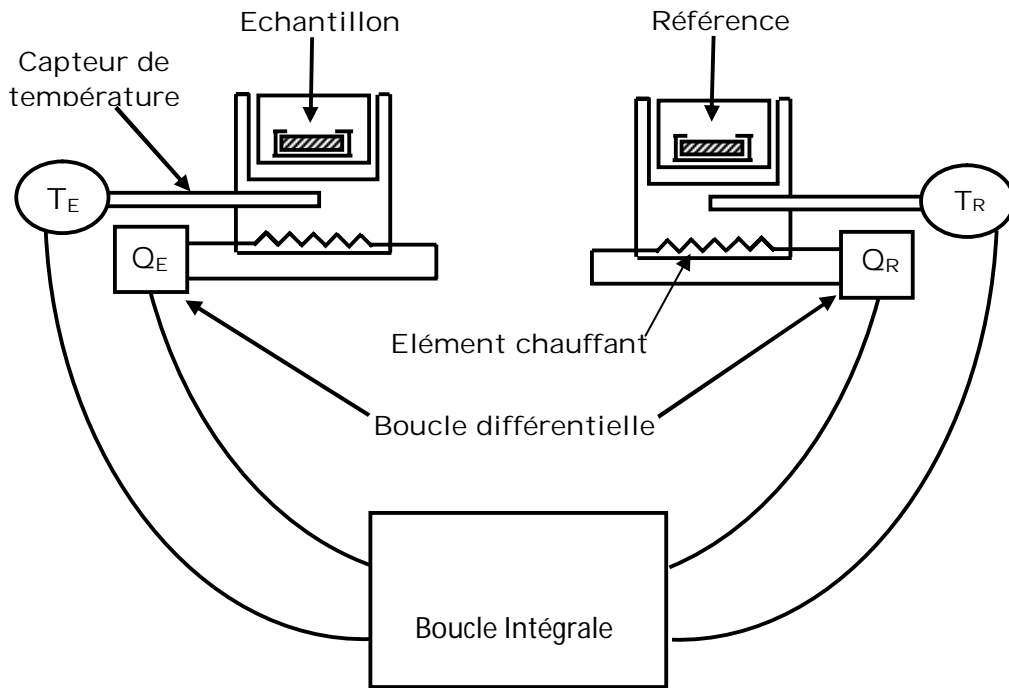


Figure (3) : Représentation schématique des boucles de contrôle du DSC

E : Four (compartiment échantillon)

R : four (compartiment référence)

II. Méthode des courants thermiquement stimulés (CTS) :

II.1. Historique

La technique des courants thermostimulés permet d'étudier la structure des polymères à partir de l'étude de leurs mécanismes de polarisation. Cette technique a été mise en point par Bucci et Fieschi en 1964 [19]. Les premiers résultats ont été réalisés pour caractériser les défauts ponctuels dans les cristaux simples. Elle a été également utilisée dans plusieurs domaines : l'étude des liquides polaires, de la glace [20], les matériaux ferroélectrique [21]. Elle possède un haut pouvoir de résolution et permet la séparation de processus même très voisins [22,23].

II.2. Principe de mesure de la (CTS) :

On applique un champ électrique statique E_p sur un échantillon placé entre deux électrodes métalliques pendant un interval de temps Δt_p et à une température de polarisation T_p . Les dipôles permanents s'orientent dans la direction du champ. La polarisation de l'échantillon augmente jusqu'à une valeur de saturation P_0 , donnée par la relation suivante :

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

Avec : N : nombre de dipôles par unité de volume.

μ : moment dipolaire électrique de l'unité polarisable.

k : constante de Boltzmann.

Une trempe rapide de l'échantillon sous champ à une vitesse constante jusqu'à la température T_0 très inférieur à T_p . L'orientation des dipôles, créés par l'application du champ est alors figée. Finalement, après avoir supprimé le champ électrique extérieur à la température T_0 , l'échantillon est court-circuité afin d'éliminer les charges surfaciques résiduelles. Le condensateur est branché à l'entrée d'un électromètre sensible. Au cours d'une remontée linéaire en température à une vitesse constante, le courant de dépolarisation est enregistré en fonction de la température. Les spectres obtenus sont généralement complexes. Il existe une technique qui permet de les décomposer en spectre élémentaire. C'est la technique des polarisations fractionnées.

Le schéma de principe de la CTS est reproduit sur la figure (4)

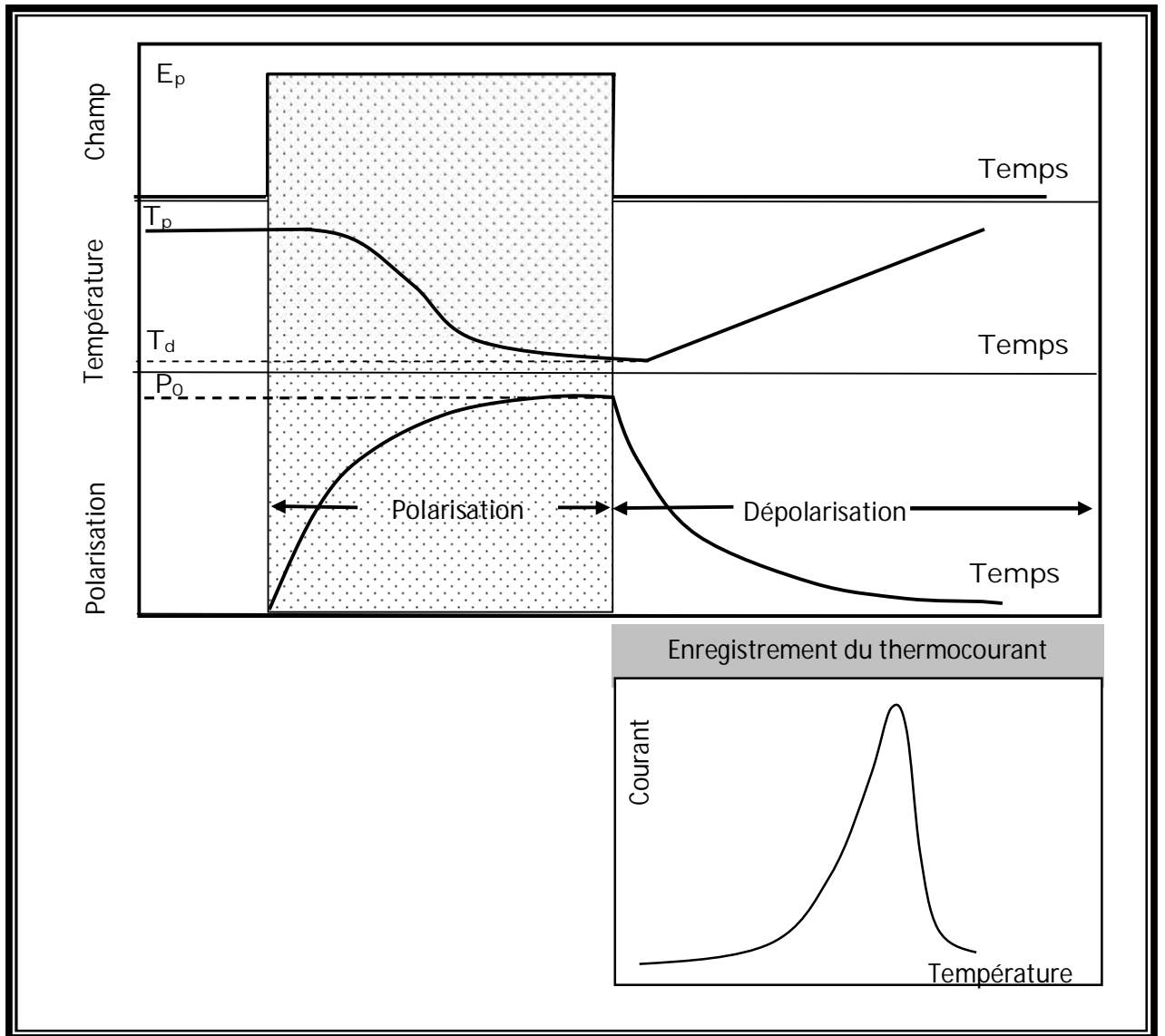


Figure (4) : Schéma de principe des CTS

II.3. Technique de résolution des spectres CTS complexes :

La technique des polarisations fractionnées permet de séparer ou de décomposer expérimentalement les spectres complexes de thermocourants en spectre élémentaire à temps de relaxation supposé unique. Elle a été proposée par Fieshi et Guidi [24].

Le protocole expérimental est le suivant : l'échantillon est polarisé à une température T_p pendant un interval de temps de 2 minutes. Ainsi, les entités dipolaires dont le temps de relaxation $\tau(T)$ est inférieur à $\tau(T_p)$ peuvent alors s'orienter dans la direction préférentielle du champ électrique. L'échantillon est alors refroidi en présence du champ jusqu'à la valeur $\Delta T = T_p - T_d$. En général, T_d est choisie de l'ordre de 5 à 10°C. La figure (5) illustre le principe de cette technique appelée polarisation fractionnée.

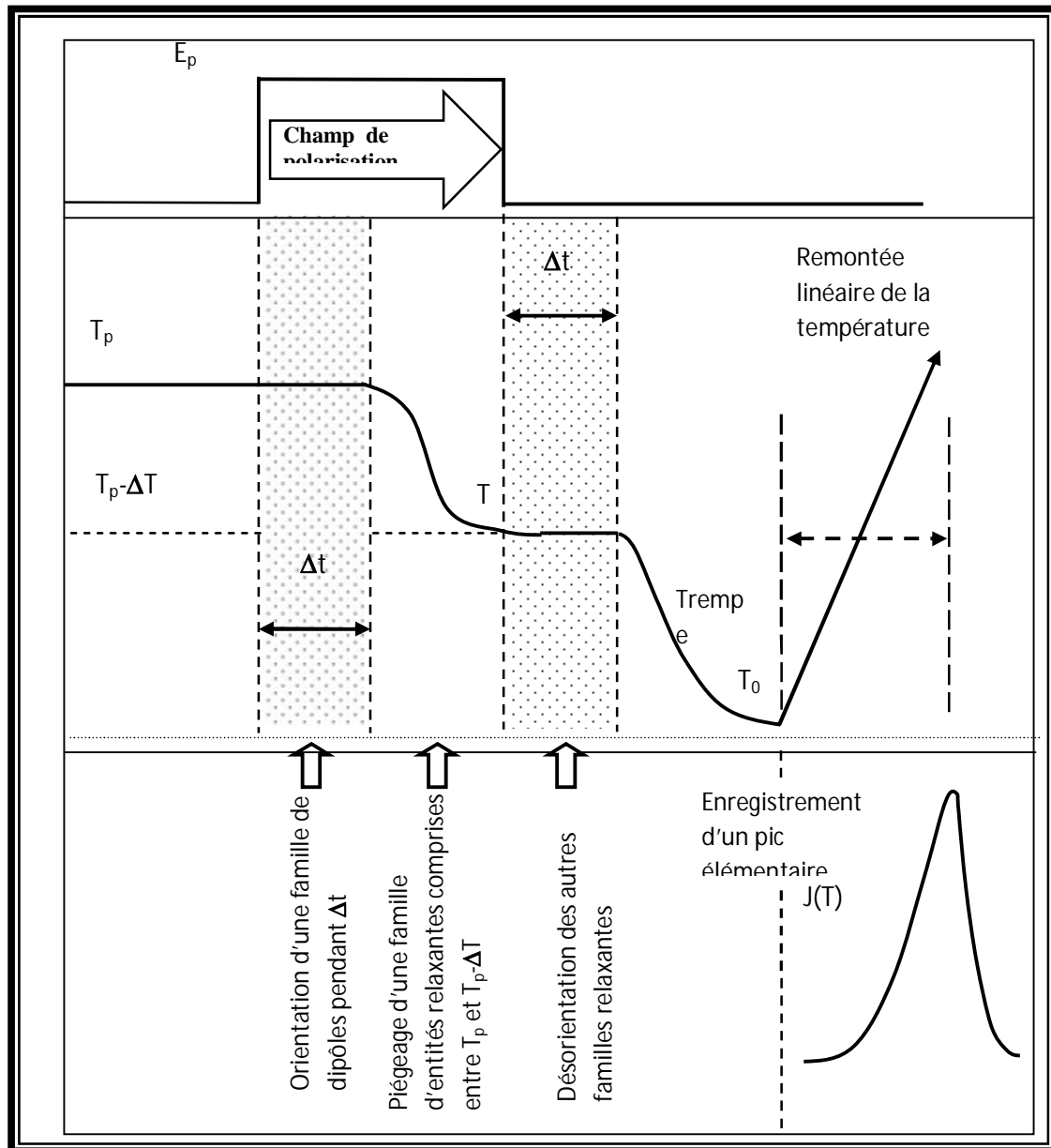


Figure (5): Schéma du principe de la polarisation fractionnée

La suppression du champ électrique à T_0 (l'échantillon est court-circuité à cette température et pendant 2 minutes) permet le retour à l'équilibre des dipôles dont le temps de relaxation $\tau(T)$ inférieur à $\tau(T_c)$. Ainsi, seulement les entités dipolaires dont $\tau(T_p) < \tau < \tau(T_0)$ seront affectés par le champ. Le système est refroidi en abaissant la température pour pouvoir geler les dipôles affectés. Lors d'une remontée contrôlée de la température, l'enregistrement du courant de dépolarisation en fonction de la température constitue le thermogramme dit élémentaire, avec un seul temps de relaxation. En déplaçant la température T_p de polarisation dans la gamme des températures à explorer, le spectre complexe est décomposé en pics élémentaires à temps de relaxation unique.

II.4. Dispositif expérimental de mesures (CTS)

Le dispositif expérimental de la technique des courants thermiquement stimulé (CTS) que nous avons utilisé comporte trois parties :

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

II.4.1. La cellule de mesure

L'échantillon est placé entre deux électrodes circulaires horizontales, en acier inoxydable, de diamètre $d=14\text{mm}$, d'un condensateur plan. Ces électrodes sont fixées par des tiges rigides assurant le passage du courant. Elles sont isolées à l'aide d'une plaque de Téflon qui sert à réduire les polarisations parasites pouvant se présenter lors du chauffage. La figure (6) présente une coupe longitudinale de la cellule de mesure. L'électrode de masse permet de mesurer la température de l'échantillon avec une grande précision. Quand à l'électrode de mesure, elle permet soit d'appliquer un champ électrique statique lors de la polarisation lorsqu'elle est reliée à la position (a). Soit de mesurer le courant de dépolarisation lors de la remontée en température quand elle est reliée à la position (b). Elle sert aussi à réaliser un court-circuit de l'échantillon quand elle est reliée à la position (c). Le chauffage est assuré par l'intermédiaire d'une résistance électrique (thermocoaxe) de 30Ω bobinée sur un cylindre métallique autour du système d'électrodes, ceci, afin d'avoir un flux uniforme de chaleur autour de l'échantillon.

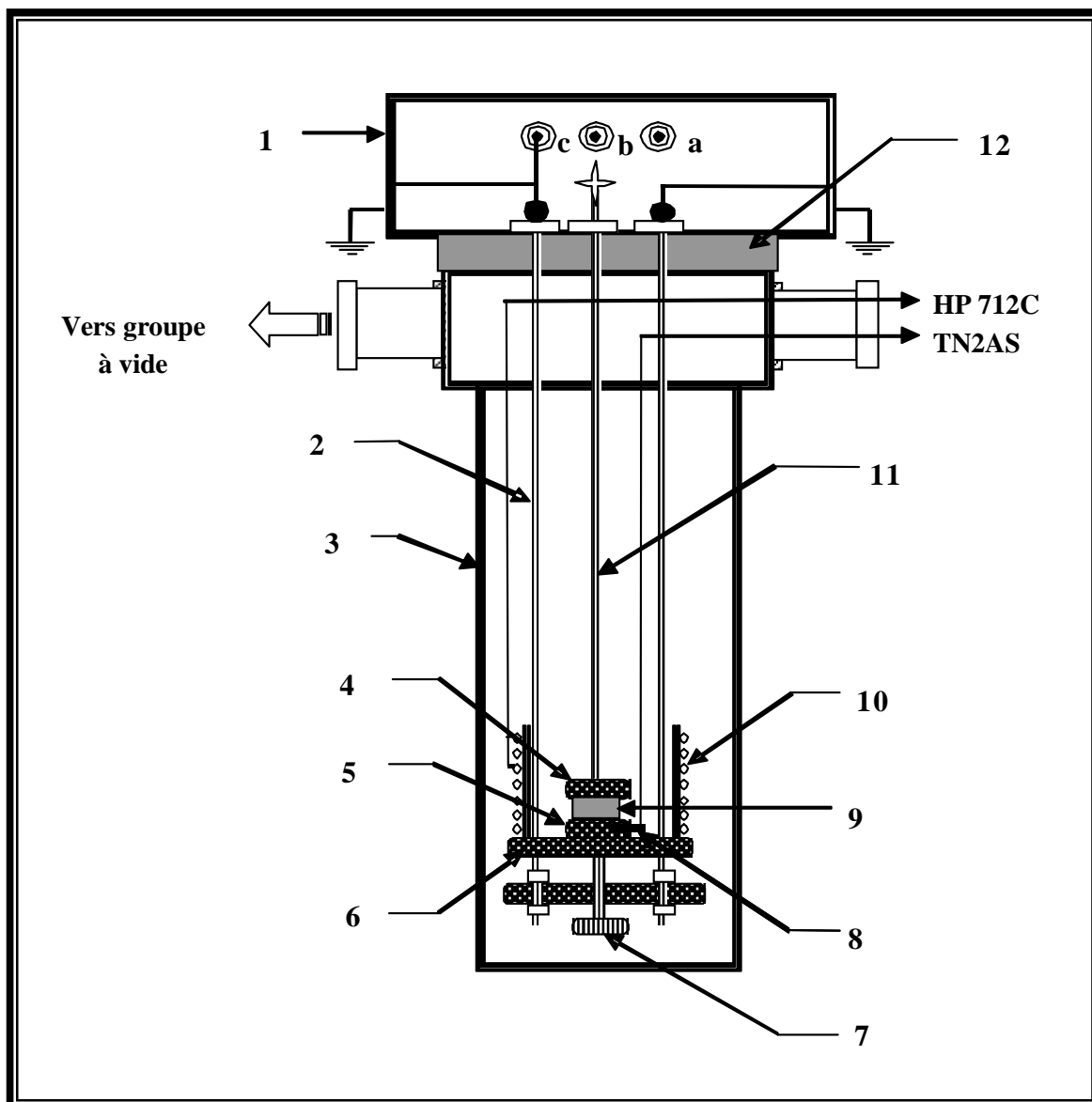


Figure (6) : Coupe longitudinale de la cellule de mesure

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

II.4.2. Le groupe de pompage

Le groupe de pompage figure (7) est relié à la cellule de mesure et sert à effectuer un dégazage afin d'éviter toute perturbation de la mesure et d'assurer de bonnes conditions expérimentales. Le groupe est constitué d'une pompe primaire à palettes couplée à une pompe secondaire à diffusion d'huile, qui permettent d'obtenir un vide de l'ordre de 10^{-5} mbar. Un jeu de vannes permet d'effectuer les différentes opérations. La pression dans la cellule est mesurée grâce à des manomètres à sorties analogiques.

II.4.3. Le système de mesure et d'enregistrement

Le dispositif électrique permettant d'effectuer des mesures et l'enregistrement des courants de dépolarisation en fonction de la température est illustré sur la figure (8) :

La mesure des thermocourants est assurée par un électromètre KEITHLEY 610C de sensibilité limite 10^{-14} Ampères nécessaire à l'enregistrement du courant de dépolarisation.

La polarisation de l'échantillon est effectuée au moyen d'une source de tension HEWLETT PACKARD couvrant la gamme (0-600V). La lecture de la température se fait grâce à une sonde en platine PT100 reliée à un lecteur digital AOIP-TN2AS possédant une sortie analogique pour enregistreur.

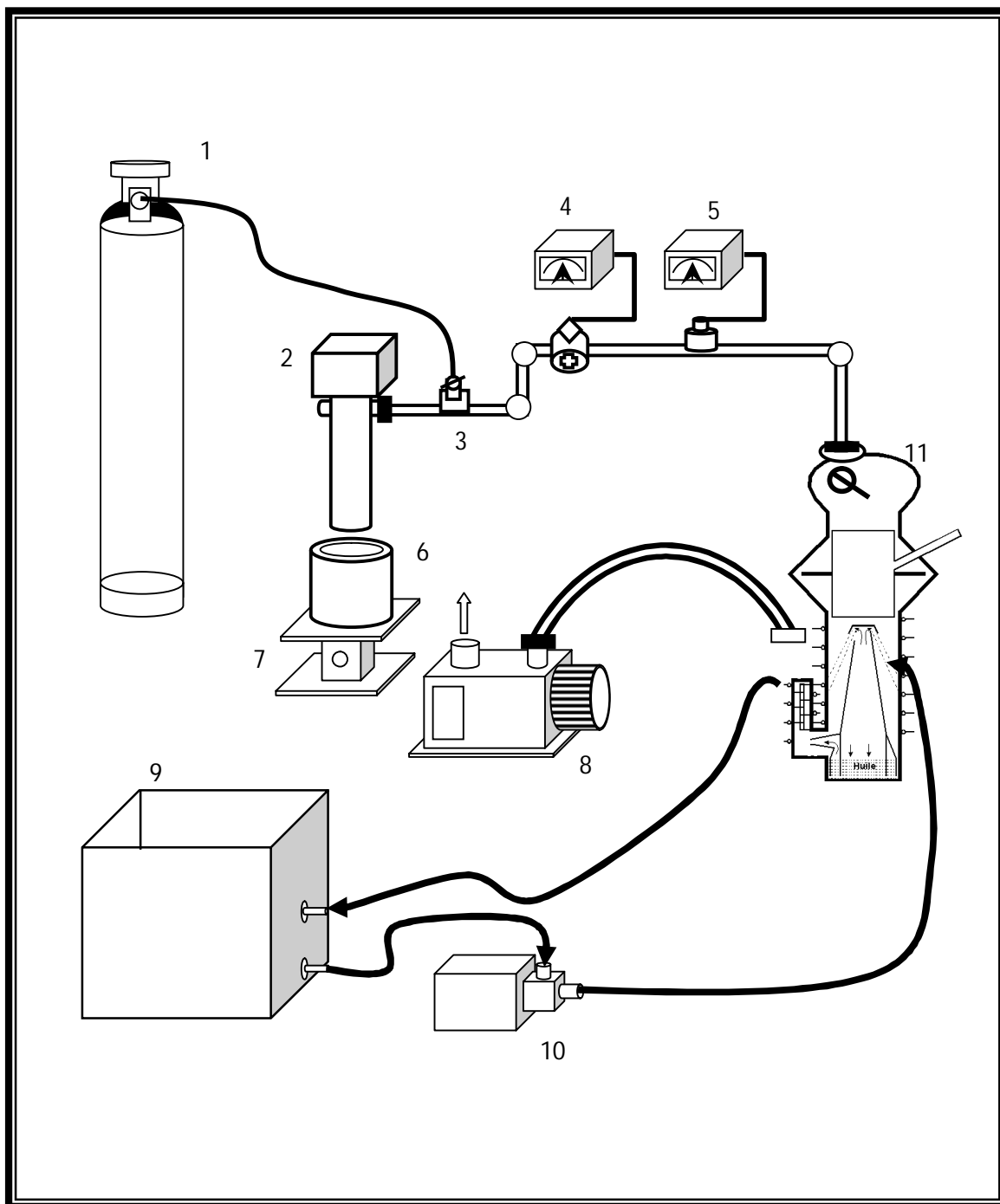


Figure (7) : Le groupe à vide

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

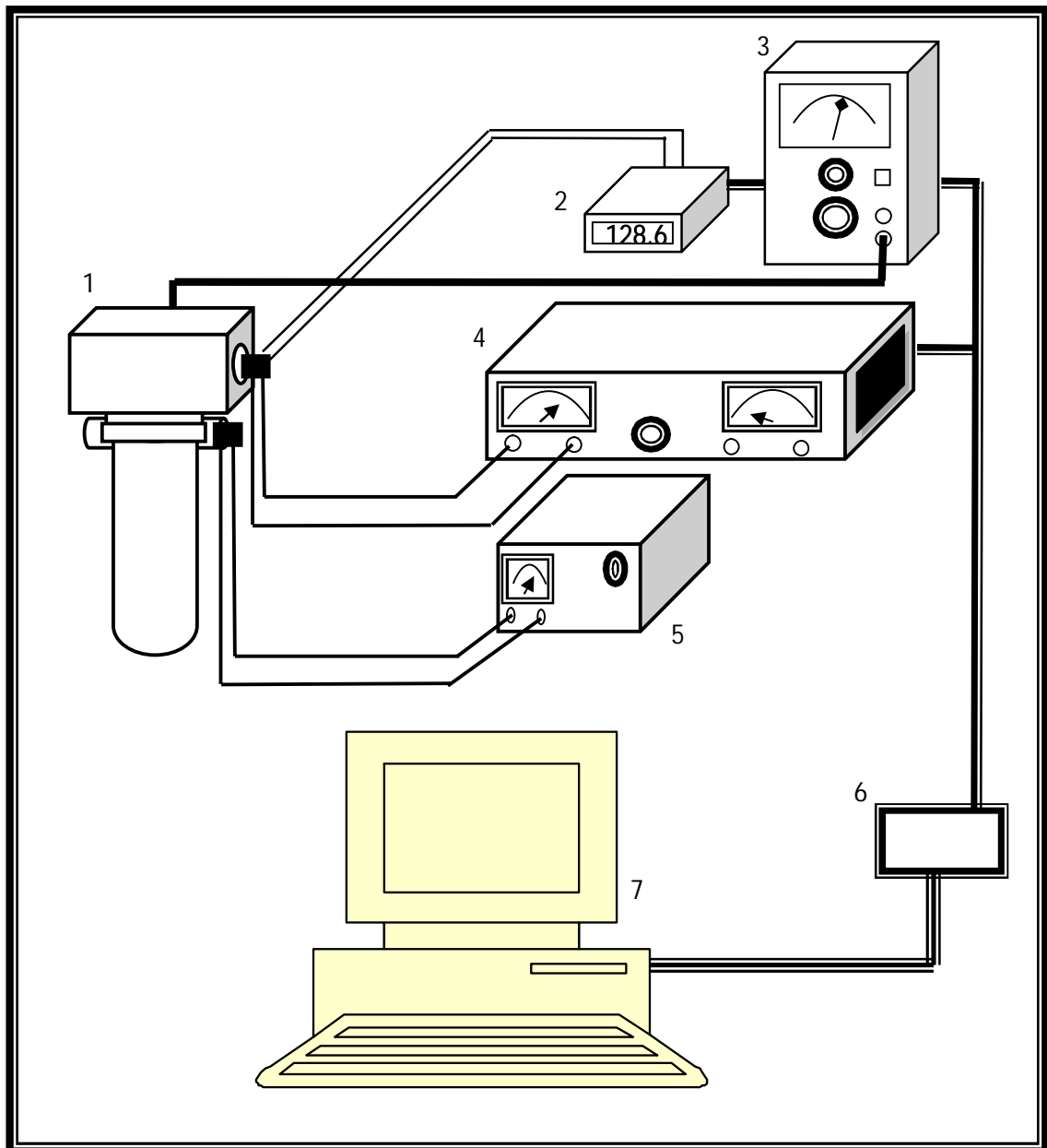


Figure (8) : Schéma synoptique du dispositif expérimental de mesure et d'enregistrement

- | | |
|--|-------------------------------------|
| 1) Cellule de mesure ; | 5) Source de tension de chauffage ; |
| 2) Lecteur de température TN2AS ; | 6) carte d'acquisition « CAN » ; |
| 3) Electromètre KEITHLEY 610C ; | 7) Micro-ordinateur. |
| 4) Source de tension de polarisation ; | |

III. Dépendance en température du temps de relaxation $\tau(T)$:

Il existe deux comportements différents du polymère selon la température à laquelle il est porté à savoir, en dessous ou au dessus de la température vitreuse T_g .

Quelques théories expliquent ces deux comportements et permettent la caractérisation des différents mouvements moléculaires.

III.1. Dépendance linéaire :

III.1.1. Théorie d'Arrhenius

Elle est appliquée à des températures inférieures à la température de transition vitreuse T_g . Le logarithme du temps de relaxation correspondant aux pics de courants thermostimulés, peut présenter une dépendance linéaire en fonction de l'inverse de la température suivant la loi :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp \left(\frac{\Delta H}{kT} \right) \quad (2)$$

Avec :

- τ_0 : préexponentiel
- ΔH : l'enthalpie d'activation
- K : constante de Boltzmann

Le courant de dépolarisation qui traduit la variation de la polarisation au cours de la remontée en température s'exprime par :

$$J(t) = - \frac{dP}{dt} \quad (3)$$

L'évolution de la polarisation au cours du temps est régie par l'équation suivante :

$$\frac{dp(t)}{dt} + \frac{p(t)}{\tau(t)} = (\epsilon_S - \epsilon_\infty) \cdot \frac{E(t)}{\tau(T)} \quad (4)$$

En court-circuit le champ électrique s'annule, l'équation (4) devient alors :

$$\frac{dP(t)}{dt} + \frac{P(t)}{\tau(T)} = 0 \quad (5)$$

L'intégration de l'équation précédente donne :

$$P(t) = P_0 \exp \left[- \int_0^t \frac{d\hat{t}}{\tau [T(\hat{t})] } \right] \quad (6)$$

Où P_0 est la polarisation à saturation acquise par l'échantillon lors de sa polarisation, elle est donnée par l'équation (1).

Lorsque la remontée en température est linéaire :

$$T(t) = T_0 + b \cdot t \quad (7)$$

Alors l'expression de la polarisation donnée en (5) devient :

$$P(t) = P_0 \exp \left[- \frac{1}{b} \int_{T_0}^T \frac{d\hat{T}}{\tau [(\hat{T})] } \right] \quad (8)$$

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

Alors

$$P(t) = P_0 \exp \left[- \frac{1}{b \cdot \tau_0} \cdot \int_{T_0}^T \exp \left(\frac{-\Delta H}{K \hat{T}} \right) d\hat{T} \right] \quad (9)$$

La densité de courant de dépolarisation s'écrit alors sous la forme :

$$J(t) = \frac{P_0}{\tau_0} \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \exp\left[-\frac{1}{b \cdot \tau_0} \cdot \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-\Delta H}{K \hat{T}}\right) d\hat{T}\right] \quad (10)$$

IV.1.2. Théorie d'Eyring

En se basant sur la théorie des barrières, Eyring [25] considère la rotation des dipôles comme une réaction chimique. Une réaction entre deux réactifs A et B ne se produit qu'avec la formation d'un «complexe activé» : AB^* donnant ainsi le produit final de réaction C. L'état activé correspond à l'état dans lequel le dipôle a suffisamment l'énergie pour franchir la barrière de potentiel ΔG . Eyring obtient alors le temps de relaxation suivant :

$$\tau(T) = \frac{h}{KT} \exp\left(\frac{\Delta G}{KT}\right) \quad (11)$$

Où h est la constante de Planck et ΔG est la variation d'enthalpie libre.

vec : $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

ΔH : enthalpie d'activation.

ΔS : entropie d'activation.

III.1.3. Théorie d'Offman-Williams-Passaglia

Un phénomène appelé compensation relie linéairement les paramètres d'activation ΔH et ΔS . En 1966, Hoffman, Williams et Passaglia [26], lors de l'étude de paraffine de longueur de chaînes croissante n , ont fait l'hypothèse permettant d'interpréter les résultats obtenus en relaxation mécanique sur des paraffines polymériques.

Dans ce cas, l'entropie d'activation ΔS et l'enthalpie d'activation ΔH dépendent de la taille de l'entité relaxante.

Les hypothèses de cette théorie sont :

$$\begin{cases} \Delta H - \Delta H_0 = n \Delta H^* \\ \Delta S = n \Delta S^* \end{cases} \quad (12)$$

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

Une température dite de compensation relie ΔH^* et ΔS^* :

$$T_c = \frac{\Delta H^*}{\Delta S^*} \quad (13)$$

En combinant les relations (4) et (5) on obtient :

$$\Delta H = \Delta H_0 + T_c \Delta S \quad (14)$$

En remplaçant ΔH par sa valeur, l'équation d'Arrhenius devient :

$$\tau(T) = \tau_c \exp \left\{ \frac{\Delta H}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c} \right) \right\} \quad (15)$$

Avec :
$$\tau_c = \tau_0 \exp \left(\frac{\Delta H}{kT_c} \right) \quad (16)$$

D'après cette équation, lorsque ΔH augmente, c'est-à-dire lorsque le segment de chaîne mobile devient plus long, le facteur préexponentiel τ_0 diminue. Cette réduction est compensée par l'augmentation de la valeur de $\exp\left(\frac{\Delta H}{kT}\right)$.

L'équation (16) de τ_0 en fonction de τ_c , T_c et ΔH décrit donc le phénomène de compensation [27].

III.2. Dépendance non linéaire :

III.2.1. Théorie de Williams, Landel et Ferry (WLF)

Pour des températures supérieures à T_g , de nombreuses grandeurs physiques [27] s'écartent du comportement Arrhenius. Williams, Landel et Ferry [28] proposent une loi empirique dont le temps de relaxation est donné par :

$$\tau(T) = \tau_g \exp \left\{ \frac{-C_1 (T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \right\} \quad (17)$$

Avec : $T > T_g$

τ_g est le temps de relaxation à la transition vitreuse.

C_1 et C_2 : constantes empiriques universelles de W.L.F, les deux valeurs C_1 et C_2 sont égales respectivement à 17,44 et 51.6.

Le temps de relaxation qui varie comme $\exp(1/f)$ est donné par la relation suivante connue sous le nom d'équation de Vogel :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp \left(\frac{1}{\alpha_f (T - T_\infty)} \right) \quad (18)$$

Avec :

α : coefficient de dilatation thermique de la fraction de volume libre.

τ_0 : le facteur préexponentiel.

T_∞ : température critique, dite «infinie». Elle est propre au matériau et qui annonce le début du processus de relaxation.

IV. Exploitation de pic de thermocourants

L'exploitation d'un pic de thermocourants permet d'accéder aux paramètres caractéristiques des entités relaxantes tels que : l'enthalpie d'activation. Plusieurs méthodes sont utilisées pour la détermination de ces paramètres. On citera dans ce qui suit les plus utilisées.

IV.1. La méthode de l'intégration partielle (MIP):

Bucci-Fieschi et Guidi [29] ont proposés une méthode qui a l'avantage de donner des résultats aussi précis que le pic soit bien isolé. De plus, elle permet d'atteindre les deux paramètres à la fois : l'enthalpie d'activation ΔH et le temps de relaxation $\tau(T)$.

L'évolution de la polarisation au cours du temps est régie par l'équation différentielle :

$$\frac{dP(t)}{dT} + \frac{P(t)}{\tau(T)} = 0 \quad (19)$$

A partir de cette équation, on peut tirer le temps de relaxation $\tau(T)$:

$$\tau(T) = \left[-\frac{dP(t)}{dt} \cdot \frac{1}{P(t)} \right]^{-1} \quad (20)$$

La densité de courant est liée à la polarisation par la relation suivante :

$$J(T) = -\frac{dP(T)}{dt} \quad (21)$$

Ceci permet d'avoir alors :

$$\tau(T) = \frac{P(T)}{J(T)} \quad (22)$$

La polarisation totale $P(T)$ peut être déterminée à partir de l'aire hachurée sous le pic élémentaire, figure (9).

$$P(T) = \int_T^{\infty} J(T) dT \quad (23)$$

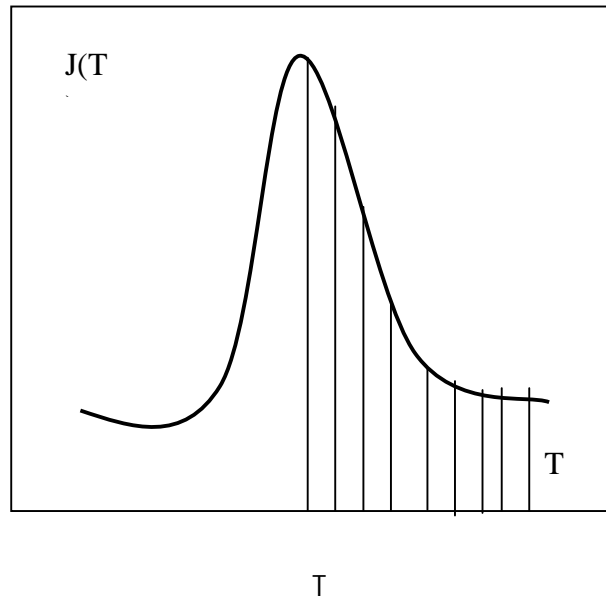


Figure (9): Exploitation d'un pic élémentaire CTS

Le tracé logarithmique de $\ln(\tau)$ en fonction de l'inverse de la température permet d'obtenir dans le cas d'un temps de relaxation du type Arrhenius, une droite à partir de laquelle on peut déterminer les paramètres d'activations ΔH et τ_0

IV.2. Méthode de la pente initiale (MPI):

Garlin et Gibson [30] ont proposés cette méthode qui est basée sur le fait, qu'aux basses températures le facteur $\exp\left(-\frac{\Delta H}{kT_c}\right)$ dans l'expression de la densité de courant $J(T)$ prédomine.

L'autre terme peut être considéré constant.

On peut écrire dans ce cas :

$$J(t) = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (24)$$

A partir du tracé $\ln(J(T))$ en fonction de $1/T$ qui est une droite, on peut déterminer l'énergie d'activation ΔH . Cette méthode ne permet pas l'évaluation du temps de relaxation, mais elle 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 thermocourants, surtout si l'on veut éviter de faire des remontées élevées de la température, comme c'est le cas des pics vieillis où le fait de dépasser une certaine température fait disparaître le phénomène étudié.

IV.3. Méthode des demi-hauteurs :

Cette méthode permet d'évaluer rapidement l'enthalpie d'activation, si l'on connaît avec précision la valeur de la température maximum T_M du pic de thermocourants et les températures T_1 et T_2 à la mi hauteur du pic.

L'enthalpie d'activation est donnée par la formule empirique suivante :

$$\Delta H = 1.51 \cdot K \cdot \frac{T_1 \cdot T_M}{T_M - T_1} \quad (25)$$

Chapitre 3

Traitements thermiques dans les polymères et matériau étudié

I. Notions de Vieillissement dans les polymères :

I.1.Introduction :

Les propriétés physiques et mécaniques des matériaux amorphes (polymères, verres) étant instables et changent avec le temps de sorte que le polymère atteint l'équilibre suite à des évolutions à l'échelle moléculaire. Ce comportement est connu : comme étant la recouvrance structurale ou vieillissement physique. Le vieillissement se définit comme une altération lente et irréversible du matériau [18]. Deux grandes familles de vieillissement sont à considérer :

I.2. Le Vieillissement physique :

Dans lequel il n'y a pas de modification de la structure chimique du matériau, seule leur configuration spatiale ou la composition du matériau sont affectées.

I.3. Le Vieillissement chimique :

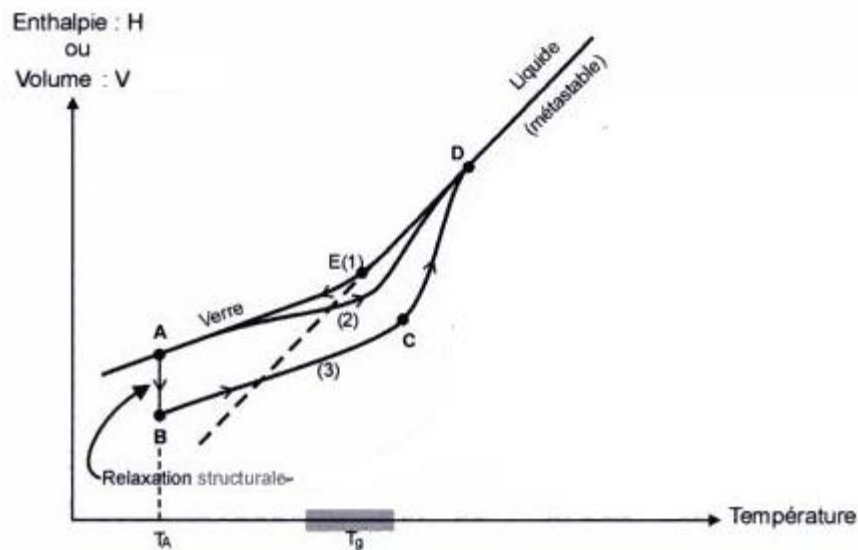
Où les évolutions du matériau sont accompagnées par des changements irréversibles de sa structure chimique, impliquant des modifications chimiques permanentes.

I.4. Mécanismes de relaxation structurale :

Lorsqu'un polymère est refroidi depuis l'état liquide surfondu, sa densité augmente. En dessous de T_g , la relaxation structurale se produit très lentement, en raison de la mobilité réduite, car la baisse de la température provoque un ralentissement progressif de la vitesse des réarrangements moléculaires et donne lieu à un phénomène de vieillissement physique, qui est associé à un changement dans les propriétés physiques [31].

La figure (1) montre un schéma de la dépendance du volume V , et de l'enthalpie H en fonction de la température. Si on refroidit le matériau d'une façon rapide, le volume V ou bien l'enthalpie H quitte la ligne d'équilibre.

Pendant le vieillissement et le chauffage, l'état microstructural du verre évolue progressivement, avec le temps, vers l'équilibre. Cette relaxation est en partie dépendante de la température et en partie du temps. Le vieillissement se manifeste, à travers une réduction du volume ou de l'enthalpie, par un écart à la ligne d'équilibre extrapolée du liquide. Dans ce cas, le polymère passe d'un état d'équilibre métastable à un état hors équilibre qualifié d'état vitreux [32] caractérisé par un excès de volume et d'enthalpie.



Figure(1) : Schéma de la dépendance du volume V , et de l'enthalpie H en fonction de la température

II. Recuits dans les polymères :

Les propriétés de certains polymères peuvent être améliorées par des opérations postérieures à la mise en forme [33]. Parmi ces principales opérations on cite les traitements thermiques purs ou recuits modifiant la structure physique des polymères. Les températures de traitement dépendent essentiellement de la nature du polymère.

Les recuits consistent à chauffer les polymères en étuve ou en bain de liquide à une température suffisante pour permettre les réarrangements moléculaires afin de provoquer une dégradation ou une déformation des polymères.

Ces traitements thermiques peuvent améliorer certaines propriétés et en dégrader d'autres.

Le recuit s'accompagne le plus souvent d'une augmentation du module en phase et de la limite d'écoulement du matériau, et de sa fragilisation. Cette fragilisation est en fait liée directement à l'augmentation de la limite d'écoulement, le recuit ne modifie pas le comportement de la rupture, mais rend la déformation plastique plus difficile, et donc la rupture plus probable [34].

III. Taux de cristallinité :

Plusieurs techniques expérimentales sont utilisées pour mettre en évidence le caractère semi-cristallin et déterminer le taux de cristallinité des polymères: la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge, l'analyse enthalpique différentielle (DSC) et la méthode des courants thermiquement stimulés. À partir des mesures d'analyse enthalpique différentielle, un taux de cristallinité, X_{DSC} (en %), peut être déduit de l'aire de l'endotherme de fusion. Pour un matériau dont le thermogramme ne présente aucun pic de cristallisation, le taux de cristallinité est défini comme suit :

$$X_{DSC} = 100 \cdot \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_{f_0}} \quad (1)$$

Dans cette expression, ΔH_{f_0} est l'enthalpie massique de fusion du même polymère, pris dans un état totalement cristallin.

IV. Matériau étudié :

IV.1.Introduction :

Poly (acide lactique) (PLLA) ne peut pas être considéré comme un nouveau polymère. Dès 1845, le PLLA a été synthétisé par Theophile-Jules Pelouze par la condensation de l'acide lactique [35]. En 1932, Wallace Hume Carothers et al ont développé une méthode pour polymériser lactide pour produire du PLLA qui a ensuite été brevetée par DuPont en 1954 [36]. Bien que le PLLA existe depuis plusieurs décennies, son utilisation a été limitée à des applications biomédicales en raison de son coût élevé.

La disponibilité accrue du PLLA stimule une augmentation de sa recherche et de développement. Une étude de la littérature a révélé que le nombre d'articles publiés liés au PLA a augmenté de façon exponentielle au cours de la dernière décennie [35].

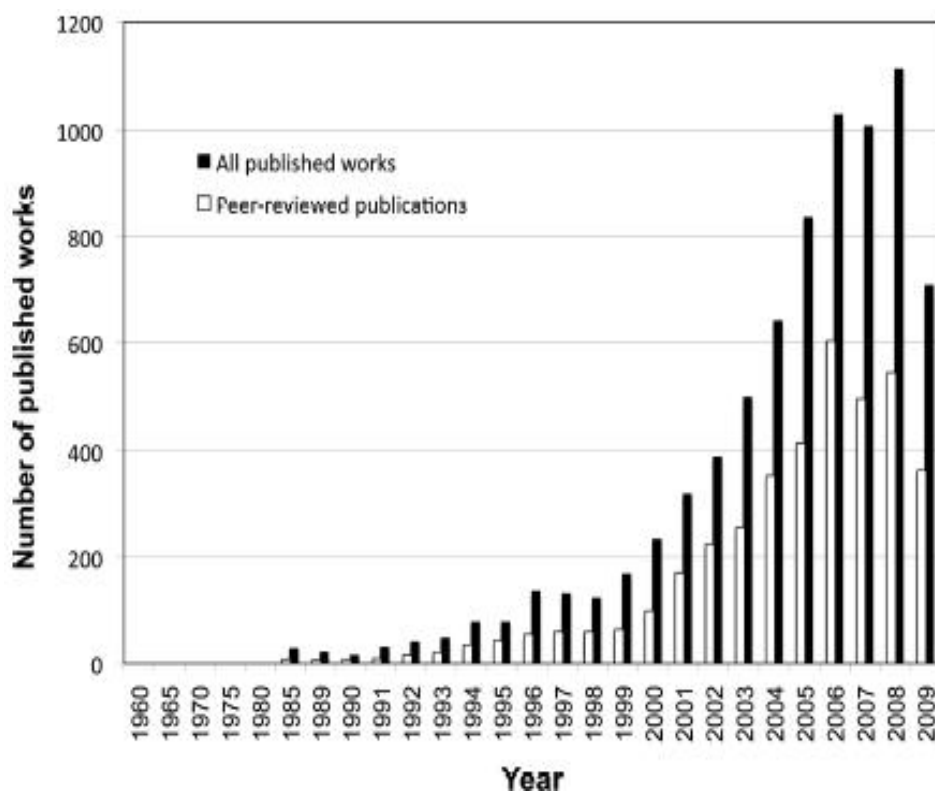
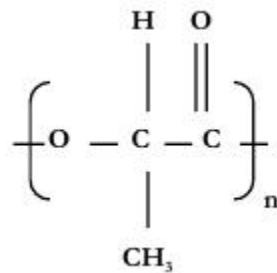


Figure1 : Nombre d'ouvrages publiés depuis 1960 basé sur Scholars Portal Search (consulté le 28 décembre 09) à l'aide des mots-clés polylactide", "poly (acide lactique)", et «acide polylactique» [35].

IV.2. Propriétés du PLLA

Le PLLA est un polyester aliphatique synthétique dérivé de produit agricole renouvelable [1]. Matériau thermoplastique avec la rigidité et la clarté semblable au polystyrène (PS) et le poly (téréphtalate d'éthylène) (PET). Il peut être produit par polymérisation par condensation directement depuis l'acide lactique, qui est dérivé par fermentation de sucres provenant de sources d'hydrate de carbone tels que le maïs. En 1950, la première production commerciale d'acide lactique synthétique a commencé au Japon [36]. Depuis quelques décennies, la synthèse d'acide lactique est en concurrence avec l'acide lactique obtenu par fermentation, mais actuellement la quasi-totalité d'acide lactique est produite par fermentation. On montre ci-dessous le monomère du PLLA.



Les propriétés du PLLA sont:

- La température de fusion T_f varie entre **150** et **180°C**
- La température de transition vitreuse T_g est voisine de **60°C**
- Le module d'Young est de l'ordre de **3Gpa**
- Résistance à la traction **50 à 70 Mpa**
- La température de cristallisation **110°C**
- Résistance au choc **8-32**
- Cristallinité \approx **1% (faible)**
- Déformation en traction **3 - 6%**
- Indice de fusion (ou fluidité) **4 -20g/10min**
- Température de dégradation : **240 à 250°C**
- Densité : **1.25**

Domaines d'utilisation :

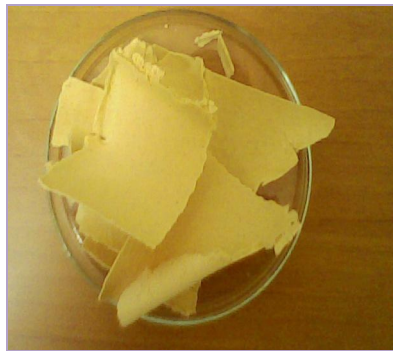
- ❖ Le **PLLA** se trouve sous forme de : film, fibre ou mousse
- ❖ Utilisé dans la fabrication d'emballages rigides ou de films transparents. Ainsi que dans l'industrie automobile.
- ❖ Destiné aux domaines médicaux, utilisé comme prothèses, ou comme échafaudages pour cultiver les cellules humaines.

IV.3.Le mélange PLLA - bois

Il est constitué à proportion de 30% bois, 70% PLLA. Il se présente en premier lieu sous forme de grains et en utilisant le solvant qui est dans notre cas le Chloroforme on a pu l'obtenir sous forme de film et de poudre.



Grains



Film



Poudre

Chapitre 4
Résultats expérimentaux et
discussions

I. Etude du PLLA par la calorimétrie différentielle à balayage(DSC) :

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

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

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

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

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 est la vitesse de chauffage :

$$p = \frac{dT}{dt} \quad (2)$$

I.1. Enregistrement d'un thermogramme DSC du PLLA

L'échantillon étudié se présente sous forme d'un film mince d'épaisseur moyenne $e=50\mu m$. Il est placé dans la partie basse d'un creuset en Aluminium puis sertis à l'aide d'une presse.

L'échantillon est dans un premier temps chauffé depuis la température ambiante jusqu'à une température d'environ $300^\circ C$. Il est ensuite trempé dans de la glace à $0^\circ C$ afin d'obtenir un échantillon quasiment amorphe.

Nous avons utilisés un calorimètre DSC Q10 « TA Instrument » avec un système de régulation de la température.

Les paramètres opératoires sont :

- Vitesse de chauffe : $V_c = 10^\circ\text{C}/\text{mn}$,
- Masse d'échantillon : 10 mg,
- Coupelle de mesure : capsule en Aluminium,
- Gaz injecté à 60 ml/mn

Sur le thermogramme de la figure (1), représente la réponse d'un échantillon à l'état initial comme il a été reçu (as received). Ce signal difficile à exploiter en raison de la présence de phénomènes non reproductibles liés à la fabrication et au stockage de l'échantillon.

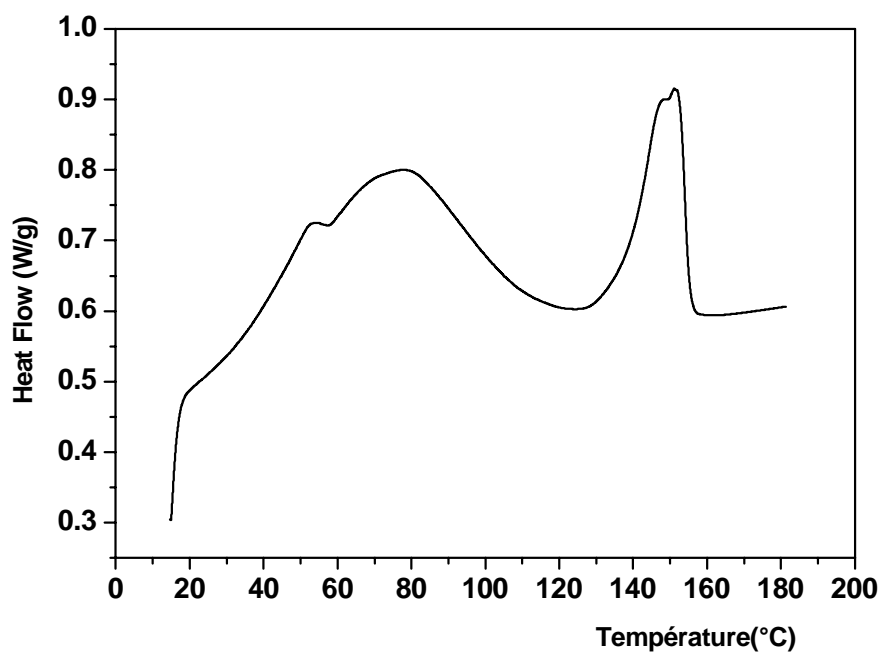


Figure (1) : Thermogramme DSC pour le PLLA avant traitement thermique

Sur la figure(2), nous avons illustré un thermogramme après effacement des effets liés au vieillissement et au stockage au voisinage de T_g . Ce thermogramme met en évidence un saut endothermique ($\Delta H = +1.23 \text{ W/g}$) autour de 59°C qui caractérise la transition vitreuse de l'échantillon.

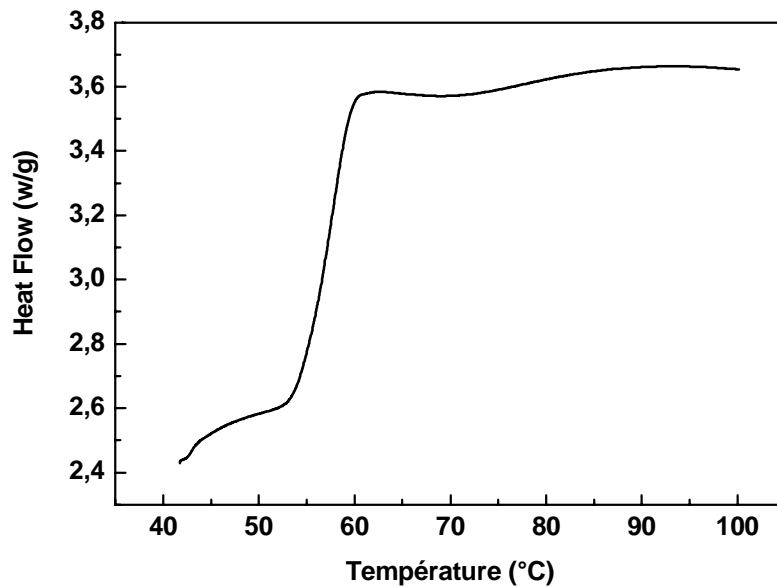


Figure (2) : Thermogramme DSC pour le PLLA avant traitement thermique

Nous nous sommes intéressés à cette zone en raison des caractéristiques physico-chimiques de ce matériau. En effet, un balayage fréquent à de hautes températures risque de dégrader l'échantillon d'une manière irréversible.

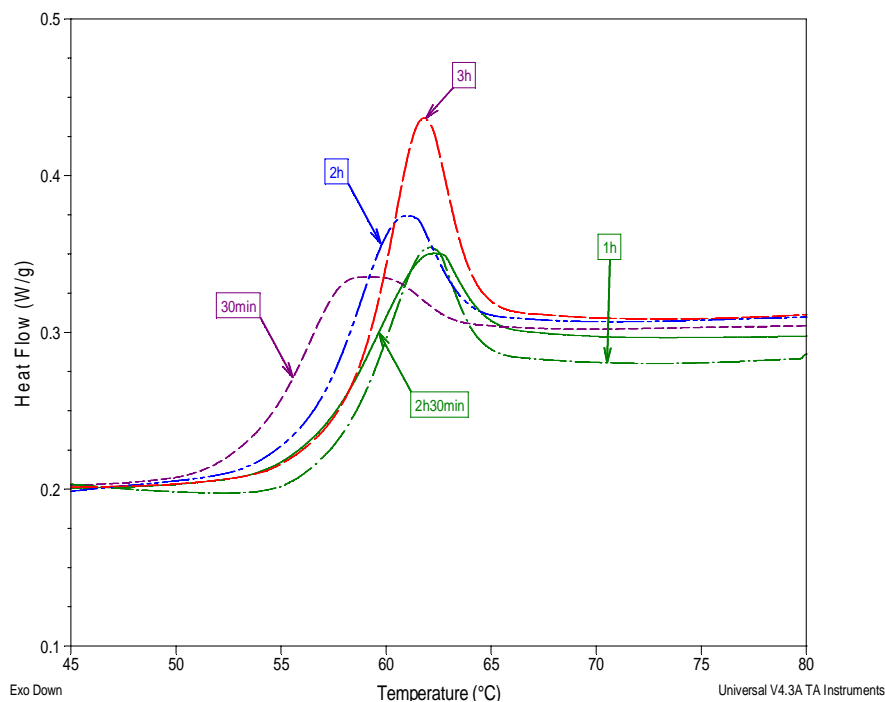
II. Etude de l'effet du vieillissement physique :

Pour l'étude de ce phénomène lié aux polymères amorphes à l'état vitreux, nous avons découpés des films minces de masse de l'ordre de 10mg. Afin d'effacer toute histoire thermique liée généralement au stockage et au « stress » mécanique, nous avons chauffé nos échantillons jusqu'à une température supérieure à T_g , puis refroidi jusqu'à la température du vieillissement T_v qui est inférieur à T_g ($T_g - T_v \sim 10^\circ\text{C}$).

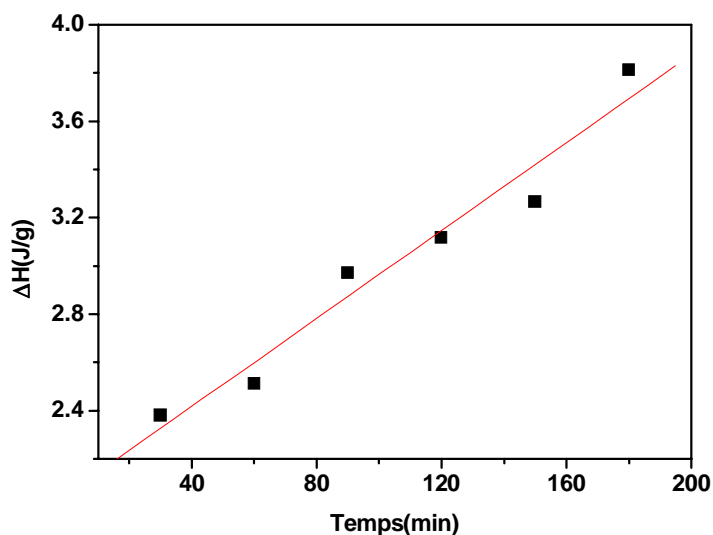
II.1. Vieillissement isotherme

Pour ce type de vieillissement, seule la durée du recuit vitreux est amenée à changer, la température du vieillissement T_v reste constante pour toute la série d'enregistrement. Sur la figure (3), nous avons représenté les différents thermogrammes DSC obtenus pour un PLLA amorphe vieillis à 50°C , pendant des durées de 30min, 1h, 2h, 2h30min et 3h.

On remarque l'apparition d'un pic endothermique qui vient se superposer au saut de chaleur accompagnant la transition vitreuse. L'amplitude de ce dernier augmente quand la durée du vieillissement est plus importante, et un décalage du maximum des pics vers les hautes températures est enregistré.



Figure(3): Thermogrammes DSC du PLLA ayant subit un recuit vitreux à 50°C pendant 30min, 1h, 2h, 2h30min et 3h.



Figure(4): Variation de l'enthalpie autour de Tg en fonction de la durée du recuit vitreux pour le PLLA à Tv =50°C

III. Etude du recuit caoutchoutique:

Les recuits isothermes sont effectués dans les mêmes conditions que celles adoptées pour la relaxation enthalpique. Les thermogrammes obtenus sont reproduits sur la figure (5). Ils font apparaitre un saut de chaleur spécifique au voisinage de 57°C. Contrairement au vieillissement physique, les pics endothermiques tendent à diminuer en amplitude au fur et à mesure que la température du recuit augmente, avec une saturation quand les durées du recuit deviennent importantes.

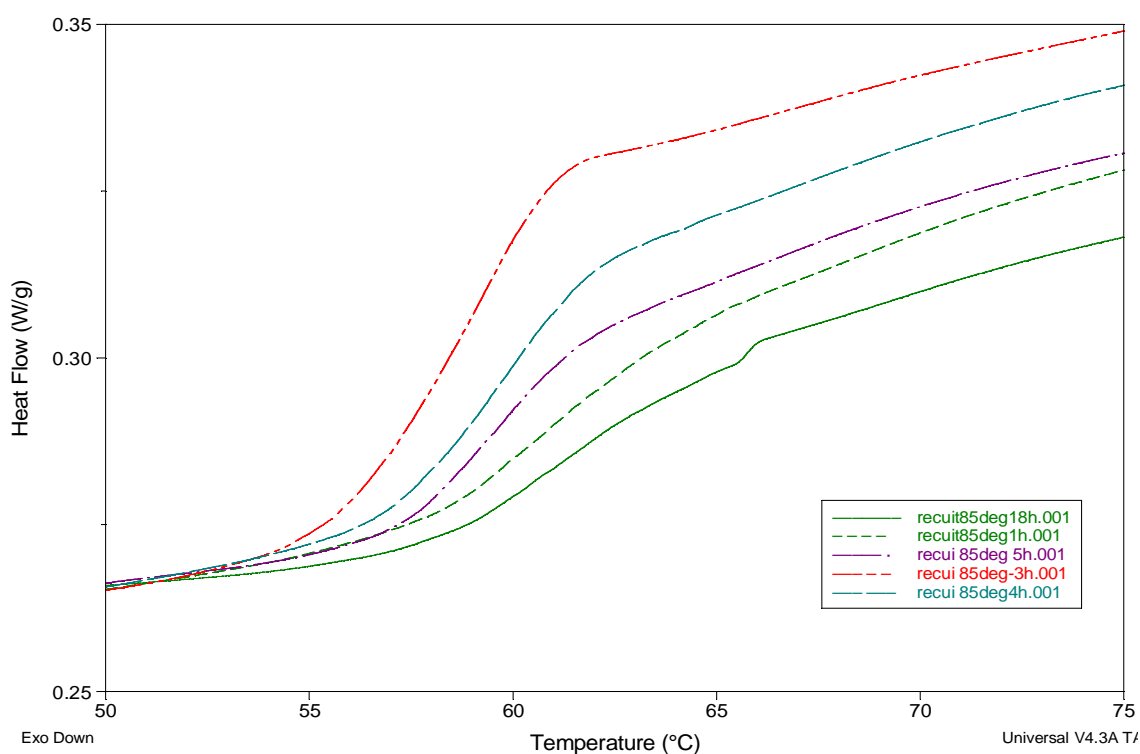
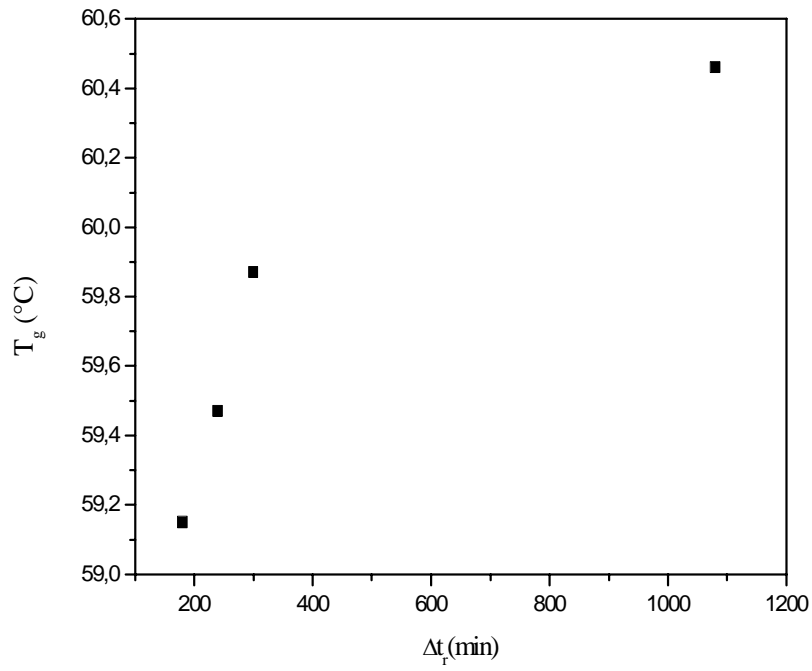


Figure (5): Thermogrammes DSC du PLA ayant subi un recuit caoutchoutique à 85°C pendant 1h, 3h, 4h, 5h et 18h



Figure(6) : Variation de la température de transition vitreuse estimée au point d'inflexion de la sigmoïde en fonction de la durée des recuits

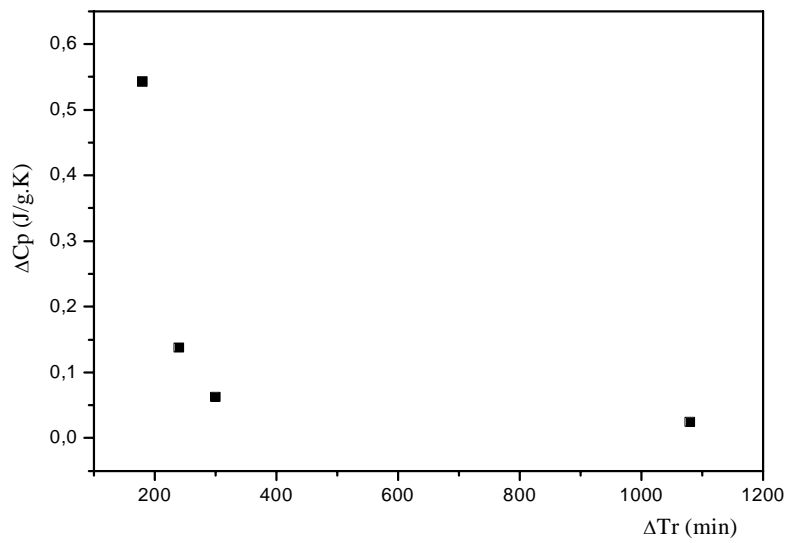


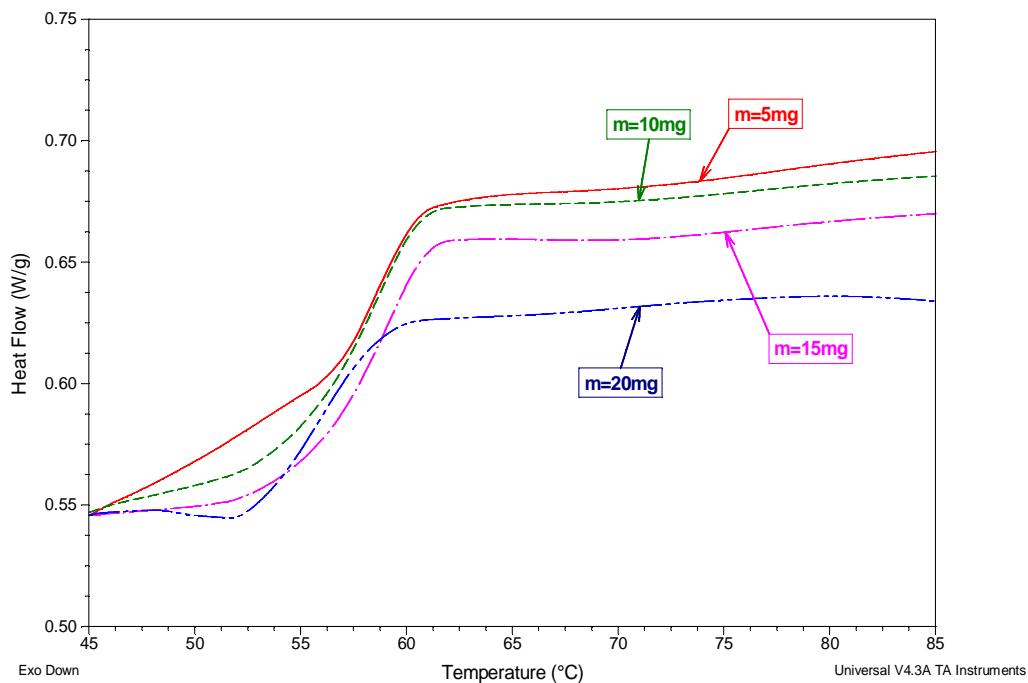
Figure (7) : Evolution de la variation du saut de la capacité calorifique en fonction du temps du recuit pour une température de recuit $T_r = 85^\circ\text{C}$

Ceci est dû probablement à un effet de renfort des chaînes quand les durées de recuit deviennent de plus en plus importantes. A l'échelle de la macromolécule, en plus des arrangements des chaînes dans des zones, il ya germination de nodules puis croissance jusqu'à l'obtention de structures sphéroïdiques. Une analyse par DRX, par exemple, pourrait nous renseigner sur l'état cristallin du matériau.

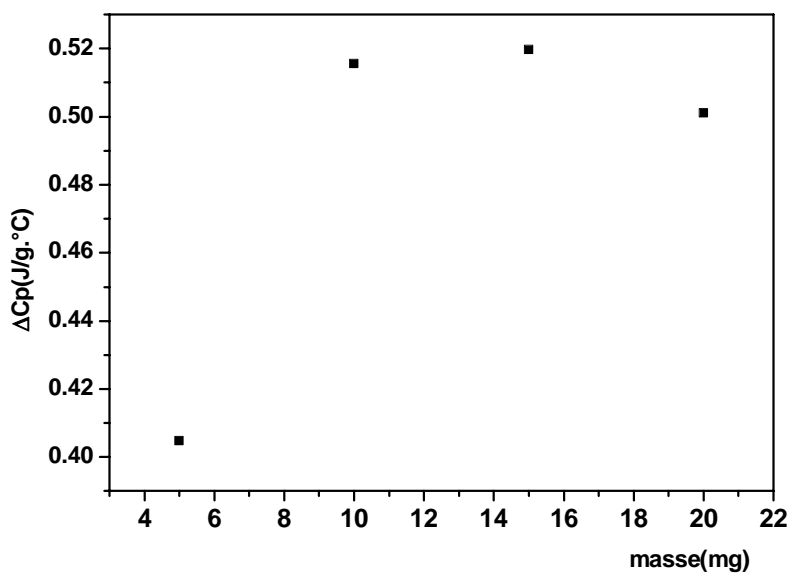
IV. Effet de la masse des échantillons du PLLA sur les thermogrammes (DSC):

Nous avons enregistré les différents thermogrammes DSC de la figure ci-dessous pour différentes masses des échantillons allant de 5 à 20 mg.

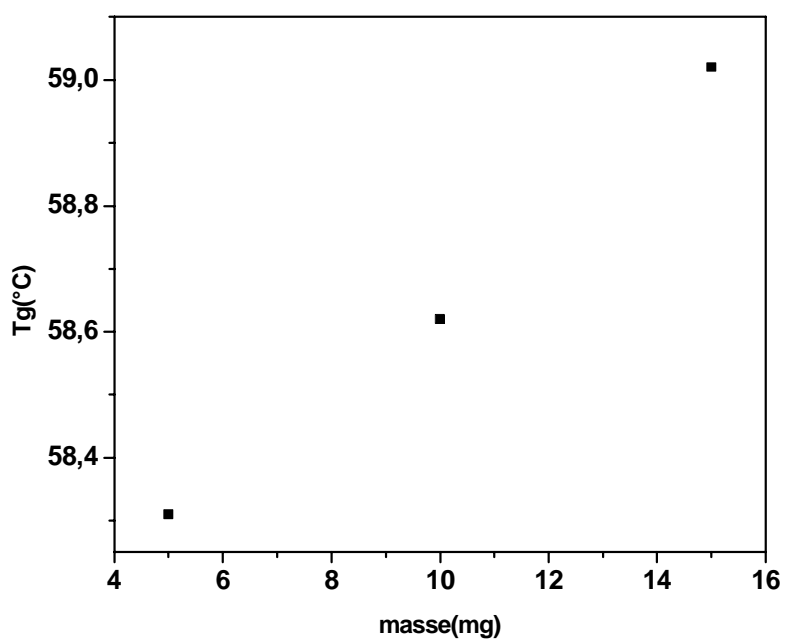
L'amplitude du pic endothermique relatif à la transition vitreuse diminue quand la masse de l'échantillon augmente.



Figure(8) : Superposition des thermogrammes DSC relative à la variation de la masse du PLLA.



Figure(9) : Variation du saut de la capacité calorifique en fonction de la masse du PLLA.



Figure(10) : Evolution de la transition vitreuse en fonction de la masse du PLLA.

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

V. Spectre des courants thermostimulés du PLLA

Le spectre illustré sur la figure (11) a été obtenu après une polarisation de 2 min à une température $T_p=60^\circ\text{C}$ par un champ électrique $E_p=0.8 \cdot 10^6\text{V/m}$. On remarque l'émergence d'un pic de grande intensité aux alentours de 60°C , ce dernier est attribué à la manifestation anélastique de la transition vitreuse. Ce pic sera nommé pic α selon la notation d'Ehrenfest.

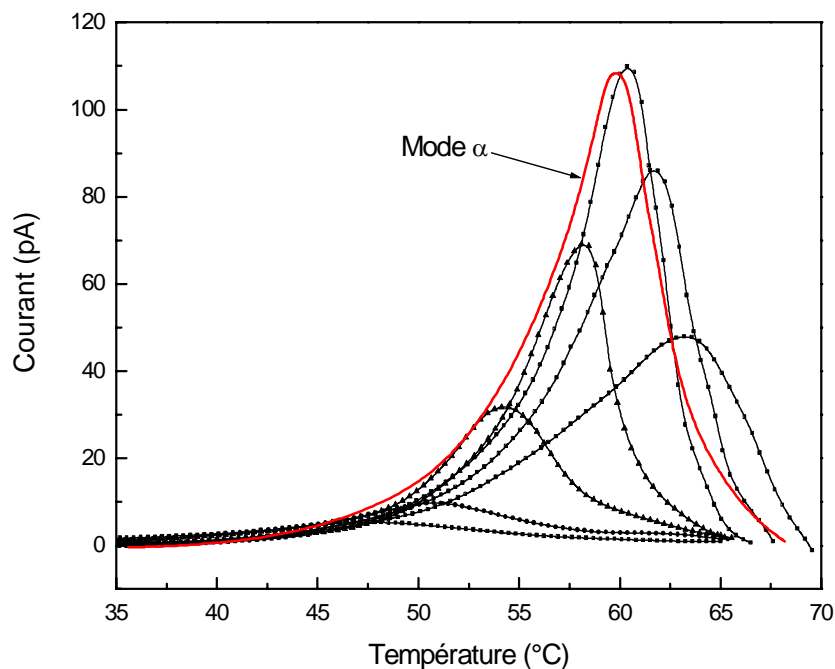


Figure (11) : Structure fine obtenue par TSC du mode de relaxation principal du PLLA

Le mode de relaxation principal présente un comportement complexe et nécessite une étude de la structure fine. La résolution en spectres élémentaires est effectuée par la technique des polarisations fractionnées avec une fenêtre de polarisation de l'ordre de 5°C. Les autres conditions expérimentales sont semblables aux conditions d'obtention du mode de relaxation principal à savoir, un champ de polarisation de 0.8MV/m et une rampe de 8°C/min.

On constate sur la figure (11) l'apparition d'une distribution autour de 60°C et dont l'enveloppe reproduit qualitativement la forme du pic principal. L'exploitation de cette structure nous a permis d'évaluer les enthalpies d'activation mises en jeu lors des processus de relaxation. Les enthalpies calculées sont comprises entre 1.5 eV et 3 eV ce qui bien caractéristique d'un mode de relaxation principal thermiquement activé.

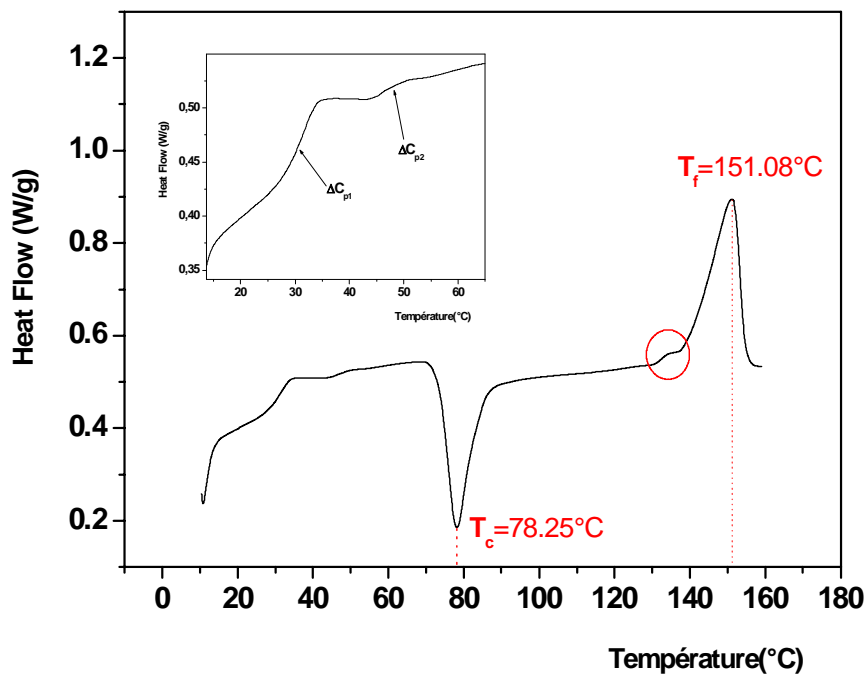
VI. Etude du PLLA bois avec solvant par la calorimétrie différentielle à

Balayage (DSC) :

Pour cette étude, les échantillons se présentent sous forme de poudre. Ils sont encapsulés dans des coupelles en Aluminium puis sertis à l'aide d'une presse. Des masses de 10mg, sont utilisées avec une rampe de 10°C/min.

Sur le thermogramme de la figure (12), l'échantillon de référence, montre un "double" saut endothermique de chaleur spécifique : le premier $\Delta C_{p1} = 0.4225 \text{ J.g}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$ autour de 31.70°C qui caractérise la première transition du matériau T_{g1} . Le deuxième saut endothermique $\Delta C_{p2} = 0.0610 \text{ J.g}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$ se situe au alentour de 45.82°C qui caractérise la deuxième transition du matériau T_{g2} . Lorsque la température continue de croître, le matériau cristallise à $T_c = 78.25^\circ\text{C}$. Finalement la fusion du matériau s'est manifestée par un pic étroit autour de $T_f = 151.08^\circ\text{C}$.

Ce thermogramme représente la première réponse de ce matériau et révèle les premières relaxations ou transitions de ce matériau. Dans un premier temps nous avons délibérément noté les deux premiers sauts par T_{g1} et T_{g2} . Ce qui n'est pas forcément deux transitions vitreuses. Une étude plus poussée révélera la nature de ce matériau (copolymère ou mélange de polymère).

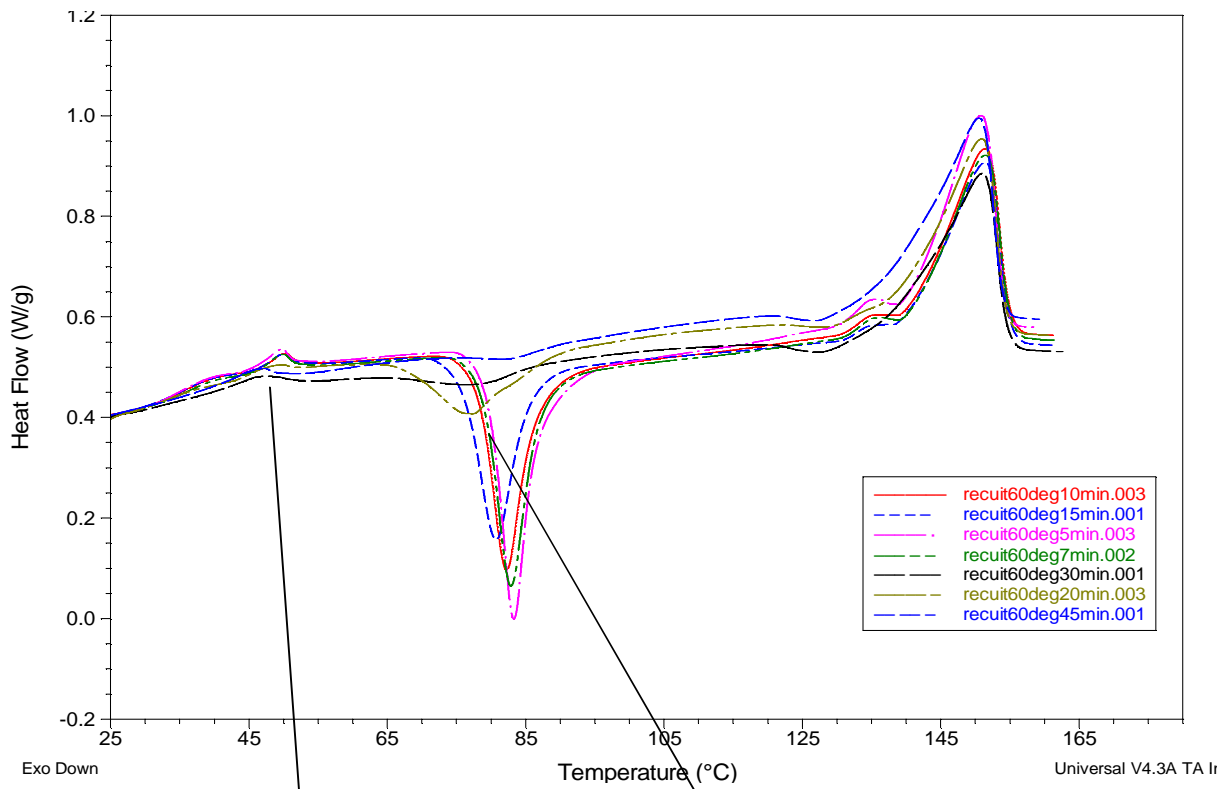


Figure(12) : Thermogramme DSC pour le PLLA bois avec solvant avant traitement thermique

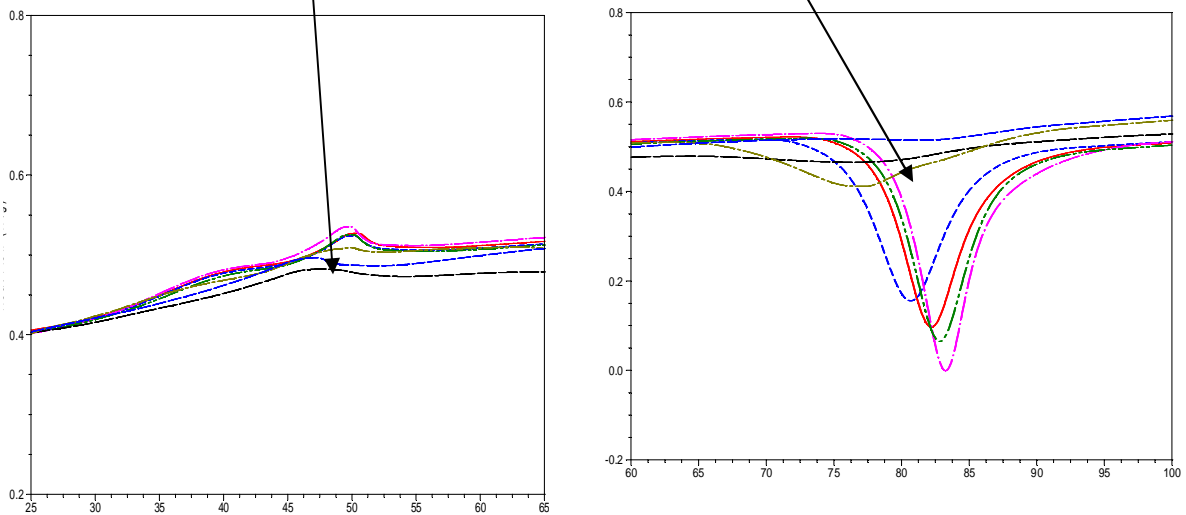
VI.1. Etude du recuit caoutchoutique $T_r = 60^\circ\text{C}$

La figure (13) représente les thermogrammes enregistrés pendant une montée en température à $10^\circ\text{C}/\text{min}$, après des recuits isothermes effectués à la température $T_r = 60^\circ\text{C}$ pendant des durées égales à 5min, 7min, 10min, 15min, 20min, 30 min et 45min.

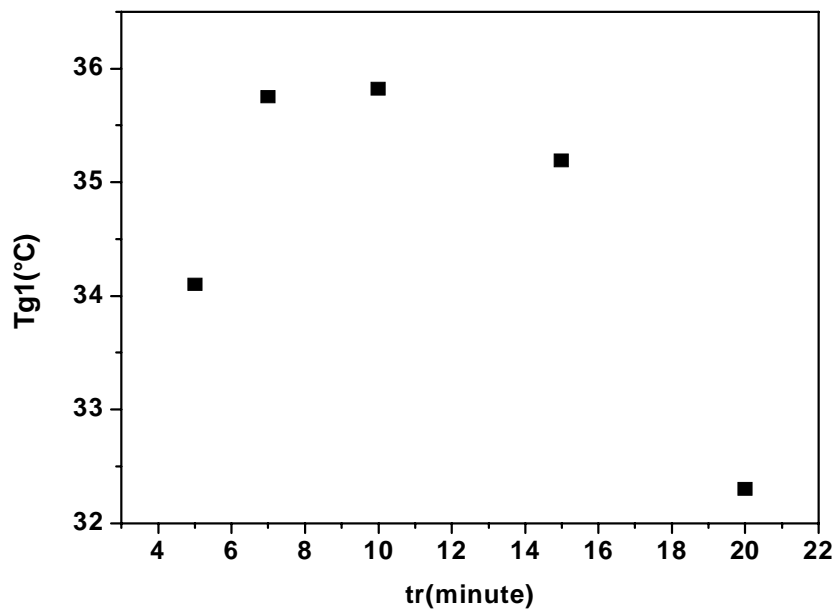
Les thermogrammes obtenus font apparaître un double saut de chaleur spécifique. Celui-ci tend à diminuer en amplitude au fur et à mesure que la durée du recuit augmente. Aux alentours de 83.21°C , on remarque la présence d'un pic exothermique relative à la cristallisation. Son amplitude tend à régresser quand les durées du recuit sont de plus en plus longues. Plus loin dans les thermogrammes, on constate la présence d'un premier pic de faible intensité dit de préfusion, suivit par un pic endothermique associé à la fusion du matériau qui se situe aux alentours de 150°C très peu affecté par les recuits caoutchoutiques.



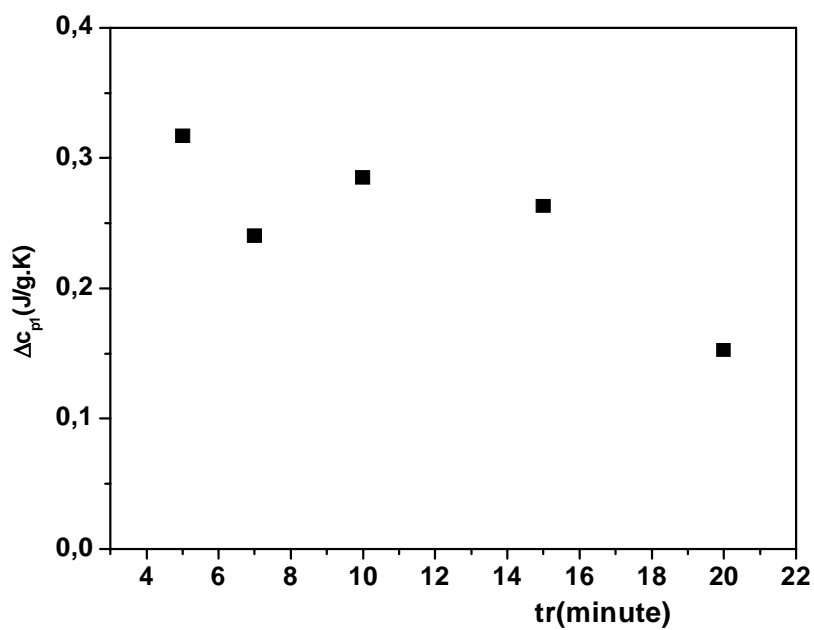
Figure(13) : Thermogrammes DSC du PLLA bois avec solvant ayant subi un recuit caoutchoutique à 60°C pendant 5min, 7min, 10min, 15min, 20min, 30 min et 45min



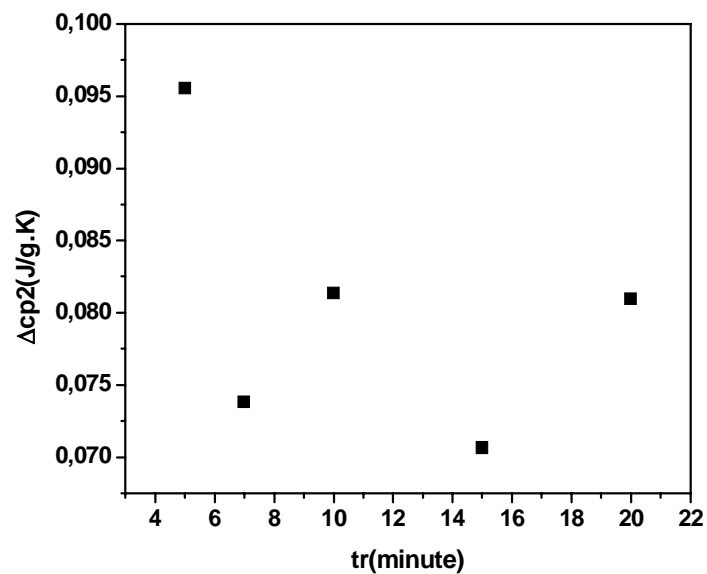
Agrandissement de la zone de transition vitreuse et la zone de cristallisation des thermogrammes DSC



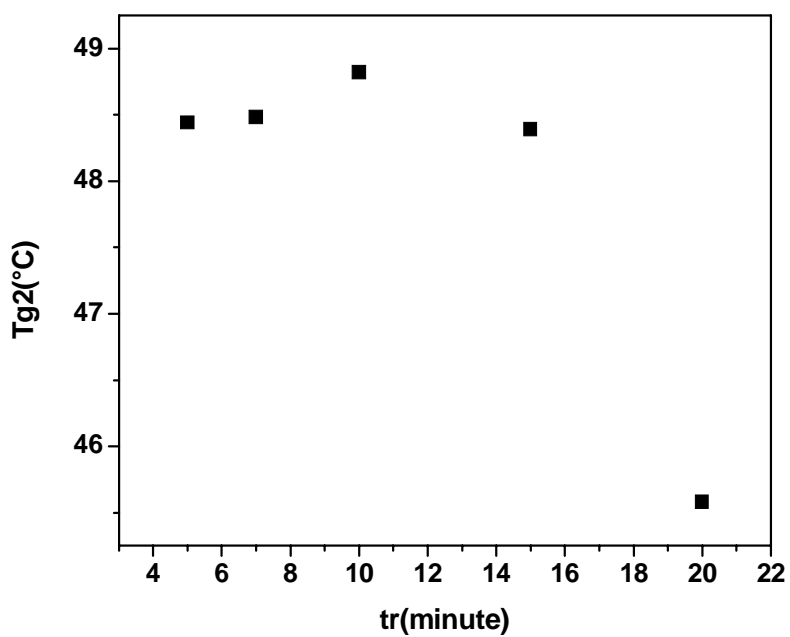
Figure(14) : Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la durée des recuits



Figure(15) : Evolution de la variation du saut de la capacité calorifique en fonction du temps de recuit pour une température de recuit $Tr = 60^{\circ}C$



Figure(16) : Evolution de la variation du saut de la capacité calorifique en fonction du temps de recuit pour une température de recuit $Tr = 60^\circ C$



Figure(17) : Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la durée des recuits

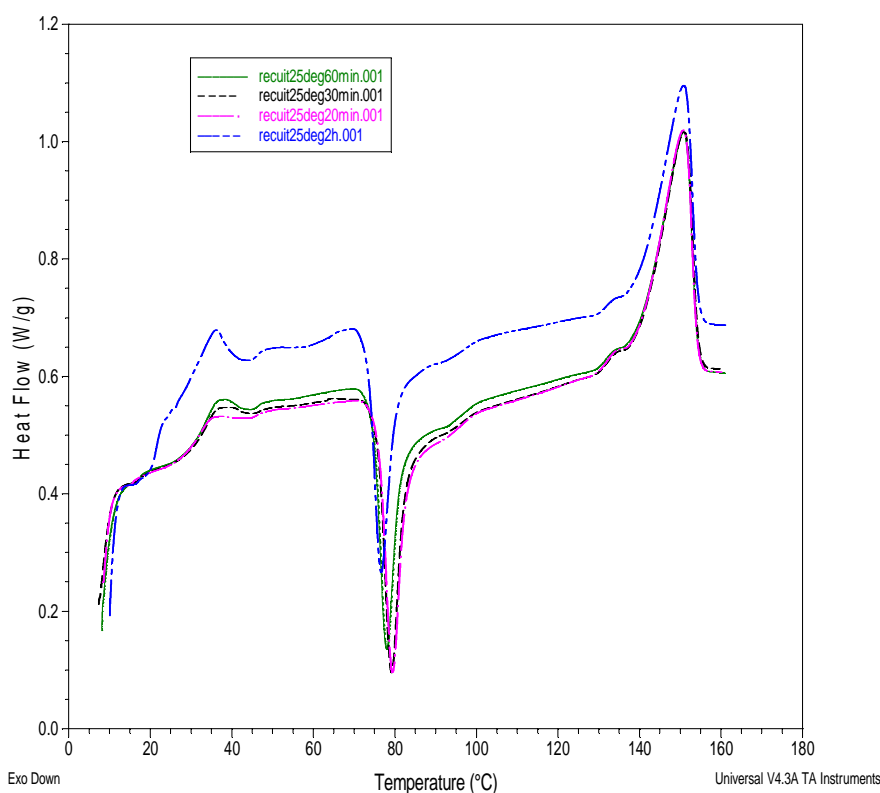
VI.2. Etude de l'effet du vieillissement physique sur le PLLA bois

avec solvant:

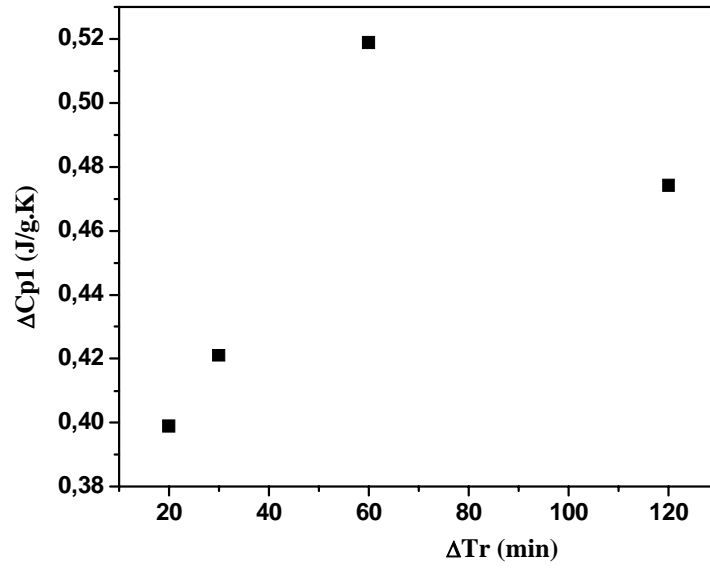
L'effet du vieillissement isotherme a été effectué dans les mêmes conditions expérimentales que le recuit caoutchoutique, à savoir les mêmes masses et vitesses.

Nous avons représentés sur la figure (18) les différents thermogrammes DSC obtenus pour des échantillons PLLA-bois avec solvant vieillis à $T_v=25^\circ\text{C}$ pendant des durées allant de 20min à 2heures. On constate que l'effet du recuit vitreux isotherme se traduit par l'apparition d'un double pic endothermique qui vient se superposer avec le saut de la chaleur accompagnant la transition vitreuse.

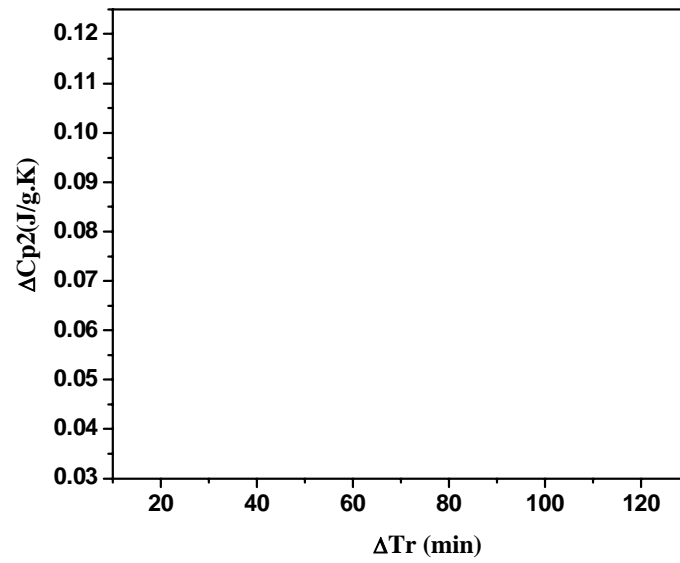
On note que l'amplitude de ce pic augmente quand la durée du vieillissement est longue. Ainsi qu'un décalage du maximum de ce dernier vers les hautes températures est observé quand le vieillissement est plus important.



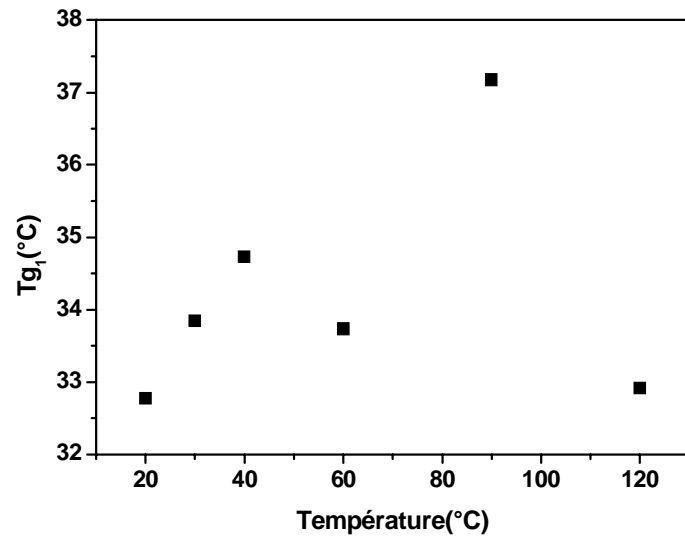
Figure(18) : Thermogrammes DSC du PLA ayant subit un recuit vitreux à 25°C pendant 20min, 30min, 60min et 2h



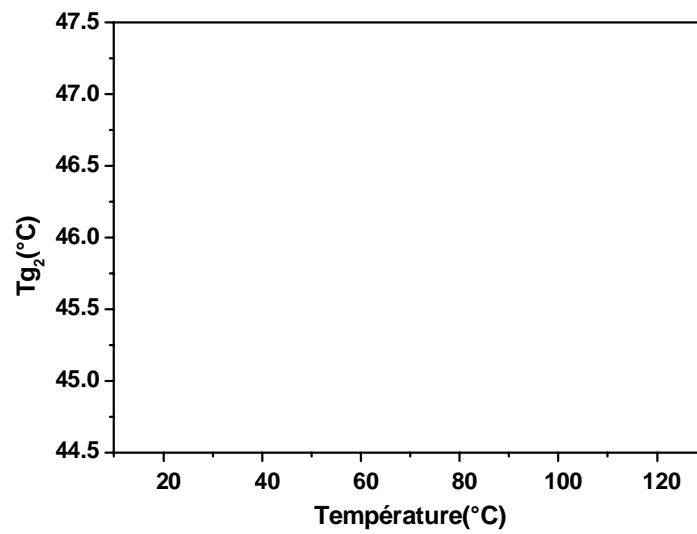
Figure(19) : Evolution de la variation du saut de la capacité calorifique en fonction du temps de recuit pour une température de recuit $Tr = 25^{\circ}C$



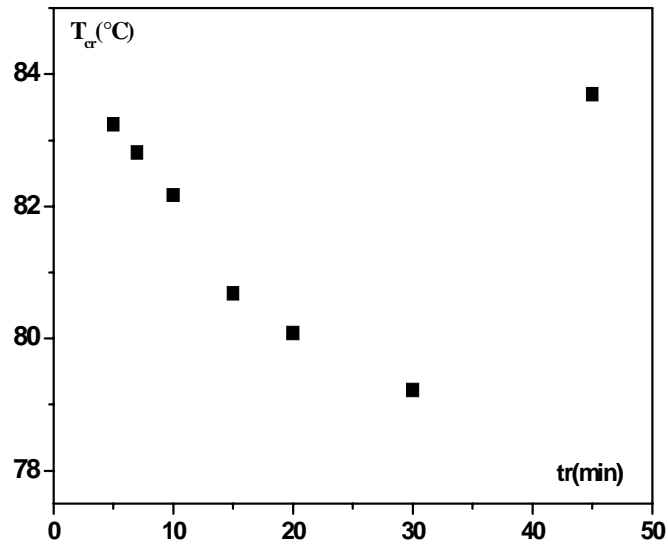
Figure(20) : Evolution de la variation du saut de la capacité calorifique en fonction du temps de recuit pour une température de recuit $Tr = 25^{\circ}C$



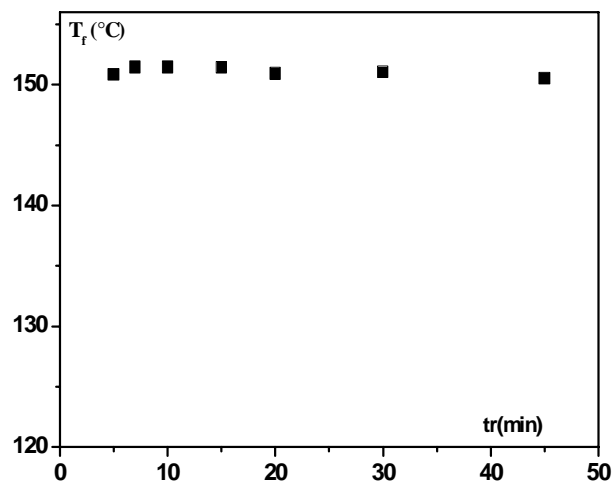
Figure(21) : Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la durée des recuits



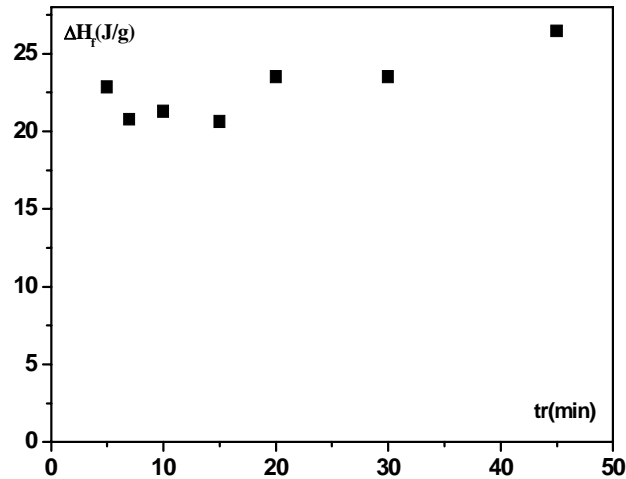
Figure(22) : Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la durée des recuits



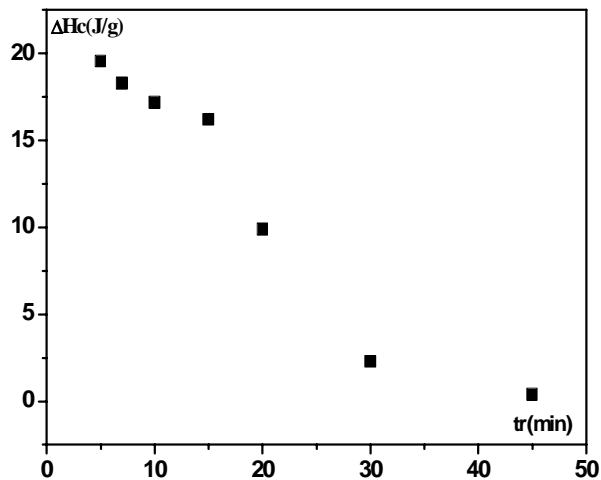
Figure(23) : Variation de la température de cristallisation en fonction de la durée des recuits



Figure(24) : Variation de la température de fusion en fonction de la durée des recuits



Figure(25) : Variation de l'enthalpie de fusion en fonction de la durée des recuits



Figure(26) : Variation de l'enthalpie de cristallisation en fonction de la durée des recuits

Cette étude montre que l'effet du vieillissement physique sur le PLLA-Bois est révélateur de la nature de ce matériau. En effet, l'effet du recuit vitreux montre que le mode de relaxation ou saut de la chaleur spécifique représenté par la température que nous avons notée T_{g1} , ne semble pas répondre favorablement au vieillissement physique pour un polymère amorphe. Par contre, le deuxième saut répond d'une façon plus classique au recuit vitreux.

Nous nous sommes suggérer l'approfondissement de cette étude par une analyse qui a prouvé son efficacité quand à l'étude des différentes relaxations dans un polymère.

VII. Etude des mouvements moléculaires dans le PLLA bois avec solvant par la méthode des courants thermiquement stimulés(CTS) :

VII.1. Conditions expérimentales :

L'échantillon PLLA-Bois de même nature que celui utilisé dans la précédente étude se présente sous forme d'un film mince de forme carré, placé entre deux électrodes. Afin d'assurer un bon contact, les électrodes sont serrés de façon à éliminer toute lame d'air pouvant fausser les mesures. Comme atmosphère, nous avons utilisé l'hélium sous une pression de 400 torrs.

VII.2. Spectre CTS global :

Le spectre global illustré sur la figure (27), est obtenu en polarisant l'échantillon à la température $T_p=45^\circ\text{C}$ pendant 2 min avec l'application d'un champ électrique $E_p=3.5 \cdot 10^4$ V/m. Le temps de court circuit est fixé à 10min et la vitesse de refroidissement $d=-10^\circ\text{C}/\text{min}$. La remontée en température a été fixée à $7^\circ\text{C}/\text{min}$

Ce spectre complexe indique la présence de quatre modes de relaxation. Le premier large et de faible amplitude situé autour de -70.68°C . Le deuxième pic est plus intense, se situe au voisinage de -23.27°C .

A des températures plus élevées, on remarque l'apparition de deux pics bien distincts de fortes amplitudes, ils sont associés à priori à la manifestation de la transition vitreuse. Le pic premier (α_1) situé environ à 36.71°C et le deuxième (α_2) à 54.01°C .

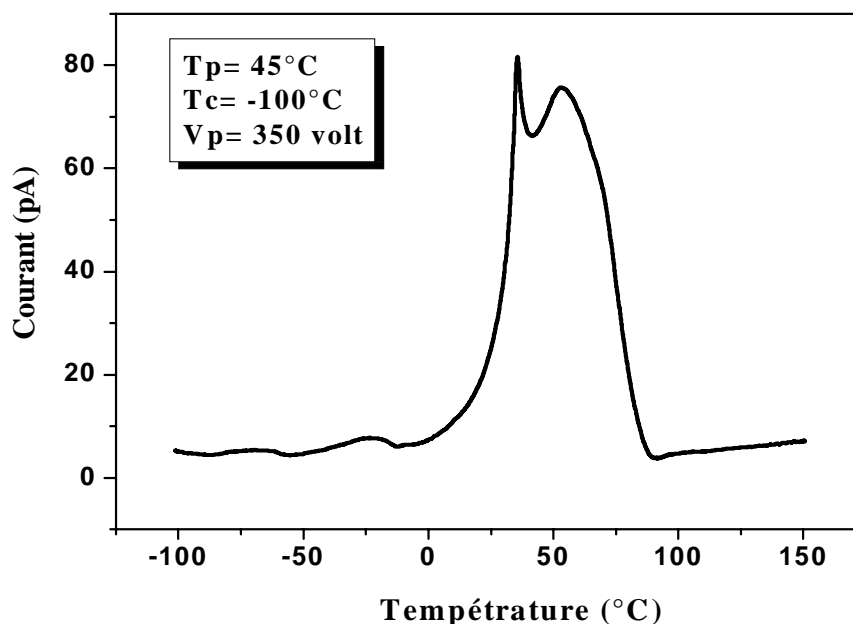
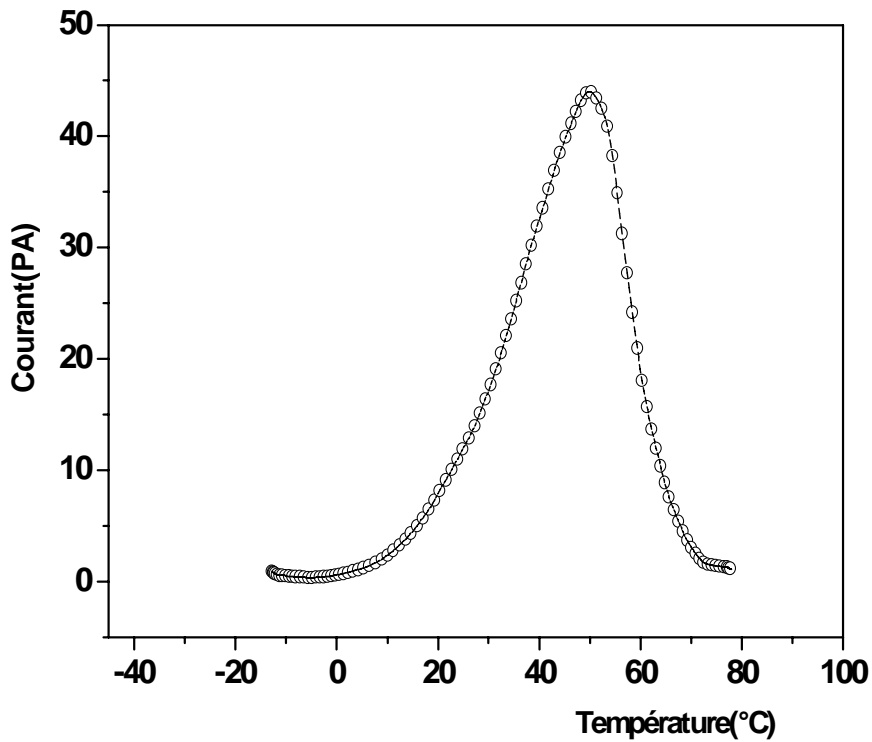


Figure (27) : Spectre TSC global du PLA bois avec solvant obtenu de -110 à 150°C sous une atmosphère d'azote inerte (N_2). La rampe de température utilisée est $\beta=7^\circ C/min$, et la température de polarisation est $T_p=45^\circ C$

Nous nous sommes intéressée aux modes de relaxation principaux situés à hautes températures (entre 37 et 60°C), toujours dans l'objectif de déterminer l'origine des relaxations enregistrées. Pour cela nous avons tenté d'isolé les deux "modes" et étudier l'influence des conditions de polarisation pas CTS.

VII.3. Pic principal α_1 : (isolé)

Le pic principal (α_1) est obtenu après application d'une champ $E=3.5 \cdot 10^4$ V/m à une température de polarisation $T_p = 37^\circ C$, l'échantillon est court-circuité à la température $T_{cc} = -4^\circ C$. La figure (28) représente le spectre CTS complexe ainsi obtenu. On remarque la présence d'un seul pic intense et étroit dont le maximum de courant se situe à 37°C.

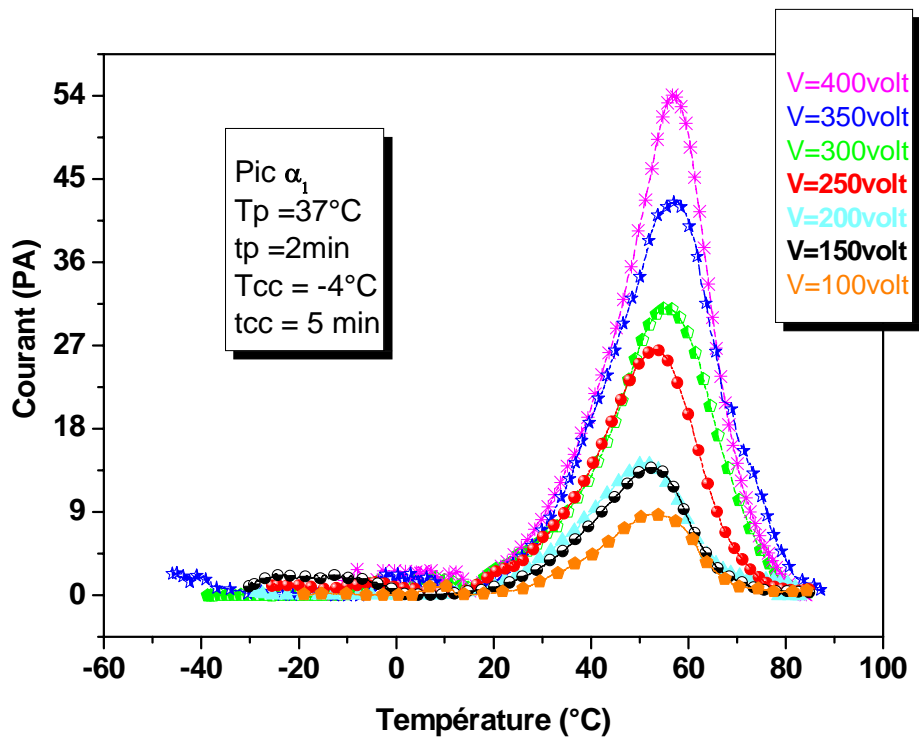


Figure(28) : Pic principal (pic- α_1) relatif à la transition vitreuse. Les conditions de polarisation sont : $T_p=37^\circ\text{C}$, $T_o=-4^\circ\text{C}$, $V_p=350\text{V}$ $\beta=7^\circ\text{C}/\text{min}$, $t_p=2\text{min}$.

VII.3.1. Influence du champ électrique de polarisation sur (α_1):

Pour étudier l'effet du champ électrique sur le mode (α_1), nous avons effectué des cycles CTS classiques avec différentes valeurs du champ électrique et dans les mêmes conditions expérimentales décrites précédemment.

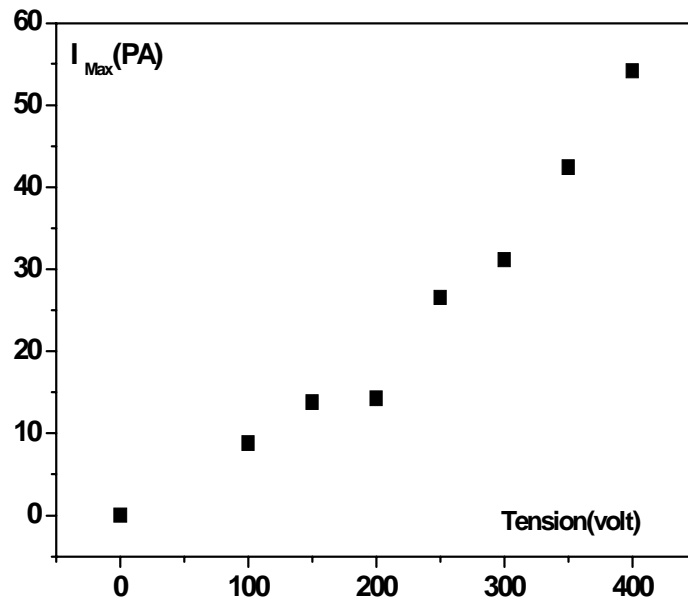
Une série de pics relatifs au mode de relaxation principal α_1 est illustrée sur la figure (29). On remarque une évolution de l'amplitude des courants en fonction des champs appliqués. On remarque aussi que les températures du maximum relatives à ces pics de CTS sont peu affectées par la variation du champ électrique de polarisation.



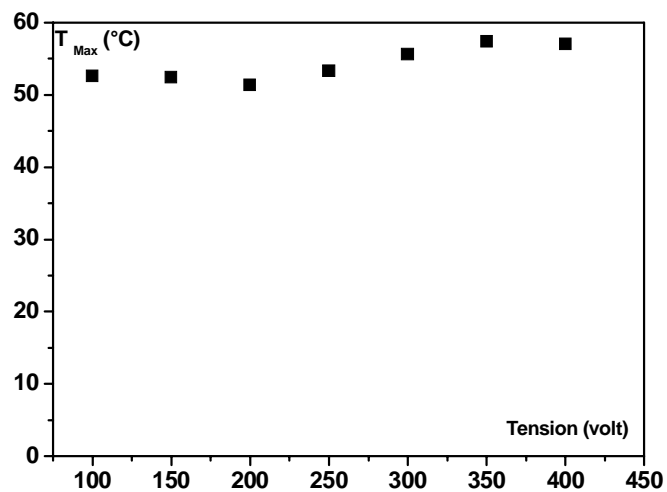
Figure(29) : Influence du champ électrique de polarisation sur le mode α_1

T_p (°C)	V (volt)	I_{max} (PA)	T_{max} (°C)
37	100	8.75	52.59
37	150	13.76	52.41
37	200	14.25	51.31
37	250	26.52	53.33
37	300	31.11	55.63
37	350	42.41	57.41
37	400	54.14	57.06

Tableau1 : paramètres caractéristiques du mode de relaxation principal α_1 relatifs à l'effet du champ de polarisation sur les spectres CTS



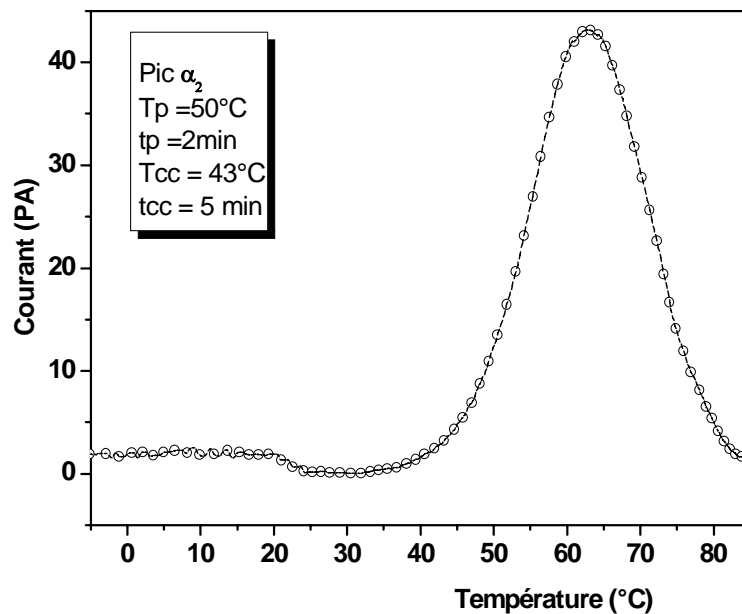
Figure(30) : Variation du courant maximum du pic principal en fonction du champ électrique de polarisation



Figure(31) : Variation de la température au maximum du pic principal en fonction du champ électrique de polarisation

VII.3.2. Pic principal α_2 : (isolé)

Le pic principal (α_2) est obtenu après polarisation par un champ $E=3.5 \cdot 10^4$ V/m à une température $T_p = 50^\circ\text{C}$, l'échantillon est court-circuité à $T_{cc} = 43^\circ\text{C}$. La figure (32) représente le spectre CTS complexe ainsi obtenu. On remarque la présence d'un seul pic intense et étroit dont le maximum de courant se situe à 62.83°C .



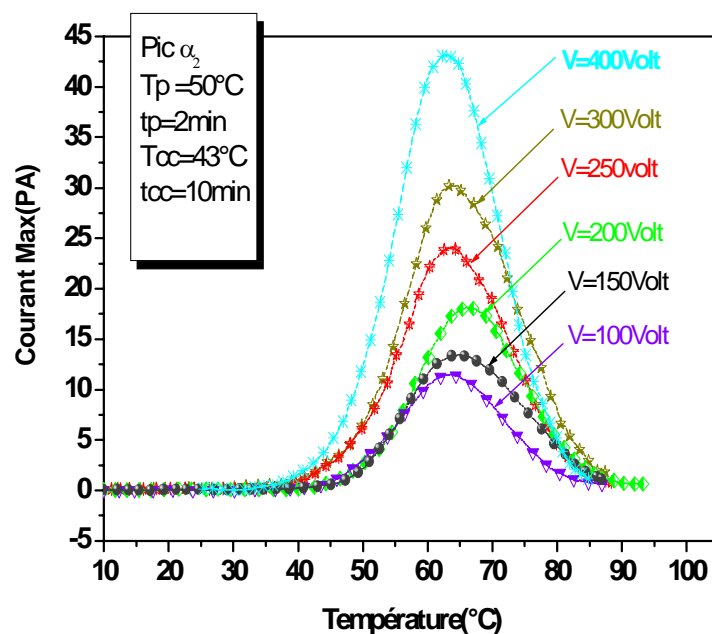
Figure(32) : Pic principal (pic- α_2) relatif à la transition vitreuse. Les conditions de polarisation sont : $T_p=50^\circ\text{C}$, $T_{cc}=43^\circ\text{C}$, $V_p=350\text{V}$ $\beta=7^\circ\text{C}/\text{min}$, $t_p=2\text{min}$.

VII.3.3. Influence du champ électrique de polarisation sur α_2 :

Pour étudier l'effet du champ électrique sur les spectres de thermocourants du pic (α_2), nous avons effectué des cycles de CTS classique avec différentes valeurs du champ électrique.

Une série de pics relatifs au mode de relaxation principal (α_2) sont représentés sur la figure (33). On remarque une évolution de l'amplitude des courants en fonction des champs appliqués.

On remarque aussi que les températures du maximum relatives à ces pics de CTS sont peu affectées par la variation du champ électrique de polarisation.



Figure(33) : Influence du champ électrique de polarisation sur le pic principal mode α_2

T_p (°C)	V (volt)	I_{max} (PA)	T_{max} (°C)
37	100	11.47	63.508
37	150	13.41	64.58
37	200	18.10	66.31
37	250	24.11	63.83
37	300	30.26	63.90
37	350	25.10	63.67
37	400	43.14	62.98

Tableau (2): Résultats relatifs à l'effet du champ de polarisation sur les spectres CTS

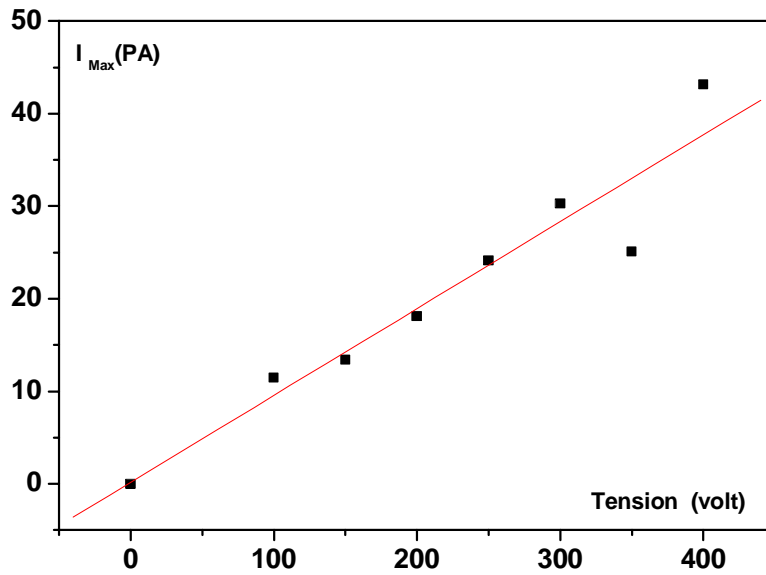
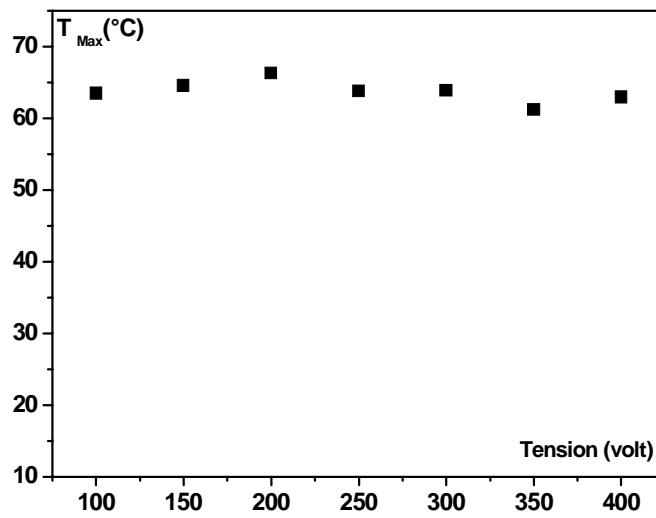


Figure (34) : Variation du courant maximum du pic principal α_2 en fonction du champ électrique de polarisation

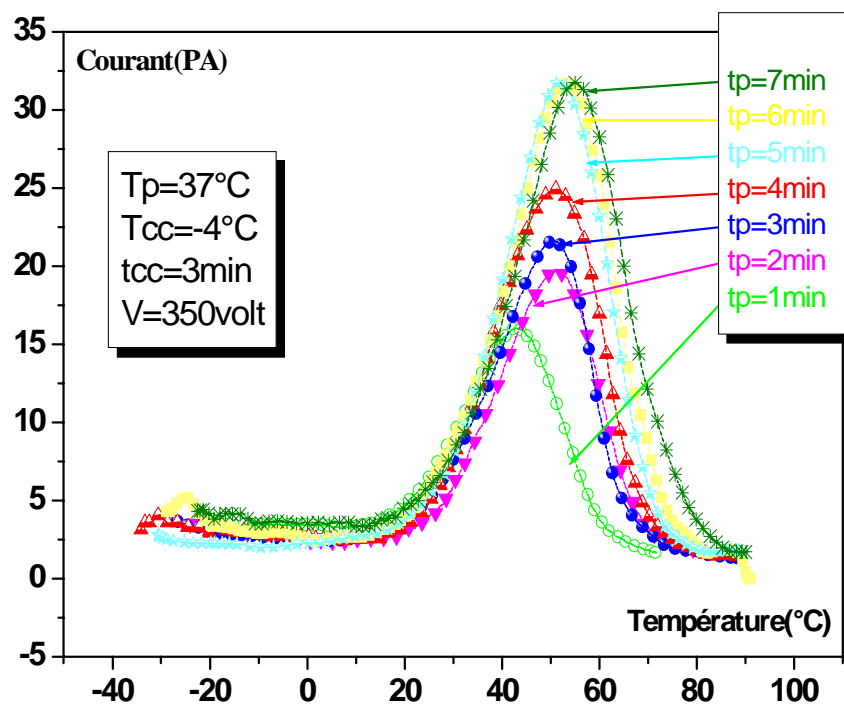


Figure(35) : Variation de la température au maximum du pic principal α_2 en fonction du champ électrique de polarisation

VII.3.4. Etude de l'effet du temps de polarisation sur les spectres CTS du pic α_1

Pour mettre en évidence l'influence du temps de polarisation sur le mode principal (α_1), nous avons effectué dans les mêmes conditions expérimentales des enregistrements des pics de CTS à différents temps de polarisation allant de 1min à 7min.

La figure (36), montre que l'intensité du courant augmente avec le temps de polarisation jusqu'à une saturation à partir de $t_p = 5$ min. De même, la température des maximums est décalée vers les hautes températures jusqu'à saturation à $t_p = 6$ min.



Figure(36) : l'effet du temps de polarisation sur les spectres CTS du pic α_1

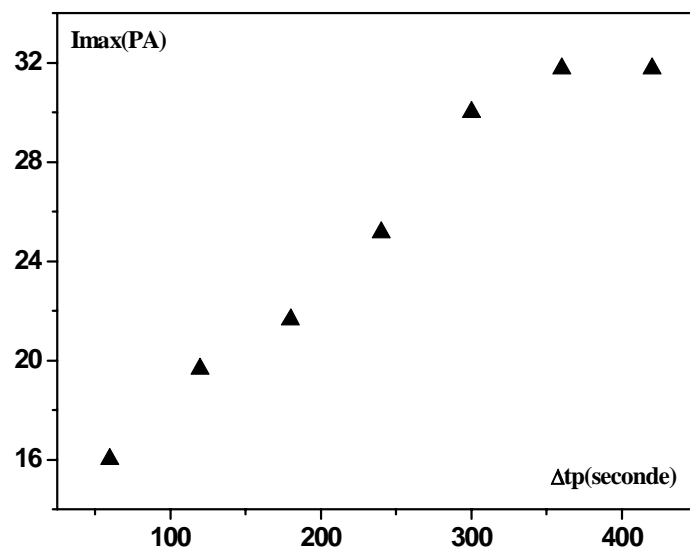
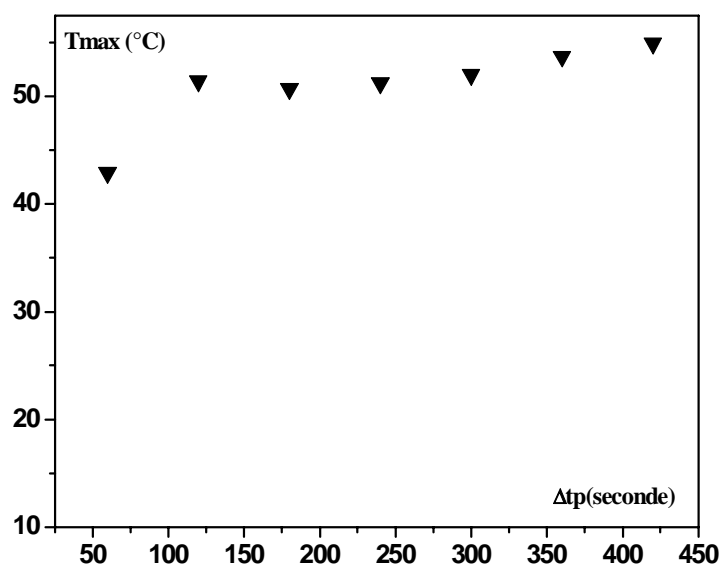


Figure (37) : Variation du courant maximum du pic principal α_1 en fonction du temps de polarisation



Figure(38) : Variation de la température au maximum du pic principal α_1 en fonction du temps de polarisation

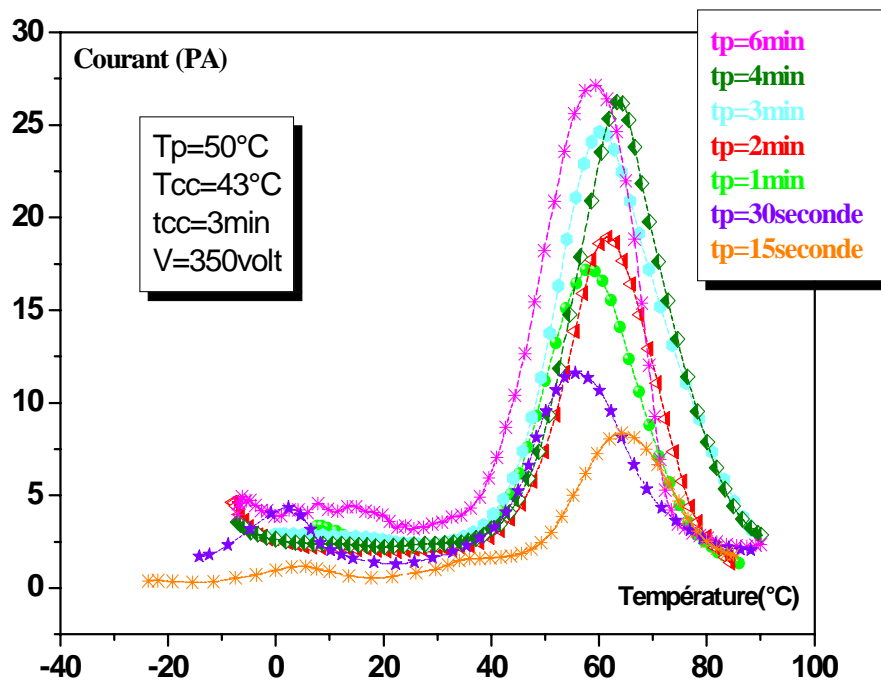
Δt_p (s)	T_{\max} (°C)	I_{\max} (PA)
60	42.91	16.04
120	51.22	19.66
180	50.61	21.64
240	51.50	24.94
300	51.87	31.87
360	53.13	31.56
420	55.26	31.77

Tableau (3): Résultats relatifs à l'effet du temps de polarisation sur les spectres CTS du pic principal α_1

VII.3.5. Etude de l'effet du temps de polarisation sur les spectres CTS du pic α_2

Pour mettre en évidence l'influence du temps de polarisation sur le mode (α_2), nous avons effectué dans les mêmes conditions expérimentales décrites précédemment des enregistrements de pics CTS à différents temps de polarisation variant de 15 secondes à 6 min.

A partir de la figure (39), on remarque que l'intensité du courant augmente avec le temps de polarisation jusqu'à la saturation



Figure(39) : Effet du temps de polarisation sur les spectres CTS du pic α_2

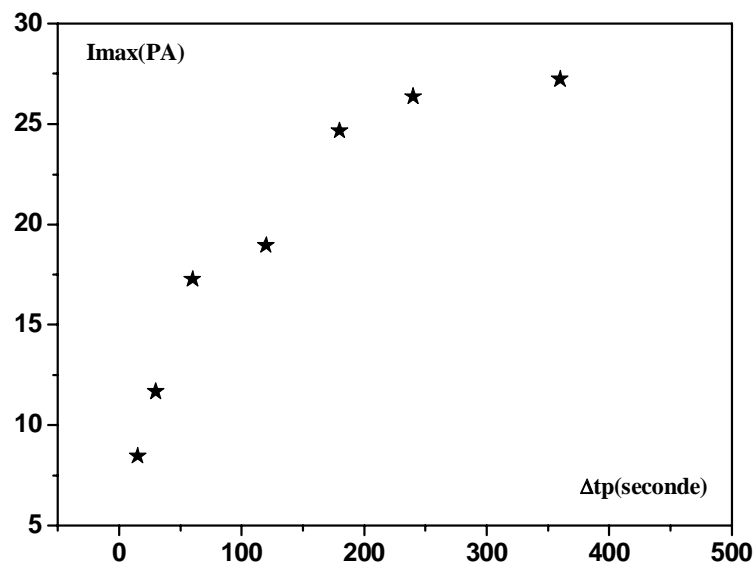
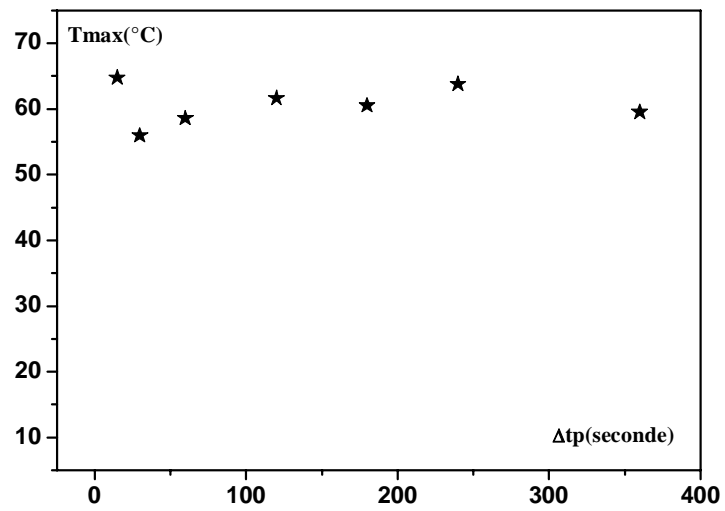


Figure (40) : Variation du courant maximum du pic principal α_2 en fonction du temps de polarisation



Figure(41) : Variation de la température au maximum du pic principal α_2 en fonction du temps de polarisation

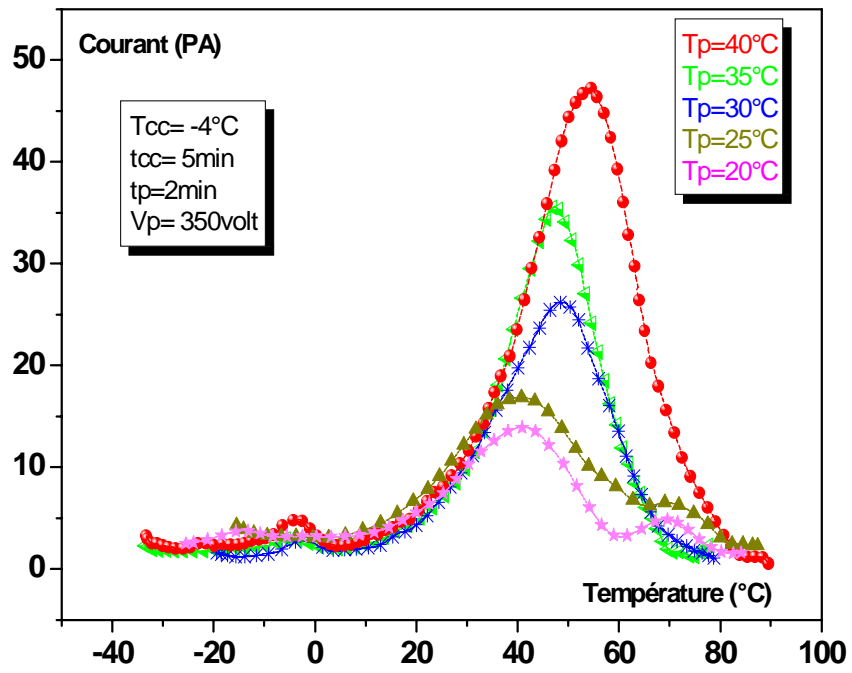
Δt_p (s)	T_{max} (°C)	I_{max} (PA)
15	64.56	8.47
30	55.96	11.68
60	58.45	17.27
120	61.65	18.96
180	60.5	24.67
240	63.75	26.36
360	59.54	27.24

Tableau (4): Résultats relatifs à l'effet du temps de polarisation sur les spectres CTS du pic principal α_2

VII.3.6. Etude de l'effet de la température de polarisation sur les spectres CTS du pic α_1

Les spectres complexes de la figure (42) du PLLA-bois ont été obtenus par polarisation de l'échantillon à $T_p=20^\circ\text{C}$, 25°C , 30°C , 35°C et 40°C pendant 2min et sous un champ électrique $E=3.5 \cdot 10^4$ V/m.

A partir des thermogrammes CTS enregistrés, on remarque que l'intensité du courant augmente avec la température de polarisation sans qu'il y'ait saturation de ce dernier.



Figure(42) : Effet de la température de polarisation sur les spectres CTS du pic α_1

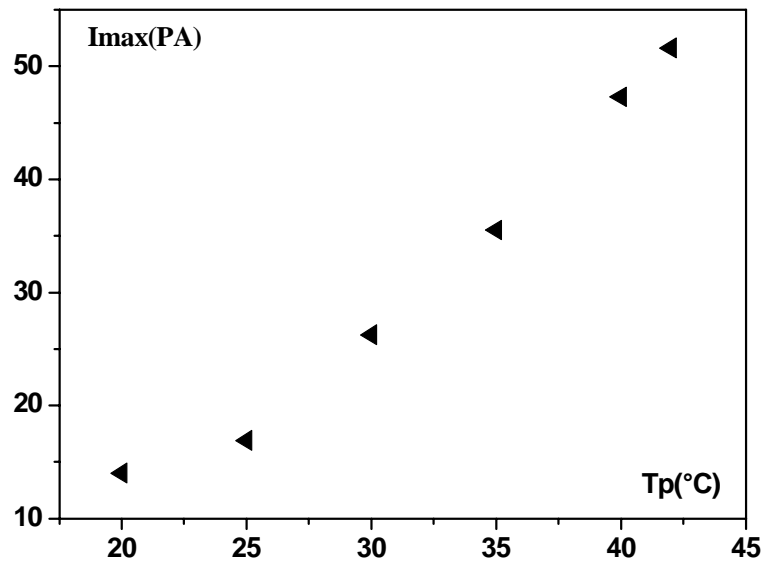
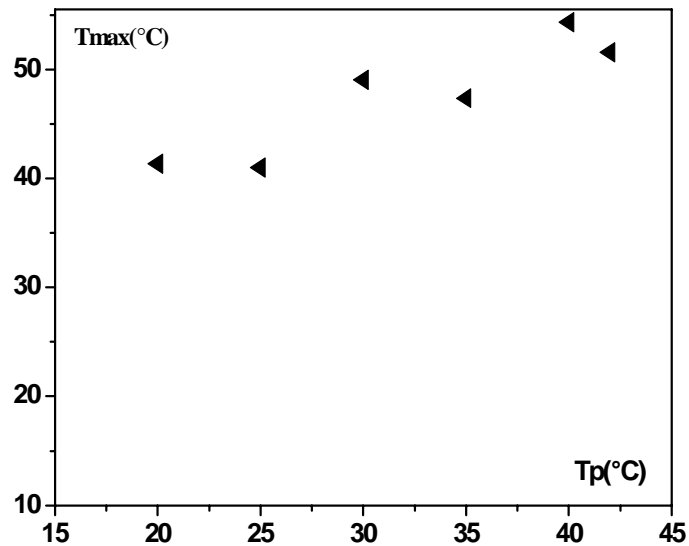


Figure (43) : Variation du courant maximum du pic principal α_1 en fonction de la température de polarisation

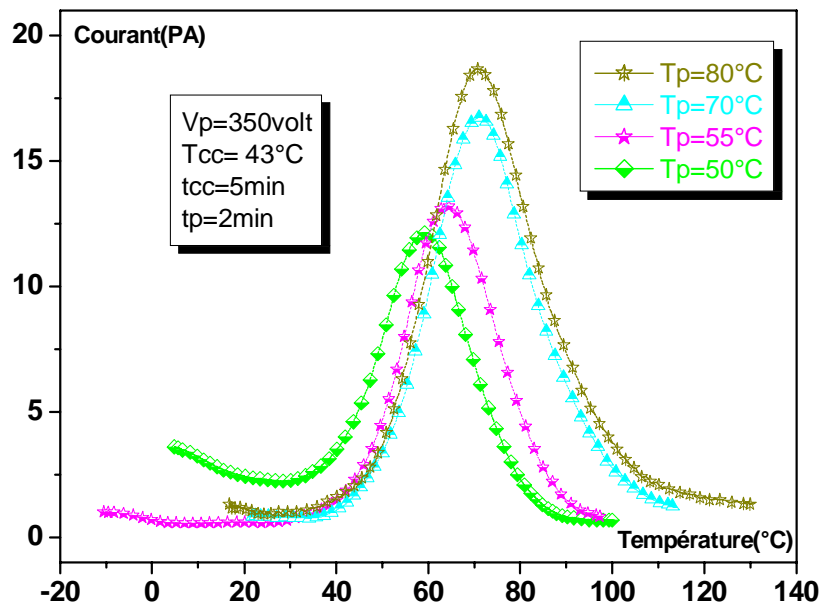


Figure(44) : Variation de la température au maximum du pic principal α_1 en fonction du temps de polarisation

VII.3.7. Etude de l'effet de la température de polarisation sur les spectres CTS du pic α_2

Les spectres complexes de la figure (45) du PLLA bois ont été obtenus par polarisation de l'échantillon à $T_p = 50^\circ\text{C}$, 55°C , 70°C et 80°C pendant 2min et sous un champ électrique $E = 3.5 \cdot 10^4 \text{ V/m}$.

A partir des thermogrammes CTS enregistrés, on remarque que l'intensité du courant augmente avec la température de polarisation jusqu'à saturation de ce dernier à $T_p = 80^\circ\text{C}$.



Figure(45) : Effet de la température de polarisation sur les spectres CTS du pic α_2

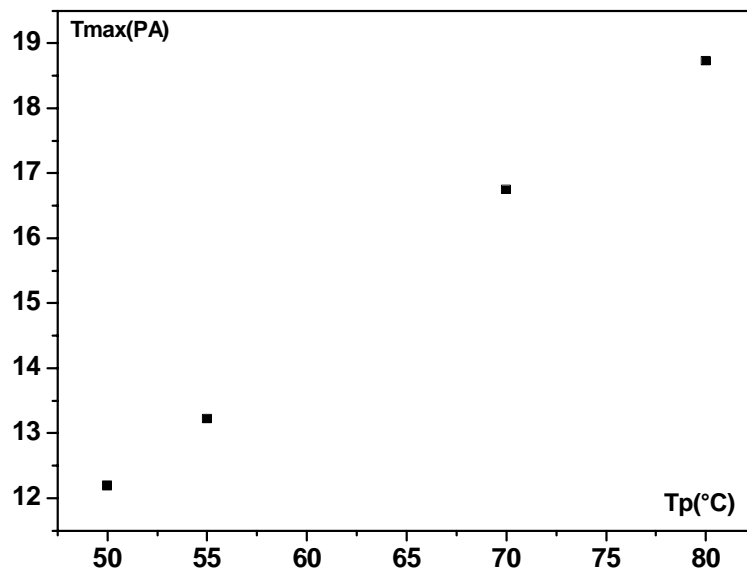
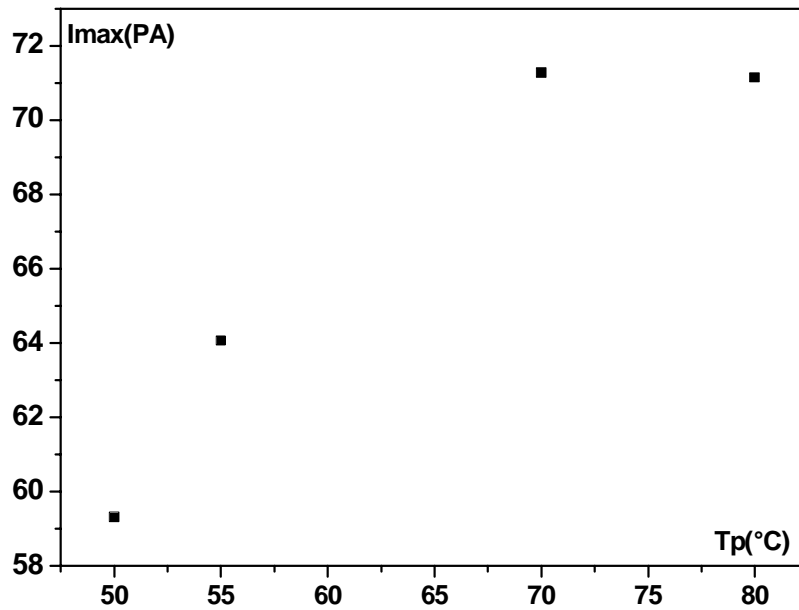


Figure (46) : Variation du courant maximum du pic principal α_2 en fonction de la température de polarisation



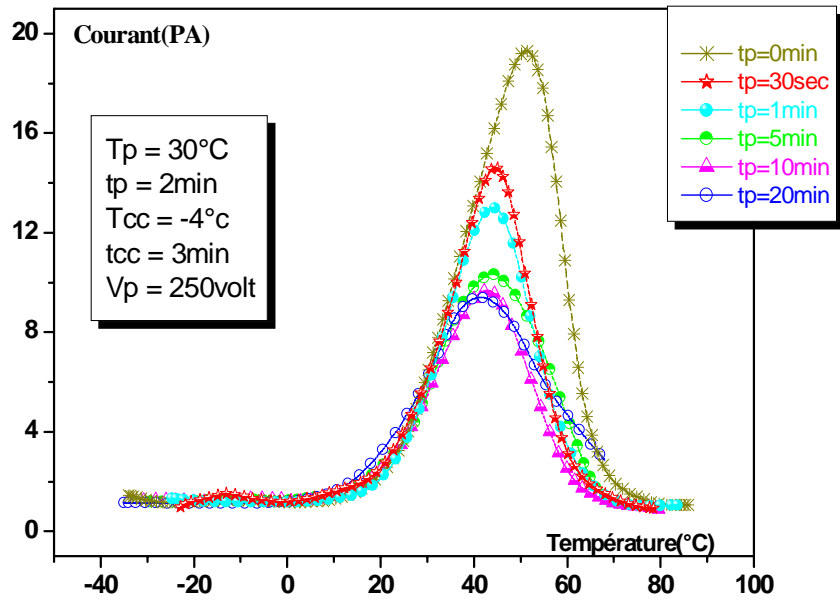
Figure(47) : Variation de la température au maximum du pic principal α_1 en fonction du temps de polarisation

VII.4. Etude de l'effet du vieillissement sur les spectres CTS

VII.4.1. Etude de l'effet du vieillissement sur les spectres CTS du pic α_1

La figure (48) représente les spectres complexes (CTS) du pic principal (α_1) enregistrés avec un champ électrique $E=2.5 \cdot 10^4$ V/m, après un recuit vitreux des échantillons à la température $T_p=30^{\circ}\text{C}$ pendant les durées $t_v = 30\text{sec}, 1\text{min}, 5\text{min}, 10\text{min}$ et 20min .

L'augmentation de la durée du recuit vitreux entraîne une diminution progressive des intensités des pics de relaxation ainsi qu'un léger décalage en température des maximums avec le temps t_v .



Figure(48) : Influence du vieillissement sur le comportement du PLLA bois avec solvant aux alentours du mode principal α_1

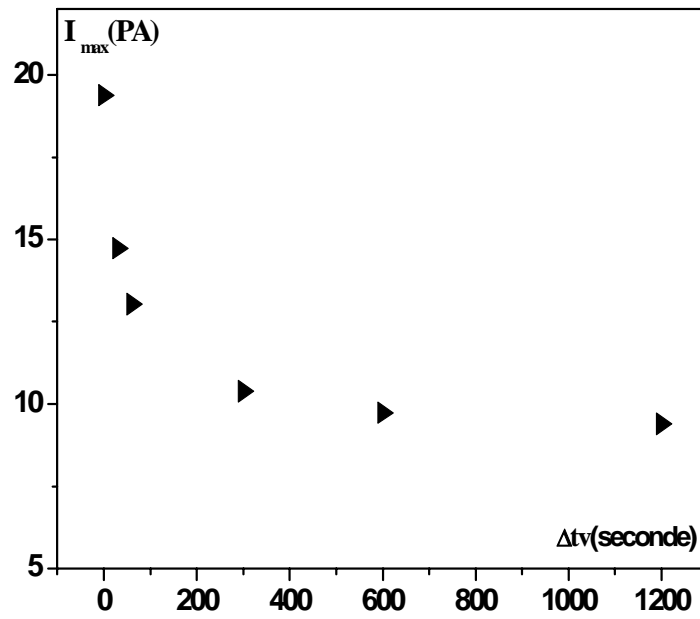
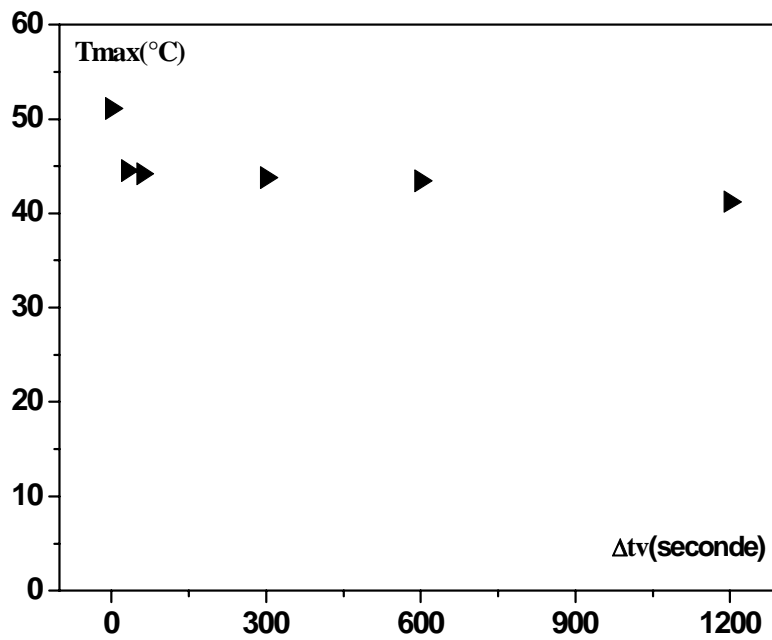


Figure (49) : Variation du courant maximum du pic principal α_1 en fonction des durées du vieillissement

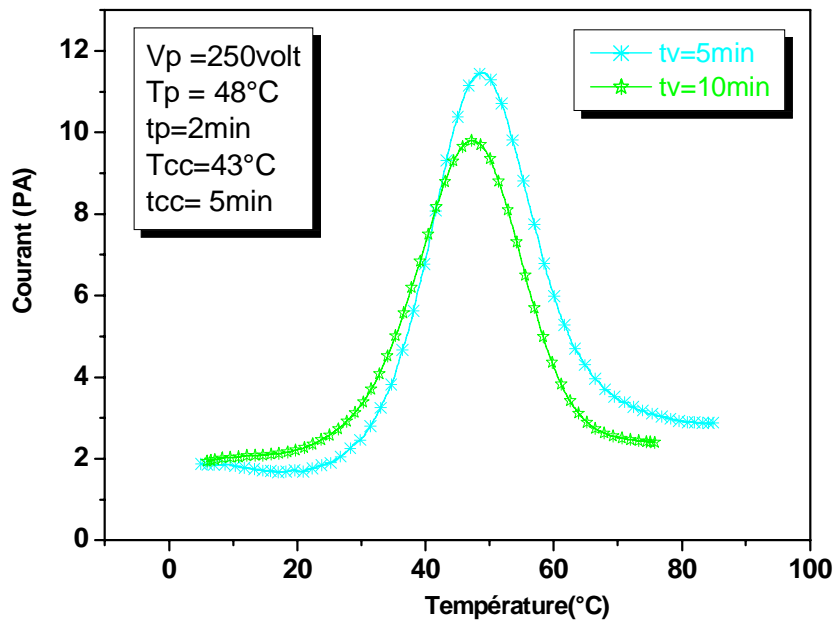


Figure(50) : Variation de la température au maximum du pic principal α_1 en fonction des durées du vieillissement

VII.4.2. Etude de l'effet du vieillissement sur les spectres CTS du pic α_2

La figure (51) représente les spectres complexes (CTS) du pic principal (α_2) enregistrés avec un champ électrique $E=2.5 \cdot 10^4$ V/m, après un recuit vitreux des échantillons à la température $T_p=48^\circ\text{C}$ pendant les durées $t_v=5\text{min}$ et 10min .

L'augmentation de la durée du recuit vitreux entraîne une diminution progressive des intensités des pics de relaxation ainsi qu'un décalage en température des maximums avec le temps t_v .

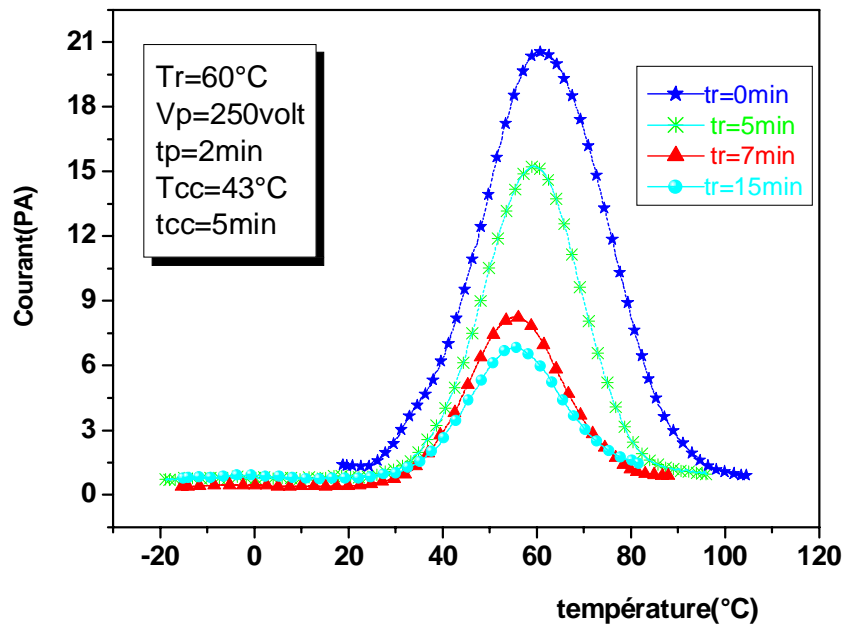


Figure(51) : Influence du vieillissement sur le comportement du PLLA bois avec solvant aux alentours du mode principal α_2

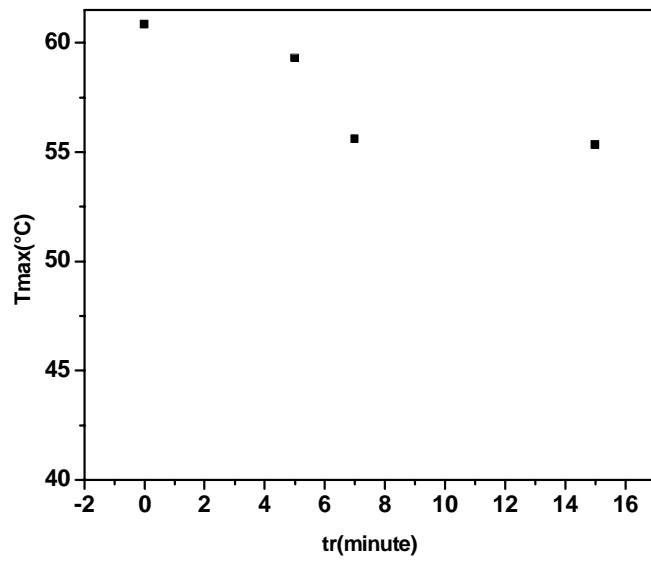
VII.5. Etude de l'effet du recuit caoutchoutique sur le pic principal α_2 :

Afin d'étudier l'effet du recuit caoutchoutique sur le PLLA bois, les échantillons sont d'abords chauffés depuis la température ambiante jusqu'à une température de recuit T_r nettement supérieur à T_g dans le cryostat CTS. On fait subir ensuite aux échantillons à la température 60°C un recuit caoutchoutique pendant 5min, 7min et 15min. Ils subissent ensuite un refroidissement jusqu'à la température du court circuit $T_{cc} = 43^\circ\text{C}$ où l'on appliquera un cycle de CTS classique dans les conditions de polarisation indiquées sur la figure (52).

L'effet du recuit sur le pic principal α_2 se traduit par une diminution de l'intensité des pics quand la durée des recuits augmente.



Figure(52) : Influence du recuit caoutchoutique sur le comportement du PLLA bois avec solvant aux alentours du mode principal α_2



Figure(53) : Variation de la température au maximum du pic principal α_2 en fonction des durées du recuit

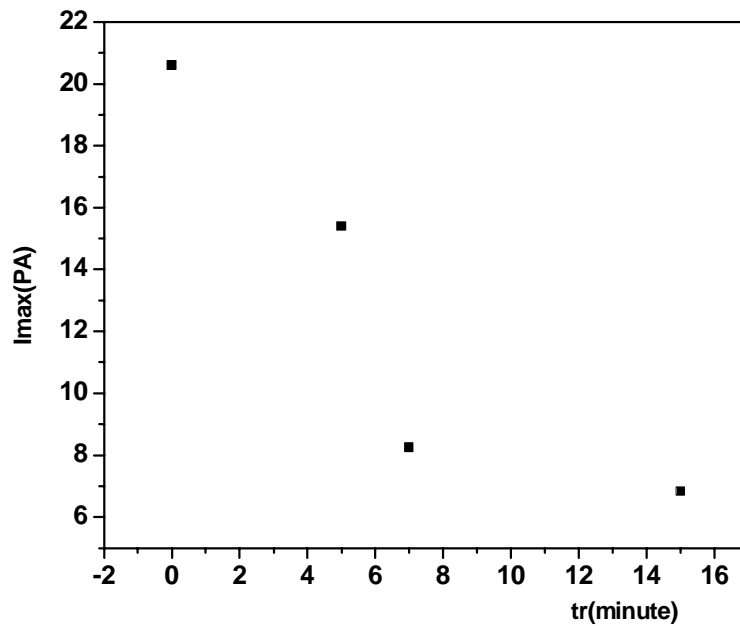


Figure (54) : Variation du courant maximum du pic principal α_2 en fonction des durées du recuit

La densité de courant CTS étant directement liée à la polarisation par la relation d'Arrhenius, on peut facilement déduire expérimentalement la polarisation. Les figures (55 et 56) montrent l'évolution de la polarisation globale en fonction de la température pour chaque spectre CTS au voisinage de T_g pour le PLLA bois avec solvant. Nous remarquons que le point d'inflexion de toutes les courbes de polarisation est voisin d'une température unique.

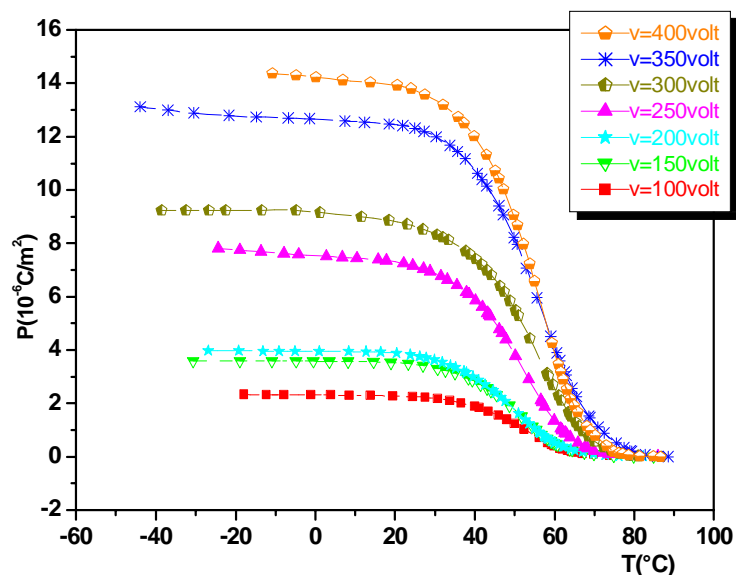


Figure (55): Evolution de la polarisation pour différentes valeurs du champ au voisinage de T_g du pic principal α_1

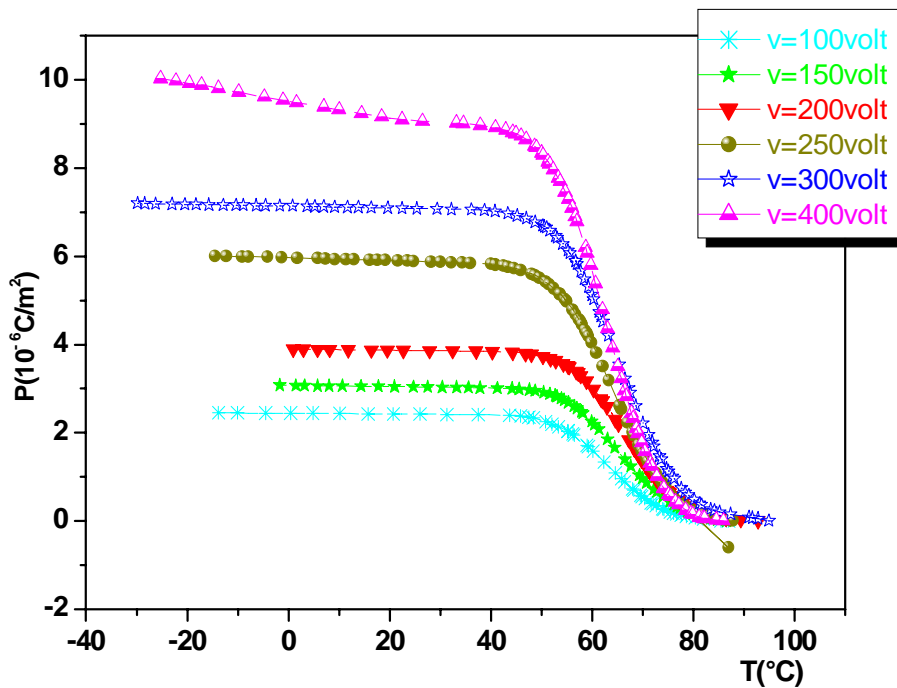


Figure (56): *Evolution de la polarisation pour différentes valeurs du champ au voisinage de T_g du pic principal α_2*

VIII. Essai d'interprétation :

Nous avons enregistré la réponse DSC du PLLA de référence qui présente un saut de la capacité calorifique au voisinage de 58°C. Ce saut est attribué à la manifestation anélastique de la transition vitreuse du matériau amorphe. Ce dernier cristallise à 110°C et fond à environ 170°C.

Nous nous sommes intéressé par la suite à un autre matériau élaboré au laboratoire « procédés et ingénierie en mécanique et matériaux à l'ENSAM Paris ». Ce matériau PLLA-Bois n'a fait jusqu'à présent l'objet d'aucune étude du point de vue relaxation diélectrique. Les interprétations des résultats obtenus sont basées sur nos connaissances actuelles et sur des travaux antérieurs sur le PLLA de base.

Le PLLA-bois est constitué à proportion 30% bois /70% PLLA. Cependant, les types de polymérisation ou de liaisons ne sont pas révélés. Le spectre DSC enregistré pour ce matériau suggère deux transitions, ce qui laisse penser à un copolymère. Dans ce cas une connaissance du comportement du bois à un stimulus thermique est nécessaire. Les polymères végétaux font partie de la classe des polymères naturels qui ont pour origine la matière vivante. Les polymères constitutifs des parois végétales synthétisés par les plantes se regroupent en deux grandes catégories : les polysaccharides tels que la cellulose, les hémicelluloses, les pectines et les polyphénols comme la lignine.

La cellulose est le constituant structural des plantes. Elle fournit la contribution majeure de la résistance mécanique des végétaux. Sa phase amorphe possède un grand nombre de groupements hydroxyles susceptibles de former des liaisons hydrogène avec d'autres molécules comme l'eau. La phase amorphe caractérisée par ses enchevêtrements engendre des volumes libres. D'après la théorie du volume libre de Cohen et Turnbull, l'absorption d'eau dépend de la taille et de la quantité de lacunes dans le matériau. Les molécules d'eau se déplacent d'un site à l'autre par sauts successifs, grâce à l'agitation thermique.

La Cellulose naturelle présente une transition vitreuse au voisinage de 80°C.

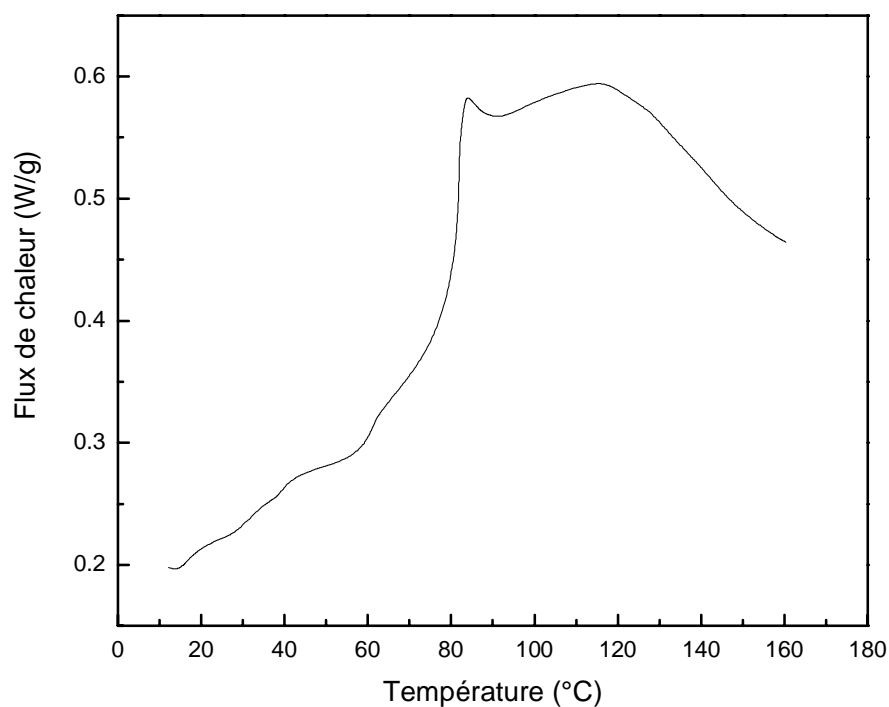


Figure (57) : Thermogrammes DSC de la cellulose en pastille entre 0°C à 180°C avec une vitesse de 10°C/mi net une masse de 10mg

Ce résultat montre que le double saut au voisinage dans le spectre DSC du PLLA-Bois n'est pas dû à la composante bois qui présente une transition vitreuse nettement supérieure à 58°C. Nous pensons que le premier saut est dû à l'absorption d'eau par le bois dans le mélange PLLA/Bois. Ces premiers constats suggèrent une nature de mélange pour le matériau PLLA-Bois et non de copolymère. L'étude de l'évolution de la variation du saut de la capacité calorifique en fonction du temps du recuit vitreux ainsi que la variation de la température de transition vitreuse en fonction de la durée des recuits vitreux pour ce mélange ; montrent une évolution monotone pour le deuxième mode α_2 compatible avec les prédictions des études de vieillissement des polymères amorphes. Ce qui n'est pas le cas pour le premier mode.

La caractérisation par la technique des courants thermiquement stimulés montre l'existence de deux modes de grande intensité à 37 et 57 °C. La forme du premier pic n'est pas semblable à un pic de thermocourant asymétrique. Cette seule observation peut donner un indice quand à la nature de ce premier mode qui ne semble pas d'origine dipolaire. Les essais d'isolement du premier mode ainsi que le deuxième ont été infructueuse ; seules les conditions de polarisation sont changées et seul le deuxième mode contribue au thermocourant. En réalité le premier mode n'est pas d'origine dipolaire et sa manifestation est due à l'absorption d'eau par la cellulose. Cette composante disparaît dans les mesures CTS en raison de la configuration du dispositif. Les liaisons hydrogènes sont détruites par effet thermique et des gaz s'échappent de l'échantillon dans le cryostat. Ceci qui n'est pas possible dans les mesures DSC car la mesure suppose une perte nulle de la masse dans la coupelle. Nous constatons aussi que les températures aux maximum des pics enregistrées par TSC sont plus faibles pour le PLLA-bois par rapport au PLLA de référence (la température de transition vitreuse passe de 59°C à 54°C) nous pensons que le bois agit comme plastifiant dans la matrice PLLA. Certaines liaisons hydrogène intra et intermoléculaires de la phase amorphe sont remplacées par des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau qui s'intercalent entre les chaînes du polymère augmentant ainsi le volume libre. Les réarrangements de segments de chaîne se font alors à une température plus basse. La position en température de la transition vitreuse diminue alors. Cette hypothèse est confirmée par l'observation des sous modes de relaxation à basses températures. En effet, la cellulose présente un sous mode β à environ -60°C [34], il passe dans le cas du mélange à -70,6°C. Ce mode correspond à des mouvements simples de petits groupements latéraux, sans la participation de la chaîne principale ce qui explique la faible intensité de ce pic et sa forme très large. Concernant le mode à -23,7°C il est attribué au mode de relaxation β du PLLA de référence qui est de l'ordre de -18°C [35] ce qui confirme l'effet plastifiant de la cellulose dans le PLLA.

Conclusion

Conclusion

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'étude de l'influence des changements morphologiques et conformationnels sur les propriétés diélectriques du PLLA et du mélange PLLA-bois à travers l'étude de leurs mobilités moléculaires. La relaxation structurale appelée aussi vieillissement physique et le recuit caoutchoutique ont été réalisés dans ce travail sur des échantillons du Poly – Lactique –Acide (PLLA) et sur le mélange PLLA-bois par deux méthodes thermiques : l'Analyse Enthalpique Différentielle **DSC** qui permet de détecter les effets thermiques se produisant lors d'une transformation ou d'une évolution structurale et par la méthode des Courants Thermiquement Stimulés **CTS** connu surtout par son haut pouvoir de résolution.

A l'aide de la caractérisation DSC, nous avons pu déterminer plusieurs propriétés caractéristiques de ce matériau. Les mesures DSC du PLLA bois avec solvant ont révélé la présence de deux sauts de la capacité calorifique repérés pas deux températures qui laissent penser à la manifestation anélastique de deux composantes d'un copolymère.

Dans un diagramme DSC le phénomène de vieillissement physique se manifeste par un double pic endothermique de plus en plus prononcé lorsque la durée du recuit augmente. Ces deux pics endothermiques sont associés à la recouvrance de la relaxation structurale. Les enthalpies mises en jeu ainsi que les maximums des pics augmentent lorsque les durées du vieillissement augmentent. Les résultats obtenus par CTS ont apporté plus de détail quand à la compréhension des phénomènes liés aux mouvements moléculaire au voisinage de la transition vitreuse. Le spectre CTS global du PLLA-bois avec solvant mettent en évidence quatre manifestations thermiques. Notre étude a été axée sur le mode de relaxation principale, en raison du domaine d'application du matériau ainsi qu'aux phénomènes liés à cette phase.

Nous avons aussi tenté d'apporter des interprétations concernant les phénomènes liés à la présence d'eau dans la composante bois et aussi l'interaction de la molécule d'eau avec le biopolymère. Nous avons constaté que les propriétés des biopolymères

sont dépendantes de leur teneur en eau liée à la densité en groupements hydrophiles. Nous avons déduit que l'eau à un certain pourcentage liée au polymère est responsable de ce phénomène de plastification qui se manifeste par une décroissance des températures caractéristiques des différentes relaxations, notamment la transition vitreuse.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] O. Cadar, Maria Paul, Cecilia Roman, Mirela Miclean, Cornelia Majdik, Biodegradation behaviour of poly (lactic acid) and (lactic acid-ethylene glycol-malonic or succinic acid) copolymers under controlled composting conditions in a laboratory test system.
- [2] Berkane, Thèse de Magister, USTHB, Alger (2006)
- [3] E.Grottfried, M.Fabienne, Matériau polymère, structures, propriétés et applications. Herms science publication, Page 25,29, Paris DL (2000)
- [4] R. Coelho, L. Levy, D. Sarrail, "Charge decay measurements and injection in insulators" J. Phy. D: Appl. Phys. 22, P. 1406-1409, (1989)
- [5] H.KAUSH, N.HEYMANS, CJ.PLUMMER, P.DECROLY, Traité des matériaux : matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques. Presses polytechniques et universitaires romandes CH-1015. Lausanne, (2001)
- [6] A.MOUATSI, Thèse de Magister, Constantine, (2000)
- [7] Z. SOUMAHORO, Thèse de Doctorat de l'Ecole Polytechnique, (2005)
- [8] A.Vandenbroucke, Thèse de Doctorat, Lorient (2010)
- [9] M. ZINET, Thèse de Doctorat, Lyon (2010)
- [10] A.J. KOVACS, J.A. MANSON et D. LEVY, *Kolloid Z.*, vol. 214, p. 1 (1966)
- [11] H. Nadim Ahmed, Thèse de Doctorat, l'INPL (2006)
- [12] N. Benrekaa, Thèse de Doctorat, USTHB, Alger (2005)
- [13] N. Duc Hoang, Thèse de Doctorat, Grenoble (2005)
- [14] A. Gourari, Thèse de magister, USTHB, Alger (1982)
- [15] H .Jean Louis, L. Françoise, De la macromolécule au matériau polymère : synthèse et propriétés des chaines, page 198, Éditions Belin (2006)
- [16] R.F Boyer, Rubber chem.Technol. , 36,1303 (1963)

- [17] H. Benninga, A History of Lactic Acid Making, Springer, New York, **(1990)**
- [18] P. Relkin, Microrimétrie à balayage DSC, techniques de l'ingénieur
- [19] C. BUCCI et R. FIESCHI, phys. Rev. Letters, 12,16, **(1964)**
- [20] P. Dansas. S, Sixou, C.R Acad., Sci, Paris B266, 459, **(1968)**
- [21] C. Boissier, Thèse de 3^{ème} cycle, Dijon **(1970)**
- [22] LACABANNE (C.), Thèse de Doctorat ès Sciences, Université de Toulouse
(1974)
- [23] LAVERGNE (C.), Thèse de Doctorat d'Université Paul Sabatier, Toulouse
(1992)
- [24] C. Bucci, R. Fieschi et Guidi, phys. Rev 148,816 **(1966)**
- [25] EYRING H., Journal of Chemical Physics, 4 (4), pp. 283-291 **(1936)**
- [26] J. D. Hoffman, G. Williams and E. Passaglia, J. Polym. Sci. Part C, 14.173 **(1966)**
- [27] E. Carsalade, Thèse de Doctorat, Toulouse **(2009)**
- [28] M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry, J. Am. Chem. Soc, 77.3701 **(1955)**
- [29] C. Bucci, R. Fieschi et Guidi, phys. Rev 148,816 **(1966)**
- [30] Doolittle A.K., Journal of Applied Physics, 22 (12), pp. 1471-1475 **(1951)**
- [31] Kovacs, A.J. Festschr. Hochpolym.-Forsch. 3, (1963), 394-507
- [32] C. BACHARAN, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, **(1999)**.
- [33] Michel Biron, Aide-mémoire transformation des matières plastiques, Dunod, Paris, 2010
- [34] I. Bayou, thèse de Magister, USTHB, Alger, **(2010)**
- [35] Poly (lactic acid) Synthesis, Structures, Properties, Processing and Application.
Edited by rafael auras, loong-tak lim, susan e.m. selke, and hideto tsuji, **(2010)**
- [36] H. Benninga, A History of Lactic Acid Making, Kluwer Academic Publishers,
Dordrecht, **(1990)**
- [37] J. Van-Turnhout, "Thermally Discharges of Polymer, Electrets", Elsevier **(1978)**

[38] F. Rocaboy, " Comportement Thermique Des Polymères Synthétiques" Tome I, Polymères à haines carbonées, Masionet (1972)