



N° d'ordre : 01/2007-M/PH

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université des Sciences et de la Technologie

Houari Boumediene

U.S.T.H.B

Faculté de Physique

MEMOIRE

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

EN : PHYSIQUE

Spécialité : Physique des matériaux

Par : **GUEBAILI Zahra**

Thème

**Etude de la dynamique moléculaire et la relaxation structurale
de polymères par l'analyse enthalpique différentielle et les
courants thermostimulés**

Soutenu publiquement le: 11/09/2007, devant le jury composé de:

- | | |
|---|------------|
| • Mr. M. Kechouane, Professeur, USTHB. | Président |
| • Mr. N. Benrekaa, Docteur, USTHB. | Rapporteur |
| • Mr. A. Gourari, Maître de Conférences, USTHB. | Examineur |
| • Mr. A. Raho, Maître de Conférences, USTHB. | Examineur |
| • Mr. A. Kellou, Maître de Conférences, USTHB. | Examineur |

Remerciements

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

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

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

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

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

Je voudrai remercier Monsieur A. KELLOU, Maître de conférence à l'USTHB pour avoir contribué à juger mon travail.

Mes profonds remerciements sont exprimés à mes amies Zahira et Hafsa du laboratoire de la chimie minérale de la faculté de chimie pour l'aide qu'elles m'ont apporté au cours de mes expériences.

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

Je ne saurai terminer sans exprimer mes profonds remerciements à toutes mes amies qui n'ont pas cessé de me soutenir et de m'encourager. Je leur en suis reconnaissante.

Sommaire

Sommaire

Introduction :	1
Chapitre I	
Généralités sur les polymères solides - Transitions et relaxations	
I.Introduction	4
II. Généralité sur les polymères à l'état solide:	4
II.1. Notion de macromolécule :	4
II.2. Structure de base des macromolécules et architecture moléculaire :	5
II.2.1. Configuration et conformation :	5
II.2.2. opolymères :	6
II.2.3. Classification des polymères selon leur comportement mécanique :	6
II.2.4. Synthèse des polymères :	7
II.2.5 Structure des polymères à l'état solide :	8
III- Relaxations et transitions dans les polymères :	11
III.1. Les relaxations :	11
a) Relaxations au dessous de T_g :	12
b) Relaxations au dessus de T_g :	12
III.2.Les transitions :	12
III.2.1. La transition vitreuse.....	13
a) Facteurs influençant T_g :	14
b) Moyens expérimentaux pour observer la transition vitreuse.....	16
III.2.2. La transition liquide-liquide :	16
Chapitre II	
Méthodes et dispositifs expérimentaux	
I. Méthode des courants thermiquement stimulés (T.S.C.):	18
I.1. Historique :	18
I.2.Protocole de Mesure (TSC) :	18
I.3.Résolution expérimentale des spectres complexes :	20
I.3.1.Technique des polarisations fractionnées :	20
I.4. Dépendance en température du temps de relaxation τ :	21
I.4.1. Modèle d'Arrhenius :	22
I.4.2. Modèle de Williams - Landel - Ferry (WLF):	26

I.4.3. Théorie du volume libre de Cohen et Turnbull :	27
I.5. Exploitation de pic de thermocourant :	28
I.5.1. La méthode d'intégration partielle (MIP) :	29
I.5.2. Méthode de la pente initiale :	30
I.5.3. Méthode des demi-hauteurs :	31
I.5.4. Nouvelle approche pour l'évaluation des enthalpies d'activation :	32
I.6. Détermination des caractéristiques diélectriques par TSC:	35
I.6.1. Equations de Debye :	35
I.6.2. Calcul des paramètres diélectriques ϵ' et ϵ'' à partir des spectres TSC :	37
I.6.3. Effet de la température :	38
I.7. Dispositif expérimental (TSC):	38
I.7.1. La cellule de mesure :	38
I.7.2. Le groupe de pompage :	39
I.7.3. Le circuit électrique de mesure :	39
II. Méthode d'analyse enthalpique différentielle (D.S.C) :	44
II.1. Principe de la méthode DSC :	44
II.2. Analyse des spectres DSC :	45

Chapitre III

Le vieillissement physique des polymères amorphes

I. Concepts généraux du vieillissement physique :	...49
I.1. Introduction :	49
I.2. Mécanisme :	49
I.3. Intervalle d'efficacité :	52
I.4. Relation entre le volume libre et la mobilité moléculaire :	52
I.5. Le processus d'auto-limitation :	53
I.6. La thermoréversibilité :	54
II. L'effet du vieillissement physique sur quelques propriétés des polymères :	54
II.1. L'effet du vieillissement physique sur les propriétés électriques :	55
a. La relaxation primaire α :	55
b. Les pertes diélectriques :	57
II.2. L'effet du vieillissement physique sur les propriétés thermodynamiques :	58
III. Procédures expérimentales du vieillissement physique :	60
III.1. Procédé par DSC :	60

III.2. Procédé par TSC :.....	61
IV. Détermination des caractéristiques thermiques par DSC :.....	62
IV.1.Détermination de l'excès d'enthalpie :.....	62

Chapitre IV

Matériaux étudiés et résultats expérimentaux

I. Matériaux étudiés :	65
I.1. Le Polycarbonate (PC).....	65
I.2. Le Polycarbonate de Bisphénol A.....	65
I.3. Synthèse du Polycarbonate de BPA.....	65
I.4. Propriétés et domaines d'applications du Polycarbonate.....	66
I.5. Structure moléculaire du polycarbonate.....	68
I.6. Configuration et conformation du Bisphénol-A Polycarbonate.....	69
II. Etude des mouvements moléculaires dans le Polycarbonate Bisphénol A :.....	70
II.1.Spectre des courants thermostimulés du PCBPA :.....	73
a)Structure fine du pic α :.....	74
b) Analyse de la structure fine du PC:.....	75
c) Analyse de la structure fine du PET:.....	81
II.2.Détermination des caractéristiques diélectriques obtenues par TSC :.....	85
III.Etude du vieillissement physique du polycarbonate :	...89
III.1.Etude du vieillissement physique isochrone :.....	89
III.2.Etude du vieillissement physique isotherme :.....	91
Discussion :.....	93
IV.Etude de la cristallisation du PC amorphe :	95
IV.1.Etude par TSC :.....	96
1. Protocole expérimentale :.....	96
2. Influence du recuit caoutchoutique sur le mode de relaxation principal α :.....	96
3. Evaluation du taux de cristallinité :.....	98
4. Proposition d'une nouvelle méthode pour l'évaluation du taux de cristallinité :.....	100
Discussion :.....	104
Conclusion	106
Annexe	109
Références bibliographiques :.....	115

Introduction

Introduction

La science macromoléculaire ou la science des polymères a un effet majeur sur la manière dans laquelle se présente notre vie. Il est difficile de trouver un aspect non affecté par les polymères. Il y a juste une cinquantaine d'années passées, des matériaux qu'on connaît à nos jours n'existaient pas. La science des polymères a connu une révolution après le développement des matériaux comme le vinyl, le polystyrène et le nylon. Avec les nombreux efforts dans la compréhension des polymères, et avec les recherches menées sur des nouvelles applications, il n'y a pas une raison de croire que cette révolution va s'arrêter dans un prochain avenir.

Les polymères ont des applications qui dépassent énormément toutes autres classes de matériaux. Vu leur énorme diversité (plus de 60.000 plastiques différents), la connaissance de cet important domaine de polymères peut vraiment enrichir notre appréciation de ces merveilleux matériaux.

Parmi les catégories les plus importantes des polymères, on trouve celle des thermoplastiques. Nous avons choisi de cette catégorie deux matériaux de grande variété d'usage, le polycarbonate de Bisphénol-A (PCBPA) et le Polyéthylène Téréphtalate (PET). Ces deux polymères présentent deux états physiques différents selon leur position de part et d'autre d'une certaine température critique propre au matériau appelée température de transition vitreuse T_g .

Le traitement thermique que subit l'échantillon affecte sa structure et modifie sa morphologie. Maintenir l'échantillon à une température inférieure à T_g conduit à une évolution de la structure vers un état d'équilibre métastable et un processus de relaxation lent se met en place dans le matériau menant au phénomène du vieillissement physique ou relaxation structurale. Faisant subir à l'échantillon un recuit caoutchoutique à une température supérieure à T_g mènera au phénomène de

cristallisation. Ce phénomène est fonction de la température de recuit caoutchoutique et de l'aptitude du matériau à cristalliser.

L'objectif de notre travail est d'étudier la dynamique moléculaire et la relaxation structurale de polymères. Nous avons étudié en premier lieu, les mouvements moléculaires dans les deux matériaux. Puis notre étude a été consacrée à l'effet du vieillissement physique et le recuit caoutchoutique sur le Polycarbonate (PC).

Pour réaliser notre investigation, deux techniques expérimentales ont été utilisées :

La technique des courants themostimulés (TSC) à haut pouvoir de résolution est très adaptée pour caractériser l'évolution microstructurale dynamique du matériau.

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

Notre manuscrit est constitué de quatre parties:

- Une étude préliminaire sur quelques généralités des polymères, ainsi qu'un rappel des principales transitions et relaxation sont exposées dans la première partie.
- La deuxième partie est réservée aux deux méthodes d'analyse ainsi qu'aux différentes théories et méthodes concernant l'exploitation des pics de thermocourant. La description des dispositifs expérimentaux est également introduite.
- Les concepts généraux du vieillissement physique sont présentés dans la troisième partie ainsi que les procédures expérimentales par les deux méthodes.
- Nos résultats expérimentaux sont regroupés dans la dernière partie et sont présentés comme suit :
 - Les résultats concernant l'effet des passages sur le spectre de transition DSC du PC ainsi que les résultats d'étude du mode de relaxation principale pour les deux échantillons.
 - Les résultats de l'effet du vieillissement physiques sur le PC par DSC.
 - Les résultats de la cristallisation du PC amorphe par TSC.

Chapitre I

Généralités sur les polymères solides – Transitions et relaxations

I. Introduction :

Les matériaux polymères naturels ont été utilisés de tout temps : la paille dans la construction des maisons, le coton et les fibres en laines ou encore les gommes comme adhésifs. L'histoire des polymères synthétiques est bien plus jeune et peut être considérée comme tributaire du développement de la chimie organique. Néanmoins, bien que le terme « polymère » ait été introduit en 1833, il a fallu plus d'un siècle pour que la nature macromoléculaire des polymères soit clairement élucidée. En 1924, Hermann Staudinger, a démontré que les matières polymères comme la cellulose, la soie et le caoutchouc étaient formés de longues chaînes moléculaires, qualifiées de macromolécules. Cette idée a ouvert la voie à une recherche plus systématique, tant chimique que physique, sur la synthèse, la structure et le comportement des polymères solides [1].

II. Généralités sur les polymères à l'état solide :

II.1. Notion de macromolécule :

Les macromolécules (ou polymères) sont typiquement formées de plusieurs milliers de motifs structuraux simples appelés : mères, du grec « meros », liés entre eux par des liaisons primaires (liaison covalente). Le nombre moyen de ces motifs est le degré de polymérisation, si ce degré est élevé, on parle de hauts polymères, et de oligomères dans le cas contraire.

A l'échelle d'une centaine de nanomètres, la plupart des macromolécules (synthétiques) se présentent de façons semblables, sous forme de fils longs et souples (fig.1). Ces fils (ou ficelles) [1] montrent les trois caractéristiques physiques fondamentales communes à toute macromolécule : une grande longueur, une grande anisotropie des segments et une souplesse moléculaire importante. Ces caractéristiques permettent d'expliquer tout les phénomènes physiques spécifiques aux

matériaux polymères et conditionnent aussi leurs propriétés uniques, qui représentent leur atout principal : facilité de mise en œuvre, adaptabilité et grande formabilité.

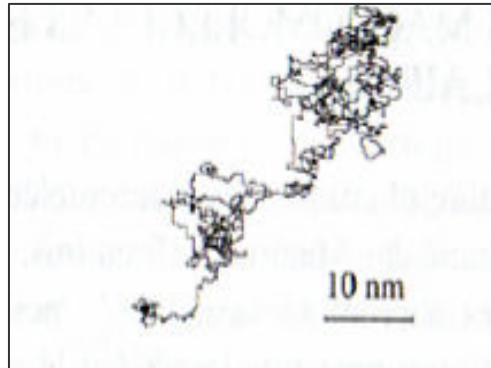


Figure1 : Représentation d'une macromolécule linéaire du polyéthylène [1]

II.2. Structure de base des macromolécules et architecture moléculaire :

La composition élémentaire, la disposition des atomes et leurs liaisons, l'ordre d'enchaînement et les aspects topologiques définissent la structure de base d'une macromolécule. Elle dépend de la nature chimique des unités monomères et des paramètres de synthèse (température, pression, ...etc.)

II.2.1. Configuration et conformation :

a) Configuration :

C'est la manière dont les atomes et groupements latéraux sont disposés le long d'une chaîne. Elle est fixée au moment de la synthèse, et ne peut être modifiée par la suite que par réaction chimique.

b) Conformation :

Par conformation, on entend l'arrangement spatial momentané d'une molécule. La conformation d'une chaîne libre change facilement et rapidement par rotation autour des liaisons simples.

II.2.2. Copolymères :

La polymérisation n'est pas limitée à l'enchaînement de monomères de même type. En faisant réagir deux ou plusieurs monomères différents, on obtient des macromolécules dont les unités sont disposées selon une séquence contrôlable. Ces copolymères combinent les propriétés des polymères purs (homopolymères) qui les constituent, permettant ainsi de synthétiser des macromolécules qui présentent des propriétés sur mesure.

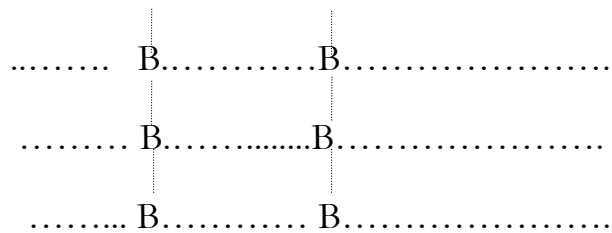
Dans le cas de deux motifs de base A, B, les copolymères peuvent avoir les arrangements suivants :

Copolymères alternés ABABABAB

Copolymères statistiquesAABABABBBAB

Copolymères en blocAA....A-BB.....BB-A.....AA

Copolymère greffé.....A.AA AAAAAAAAAAAAAA



II.2.3. Classification des polymères selon leur comportement mécanique :

On distingue dans un schéma traditionnel de classification des polymères selon leur comportement thermomécanique, trois grandes classes :

- Les thermoplastiques.
- Les élastomères.
- Les thermodurcissables.

Les thermoplastiques : sont des solides généralement solubles, formés de chaînes distinctes bien compactées, liées entre elles par des seules liaisons secondaires (forces de Van Der Waals, ou dipolaire, liaison d'hydrogène....) et mis en forme par chauffage et refroidissement.

Les élastomères : sont des solides souples formés de chaînes peu compactées (à température ambiante) très mobiles, liées entre elles par des liaisons primaires et stables.

Les élastomères thermoplastiques : sont des solides qui ont un comportement semblable à celui des élastomères et une déformabilité semblable à celle des thermoplastiques (polymère en bloc).

Les thermodurcissables: sont des solides infusibles et insolubles formés à partir de segments moléculaires liés entre eux par une densité élevée de liaisons primaires et sont mis en forme de façon irréversible par réaction chimique.

II.2.4. Synthèse des polymères :

On peut distinguer deux mécanismes entièrement différents pour la formation des hauts polymères : la réaction de polycondensation, et la réaction de polymérisation en chaîne.

La réaction de polycondensation :

La croissance de macromolécule est le résultat de réaction chimique classique entre les groupements fonctionnels réactifs des monomères. Cette croissance des masses moléculaires se produit au début de la réaction par condensation des molécules des monomères entre elles et avec celles du polymère déjà formé, puis se poursuit principalement par des réaction de macromolécules entre elles [2].

Les réactions de polymérisation en chaîne :

La polymérisation en chaîne résulte de la formation de centres actifs qui fixent successivement de nombreuses molécules de monomère. Pour une telle réaction, on peut distinguer plusieurs stades dans la formation d'une macromolécule : La réaction d'amorçage dans laquelle se forment les centres actifs, la réaction de propagation ou de croissance de la macromolécule, et éventuellement des réactions de terminaison diverses [2].

II.2.5 Structure des polymères à l'état solide :

A l'état solide, les polymères présentent deux structures :

-La structure amorphe

Les configurations de la chaîne sur une portion notable de la longueur de celle-ci, apparaissent comme régies par le hasard. Les chaînes possèdent une forme plus ou moins repliée sur elles-mêmes et s'imbriquent les unes dans les autres créant ainsi un enchevêtrement qui joue le rôle d'un pontage pour tous les mouvements moléculaires [2,3].

-La structure cristalline

Dans une structure cristalline, les chaînes restent parallèles les une aux autres et des zones ordonnées suivant un réseau triplement périodique pourront apparaître dans le solide [2]. Du fait de l'existence des enchevêtrements entre les chaînes présentes dans la structure amorphe, qui se conservent dans le solide pendant la formation des zones cristallines, la régularité du parallélisme des chaînes se trouve limitée à des portions restreintes (fig.2-a) [2].

Les zones cristallines, appelées cristallites, ainsi créées se présentent sous forme de lamelles (fig.2-b), d'une centaine d'angströms d'épaisseur constituées de chaînes repliées sur elles-mêmes, leur axe restant perpendiculaire au plan de la lamelle [1-4].

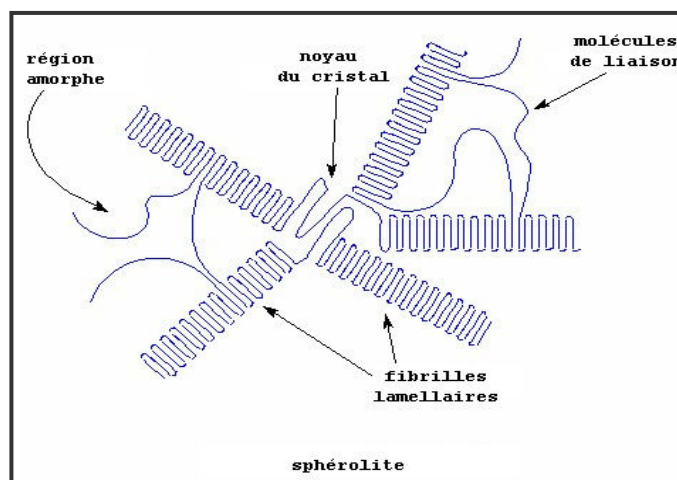


Figure (2-a) : Distribution des zones amorphes et cristallines [2]

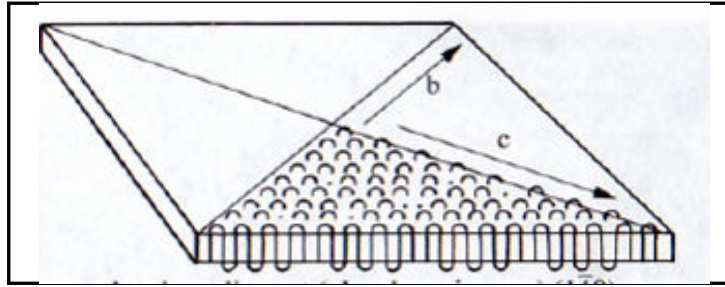


Figure (2-b) : Lamelles cristallines [1]

On peut observer, à l'aide d'un microscope électronique, des structures de type sphérulitique, lorsque ces cristallites deviennent plus organisées. (fig.3). On définit alors, une grandeur caractéristique d'une telle structure qui est : le taux de cristallinité en masse [5], donné par la formule suivante :

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

Avec : ρ_A : densité d'un polymère 100% amorphe.

ρ_C : densité d'un polymère 100% cristallin.

ρ : densité du polymère.

Ce paramètre caractéristique peut être affecté par plusieurs facteurs : la structure chimique, la vitesse de refroidissement... (fig.4)

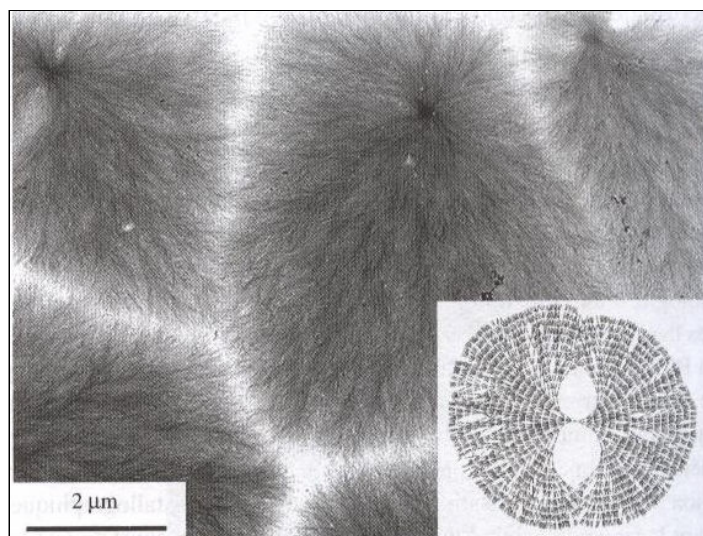


Figure (3) : Structure sphérulitique d'un film mince de Polycarbonate observée par Microscopie Electronique à Transmission (MET). L'encart montre une simulation par ordinateur d'un sphérolite bidimensionnel. [1]

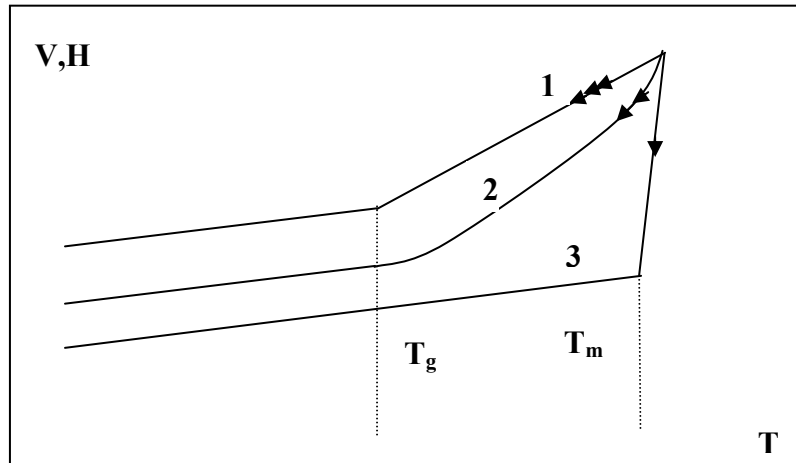


Figure (4) : Influence de la vitesse de refroidissement sur la structure d'un polymère

- (1) phase amorphe –vitesse rapide
- (2) polymère semi-cristallin -vitesse moyenne ou intermédiaire
- (3) polymère cristallin- vitesse lente

III- Relaxations et transitions dans les polymères :

L'évolution d'un polymère en fonction de la température met en évidence des phénomènes de relaxations et de transitions.

III.1. Les relaxations :

Les mesures diélectriques et mécaniques donnent des courbes d'absorption qui présentent un ou plusieurs pics. Ces pics correspondent à des mécanismes de relaxations dans les polymères. La relaxation principale, désignée par α [6-8] est associée à la transition vitreuse. Les relaxations secondaires qui se manifestent au dessous de la température de transition vitreuse T_g sont notées β , γ , ... dans l'ordre décroissant de la température (fig. (5-a)). Au dessus de T_g apparaît parfois un pic qui correspond à la transition liquide – liquide désignée par T_{LL} mis en évidence par Boyer [9] ; ce même auteur désigne aussi par T_{gg1} et T_{gg2} les relaxations situées en dessous de T_g respectivement (fig. (5-b)).

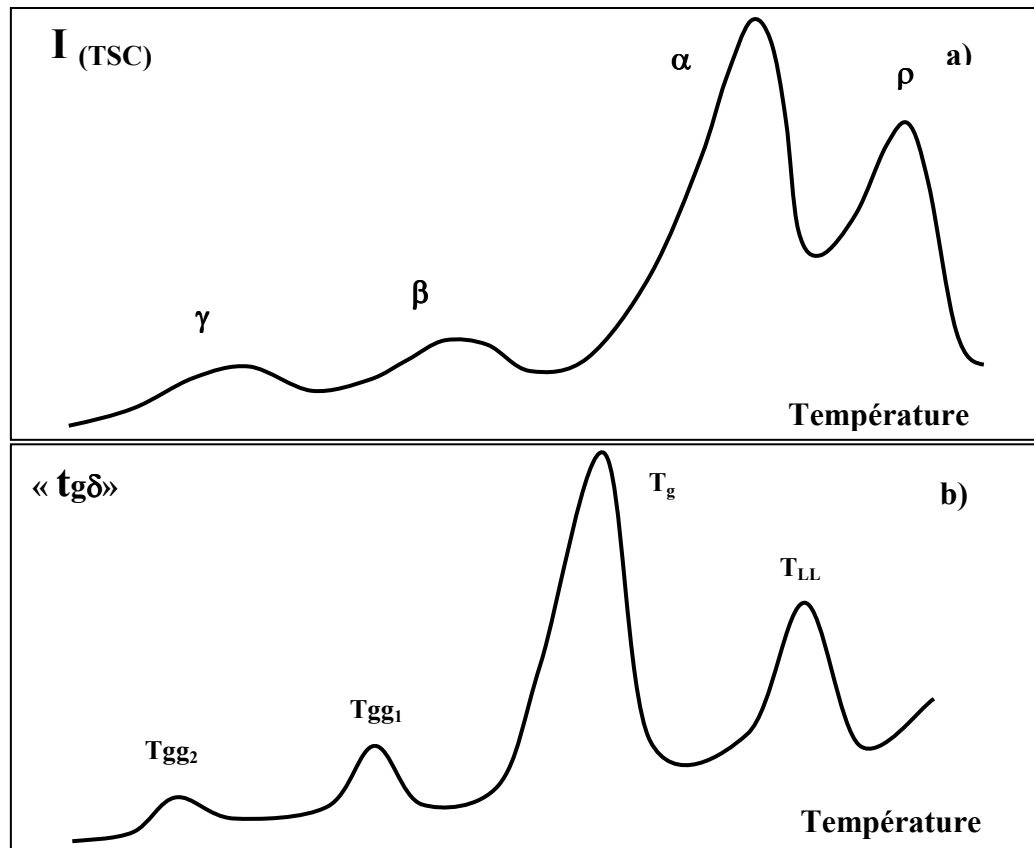


Figure (5) : Représentation des différentes relaxations

a) notation universelle

b) notation proposée par Boyer

a) Relaxations au dessous de T_g :

Aux très basses températures se manifeste la relaxation γ qui se traduit par la libération d'entités lors de l'élévation de la température depuis l'état gelé, et est régie par des mouvements simples de petits groupements d'atomes sans contribution de la chaîne principale.

La relaxation β apparaît à une température plus élevée, associée à une combinaison des rotations de groupements latéraux autour de la chaîne principale et des mouvements de petits segments de celle-ci. Selon le modèle de Schatzki, ces rotations ressemble à un mouvement de manivelle (fig.6) mettant en jeu trois à quatre atomes de carbone et tournant autour d'un axe colinéaire à partir de la chaîne principale [3,8].

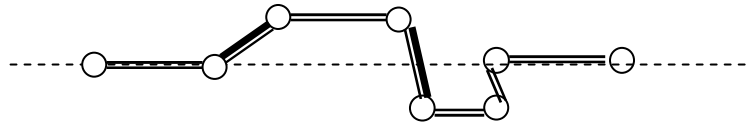


Figure (6) : Modèle de Schatzki

b) Relaxations au dessus de T_g :

Pour un polymère amorphe, une manifestation associée à des mouvements importants mettant en jeu un nombre élevé d'atomes de carbone de la chaîne principale, de l'ordre de 40 à 50 atomes est signalée [4]. Cette dernière se caractérise par un pic de thermocourant de grande amplitude.

III.2.Les transitions :

Une transition de phase se produit lorsqu'un système est amené dans les conditions de température et de pression telles qu'il a la possibilité d'adopter une structure plus stable d'où une enthalpie libre plus faible que dans sa structure initiale.

III.2.1. La transition vitreuse :

Quand un liquide est suffisamment refroidi, sa viscosité augmente brusquement dans une étroite gamme de température et éventuellement, un état semblable au solide est atteint. Un examen au RX montre que cet état d'agrégation est essentiellement amorphe et, dans ce sens, il peut être appelé un liquide. D'un autre côté, sa très haute viscosité le fait ressembler à un solide ordinaire ; son module d'élasticité est, en effet aussi élevé que celui d'un cristal solide. Un tel état, analogue au solide, est généralement appelé état vitreux, et la substance dans cet état, un verre. Les changements qui accompagnent la formation du verre correspondent à ce que l'on appelle : la transition vitreuse. La gamme de température dans laquelle se produit la transition vitreuse est souvent représentée par un point convenablement défini : la température de la transition vitreuse [10].

Toutes les propriétés physiques et mécaniques changent de façon dramatique à la température de transition vitreuse T_g [11] ; on remarque une variation de pente dans les diagrammes des grandeurs thermodynamiques primaires : l'enthalpie $H=f(T)$ et le

volume $V=f(T)$, et une discontinuité pour leur dérivées premières respectives : la chaleur spécifiques C_p , et le coefficient de dilatation thermique α_v (fig.7). Comme noté par Ehrenfest [11], ces discontinuités dans ces dernières, sont la caractéristique d'une transition du second ordre. Cependant, considérer la transition vitreuse comme une transition du second ordre n'est pas valable, car la ressemblance entre la transition vitreuse et une transition thermodynamique du second ordre n'est qu'apparente [12]. Si on considère l'évolution de l'énergie libre G en fonction de la température, il est évident que la phase stable de part et d'autre de T_g est la phase liquide métastable, ce qui est naturellement en contradiction avec la définition même d'une transition thermodynamique du deuxième ordre.

Au voisinage de la température de transition vitreuse, le comportement de la chaleur spécifique est particulier (fig.7), au lieu de la discontinuité des transitions de second ordre, on observe une sigmoïde.

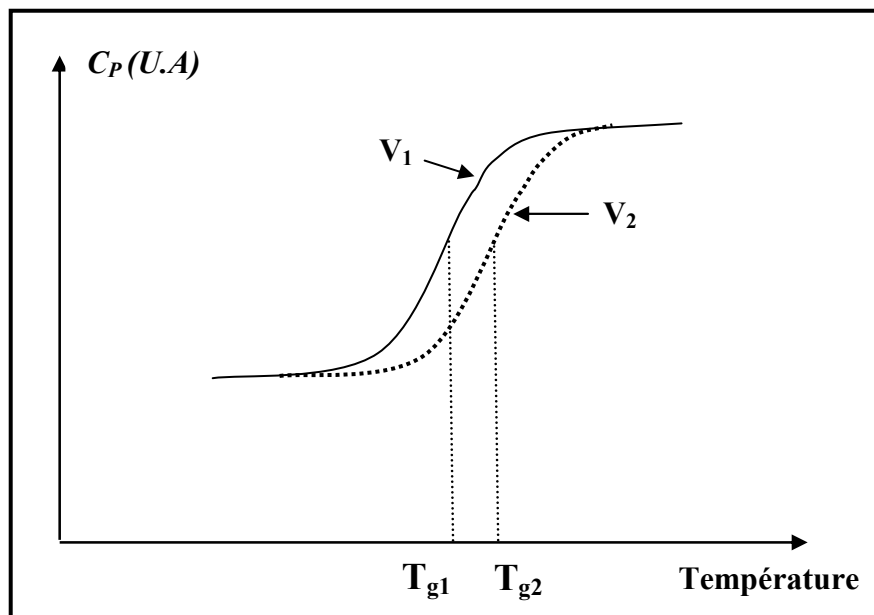


Figure (7) : Variation de la chaleur spécifique d'un polymère lors du refroidissement.

La position en température de la sigmoïde associée à la transition vitreuse, dépend de la cinétique de montée en température, ou du refroidissement. La transition

vitreuse n'est donc pas une vraie transition thermodynamique. Elle a un caractère cinétique.

Sa mesure est donc associée à la vitesse de montée en température.

Cet effet cinétique s'explique par une interaction entre le mécanisme à l'origine de la transition vitreuse et le protocole expérimental de la mesure ; en général, des constantes de temps de l'ordre de 10^3 s, c'est-à-dire, comparables à l'échelle des temps de la manipulation. Il convient alors de parler de domaine de transition vitreuse plutôt que d'une température de transition vitreuse. Naturellement, cet intervalle de température est faible.

a) Facteurs influençant T_g :

Plusieurs facteurs, liés à la composition et à la structure chimique de la chaîne macromoléculaire, peuvent influencer T_g :

- ✓ la structure moléculaire des polymères influe profondément sur les températures de transition vitreuses observées. On peut, au moins séparer les effets observés en deux parties : intermoléculaire et intramoléculaire. Cette dernière réfère aux paramètres structuraux affectant la rigidité des chaînes.
- ✓ La mobilité des chaînes reflète la facilité de rotation des segments les uns autour des autres. Cela est déterminé par la barrière aux rotations internes et par l'obstacle stérique introduit par la présence de substituant dans les segments d'atomes. Cette substitution entraîne une augmentation des forces intermoléculaires et a pour effet d'augmenter T_g .
- ✓ L'encombrement stérique sert à augmenter T_g , car il gêne la flexibilité des chaînes qui est elle-même inversement proportionnelle à T_g .
- ✓ L'effet de la polarité : La présence de dipôles entraîne des interactions polaires fortes entre segments. Par suite, T_g augmente.

- ✓ L'effet de la masse moléculaire : La diminution de la masse moléculaire M_n entraîne une diminution de T_g selon l'expression empirique :

$$T_g = T_{g\infty} - \frac{C}{M_n} \quad (2)$$

Avec :

M_n : Masse moléculaire moyenne en nombre

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

C : Constante caractéristique du polymère

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

Plusieurs autres facteurs peuvent influencer T_g , comme : les diluants, les plastifiants....

b) Moyens expérimentaux pour observer la transition vitreuse :

Il a été signalé que la transition liquide-verre est accompagnée d'un changement important du comportement dynamique du matériau. les méthodes expérimentales sont basées sur l'observation des différentes propriétés physiques, citons à titre d'exemple : la calorimétrie (mesure de chaleur spécifique), la dilatométrie (mesure des variations du volume), la spectroscopie diélectrique (mesure de permittivité diélectrique)...

III.2.2. La transition liquide-liquide :

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

D'après les définitions d'Ehrenfest [11] on enregistre une discontinuité de d^2V/dT^2 qui traduit l'existence d'une transition du 3^{ème} ordre. Une analyse statistique faite par Boyer [9], a également montrée l'existence d'un changement de pente du coefficient α_v au dessus de T_g .

Les études par analyse enthalpique différentielle (DSC) [3] montrent souvent une manifestation d'une transition au voisinage d'approximativement $1,2 T_g$. Dans ce dernier cas, il s'agit en fait d'une discontinuité de dC_p/dT c'est-à-dire de d^2H/dT^2 . Cependant, malgré l'abondance des manifestations de la transition liquide-liquide, la controverse sur l'existence de cette transition est toujours vive.

Chapitre II

Méthodes et dispositifs expérimentaux

I. Méthode des courants thermiquement stimulés (T.S.C.):

I.1. Historique :

La technique des Courants ThermoStimulés a été mise au point en 1964 par Bucci et Fieschi [14]. Elle a initialement été utilisée pour caractériser les défauts ponctuels dans les cristaux simples, tels que les halogénures alcalins [15]. Elle a été étendue, par la suite, à l'étude des propriétés de matériaux très divers : liquides polaires [16], la glace [17], polymères amorphes ou semicristallins [19,20]...

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

I.2. Protocole de Mesure (TSC) :

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

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

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

traduisent l'existence d'une distribution de temps de relaxation. La technique des polarisations fractionnées permet alors leur résolution expérimentale en une série de spectres élémentaires qui peuvent être décrit correctement en faisant l'hypothèse d'un temps de relaxation unique.

Le protocole de mesure TSC est représenté sur la figure (1).

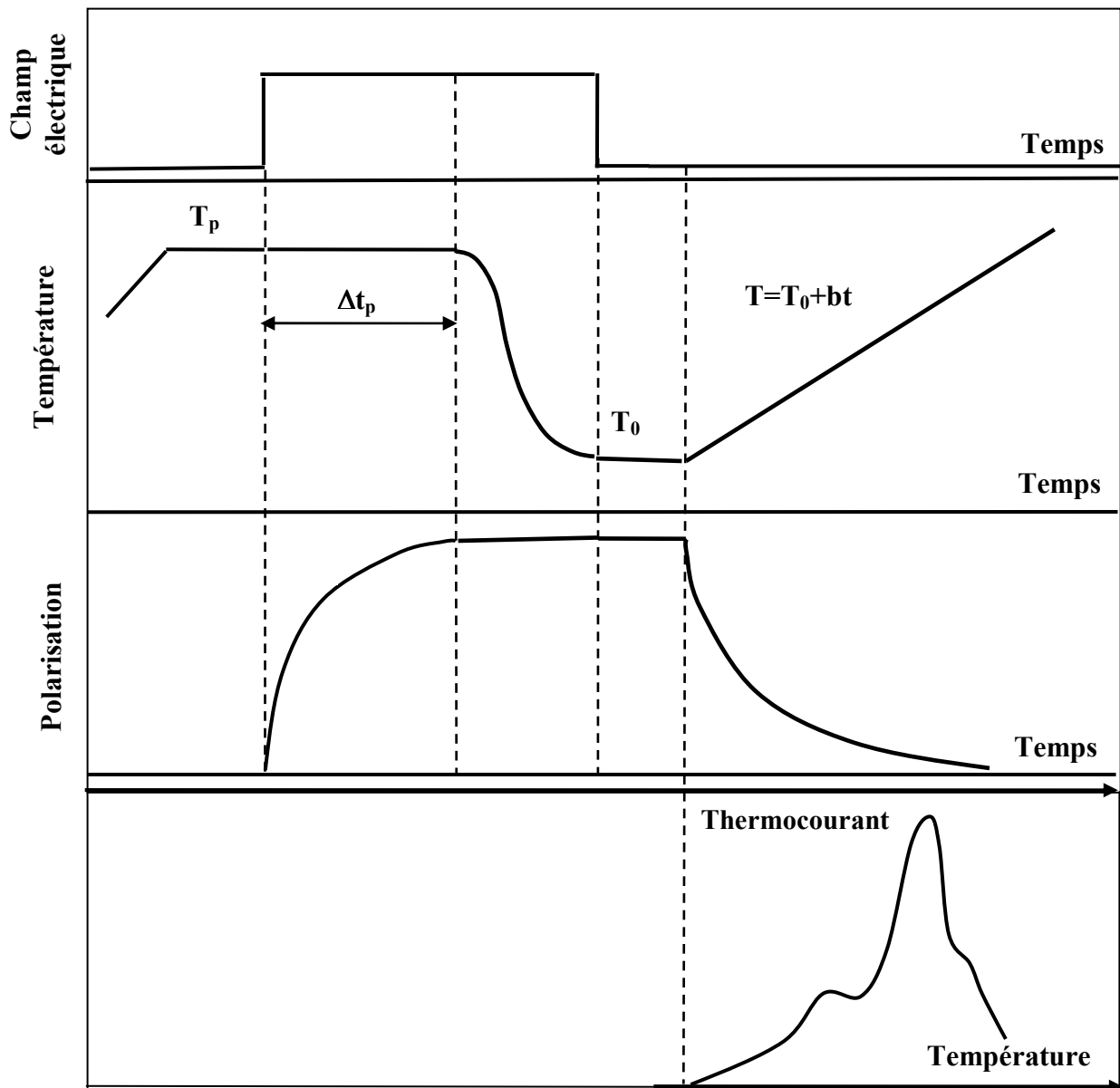


Figure (1) : Principe de la technique des courants thermostimulés

I.3. Résolution expérimentale des spectres complexes :

I.3.1. Technique des polarisations fractionnées :

La technique des polarisations fractionnées [21-23] permet de décomposer les spectres complexes de thermo-courants enregistrés traduisant l'existence d'une distribution de temps de relaxation, en spectres élémentaires à temps de relaxation supposé unique.

Le principe de cette méthode est le suivant :

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

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

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

Le principe de cette technique est illustré sur la figure (2).

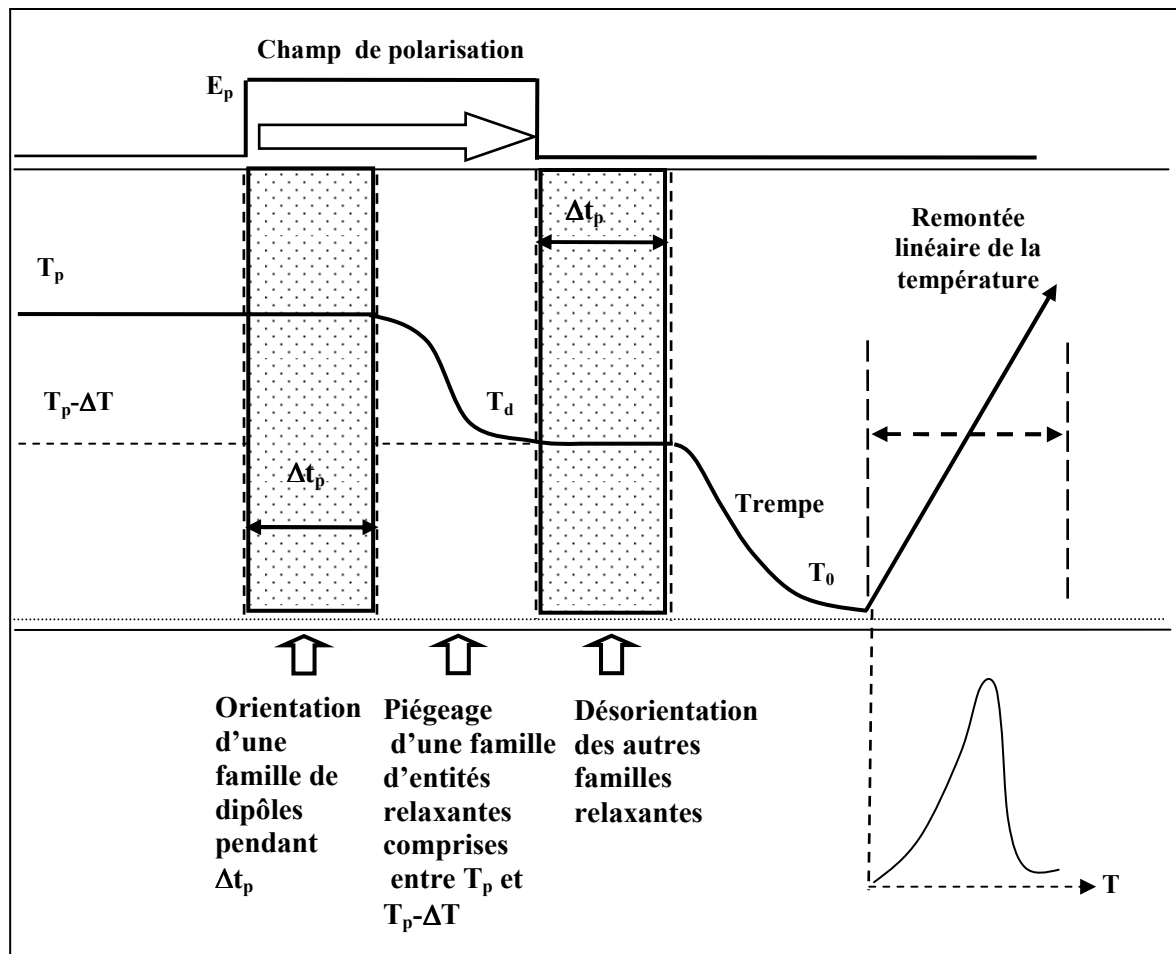


Figure (2): Principe de la technique des polarisations fractionnées

I.4. Dépendance en température du temps de relaxation τ :

Donner une formulation générale du temps de relaxation quel que soit la température est très complexe, vu la variation remarquable du comportement du polymère selon la température à laquelle il est porté de part et d'autre de la température de transition vitreuse, Les expressions du temps de relaxation diffèrent selon que le matériau se trouve à l'état vitreux ou à l'état liquide super-refroidi [24]. Pour résoudre ce problème, on fait appel à deux types de modèles :

Le modèle d'Arrhenius, appliqué à températures inférieures à la température de transition vitreuse T_g [25].

Le modèle de Williams- Landel- Ferry, appliqué à températures supérieures à T_g [26].

I.4.1. Modèle d'Arrhenius :

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

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

Avec :

τ_0 : facteur préexponentiel (temps de relaxation à enthalpie d'activation nulle).

ΔH : l'enthalpie d'activation représentant la hauteur de la barrière d'énergie.

k : constante de Boltzman

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

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

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

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

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

Où τ représente le temps de relaxation de l'unité polarisable.

Une intégration de l'équation précédente donne :

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

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

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

Avec :
 N : nombre de dipôles par unité de volume.
 μ : moment dipolaire électrique de l'unité polarisable.
 k : constante de Boltzmann.
 T_p : température de polarisation.
 E_p : champ de polarisation.

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

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

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

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

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

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

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

a) Théorie des états activés d'Eyring :

Eyring, en se basant sur la théorie des barrières, a traité la rotation des dipôles avec les processus d'activation chimique [27-29]. Dans cette théorie qui est largement utilisée, Eyring commence par considérer une réaction chimique du type : $A+B \rightarrow C$. Il suppose que, pour que cette réaction ait lieu, A et B doivent d'abord former un "complexe activé" : AB^* . Ils doivent par exemple, avoir à s'approcher à une distance minimum l'un de l'autre. Pour former ce complexe activé, ils doivent acquérir une certaine énergie puis, ils doivent réagir pour donner C.

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

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

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

Où : h représente la constante de Planck.

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

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

Cette expression est analogue à celle proposée par Arrhenius :

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

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

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

Hoffman, Williams et Passaglia [30] ont proposé en 1966 un modèle qui permet l'interprétation des résultats obtenus en relaxation mécanique sur des paraffines. Ils divisent les entités mobiles en n sous unités d'enthalpie et d'entropie d'activation ΔH^* et ΔS^* , d'où l'écriture :

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

Avec ΔH_0 est une constante qui dépend de la nature des polymères.

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

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

Utilisée dans l'équation (11), celle-ci devient :

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

Et l'équation d'Arrhenius devient:

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

Avec :

$$\tau_c = \tau_0 \exp \left(\frac{\Delta H}{k T_c} \right) \quad (15)$$

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

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

I.4.2. Modèle de Williams - Landel - Ferry (WLF):

Contrairement au cas précédent, à des températures supérieures à T_g [26], la variation du logarithme du temps de relaxation en fonction de la température n'est plus linéaire, donc décrire le phénomène par le modèle d'Arrhenius ne peut se faire. Williams, Landel et Ferry ont proposé un modèle qui a donné des résultats satisfaisants sur de nombreux polymères. Le temps de relaxation, dans cette théorie, est donné par leur équation empirique :

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

Avec : $T > T_g$

τ_g : temps de relaxation à la transition vitreuse.

T_g : température de transition vitreuse.

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

$C_1=17.4$ et $C_2=51.6$

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

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

Où : α_v : coefficient de dilatation de la fraction de volume libre.

τ_0 : facteur préexponentiel de l'équation de VÖGEL.

T_∞ : température critique pour laquelle ce mécanisme est figé.

I.4.3. Théorie du volume libre de Cohen et Turnbull :

Pour préciser le concept de volume libre, il faut considérer le modèle des sphères rigides. Cohen et Turnbull [10,31] définissent par le volume en excès, la quantité : $\Delta V = V - V_0$, où V est le volume moyen par molécule, et V_0 est le volume de Van Der Waals de la molécule. Soit R_0 le rayon d'une molécule et R le rayon de la cage formée par ses plus proches voisins. Cohen et Turnbull supposent que, pour $R \ll R_0$, il faut une grande énergie pour redistribuer le volume libre en excès, alors que si $R \gg R_0$, le volume en excès peut être redistribué sans modification énergétique. On appelle « volume libre » V_f , cette partie du volume en excès qui peut être redistribué sans apport d'énergie.

On peut donc écrire :

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

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

$$f = V_f / V$$

On écrit alors :

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

Avec α_f un coefficient homogène à un coefficient de dilatation thermique.

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

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

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

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

$$C_2 = T_g - T_\infty$$

I.5.Exploitation de pic de thermocourant :

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

I.5.1. La méthode d'intégration partielle (MIP) :

Elle a été proposée par Bucci-Fieshi et Guidi [32], elle permet de donner des résultats aussi précis que le pic soit bien isolé, et c'est cette méthode que nous utiliserons pour l'exploitation de nos résultats.

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

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

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

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

D'où :

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

Ceci permet l'accès à la polarisation $P(t)$, qui représente l'aire hachurée sous le pic du spectre CTS élémentaire étudié, (figure3).

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

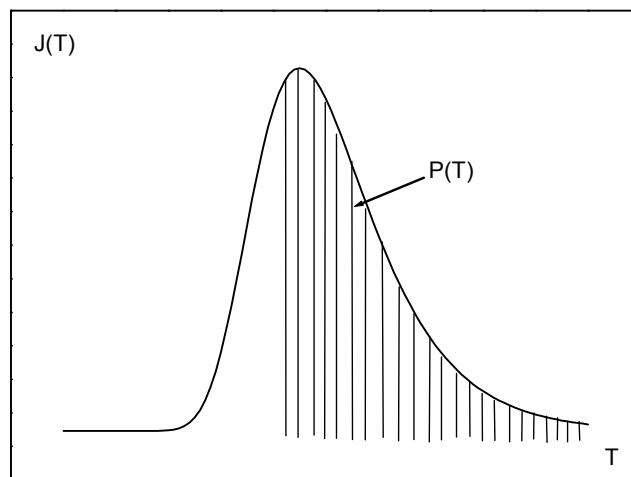


Figure (3): Exploitation d'un pic élémentaire T.S .C.

Le tracé semi-logarithmique τ en fonction de l'inverse de la température présente une linéarité, si le temps de relaxation suit une loi d'Arrhénius. Les paramètres d'activation ΔH et τ_0 sont déterminés à partir du calcul de la pente de la droite obtenue $\Delta H/k$ et de l'ordonnée à l'origine $\text{Ln}\tau_0$, respectivement.

On a élaboré un programme orienté objet sous visuel Basic® (6) permettant un calcul précis des enthalpies d'activation en se basant sur cette méthode (voir annexe).

I.5.2. Méthode de la pente initiale :

Cette méthode a été proposée par Garlin et Gibson [7], elle est couramment utilisée mais elle est moins précise que la méthode précédente.

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

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

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

Une variante de cette méthode est appelée : **la méthode des pentes initiales successives**, elle est utilisée pour résoudre les spectres de thermo-courants notamment si on veut éviter de faire des remontées élevées de la température. Son principe proposé par Gobrecht et Hoffman [7] est le suivant :

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

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

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

I.5.3. Méthode des demi-hauteurs :

L'évaluation de l'énergie d'activation est obtenue rapidement par cette méthode si le pic de thermocourant est bien isolé ; notamment si on peut avoir les températures du maximum T_M et à mi-hauteur T_1 avec précision (figure 4).

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

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

Avec k est la constante de Boltzmann.

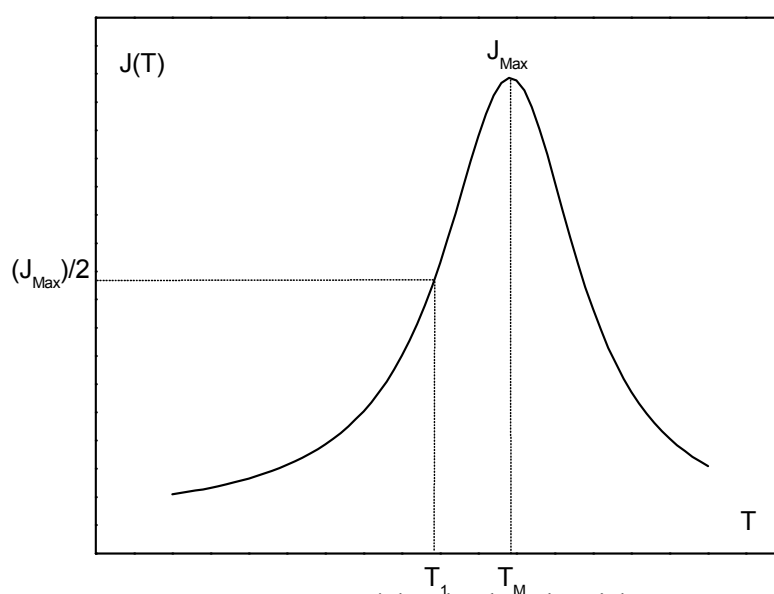


Figure (4) : Méthode des demi-hauteurs

I.5.4. Nouvelle approche pour l'évaluation des enthalpies d'activation :

Cette approche proposée par N.BENREKAA [33], permet d'évaluer les enthalpies d'activation par un calcul rapide sans tenir compte de la dépendance des temps de relaxation $\tau(T)$.

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

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

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

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

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

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

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

Où :

$$\begin{cases} f = \frac{\Delta H}{kT} & \text{pour } T < T_g \\ f = \frac{\Delta H}{k(T - T_\infty)} & \text{pour } T > T_g \end{cases}$$

Pour la majorité des polymères $f \geq 5$, cela ne suffit donc pas pour considérer que les valeurs de ΔH calculés à partir des équations (27) et (29) sont identiques.

L'approximation asymptotique atteint ses limites notamment pour $\Delta H > 0,8$ eV.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Où :

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

avec $\ln e = 1$

I.6.Détermination des caractéristiques diélectriques par TSC:

I.6.1.Equations de Debye :

La permittivité d'un matériau se manifeste communément par l'augmentation de la capacité d'un condensateur lorsque l'espace inter-électrode initialement vide est rempli d'un isolant condensé. Cette augmentation est liée à l'aptitude du matériau à se polariser dans un champ à cause des déplacements en sens opposé des charges positives et négatives [34].

L'application d'un champ électrique alternatif à un matériau solide ou liquide, formés de dipôles identiques sans interaction fait apparaître un phénomène de relaxation dipolaire. Cette relaxation au sens de Debye est un phénomène purement visqueux.

L'équation dite de Debye donnant la permittivité complexe ϵ^* en fonction de la fréquence est donnée par [34] :

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (36)$$

Avec τ : le temps de relaxation d'une famille de dipôles supposé unique.

$\omega = 2\pi f$ (f est la fréquence équivalente aux T.S.C valant de 10^{-2} à 10^{-4} Hz).

$\epsilon_s, \epsilon_\infty$ sont les constantes diélectriques avant et après la relaxation.

Les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique complexe ϵ^* sont données par les équations de Debye :

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (37)$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \cdot \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (38)$$

Les courbes de dispersion et d'absorption relatives respectivement aux permittivités réelle et complexe sont représentées sur les figures 5 et 6.

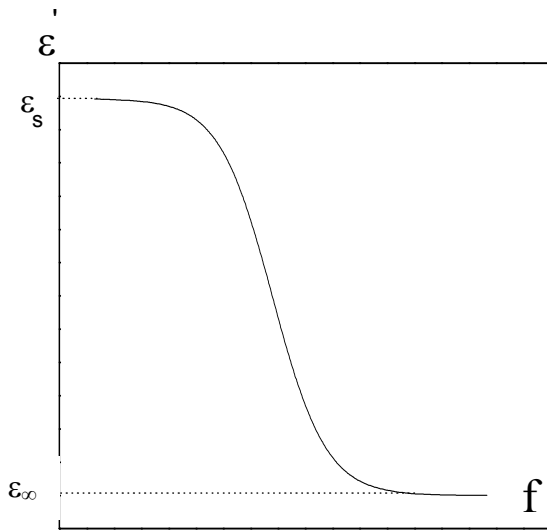


Figure (5) : Variation de la dispersion diélectrique ε' en fonction de la fréquence.

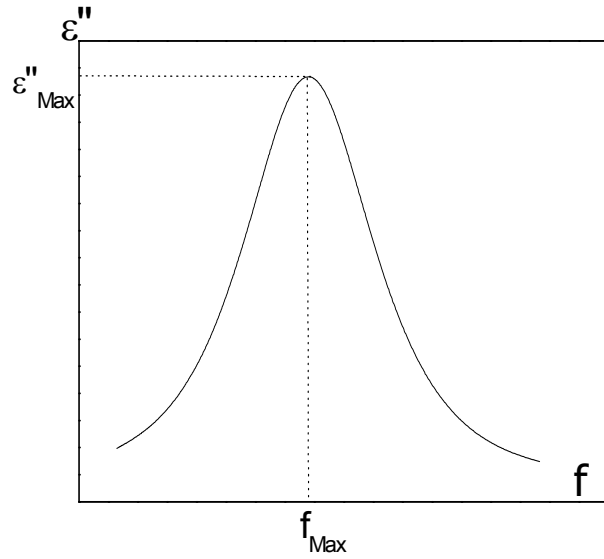
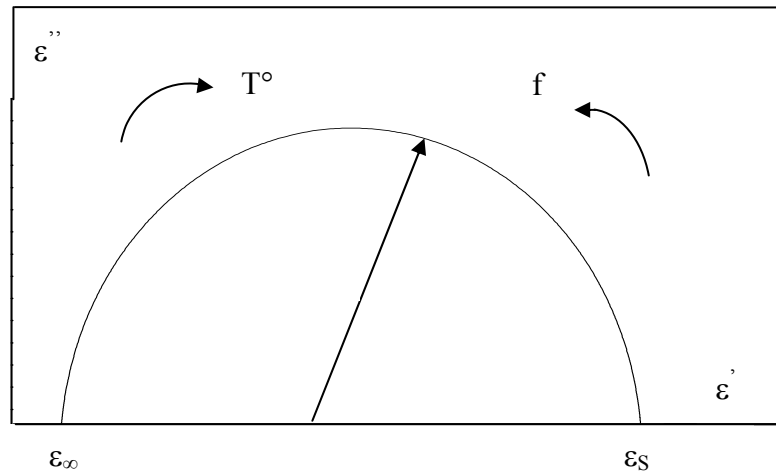


Figure (6) : Variation de l'absorption diélectrique ε'' en fonction de la fréquence.

Dans le plan $(\varepsilon', \varepsilon'')$, le diagramme représentatif de la permittivité complexe donnée par (36), est un demi cercle de rayon $(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})/2$, centré sur l'abscisse à une distance $(\varepsilon_s + \varepsilon_{\infty})/2$ de l'origine. Cette représentation (Figure 7) connue sous le nom de Cole et Cole est donc donnée par l'équation :

$$\left(\varepsilon' - \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_{\infty}}{2} \right)^2 + \varepsilon''^2 = \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{2} \right)^2 \quad (39)$$



Figure(7) : Diagramme de Cole et Cole.

I.6.2.Calcul des paramètres diélectriques ϵ' et ϵ'' à partir des spectres TSC :

Le calcul des facteurs ϵ' et ϵ'' se fait directement à partir des équations (37) et (38) après avoir déterminé le temps de relaxation $\tau(T)$ donné par la relation (1) (cf. Chapitre II), et par la connaissance de la dispersion diélectrique relative ($\epsilon_s - \epsilon_\infty$). Cette dernière peut être déduite facilement à partir de l'équation qui la relie avec la polarisation totale P_0 donnée par :

$$P_0 = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \epsilon_0 E \quad (40)$$

Où P_0 est l'aire sous le pic de thermocourant donnée par :

$$P_0 = \int_0^{\infty} J(t) dt \quad (41)$$

Nous pourrions ainsi calculer expérimentalement les parties réelle et imaginaire ϵ' et ϵ'' de la constante diélectrique et tracer leur variation en fonction de l'inverse de la température, ainsi que les diagrammes de Cole et Cole.

I.6.3.Effet de la température :

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

Les courbes d'absorption $\varepsilon'' = f(1/T)$ sont d'autant plus aiguës que l'énergie d'activation est grande.

Dans un diagramme de Cole et Cole, $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$, pour une fréquence fixe et une température variable, l'évolution de la température est dans le sens contraire de celui des diagrammes de Cole et Cole conventionnels (Fig.7).

I.7.Dispositif expérimental (TSC):

Le banc de thermocourants comporte trois parties :

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

I. 7.1. La cellule de mesure :

La figure (8) représente une coupe longitudinale de la cellule de mesure. Elle est constituée d'un cylindre creux, qui contient à l'intérieur deux électrodes circulaires horizontales, en acier inoxydable, de diamètre $d=14\text{mm}$, qui forment un condensateur plan, entre lesquelles on place l'échantillon à étudier. Elles sont fixées par des tiges rigides qui servent d'amenées de courant et sont isolées à l'aide d'une plaque de téflon qui sert à réduire les effets parasites pouvant se présenter lors du chauffage.

L'électrode de masse, porte une sonde en platine (PT100) placée dans un orifice, permettant de mesurer la température de l'échantillon avec une grande précision. Quant à l'électrode de mesure, elle permet d'effectuer les différentes opérations de polarisation et de dépolarisation, selon sa connexion suivant les positions suivantes :

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

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

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

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

I.7.2. Le groupe de pompage :

Un groupe de pompage (figure 9) est relié à la cellule de mesure, et sert à effectuer un dégazage. Ce groupe est constitué d'une pompe primaire à palettes type Alcatel couplée à une pompe secondaire à diffusion d'huile. Un jeu de vannes permet d'effectuer les différentes opérations. Des manomètres à sorties analogiques permettent de mesurer la pression à l'intérieur de la cellule de mesure, et l'ensemble est relié à celle-ci à l'aide de tuyaux métalliques flexibles (tombac) pour éviter les transmissions de vibrations mécaniques.

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

I.7.3. Le circuit électrique de mesure :

Il est illustré sur la figure 10.

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

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

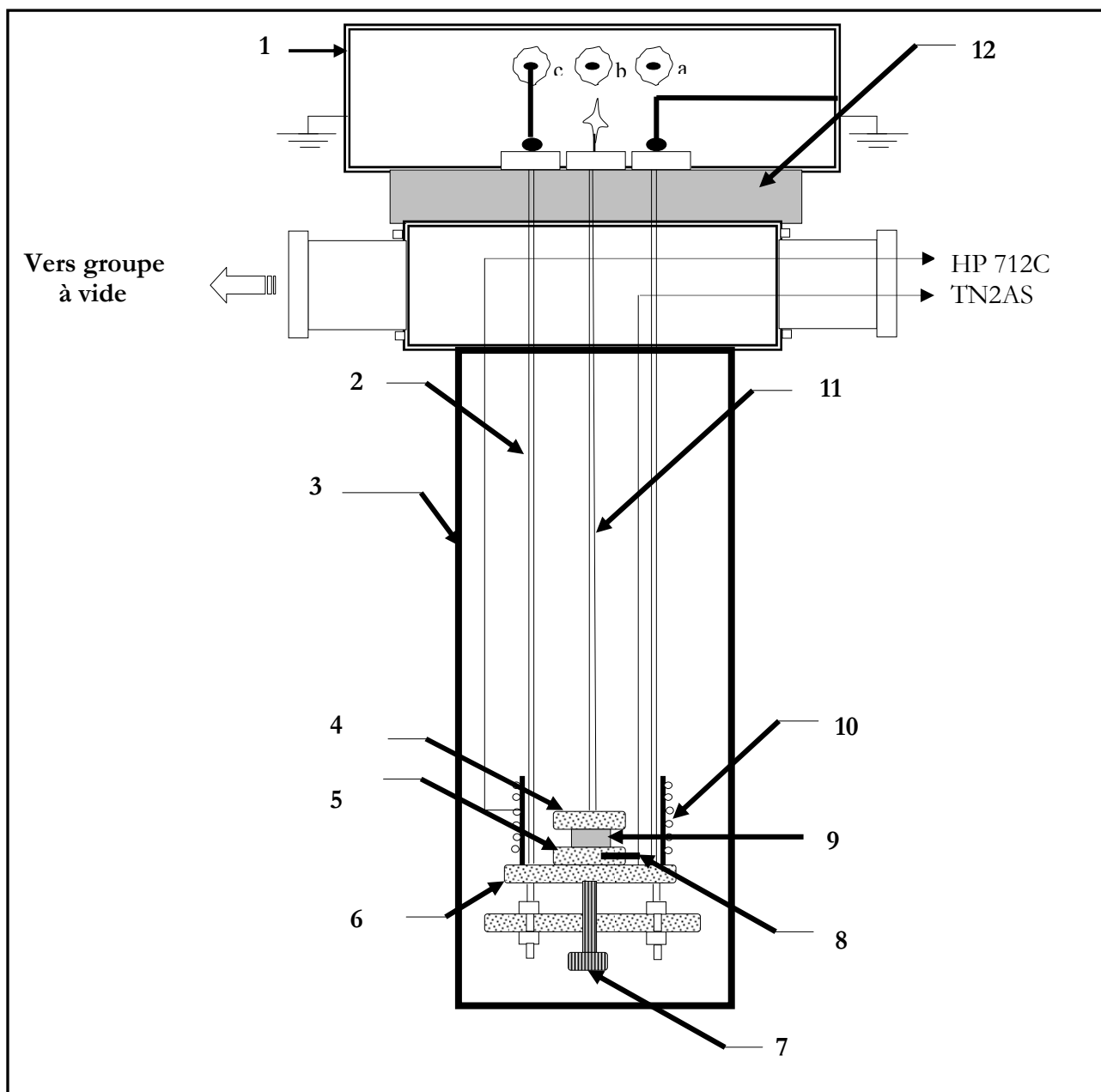
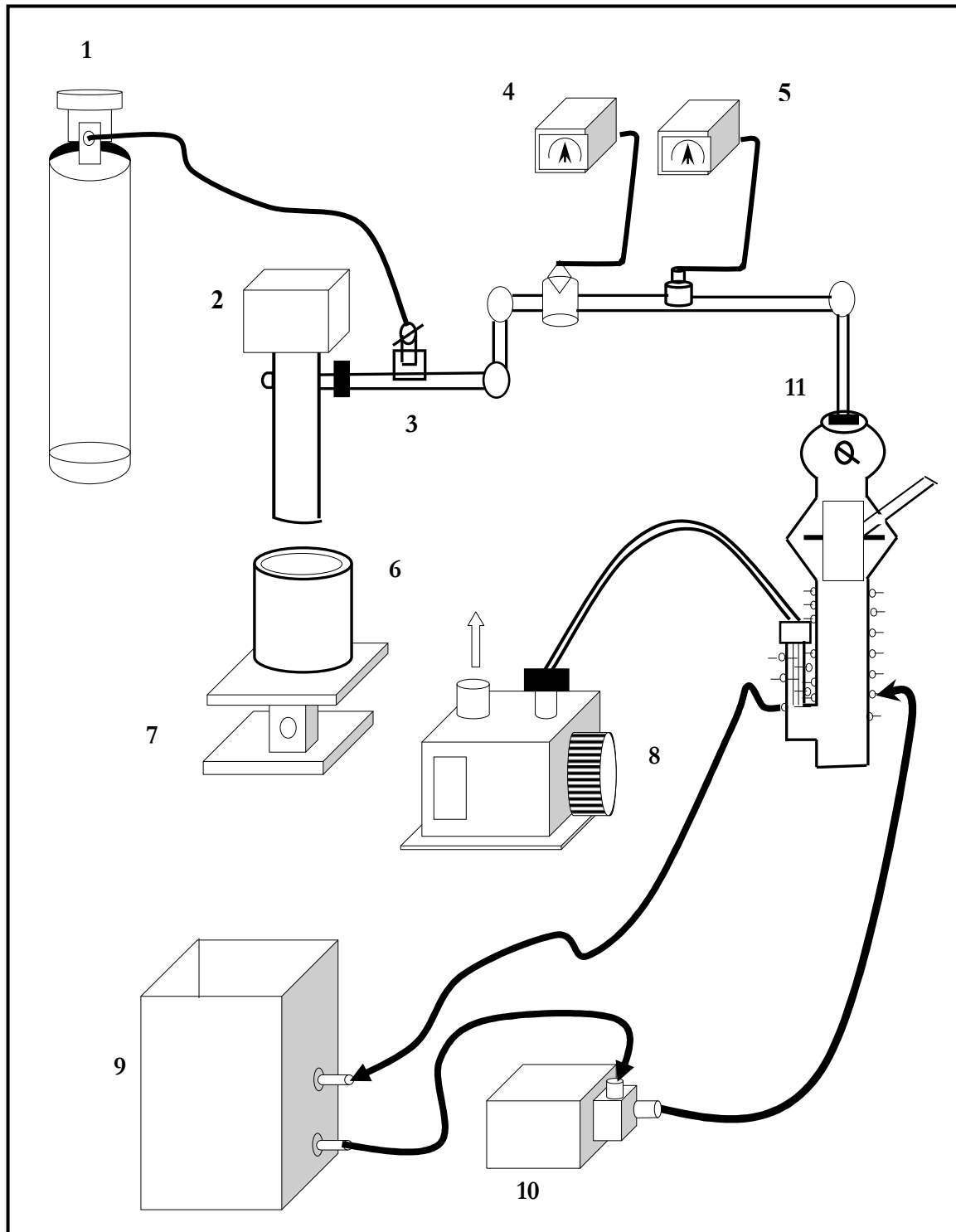


Figure (8) : Coupe longitudinale de la cellule de mesure

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



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

Figure (9) : Le groupe de pompage

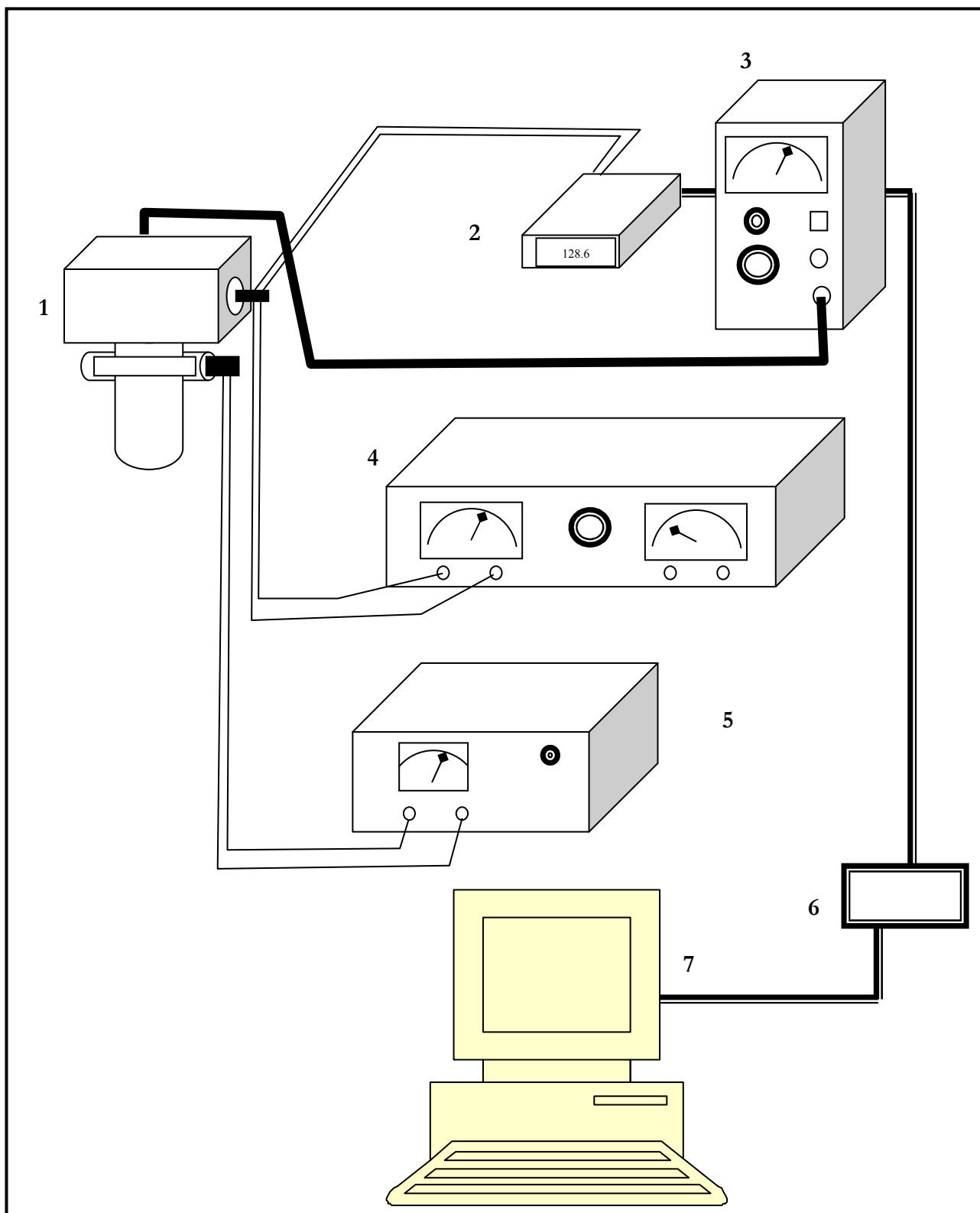


Figure (10) : Schéma synoptique du dispositif expérimental de mesure et d'enregistrement

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

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

La technique d'analyse enthalpique différentielle est une méthode commode pour la mesure des propriétés thermiques d'un matériau. Cette technique a été développée au début comme un outil pour caractériser les transitions thermiques dans les polymères, mais elle trouve actuellement des applications croissantes dans la recherche sur l'alimentation et les biopolymères [35]. De plus, la technique DSC permet de réaliser un bilan énergétique [36].

II.1.Principe de la méthode DSC :

Le schéma de principe est illustré sur la figure (11). Le microcalorimètre est constitué de deux compartiments totalement indépendants. Le premier est constitué d'un four contenant l'échantillon à étudier, le second est réservé à la référence inerte.

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

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

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

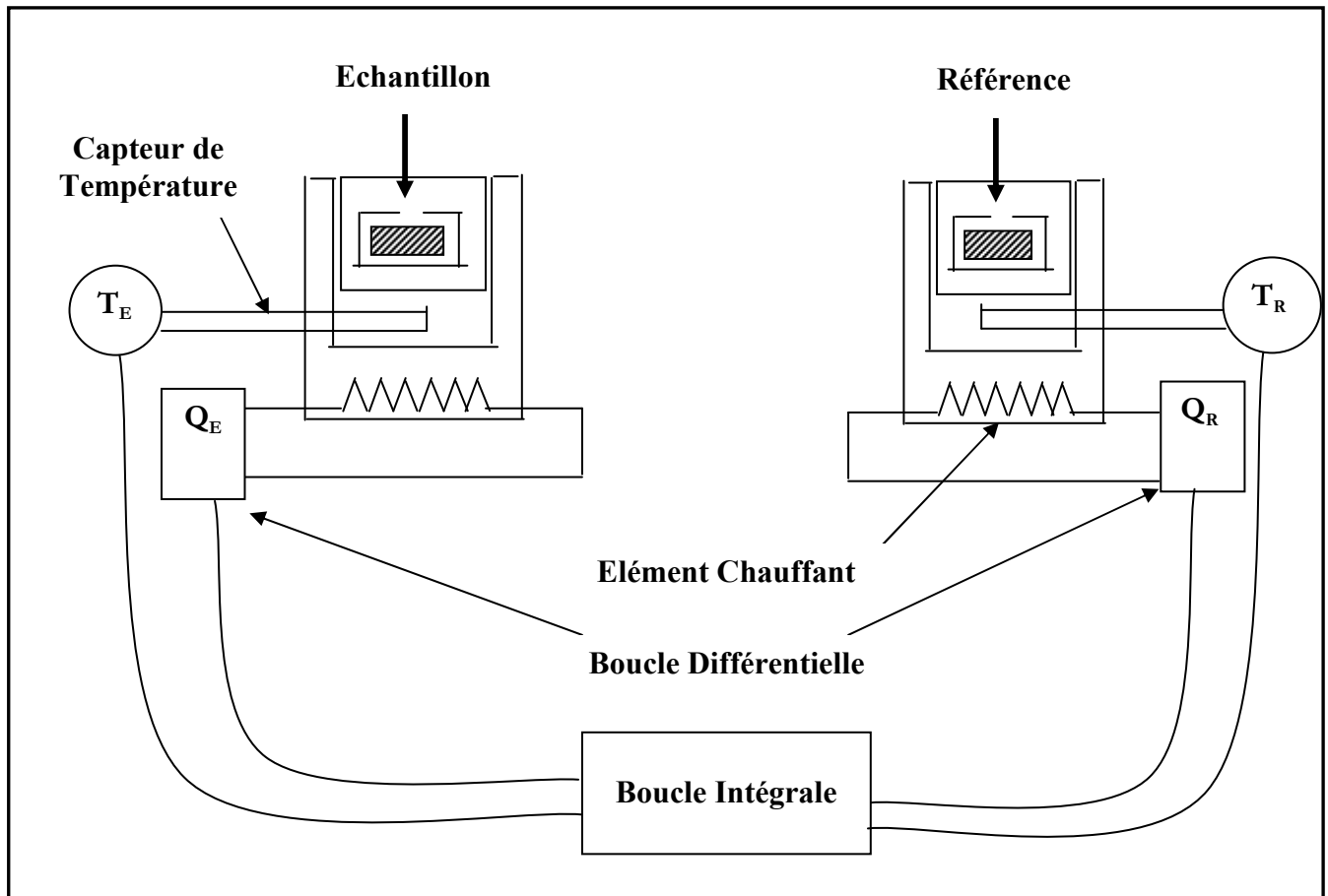
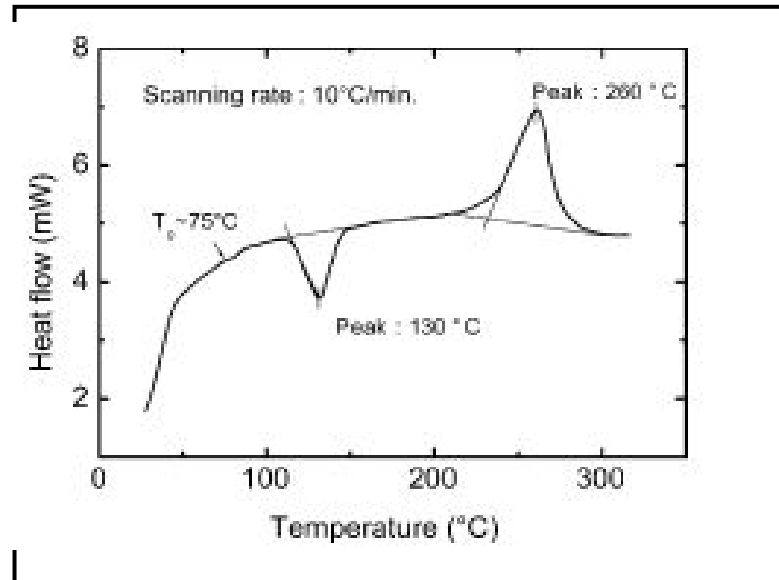


Figure (11) : Schéma de principe de la DSC [24]

II.2. Analyse des spectres DSC :

Un thermogramme DSC peut fournir plusieurs informations thermiques concernant le matériau étudié. Elle permet l'observation des différentes transitions thermodynamiques de différents ordres, ainsi que la détermination de plusieurs facteurs comme le pourcentage de cristallinité. Un thermogramme DSC type d'un PET amorphe est donné sur la figure (12).



Figure(12) : Thermogramme DSC d'un échantillon de PET amorphe.

Plusieurs événements peuvent être observés sur cette figure. Deux transitions de premier ordre, dont leur manifestation thermique est traduite par un pic exothermique de cristallisation (à 130°C sur la fig.12), et un pic endothermique de fusion (à 260°C). Ces transitions nécessitent une chaleur latente et leur enthalpie mise en jeu est déterminée par l'aire sous le pic correspondant [37], ce qui permettra d'évaluer le taux de cristallinité du matériau donné par :

$$\chi = \frac{\Delta H_f - \Delta H_{cr}}{\Delta H_0} \quad (35)$$

Avec :

ΔH_f : l'enthalpie de fusion.

ΔH_{cr} : l'enthalpie de cristallisation.

ΔH_0 : l'enthalpie de fusion d'un échantillon 100% cristallisation

Un autre événement est observé, à 75°C, associé à une transition très importante et caractéristique au matériau, qui est la transition vitreuse ; c'est une transition d'aspect

cinétique et représentée par un saut brusque ou par un changement de pente de spectre de transition DSC.

La figure (13) représente la variation de C_p en fonction de la température dans le domaine de transition vitreuse, qui montre différentes manières permettant de déterminer la température de transition vitreuse [24,38].

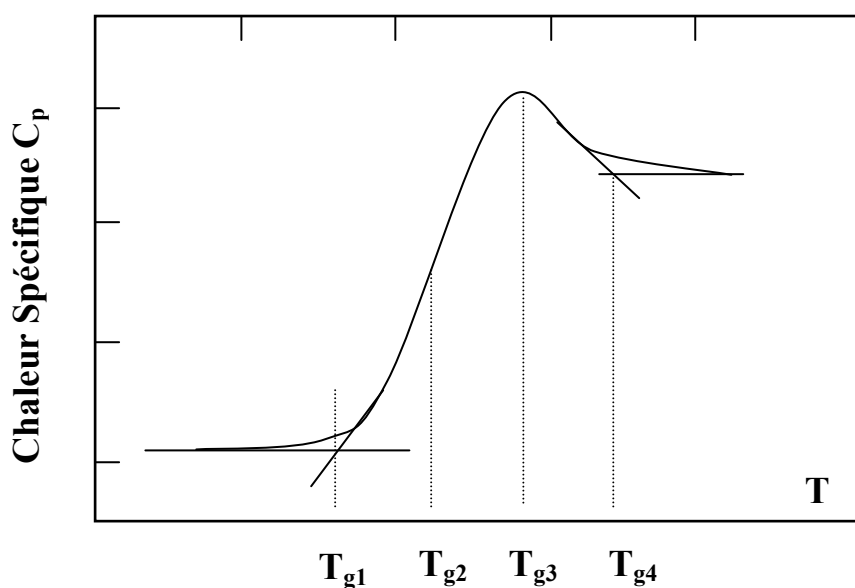


Figure (13) : Thermogramme schématique $C_p(T)$; différentes définitions de T_g

T_{g1} : correspond à la température où l'on détecte, au chauffage, le début de l'évolution structurale du système pour aller de l'état isoconfigurationnel figé vers l'état d'équilibre métastable.

T_{g2} : est la température où la courbe $C_p(T)$ présente un point d'inflexion ou bien celle où C_p est égale à la moyenne arithmétique de $C_p(\text{verre})$ et de $C_p(\text{liquide})$.

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

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

Chapitre III

Le vieillissement physique des polymères amorphes

I. Concepts généraux du vieillissement physique :

I.1. Introduction :

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

L'exploration du vieillissement physique a débuté il y a plus de 70 ans où il a été suggéré que les solides amorphes ne sont pas en équilibre thermodynamique à des températures inférieures à leurs températures de transition vitreuse [39].

I.2. Mécanisme :

Pendant le refroidissement d'un polymère depuis l'état liquide surfondu, la baisse de température provoque un ralentissement progressif de la vitesse des réarrangements moléculaires. Cette vitesse est suffisamment rapide dans le cas liquide, permettant de maintenir l'équilibre de la structure à chaque valeur de T , cependant, dans la région de la transition vitreuse, elle est du même ordre de grandeur que la vitesse de refroidissement, ce qui ne permet pas aux chaînes de se mettre en place ; la structure du polymère s'écarte alors de celle de l'équilibre et le polymère est donc à l'état vitreux [40].

Si on arrête le refroidissement à une température inférieure à T_g , la structure du polymère se fige avec un excès d'enthalpie et de volume, et la nature du non équilibre de cet état (i.e état vitreux) fournit une force motrice thermodynamique au système pour amener ces quantités à leurs valeurs d'équilibre par l'intermédiaire des réarrangements moléculaires et l'accroissement du resserrement de chaînes. Les unités structurales des chaînes moléculaires bougent pour atteindre des configurations basses en énergie. Si on maintient cet état en fonction du temps, à une température T_v

inférieure à T_g (voir figure (1)), ces quantités thermodynamiques vont diminuer, et le système va évoluer vers l'état correspondant au liquide surfondu ; ainsi, un processus de relaxation lent se met en place dans le matériau, et c'est cette évolution au cours du temps qui est appelée : vieillissement physique ou relaxation structurale [41,42].

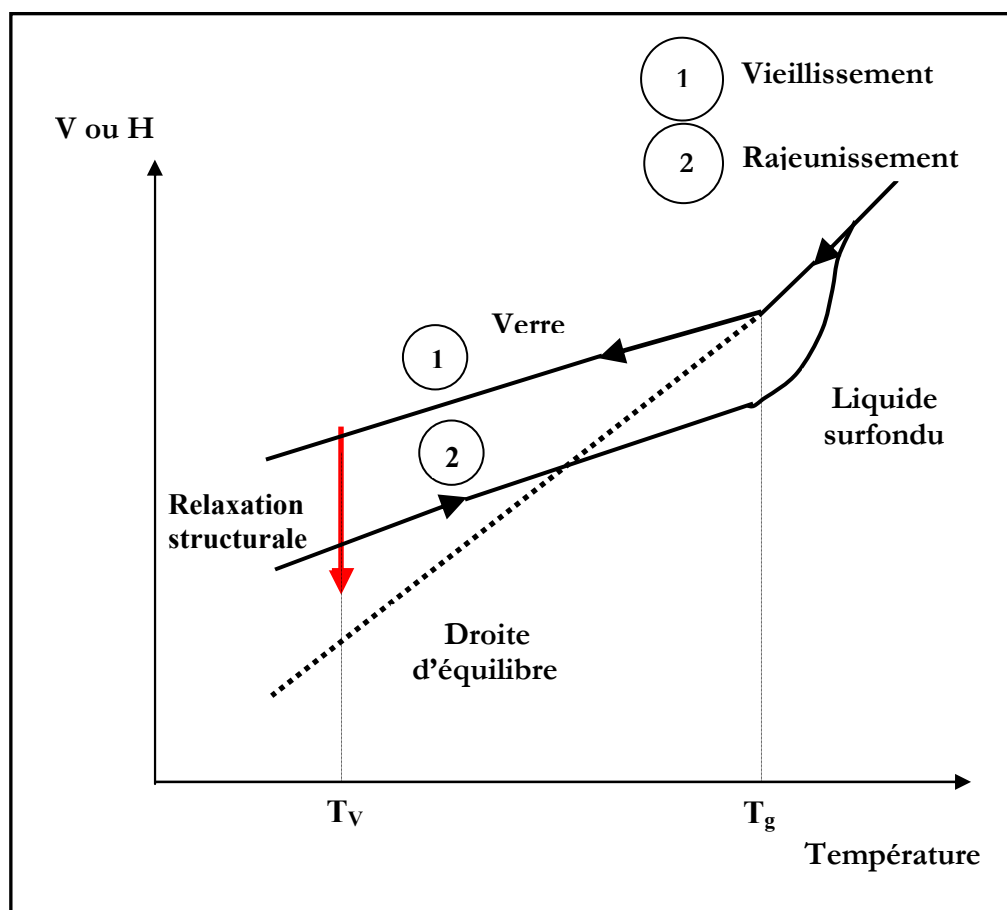


Figure (1) : Evolution de l'enthalpie H ou du volume V en fonction de la température lors de la relaxation structurale d'un polymère amorphe.

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

pour interpréter ce comportement, incluent les concepts de volume libre et de conformation de chaîne [42].

Pour une meilleure compréhension du processus du vieillissement physique, on se réfère à la figure (2), où le volume libre et le temps de relaxation sont tout les deux tracés en fonction de la température pour un échantillon trempé d'une température T_0 supérieure à T_g à une température de vieillissement T_v inférieure à T_g . Au-dessus de T_g , le temps de relaxation et le volume libre suivent la prédiction de l'équation WLF. Cependant, comme l'échantillon est trempé en passant par T_g , un changement perceptible se produit. Dans l'état vitreux, le volume libre est gelé à une valeur presque constante, par conséquent, le volume libre change peu avec la température. Si l'échantillon est vieilli (à l'état vitreux) à une température T_v , une diminution davantage du volume libre se produit avec le temps. Cette diminution progressive au cours du temps est essentiellement le processus de vieillissement physique [44].

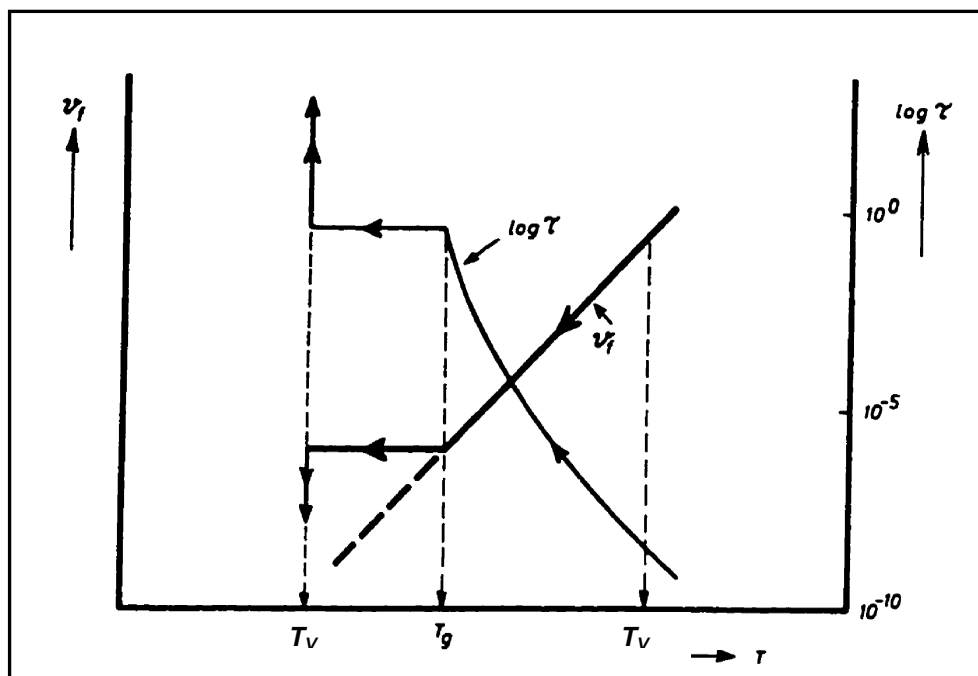


Figure (2) : Représentation du volume libre et du temps de relaxation lors du refroidissement à travers T_g [43].

I.3. Intervalle d'efficacité :

La vitesse avec laquelle la relaxation de volume se produit est très dépendante de la température de vieillissement, particulièrement sa proximité à T_g . Généralement, le vieillissement physique qui se produit aux températures très proches de T_g (de 5 à 10°C) va être plus rapide et plus efficace que celui produit à basses températures, puisque l'échantillon est déjà très proche de l'équilibre [40,42,44]. Pour les très basses températures en particulier, au dessous de la transition secondaire T_β , les transitions secondaires puissent persister encore, cependant, elles ne causent pas de vieillissement considérable au polymère puisqu'elles ne contribuent pas apparemment au changement de volume libre et/ ou au comportement de la relaxation [42,44].

I.4. Relation entre le volume libre et la mobilité moléculaire :

Le vieillissement physique est relativement lent à cause de la faible mobilité de la phase vitreuse, bien que, le changement de volume libre durant le vieillissement soit peu important, il peut avoir encore un effet considérable sur la mobilité moléculaire [43], il existe donc une corrélation directe entre les deux ; la mobilité moléculaire diminue au tant que le volume libre disponible diminue (figure3) [42]. Cette diminution est d'abord lente, mais lorsque le resserrement de chaîne atteint un degré critique, elle chute à zéro. Ceci est représenté sur la figure (2) par l'augmentation dans le temps de relaxation, qui n'est autre que l'inverse de la mobilité. Cette augmentation (i.e. diminution en mobilité) peut conduire à des changements souvent dramatiques dans plusieurs propriétés physiques dues aux vieillissement physique, comme la transition ductile-fragile (ductile-brittle transition). La relation la plus générale entre la fraction de volume libre "ffv" et la mobilité "M", comme elle était décrite par Struik [45], est :

$$\ln M = A - \frac{B(T)}{ffv^\gamma} + \varphi(T) \quad (1)$$

où A est une constante, B et φ des fonctions qui dépendent du temps, et γ est un exposant positif. Cette équation peut être réduite en plusieurs formes plus communes avec un choix adéquat des constantes. Par exemple, si B(T) et $\varphi(T)$ sont considérés

comme constantes, et $\gamma=1$, on obtient les modèles de Turnbull-Cohen-Doolittle-WLF [44].

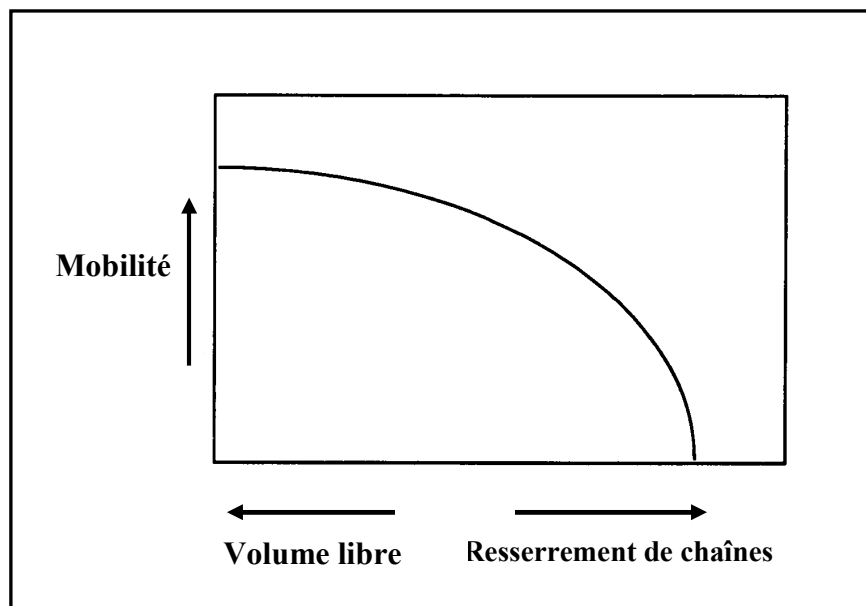


Figure (3) : Relation entre le volume libre et la mobilité moléculaire [45]

I.5. Le processus d'auto-limitation :

Un autre concept important pour comprendre le vieillissement physique est le processus auto-limitation (self-limiting process). Comme il a été décrit auparavant, la mobilité diminue avec la diminution du volume libre ; Struik a proposé une relation entre la mobilité M et la durée du vieillissement t_v , donnée par :

$$M \sim \frac{K}{t_v} \quad (2)$$

Où K est une constante de proportionnalité. Cette relation montre que la mobilité est d'autant plus faible que le temps de vieillissement est grand, ceci affecte donc la vitesse à laquelle le volume libre relaxe puisqu'elle dépend de la mobilité instantanée du système. En conséquence, comme la relaxation du volume libre continue, la vitesse à laquelle elle

évolue continue à diminuer, et c'est ce que l'on appelle : le processus d'auto-limitation [44]. Les cinétiques directes (diminution de H) sont auto ralenties, la mobilité moléculaire devient de plus en plus faible que le système évolue vers des états de plus basse énergie. Le phénomène de vieillissement physique se ralentit de lui même, et il pourra durer donc très longtemps. Le matériau peut évoluer pendant plus de 10^4 ans, pour une température de vieillissement située à une trentaine de K au dessous de T_g [38].

I.6. La thermoréversibilité :

Contrairement au vieillissement chimique, le vieillissement physique est un processus réversible. Il suffit de chauffer le système à une température supérieure à T_g , pour que toute histoire thermique antérieure du vieillissement physique soit effacée. La haute mobilité dans l'état caoutchoutique rompe la relaxation de volume précédente produisant ainsi un échantillon non vieilli, c'est le processus de rajeunissement [44] (figure (1)).

II. L'effet du vieillissement physique sur quelques propriétés des polymères :

Comme nous l'avons vu précédemment, les polymères amorphes présentent des comportements différents selon leur situation au-dessous ou au-dessus de leur température de transition vitreuse. En particulier, ils subissent des évolutions de leur état structural, lorsqu'ils sont maintenus au cours du temps à une température inférieure à T_g . Ces évolutions affectent à leur tour les différentes propriétés du matériau, notamment, les propriétés mécaniques, thermodynamiques, électriques.... Nous allons, dans ce qui suit, présenter quelques effets du vieillissement physique sur ces propriétés.

II.1.L'effet du vieillissement physique sur les propriétés électriques :

Plusieurs études expérimentales ont montré que le vieillissement cause de fortes variations dans les propriétés des polymères au moins dans le domaine de température limité par T_g et la température à laquelle la plus haute transition secondaire (généralement connue par la transition β) se fige. En ce qui concerne l'influence du

vieillissement physique sur les propriétés électriques, il est clair que la mobilité moléculaire joue un rôle important dans les mouvements dipolaires et le transport de charges d'espace. Le vieillissement physique affecte les propriétés diélectriques au dessous de T_g , de la même façon qu'il affecte les propriétés de glissements mécaniques à faibles déformations [44], i.e, le processus de polarisation doit être retardé. La diminution du volume libre qui accompagne le vieillissement diminue la mobilité, restreint la migration des ions qui se déplacent d'un site vacant vers un autre, et affecte ainsi, la conduction.

a. La relaxation primaire α :

Van Turnhout et al [46], ont été les premiers à mettre en évidence les évolutions importantes des propriétés électriques pendant le vieillissement physique. Cette étude a été réalisée sur du poly (chlorure de vinyle) ou PVC par des mesures de conductivité et de courants de dépolarisation.

Ces auteurs ont montré que les courants de dépolarisation enregistrés pendant une remontée en température, passent par un maximum qui est d'autant plus faible que le vieillissement est important : la polarisation de l'échantillon diminue quand le vieillissement augmente. Ces résultats ont été confirmés, par la suite, par les travaux effectués par d'autres auteurs sur d'autres polymères [40].

Les figures (4) et (5) représentent l'influence du temps et des différentes températures de vieillissement sur le courant et la polarisation du PMMA. Les mesures ont été faites par la méthode des courants de dépolarisation thermiquement stimulés TSDC. On peut observer une réduction de presque de moitié de la hauteur et de l'aire du pic α après seulement 5 heures de vieillissement, et aussi la diminution de la polarisation a plus de 50% pour des températures qui se situent à environ 25°C au dessous de T_g [47]. Ces comportements sont le résultat d'une décroissance graduelle de la mobilité des chaînes, provoquée par le décalage des temps de relaxation des mouvements moléculaires vers des temps plus long au cours du vieillissement [40].

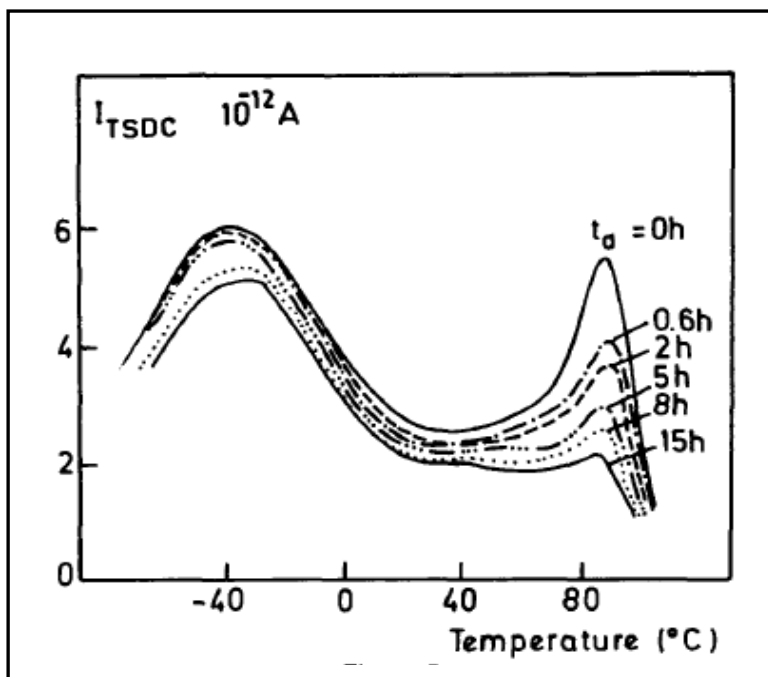


Figure (4) : Effet du temps de vieillissement sur les modes de relaxation α et β du PMMA mesuré par TSDC, ($T_V = 77^\circ\text{C}$) [47].

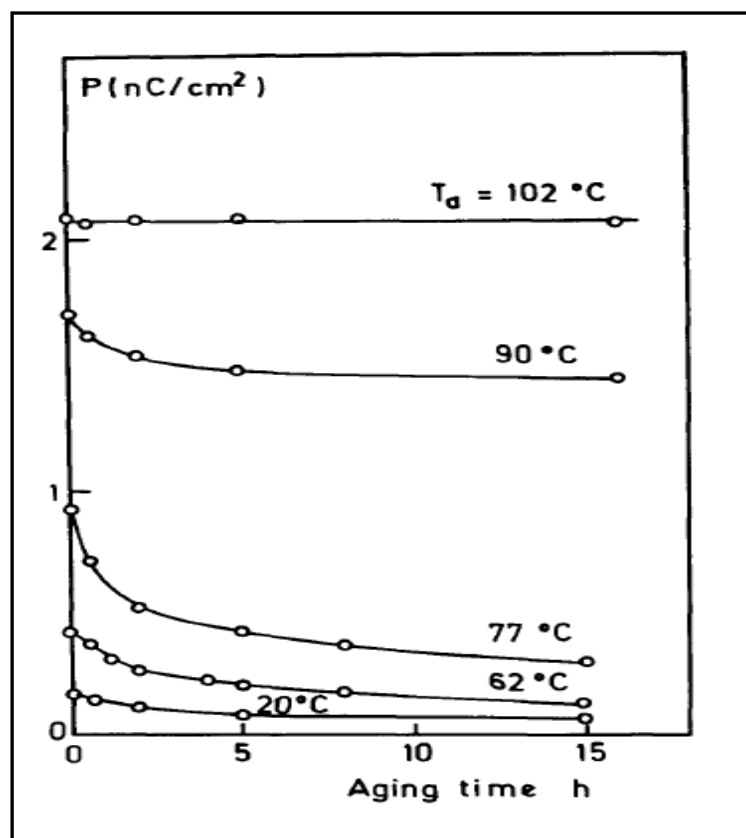


Figure (5) : Effet du temps de vieillissement physique t_a , à différentes températures de vieillissement T_V sur la polarisation du PMMA mesuré pour le pic α par TSDC [47].

b. Les pertes diélectriques :

Le vieillissement physique a une influence très marquée sur les mesures des pertes diélectriques, faites à des fréquences relativement basses (10^{-2} à 1 kHz). Il a été remarqué que le coefficient de pertes diélectriques diminue en fonction du temps de vieillissement, et que les variations observées sont, particulièrement, fortes durant les premières heures de vieillissement. La vitesse de cette diminution est maximum pour des températures de vieillissement localisées à environs quelques dizaines de degrés au-dessous de T_g . Un exemple sur le PMMA illustre cette influence (figure (6)).

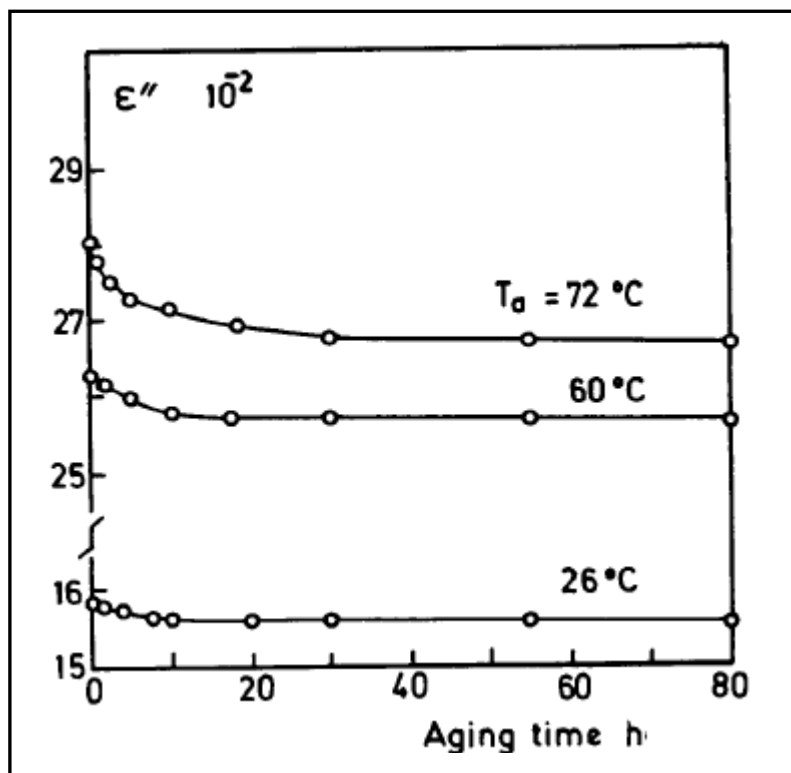


Figure (6) : Effet du temps de vieillissement t_a , à différentes températures de vieillissement T_v sur le coefficient de pertes diélectriques [47].

II.2. L'effet du vieillissement physique sur les propriétés thermodynamiques :

On a vu précédemment, que le refroidissement d'un polymère depuis l'état liquide à une température au dessous de la température de transition vitreuse T_g , entraîne des

changements dans les propriétés thermodynamiques des polymères : l'enthalpie H , et le volume spécifique V , et dans leurs dérivées premières respectives : la chaleur spécifique C_p , et le coefficient de dilatation thermique de volume α_v . De nombreuses études ont mis en évidence la diminution de V et H pendant le vieillissement physique. Dans le cas des polymères amorphes, deux faits expérimentaux remarquables sont observés [38]:

- La durée de cette évolution est d'autant plus grande que la température de vieillissement physique est basse.
- L'amplitude de variation de V et H augmente lorsque la température de vieillissement diminue.

Deux exemples sont illustrés sur les figures (7) et (8), où on remarque que l'excès d'enthalpie représenté par le pic endothermique, est de plus en plus important que le temps et la température de vieillissement augmentent, et que l'emplacement de ce pic se déplace vers les plus hautes températures.

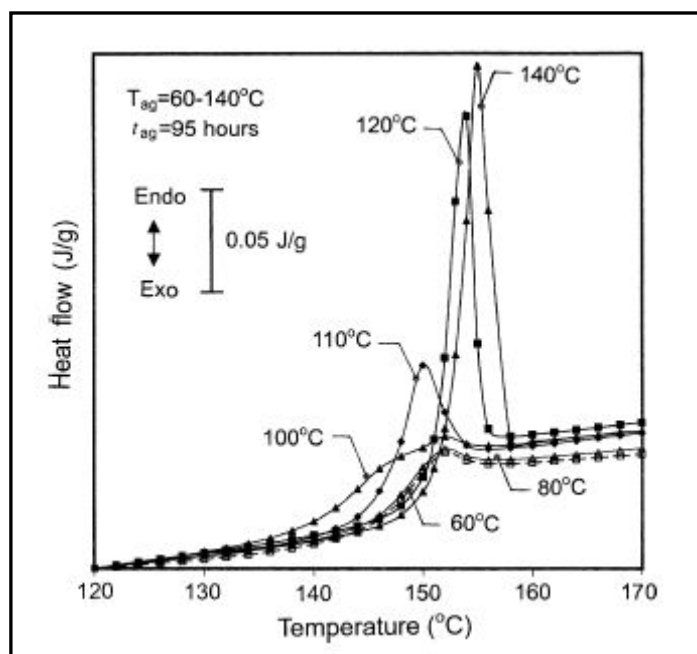


Figure (7) : Thermogramme DSC pour des échantillons de PC vieillis pendant 95h à différentes températures [41].

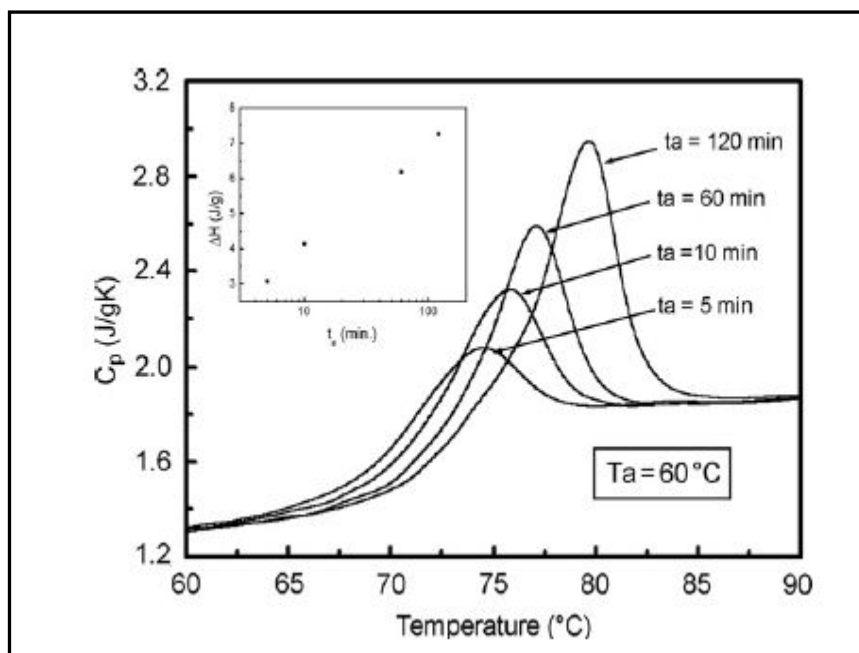


Figure (8) : Thermogramme DSC pour des échantillons de PET après un recuit à 60°C pour différents temps de vieillissement [48].

III. Procédures expérimentales du vieillissement physique :

Afin d'étudier le vieillissement physique des échantillons, deux procédés expérimentaux ont été choisis.

III.1. Procédé par DSC :

L'échantillon à étudier est chauffé à une température T_0 nettement supérieure à T_g , afin d'effacer toute histoire thermique antérieure. Il est ensuite trempé rapidement à la température de vieillissement T_v inférieure à T_g , et maintenu à cet état pendant un temps de vieillissement t_v .

Après ce traitement thermique, on procède à l'enregistrement du spectre DSC de l'échantillon vieilli, de la température ambiante jusqu'à la fin du pic endothermique (figure ((9-a))).

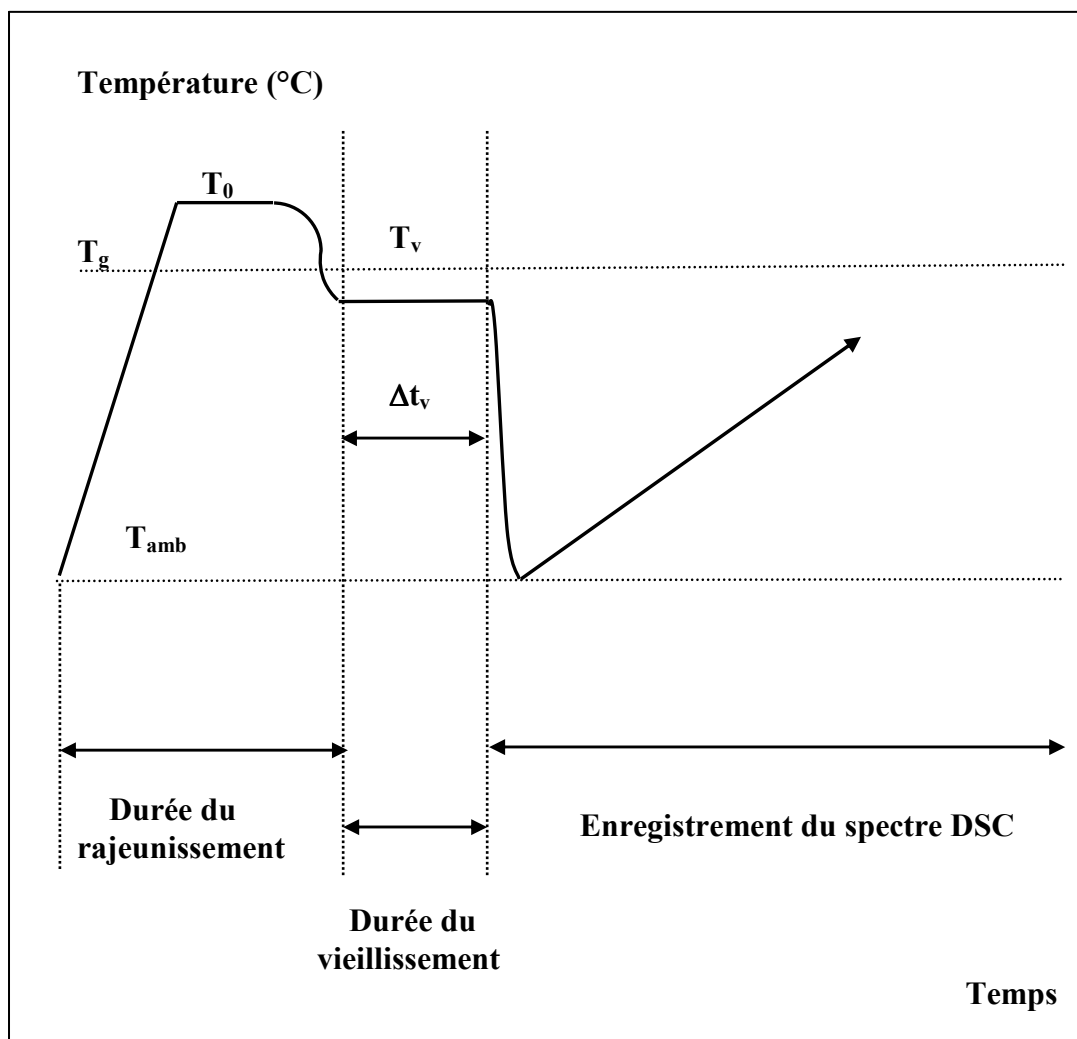


Figure (9-a) : Protocol expérimental du vieillissement physique par DSC

III.2. Procédé par TSC :

L'enregistrement du spectre de thermocourant de l'échantillon vieilli par TSC, se fait après un traitement thermique semblable à celui par DSC. L'application du champ électrique, dans le cas d'un recuit isotherme à T_v , n'est faite qu'après écoulement du temps de vieillissement t_v (figure (9-b)).

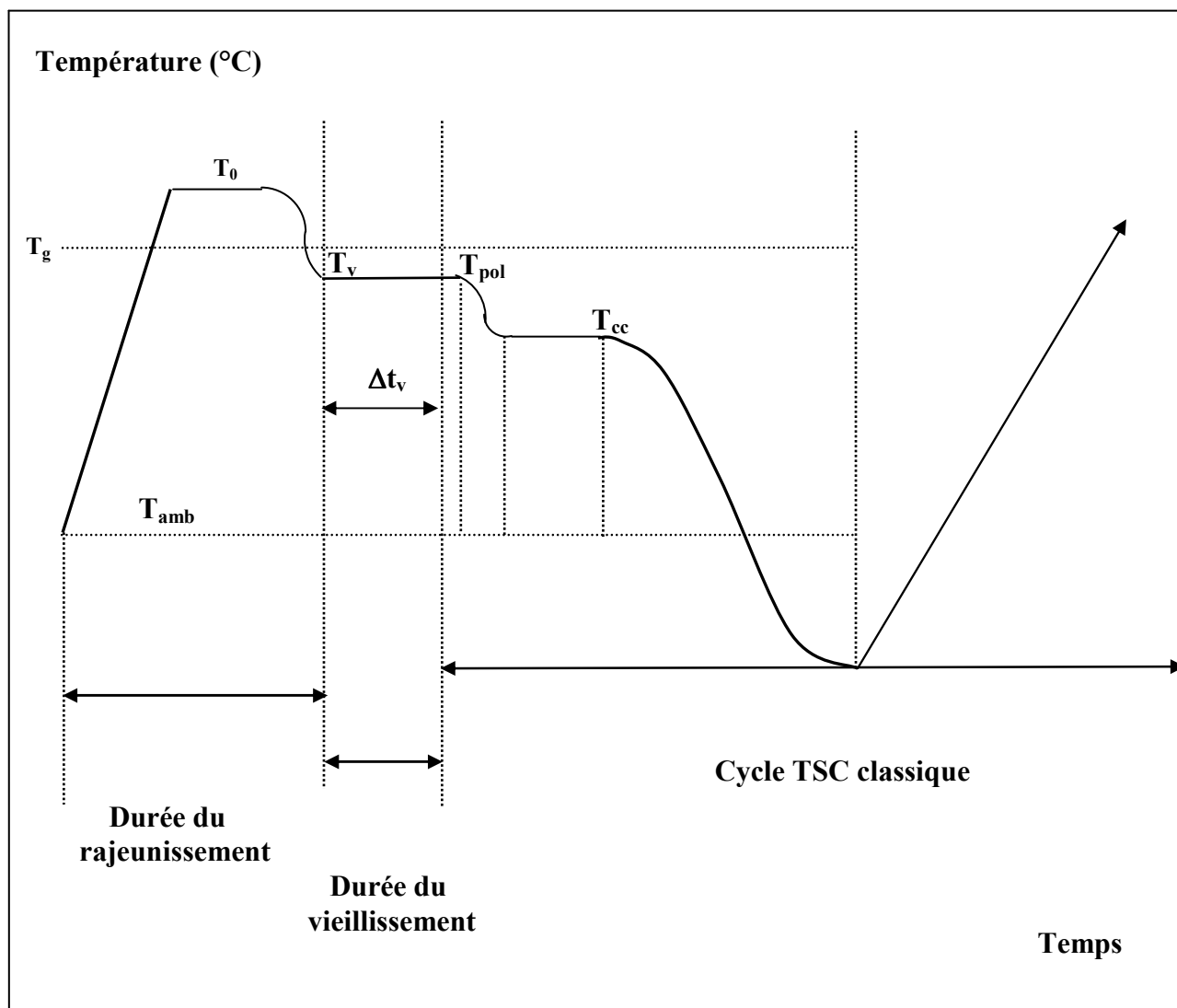


Figure (9-b) : Procédé expérimental du vieillissement physique par TSC

IV. Détermination des caractéristiques thermiques par DSC :

IV.1. Détermination de l'excès d'enthalpie :

Durant l'enregistrement d'un thermogramme DSC après vieillissement physique, l'échantillon est chauffé à vitesse contrôlée, à travers la transition vitreuse. L'enthalpie qui a relaxé durant le processus de vieillissement, va être regagnée à, ou au voisinage de T_g , et va se montrer comme un pic endothermique.

Il existe au moins deux méthodes de détermination de l'aire de ce pic qui peut être utilisée pour le calcul de l'excès d'enthalpie. La méthode la plus simple est d'extrapoler la

ligne de base du spectre DSC au dessus de T_g , jusqu'à ce qu'elle touche la ligne de base au dessous de T_g , et prendre ensuite l'aire renfermée.

La deuxième méthode qui est plus compliquée que la première, consiste à soustraire la courbe DSC de l'échantillon non vieilli, de la courbe DSC de l'échantillon vieilli, on aura ainsi la valeur de l'excès d'enthalpie. Cette méthode est considérée plus précise que la première puisqu'elle prend en compte l'augmentation de T_g causée par le vieillissement. Ces deux méthodes sont illustrées sur les figures (10-a) et (10-b).

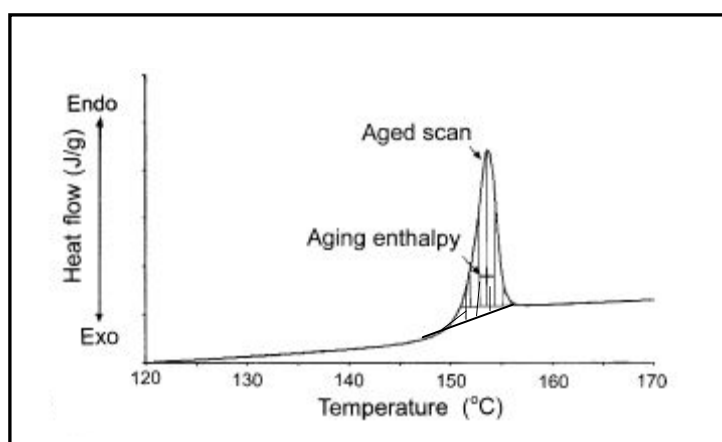


Figure (10 -a) : Mesure de l'excès d'enthalpie par extrapolation

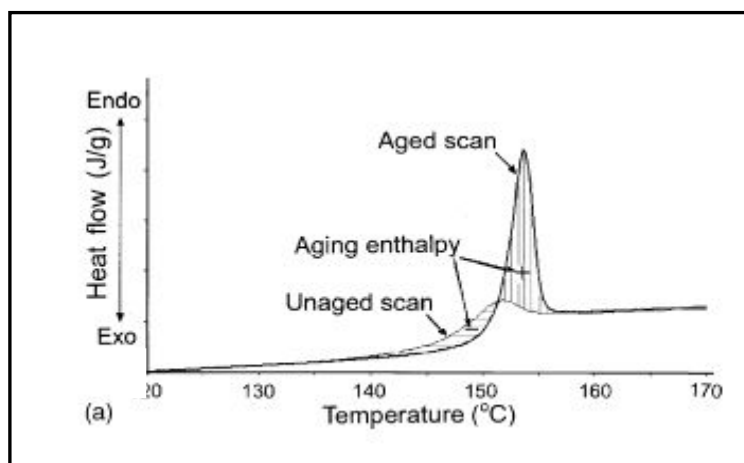


Figure (10 -b) : Méthode de soustraction pour la mesure de l'excès d'enthalpie

Chapitre IV

Matériaux étudiés et résultats expérimentaux

I. Matériaux étudiés :

I.1. Le Polycarbonate (PC)

Les polycarbonates sont des polymères thermoplastiques de haut poids moléculaire, formés de très longues macromolécules linéaires constituées de molécules liées par des liaisons covalentes contenant des groupes carbonates dans la chaîne principale. Ils ne sont connus que depuis le dix-neuvième siècle et sont considérés parmi les plastiques de fabrication les plus importants [50].

I.2. Le Polycarbonate de Bisphénol A

Le type le plus commun de plastique du polycarbonate est le Bisphénol A (ou le Polycarbonate BPA), dans lequel, les groupes bisphénol A sont liés entre eux par les groupes carbonates dans la chaîne principale [50].

I.3. Synthèse du Polycarbonate de BPA

La synthèse du BPA Polycarbonate se fait par une polycondensation [50,51] qui passe par deux étapes essentielles :

La première étape : concerne la réaction du bisphénol A avec l'hydroxyde de sodium pour obtenir un sel de bisphénol A. Le schéma réactionnel est représenté sur la figure1.

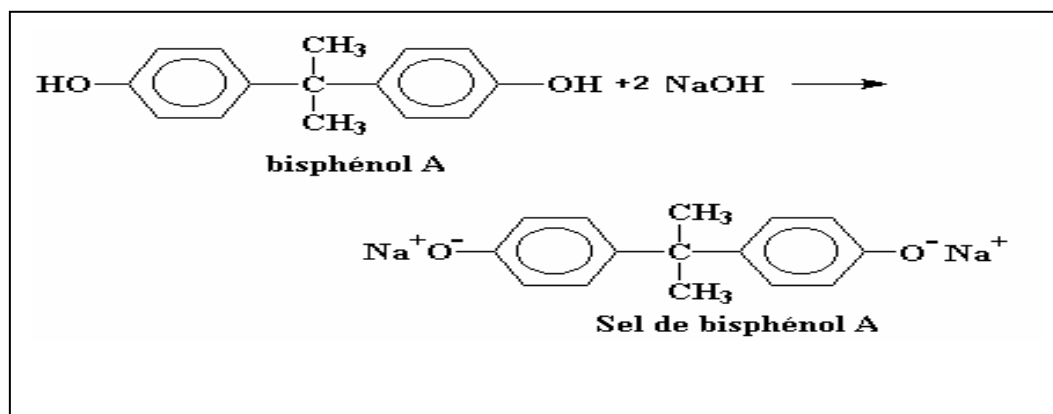


Figure (1) : Formation du sel de Bisphénol A

La deuxième étape : consiste à faire réagir le sel de bisphénol A avec le phosgène pour produire enfin le polycarbonate. La figure2 représente le schéma réactionnel de cette étape.

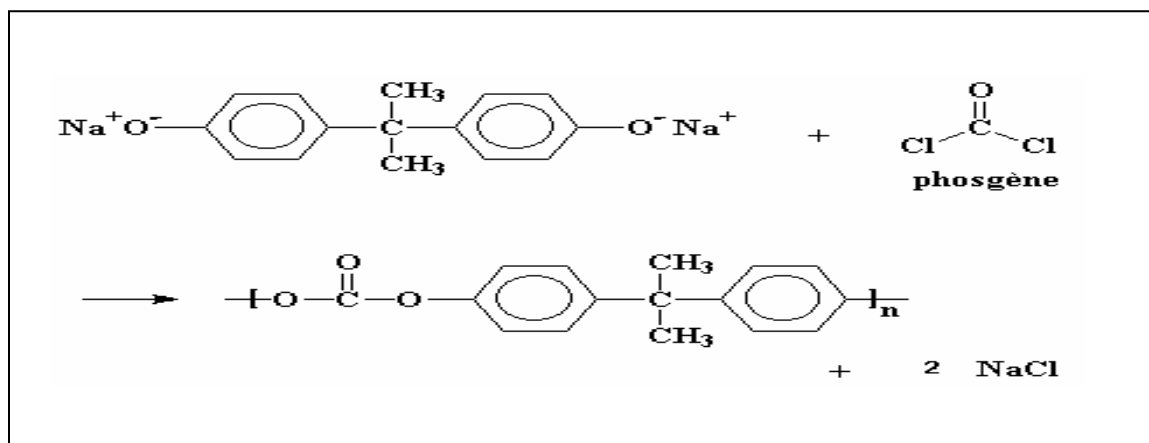


Figure (2) : Formation du Polycarbonate

I.4. Propriétés et domaines d'applications du Polycarbonate

Le polycarbonate est un thermoplastique amorphe qui est facilement travaillé, moulé et thermoformé ; c'est un matériau très dur et ses propriétés remarquables l'ont rendu un matériau très important pour une large variété d'usages: Il possède une très haute transparence exploitée lors de la fabrication des articles pour des applications où les hautes qualités optiques sont demandées, par exemple, pour la fabrication des moyens de stockage des données optiques (fabrication des DVD, des CD-R, CD-RW...), des lentilles protectrices ou encore de vitres. Sa grande dureté et son excellente résistance aux chocs fait du PC un matériau très approprié pour la fabrication de vitres anti balles, de casques de moto ou de boucliers de police. Sa haute résistance thermique lui permet d'être utilisé jusqu'à 120°C. A part ces avantages, le polycarbonate peut être facilement recyclé ; il est aussi non toxique et son innocuité physiologique permet son utilisation dans le secteur alimentaire et médical (prothèses). La demande pour le Polycarbonate s'accroît avec un taux de 9% par an. La consommation globale et les principaux secteurs d'applications sont représentés à la figure (3) [50-52].

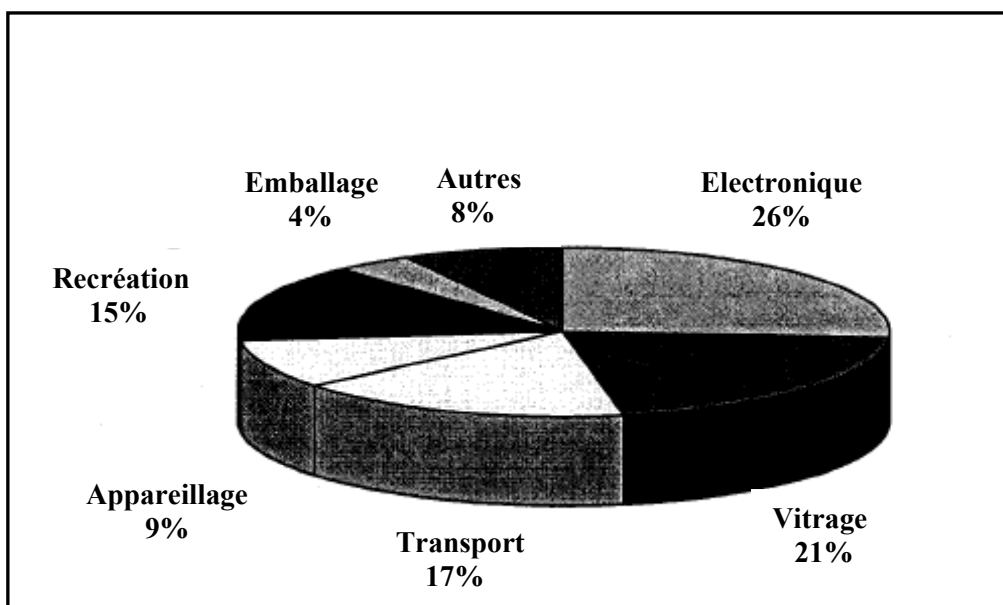


Figure (3) : Différents champs d'exploitation du PC

Le tableau suivant réuni quelques caractéristiques principales du PC [50-52] :

Caractéristiques	Valeurs
Densité	1.20 g/cm ³
Module de Young	2-2.2 GPa
Indice de réfraction	1.585 ± 0.001
Indice de transmission de la lumière	90% ± 1%
Température de transition vitreuse	150°C
Température de fusion	250°C
Chaleur spécifique	1.3 kJ/kg.K
Absorption d'eau	16%

Tableau0 : Principales caractéristiques du Polycarbonate

I.5. Structure moléculaire du polycarbonate

Le Polycarbonate de Bisphénol A (BPAPC) contient deux anneaux phényles dans son unité de répétition (figure4). Quand un anneau benzène est utilisé comme un substituant, il

est appelé un groupe phényle, phénylène, ou un anneau phényle, et n'a plus de liaisons délocalisées entre les six atomes de carbones et d'hydrogènes comme le fait l'anneau benzène depuis que deux atomes d'hydrogène sont éliminés. Au lieu de cela, une structure qui combine entre les liaisons simples et doubles est acquise comme illustrée sur la figure (4). Une unité isopropylidène et un groupe carbonate (CO_3) sont les deux situés entre les anneaux phényles et sont joints avec des liaisons simples. Deux groupes méthyles s'étendent du carbone quaternaire par des liaisons simples constituent l'unité isopropylidène. Le groupe carbonate, comme montré, se compose d'un carbone entouré par trois oxygènes, deux avec liaisons simples et un avec une liaison double.

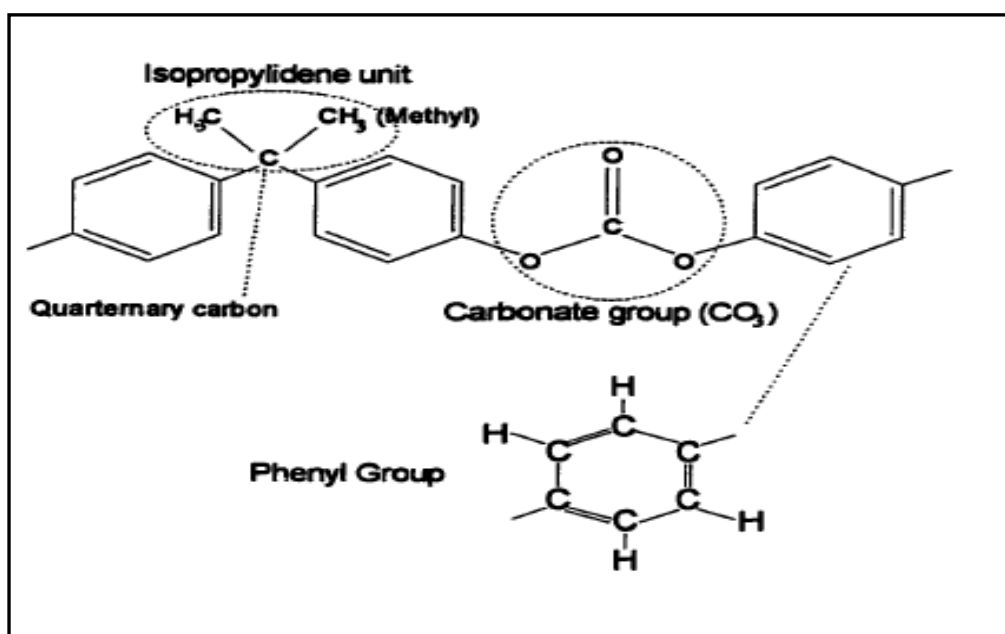


Figure (4) : Structure moléculaire du Polycarbonate

I.6. Configuration et conformation du Bisphénol-A Polycarbonate

Généralement, la configuration et la conformation des molécules des polymères, influent fortement les propriétés de ceux-ci. Dépendant des paramètres de polymérisation ou de changements d'environnement comme la température, la configuration et la conformation des chaînes peuvent changer.

La configuration se reporte à la distribution et à l'organisation spatiale des molécules. Bien que la semi cristallinité a été rapportée pour les types aux faibles poids moléculaires, le Polycarbonate est généralement amorphe.

La conformation décrit les positions spatiales préférentielles des atomes dans la molécule, et est mesurée en termes de polarité flexibilité et la régularité de la molécule. Des structures publiées indiquent que la conformation de la colonne vertébrale préférée thermodynamiquement autour de la fonctionnalité carbonate est la conformation trans-trans, le long des liaisons C (phényle)-O (éther)-C (carbonyle)-O (éther), comme illustrée sur la figure(4). D'autres auteurs [53] ont proposé que le groupe carbonate forme vraisemblablement, une structure planaire dûe au caractère partiel de la double liaison des deux liaisons entre le carbone carbonyle et l'oxygène éther.

L'évaluation de l'angle entre les deux liaisons Oxygène (éther)-Carbone (carbonyle), d'après une étude cristallographique, est de 108° . L'angle entre les liaisons phénylènes virtuelles (l'angle entre les deux phénylène1, 4-axes) est environs 134° . Les deux axes phénylènes autour du carbone quaternaire ont un angle rapporté de 109.5° ou 108° . En conséquence, le contour de la chaîne est non linéaire, mais plutôt courbé. Le plan phénylène est tourné du plan carbonate d'un angle de 46° . Les deux plans phénylènes séparés par le groupe carbonate peuvent être orientés soit asymétriquement oblique à différentes directions, soit tordus à la même direction depuis que la différence d'énergie entre ces deux conformations est calculée pour être très petite. Ainsi, la chaîne n'est ni linéaire, ni plate [42,53].

II. Etude des mouvements moléculaires dans le Polycarbonate Bisphénol A :

Des études physicothermiques menées sur le Polycarbonate Bisphénol A ont montré que ce polymère fait apparaître une manifestation anélastique relative à la transition vitreuse aux alentours de 150°C . Par ailleurs, on isole par fluage thermostimulé cette manifestation au voisinage de 147°C . Par mesure de pertes mécanique à basses fréquences (10-50Hz), on évalue T_g à 150°C .

Les mesures DSC ont été réalisées dans un calorimètre de TA Instruments avec un système de régulation de température. L'instrument est préalablement calibré avec de l'indium à 10mg avec une rampe de chauffage de 10°C/min.

Les échantillons de Polycarbonate se présentent sous forme de film d'épaisseur moyenne de 0.3mm. Pour l'étude DSC, nous avons utilisé des fragments d'échantillons de 8mg, scellés dans des coupelles en aluminium, la masse de 8mg s'est avérée suffisante pour avoir un maximum de contact avec la coupelle.

La figure 5 illustre un spectre DSC du PCBPA (Polycarbonate de Bisphénol A) à 8mg avec une vitesse de chauffe de 8°C/min. Au premier passage, on enregistre un signal présentant plusieurs distorsions, le saut de la capacité calorifique n'est pas clairement discernable et peut être, dans certains cas masqué par des fluctuations importantes. Au deuxième passage, on distingue clairement le saut relatif à la transition vitreuse aux alentours de 145°C, cette valeur a été calculée par la méthode (mid point).

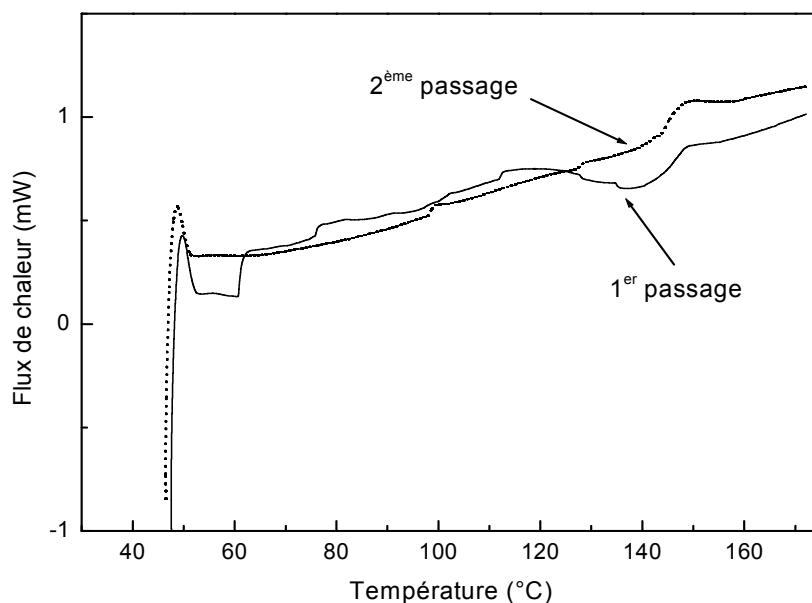


Figure (5) : Spectres DSC du PCBPA (m=8mg, rampe = 8°C/min)

Au deuxième passage, une meilleure adhérence à la surface de la coupelle permet un meilleur échange thermique avec le four du calorimètre et ceci peut expliquer la différence observée dans le cas des deux signaux. Des cas similaires de distorsions peuvent surgir dans le cas de mélanges ou dans le cas de plusieurs composantes de

la même phase amorphe. Une étude menée sur un mélange de Poly (Lactic acid) et du Poly (hydroxy ester éther) présente le même comportement [54]. En effet, au bout du dixième passage, les auteurs enregistrent une nette amélioration du signal DSC et une disparition totale au bout du trentième passage. Ils attribuent ce comportement à une diminution des domaines isolés et la création d'une phase homogène englobant les deux composantes. Dans le cas de notre échantillon, nous pensons que les différentes composantes des domaines amorphes contribuent de la même manière au bout du deuxième passage.

Nous avons adopté pour la plupart de nos mesures la méthode « mid point ».

Nous avons remarqué que la dérivée par rapport à la température du signal représentant le flux de chaleur permet une meilleure appréciation de la température de transition vitreuse. En effet, le saut de la capacité calorifique se présente sous forme d'un pic bien distinct comme illustré sur la figure 6.

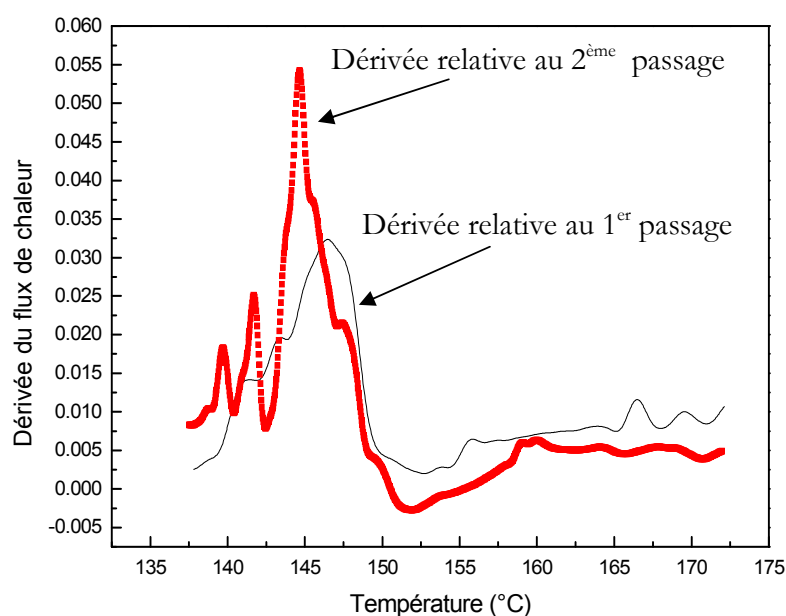


Figure (6) : Dérivée du signal relatif au 1^{er} et au 2^{ème} passage

Pour le Polyéthylène Téréphtalate (PET) et le Poly Lactic acid (PLA), les valeurs des températures de transitions vitreuses déduites de la dérivée du signal sont très proches de celles issues de la méthode « mid point », comme illustré sur les figures 7a et 7b.

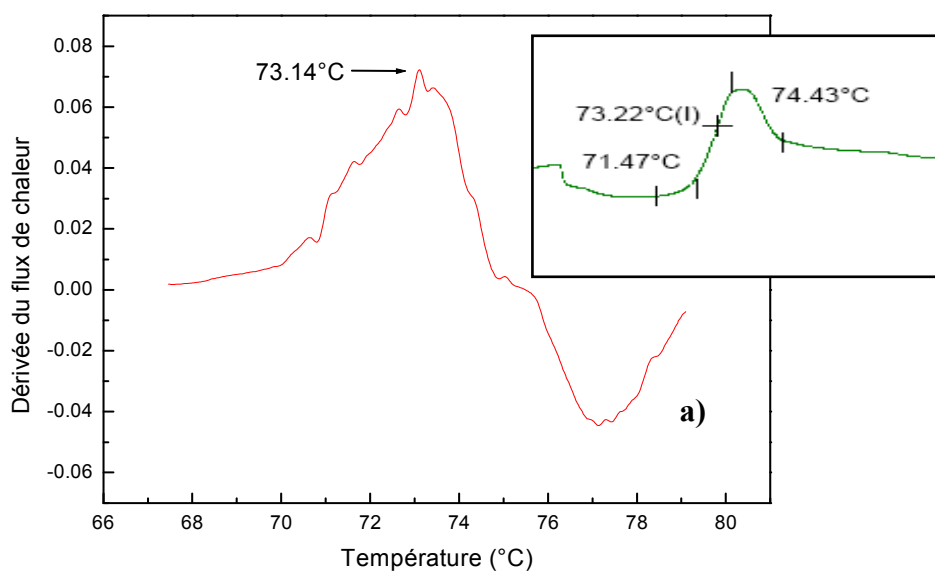


Figure (7a) : Dérivée du signal relatif au flux de chaleur du PET.

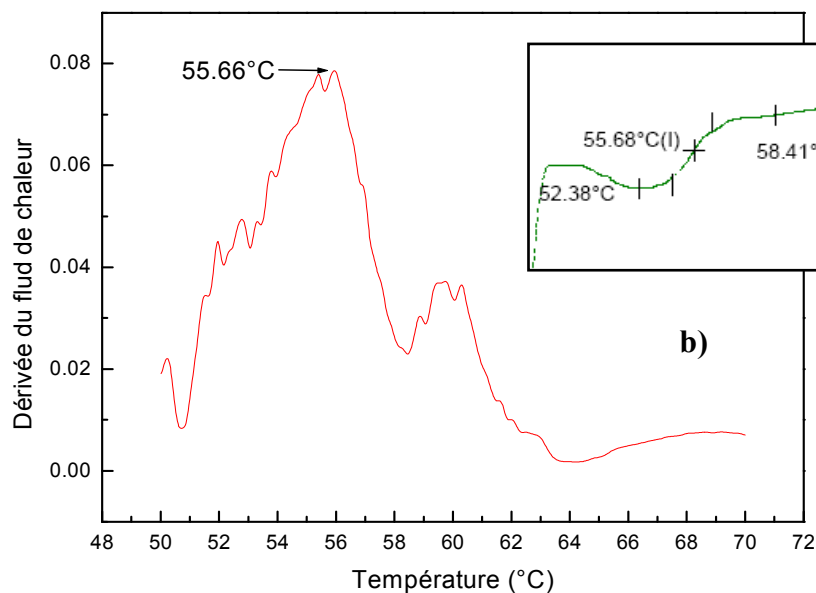


Figure (7b) : Dérivée du signal relatif au flux de chaleur du PLA.

Nous avons consigné dans le tableau 1 les résultats du calcul de T_g par les deux méthodes.

	PC	PET	PLA
T_{g1} (°C) (DSC)	144.63	73.22	55.68°C
T_{g2} (°C) (Dérivée)	144.64	73.14	55.66°C

Tableau 1 : Calcul de T_g par les deux méthodes

II.1.Spectre des courants thermostimulés du PCBPA :

Des études préliminaires menées par M.KHETTAB [55] sur le PC ont permis d'isoler par fluage thermostimulé une manifestation anélastique relative à la transition vitreuse au voisinage de 145°C. Par courant thermostimulés, on isole ce pic aux alentours de 155°C [56].

Le spectre illustré sur la figure 8 a été obtenu après une polarisation de 2 min à une température $T_p=145^\circ\text{C}$ par un champ électrique $E_p=10^6\text{V/m}$. On remarque l'émergence d'un pic de grande intensité aux alentours de 154°C, ce dernier est attribué à la manifestation anélastique de la transition vitreuse. Ce pic sera nommé pic α selon la notation d'Ehrenfest.

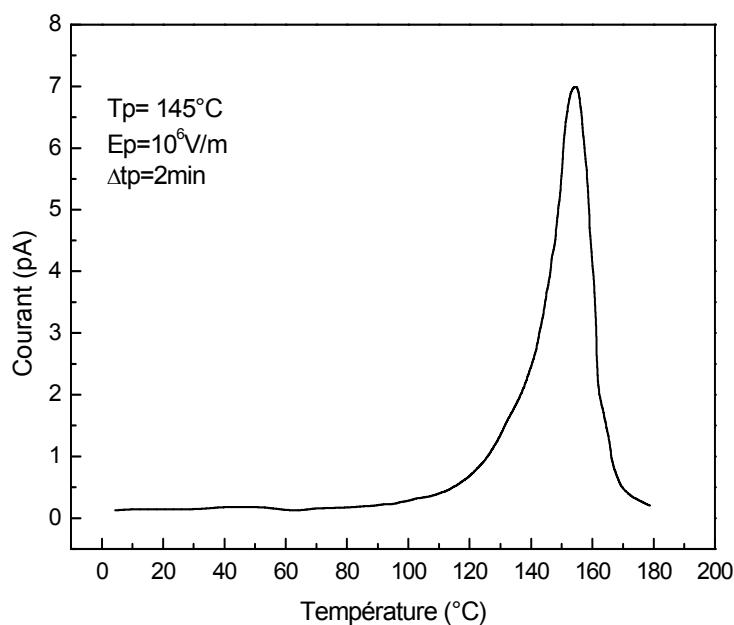


Figure (8) : Pic TSC relatif au PCBPA aux alentours de la transition vitreuse.

a)Structure fine du pic α :

Les pics des thermocourants sont généralement complexes et nécessitent une résolution en spectres élémentaires. Nous avons utilisé à cet effet la technique des polarisations fractionnées. Sur la figure 9 nous avons reproduit la structure fine pour une fenêtre de décomposition de 5°C sur la gamme de température [110°C,

160°C] dans les mêmes conditions expérimentales. Il apparaît sur cette figure une distribution autour de 155°C. L'enveloppe des pics élémentaires reproduit qualitativement la forme du pic principal isolé à 154°C.

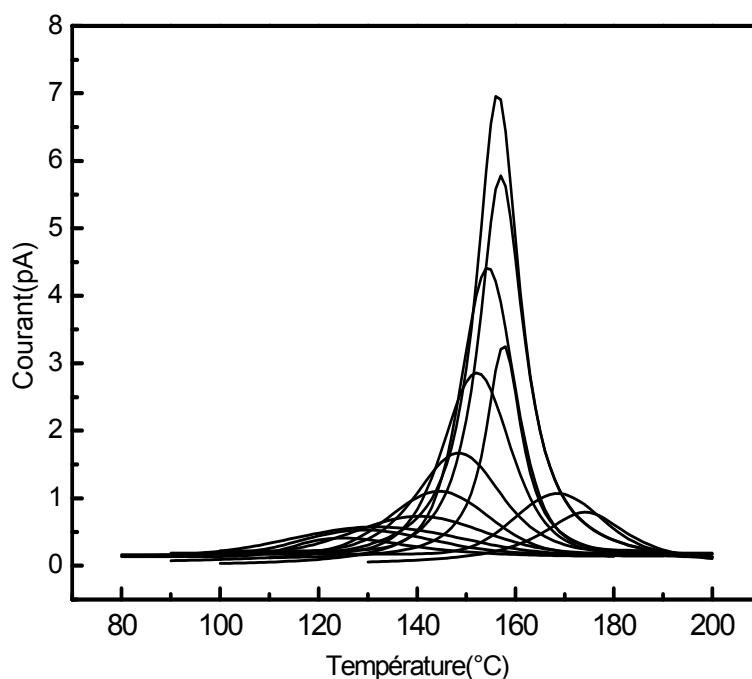


Figure (9) : Structure fine du mode de relaxation principal obtenue par la méthode des polarisations fractionnées ($\Delta T=5^{\circ}\text{C}$, $E_p=10^6\text{V/m}$)

b) Analyse de la structure fine du PC:

Un tracé type de $\text{Ln}(\tau)$ en fonction de $1000/T$ relatif à l'un des processus élémentaires est représenté à titre illustratif sur la figure 10. On remarque sur cette figure que le tracé n'est pas linéaire sur toute la plage de température, on peut attribuer chaque partie de ce tracé à une famille d'entité relaxante. De ce fait, la partie linéaire sur la figure représente une famille d'entités qui relaxe à un temps de relaxation supposé unique. Cette linéarité permet d'attribuer la nature de ce temps au type Arrhénien.

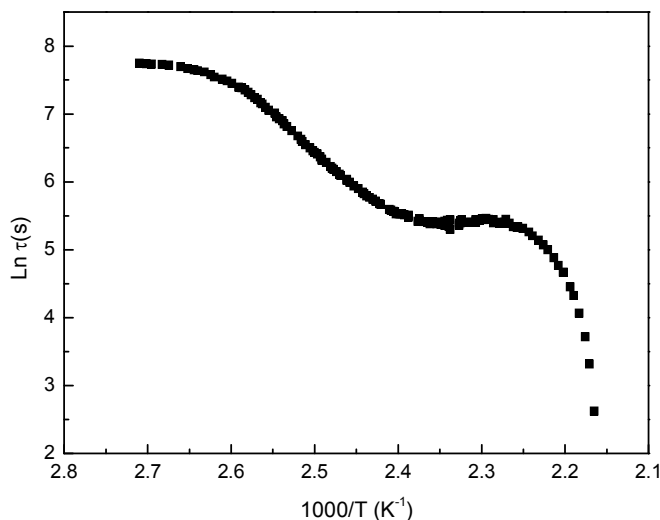


Figure (10) : Diagramme d'Arrhenius type

Sur la figure 11, nous avons représenté l'intégralité des diagrammes d'Arrhénus relatifs au mode de relaxation principal. On peut remarquer que les deux derniers modes ne présentent pas une variation linéaire ce qui ne permet pas de les interpréter par le modèle d'Arrhenius. Cependant, les processus qui se manifestent à des températures inférieures à la température de transition vitreuse T_g , présentent des comportements linéaires ce qui permet de les exploiter par l'équation d'Arrhénus.

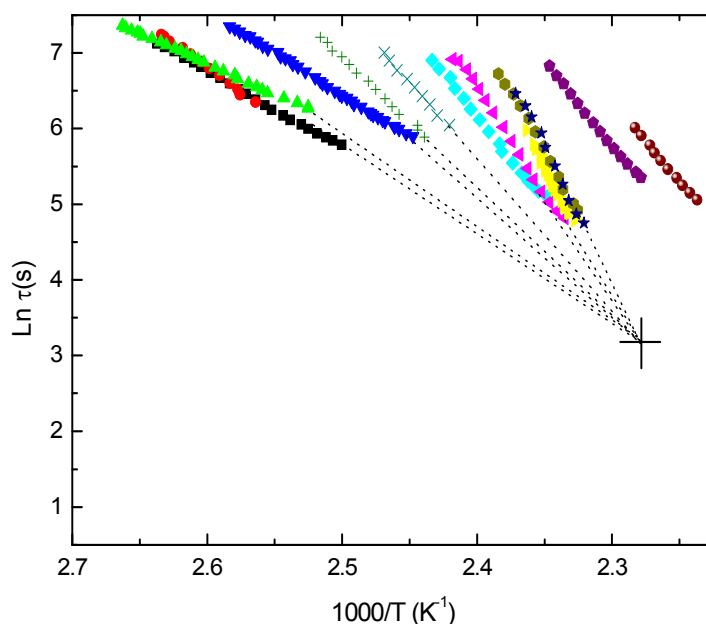


Figure (11) : Diagramme d'Arrhenius relatif au mode de relaxation principal.

Le graphe montre une compensation positive aux alentours de 165°C.

Afin de déterminer les paramètres caractéristiques (l'enthalpie d'activation et le temps de relaxation) associés à chaque processus élémentaire, la méthode d'intégration partielle des pics a été adoptée, ainsi que la nouvelle approche et la méthode des demi-hauteurs pour le calcul des enthalpies d'activation. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 2. Nous avons reproduit en annexe le programme de calcul réalisé sous VB 6.0, pour l'accès aux différents paramètres.

T_{Max}	ΔH (eV) (M.I.P)	ΔH (eV) Nouv .approche	ΔH (eV) (Demi-hauteurs)	τ_0 (s)	ΔS (eVK ⁻¹)
124.89	1.08	0.69	1.89	5.73E-12	-2.33E-4
129.24	0.90	0.76	1.43	1.20E-9	-6.97E-4
131.92	0.67	0.65	1.01	1.34E-6	-1.3e-3
140.05	0.93	0.83	1.46	1.25E-9	-7.07E-4
144	1.38	1.12	1.96	3.81E-15	3.85E-4
148.47	1.74	1.29	2.29	2.09E-19	1.23e-3
151.88	2.01	1.84	2.91	1.99E-22	1.83e-3
154.21	2.54	2.35	3.76	1.37E-28	3.05e-3
156.28	3.27	2.66	4.45	3.98E-37	4.74e-3
156.9	2.67	2.66	4.63	6.75E-30	3.3e-3
157.94	3.16	2.87	5.24	1.40E-35	4.4e-3

Tableau2 : Paramètres caractéristiques du mode de relaxation α déterminés par la méthode d'intégration partielle, la nouvelle approche et la méthode des demi-hauteurs.

On constate d'après ces résultats que la méthode des demi-hauteurs présentent des énergies d'activation plus élevées que celles obtenues par la méthode (MIP), notamment lorsqu'on se rapproche de la zone de transition vitreuse ; elle consiste cependant en une façon rapide mais peu précise pour la détermination des enthalpies d'activation à condition de connaître avec précision la température au maximum du pic élémentaire et la température à mi-hauteur. L'écart entre les enthalpies d'activation calculées par ces deux méthodes atteint pour certaines

valeurs presque 2eV. Par contre, on remarque que la nouvelle approche donne des résultats très proches de ceux calculés à partir de la (MIP). Les valeurs obtenues sont en accord avec celles trouvées par d'autres auteurs [56].

Dans la figure 12, nous avons illustré la variation de l'enthalpie d'activation en fonction de la température au maximum du pic élémentaire associé au mode de relaxation principal α . La variation suit une loi monotone, caractéristique d'un phénomène thermiquement activé. La figure montre que l'écart entre les valeurs de ΔH calculées à partir de la méthode MIP et celles déduites à partir de la nouvelle approche n'est pas très important.

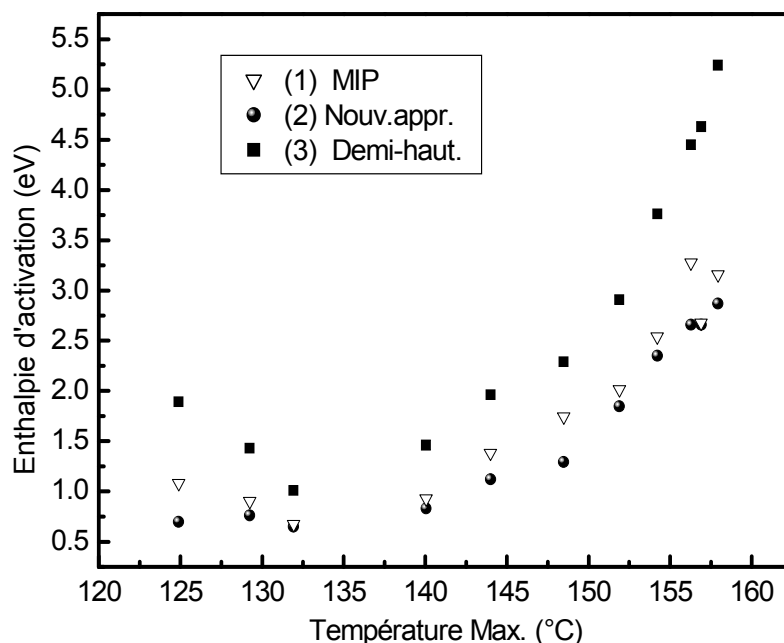


Figure (12) : Variation de l'enthalpie d'activation en fonction de la température au maximum du pic élémentaire calculée par les méthodes : (1) MIP, (2) Nouv.appr et (3) Demi-haut. .

Nous avons montré dans la (Fig.11) la convergence des droites d'Arrhénius en un point commun mettant en évidence un phénomène de compensation. Les coordonnées de ce point sont $\ln(\tau_c)$ et $1/T_c$. Les paramètres de compensation ainsi déterminés sont : $\tau_c = 24$ s et $T_c = 165^\circ\text{C}$, et comme le montre également les figures 13 et 14, ce phénomène peut être traduit également par la linéarité de la variation en coordonnées semi-logarithmique du facteur pré-exponentiel τ_0 en

fonction de l'enthalpie d'activation ou encore entre l'enthalpie et l'entropie d'activation. Ce phénomène apparaît dans tout système contenant des éléments mobiles couplés de façon identique au bain thermique et possédant des énergies d'activation différentes [57]. Cette apparition est liée à l'existence d'un ordre dans la phase amorphe dans le matériau [58]. D'autres auteurs associent le phénomène de compensation au rétrécissement du domaine de la transition vitreuse et à l'augmentation de l'énergie d'activation d'un processus à un autre [59].

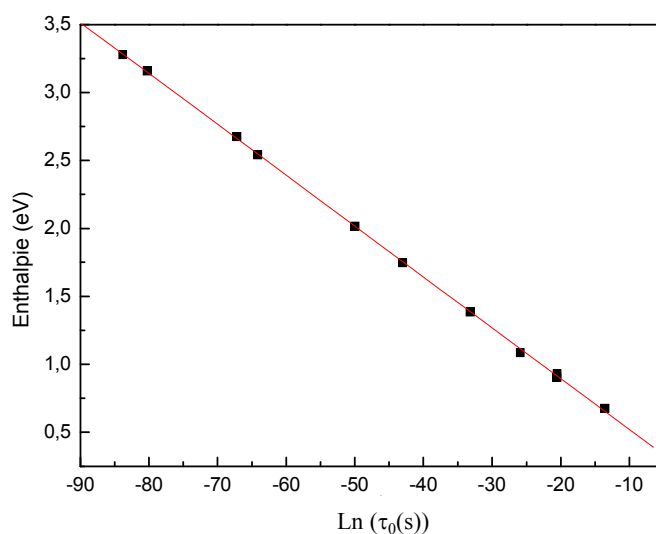


Figure (13) : Variation de l'enthalpie d'activation en fonction de $\ln(\tau_0)$

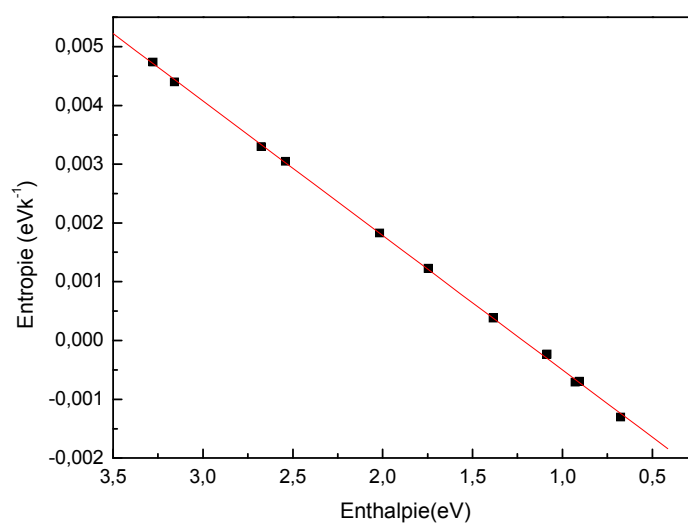


Figure (14) : Diagramme de compensation correspondant à la variation de l'entropie d'activation en fonction de l'enthalpie d'activation

Dans la représentation d'Arrhénius (Fig.11), la variation des temps de relaxation en fonction de la température pour les pics isolés à $T_{\text{Max}} = 174^\circ\text{C}$ et $T_{\text{Max}} = 168.68^\circ\text{C}$ n'est pas linéaire. Par contre, la représentation de Vögel où la variation de τ est représentée en fonction de $1/(T-T_\infty)$ permet de linéariser cette variation à condition de choisir la température T_∞ permettant d'avoir la meilleure linéarisation. Par conséquent, les temps de relaxation de ces deux processus élémentaires obéissent à l'équation de Vögel. Les paramètres vögeliens : la température critique T_∞ , le coefficient de dilatation thermique de la fraction de volume libre α_f et le facteur pré-exponentiel τ_{0V} déduits à partir de cette équation pour les deux modes de relaxation sont consignés dans le tableau 3. Les diagrammes de Vögel correspondants sont illustrés sur la figure 15. Les valeurs obtenues sont en accord avec celles données par la littérature [60].

	$T_{\text{Max}} (^\circ\text{C})$	$T_\infty (^\circ\text{C})$	$T_{g(\text{W.L.F})}$	$\tau_{0V} (\text{s})$	$\alpha_f (10^{-3}\text{K}^{-1})$
Mode1	174	100	151.6	0.4	2.42
Mode2	168.68	110	161.6	0.433	2.65

Tableau 3 : Paramètres de Vogel relatifs aux pics isolés à 174°C et 168.68°C

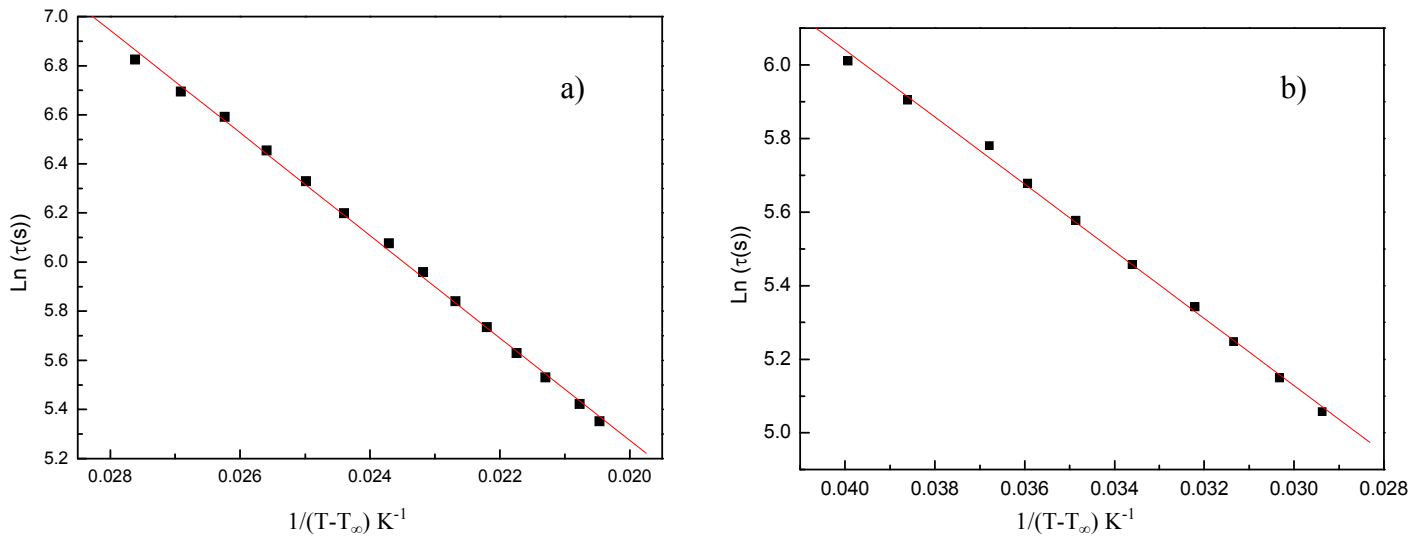


Figure (15) : Diagramme de Vögel associé aux pics isolés à :

a) $T_{\text{Max}} = 174^\circ\text{C}$

b) $T_{\text{Max}} = 168.68^\circ\text{C}$

Nous avons vu que les différentes méthodes pour la détermination des paramètres caractéristiques conduisent à des résultats similaires en accord avec le formalisme Arrhénien. D'autre part, les multiples conditions expérimentales nous invitent à considérer d'autres matériaux polymères dans l'application de nouvelles approches. Afin d'approfondir notre étude et d'étendre l'application des différentes méthodes à d'autres polymères notamment à caractère thermoplastique, nous avons considéré le polyéthylène téréphtalate en raison de son comportement exceptionnel aux différents stimulus thermiques.

Nous avons effectué la même étude sur le PET, les résultats obtenus sont représentés dans ce qui suit.

c) Analyse de la structure fine du PET:

La figure (16) représente la structure fine du PET pour une fenêtre de décomposition de 5°C.

Le diagramme d'Arrhénien relatif au mode de relaxation principal est représenté sur la figure 17.

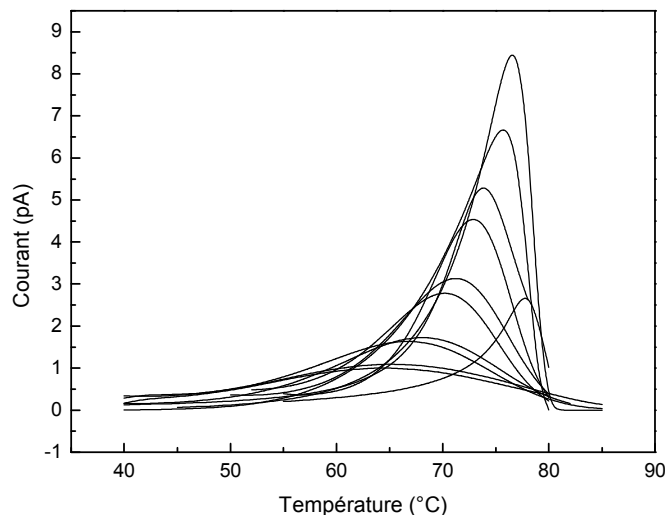


Figure (16) : Structure fine du mode de relaxation principal du PET obtenue par la méthode des polarisations fractionnées ($\Delta T=5^{\circ}\text{C}$, $E_p=10^6\text{V/m}$).

Les processus présentant des variations linéaires peuvent être interprétés par le modèle d'Arrhénius, quant aux deux derniers, leur variation en fonction de $1/T$ s'écarte de la linéarité, leur temps est régi ainsi par la loi de Vögel.

On remarque qu'il existe un phénomène de compensation pour les processus obéissant au modèle d'Arrhénius à $T_c=72.43^\circ\text{C}$ et $\tau_c=68.81\text{s}$. La variation de l'enthalpie d'activation en fonction de $\ln\tau_0$ ainsi que le diagramme de compensation sont représentés sur les figures 18 et 19.

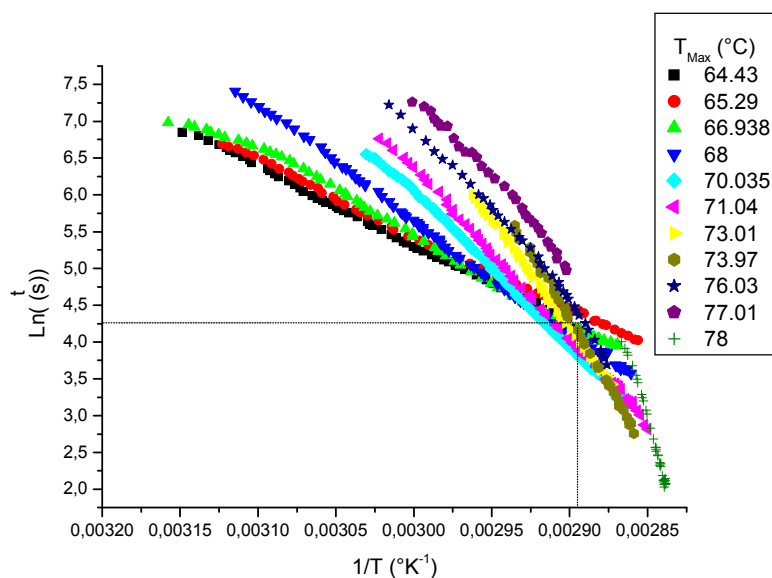


Figure (17) : Diagramme d'Arrhenius relatif au mode de relaxation principal du PET.

Le tableau 4 regroupe le calcul des paramètres caractéristiques par les trois méthodes utilisées dans le cas du PC.

$T_{\text{Max}}(^{\circ}\text{C})$	ΔH (eV) (M.I.P)	ΔH (eV) Nouv .approche	ΔH (eV) (Demi-hauteurs	τ_0 (s)
64.43	0.91	1.01	1.02	2.87E-12
65.29	0.86	0.96	1.29	1.77E-11
66.93	1.04	1.22	1.28	3.82E-14
68	1.31	1.38	1.62	3.54E-18
70.03	1.80	2.26	1.33	2.33E-25
71.04	1.97	2.14	2.46	8.02E-28
73.01	2.51	2.73	3.12	1.21E-35
73.97	3.11	2.90	3.53	2.58E-44
76.03	4.81	3.94	2.45	7.83E-69

Tableau 4 : Paramètres caractéristiques du mode de relaxation α déterminés par la méthode d'intégration partielle, la nouvelle approche et la méthode des demi-hauteurs pour le PET.

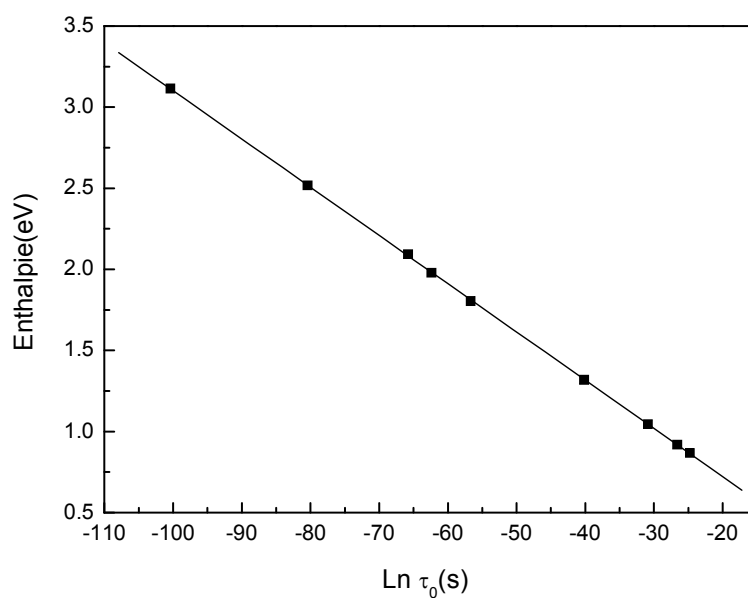


Figure (18) : Variation de l'enthalpie d'activation en fonction de $\text{Ln}(\tau_0)$.

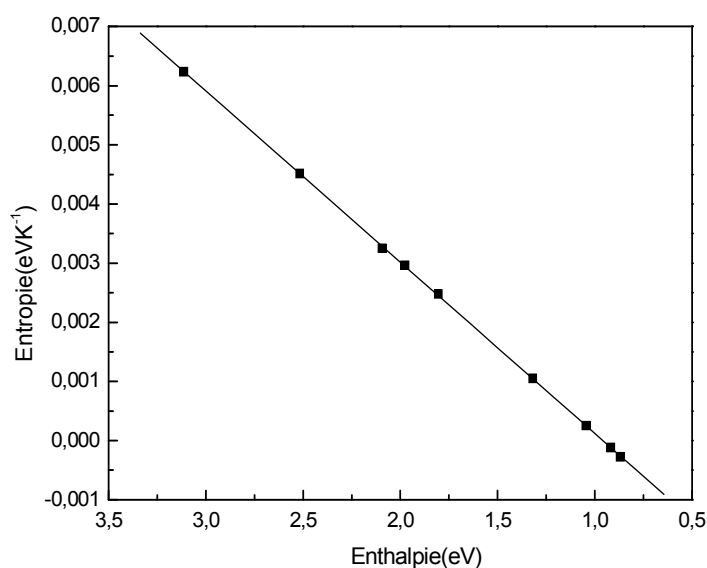


Figure (19) : Diagramme de compensation correspondant à la variation de l'entropie d'activation en fonction de l'enthalpie d'activation.

Les variations des processus isolés à $T_{\text{Max}}=78^{\circ}\text{C}$ et $T_{\text{Max}}=77.01^{\circ}\text{C}$ dans le diagramme d'Arrhénius peuvent être linéarisés par le formalisme de Vögel moyennant un bon choix de la température de linéarisation ; elle est dans ce cas prise à $T_{\infty}=25^{\circ}\text{C}$ (Fig.20). Les résultats correspondants sont regroupés dans le tableau 5.

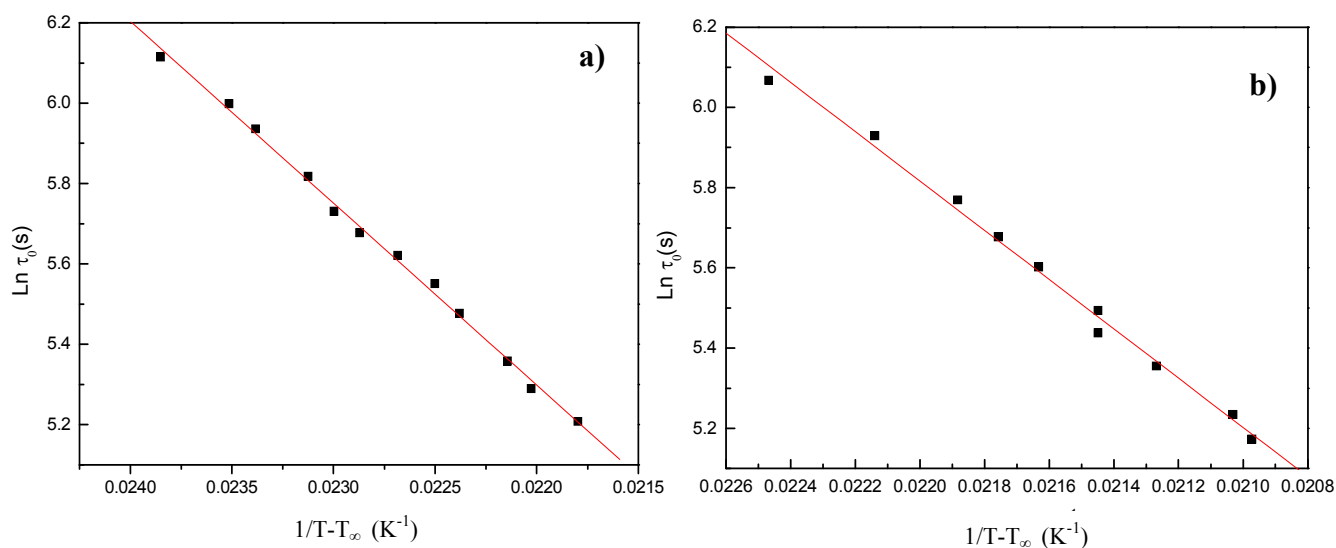


Figure (20) : Diagramme de Vögel associé aux pics isolés à :
a) $T_{\text{Max}}=77.01^{\circ}\text{C}$
b) $T_{\text{Max}}=78^{\circ}\text{C}$

$T_{\text{Max}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\infty} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{g(W.L.F)}}$	$\tau_{0V} (\text{s})$	$\alpha_f (10^{-3}\text{K}^{-1})$
77.01	25	76.6	$4.56.10^{-4}$	1.62
78	25	76.6	$9.45 .10^{-3}$	2.20

Tableau 5 : Paramètres de Vögel relatifs aux pics isolés à 77.01°C et 78°C.

II.2.Détermination des caractéristiques diélectriques du PC obtenues par TSC :

La technique des polarisations fractionnées, nous a permis de résoudre les spectres complexes en spectres élémentaires à temps de relaxation unique, ce qui permet de calculer directement, pour chaque processus élémentaire, les constantes diélectriques $\Delta\epsilon'$ ($\Delta\epsilon' = \epsilon' - \epsilon_{\infty}$) et ϵ'' représentant respectivement les parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique complexe, et ceci à partir des équations 37 et 38, quant à la dispersion diélectrique ($\epsilon_s - \epsilon_{\infty}$), elle est issue de l'équation 40 (cf. Chapitre II).

Les figures (21 et 22) représentent les variations de $\Delta\epsilon'$ et ϵ'' en fonction de l'inverse de la température pour une fréquence équivalente en TSC de 10^{-3}Hz pour le mode de relaxation principal. La représentation des paramètres diélectriques en fonction de l'inverse de la température pour le mode principal α , est faite après sommation de la contribution de tout les processus élémentaires puisque ce mode est complexe et ne peut être caractérisé par un seul temps de relaxation. La figure (23) représente la superposition des tracés $\Delta\epsilon'$ et ϵ'' en fonction de $1/T$ pour ce mode ; la position en température du point d'intersection des deux courbes est très proche de la température de transition vitreuse.

Les diagrammes de Cole et Cole donnés par les variations $\epsilon'' = f(\epsilon')$ sont représentés pour les trois premiers processus élémentaires sur les figures (24 à 26). L'allure de ces courbes (et mêmes de celles qui ne sont pas représentées) est similaire à celles des tracés classiques obtenues en fonction de la fréquence. Néanmoins, pour le

mode principal α , l'allure s'écarte d'un demi-cercle (Fig.27); une telle évolution est généralement significative d'une distribution de temps de relaxation [32].

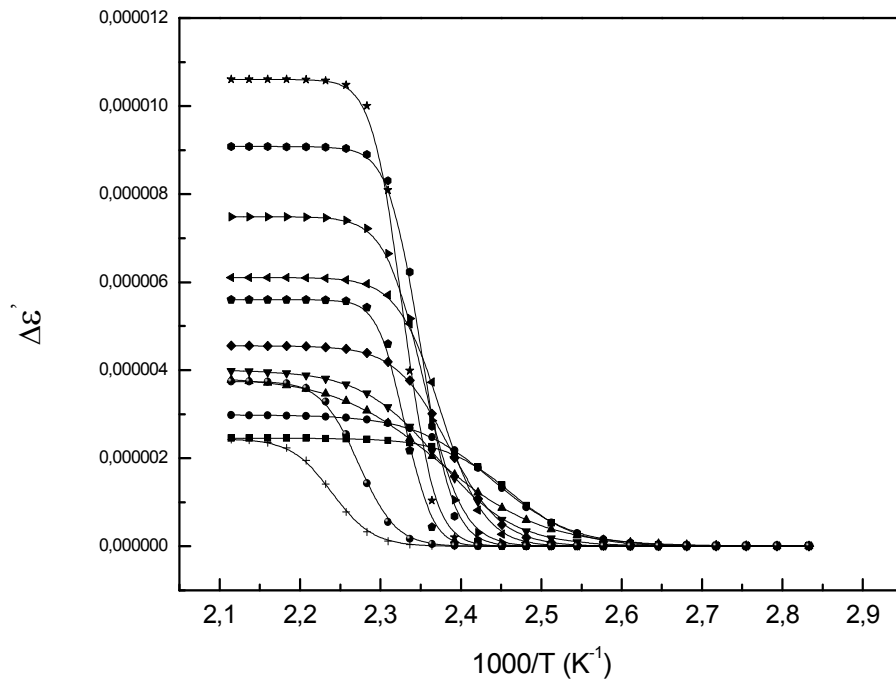


Figure (21) : Evolution de la dispersion relative $\Delta\epsilon'$ pour chaque processus élémentaire en fonction de $1/T$.

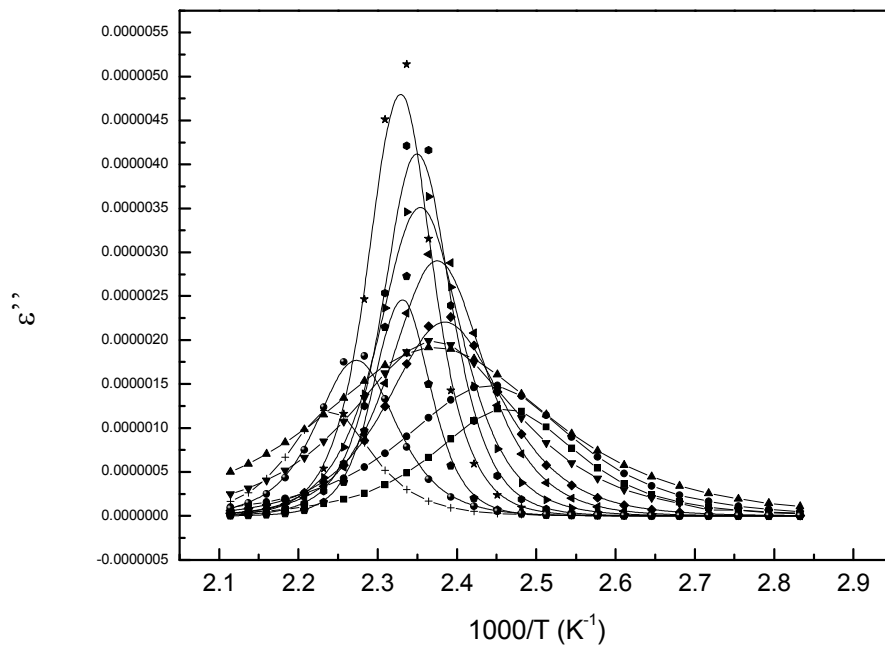
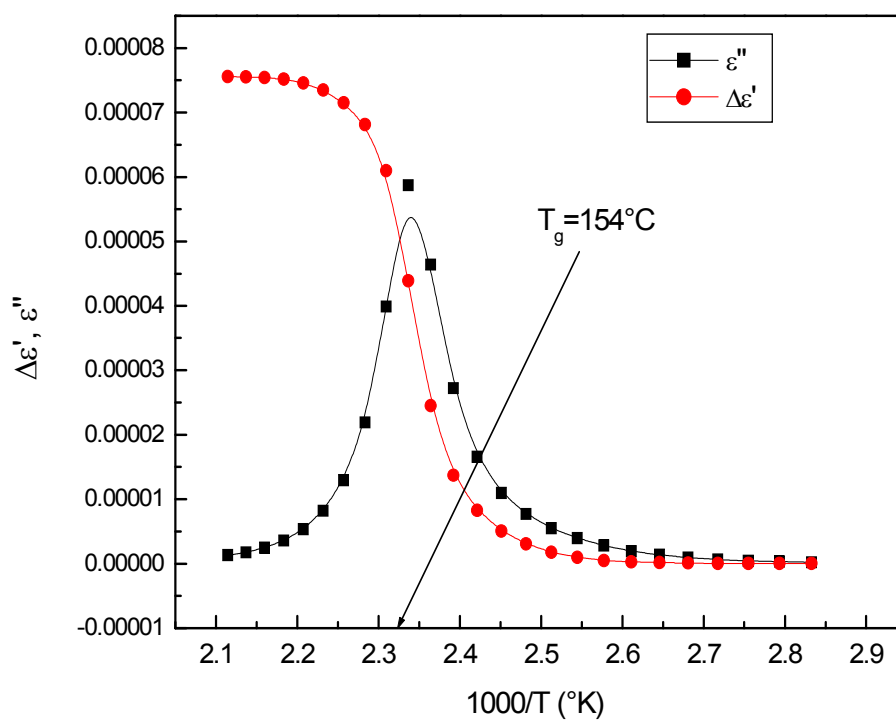


Figure (22) : Evolution de l'absorption relative ϵ'' pour chaque processus élémentaire en fonction de $1/T$.



Figure(23) : Evolution des paramètres $\Delta\epsilon'$ et ϵ'' pour le mode de relaxation principal en fonction de $1/T$.

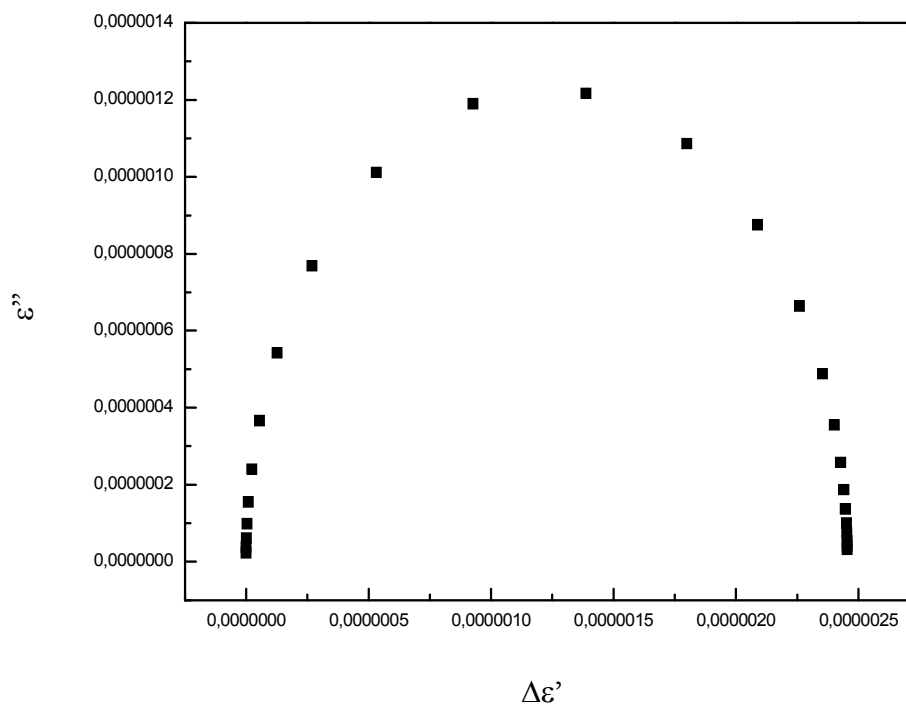


Figure (24) : Diagramme de Cole et Cole pour le processus élémentaire isolé à $T_{\text{Max}} = 124.89^\circ\text{C}$.

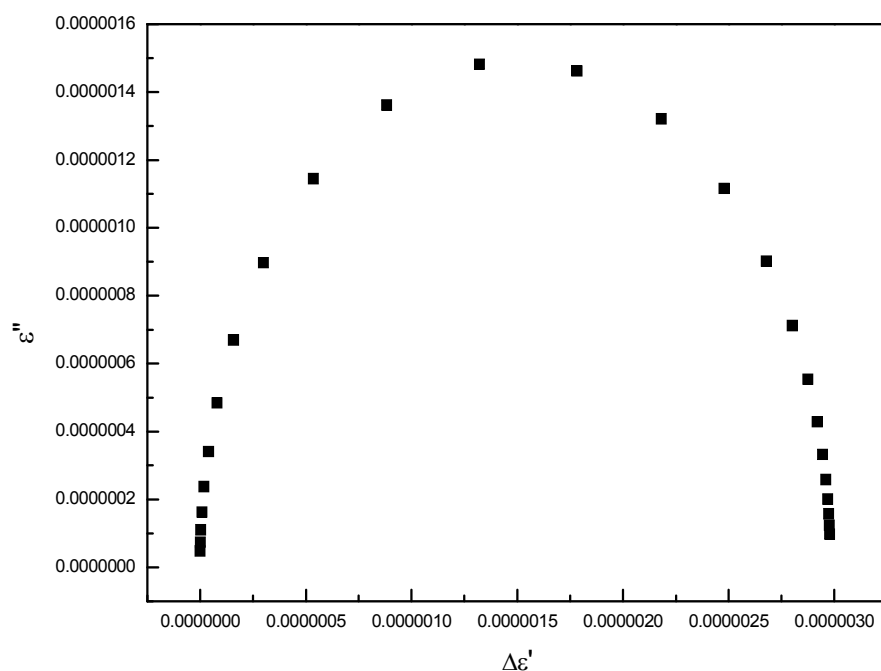


Figure (25) : Diagramme de Cole et Cole pour le processus élémentaire isolé à $T_{\text{Max}} = 129.4^{\circ}\text{C}$.

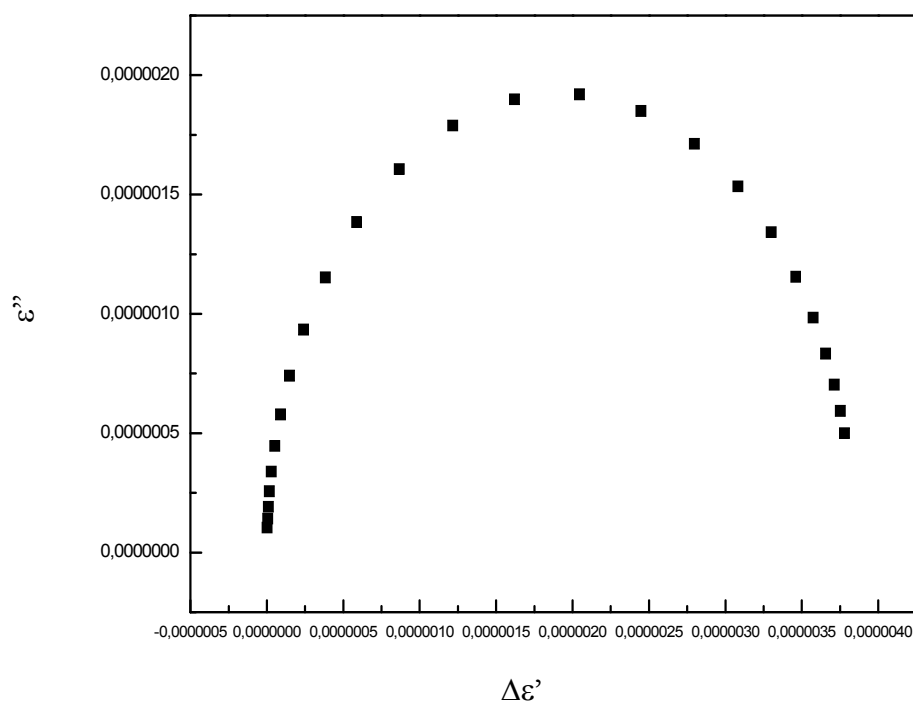


Figure (26) : Diagramme de Cole et Cole pour le processus élémentaire isolé à $T_{\text{Max}} = 131.92^{\circ}\text{C}$.

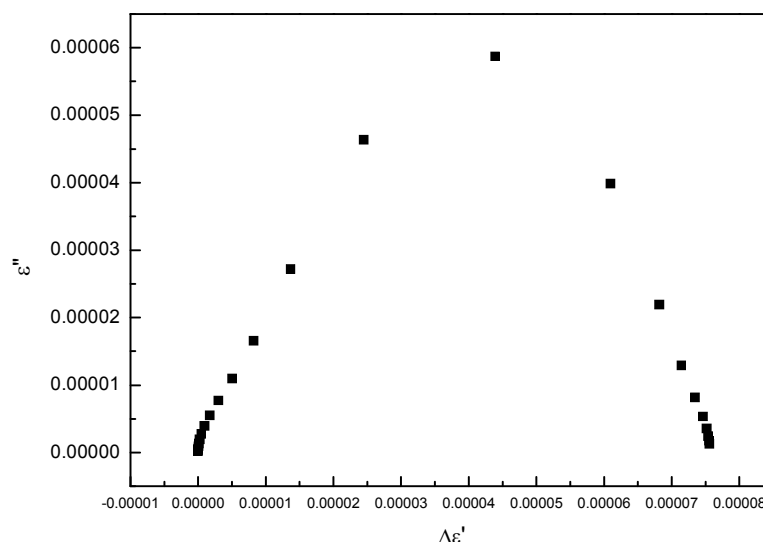


Figure (27) : Variation de l'absorption relative en fonction de la dispersion relative pour le mode de relaxation principal.

III. Etude du vieillissement physique du polycarbonate :

Les échantillons de PC utilisés ont été découpé en petits fragments de 8mg, scellés dans des coupelles en aluminium puis chauffé dans un four doté d'un régulateur de température pendant 2 minutes à la température de 160°C supérieure à leur température de transition vitreuse afin d'effacer toute histoire thermique antérieure. Les échantillons sont ensuite trempés dans ce même four, à la température de vieillissement T_v . Une fois la durée du vieillissement écoulée, on procède à l'enregistrement du spectre DSC dans le calorimètre avec une rampe de 8°C/min. A la fin de l'enregistrement, on trempe l'échantillon dans de la glace afin de ne pas introduire une cristallisation accidentelle.

III.1. Etude du vieillissement physique isochrone :

Ce type de vieillissement physique est défini comme étant un recuit vitreux isotherme effectué pour la même durée de recuit Δt_v à différentes températures T_v inférieures à la température de transition vitreuse.

L'étude menée à travers ce type de vieillissement permet de mettre en évidence l'influence de la température du recuit sur l'évolution de la microstructure de l'échantillon étudié.

Nous avons effectué des recuits vitreux pendant une durée de recuit de 4 heures à des températures allant de 80°C à 140°C avec un pas de 10°C. L'enregistrement du spectre DSC est réalisé à 8°C/min.

Les spectres obtenus (Fig. 28 et 29) sont associés à la manifestation anélastique de la transition vitreuse. Cette manifestation apparaît sous la forme d'un pic endothermique superposé au saut de la capacité calorifique associé à la recouvrance de la relaxation structurale. L'amplitude de ce pic est amenée à augmenter avec la température de recuit et la température au maximum du pic endothermique est légèrement décalée vers les hautes températures.

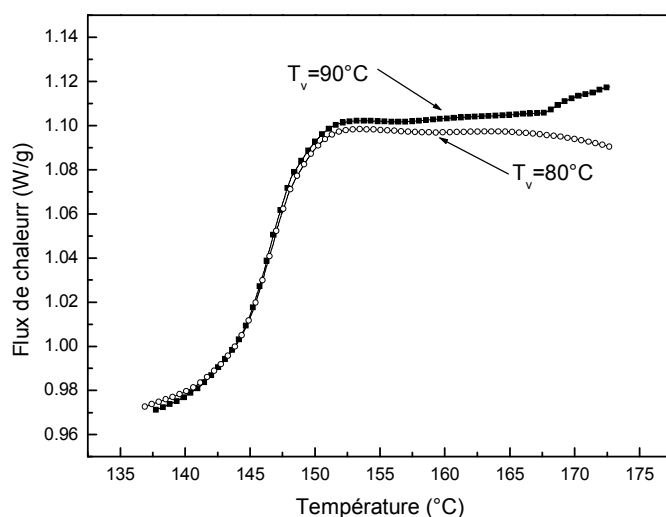


Figure (28) : Thermogrammes DSC du PC ayant subi un vieillissement isochrone de 4 heures aux différentes températures.

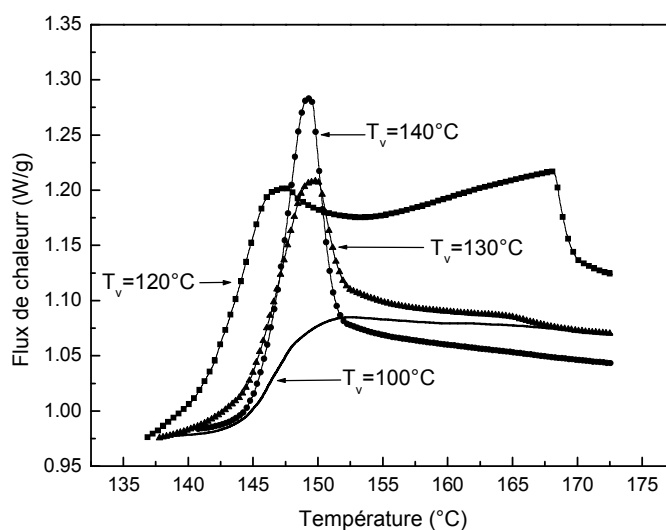


Figure (29) : Thermogrammes DSC du PC ayant subi un vieillissement isochrone de 4 heures aux différentes températures.

III.2. Etude du vieillissement physique isotherme :

Pour ce type de vieillissement, on fait varier la durée de recuit isotherme Δt_v pour la même température de recuit T_v .

Les figures 30 à 32, représentent les thermogrammes DSC des échantillons de PC qui ont subi un recuit vitreux à la température 125°C pour différentes durées de vieillissement Δt_v . On peut remarquer que plus la durée du vieillissement est longue, plus le saut de la capacité calorifique représenté par le pic endothermique devient important. Cette manifestation surgie sous forme d'un pic qui devient de plus en plus prononcé que la durée du recuit vitreux est longue. La figure 33 représente la variation de l'enthalpie calculée à partir de l'aire sous le pic endothermique en fonction de la durée du vieillissement ; cette figure montre clairement que cette variation n'est pas linéaire. La localisation des températures aux maximums des pics est légèrement déplacée vers les plus hautes températures (Fig.34).

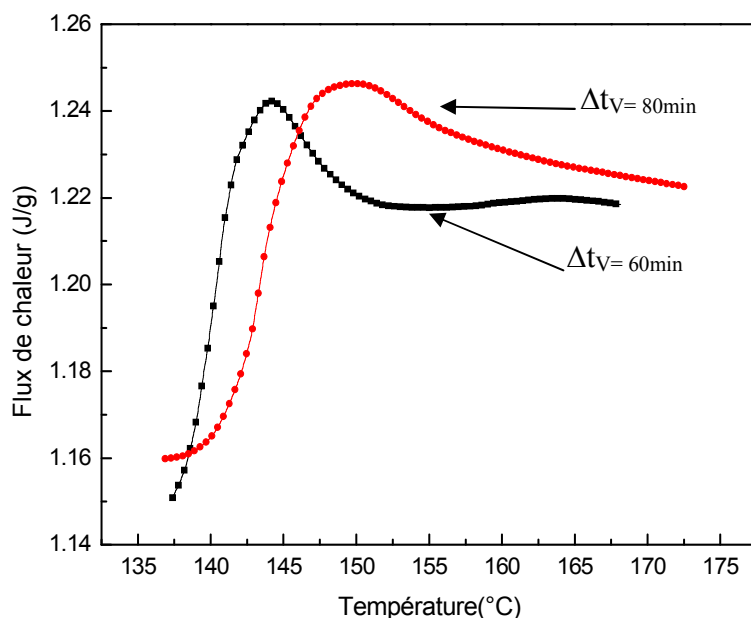


Figure (30) : Thermogrammes DSC du PC ayant subi un vieillissement isotherme à 125°C pendant 60min et 80min.

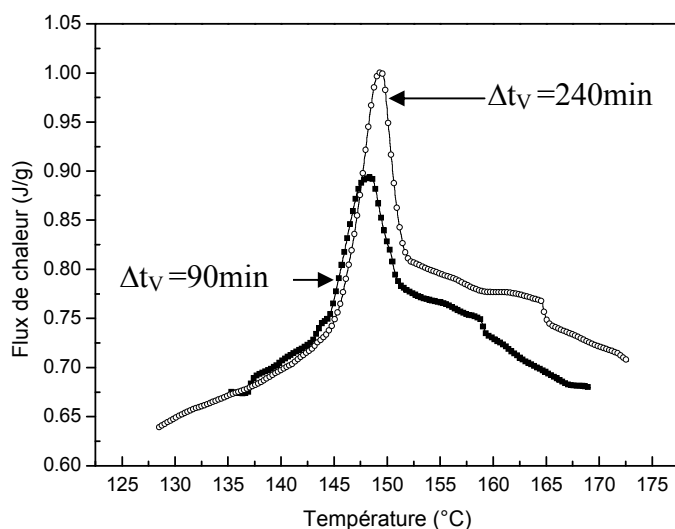


Figure (31) : Thermogrammes DSC du PC ayant subi un vieillissement isotherme à 125°C pendant 90min et 240min.

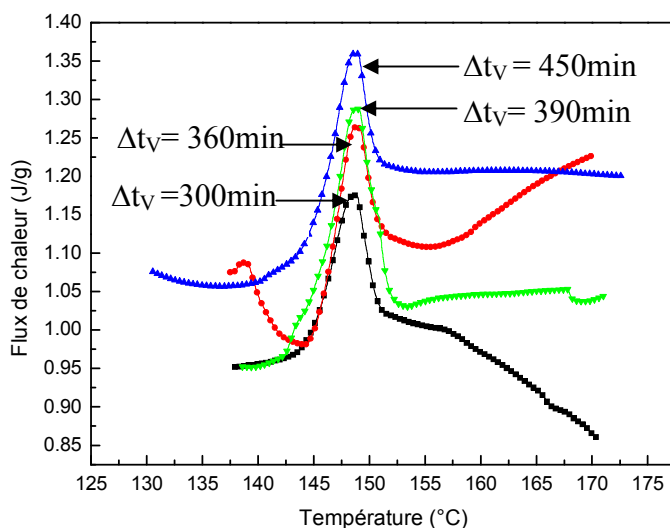


Figure (32) : Thermogrammes DSC du PC ayant subi un vieillissement isotherme à 125°C pendant 300min, 360min, 390min et 450min.

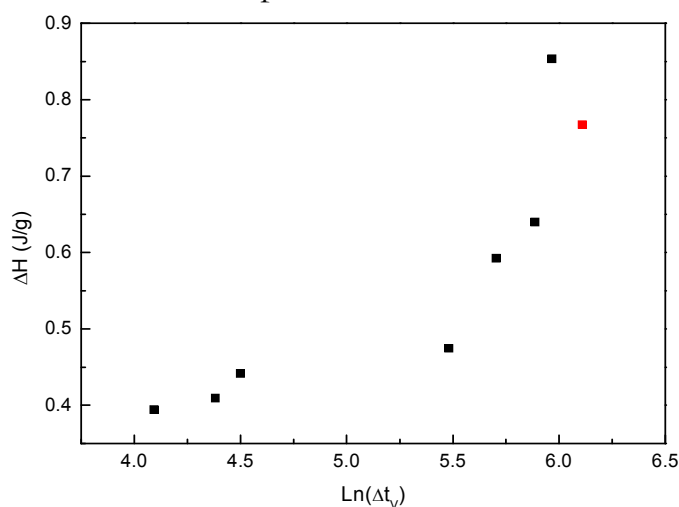


Figure (33) : Variation de l'enthalpie en fonction de la durée du vieillissement pour l'échantillon de PC vieilli à 125°C.

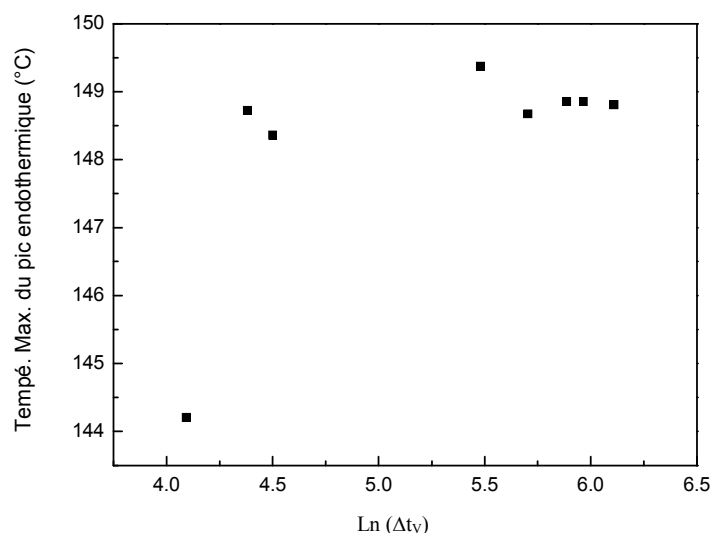


Figure (34) : Variation du maximum du pic endothermique en fonction de la durée du vieillissement pour l'échantillon de PC vieilli à 125°C.

Discussion :

L'étude par DSC de l'effet du vieillissement physique sur le PC, est régie par l'apparition d'un pic endothermique qui vient se superposer au saut de la capacité calorifique.

L'enthalpie calculée à partir de l'aire sous le pic endothermique augmente lorsque le vieillissement devient plus long. Sa variation en fonction du temps de vieillissement n'est pas linéaire (Fig.33). Pour les courtes durées de vieillissement, la vitesse de l'accroissement de l'enthalpie est plus faible que celle observée dans la région relative aux longues durées, ceci permet de constater que plusieurs mécanismes associés au vieillissement physique prennent place pendant les durées de vieillissement étudiées. C'est le résultat des chaînes de polymères qui tentent d'atteindre des conformations d'équilibre à basses énergies. Jones [61] a proposé un modèle moléculaire pour la dynamique locale des chaînes. Il a été suggéré que le groupe diphenyle carbonate de la chaîne du PC présente des conformations trans-trans(T-T) et trans-cis(T-C) à travers la rotation du groupe phényle. Dans la phase amorphe, ces deux conformations existent. L'une parmi les uniques caractéristiques de ces différentes conformations est que la conformation T-T est plus longue que la conformation T-C, avec la dernière qui préfère l'arrangement amorphe. Cette

différence de conformation permet d'interpréter les effets du vieillissement sur le PC concernant la perte des propriétés amorphes (diminution de sa résistivité et sa transparence) et le développement des propriétés cristallines (augmentation de sa dureté). Heymans [62] et Lu et al [63] ont aussi montré que durant les recuits sub- T_g , la population de la conformation T-T basse énergie croît tandis que celle de la conformation T-C haute énergie décroît. En utilisant la FTIR (Fourier Transformed InfraRed spectroscopy), ces auteurs ont mesuré l'énergie absorbée durant le changement de conformation et durant le vieillissement. Lu et al [63] ont comparé ce changement d'énergie avec l'enthalpie de relaxation dû au vieillissement par MDSC. Ils ont trouvé que l'énergie absorbée par le changement conformationnel contribue uniquement, en petite quantité, à l'énergie du pic endothermique dans les mesures MDSC.

Ils ont expliqué cette différence par le concept d'enchevêtrement cohésionnel des segments de chaînes voisines [63,64], qui est une sorte de cohésion interchaîne avec un alignement parallèle local des segments des chaînes voisines comme réticulation physique. La trempe rapide de l'échantillon depuis l'état caoutchoutique à une température inférieure à T_g , ne permet pas à l'échantillon trempé d'avoir un temps suffisant pour former de nouveaux enchevêtrements le long de la chaîne. Le vieillissement sub- T_g va mener à l'accroissement de la conformation T-T, qui permet plus d'alignement parallèle local des segments de chaînes. Ceci peut aboutir à la formation de nouveaux enchevêtrements le long de la chaîne. Quand la densité linéaire de ces enchevêtrements cohésionnels est élevée, ils vont entraver les changements de conformation dans certaines locations le long de la chaîne dans l'état vitreux. Le chauffage de l'échantillon à une température aux alentours de T_g va démêler une partie de ces enchevêtrements cohésionnels. La cassure de ces enchevêtrements conduit à des changements conformationnels soudains et à l'absorption de la chaleur qui se manifeste par le pic endothermique dans la courbe DSC.

Il a été suggéré aussi que le nombre d'énergie d'attachement (liaison) (number of the binding energy) des enchevêtrements cohésionnels formés durant le

vieillissement sub- T_g devrait dépendre de la durée du recuit. Plus cette durée est longue, plus cette énergie est grande. Cette explication est cohérente avec les résultats obtenus dans notre travail. Le changement progressif dans l'allure de l'enthalpie en fonction de la durée du vieillissement suggère que le vieillissement commence par un changement conformationnel et lorsqu'il y a suffisamment d'alignement parallèle local des segments de chaîne, les enchevêtrements cohésionnels le long de la chaîne se forment progressivement, conduisant à une forte augmentation de l'enthalpie avec la durée du vieillissement.

D'autres auteurs associent les effets du vieillissement physique aux concepts de volume libre et de mobilité moléculaire [42-45]. La relaxation volumique est affectée par la faible mobilité du système notamment avec les longues durées du vieillissement. La mobilité devient de plus en plus faible que le système évolue vers l'état d'équilibre. Le phénomène de vieillissement physique se ralentit de lui-même, et c'est ce que l'on appelle : le processus d'auto-limitation (cf. Chapitre III).

IV. Etude de la cristallisation du PC amorphe :

Le polycarbonate se distingue non seulement par ses excellentes propriétés mécaniques, et sa stabilité dimensionnelle ; mais aussi par sa considérable lente cristallisation qui correspond à la rigidité de ses chaînes et la difficulté du transfert à une structure cristalline.

La cristallisation thermique du PC est un travail qui consomme beaucoup de temps. A 190°C, un jour est nécessaire pour que les premières cristallites d'un simple PC se développe [65] et une semaine ou encore plus pour obtenir un matériau cristallin avec une structure sphérulitique bien développée [66]. Comparé à d'autres polymères à la température où la vitesse de la croissance sphérulitique est maximum, le PC est mille fois plus lent que le PET et 5×10^5 fois plus lent que le PE [67]. Son demi temps de cristallisation est aux environs de 12 jours (18 000 min) [68,69].

IV.1. Etude par TSC :

1. Protocole expérimentale :

Afin d'étudier l'effet du recuit caoutchoutique sur le PC initialement amorphe, l'échantillon est d'abord chauffé dans le cryostat, depuis la température ambiante T_a jusqu'à une température de recuit T_r nettement supérieure à sa température de transition vitreuse T_g dans le cryostat TSC. Une fois que cette température T_r est stabilisée, on fait subir à l'échantillon un recuit caoutchoutique pendant un intervalle de temps de recuit Δt_r . Cette procédure ainsi décrite est appelée cristallisation froide [70] car la structure ordonnée est issue de l'état vitreux. Par contre, lorsque la structure ordonnée est obtenue à partir de l'état fondu, la cristallisation est dite chaude et on obtient un ordre structural en refroidissant l'échantillon depuis la fusion jusqu'à la température de recuit T_r .

Les échantillons de PC sont recuits pour une durée de 16 heures aux températures suivantes : 190°C, 195°C, 210°C et 220°C. Ils subissent ensuite un refroidissement jusqu'à la température de polarisation $T_p=170^\circ\text{C}$ où l'on procède à l'application d'un cycle TSC classique.

2. Influence du recuit caoutchoutique sur le mode de relaxation principal α :

On superpose sur la figure (35) les spectres complexes normalisés obtenus pour chaque recuit.

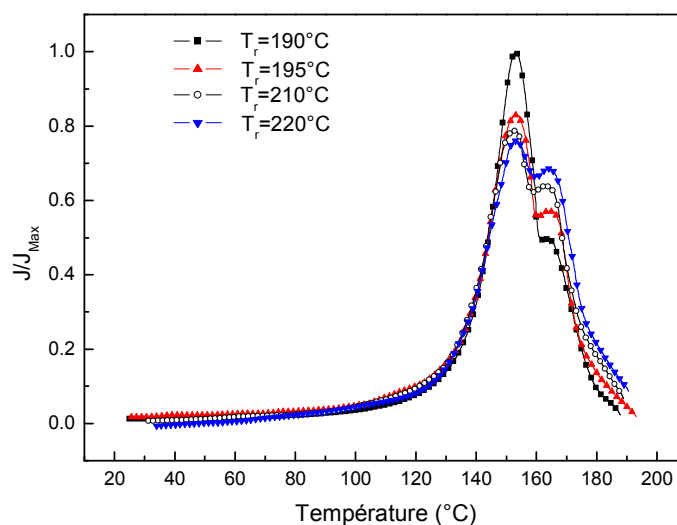


Figure (35) : Influence du recuit caoutchoutique sur le comportement du PC aux alentours du mode de relaxation principal pour les températures de recuit 190°C, 195°C, 210°C et 220°C.

On remarque d'après cette figure que l'influence du recuit caoutchoutique sur le pic principal α se présente sous forme d'un épaulement qui devient de plus en plus dominant que la température de recuit augmente et produisant une ségrégation du mode α . L'origine de cette ségrégation est la présence simultanée de deux phases distinctes : une première phase qui est à l'origine du premier pic « α_1 » est associée à la phase totalement amorphe dite « vraie phase amorphe » ; et la seconde phase qui est attribuée à la phase para-cristalline responsable du second pic « α_2 ».

Il apparaît clairement sur cette dernière figure que l'intensité du premier pic diminue et celle du second pic augmente au détriment de la première à fur et à mesure que la température du recuit augmente (Fig.36), le premier pic pourra donc disparaître lorsque la température de recuit T_r atteint une certaine valeur. Quant à la position en température des deux pics, elle semble être légèrement affectée, en se déplaçant vers les plus hautes températures (Fig.37). On peut conclure, ainsi, que la conséquence directe du recuit caoutchoutique isotherme sur le mode de relaxation principal α est la création de la phase para-cristalline rigide au sein du matériau au détriment de la phase amorphe mobile.

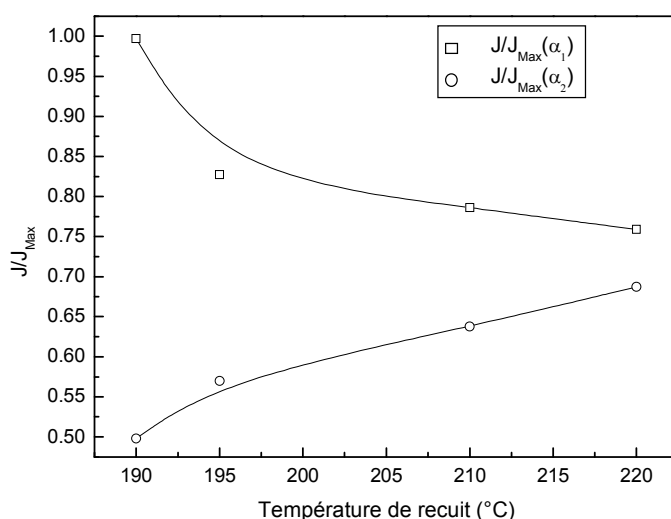


Figure (36) : Variation des intensités aux maximums des pics α_1 et α_2 en fonction de la température du recuit.

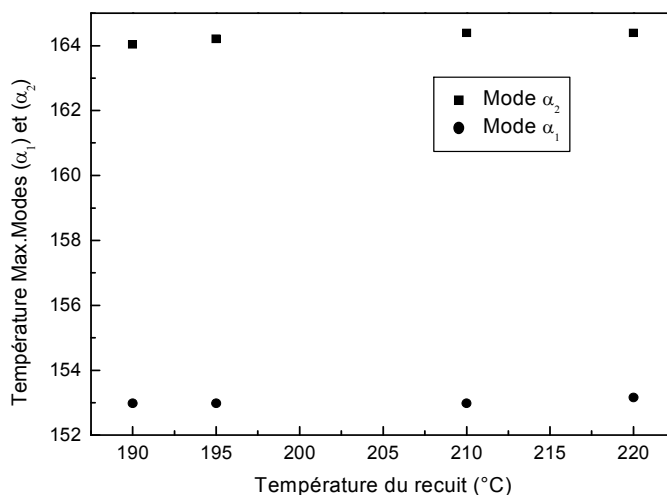


Figure (37) : Influence du recuit caoutchoutique sur la température aux maximums des pics pour les modes α_1 et α_2 .

3. Evaluation du taux de cristallinité :

Le phénomène de cristallisation dans les polymères est complexe. Cette complexité vient de la présence de longues chaînes macromoléculaire qui induit une échelle de dimensions caractéristiques depuis la dizaine de nanomètres (cristallites sous formes de lamelles) jusqu'à l'ordre du micromètre (assemblage de cristallites sous forme de sphérolites) [12]. Pour décrire le phénomène de croissance des cristaux, plusieurs théories ont été proposées [24] comme la théorie de germination et la théorie de croissance des cristaux. Les phénomènes décrits par ces deux théories sont thermodynamiquement dépendants puisque le développement des cristaux se fait à partir de germe par dépôt des segments de chaînes sur les faces latérales. Donc, la cristallisation est un processus qui se réalise en deux étapes : une germination (création de germe) et une croissance.

Le polycarbonate est généralement considéré dans la catégorie des polymères amorphes, vu sa très faible vitesse de croissance cristalline qui est de l'ordre de 0.002 à 0.24 microns/minute comparée à celle du polyéthylène téréphtalate qui est de l'ordre de 39 à 8.4 microns/minute, quant à celle du polyéthylène, elle est évaluée entre 2700 et 5000 microns/minute [71]. Comme nous l'avons déjà mentionné, chauffer le PC amorphe pour une longue période au-dessus de sa

température de transition vitreuse peut induire sa cristallisation. Les solvants organiques, les vapeurs, les polymères à faibles points de fusion et d'autres facteurs peuvent être utilisés pour accélérer la cristallisation du PC [72].

Plusieurs équations et formules existent dans la littérature permettent d'évaluer le taux de cristallinité. Par TSC, une équation empirique proposée par le groupe de recherche sous la direction de C.LACABANE [10] permet d'aboutir directement au taux de cristallinité en calculant l'écart entre les températures de compensation et de transition vitreuse d'un échantillon amorphe. Néanmoins, cette dernière ne peut être généralisée car sa vérification n'est faite que pour des cas particuliers [36]. Au sein de notre équipe de recherche, une nouvelle formule a été établie par N.BENREKAA, permettant d'obtenir le taux de cristallinité χ par combinaison des résultats obtenus par TSC et DSC [24]. Cette formule présente un moyen très précis pour la détermination de ce paramètre pour des polymères thermoplastiques. Les résultats obtenus pour le PET et le PLA sont plus proches de ceux issus par DSC que ceux issus par la première formule [33]. Ces deux formules sont données comme suit :

$$\chi = T_c - T_g \quad \text{Proposée par C.LACABANE} \quad (1)$$

$$\chi = T_c - \eta \frac{T_{gDSC}^2}{T_{gTSC}} \quad \text{Proposée par N. BENREKAA} \quad (2)$$

T_c est la température de compensation déterminée à partir du diagramme de compensation $\Delta H = f(\tau_0)$.

T_{gDSC} : est la température de transition vitreuse déterminée par DSC de l'échantillon étudié, c'est la température pour laquelle la vitesse de modification structurale du matériau est maximale (T_{g3} cf. Chapitre II).

T_{gTSC} : est la température de transition vitreuse déterminée par TSC assimilée à la température au maximum du pic relatif au mode de relaxation principale α pour une température de chauffage de 2°C/min.

η : est un facteur qui dépend de la nature du polymère et dont la valeur est de 0.98 pour le PET.

Dans le présent travail, on propose une nouvelle méthode pour l'évaluation du taux de cristallinité. Cette méthode fera l'objet du paragraphe suivant.

4. Proposition d'une nouvelle méthode pour l'évaluation du taux de cristallinité :

Il a été mis en évidence, que l'influence du recuit caoutchoutique sur le mode de relaxation principal α du PC, se manifeste par la ségrégation de ce mode en deux sous modes α_1 et α_2 , qui se présentent sous forme de deux pics, dont celui associé au mode α_2 devient de plus en plus dominant au détriment du premier. On propose dans cette méthode de faire la déconvolution des spectres TSC obtenus après recuit en deux pics par l'intermédiaire d'une fonction de distribution la plus adaptée (la fonction choisie est celle de Lorentz). La détermination du taux de cristallinité se fait par la suite en calculant le rapport entre l'aire sous le pic associé au mode associé à la phase para-cristalline (Mode α_2) et l'aire sous le pic associé au mode de relaxation principal α de l'échantillon amorphe. On peut exprimer alors ce rapport comme suit :

$$\chi = \frac{A_2}{A} \quad (3)$$

Avec : A_2 : l'aire sous le pic associé au sous mode α_2 donnée par la fonction de distribution.

A : l'aire sous le pic associé au mode de relaxation principal α de l'échantillon amorphe.

Cette méthode consiste en un moyen sûr et rapide pour la détermination de χ par TSC. En plus, elle n'exige pas de conditions pour son application. Les valeurs de χ obtenues par cette méthode sont très proches à celles déduites par DSC (Tableau6). Nous avons reporté sur les figures 38 à 41, la déconvolution des spectres TSC normalisés obtenus après recuit. Sur la figure, on reporte les coordonnées et les aires des deux pics ainsi que l'estimation d'erreur données par cette fonction.

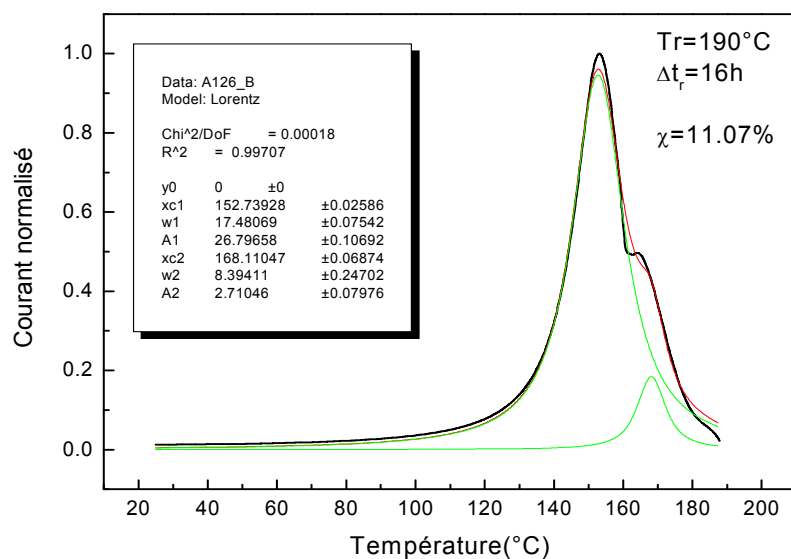


Figure (38) : Déconvolution du pic TSC principal obtenu après recuit à $T_r=190^\circ\text{C}$ après une durée de 16h.

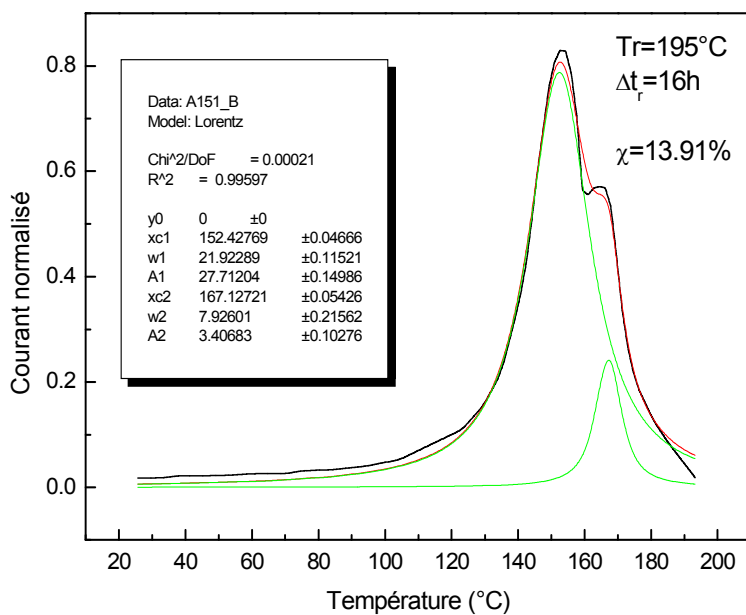


Figure (39) : Déconvolution du pic TSC principal obtenu après recuit à $T_r=195^\circ\text{C}$ après une durée de 16h.

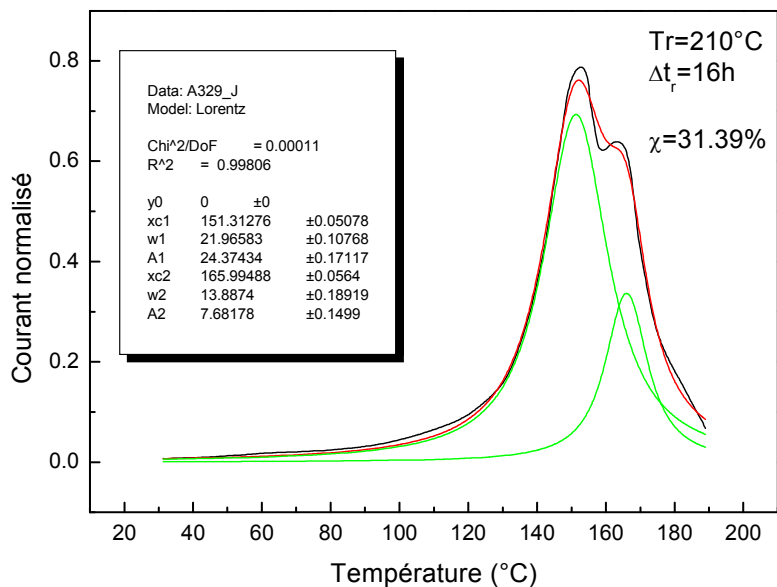


Figure (40) : Déconvolution du pic TSC principal obtenu après recuit à $T_r = 210^\circ\text{C}$ pendant une durée de 16h.

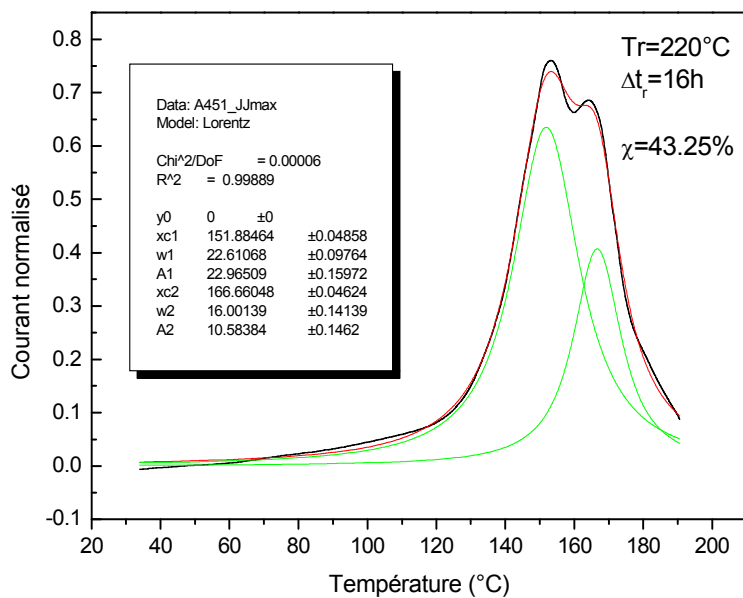


Figure (41) : Déconvolution du spectre TSC obtenu après recuit à $T_r = 220^\circ\text{C}$ pendant une durée de 16h.

T_r (°C)	A	A_2	χ (TSC) (Présent travail)	χ (DSC)	$\Delta\chi =$ χ (TSC)- χ (DSC)
190	24.46974	2.71046	11.07	12.6	1.53
195	24.46974	3.40683	13.91	15.1	1.19
210	24.46974	7.68178	31.39	32.9	1.51
220	24.46974	10.58384	43.25	45.1	1.85

Tableau6 : Comparaison des résultats obtenus pour l'évaluation de χ par la méthode proposée dans le présent travail à celles mesurées par DSC.

La comparaison entre les valeurs de χ obtenues par la méthode proposée à celles déduites par DSC est illustrée sur la figure 42. On remarque d'après cette figure que le taux de cristallinité augmente avec la température du recuit T_r . Elle montre également un faible écart entre les deux méthodes qui est moins de 2% (Fig43).

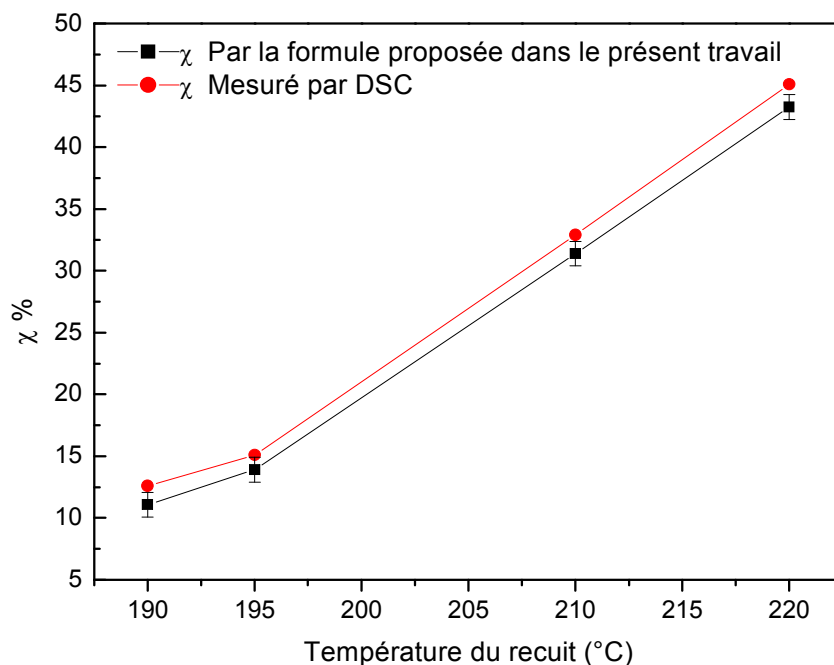


Figure (42) : Variation du taux de cristallinité évalué par les deux méthodes en fonction de la température du recuit.

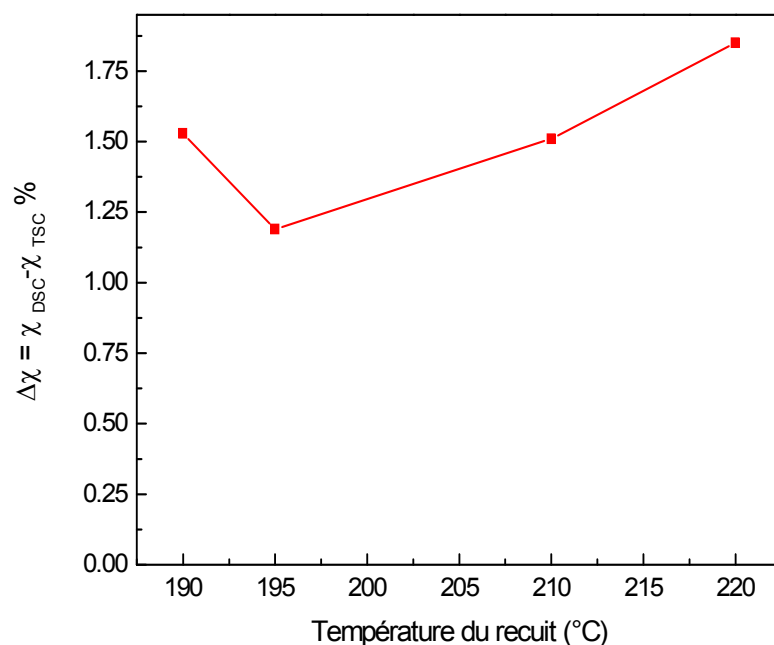


Figure (43) : L'écart entre la méthode proposée pour le calcul de χ par rapport à la DSC.

Discussion :

L'effet du recuit caoutchoutique sur le mode de relaxation principal α du PC a été mis en évidence par la technique TSC. Cet effet se traduit par l'apparition de deux pics qui sont le résultat de la ségrégation du mode principal en deux sous modes désignés par α_1 et α_2 qui sont associés à un phénomène de relaxation bimodal. L'origine de ces deux modes est la présence simultanée de deux phases au sein de la phase amorphe: la première composante associée au premier sous mode α_1 est la phase amorphe mobile dite la vraie phase amorphe. La seconde est celle associée au second sous mode α_2 et qui est attribué à la phase amorphe rigide ou la phase paracristalline [24,36]. Plusieurs auteurs ont pu mettre en évidence l'existence de trois phases au sein du même matériau par FTIR. Ils ont attribué la phase totalement amorphe aux conformations « cis » quant à la phase cristalline, elle est caractérisée par des conformations « trans ». Les pics associés à la phase intermédiaire (paracristalline), révèlent la présence simultanée des deux conformations [74].

Une autre conséquence de l'influence du recuit caoutchoutique, est l'accroissement de l'intensité du pic associé à la manifestation de la phase amorphe rigide au

détriment de celle du pic α_1 lorsque la cristallinité augmente. Quant à la position en température des deux sous modes; semble subir un léger déplacement vers les plus hautes températures qui est peut être dû à la faible vitesse de cristallisation du PC, contrairement au cas du PET où un net décalage est observé [24, 36,75].

Conclusion

Conclusion

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

Notre étude a été consacrée, pour le spectre TSC du PC, au mode de relaxation principal α , en raison de sa position thermique. La manifestation moléculaire associée à ce mode est due aux mouvements importants des unités relaxantes de taille assez importante faisant intervenir la quasi-totalité de la chaîne. Ce mode apparaissant aux alentours de 150°C étant complexe, une résolution en spectres élémentaires lui a été nécessaire. L'approximation de Debye nous permet de déduire la loi de dépendance des temps de relaxation en fonction de la température. L'étude de la structure fine du PC nous a permis de déterminer les enthalpies mises en jeu lors du passage d'un état énergétique à un autre. Pour les modes obéissant à la loi d'Arrhénius, nous avons remarqué que l'enthalpie d'activation augmente de 0.6 à 3 eV ce qui fait preuve d'un mode de relaxation principal. Un phénomène de compensation a été observé à la température $T_c=165^\circ\text{C}$. Ce phénomène signifie que, à cette température, tous les modes relaxent de la même manière au même temps de relaxation τ_c . Il traduit un caractère coopératif au sein de la phase amorphe mobile. Nous avons aussi noté le changement du comportement du matériau, à partir des modes à temps de relaxation qui obéissent à la loi de Vögel.

Cette même étude a été faite pour le PET. Nous avons enregistré un pic principal, dont le maximum d'amplitude se situe aux alentours de 80°C. un phénomène de compensation a été mis en évidence à $T_c=72.43^\circ\text{C}$.

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

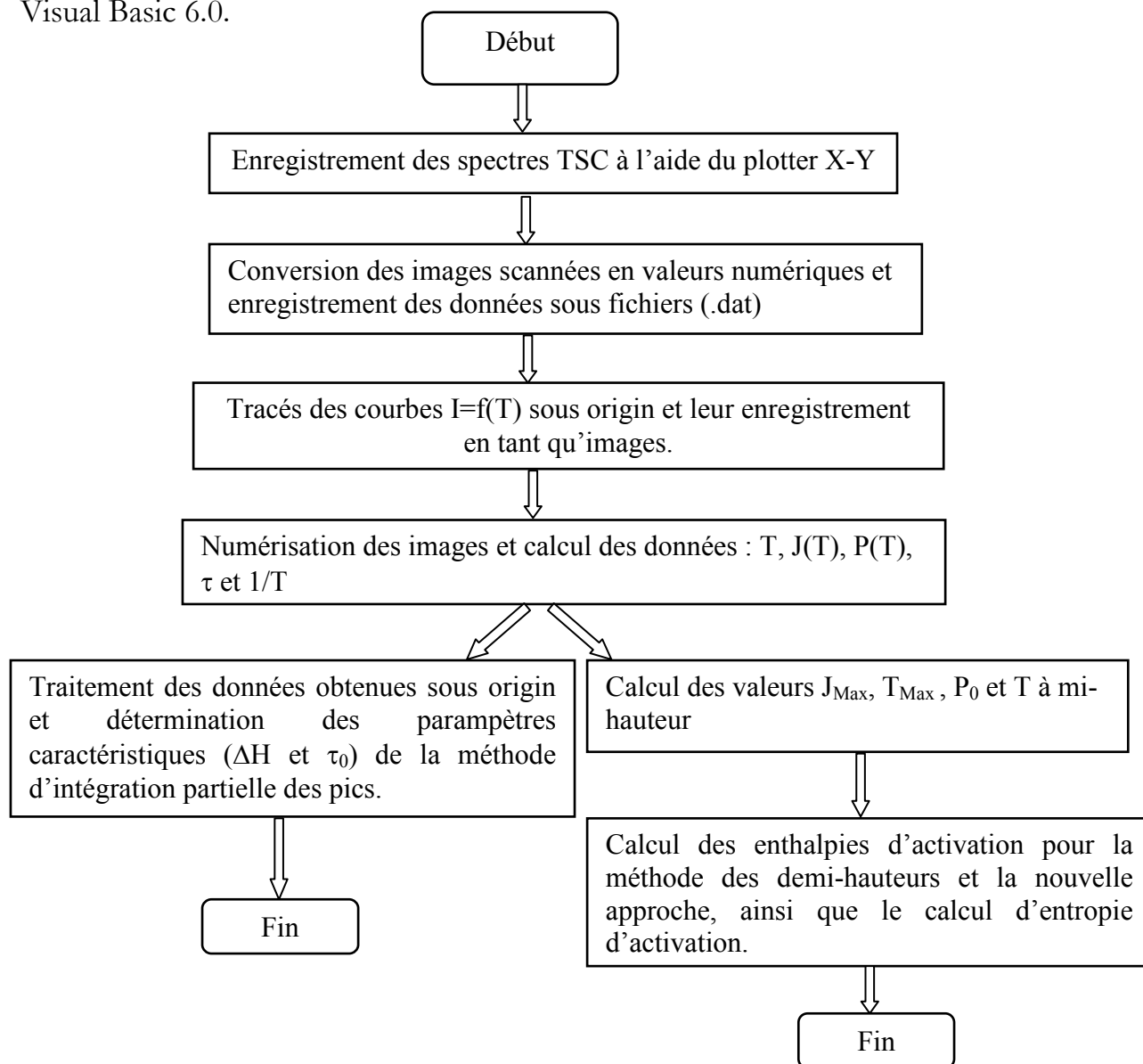
L'effet du recuit caoutchoutique sur le mode de relaxation principal du PC a été étudié par TSC. Cet effet se manifeste sous forme d'une ségrégation de ce mode en deux composantes. La première associée à la phase amorphe mobile dite la vraie phase amorphe disparaît au détriment de la seconde composante qui est attribuée à la phase amorphe rigide ou la phase para-cristalline. Nous avons noté aussi que l'intensité du pic associé à cette dernière croît au détriment de celle de la première, ceci constitue une conséquence de l'augmentation de la cristallinité induite par le recuit caoutchoutique. Nous avons à ce niveau proposé une méthode pour l'évaluation du taux de cristallinité.

Nous avons pu, dans ce travail, caractériser le mode de relaxation principal du PC et du PET par TSC et DSC. Notre étude nous a permis de mettre en évidence l'effet du vieillissement physique et le recuit caoutchoutique sur le comportement du PC en fonction du double paramètre temps-température. Nous pourrions par la suite établir une étude en vue de caractériser les modes de relaxation à basses et à très hautes températures et étendre notre étude par l'utilisation d'autres méthodes expérimentales à caractère thermoélectrique comme la méthode du fluage thermostimulé.

Annexe

Organigramme

L'organigramme ci-dessous, représente les étapes de calculs des différents paramètres caractéristiques des spectres TSC à l'aide du programme élaboré sous Visual Basic 6.0.



Ces paramètres sont issus par l'intermédiaire du plotter X-Y, sont ensuite numérisés et enregistrés sous forme de fichiers de données, qui sont ensuite traité sous origin, puis enregistrés en tant qu'images. Le programme élaboré permet, après importation de l'image (Figure A-1) de calculer les valeurs nécessaires pour la détermination des paramètres caractéristiques de la méthode d'intégration partielles des pics et les enregistrer sous fichiers (.dat) (Figure A-2). Les résultats obtenus

sont regroupés dans le tableau de la figure (A-3). Les enthalpies et l'entropie d'activation, sont aussi calculées au moyen de ce programme (Figure A-4).

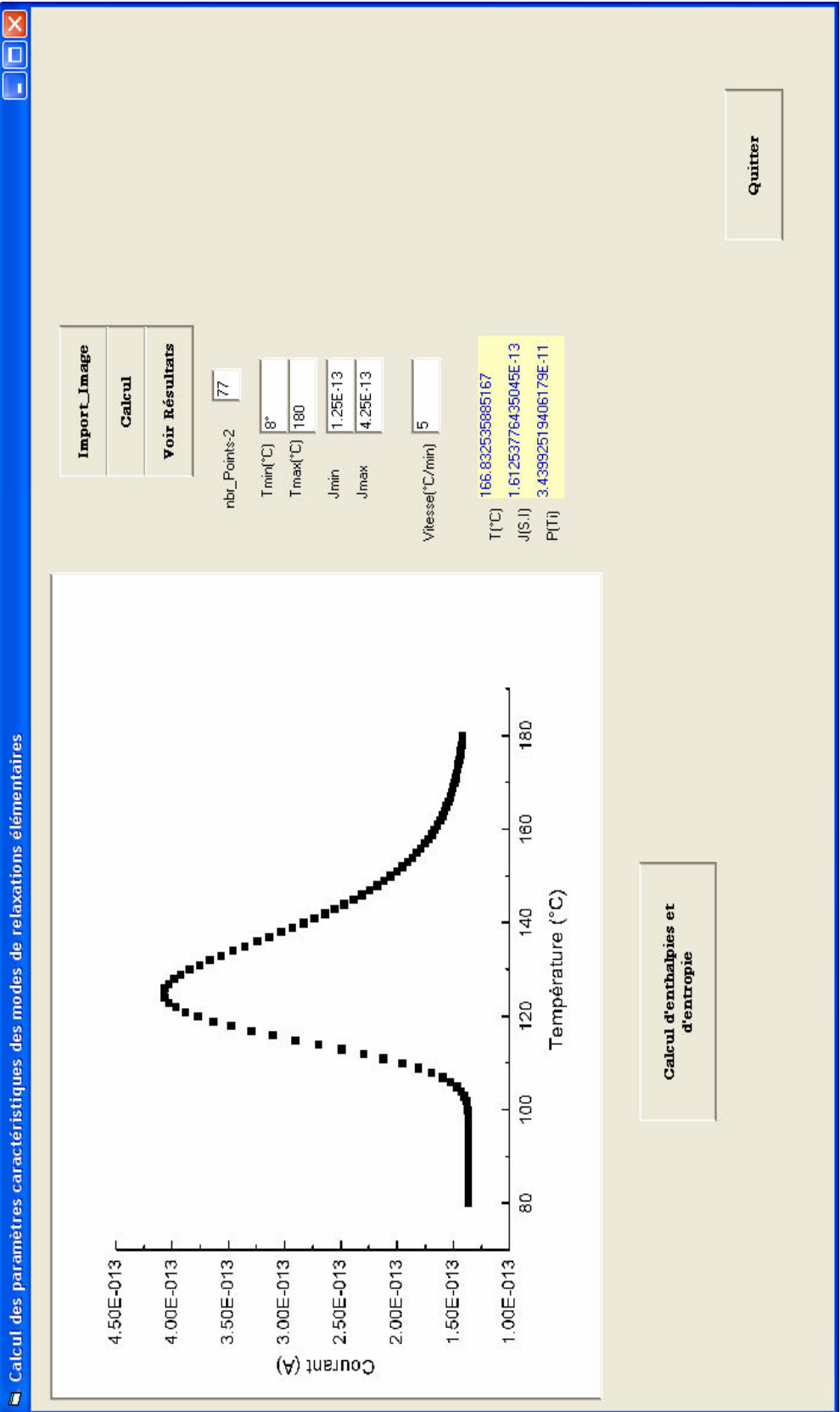


Figure (A-1) : Illustration de l'interface utilisateur pour l'importation des images relatives aux spectres TSC

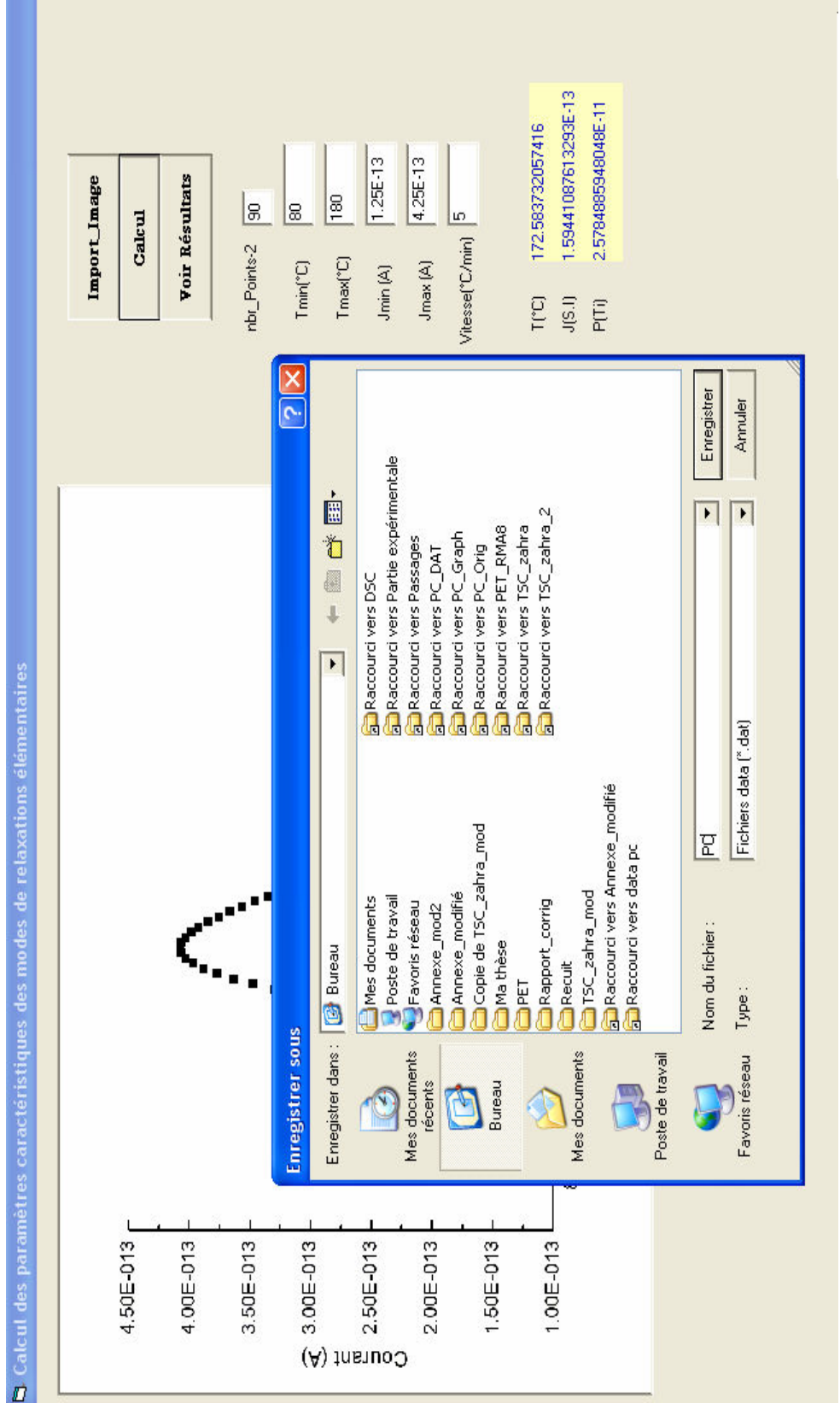


Figure (A-2) : Illustration de l'interface utilisateur pour le calcul et l'enregistrement des données calculées après numérisation

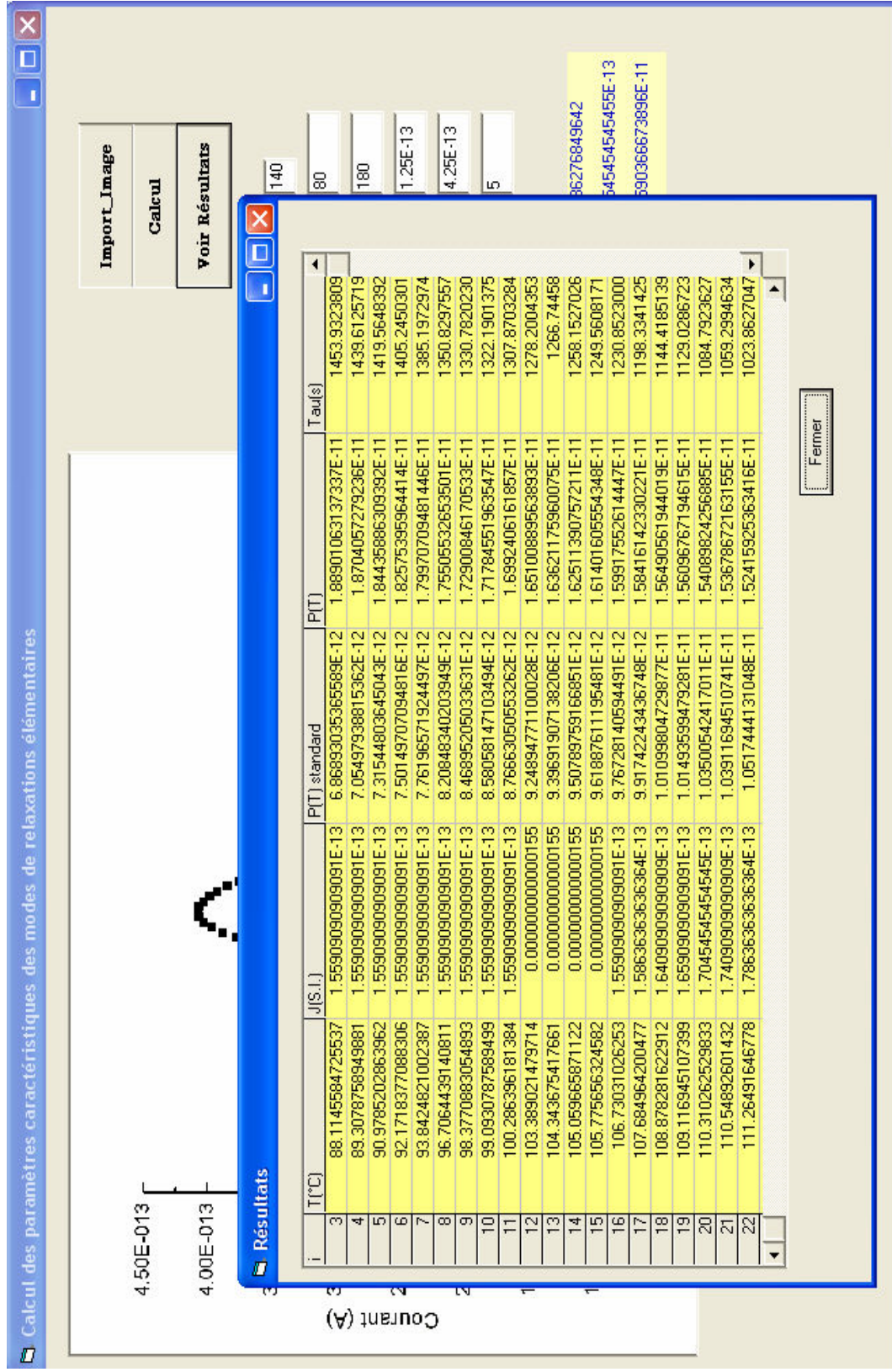


Figure (A-3) : Illustration de l'interface utilisateur permettant de voir les résultats obtenus

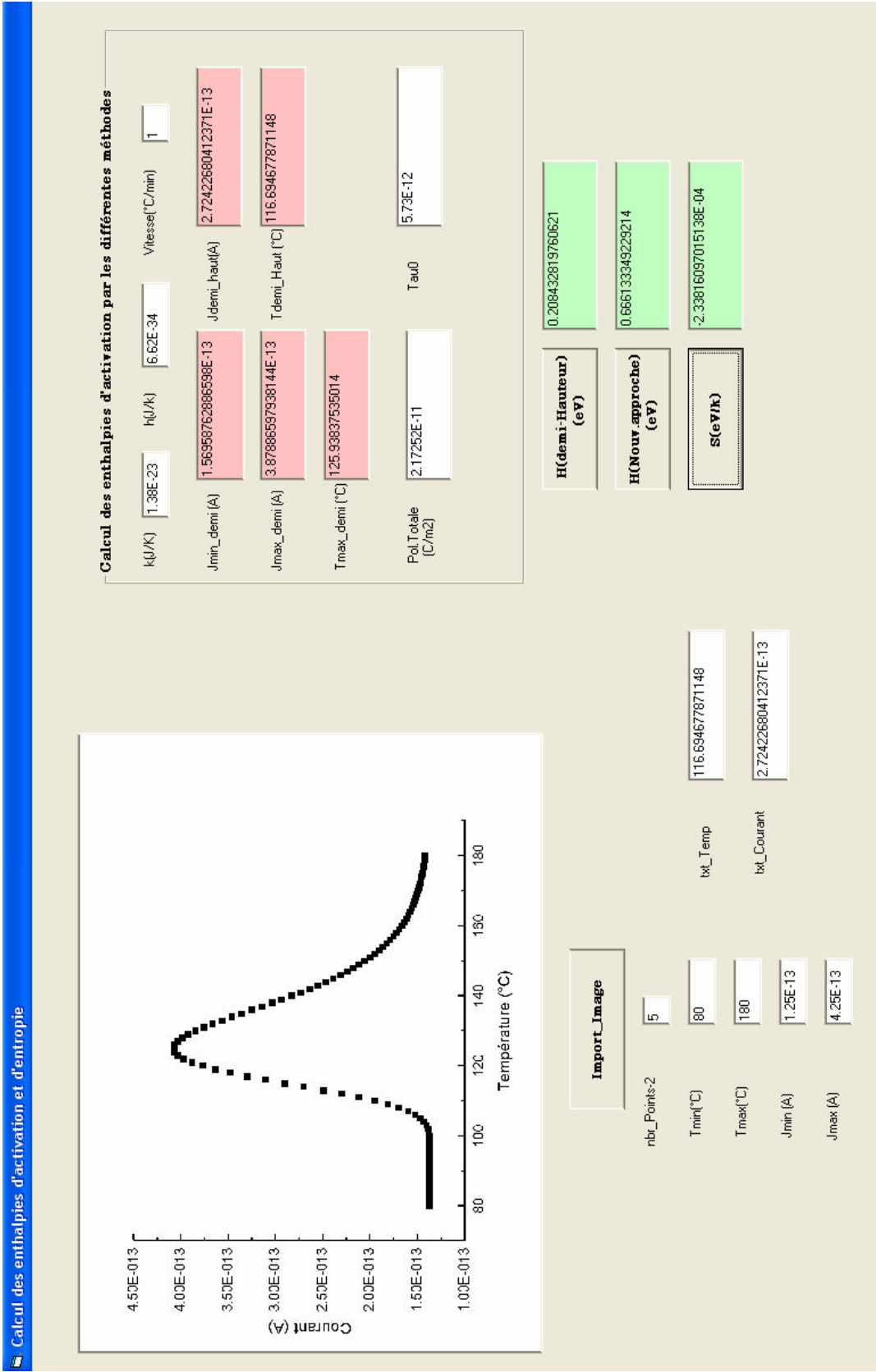


Figure (A-4) : Illustration de l'interface utilisateur pour le calcul des enthalpies et d'entropies d'activation

Références bibliographiques

Références bibliographiques :

- [1] H.KAUSH, N.HEYMANS, C.J.PLUMMER, P.DECROLY, Traité des matériaux : matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques. Presses polytechniques et universitaires romandes CH-1015. Lausanne. **(2001)**.
- [2] C.CHAMPETIER, Chimie Macromoléculaire, Hermann. Paris. **(1970)**.
- [3] A.GOURARI, Contribution à l'étude des propriétés physico-thermiques du Polyméthacrylate de Méthyle par la méthode des courants de dépolarisation stimulés thermiquement, Thèse de Magister, USTHB, Alger **(1982)**.
- [4] N.BENREKAA, Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques du Polyéthylène Téréphtalate par mesure de courants thermiquement stimulés (CTS). Etude de l'effet du vieillissement physique, Thèse de Magister, USTHB, Alger **(1999)**.
- [5] GUNTER, B.; ZACHMANN, H.G polymer, 24, 1008, **(1989)**.
- [6] S.HAVRILAC et NEGAMI. Journal of polymer science **(1966)**.
- [7] J.VANDERSCHUEREN, L'effet thermo-électret et les phénomènes de relaxation dans les polymères à l'état solide, Thèse de Doctorat, Liège **(1974)**.
- [8] J.J.AKLONIS et W.J.MACKNIGHT, Introduction to polymer viscoelasticity (2nd edition).
- [9] R.FBOYER, Encyclopedia of polymer science **(1977)**.
- [10] C.LACABANE, Contribution à l'étude des propriétés diélectriques des polysulfonamides, Thèse de Doctorat, Toulouse **(1974)**.
- [11] Encyclopedia of polymer science and technology, supplement n°2, **(1977)**.
- [12] S.ETIENNE et L.DAVID, Introduction à la physique des polymères, Dunod, Paris **(2002)**.
- [13] R.FBOYER; Rubber Chem. Technol., 36, 1303 **(1963)**.
- [14] C.BUCCI et R.FIESHI, Phys.Rev.Letters, 12, 16, **(1964)**.
- [15] C.Laj et R.BERGE, P.Phys.Chem.Solids, 30, 845 **(1969)**.

- [16] P.DANAS et F.SIXOU, C.R.Acd.Sci-Paris, B-266, 459 **(1968)**.
- [17] P.DANAS, S.MOUNIER et P.SIXOU, Acd. Sci-Paris, B-267,1223 **(1969)**.
- [18] M.IEL-AZAB et C.H.CHAPNESS, J.Appl. Phys., 48, 292 **(1977)**.
- [19] J.VANDERSCHUEREN et A.LINKENS, J.Appl. Phys. 49, 4195 **(1978)**.
- [20] P.CEBEILLAC, Etude de la microstructure de latex par la spectroscopie des courants thermostimulés, Thèse de Doctorat, Toulouse **(1989)**.
- [21] A.GOURARI, Contribution à l'étude des propriétés physico-thermiques de la série méthacrylique par courants thermiquement stimulés, Thèse de Doctorat, USTHB, Alger **(1995)**.
- [22] S.DEVAUTOUR, J.VANDERSCHUEREN, J.C.GUINTINI, F.HENN AND J.V.ZANCHETTA, Appl. Phys.82, 10, **(1997)**.
- [23] ZONG-FU LI, R.E.CALLAHAN, C.HANSON, Soloniat TA Instrumentation Division Review, Stamford, CT 00906 **(2000)**.
- [24] N.BENREKAA, Etude des propriétés physico-thermiques de polymères et du vieillissement physique par des méthodes thermiquement stimulés. Application au Polyéthylène Téréphtalate, Thèse de Doctorat, USTHB, Alger **(2005)**.
- [25] H.VOGEL, Phys. Z., 22,645 **(1921)**.
- [26] J.D.FERRY, Viscoelastic Properties of polymers, Wiley, London **(1970)**.
- [27] E.EYRING, J.Chem; Phys; 4.283 **(1936)**.
- [28] I.M.WARD, Machanical Properties of Solis Polymers, I,terscience New-York-London **(1971)**.
- [29] G.WILLIAMS, Trans. Farad.Soc.60 1548 **(1964)**.
- [30] J.D.HOFFMAN, G, WILLIAMS, E.PASSAGLIA, J.Polym.Sci.Part C, 14, 173, **(1966)**.
- [31] M.H.COHEN et TURNBULL, J.Chem.Phys. 31, 1164 **(1959)**.
- [32] C.BUCCI, R.FIESCHI, G.GUIDI, Phys. Rev. 148, 816, **(1966)**.
- [33] N.BENREKAA, A.GOURARI, M.BENDAOU, K.AIT-HAMOUDA, Thermochemica Acta, 413 39, **(2004)**.

- [34] R.COELHO, B.ALADENIZE, Les diélectriques : Propriétés diélectriques des matériaux isolants. Editions Hernès, Paris **(1993)**.
- [35] E. KOLBE, A.L. WILSON, R HARTEL, Journal of Food Engineering, 40 95, **(1999)**.
- [36] S.MESBAH, Etude de l'effet de la cristallisation froide et du vieillissement physique sur les modes de relaxation diélectriques dans le PET amorphe.Thèse de Magister, USTHB, Alger **(1997)**.
- [37] A.LAMURE, C.MERGET, C. LACABANE, L'analyse enthalpique différentielle dans les laboratoires pharmaceutiques, les entretiens du Carla, tome VI, 89, **(1985)**.
- [38] J.PEREZ, Physique et Mécanique des polymères amorphes, Tech et Doc, Lavoisier **(1992)**.
- [39] A. J. KOVACS, Fortschr. Hochpolym.-Forsch., 3, 394, **(1963)**.
- [40] C.BACHARAN, Etude de la Relaxation Structurale du Poly (Ethylène Téréphtalate) par Analyse Enthalpique Différentielle et Courants Thermostimulés, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse **(1999)**.
- [41] C. H. Ho, T. VU-KHANH , Effect of time and temperature on physical aging of polycarbonate, , Theoretical and Applied fracture Mechanics, Elsevier **(2003)**.
- [42] V. L. STOLARSKI, A conformational analysis of the physical aging of Bisphenol-A Polycarbonate, Doctorat Thesis, Texas A&M University **(1995)**.
- [43] J. G. RIDER and E. HARGREAVES, J. Phys. D: Appl. Phys. 3, 993 **(1970)**.
- [44] M. D. SHELBY, The effects of molecular orientation on physical aging behaviour of oriented glassy amorphous polymers, Doctorat Thesis, Faculty of The Virginia Polytechnic Institute and state University **(1996)**.
- [45] L.C.E. STRUIK, Physical Ageing of Amorphous Polymers and Other Materials, Elsevier, New York and Amsterdam **(1978)**.
- [46] J. VAN TURNHOUT, P.TH.A. KLAASE, P.H. ONG, L.C.E. STRUIK, Electrostatics, 3, 171-179 **(1977)**.

- [47] G. YIANAKOPOULOS, J. VANDERSCHUEREN, J. NIEZETTE and A. THIELEN, Influence of Physical Aging Processes on Electrical Properties of Amorphous Polymers, IEEE Transactions on Electrical Insulation **(1990)**.
- [48] N. BENREKAA, A. GOURARI, M. BENDAOU, R. SAOUD, C. GUERBI, TSDC study of structural relaxation on polyethylene terephthalate, Journal of Non-Crystalline Solids, Elsevier **(2006)**.
- [49] J.C.BAUWENS and C. BAUWENS- CROWET, Polymer, 23, 1599, **(1982)**.
- [50] R.WEHRMANN, Polycarbonate, Encyclopedia of Materials: Science and Technology **(2001)**.
- [51] C. H. Ho, Influence of Physical Aging on the Thermal and Mechanical Behaviors of Glassy polycarbonate, Thesis of Doctorate of applied sciences, Sherbrooke University, Canada **(2003)**.
- [52] J.E.MARK, Polymer Data Handbook, Oxford University Press **(1999)**.
- [53] D.DYKEMAN, Stress and Enthalpy Relaxation in Heat-Aged Low Molecular Weight Makrolon Polycarbonate, Master of Science in Engineering, Graduate Academic Unit of Mechanical Engineering, The University of New Brunswick, Canada **(2000)**.
- [54] X.CAO, A.MOHAMED & al.Thermochimica Acta 406, 115-127 **(2003)**.
- [55] M.KHETTAB, Etude des propriétés physico-thermiques du Polycarbonate et du Poly (Ether Bloc Amide) PEBAX par fluage et courants thermostimulés, Thèse de Magister, USTHB, Alger **(1987)**.
- [56] A.BETTACCHIOLI, Réalisation d'un nouveau dispositif de courants thermostimulés pour la caractérisation des polymères. Etude du Polycarbonate. Thèse de Doctorat, Toulouse **(1987)**.
- [57] E.PEACOCK-LOPEZ ,H.SUHL,Phys.Rev., 3774.
- [58] C.J.DIAS and J.N.MARAT-MENDES, 10th International Symposium on Electrets, **(1999)**.
- [59] E.DARGENT et al,J.app.Polymer.Sci, Vol 74.2716-2723 **(1999)**.
- [60] L. DELBREILH et al. European Polymer Journal 43 249–254, **(2007)**.
- [61] A.JONES, Macromolecules 18, 902, **(1985)**.
- [62] N.HEYNMANS, Polymer 28, 2009, **(1987)**.

- [63] J. LU, Y. WANG, D. SHEN, Polymer 41, 1167, **(2000)**.
- [64] R. QIAN et al, Macromolecules 26, 2950, **(1993)**.
- [65] VON B. VON FALKAI, and W. RELLENSMANN, Makromol Chem., 75, 112, **(1964)**.
- [66] G. Br. PEILSTOCKER, Plastics, 365, (July) **(1962)**.
- [67] E. TURSKA, W. PRZYGOCKI, and M. J. MASLOWSKI, Polym. Sci., C16, 3373, **(1968)**.
- [68] T. NOSE, Polym. J., 2, 124, 427, 437, **(1971)**.
- [69] G. E. WISSLER, and B. J. Crist, Polym. Sci., Polym. Phys., 18, 1257, Edn **(1980)**.
- [70] M. C. G. GUTIERREZ et al, Inter. Jour. Polym. Mater. 32, 7125, **(2001)**.
- [71] DW. VAN KREVELEN, CH. 19, Elsevier Sci. Pub. Comp., 2nd Edition, Amsterdam **(1976)**.
- [72] BO YIN et al, Polymer 47, 8237-8240, **(2006)**.
- [73] H. ZIMMERMAN and N. T. KIM, Polymer, 31, 295, **(1990)**.
- [74] K. FUKAO, Y. MIYATOMO, J. Non Cryst. Solids 212, 208, **(1997)**.
- [75] M. T. BERKANE, Etude de la relaxation structurale du Polyéthylène Téréphtalate par courants thermiquement stimulés et par analyse enthalpique différentielle. Effet du vieillissement physique et du recuit caoutchoutique, Thèse de Magister, USTHB, Alger **(2006)**.