

N° d'ordre : 06/2010-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 : **BAYOU Imene**

**Thème**

***Etude de la mobilité moléculaire dans les biopolymères et les résines par la méthode des courants thermo-stimulés***

Soutenu publiquement le: 10/11/2010 devant le jury composé de:

- |  |                      |
|--|----------------------|
| • Mr. M. KECHOUANE, Professeur, à L'USTHB.           | Président            |
| • Mr. N. BENREKAA, Maître de Conférences, à L'USTHB. | Directeur de mémoire |
| • Mme. F. CHAFA, Professeur, à L'USTHB.              | Examineur            |
| • Mr. N.HAINE, Maître de Conférences, à L'USTHB.     | Examineur            |
| • Mr. A. RAHO, Maître de Conférences, à L'USTHB.     | Examineur            |

# Sommaire

<b>INTRODUCTION</b> .....	7
<b>I. INTRODUCTION AUX POLYMERES A L'ETAT SOLIDE</b> .....	13
I.1. NOTION DE POLYMERE .....	13
I.2. LA MACROMOLECULE ET LE DEGRE DE POLYMERISATION .....	13
I.2. 1. LA MACROMOLECULE .....	13
I.2. 2. LE DEGRE DE POLYMERISATION .....	13
<b>I. 3. SYNTHÈSE DES POLYMERES</b> .....	14
I. 3. 1. LA POLYMERISATION EN CHAÎNE.....	14
I.3. 2. LA POLYCONDENSATION .....	15
I.3. 3. COMPARAISON ENTRE UNE POLYMERISATION EN CHAÎNE ET POLYCONDENSATION .....	16
<b>I.3. 4. CLASSIFICATION DES POLYMERES</b> .....	17
A)POLYMERES THERMODURCISSABLES .....	17
B)POLYMERES ELASTOMERES .....	17
C)POLYMERES THERMOPLASTIQUES .....	17
<b>I. 5. STRUCTURES &amp; MORPHOLOGIE DES POLYMERES</b> .....	17
I. 5. 1. NOTION DE CONFIGURATION ET CONFORMATION. ....	17
A)LES CONFIGURATIONS .....	18
B)LA CONFORMATION .....	18
I. 5. 2. POLYMERES AMORPHES .....	19
I. 5. 3. POLYMERES SEMICRISTALLINS .....	19
I. 5. 3. 1. MORPHOLOGIE DES POLYMERES SEMICRISTALLINS .....	19
A)ORGANISATION LOCALE .....	19
B)ORGANISATION EN LAMELLES .....	20
C)LES SPHEROLITES .....	21
I.5. 4. CRISTALLISATION ET TAUX DE CRISTALLINITE .....	21
<b>I.6. LES BIOPOLYMERES</b> .....	23
I.6. 1. DEFINITION .....	23
I.6. 2. LES DIFFERENTES FAMILLES DE BIOPOLYMERES .....	23
I. 6. 3. LES APPLICATIONS DES BIOPOLYMERES .....	24
<b>I.7. LES RESINES</b> .....	24
I.7. 1. DIFFERENTS TYPES DES RESINES .....	25
A)LA RESINE DE POLYESTER .....	25
B)LA RESINE EPOXY .....	25
<b>II. 1. TRANSITIONS DES POLYMERES A L'ETAT SOLIDE</b> .....	27
II.1. 1. PRINCIPAUX ETATS PHYSIQUES D'UN POLYMERE .....	27
A)Etat vitreux (solide rigide).....	27
B)Etat solide non rigide (caoutchoutique).....	28
C)Etat liquide ou visqueux .....	28
II. 1. 2. LES TRANSITIONS DANS UN POLYMERE .....	29
A)La transition vitreuse .....	29
B)La fusion .....	32
<b>II. 2. RELAXATIONS DANS UN POLYMERE A L'ETAT SOLIDE</b> .....	33

II.2. 1. DEFINITION DE LA RELAXATION .....	33
II.2 – 2 – PRINCIPALES RELAXATIONS .....	34
A) Relaxations en dessous de la transition vitreuse .....	34
<b>II. 3. NOTIONS DE VIEILLISSEMENT PHYSIQUE.....</b>	<b>35</b>
II.3. 1. VIEILLISSEMENT PHYSIQUE.....	35
A) Définition .....	35
B) Mécanisme .....	35
C) Le phénomène de rajeunissement .....	37
II.3. 2. VIEILLISSEMENT HYDROLYTIQUE .....	38
II. 3. 3. LE RECUIT DANS LES POLYMERES .....	38
<b>III. MATERIAUX ETUDIES ET METHODES EXPERIMENTALES .....</b>	<b>41</b>
<b>III.1. MATÉRIAUX ÉTUDIÉS.....</b>	<b>41</b>
A) Le poly-L-Lactide (PLLA) .....	41
B) Le Polyméthacrylate de Méthyle (PMMA) .....	42
<b>III.2. LA TECHNIQUE DES COURANTS THERMIQUEMENT STIMULES (TSC) .....</b>	<b>44</b>
III.2. 1. HISTORIQUE.....	44
III.2. 2. PRINCIPE.....	44
III.2. 3. RESOLUTION EN SPECTRES ELEMENTAIRES .....	46
III. 2. 4- ORIGINE DE LA POLARISATION .....	48
<input type="checkbox"/> Polarisations électronique et atomique .....	48
<input type="checkbox"/> Polarisation dipolaire.....	48
<input type="checkbox"/> Polarisation ionique.....	49
<input type="checkbox"/> Polarisation par charges d'espace .....	49
<input type="checkbox"/> Polarisation interfaciale.....	49
<input type="checkbox"/> Polarisation par charges injectées.....	49
III.2. 5- THEORIE DES COURANTS THERMIQUEMENT STIMULES .....	50
III.2. 5.1- Dépendance en température du temps de relaxation .....	50
III. 2. 6. EXPLOITATION D'UN PIC DE THERMOCOURANTS .....	55
III. 2. 6.1. La méthode d'intégration partielle (MIP).....	55
III. 2. 6.2- La méthode de la pente initiale (MPI).....	56
III. 2. 6.3- Méthode des demi-hauteurs (DH) .....	57
III. 2. 7- DISPOSITIF EXPERIMENTAL (TSC) .....	58
III. 3. L'ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE (DSC) .....	63
III. 4. MODELE DE TOOL-NARAYANASWAMY-MOYNIHAN .....	65
III.4.1. Définition de la température fictive .....	66
III.4.2. Modèle TNM de la relaxation enthalpique.....	67
A) Principe.....	65
B) Expression du temps de relaxation .....	68
III.4. 3. Détermination des variations expérimentales $T_{fexp}$ et $C_{pN}$ .....	69
<b>IV. 1. ETUDE PAR L'ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE (DSC) .....</b>	<b>74</b>
IV. 1. 1. TRAITEMENTS THERMIQUES EFFECTUES SUR NOS ECHANTILLONS .....	74
IV. 1. 2. ETUDE DU RECUIT ISOTHERME .....	75
IV. 1. 3 - ETUDE DE L'EFFET DU VIEILLISSEMENT PHYSIQUE PAR DSC .....	79
IV. 1. 4 -TEMPERATURES FICTIVES EXPERIMENTALES $T_{FEXP}$ .....	82
IV. 1. 5. INFLUENCE DE LA MASSE DE L'ECHANTILLON.....	85
IV. 1. 6. INFLUENCE DE LA VITESSE DE CHAUFFAGE .....	86
<b>IV. 2. ETUDE PAR LA METHODE DES COURANTS THERMIQUEMENT STIMULES (CTS).....</b>	<b>91</b>
IV. 2. 1. CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	91

IV. 2. 2 - INFLUENCE DE LA VARIATION DU CHAMP ELECTRIQUE DE POLARISATION .....	91
IV. 2. 3. INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DE LA PASTILLE.....	96
IV. 2. 4. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE L'HYDRATATION .....	101
<b>CONCLUSION</b> .....	<b>107</b>
<b>REFERENCE</b> .....	<b>110</b>

# *Liste des figures*

## *Chapitre I*

- Figure I.1- *Différentes configurations dans un polymère*
- Figure I.2- *Schéma représentant :a) La structure d'une lamelle cristalline formée par repliement successif serré, b) Image AFM obtenue pour le polyéthylène.*
- Figure I.3- *Schéma représentant :a) La structure d'une lamelle cristalline formée par repliements successifs désordonnés, b) Image AFM obtenue pour le polyéthylène oxyde.*
- Figure I.4- *Schéma représentant : a)Arrangement lamellaire dans une sphérolites, b) une sphérolites, c) Image AFM obtenue pour le polyéthylène.*
- Figure I.5 - *Structure chimique d'une résine époxy*

## *Chapitre II*

- Figure II.1- *Les principaux états physiques des polymères*
- Figure II.2- *La transition vitreuse pour un échantillon de PMMA sans aucun traitement thermique obtenu par DSC*
- Figure II.3- *Méthode de calcul de la Tg par DSC*
- Figure II.4- *Représentation des différentes relaxations : a) Notation universel, b) Notation de boyer*
- Figure II.5- *Modèle de SCHATZKI*
- Figure II.6- *Variation de la température du volume V ou de l'enthalpie H d'un polymère amorphe*
- Figure II.7- *Représentation du volume libre et du temps de relaxation lors du refroidissement à travers Tg*
- Figure II.8- *Influence de la température de recuit sur les différentes transitions présentes dans le PET dans le cas des mesures par DSC*

## *Chapitre III*

- Figure III.1- *La molécule du PLLA*
- Figure III.2- *les différentes formes du PLLA: a) Film, b) Fibre, c) Mousse*
- Figure III.3- *Macromolécule du Polyméthacrylate de méthyle*
- Figure III.4- *Réaction de polymérisation radical du PMMA*
- Figure III.5- *Schéma du principe de la technique des courants thermostimulés*
- Figure III.6- *Principe de la technique des polarisations fractionnées*
- Figure III.7- *Coupe longitudinale de la cellule de mesure*
- Figure III.8- *Le groupe a vide*

- Figure III.9- *Schéma synoptique du dispositif expérimental de mesure et d'enregistrement*
- Figure III.10- *Schéma de principe de fonctionnement de DSC*
- Figure III.11- *Thermogramme schématique  $C_p(T)$ ; et différentes définitions de  $T_g$*
- Figure III.12- *Définition de la température fictive*
- Figure III.13- *Représentation du calcul de la température fictive expérimentale  $T_{fexp} (T^*)$  à partir d'un thermogramme DSC*

#### **Chapitre IV**

- Figure IV.1- *Thermogramme de DSC pour le PMMA avant traitement thermique*
- Figure IV.2- *Thermogramme de DSC pour le PMMA ayant subi un vieillissement isotherme à 135°C pendant 1 heure et 2 heures.*
- Figure IV.3- *Thermogramme DSC du PMMA ayant subi un vieillissement isotherme à 135°C pendant 5, 6, 7 et 8 heures.*
- Figure IV.4- *Thermogramme DSC du PMMA ayant subi un vieillissement isotherme à 135°C pendant 5, 10 et 30min*
- Figure IV.5- *Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de la durée du recuit fait à une température  $T_r = 135^\circ\text{C}$ .*
- Figure IV.6- *Evolution de l'enthalpie d'activation en fonction du temps de recuit pour le PMMA pour une température de recuit  $T_r = 135^\circ\text{C}$*
- Figure IV.7- *Evolution de la capacité calorifique en fonction du temps de recuit pour le PMMA pour une température de recuit  $T_r = 135^\circ\text{C}$*
- Figure IV.8- *Thermogrammes DSC du PLLA amorphe obtenus après des recuits sous vitreux réalisés à  $T_a = 35^\circ\text{C}$  pendant des temps de recuits variantes de  $t_a$  : 5min, 10min, 15min, 1h, 2h30min, 3h, 4h30min, 5h et 6heures.*
- Figure IV.9- *Thermogrammes DSC du PLLA amorphe obtenus après des recuits sous vitreux réalisés à  $T_a = 45^\circ\text{C}$ , pendant des temps de recuits variantes de  $t_a$  : 5min, 8min, 10min, 15min, 30min, 75min, 1heure, 2heures.*
- Figure IV.10- *Exemple des évolutions des températures fictives expérimentales  $T_{fexp}(T)$  déduites des thermogrammes enregistrés après un recuit à  $T_a = 35^\circ\text{C}$*
- Figure IV.11- *Exemple des évolutions des températures fictives expérimentales  $T_{fexp}(T)$  déduites des thermogrammes enregistrés après un recuit à  $T_a = 45^\circ\text{C}$*
- Figure IV.12- *Variation de la température fictive limite  $T_f$  du PLLA en fonction des valeurs ( $T_a$ ;  $t_a$ )*
- Figure IV.13- *Thermogrammes DSC du PLLA amorphe obtenus après des recuits vitreux à  $T_a = 45^\circ\text{C}$  pendant des temps de recuit  $t_a$ : 15min, 1h, 2h*

- Figure IV.14- *Thermogrammes DSC du PLLA amorphe obtenus après des recuits vitreux à  $T_a=35^\circ\text{C}$  pendant des temps de recuit  $t_a$ : 1h, 2h30, 3h et 4h31*
- Figure IV.15- *Superposition des thermogrammes DSC relative à la variation de la masse du PMMA.*
- Figure IV.16- *Evolution de la transition vitreuse avec la variation de la masse du PMMA*
- Figure IV.17- *Variation de l'enthalpie d'activation en fonction de la variation de la masse du PMMA*
- Figure IV.18- *Superposition des thermogrammes DSC relatifs aux différentes vitesses de chauffage pour le PMMA.*
- Figure IV.19- *Variation de la température de la transition vitreuse en fonction de la vitesse de chauffe*
- Figure IV.20- *Variation du saut de la capacité calorifique en fonction de la vitesse de chauffe.*
- Figure IV.21- *Variation de l'enthalpie d'activation au alentour de la  $T_g$  en fonction de la vitesse du chauffe.*
- Figure IV.22- *Influence du champ électrique de polarisation sur le mode de relaxation*
- Figure IV.23- *Variation du maximum de l'intensité en fonction de la variation du champ de polarisation pour le PLLA*
- Figure IV.24- *Variation de la température maximum des pics en fonction de la variation du champ de polarisation pour le PLLA*
- Figure IV.25- *Diagramme d'Arrhenius des temps de relaxation diélectrique pour différents valeurs du champ.*
- Figure IV.26- *Evolution de la polarisation pour différentes valeurs du champ au voisinage de  $T_g$*
- Figure IV.27- *Spectres relatifs à la manifestation anélastique de la transition vitreuse pour le PLLA aux alentours de  $58^\circ\text{C}$  pour une épaisseur de la pastille qui varie : 50, 60, 70, 80, 90 et  $100\ \mu\text{m}$ .*
- Figure IV.28- *Variation du maximum du courant en fonction de l'épaisseur des pastilles*
- Figure IV.29- *Variation de la température maximum en fonction de l'épaisseur des pastilles*
- Figure IV.30- *Diagramme d'Arrhenius des temps de relaxation diélectrique pour différentes épaisseurs de la pastille.*
- Figure IV.31- *Evolution de la polarisation en fonction du temps pour différentes épaisseurs de la pastille*
- Figure IV.32- *Spectres relatifs à la manifestation anélastique de la transition vitreuse pour le PLLA aux alentours de  $60^\circ\text{C}$  pour une contenance en eau de: 0%, 0.5%, 1% et 1.8%.*
- Figure IV.33- *Spectres relatifs à la manifestation anélastique de la transition vitreuse pour le PLLA aux alentours de  $60^\circ\text{C}$  pour une contenance en eau de: 2.5%, 3.5%, 4% et 4.5%.*
- Figure IV.34- *Evolution du courant maximum en fonction de la contenance en eau.*
- Figure IV.35- *Evolution de la température du maximum des pics pour différentes valeurs de la contenance en eau.*
- Figure IV.36- *Diagramme d'Arrhenius des temps de relaxation diélectrique pour différentes contenances en eau.*

Figure IV.37- *Evolution de la polarisation en fonction de la contenance en eau w.*

Figure IV.38- *Comparaison des enthalpies d'activation des deux méthodes : BFG et DH.*

# *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 de 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 matériaux.

Parmi les catégories les plus importantes des polymères, on trouve celle des thermoplastiques. Nous avons choisi dans cette catégorie deux matériaux de grande variété d'usage, le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et le poly-L-lactide (PLLA). Ces deux polymères présentent deux états physiques différents selon leur position de part et d'autre d'une certaine température critique propre au matériau appelé 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. 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. En second lieu, notre étude a été consacrée à l'effet du vieillissement physique sur le Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et le recuit caoutchoutique sur le poly-L-lactide (PLLA).

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'une description des biopolymères et les résines.
- ❖ Dans la deuxième partie un rappel des principales transitions et relaxations est exposé, ainsi que les concepts généraux du vieillissement physique.
- ❖ La troisième 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.
- ❖ Nos résultats expérimentaux sont regroupés dans la dernière partie et sont présentés comme suit :
  - Les résultats concernant l'effet du recuit caoutchoutique à une température  $T_r=135^\circ\text{C}$  sur le PMMA par la DSC
  - Les résultats de l'effet du vieillissement physique sur le PLLA pour deux températures  $T_a=35$  et  $45^\circ\text{C}$  par DSC.
  - Les résultats de l'effet de la masse de l'échantillon PMMA par DSC.

- Les résultats de l'effet de la vitesse de chauffe sur le PMMA par DSC.
- Les résultats de l'effet de l'épaisseur de la pastille sur le PLLA par CTS.
- Les résultats de l'effet du champ de polarisation sur le PLLA par CTS.
- Les résultats de l'effet de l'humidité sur le PLLA par CTS.

# *Chapitre I*

*Introduction aux polymères*

*à l'état solide*

## ***I. Introduction aux polymères à l'état solide :***

### ***I. 1. Notion de polymère :***

Un polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères, ces monomères sont des molécules composées principalement de carbone et d'hydrogène [1].

La structure d'un polymère est basée essentiellement sur les liaisons covalentes entre les monomères, ces liaisons fortes donnent aux polymères un module d'élasticité élevé dans la direction de la chaîne macromoléculaire. Selon l'évolution de la chaîne macromoléculaire on distingue trois types de molécules : monodimensionnelle, bidimensionnelle et tridimensionnelle [2].

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

#### ***I. 2.1. La macromolécule :***

La macromolécule est le résultat de l'assemblage de plusieurs molécules (monomères). Le nombre d'atomes qui la composent dépasse plusieurs centaines. De ce fait, sa taille est largement supérieure à celle des molécules simples, comme le glucose.

La plupart des macromolécules sont des produits de synthèse obtenus soit à partir de composés organiques, soit fabriqués de toutes pièces en laboratoire. La macromolécule est alors appelée polymère [3].

#### ***I. 2.2. Le degré de polymérisation :***

Le degré de polymérisation (DP) est le nombre d'unités constitutives (motifs de répétition) d'une chaîne de polymère. Si le DP est inférieur à 30, on parle d'oligomère. Le degré de polymérisation moyen en nombre est défini comme le rapport entre le nombre total de molécules de base initialement présent et le nombre total de macromolécules.

Dans le cas de la polycondensation, le degré de polymérisation moyen en nombre est donné par l'équation de Carothers [71].

$$X_N = \frac{1}{1-\rho} \quad (I.1)$$

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

$$\rho = \frac{(N_0 - N)}{N_0} \quad (I.2)$$

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

$N$  : le nombre de molécules qui demeurent au temps  $t$  [3].

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

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

La polymérisation en générale est une réaction chimique fonction du temps et de la température. La polymérisation en chaîne se distingue par la formation de centres actifs et cela en additionnant les unités monomères une à une. L'accroissement des chaînes est successif et la concentration en monomères diminue exponentiellement avec le temps de réaction [4].

La polymérisation est un processus qui se fait étape par étape [5]:

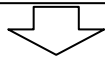
- ***1<sup>ère</sup> étape (L'Amorçage)*** : l'amorçage est la formation d'un centre actif, cette opération se fera à l'aide d'une source d'énergie élevée. Au cours de cette étape, une molécule de monomère s'additionne avec le radical donnant ainsi un autre radical.
- ***2<sup>ème</sup> étape (La Propagation)*** : dans cette étape les monomères s'additionnent entre eux même à la chaîne en croissance pour former une macromolécule.
- ***3<sup>ème</sup> étape (La Terminaison)*** : elle se produit quand deux chaînes en croissances se combinent pour former une seule macromolécule en faisant disparaître les centres actifs.

### ***I. 3. 2. La polycondensation :***

Au cours de la polycondensation, les monomères s'associent avec élimination simultanée d'atomes ou de groupement d'atomes [6]. Dans ce cas, les réactions qui démarrent la polymérisation, appelées réactions d'initiation, sont de type ionique. Par un choix judicieux du groupement ionique initiateur, on peut obtenir dans certains cas une réaction stéréospécifique, c'est-à-dire que la disposition des monomères dans le polymère n'est pas aléatoire, mais au contraire orientée [7].

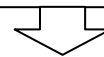
### I. 3. 3. Comparaison entre une polymérisation en chaîne et polycondensation :

#### *Polymérisation en chaîne*



- 1- les monomères s'ajoutent un à la fois avec un nombre limite de centre actifs.
- 2- la concentration en monomères diminue exponentiellement avec le temps de réaction.
- 3- De très grandes molécules sont formées au début de la réaction, le poids moléculaire ne change que très peu au cours de réaction.
- 4- Des temps de réaction longs augmentent le rendement sans changer le degré de polymérisation.
- 5- Une polymérisation radicalaire nécessite en général un agent amorceur qui engendre un petit nombre d'espèces très réactives, leurs radicaux libres, qui se propagent ensuite rapidement par une réaction en chaîne.

#### *Polycondensation*



- 1- la réaction a lieu entre deux n-mères prises au hasard.
- 2- Le monomère disparaît très vite dès le départ
- 3- Le degré de polymérisation augmente continuellement avec le temps de réaction.
- 4- Un temps de réaction long est nécessaire pour obtenir de hauts polymères.
- 5- Une polymérisation, met en jeu des groupes fonctionnels présents dans chaque monomère. A tout moment, chacun des groupes fonctionnels présents dans les molécules de départ peut participer à la réaction.

### ***I. 3. 4. Classification des polymères***

#### ***A) Polymères thermodurcissables :***

Les thermodurcissables sont des polymères caractérisés par un réseau macromoléculaire tridimensionnel. Il durcit sous l'action d'une énergie (la chaleur par exemple), les molécules le constituant (monomères) se lient les unes aux autres pour le rendre plus rigide. Dans ce cas les chaînes de départ son beaucoup plus courtes et plus attractives. [8]

#### ***B) Polymères élastomères :***

Un élastomère est constitué de longues chaînes moléculaires rassemblées au repos en « pelotes ». Ces chaînes sont reliées entre elles par des points de réticulation, des enchevêtrements ou encore des liaisons polaires avec des charges minérales. Elles forment un réseau. Les propriétés mécaniques des élastomères dépendent en premier lieu de la longueur des chaînes entre les nœuds du réseau. Plus cette longueur est faible (réseau dense) plus l'élastomère est raide.

#### ***C) Polymères thermoplastiques :***

Les thermoplastiques sont des polymères caractérisés par un réseau de macromolécules bidimensionnelles. Ils sont formés de l'entassement de chaînes linéaires. On distingue deux groupes de thermoplastique, les semicristallins et les amorphes.

### ***I. 5. Structures et morphologie des polymères :***

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

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

### D) Les configurations :

Elle concerne le type de liaison entre atomes au sein de l'unité structurale. Ceci conduit à dire que toute modification à ce niveau s'effectue d'une façon irréversible, puisqu'il s'agit de liaisons inter atomiques. Il existe trois types configurations :

- Configuration Isotactique : Dans cette configuration toutes les molécules sont du même côté de la chaîne du polymère (Figure I.1).
- Configuration Syndiotactique : Pour cette configuration on a une alternance régulière des molécules de chaque côté de la chaîne du polymère (Figure I.1).
- Configuration Atactique : C'est la configuration la plus désordonnée car les molécules sont distribuées aléatoirement de chaque côté de la chaîne moléculaire (Figure I.1).

On prend comme exemple le polypropylène qui a trois configurations possibles (isotactique, syndiotactique et atactique).

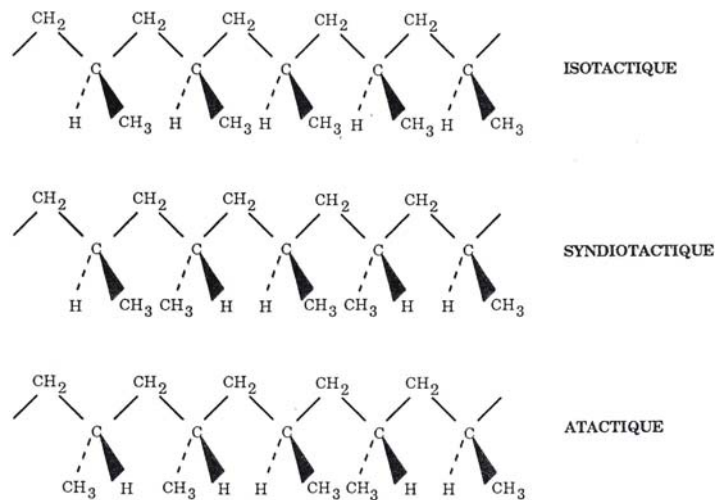


Figure I.1- Différentes configurations dans un polymère

### B) La conformation :

Une fois la configuration de la macromolécule connue, on cherche son organisation spatiale ou conformation. On la définit sur le plan local qui désigne l'orientation relative des segments de chaîne et des groupes latéraux. Elle résulte des possibilités de rotation autour des liaisons covalentes ; et sur le plan global à l'échelle de la chaîne, elle dépend de la structure covalente locale, mais aussi d'interactions intramoléculaires à grande distance,

ou d'interactions intermoléculaires. Le passage d'une conformation à une autre est thermiquement activé.

### ***I. 5. 2. Polymères amorphes :***

A l'état solide, les polymères peuvent exister sous forme amorphe ou semicristallin. A l'état amorphe il n'existe pas d'ordre à longue distance. Une structure amorphe est caractérisée par un grand espace libre qui facilite le mouvement des chaînes de moléculaires et leur donne une grande flexibilité. A l'équilibre thermodynamique les chaînes molécules effectuent des rotations autour des liaisons qui les constituent et tendent à s'imbriquer de façon aléatoire et complexe, on appelle ce phénomène l'enchevêtrement des chaînes, il a une durée de vie très courte à haute température.

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

#### ***I. 5. 3. 1. Morphologie des polymères semicristallins :***

Les polymères semicristallins sont définis comme une disposition de deux zones de nature opposées, une zone amorphe où l'ordre à grande distance n'existe pas, et une zone cristalline où les chaînes sont partiellement arrangées. La structure semicristalline a été modélisée par des micelles frangées, ce modèle considère que les chaînes moléculaires sont alignées parallèlement, mais on ne pouvait pas expliquer l'orientation tangentielle des chaînes, c'est là qu'un nouveau modèle a été initié par Storks [10], qui a introduit la notion de repliement des chaînes.

Il existe trois types d'organisations qui décrivent la structure des polymères semicristallins.

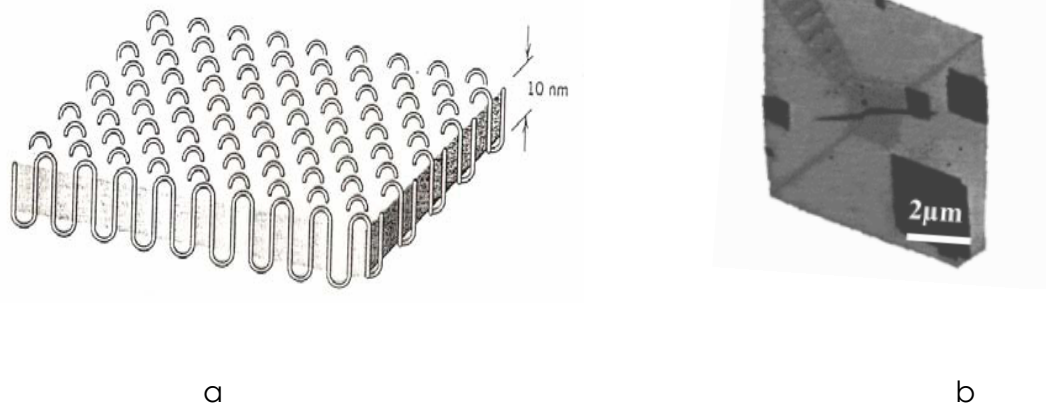
#### ***A) Organisation locale :***

C'est une organisation à l'échelle atomique. A l'intérieur du réseau cristallin les chaînes moléculaires sont alignées entre elles.

### B) Organisation en lamelles :

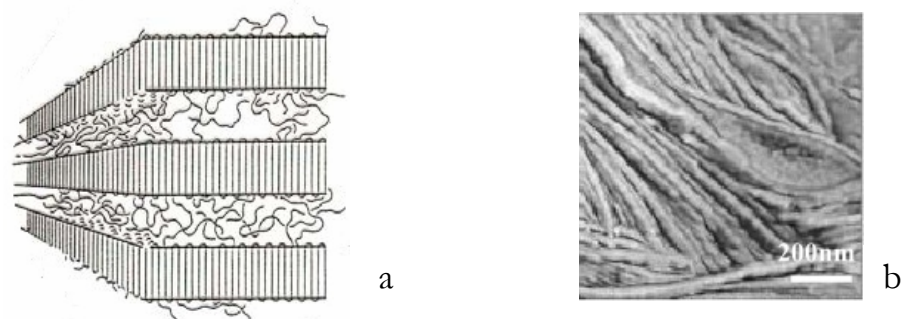
C'est une organisation à l'échelle nanométrique car l'épaisseur des lamelles est de l'ordre de 10 nanomètres. Lors de la cristallisation, les chaînes qui constituent le polymère s'empilent les une aux autres en formant des paquets lamellaires ou fibrilles, il existe deux types d'empilement possible :

- **Empilement serré** : Les chaînes sortent de la surface des lamelles en se replient pour former une boucle serrée en occupant le site voisin (voir figure I.2-a). Différentes méthodes existent pour la visualisation des détails des structures. Les plus courantes sont la TEM, la SAXS et l'AFM (voir figure I.2-b).



**Figure I.2-** Schéma représentant : a) La structure d'une lamelle cristalline formée par repliement successif serré, b) Image AFM obtenue pour le polyéthylène.

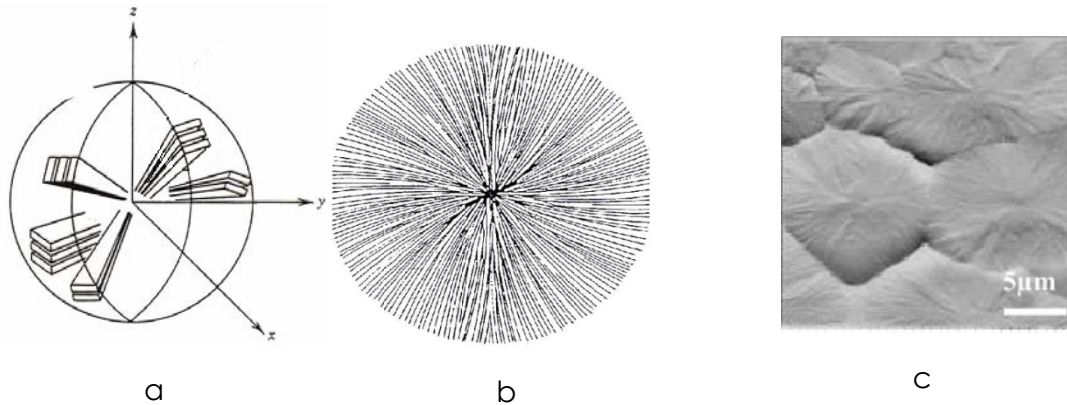
- **Empilement désordonné** : Les chaînes sortent de la surface des lamelles en se repliant pour former une boucle désordonnée en occupant le 1<sup>er</sup> ou 2<sup>ème</sup> site voisin (figure I.3-a).



**Figure I.3-** Schéma représentant : a) La structure d'une lamelle cristalline formée par repliements successifs désordonnés, b) Image AFM obtenue pour le polyéthylène oxyde.

### C) Les sphérolites :

C'est un arrangement à symétrie circulaire des lamelles au centre de germination (figure I.4-b). Dans la structure d'une sphérolite il existe des zones amorphes entre les sphérolites eux même (figure I.4-c), ainsi que dans les régions interlamellaires (figure I.4-a), leurs taille est de l'ordre du  $\mu\text{m}$  jusqu'au millimètre.



**Figure I.4-** Schéma représentant : a) Arrangement lamellaire dans une sphérolite, b) une sphérolite plane, c) Image AFM obtenue pour le polyéthylène.

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

La cristallisation est un phénomène physique qui donne aux matériaux désordonnés une structure plus organisée. Les structures isotactique et syndiotactique s'alignent plus facilement, contrairement aux structures atactiques. Le poids moléculaire influe aussi sur la cristallisation, quand la masse moléculaire est faible la cristallisation est plus facile à obtenir, en raison des mouvements des petites molécules qui facilitent l'arrangement des chaînes.

A l'état fondu les molécules sont moins liées et désordonnées, quand on diminue la température d'un polymère fondu depuis la fusion, les molécules qui le constituent s'arrangent pour former une structure ordonnée. Ce phénomène est appelé processus de nucléation et les régions ordonnées sont appelées les germes. Il existe deux types de nucléations :

**a) Nucléation homogène :**

La nucléation homogène est obtenue pour une vitesse de refroidissement très lente depuis la fusion, et lorsque le milieu est continu sans impuretés ni interfaces. Dans ce cas on dit qu'on a une cristallisation froide [6].

**b) Nucléation hétérogène :**

Ce type de nucléation est obtenu pour une vitesse de refroidissement rapide, et lorsqu'elle a lieu en conditions non idéales, en présence de poussières, des bulles, ou des cristaux pré existants (introduction élément étrangers au polymère) [6].

A l'échelle macromoléculaire, la morphologie d'un polymère semicristallin est caractérisée par le taux de cristallinité. Il permet de définir la quantité de zones cristallines contenues dans un polymère. Compte tenu de la différence de densité entre les régions cristallines et amorphes. On définit deux taux de cristallinité [9] :

Taux de cristallinité en volume :

$$X_V = \frac{\text{Volume des régions cristallines}}{\text{Volume total}}$$

Taux de cristallinité en poids :

$$X_P = \frac{\text{Poids des régions cristallines}}{\text{Poids total}}$$

Le taux de cristallinité est calculé aussi par des méthodes expérimentales :

- La diffraction du rayon X.
- La dilatométrie (mesure du volume spécifique).
- La spectroscopie infrarouge.
- La microscopie électrique à transmission ou à balayage.
- La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) : cette technique permet de déterminer la variation d'enthalpie  $\Delta H_f$  pendant la fusion d'un polymère semi cristallin, ce dernier étant chauffé à une vitesse constante. Le degré de cristallinité  $X_c$  est calculé par

comparaison avec la mesure de la même grandeur  $\Delta H_f^0$  pour un échantillon de laboratoire 100% cristallin [9].

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad (I.3)$$

## ***I. 6. Les biopolymères***

### ***I. 6.1. Définition :***

« Bios » dérive du mot grec, qui signifie « vie », Les Biopolymères sont des polymères naturels issus de ressources renouvelables de plantes, de microbes, de vitamines, d'algues ou d'animaux. Selon cette définition trois grandes classes sont alors répertoriées : les polysaccharides, les protéines et la lignine. Les Biopolymères peuvent aussi être obtenus par polymérisation de monomères naturels ou identiques aux naturels.

### ***I. 6.2. Les différentes familles de biopolymères:***

Il existe différentes familles de biopolymères dans le domaine industriel, chaque famille est destinée à une application précise.

- Les polysaccharides:

Il existe deux types de polysaccharide, simples et complexes, synthétisés par des organismes vivants. Ils sont constitués de 100 à 1000 monomères reliés entre eux par des liaisons acétal.

- Les protéines :

Les liaisons hydrogène et les interactions hydrophobes influencent la structure des protéines L'inconvénient majeur des plastiques faits à partir de protéines est leurs sensibilité a l'humidité.

- Les polyesters de bactéries :

Ce sont des biopolymères thermoplastique. Les biopolymères issues de ces produits sont hautement cristallins, et ressemblent beaucoup au polypropylène isotactique du point de vue thermique.

### ***I. 6. 3. Les applications des biopolymères:***

Les biopolymères sont récemment très sollicités dans l'industrie pour leurs propriétés physico-chimiques remarquables et leurs coûts relativement faibles. Parmi ces applications on trouve :

- Les applications médicales et pharmaceutiques :

Dans ce domaine les polylactides tel que le (PLLA) sont très utilisés, dans l'orthopédie, l'orthodontie..., le remplacement des ligaments et tendons ; d'autres catégories sont utilisés comme agrafe et adhésifs parapharmaceutiques.

- Les applications dans le domaine de l'agriculture :

Dans le domaine de l'agriculture la biodégradabilité du matériau est importante. Les agriculteurs utilisent les films biopolymères comme film de paillage pour leur rapide dégradation naturelle et peuvent même être utilisés dans l'agriculture marine comme éléments de cordage et des filets.

- Les applications dans le domaine de l'emballage :

De nombreux polymères trouvent souvent des applications dans le domaine de l'emballage qui constitue l'un des secteurs les plus polluants. De nos jours les biopolymères gagnent du terrain dans l'emballage notamment alimentaire, en raison des propriétés de biodégradation, leur perméabilité à l'eau.....

### ***I. 7. Les résines***

Ce sont des polysiloxanes possédant des motifs D, T et des groupements réactifs permettant d'obtenir une structure réticulée thermodurcie.

Ces propriétés leurs confèrent des avantages très importants : une bonne tenue thermique, d'excellentes propriétés chimiques, une résistance aux agents oxydants et une perméabilité aux gaz. Néanmoins, le procédé de mise en œuvre demeure coûteux.



# *Chapitre II*

*Transitions, Relaxations &  
Vieillissement dans les polymères à  
l'état solide*

## II. 1. Transitions des polymères à l'état solide:

### II.1. 1. Principaux états physiques d'un polymère :

Selon la température à laquelle il est soumis, un polymère peut se présenter dans différents états physique (figure II.1) :

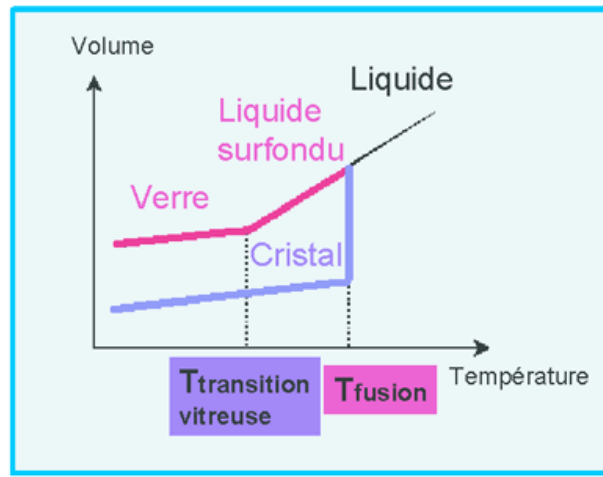


Figure II.1–Principaux états physiques des polymères

#### A) Etat vitreux (solide rigide):

Le polymère est dans cet état si sa température est bien supérieure à la température de la transition vitreuse  $T_g$ . Dans cet état, la structure est condensée, c-à-d que les chaînes qui le constituent sont tassées, mais pas forcément ordonnées, ce qui donne au polymère des propriétés semblables au verre.

La mobilité des molécules de la phase vitreuse est d'autant plus faible que la température est basse. Ce qui donne en général à tous les polymères, une bonne rigidité, une résistance mécanique correcte et une faible capacité de déformation.

***B) Etat solide non rigide (caoutchoutique):***

Cet état existe pratiquement dans tous les polymères, généralement il se situe aux alentours de la température de transition vitreuse  $T_g$  jusqu'à la température de fusion  $T_f$ . Dans la zone caoutchoutique, la température est suffisante pour que la chaîne balaie spontanément toutes ses conformations possibles en un temps très court devant le temps représentatif de la sollicitation. Par contre, la température est trop faible pour autoriser le désenchevêtrement des chaînes à grande échelle.

Cette mobilité moléculaire donne :

- Aux élastomères, leur propriétés élastique remarquables.
- Aux polymères thermoplastiques, une souplesse et un allongement élastique.
- Aux polymères thermoplastiques amorphes, un état et un comportement caoutchoutique.
- aux polymères thermoplastiques semicristallins, une certaine élasticité à faible contrainte.

Macroscopiquement, les chaînes apparaissent donc souples, mais l'écoulement reste impossible [9].

***C) Etat liquide ou visqueux :***

Cet état commence de l'état caoutchoutique jusqu'à l'état de fusion. Dans ce domaine, la phase cristalline n'existe plus puisque le polymère se trouve au-dessus de son point de fusion. Les chaînes apparaissent statistiquement indépendantes les unes des autres, elles forment un écoulement du matériau comme pour un fluide.

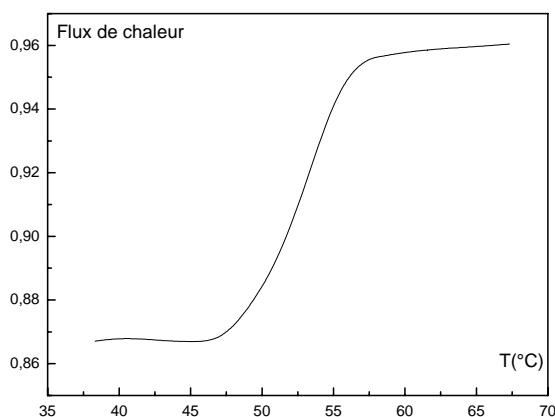
Dans cet état, les caractéristiques mécaniques sont faibles, le polymère est donc malléable, et facile à former sous faible contrainte [9].

## **II. 1. 2. Les transitions dans un polymère :**

La transition dans les polymères est une propriété physico-chimique, elle est étroitement liée à la température. On distingue généralement trois températures caractéristiques, ce qui nous ramène à étudier trois types de transitions:

### **A) La transition vitreuse :**

La transition vitreuse est un phénomène physique observé uniquement dans les matériaux polymères, mise en évidence dans les années 1930 grâce aux chercheurs RUHEMAN et SIMON [12], qui ont observé une discontinuité dans la pente de la variation de l'enthalpie d'un matériau en fonction de la température. Les recherches effectuées par la suite confirment l'existence d'une transition à une température  $T_g$  (température de la transition vitreuse). La  $T_g$  est différente pour chaque polymère, on peut considérer la  $T_g$  comme une propriété identitaire du polymère [4].



**Figure II.2–** *La transition vitreuse pour un échantillon de PLLA sans aucun traitement thermique, obtenu par DSC*

Lorsque le polymère est en dessous de cette température il devient dur et fragile on dit qu'il est dans un état vitreux. En augmentant la température jusqu'à une température au dessus de  $T_g$ , le polymère subit un changement d'état et il présente un comportement viscoélastique suite à l'affaiblissement des liaisons intermoléculaires (force de Van Der Waals...).

Ce phénomène se produit dans les polymères amorphes, c'est-à-dire des polymères dont les chaînes ne sont pas arrangées en cristaux ordonnés, mais sont disposées au hasard, même si elles sont à l'état solide.

Les polymères cristallins contiennent une partie amorphe. Cette partie représente en général entre 30 et 60% de la masse du polymère. C'est pour cette raison qu'un matériau polymère a à la fois une température de transition vitreuse  $T_g$  et une température de fusion  $T_f$ . La partie amorphe subit uniquement la transition vitreuse et la partie cristalline la fusion.

Il existe différentes techniques pour mettre en évidence la  $T_g$  d'un matériau, elles sont basées sur l'observation des différentes propriétés physiques, à titre d'exemple : la calorimétrie (mesure de chaleur spécifique), la dilatométrie (mesure des variations du volume), la spectroscopie diélectrique (mesure de permittivité diélectrique)...

Le changement d'état du polymère n'est pas un phénomène instantané, mais a lieu sur une gamme de température (figure II.2). L'appréciation de la valeur sera relevée au milieu de la pente de façon à obtenir une valeur moyenne de la  $T_g$ , autrement dit, c'est le point d'inflexion de la courbe de la capacité calorifique en fonction de la température (figure II.3).

La position en température de la sigmoïde associée à la transition vitreuse, sur la figure II.3, dépend de la cinétique de montée en température, ou de refroidissement. La transition vitreuse n'est donc pas une vraie transition thermodynamique. Elle a un caractère cinétique. Sa mesure doit donc toujours être accompagnée de la vitesse de montée en température avec laquelle elle a été effectuée. Cet effet cinétique s'explique par une interaction entre le mécanisme à l'origine de la transition et le protocole expérimental de sa mesure. Notons que du fait de cet effet cinétique, la température de transition vitreuse  $T_g$  peut varier de quelques degrés Celsius.

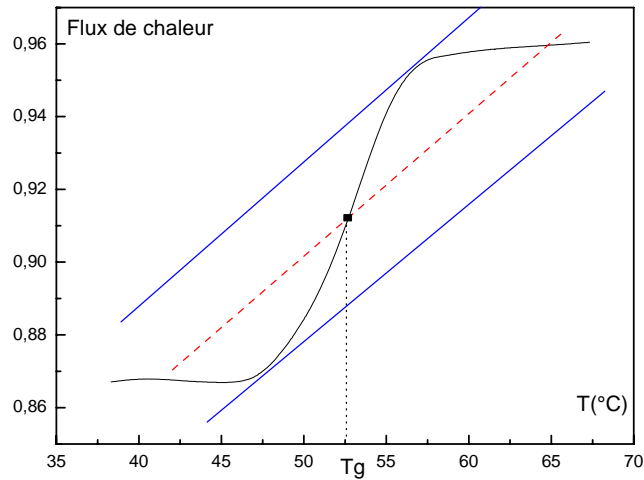


Figure II.3— Méthode de calcul de la  $T_g$  par DSC

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

- 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 :

$$T_g = T_{g\infty} - \frac{C}{M_n} \quad (\text{II.1})$$

Avec :

$M_n$  : Masse moléculaire moyenne.

$T_{g\infty}$ : 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) La fusion :***

C'est un phénomène physique observé dans les polymères semi cristallins et moins prononcé dans les polymères amorphes. La fusion se manifeste vers une température  $T_f$  dite température de fusion, c'est là où les derniers cristaux commencent à fondre.

La fusion est une transition thermodynamique endothermique du premier ordre. La variation d'enthalpie libre de fusion est alors donnée par :

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T_f \cdot \Delta S_f = 0 \quad (\text{II.2}) \quad \text{où} \quad T_f = \Delta H_f / \Delta S_f$$

$\Delta H_f$  est l'enthalpie de fusion, elle est fonction de la nature des forces d'interaction.

$\Delta S_f$  est l'entropie de fusion, elle est fonction de la rigidité de la chaîne.

La température de fusion est influencée par plusieurs paramètres :

- Les liaisons hydrogène augmentent l'enthalpie de fusion  $\Delta H_f$  et donc  $T_f$ .
- La rigidification de la chaîne diminue l'entropie de la fusion  $\Delta S_f$  et augmente  $T_f$ .

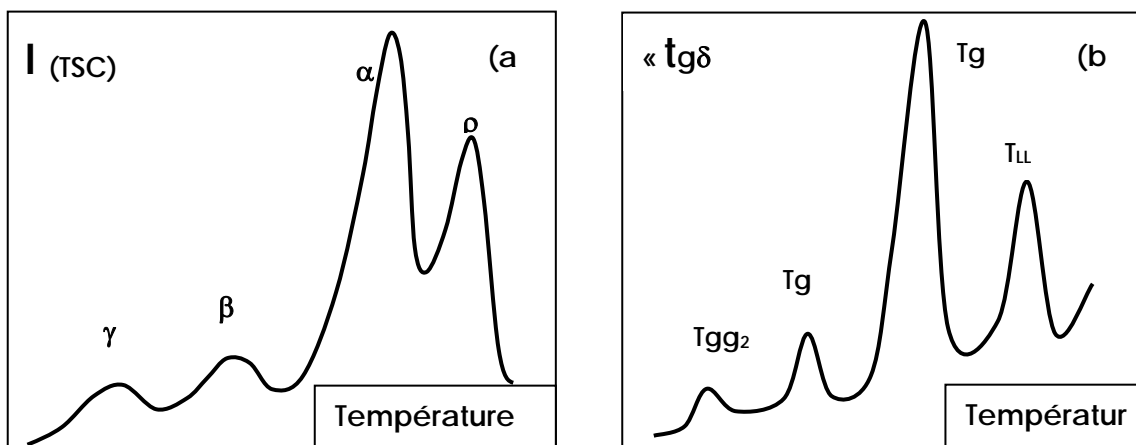
- Les extrémités de la chaîne agissant comme des défauts dans la structure, l'augmentation de la masse molaire augmente  $T_f$
- Pour un même monomère, le polymère basé sur l'isomère qui conduit à la structure la plus régulière présente la température de fusion la plus grande [15].

## ***II. 2. Relaxations dans un polymère à l'état solide***

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

C'est un phénomène physique réversible, dû à des mouvements moléculaires. On observe ce phénomène dans les polymères dans un état physique précis (la relaxation des polymères se fait dans un état physique bien précis), au contraire de la transition où le matériau change d'état physique.

On peut repérer la relaxation à travers des mesures diélectriques et mécaniques qui donnent des courbes d'absorption qui présentent un ou plusieurs pics. Ces pics correspondent à des mécanismes de relaxation dans les polymères. La relaxation principale, désignée par  $\alpha$  est associée à la transition vitreuse. Les relaxations secondaires qui se manifestent en dessous de la température de transition vitreuse  $T_g$  sont notées  $\beta$ ,  $\gamma$ , ... dans l'ordre décroissant de la température (figure II.4-a). Au dessus de  $T_g$  apparaît parfois un pic qui correspond à la transition liquide – liquide désignée par  $T_{LL}$  mise en évidence par Boyer ; ce même auteur désigne aussi par  $T_{gg1}$  et  $T_{gg2}$  les relaxations situées en dessous de  $T_g$  respectivement (figure II.4-b) [14].



**Figure II.4** - Représentation des différentes relaxations : a) Notation universel, b) Notation de Boyer.

## II. 2 – 2 – Principales relaxations :

### A) *Relaxations en dessous de la transition vitreuse :*

En augmentant la température d'un polymère depuis l'état figé (au-dessous de  $T_g$ ) plusieurs mouvements se mettent en place. Le premier mouvement simple et qui concerne les petits groupements d'atomes sans la contribution de la chaîne principale, est appelé relaxation  $\gamma$ .

À des températures plus importantes, un autre mouvement s'ajoute (au premier), c'est le mouvement des rotations de groupements latéraux de la chaîne principale, ce phénomène est dit relaxation  $\beta$ . Le modèle de SHATZKI explique ce mouvement en le comparant à un mouvement de manivelle (figure II.5) mettant en jeu trois à quatre atomes de carbone qui tourne autour d'un axe colinéaire de la chaîne principale. Notons que toutes ces relaxations sont inévitables à l'état vitreux.

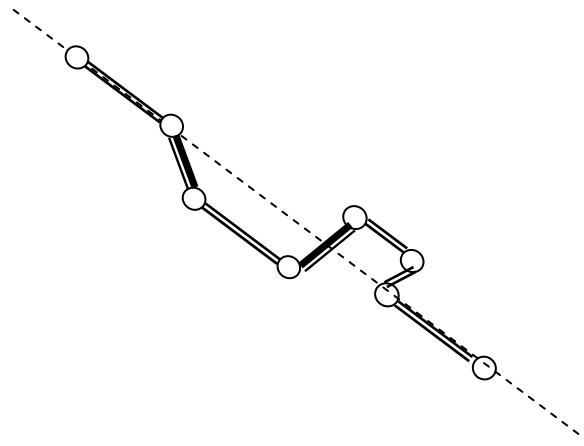


Figure II.5- *Modèle de SHATZKI*

### a) *Relaxations au-dessus de la transition vitreuse*

A partir de la transition vitreuse et dans le cas d'un polymère amorphe. Des mouvements importants mettant en jeu un nombre élevé d'atomes de carbone de la chaîne principale se manifestent à travers un pic de grande amplitude nommé  $\alpha$  obtenu par la méthode des CTS, ce pic caractérise généralement la température de la transition vitreuse.

A des températures plus élevées, l'agitation thermique de la macromolécule va vaincre les effets de l'attraction intermoléculaire et acquérir une autonomie de

recouvrement par rapport aux molécules voisines. Le polymère s'approche alors de l'état liquide. Dans ce cas toute la chaîne se met en mouvement.

## ***II. 3. Notions de vieillissement physique***

Les causes du vieillissement des matériaux polymères peuvent être divisées en deux classes selon le mécanisme mis en jeu : le vieillissement physique et chimique.

Le vieillissement peut être déterminé selon son mécanisme, ou selon son mode d'action qui peut être hydrolytique, thermique, photochimique. Toutes ces causes peuvent agir simultanément, voire en synergie [72]. Dans ce travail nous nous focalisons sur le vieillissement hydrolytique et le vieillissement sans transfert de masse, appelé généralement vieillissement physique.

### ***II. 3. 1. Vieillessement physique***

#### ***A) Définition***

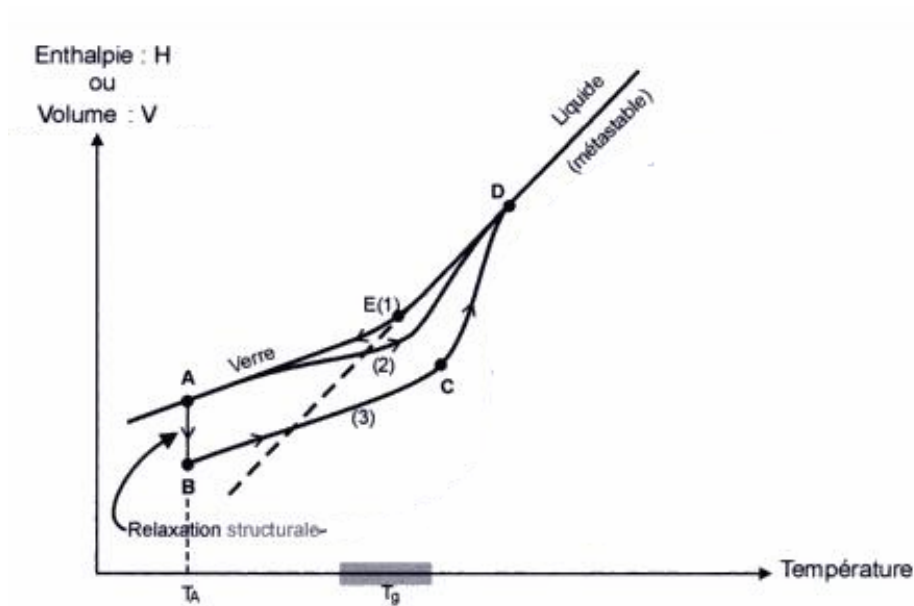
Le vieillissement physique englobe les phénomènes dans lesquels la structure chimique des macromolécules et autres constituants du matériau polymère n'est pas modifiée. Il englobe, les phénomènes du vieillissement sous contrainte mécanique, les phénomènes de relaxation, et les phénomènes liés aux transferts de masse.

Le vieillissement est la conséquence d'une évolution plus ou moins lente vers un état plus stable. Il est souvent appelé relaxation structurale. Il a été mis en évidence pour la première fois par KOVACS [13]. L'exploitation du vieillissement physique a débuté il y a plus de 70 ans où il a été suggéré que les solides amorphes ne sont pas en équilibre thermodynamique à des températures inférieures à leurs températures de transition vitreuse [17].

#### ***B) Mécanisme :***

Lorsque le polymère est maintenu au cours du temps à une température constante et inférieure à  $T_g$ , son état structural évolue et présente des caractéristiques, traduites par une réduction du volume libre, de ce fait toutes les propriétés liées à ce paramètre seront affectées (masse volumique, coefficient de dilatation ainsi que la  $T_g$ ).

Dans les polymères semi cristallins, certaines parties de chaînes piégées dans la phase amorphe vont progressivement diffuser, et s'incorporent à des zones cristallines, on constate alors une augmentation du taux de cristallinité, qui peut entraîner une augmentation du module d'élasticité [13].



**Figure II.6 :** *Variation de la température du volume  $V$  ou de l'enthalpie  $H$  d'un polymère amorphe.*[64]

Le vieillissement est mis en évidence par des méthodes expérimentales diverses [16], dans ce travail on se limitera aux deux techniques CTS et DSC.

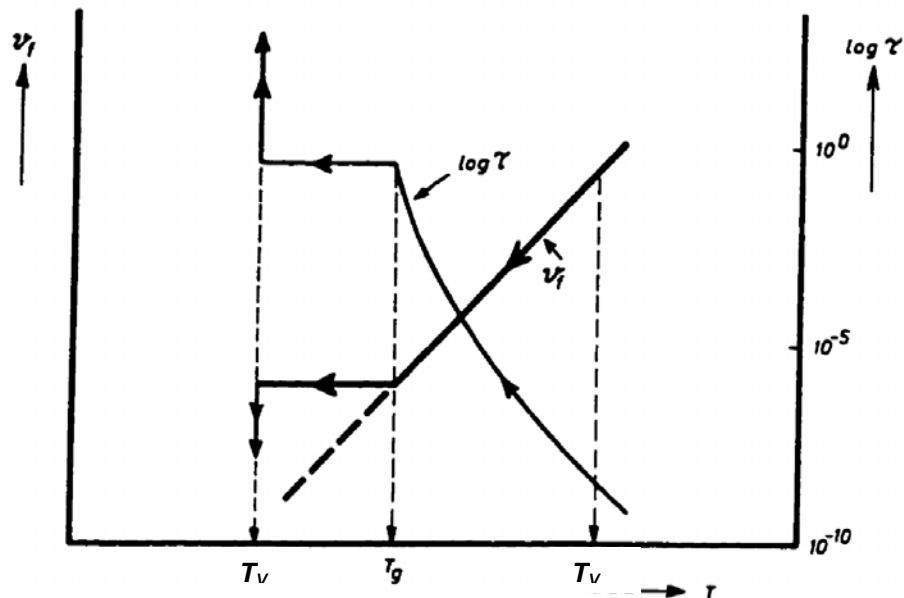
Les études sur la relaxation volumique montrent que le volume spécifique d'un polymère au-dessous de sa température de transition vitreuse ( $T_g$ ), dépend de la vitesse avec laquelle il est refroidi depuis la fusion, et que le volume d'équilibre est obtenu en choisissant des vitesses de refroidissement infiniment lentes. A proximité de la zone d'équilibre, les propriétés tel que le volume, l'enthalpie, les pertes diélectriques et mécaniques,..., seront affectées.

Pour bien expliquer le processus, on se réfère à la figure (II.7), où le volume libre et le temps de relaxation sont tous les deux tracés en fonction de la température pour un

échantillon trempé depuis une température  $T_0$  supérieure à  $T_g$ , à une température de vieillissement  $T_v$  inférieure à  $T_g$ . Au-dessous de  $T_g$ , le temps de relaxation et le volume libre suivent les lois thermodynamiques classiques.

Au passage par  $T_g$  un changement au niveau du volume libre est observé. Dans cet état le volume libre change très peu avec la température. À la température  $T_v$  un vieillissement physique produit une diminution plus importante du volume libre quand le temps de maintien devient important.

Cette diminution progressive au cours du temps est associée essentiellement le processus de vieillissement physique [63].



**Figure II.7 :** Représentation du volume libre et du temps de relaxation lors du refroidissement à travers  $T_g$  [64].

***C) Le phénomène de rajeunissement:***

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 provoque la rupture de la relaxation de volume précédente produisant ainsi un

échantillon non vieilli, c'est le processus de rajeunissement (chemin B→C→D figure II.6) [44].

### ***II.3.2. Vieillissement hydrolytique:***

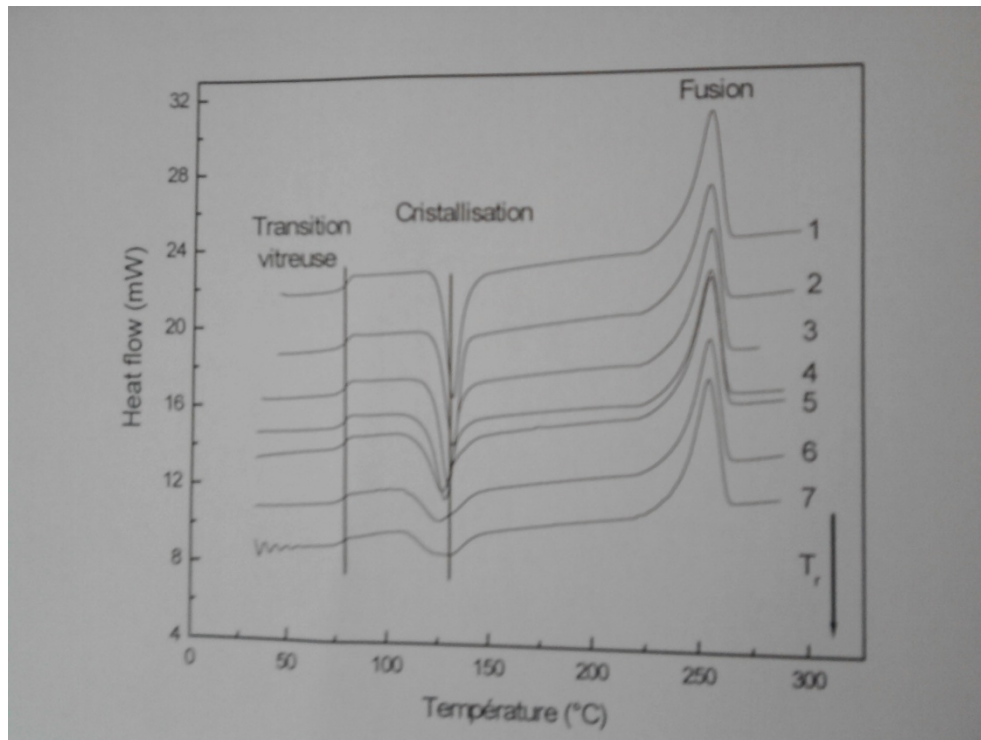
Le vieillissement hydrolytique est comme son nom l'indique est dû essentiellement à l'influence de l'humidité sur le polymère. Parfois le polymère ne se contente pas de fixer les molécules d'eau, souvent il réagit plus ou moins rapidement avec elles. L'existence de la molécule d'eau dans la matrice polymère induit un changement dans la structure des chaînes.

Les polymères possèdent une sensibilité à l'humidité. Cette sensibilité varie en inverse avec la masse moléculaire ainsi que le taux de cristallinité. Lors du processus de polymérisation, l'existence de traces d'eau mène en général à un processus d'auto-dégradation du polymère.

### ***II.3.3. Le recuit dans les polymères :***

Le traitement thermique d'un polymère à une température supérieure à la température de transition vitreuse  $T_g$ , fournit une énergie thermique suffisante permettant des arrangements lamellaires qui impliquent un accroissement cristallin [9].

Cependant, la relaxation de volume et d'enthalpie d'un polymère vitreux se produit dans un délai d'autant plus court que la température est proche de la transition vitreuse. On considère généralement que le domaine du recuit s'étend de  $T_g$  à  $T_g+50^\circ\text{C}$  [62]. Le phénomène est sauf exception, trop lent pour être observable. La relaxation due au recuit produit, lors du réchauffage, un décalage de la température apparente de transition vitreuse vers les températures plus élevées (figure II.8). Ainsi on note une diminution notable de l'amplitude du saut endothermique au voisinage de  $T_g$ . L'aire sous le pic de fusion n'est pas affectée par la température de recuit, tandis que la température de cristallisation est nettement influencée par le recuit. Toutes ces observations impliquent une évolution de la cristallinité au sein du matériau sous l'effet des différents traitements thermiques subis par ce dernier.



**Figure 8 :** *Influence de la température de recuit ( $T_r=100^{\circ}C$ ) sur les différentes transitions présentes dans le PET dans le cas des mesures par DSC [65].*

Le recuit s'accompagne le plus souvent d'une augmentation des modules en phase et de la limite d'écoulement du matériau, et de sa fragilisation. Cette fragilisation est en fait directement liée à l'augmentation de la limite d'écoulement, le recuit ne modifie pas le comportement de la rupture, mais rend la déformation plastique plus difficile, et donc la rupture plus probable [62].

***Chapitre III***

***Matériaux et Méthodes  
expérimentales***

### III. Matériaux étudiés et méthodes expérimentales :

#### III. 1. Matériaux étudiés :

##### A) Le poly-L-Lactide (PLLA) :

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

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

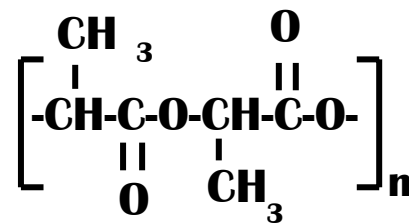


Figure III.1- La molécule du PLLA

Le PLLA se trouve sous forme de :

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

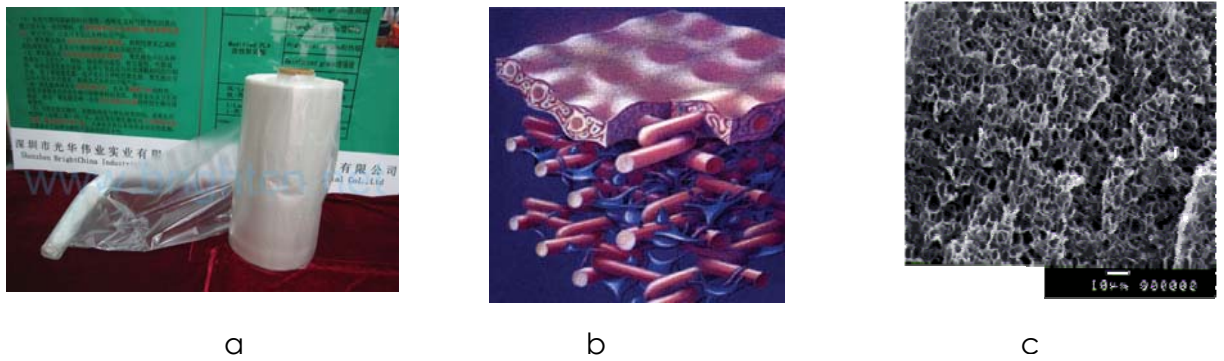


Figure III.2 - Les différentes formes du PLLA : (a) Film, (b) Fibre, (c) Mousse.

**B) Le Polyméthacrylate de Méthyle (PMMA) :**

Le Polyméthacrylate de méthyle ( $(C_5O_2H_8)_n$ , d'appellation scientifiques PMMA (abrégé de PolyMethyl MéthAcrylate, en anglais) a été conçu par Bradel en 1927. Le Polyméthacrylate de méthyle est un thermoplastique transparent dont le monomère est le MéthAcrylate de Méthyle (MAM) (figure III.3). Il se présente sous forme de poudre ou de liquide [18].

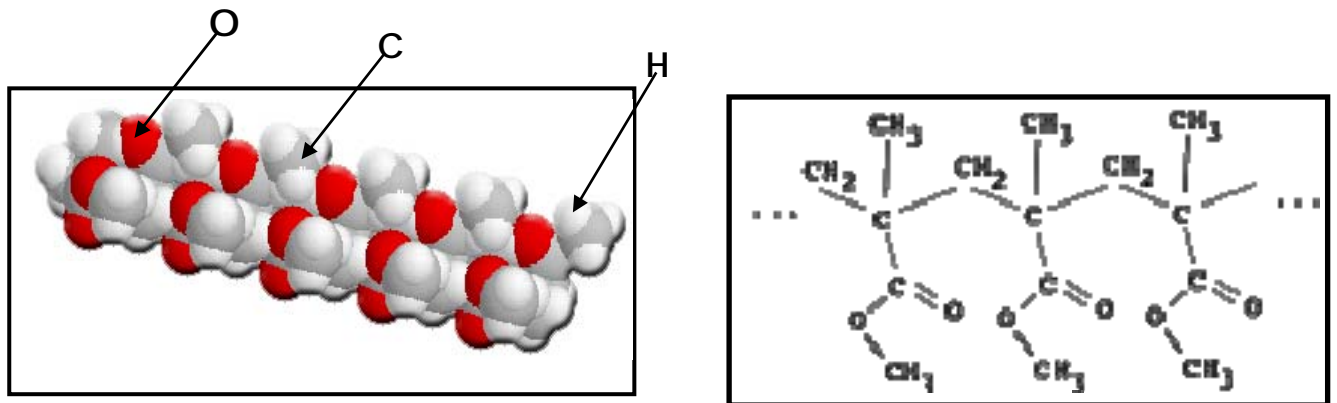
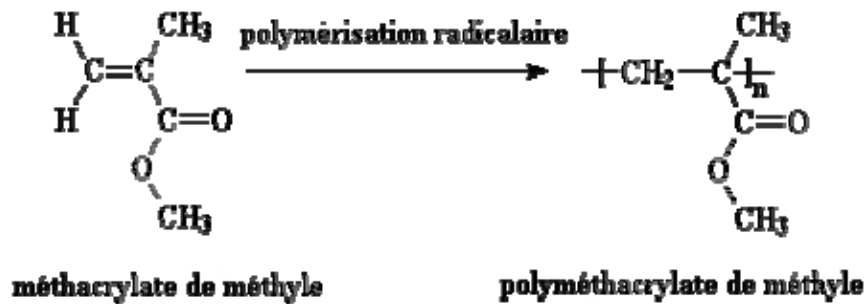


Figure III.3- Macromolécule du Polyméthacrylate de méthyle.

Le PMMA est un polymère vinylique, obtenu par polymérisation du méthacrylate de méthyle. Celle-ci est effectuée en masse ou en suspension, la réaction est du type

radicalaire amorcée par des rayons UV, des radicaux libres ou encore par voie thermique (figure III.4).

La polymérisation peut aussi être effectuée directement dans des préformes. [19]



**Figure III.4-** Réaction de polymérisation radicalaire du PMMA.

Le PMMA est une résine de masse volumique variant entre 1,17 et 1,19 g /cm<sup>3</sup>. Il est soluble dans les solvants aromatiques (Acétone, Chloroforme...) et résiste bien à l'action de nombreux réactifs minéraux [19]. Il possède une dureté et une rigidité très élevées, une bonne propriété d'isolation électrique et diélectrique avec une faible absorption d'eau. Il est connu par sa clarté optique et sa transparence exceptionnelle. Il est ni allergène ni toxique, il possède une bonne résistance chimique aux fluides buccaux et s'utilise dans la plage de température comprise entre - 40 °C et + 90 °C [18].

Les inconvénients liés à cette résine sont : une tenue thermique limitée, une résistance chimique variable et des problèmes de fissuration sous contraintes.

## ***III. 2. La technique des courants thermiquement stimulés (TSC)***

### ***III. 2. 1. Historique***

La technique des Courants Thermo Stimulés (TSC) trouve son origine en 1964 où elle a été mise au point par BUCCI et FIESCHI [20].

Les premiers résultats ont été obtenus sur les défauts ponctuels dans les cristaux simples comme les halogénures alcalins [21], sur les niveaux de pièges dans les semi-conducteurs [22]. Cette technique a été également utilisée dans d'autres domaines comme l'étude des liquides polaires [23], de la glace [24], et du sélénium [25] et dans de travaux récents pourtant sur la caractérisation de dispositifs photovoltaïques [26].

Cette technique connaît surtout, un grand développement dans l'étude des mécanismes de polarisation dans les polymères et les copolymères [27] et cela depuis les travaux de C.LACABANNE [28] et J. VANDERSCHUEREN [29] dans les années 1970.

Depuis le début des années 1980, cette technique a été introduite et mise en place dans notre laboratoire de recherche par A. GOURARI [30] et depuis de nombreux travaux ont été entrepris dans la caractérisation et l'étude des mouvements moléculaires par S. AOUADI [31] en 1984, N. DOUALCHE [32] en 1994, S. MESBAH [33] en 1997 ...

### ***III. 2. 2. Principe***

Le schéma de principe est représenté sur la figure III.5: l'échantillon à étudier, placé entre deux plaques d'un condensateur, est soumis à un champ électrique statique  $E_p$ , à une température  $T_p$  pendant un temps suffisamment long pour permettre aux entités dipolaires, que l'on souhaite étudier, de s'orienter.

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

Après avoir supprimé le champ électrique extérieur à la température  $T_0$ , l'échantillon est court-circuité afin d'éliminer les charges surfaciques résiduelles. Le condensateur est

ensuite branché à l'entrée d'un électromètre sensible. Une remontée contrôlée de la température permet de stimuler le retour à l'équilibre des entités précédemment polarisées par un apport d'énergie thermique.

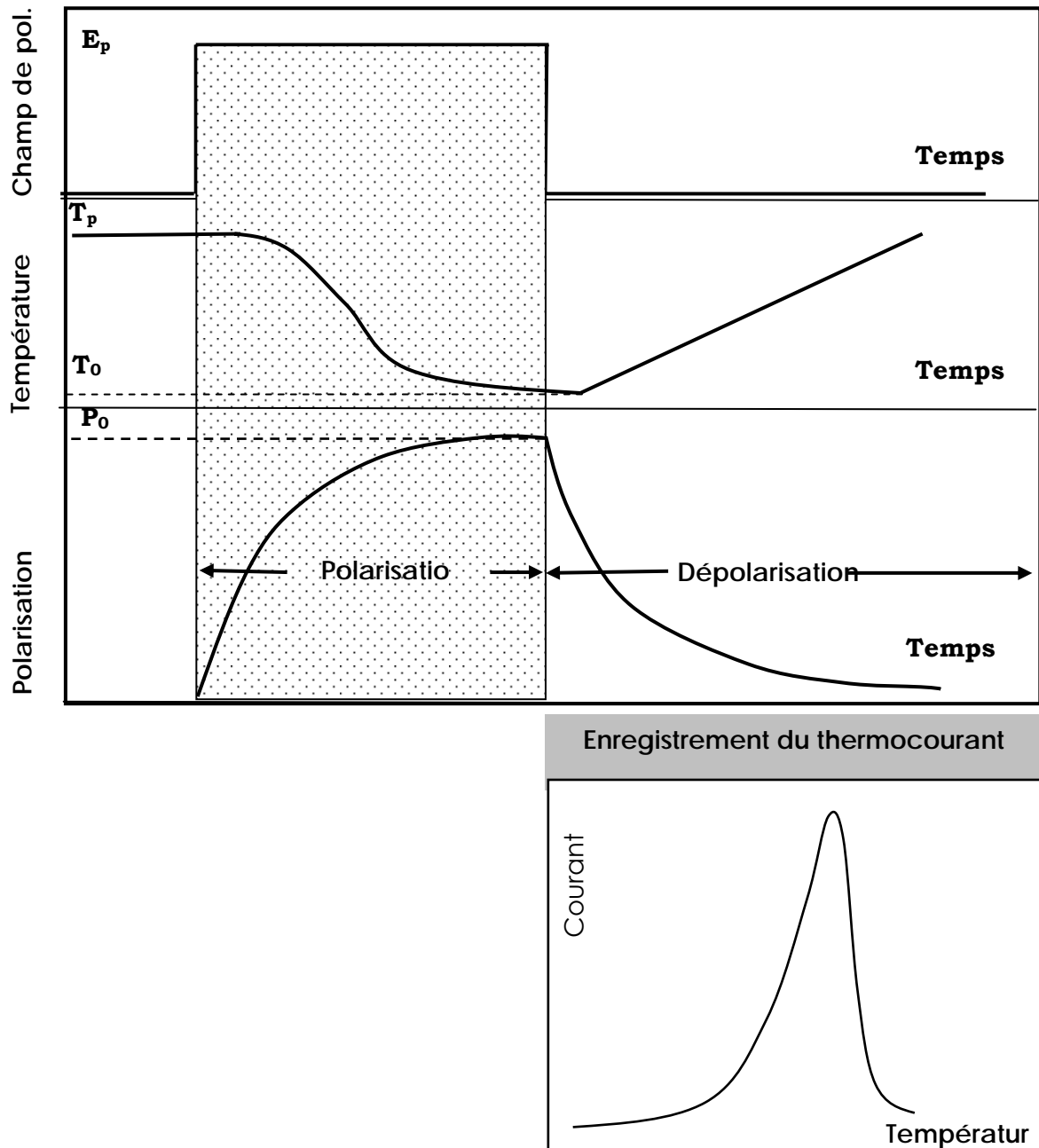


Figure III.5- Schéma du principe de la technique des courants thermostimulés

La variation du courant de dépolarisation en fonction de la température permet de caractériser les différentes relaxations qui en sont responsables. L'origine de ce courant peut être due soit à des déplacements de charges libres sur des distances plus ou moins grandes [34], soit à des réorientations dipolaires [35].

L'amplitude, la forme et la position des pics de thermocourants dépendent de la nature des unités polarisables, de leur temps de relaxation, des barrières de potentiel à franchir, de la plage de température balayée et des conditions de polarisation.

Le spectre de thermocourants 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 [36-39] permet alors leur résolution expérimentale en une série de spectres élémentaires qui peuvent être décrits correctement en faisant l'hypothèse d'un temps de relaxation unique.

### ***III. 2. 3. Résolution en spectres élémentaires***

Le principe de la technique des polarisations fractionnées ou technique des "lavages fractionnés" est représenté sur la figure 6.

L'échantillon est polarisé par un champ électrique statique  $E_p$ , à une température  $T_p$  pendant un intervalle de temps de deux minutes pour orienter uniquement les entités dipolaires ayant un temps de relaxation  $\tau(T) < \tau(T_p)$ . L'échantillon est ensuite refroidit sous champ de  $\Delta T = T_p - T_d$  appelé « fenêtre » de dépolarisation. A la température  $T_d$ , le champ électrique est supprimé et l'échantillon court-circuité pendant un temps  $\Delta t_p = 2 \text{ min}$ . Seules les entités dipolaires ayant un temps de relaxation  $\tau > \tau(T_d)$  conservent leur orientation. La polarisation ainsi obtenue est figée en abaissant la température jusqu'à une valeur  $T_0 \ll T_d$ . Par cette méthode, l'échantillon conserve seulement la polarisation des entités dipolaires dont le temps de relaxation  $\tau$  est  $\tau(T_p) < \tau < \tau(T_d)$ .

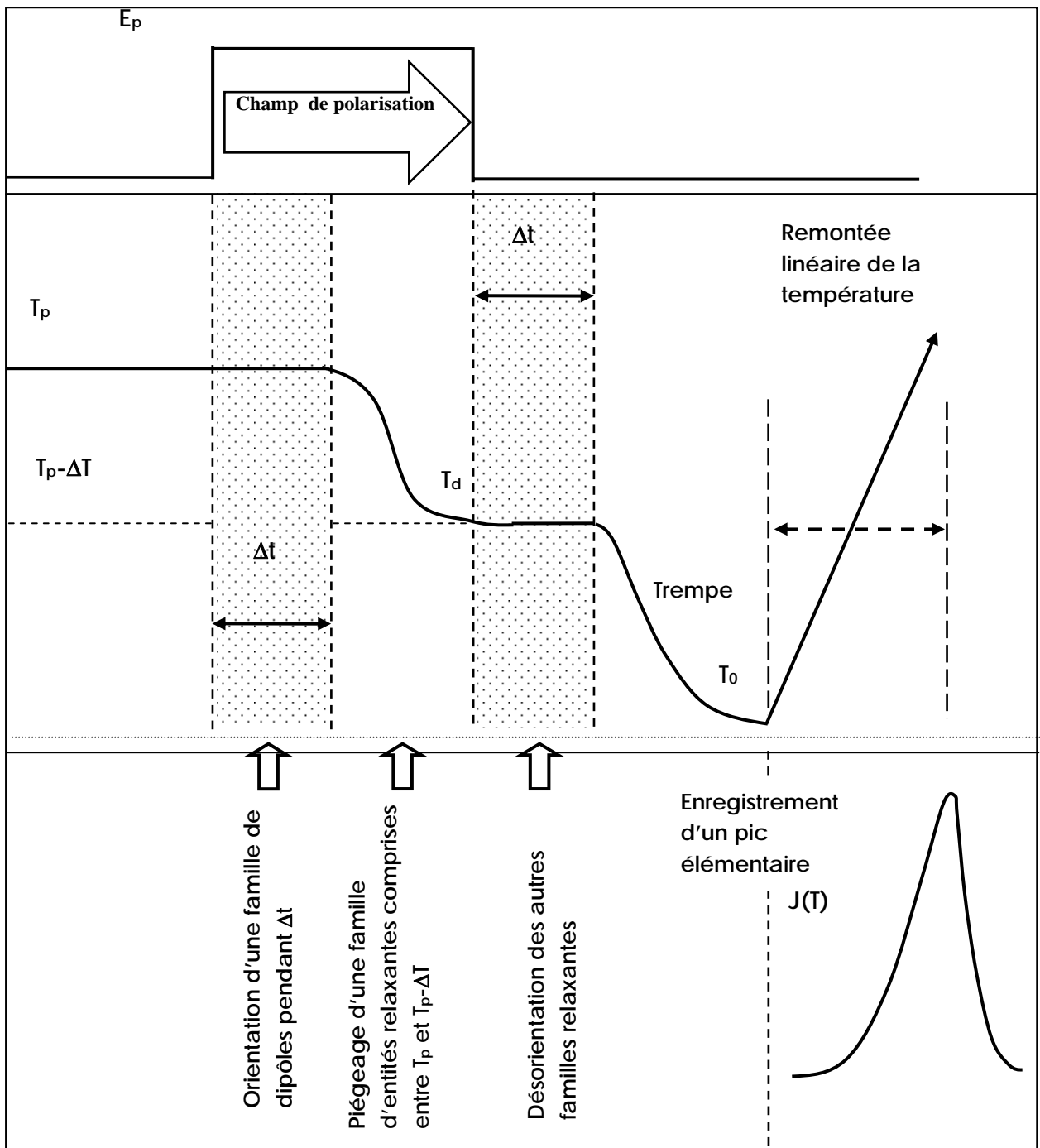


Figure III.6- Principe de la technique des polarisations fractionnées

$\Delta T$  est choisie suffisamment faible, pour que l'hypothèse d'un temps de relaxation unique soit acceptable.

Le condensateur est ensuite connecté à l'entrée d'un électromètre sensible. Une remontée contrôlée de la température permet d'enregistrer le spectre élémentaire du courant de dépolarisation.

En déplaçant la fenêtre de polarisation dans la gamme de températures à explorer, le spectre complexe peut être décomposé en spectres élémentaires à temps de relaxation unique.

### ***III. 2. 4- Origine de la polarisation***

L'application d'un champ électrique à un échantillon diélectrique provoque différents mécanismes de polarisation qui dépendent de la nature des charges dans le matériau.

- **Polarisations électronique et atomique**

Elles résultent de la déformation des orbites électroniques et du déplacement des atomes dans les molécules et sont pratiquement indépendantes de la température. Ces mécanismes sont très rapides (entre  $10^{-15}$  et  $10^{-12}$  s) [31, 40-42].

- **Polarisation dipolaire**

Dans les matériaux polaires, les dipôles permanents sont orientés au hasard sous l'influence de l'agitation thermique, le champ électrique de polarisation tend à les orienter dans sa direction ; il s'établit alors un équilibre statistique. Ces dipôles vont faire apparaître des charges superficielles équivalentes de signes opposés à l'électrode adjacente [43].

- **Polarisation ionique**

Ce sont des dipôles induits, leur migration est limitée et ils forment plutôt une entité polarisée localement par le champ [44].

- **Polarisation par charges d'espace**

Des porteurs de charge sont susceptibles de migrer sur des distances macroscopiques pour s'accumuler autour des électrodes [45]. Ils peuvent déjà exister dans le matériau avant la polarisation ou bien être produits par la dissociation d'impuretés présentes, sous l'action du champ électrique.

- **Polarisation interfaciale**

Ce genre de polarisation a lieu dans les matériaux hétérogènes. Les charges s'accumulent aux interfaces et donnent lieu, après application du champ électrique, au même mécanisme de polarisation que le précédent (par charges d'espace) [46].

Tous les porteurs mentionnés jusqu'à présent sont d'origine intrinsèque, ils demeurent à l'intérieur du matériau et font apparaître à la surface des hétérocharges.

- **Polarisation par charges injectées**

Des charges peuvent être directement injectées par les électrodes dans le matériau lorsque celui-ci est soumis à l'action d'un champ électrique très intense. Ces charges qui sont du même signe que l'électrode qui les a émises sont appelées des homocharges [47].

### ***III. 2. 5- Théorie des courants thermiquement stimulés***

Les pics des courants de dépolarisation représentent la manifestation électrique de la rupture de l'état polarisé du matériau. Le courant de déplacement qui apparaît dans le circuit extérieur est du même sens que le courant de dépolarisation s'il s'agit d'homocharges ; il est de sens contraire dans le cas de la relaxation d'hétérocharges.

Les diagrammes de thermocourants relevés, s'étendent sur une large plage de température et comportent souvent plusieurs pics, qu'il est possible d'associer à différents modes de relaxation. Les hétérocharges d'origine dipolaire, qui ont des temps de relaxation très courts, relaxent à plus basses températures que les charges d'espace.

Les polymères ont un comportement différent de celui des corps solides à petites molécules ; leurs propriétés physiques varient énormément au passage par la transition vitreuse. Les expressions des temps de relaxation diffèrent selon que le matériau se trouve à l'état vitreux ou à l'état liquide super refroidi. Dans le premier cas, le temps de relaxation obéit en général à la loi d'Arrhénius [48]; au delà de la température de transition vitreuse, il suit une loi de W.L.F.(Williams, Landel et Ferry) [ 49].

#### ***III.2. 5.1- Dépendance en température du temps de relaxation***

##### ***a) Modèle d'Arrhenius***

Les pics de courants thermostimulés dûs à la réorientation de dipôles sans interactions, sont décrits par le modèle d'Arrhenius caractérisé par la variation du temps de relaxation  $\tau$  en fonction de la température selon la loi :

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

avec :

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

$\Delta H$  : enthalpie d'activation

k : constante de Boltzmann

L'évolution de la polarisation en fonction du temps obéit à l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dP(t)}{dt} + \frac{P(t)}{\tau(t)} = \frac{\epsilon_0 \chi(T)}{\tau(T)} \cdot E(t) \quad (\text{III.2})$$

Où  $\chi(T)$  est la susceptibilité électrique donnée par la loi de Curie :

$$\chi(T) = \frac{1}{3} \frac{N \mu^2}{\epsilon_0 k T} \quad (\text{III.3})$$

avec :

$\epsilon_0$  : permittivité diélectrique dans le vide.

$N$  : densité des dipôles.

$\mu$  : Moment dipolaire.

Dans l'hypothèse où le matériau est polarisé sans qu'il y ait apparition de charges d'espace, le champ électrique reste uniforme pendant son application. La polarisation permanente qui s'ensuit est uniforme et par conséquent, le champ électrique est nul dans l'échantillon lorsque les électrodes sont court-circuitées. L'équation (III.2) devient alors :

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

En intégrant cette expression entre la condition initiale,  $P=P_0$  lorsque  $t=0$ s et une condition finale quelconque définie par  $P(t)=P(t')$  à l'instant  $t=t'$ , on obtient :

$$P(t) = P_0 \exp \left\{ - \int_0^t \frac{dt'}{\tau(T)} \right\} \quad (\text{III.5})$$

Lors d'une remontée linéaire de la température :

$$T(t) = T_0 + b \cdot t \quad (\text{III.6})$$

$b$  = vitesse de chauffage

L'expression (III.5) devient :

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

En remplaçant  $\tau(T)$  par l'expression d'Arrhenius on obtient finalement :

$$P(T) = P_0 \exp \left\{ -\frac{1}{b\tau_0} \int_{T_0}^T \exp \left( -\frac{\Delta H}{kT} \right) dT \right\} \quad (\text{III.8})$$

La densité de courant de dépolarisation des dipôles à temps de relaxation unique, pour une température  $T$  s'écrit alors:

$$J(T) = \frac{P_0}{\tau_0} \exp \left( -\frac{\Delta H}{kT} \right) \exp \left\{ -\frac{1}{b\tau_0} \int_{T_0}^T \exp \left( -\frac{\Delta H}{kT'} \right) dT' \right\} \quad (\text{III.9})$$

### ***b) Modèle de Williams-Landel et Ferry (WLF)***

Le modèle d'Arrhenius que nous avons présenté, décrit dans les polymères les mouvements locaux en dessous de la température de transition vitreuse. Au delà de celle-ci, les mouvements moléculaires ne sont plus localisés. Il s'agit plutôt de mouvements coopératifs de la chaîne carbonée mettant en jeu de nombreux atomes. La hauteur de la barrière de potentiel est alors une fonction de la température et les courbes  $\text{Ln}(\tau)=f(1/T)$  ne sont plus des droites. Ce phénomène n'est plus décrit par un temps de relaxation de type Arrhenien mais plutôt par celui de Williams, Landel et Ferry[ 49]. La loi empirique proposée par ces auteurs pour décrire les mouvements moléculaires au-dessus de la transition vitreuse est :

$$\tau(T) = \tau_g \exp \left\{ \frac{-C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \right\} \quad (\text{III.10})$$

Avec  $T > T_g$ .

Où :

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

$T_g$  : température de la transition vitreuse

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

$C_1=17.4$  et  $C_2=51.6$

La densité de courant de dépolariation s'écrit alors :

$$J(T) = \frac{P_0}{\tau_g} \exp \left\{ \frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \right\} \exp \left\{ -\frac{1}{b\tau_g} \int_{T_g}^T \exp \left\{ \frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \right\} dT \right\} \quad (\text{III.11})$$

L'expression du temps de relaxation proposée par Williams, Landel et Ferry a été modifiée par Vögel [48] et mise sous une forme équivalente permettant un accès plus facile aux paramètres qui caractérisent le pic de thermocourants.

Le temps de relaxation Vögélien s'écrit alors :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp \left\{ \frac{1}{\alpha(T - T_\infty)} \right\} \quad (\text{III.12})$$

Avec la correspondance suivante :

$$C_1 = \frac{1}{\alpha(T_g - T_\infty)} \quad \text{et} \quad C_2 = T_g - T_\infty$$

$\tau_0$  : Facteur préexponentiel

$\alpha$  : Coefficient de dilatation de la fraction de volume libre

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

### c) Théorie des états Activés d'Eyring

Eyring [50] a traité la relaxation des dipôles par analogie avec le processus d'activation chimique.

Cette description est faite sur le modèle de deux états activés séparés par une barrière de potentiel correspondant à une variation d'enthalpie libre  $\Delta G$ . Le temps de relaxation a été identifié avec l'inverse de la fréquence de transition entre les deux états activés, et donne :

$$\tau(T) = \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{\Delta G}{kT}\right) = \frac{h}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta S}{k}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (\text{III.13})$$

Où  $h$  est la constante de Planck.

Il est important de noter ici que la variation en température du terme préexponentiel est négligeable devant celle du terme exponentiel. L'enthalpie d'activation déduite sera donc pratiquement égale à celle déduite de l'équation (III.1). La théorie d'Eyring [50] a cependant l'intérêt de permettre la détermination d'une entropie d'activation qui donne le nombre d'états activés possibles lors de la transition.

#### ***d) Théorie d'Hoffman-Williams-Passaglia***

Hoffman, Williams et Passaglia [51] ont proposé en 1966 un modèle permettant d'interpréter les résultats obtenus en relaxation mécanique sur des paraffines. Les entités mobiles, d'enthalpie et d'entropie d'activation  $\Delta H$  et  $\Delta S$  ont été divisées en sous-unités au nombre de  $n$ , d'enthalpie et d'entropie d'activation  $\Delta H^*$  et  $\Delta S^*$ . Les hypothèses de cette théorie sont :

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

où  $\Delta H_0$  est une constante.

En posant :

$$\frac{\Delta H^*}{\Delta S^*} = T_c \quad (\text{III.15})$$

On obtient :

$$\Delta H = \Delta H_0 + T_c \Delta S \quad (\text{III.16})$$

A la température  $T_c$  l'enthalpie libre  $\Delta G = \Delta H_0$  devient indépendante du nombre de sous-unités  $n$  ; l'équation d'Arrhénius s'écrit :

$$\tau = \tau_c \exp \frac{\Delta H}{k} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_c} \right) \quad (\text{III.17})$$

Avec :

$$\tau_c = \tau_0 \exp \frac{\Delta H}{kT_c}$$

Sur un digramme d'Arrhénius,  $\ln \tau(T)$  en fonction de  $1/T$ , les droites correspondant aux différents temps de relaxation convergent alors en un point de coordonnées  $(T_c^{-1}, \tau_c)$ , où  $T_c$  est désignée par la température de compensation. Sur un diagramme  $\ln \tau_0$  en fonction de l'enthalpie d'activation  $\Delta H$  on obtient une droite de pente  $(1/kT_c)$ .

Peu d'explications du phénomène de compensation ont été données. Pour E. Peacock-Lopez et al. [52], un phénomène de compensation doit systématiquement apparaître dans tout système contenant des éléments mobiles couplés de façon identique au bain thermique et possédant des énergies d'activation différentes. La température de compensation  $T_c$  représente la température à laquelle tous les processus de relaxation sont identiques.

### ***III. 2. 6. Exploitation d'un pic de thermocourants***

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

Plusieurs méthodes sont proposées. Nous citerons dans ce qui suit, les méthodes les plus couramment utilisées.

#### ***III. 2. 6.1. La méthode d'intégration partielle (MIP)***

Elle fut proposée par Bucci-Fieschi et Guidi [53] et c'est celle que nous adopterons pour l'exploitation de la majorité de nos résultats.

Nous avons vu que, dans le cas d'un champ électrique uniforme, l'évolution de la polarisation au cours du temps, est régie par une équation différentielle, de laquelle on peut tirer le temps de relaxation  $\tau(T)$ .

$$\tau(T) = \left[ -\frac{dP(t)}{dt} \cdot \frac{1}{P(t)} \right]^{-1} \quad (\text{III.18})$$

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

$$\tau(T) = \frac{P(T)}{J(T)} \quad (\text{III.19})$$

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

$$P(T) = \int_{\tau}^{\infty} J(T) dt \quad (\text{III.20})$$

Etant donné que les grandeurs impliquées dans cette équation sont accessibles grâce à l'expérience, le tracé semi-logarithmique du temps de relaxation  $\tau$  en fonction de l'inverse de la température sera une droite de pente  $-\frac{\Delta H}{k}$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln(\tau_0)$  desquelles on déduit les paramètres d'activation  $\Delta H$  et  $\tau_0$ .

### ***III. 2. 6.2- La méthode de la pente initiale (MPI)***

Cette méthode est couramment utilisée mais elle n'est pas aussi précise que la précédente. Elle est basée sur le fait, qu'aux basses températures le facteur  $\exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right)$  dans l'expression (III.9) prédomine et l'autre terme peut être considéré constant. On a alors :

$$J(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (\text{III.21})$$

En reportant sur un graphe semi-logarithmique  $\ln(J(T)) = f(1/T)$  on peut calculer l'enthalpie d'activation.

Cependant, la détermination du temps de relaxation ne peut se faire avec cette méthode. Mais elle offre par sa simplicité un moyen rapide d'évaluation de l'enthalpie d'activation.

Une variante de cette méthode est utilisée pour résoudre les spectres complexes de thermocourants notamment si on veut éviter de faire des remontées élevées de la température, comme c'est le cas des pics vieillis où le fait de dépasser une certaine température fait disparaître le phénomène étudié : « effet mémoire ». Cette variante est plus connue sous le nom de méthode des pentes initiales successives. Son principe est le suivant :

On polarise l'échantillon à une température  $T_p$  puis on refroidit le système jusqu'à une température  $T_0$  à laquelle on court-circuite l'échantillon. Par la suite, on chauffe le système jusqu'à une température  $T_x = T_0 + x$ , où  $x$  est une fenêtre de température adéquate de l'ordre de 5 à 10°C. Au cours de cette remontée les entités relaxantes relatives à cette plage de température vont se manifester et permettent de déduire l'enthalpie  $\Delta H$  qui leur est associée.

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

### ***III. 2. 6.3- Méthode des demi-hauteurs (DH)***

Cette méthode permet d'obtenir rapidement une estimation de l'énergie d'activation, à condition de connaître avec précision la température du maximum du pic de thermocourants  $T_M$  et les températures  $T_1$  et  $T_2$  à la mi-hauteur du pic. L'enthalpie d'activation est alors donnée par la relation empirique :

$$\Delta H = 1.51.k \cdot \frac{T_1 \cdot T_M}{T_M - T_1} \quad (\text{III.22})$$

Où  $k$  est la constante de Boltzmann.

### ***III. 2. 7- Dispositif expérimental (TSC)***

Le dispositif expérimental qui nous a permis d'effectuer les mesures par TSC se présente comme suit :

L'échantillon à étudier est placé entre deux électrodes circulaires horizontales de même diamètre  $d=14\text{mm}$  en acier inoxydable constituant un condensateur plan. Nous avons reproduit sur la figure (III.7) une coupe longitudinale de la cellule de mesure.

Le système électrodes-échantillon, est maintenu en place par des tiges rigides qui servent aussi d'amenées de courant. L'isolation de ces dernières est assurée au moyen de téflon, qui a aussi pour effet de réduire les dépolarisations parasites, quand le système est chauffé.

L'électrode de masse est fixée à un support coulissant à l'aide d'une vis qui permet de ce fait d'introduire entre les armatures, des échantillons de différentes épaisseurs. Le contact échantillon-électrodes est assuré par cette même vis, grâce à une légère pression de serrage que l'on garde constante pour toutes les manipulations.

Une sonde en platine Pt100, insérée dans l'électrode de masse à travers une perforation au voisinage immédiat de l'échantillon, permet de mesurer la température de l'échantillon avec un écart de gradient très réduit.

L'électrode de mesure permet :

- d'effectuer une polarisation de l'échantillon par un champ électrique lorsqu'elle est reliée à la position (a).
- de mesurer le courant de dépolarisation à travers un électromètre sensible lors du chauffage, quand elle est reliée à la position (b).
- réaliser un court-circuit de l'échantillon quand elle est reliée à la position (c).

La dépolarisation de l'échantillon s'effectue en chauffant le système grâce à une résistance blindée « thermocoax », ayant une résistance de  $30\Omega$ . Cette résistance est enroulée en spirale sur un cylindre métallique entourant le système d'électrodes. Son alimentation est assurée par source de tension alternative de 48V qui permet des remontées contrôlées de

la température. Ce dispositif de chauffage offre en raison de sa forme cylindrique, un flux uniforme de chaleur autour de l'échantillon.

Cet ensemble que nous venons de décrire est placé dans une enceinte, constituée d'un cylindre creux assurant un blindage électrostatique du condensateur et une étanchéité au vide allant jusqu'à  $10^{-7}$  mbar. De cette façon nous avons la possibilité de faire des mesures dans un environnement contrôlable.

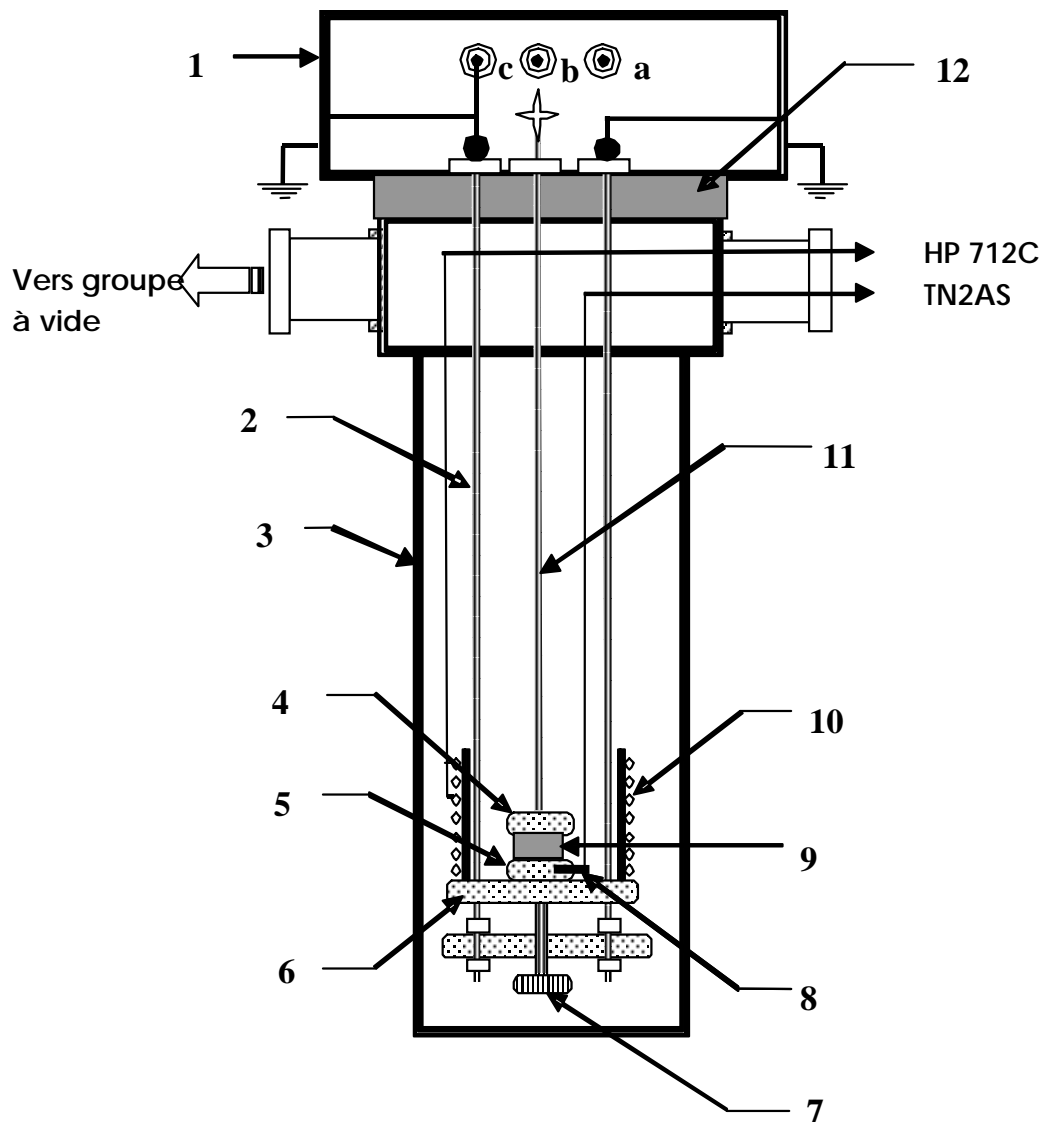
Un groupe à vide (figure III.8) est relié à la cellule de mesure à travers l'un de ses passages latéraux par des tuyaux métalliques flexibles (tombac). Ce groupe permet d'effectuer un dégazage qui élimine toute trace de vapeur d'eau et d'impuretés pouvant se superposer aux mesures. Il est constitué d'une pompe primaire à palettes de type ALCATEL couplée à une pompe à diffusion d'huile. Un ensemble de vannes permet d'effectuer les différentes opérations. La pression à l'intérieur de la cellule est mesurée grâce à des manomètres à sorties analogiques. Un circuit fermé, à circulation d'eau froide, permet de refroidir le corps de la pompe à diffusion afin d'éviter toute remontée d'huile vers la cellule.

La polarisation de l'échantillon s'effectue grâce à une source de tension HP(712C) stabilisée et contrôlable couvrant la gamme 0-600V. La relevée de la température est réalisée grâce à une sonde en platine Pt100 reliée à un lecteur digital AOIP-TN2AS possédant une sortie analogique pour enregistreur (figure III.9).

La mesure des thermocourants est effectuée par un électromètre KEITHLEY 610C de sensibilité limite  $10^{-14}$  Ampères.

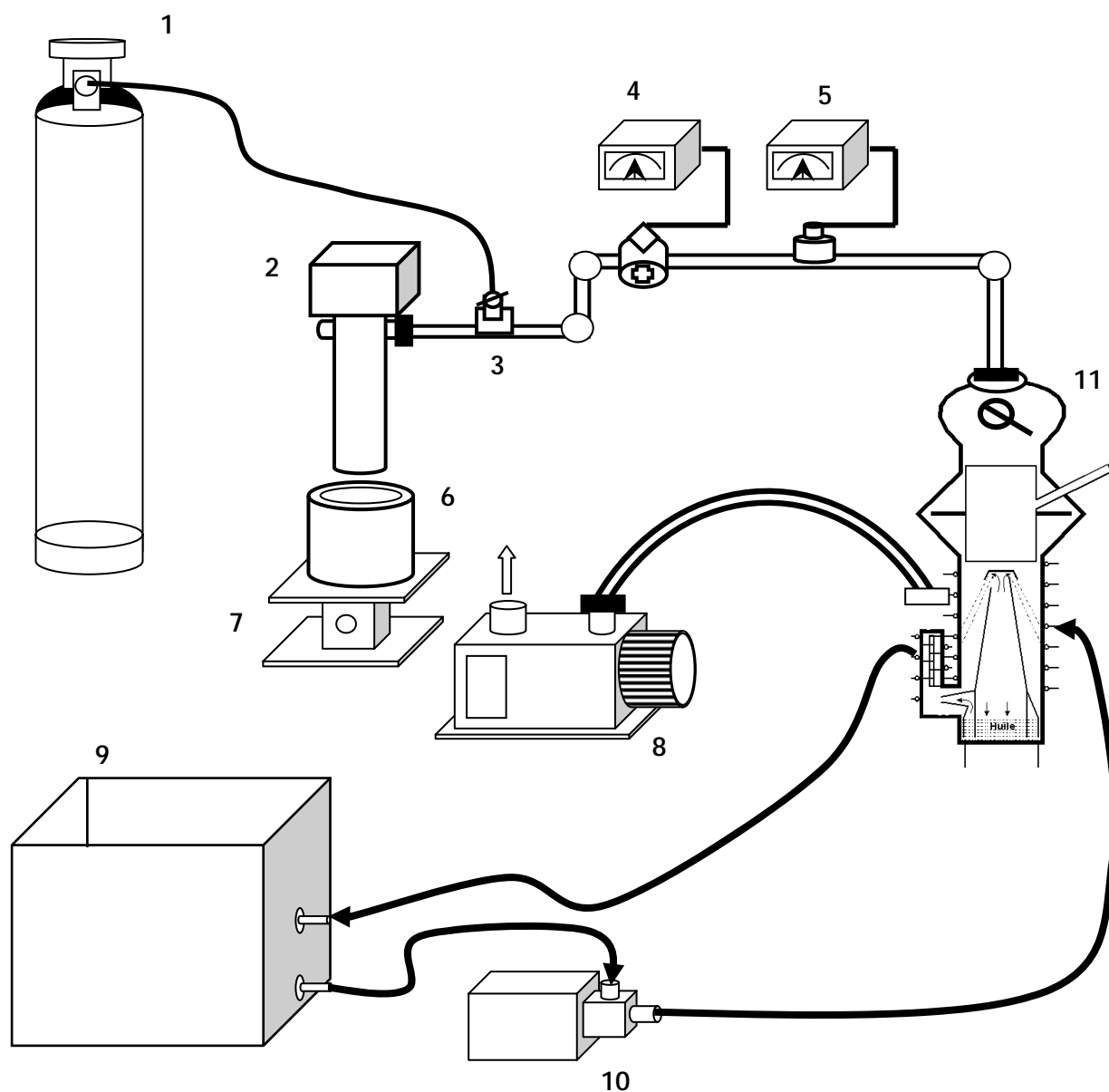
Signalons, enfin, que tous les appareils de mesure sont alimentés par un transformateur d'isolement 220-220V.

La collecte des données expérimentales s'effectue grâce à une carte d'acquisition de type VIPS connectée aux sorties analogiques des instruments, le traitement et l'exploitation des données se font via un programme réalisé sous VB6.0.



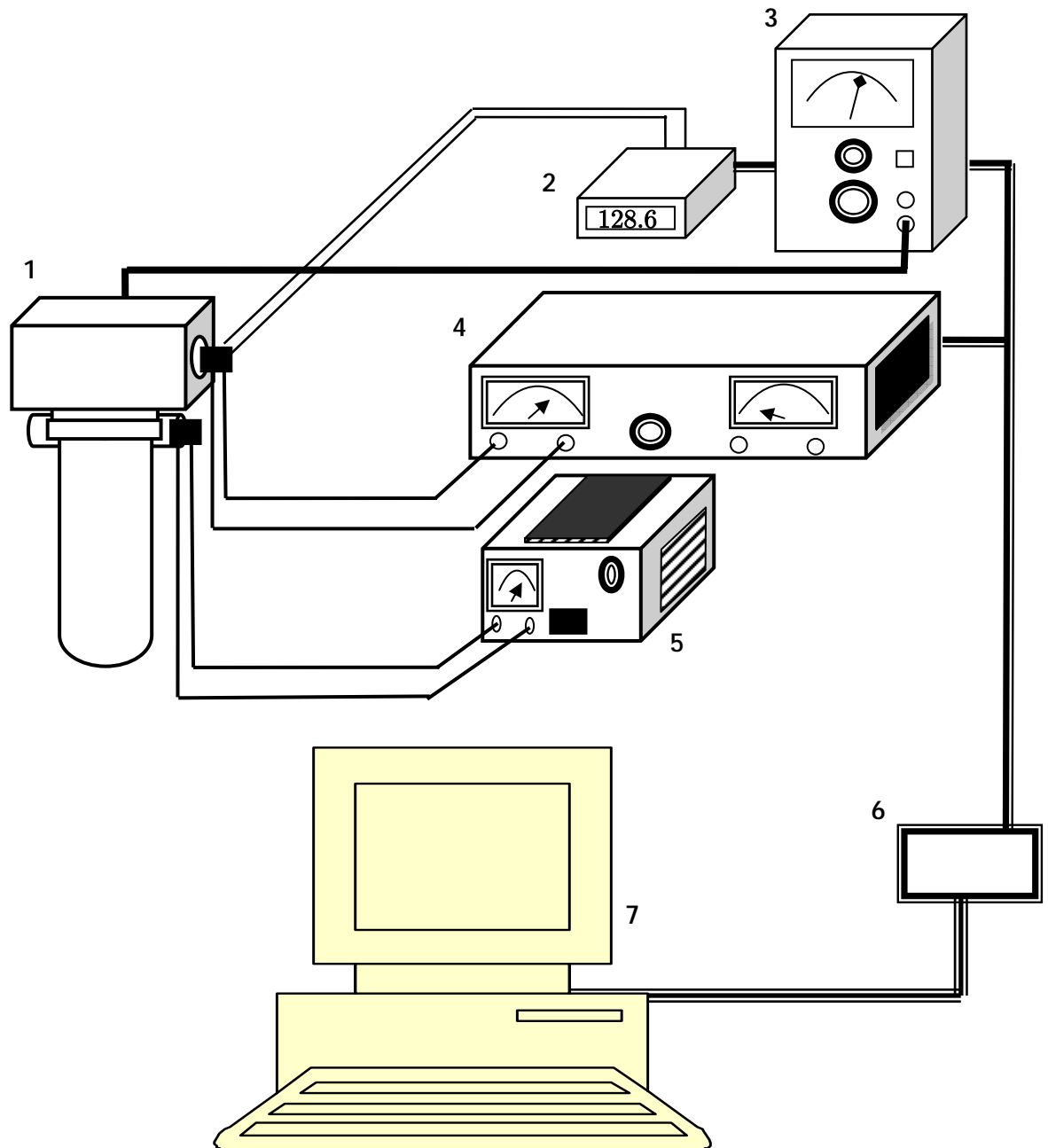
- |   |                                  |
|---|----------------------------------|
| 1) Blindage électrostatique (cage de Faraday) | ; 7) Vis de serrage.             |
| 2) Tige en acier reliée à la masse            | ; 8) Sonde de température Pt100. |
| 3) Enceinte de mesure                         | ; 9) Echantillon.                |
| 4) Electrode de mesure                        | ; 10) Thermocoax.                |
| 5) Electrode de masse                         | ; 11) Tige rigide de mesure.     |
| 6) Support mobile                             | ; 12) Téflon.                    |

Figure III.7: Coupe longitudinale de la cellule de mesure



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

Figure III.8 : Le groupe à vide



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

**Figure III.9 :** *Schéma synoptique du dispositif expérimental de mesure et d'enregistrement*

### ***III. 3. L'analyse enthalpique différentielle (DSC)***

L'analyse enthalpique différentielle ou calorimétrie différentielle permet de détecter les effets thermiques (phénomènes endo ou exothermiques) se produisant lors d'une transformation ou d'une évolution structurale. La mesure revient à déterminer la quantité  $\Delta H$  (variation d'enthalpie positive ou négative) mise en jeu lorsque le matériau est soumis à une variation de température parfaitement linéaire avec le temps.

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

La figure III.10 montre le schéma de principe de cette technique. Le système est constitué de deux boucles de contrôle de chauffe. La boucle « intégrale » permet d'assurer une montée linéaire de la température de la référence ( $T_R$ ) et de l'échantillon ( $T_E$ ) en fonction du temps.

La boucle « différentielle » permet d'ajuster la puissance de chauffe de l'échantillon de telle sorte qu'à chaque instant la température  $T_E$  soit égale à la température  $T_R$  en compensant les effets endothermiques ou exothermiques mis en jeu lors des transitions de phases. La compensation de puissance calorifique  $dQ/dt$  est mesurée en fonction de la température  $T$ .

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

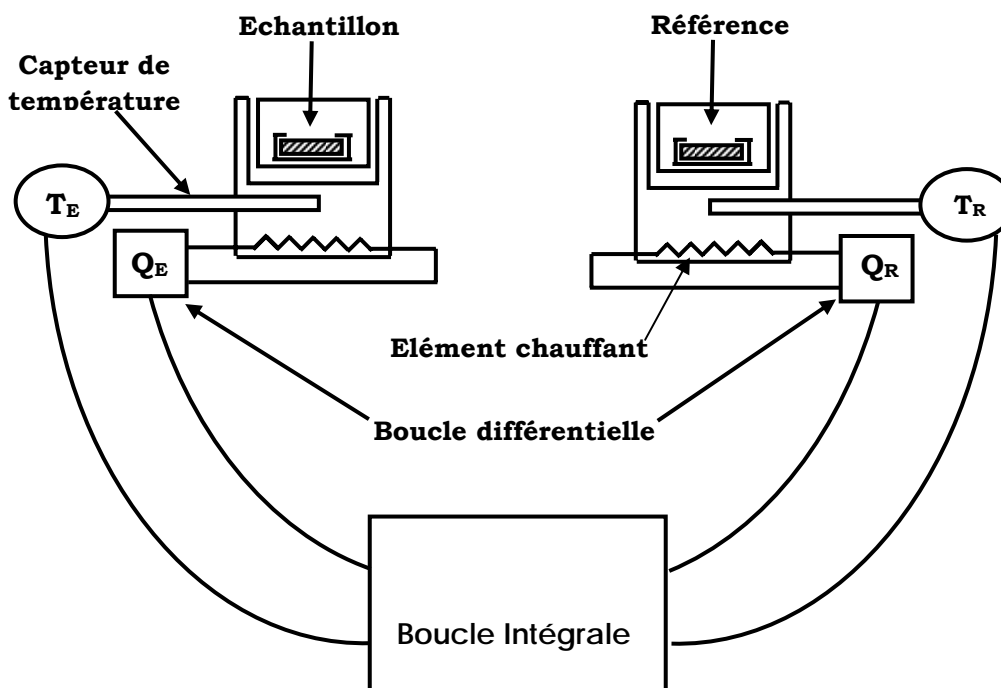
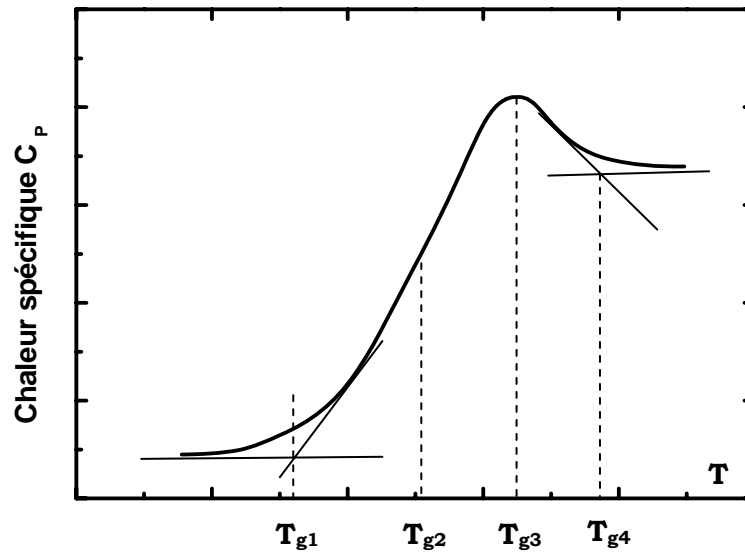


Figure III.10: Schéma de principe de fonctionnement de la DSC

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

Dans le cas des polymères amorphes, la DSC est couramment utilisée pour déterminer la température de transition vitreuse, laquelle s'accompagne d'une forte variation de la chaleur spécifique  $C_p = dH/dT$ . La figure III.11 montre une courbe typique de  $C_p(T)$  d'un polymère amorphe dans le domaine de transition vitreuse. Il apparaît sur cette courbe que l'on peut repérer,  $T_g$ , de quatre manières différentes [54].



**Figure III.11 :** *Thermogramme schématique  $C_p(T)$  ; et différentes définitions de  $T_g$*

- $T_{g1}$  est la température où l'on détecte, au chauffage, le début de l'évolution structurale du système pour aller de l'état isoconfigurationnel figé vers l'état d'équilibre métastable.
- $T_{g2}$  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.

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

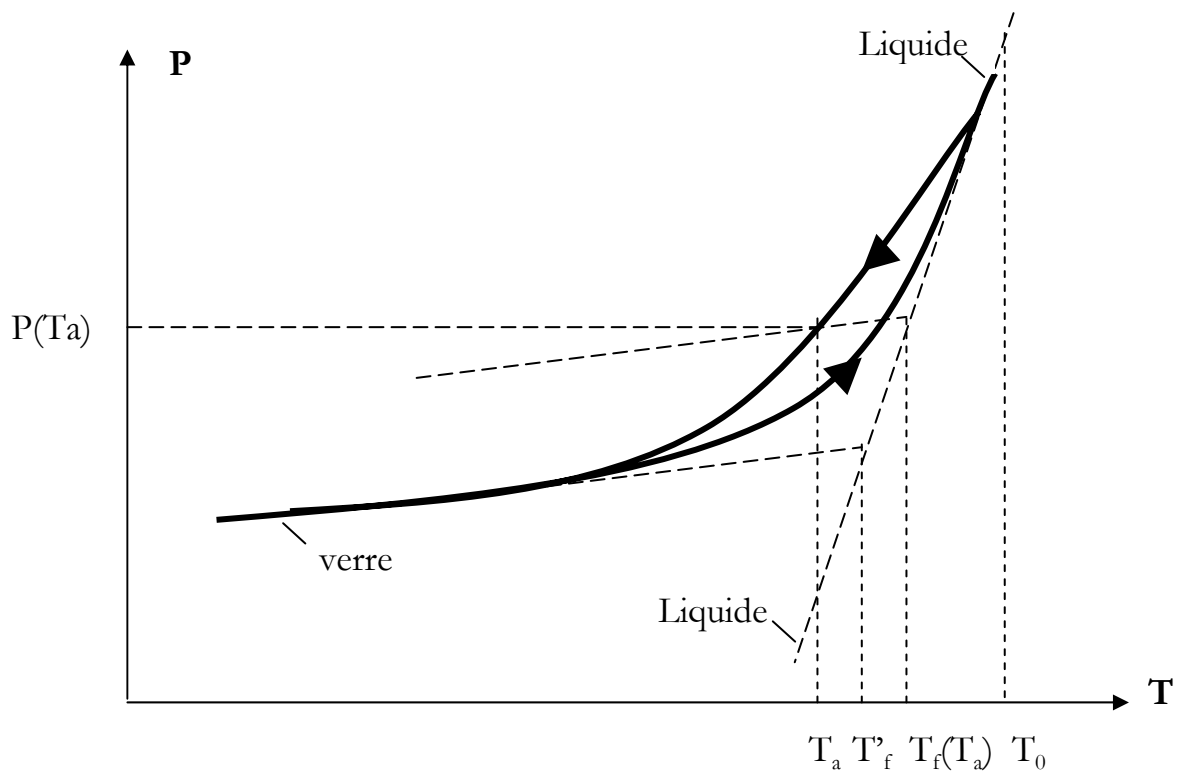
Le modèle de Tool-Narayanasamy-Moynihan [60, 61, 67] (TNM) permet de décrire la relaxation enthalpique en utilisant la notion de la température fictive pour définir l'état structural du matériau vitreux. Des travaux récents [56, 69,70] ont utilisé ce modèle pour sa capacité de prédire et de décrire correctement les thermogrammes enregistrés par analyse enthalpique différentielle.

### III.4.1. Définition de la température fictive

La notion de température fictive introduite par Tool[57], d'après des expériences de dilatomètre, peut être généralisée pour d'autres propriétés telles que le volume, l'enthalpie, l'indice de réfraction, la polarisation,...

Quand un échantillon est refroidi depuis une température  $T_0 > T_g$  jusqu'à  $T_a < T_g$ , la propriété atteint la valeur  $P(T_a)$  en suivant l'évolution présentée sur la figure 12. La température fictive  $T_f$  du matériau à  $T_a$  est définie comme étant la température pour laquelle la valeur hors équilibre  $P(T_a)$  serait une valeur d'équilibre.

Il faut noter que la température fictive atteint une valeur limite constante notée  $T_f'$ , quand la température de l'échantillon est très inférieure à  $T_g$ . Cette valeur est souvent utilisée comme définition de la température de transition vitreuse. La température fictive  $T_f(T_a)$  est déterminée graphiquement par l'abscisse du point d'intersection de la droite d'équilibre extrapolée aux basses températures avec une droite parallèle à la variation linéaire de l'état vitreux, passant par le point  $P(T_a)$ .



**Figure III.12 :** Définition de la température fictive.

### **III.4.2. Modèle TNM de la relaxation enthalpique:**

Le modèle TNM a été développé suite à des études de relaxation enthalpique en utilisant la température fictive comme paramètre d'ordre.

#### **A) Principe :**

Dans le modèle TNM, après un saut de température d'amplitude  $\Delta T$  depuis un état d'équilibre à  $T_0$ , la température fictive  $T_f$  est décrite par une fonction de relaxation  $\Phi$  telle que :

$$T_f(t) = T_0 + \Delta T(1 - \Phi(t - t_1, t)) \quad (\text{III.23})$$

Où  $t_1$  est l'instant où se produit le changement soudain de la température.

La fonction  $\Phi$  se caractérise expérimentalement par :

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

Pour décrire la nature non exponentielle de la relaxation, nous avons constaté que Kovacs[58] a introduit une distribution discrète des temps de relaxation. Le modèle TNM utilise une fonction empirique de relaxation, de type exponentielle étirée.

$$\Phi(t) = \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau_0} \right)^\beta \right] \quad \text{avec } 0 < \beta \leq 1$$

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

$$\Phi(t - t_1, t) = \exp \left[ - \left( \int_{t_1}^t \frac{dt'}{\tau_0} \right)^\beta \right] \quad \text{pour } t \geq t_1 \quad (\text{III.24})$$

La relation III.23, décrivant l'évolution de la température fictive après un saut de température, s'écrit alors :

$$T_f(T) = T_0 + \Delta T \left( 1 - \exp \left[ - \left( \int_{t_1}^t \frac{dt'}{\tau_0} \right)^\beta \right] \right) \quad \text{pour } t \geq t_1 \quad (\text{III.25})$$

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

$$T_f(T) = T_0 + \sum_{j=1}^m \Delta T_j \left( 1 - \left[ - \left( \int_{t_1}^t \frac{dt'}{\tau_0} \right)^\beta \right] \right) \quad \text{pour } t \geq t_1 \quad (\text{III.26})$$

L'extension du modèle TNM a permis par la suite de décrire les relaxations non isothermes, pendant un chauffage ou un refroidissement continu à vitesse constant b, ceci a été réalisé en représentant les variations continues de température par une série de sauts en température d'amplitude élémentaire  $dT$ , suivie d'attentes isothermes de durée élémentaire  $dt = dT/b$ . En remplaçant la somme par une intégrale dans l'équation III.26 on aboutit à l'expression de la température fictive  $T_f(T)$  pendant un refroidissement ou un chauffage continu.

$$T_f(T) = T_0 + \int_{T_0}^T \left( 1 - \exp \left[ - \left( \int_{t_1}^t \frac{dt'}{\tau_0} \right)^\beta \right] \right) dT' \quad (\text{III.27})$$

### ***B) Expression du temps de relaxation:***

Narayanaswamy[59] a proposé une version généralisée de l'équation d'Arrhenius, sous la forme :

$$\tau_0 = A \exp \left( \frac{H_g}{RT} + \frac{H_s}{RT_f} \right) \quad (\text{III.28})$$

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

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

Moynihan[60] a suggéré de réécrire cette équation en faisant intervenir un paramètre de partition  $x$  qui sépare la contribution thermique de la contribution structurale :

$$\tau_0 = A \exp\left(\frac{x\Delta h^*}{RT} + \frac{(1-x)\Delta h^*}{RT_f}\right) \quad (\text{III.29})$$

Où  $\Delta h^*$  est l'énergie d'activation du processus de relaxation,  $A$  est un facteur pré-exponentielle et  $x$  est le paramètre de non-linéarité tel que  $0 < x < 1$

### ***III.4. 3. Détermination des variations expérimentales $T_{fexp}$ et $C_{pN}$ :***

La détermination graphique de la température fictive  $T_f$  a été présentée au paragraphe III.4.2. D'un point de vue analytique, si la propriété relaxante est l'enthalpie, sa définition s'écrit :

$$H(T) = H_e(T_f) - \int_T^{T_f} C_{pg} dT' \quad (\text{III.30})$$

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

Cette équation s'écrit aussi sous forme d'intégrales [61,67], à partir des dérivées de l'enthalpie :

$$\int_{T_0}^{T_f} (C_{pl} - C_{pg}) dT' = \int_{T_0}^T (C_p - C_{pg}) dT' \quad (\text{III.31})$$

Où  $C_p$  est la capacité calorifique mesurée par DSC,  $C_{pl}$  est la capacité calorifique de l'état liquide et  $T_0$  est la température de référence, il faut qu'elle soit supérieure à la température de transition vitreuse.

Dans notre cas,  $T_0$  est la température à la fin de l'histoire thermique subie par l'échantillon (aux alentours de 66°C).

En dérivant l'équation III.30 par rapport à la température, une capacité calorifique, sans dimension dite « normalisée », est définie :

$$\left. \frac{dT_f}{dT} \right)_T = \frac{(C_p - C_{pg})_T}{(C_{pl} - C_{pg})_{T_f}} \cong C_{pN}(T) \quad (\text{III.32})$$

En fait, l'équation III.30 montre que  $T_f$  représente la partie de l'enthalpie qui relaxe, exprimée en unité de température, sa dérivée  $\frac{dT_f}{dT}$  représente donc une capacité

calorifique. L'approximation entre  $\frac{dT_f}{dT}$  et  $C_{pN}(T)$  provient du fait qu'en réalité

$$C_{pN} = \frac{(C_p - C_{pg})_T}{(C_{pl} - C_{pg})_T}$$

La combinaison des équations III.31 et III.32 permetent de déterminer respectivement l'évolution de la température fictive expérimentale  $T_{fexp}(T)$  avec la température, et celle de la capacité calorifique normalisée expérimentale  $C_{pN}(T)$ , à partir de l'enregistrement d'un thermogramme  $C_p(T)$ .

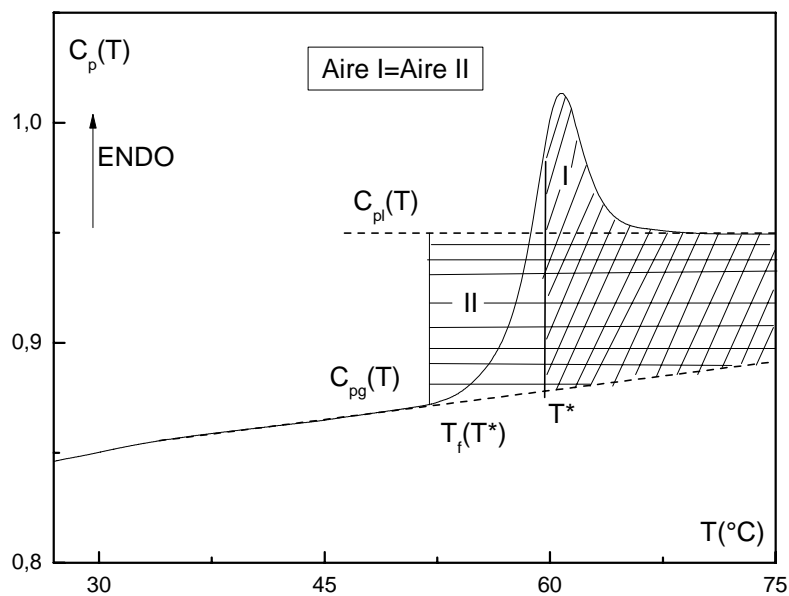
La première étape consiste à déterminer les valeurs de la capacité calorifique des états liquide  $C_{pl}$  et vitreux  $C_{pg}$ , une régression linéaire sur le thermogramme  $C_p(T)$  à hautes ( $>T_g$ ) et basses ( $<T_g$ ) température permet de déterminer ces valeurs, et de les extrapoler respectivement aux températures sous et sur-vitreuses (figure III.13). Ainsi, le thermogramme expérimental enregistré par DSC donne les valeurs  $C_p(T)$ ,  $C_{pl}(T)$ ,  $C_{pg}(T)$  pour une valeur quelconque de la température  $T$  comprise entre  $T_i$  et  $T_0$ . Les différences  $C_{pl}-C_{pg}$  et  $C_p-C_{pg}$  sont alors déterminées numériquement pour chaque valeur de température enregistrée au cours du chauffage de l'échantillon par DSC. Le calcul

numérique des deux intégrales de l'expression 36 par la méthode des trapèzes peut ainsi être effectué.

De ce fait, une comparaison des aires correspondant aux deux termes de l'équation III.31 (figure III.13) permet de déterminer l'évolution de la température fictive expérimentale  $T_{fexp}(T)$ .

En choisissant une température  $T^*$ , l'aire  $I = \int_{T_0}^{T^*} (C_p - C_{pg}) dT'$  est déterminée et peut être comparée à l'aire  $II = \int_{T_0}^{T_f} (C_{pl} - C_{pg}) dT'$  en incrémentant  $T_f$  progressivement.

Lorsque les deux intégrales sont égales, la valeur de la borne supérieure de l'intégrale de gauche dans l'expression III.31 correspond à la température fictive  $T_f$  de la température  $T^*$ , borne supérieure du terme de droite. En répétant cette comparaison pour toutes les valeurs de  $T$ , on en déduit l'évolution expérimentale  $T_{fexp}(T)$  sur l'intervalle  $[T_i, T_0]$



**Figure III.13 :** Représentation du Calcul de la température fictive expérimentale  $T_{fexp}(T^*)$ , à partir d'un thermogramme DSC.

Il faut remarquer que lorsque  $C_p=C_{pg}$  l'intégrale de droite reste constant. Par conséquent, les valeurs de  $T_f$  correspondant à ces températures n'évoluent plus, et restent fixées à une valeur notée  $T'_f$ . Cette température fictive limite représente l'état structural du verre au départ de l'enregistrement du thermogramme DSC.

Finalement, la variation  $T_{fexp}(T)$  permet de calculer  $C_{pN}(T)$  puisque les différents termes de l'équation III.32 sont connus pour chaque valeur de température.

***Chapitre IV***

***Résultats expérimentaux***

***et discussions***

## IV. 1. Etude par l'analyse enthalpique différentielle (DSC)

Comme les polymères linéaires, les réseaux PMMA présentent une transition vitreuse. Celle-ci marque le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. L'analyse enthalpique différentielle (DSC) est une technique bien appropriée à l'étude de la transition vitreuse et des phénomènes cinétiques qui s'y rapportent.

Pour le PMMA l'étude par DSC permet de suivre l'évolution de la transition vitreuse en variant les conditions expérimentales extérieures ou les paramètres relatifs à l'échantillon lui-même.

### IV. 1. 1. Traitements thermiques effectués sur nos échantillons

Avant toute manipulation, nos échantillons subissent un traitement thermique qui consiste à les porter jusqu'à une température d'environ 300°C, dans une coupelle en Aluminium pur en les plongeant dans de la glace afin d'obtenir un échantillon quasiment amorphe. Ce traitement permet aussi d'effacer toute histoire thermique ou piézoélectrique du matériau lors de sa mise en œuvre (figure IV.1).

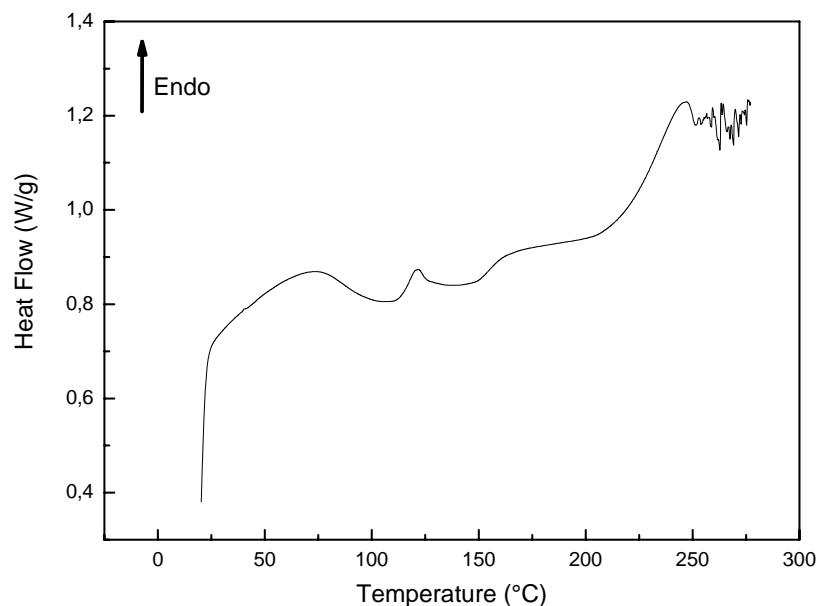
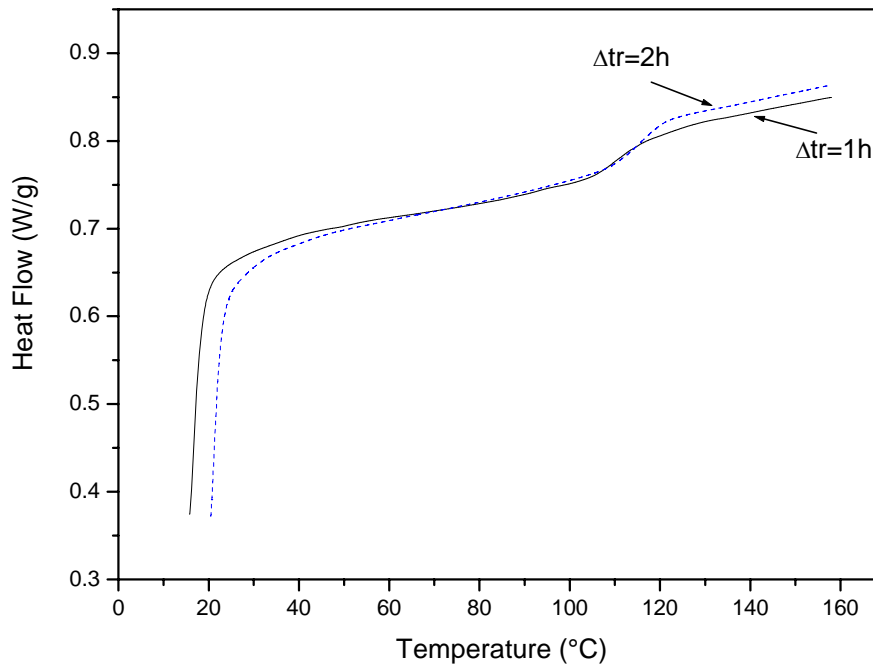


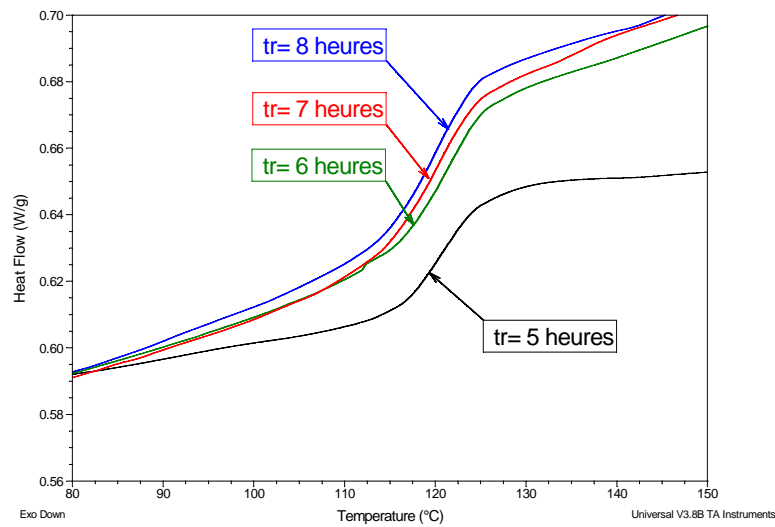
Figure IV.1- Thermogramme DSC pour le PMMA avant traitement thermique.

### IV.1. 2. Etude du Recuit Isotherme

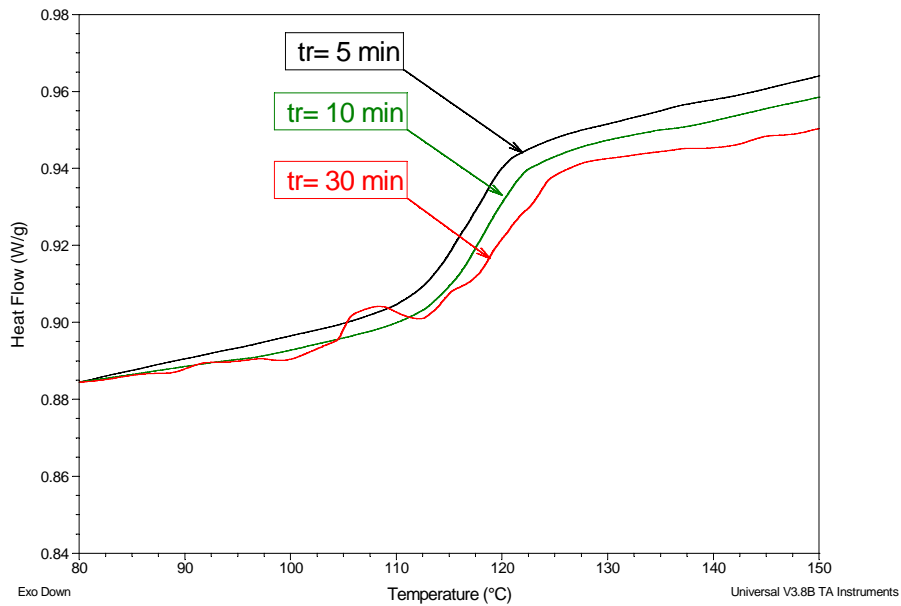
Le recuit isotherme dit aussi recuit caoutchoutique, est un recuit qui se fait à des températures supérieures à la température de la transition vitreuse de l'échantillon. Dans un four ou une étuve, on fait subir aux échantillons de masse  $m=10$  mg un recuit isotherme à une température  $T_r=135$  °C pendant des durées allant de 1 à 8 heures. La vitesse de chauffe lors de l'enregistrement des spectres, est fixée à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Aux alentours de la transition vitreuse on constate un saut endothermique associé à l'état vitreux.



**Figure IV.2** - Thermogramme DSC du PMMA ayant subit un vieillissement isotherme à  $135^\circ\text{C}$  pendant 1 heure et 2 heures.



**Figure IV.3-** Thermogramme DSC du PMMA ayant subi un vieillissement isotherme à 135°C pendant 5, 6, 7 et 8 heures.



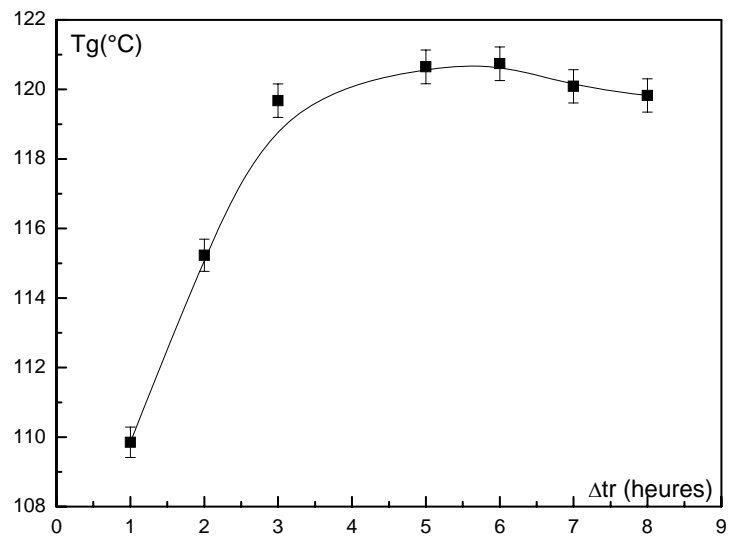
**Figure IV.4 -** Thermogramme DSC du PMMA ayant subi un vieillissement isotherme à 135°C pendant 5 min, 10 min et 30 min.

Ce saut endothermique de la capacité calorifique relatif à la transition vitreuse diminue lorsque les durées du recuit deviennent importantes. L'augmentation de la durée du recuit  $\Delta t_r$  a donc pour effet une diminution de l'enthalpie relative à la  $T_g$  et donc du saut de chaleur spécifique et une augmentation de la valeur de l'indice  $T_g$  induit par le renfort de la phase (figure IV.2) et (figure IV.3).

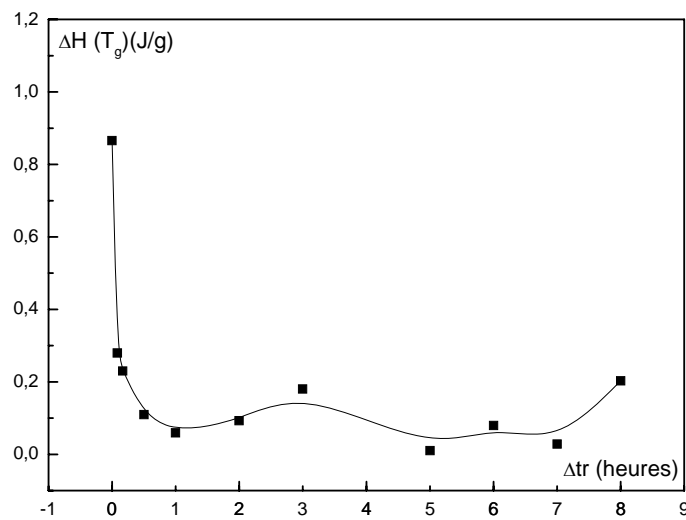
Nous enregistrons une augmentation de la valeur de température de transition vitreuse  $T_g$ , puis une saturation aux alentours de 120°C pour des temps de recuit vitreux assez longs. La température  $T_g$  passe d'une valeur initiale correspondant au thermogramme du réseau présentant un pic endothermique. Après rajeunissement à une température maximum pour des durées supérieures à 3h, au delà de cette valeur et pour la même température de recuit, l'évolution structurale devient lente et des nodules de cristallisation apparaissent. L'effet du recuit sur un échantillon amorphe n'est plus perceptible et l'influence des cycles thermiques prédomine (figure IV.5).

L'aire sous le pic aux alentours de la transition vitreuse représente l'enthalpie d'activation relative au saut de la capacité calorifique, décroît pour des durées de recuit importantes. Ceci traduit le réarrangement des segments de chaînes et la croissance cristalline traduisant le paramètre d'ordre. La valeur de l'enthalpie 0.1 J/g calculée pour des durées supérieures à la demi-heure, est bien caractéristique d'un polymère semi-cristallin à chaînes rigides (figure IV.6).

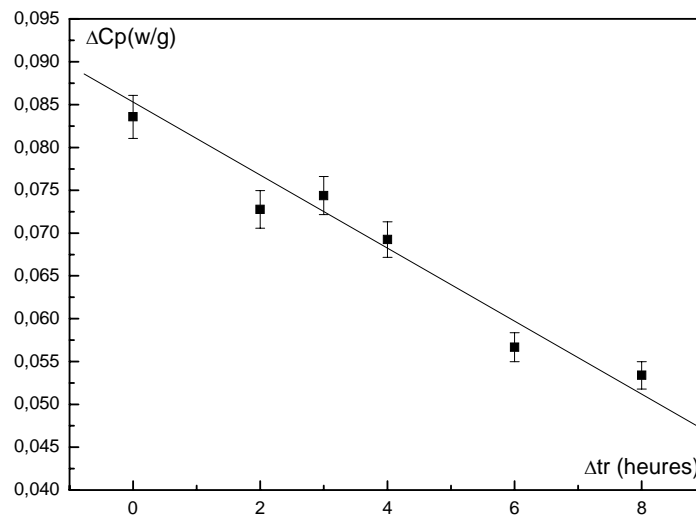
Dans le même sens le saut de la capacité calorifique  $\Delta C_p$  au voisinage de  $T_g$  est aussi affecté par le recuit. Il décroît quasi-linéairement avec la durée du recuit (figure IV.7).



**Figure IV.5-** Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de la durée du recuit pour le PMMA fait à une température  $T_r = 135^\circ\text{C}$ .



**Figure IV.6-** Evolution de l'enthalpie d'activation en fonction du temps de recuit pour le PMMA pour une température de recuit  $T_r = 135^\circ\text{C}$ .



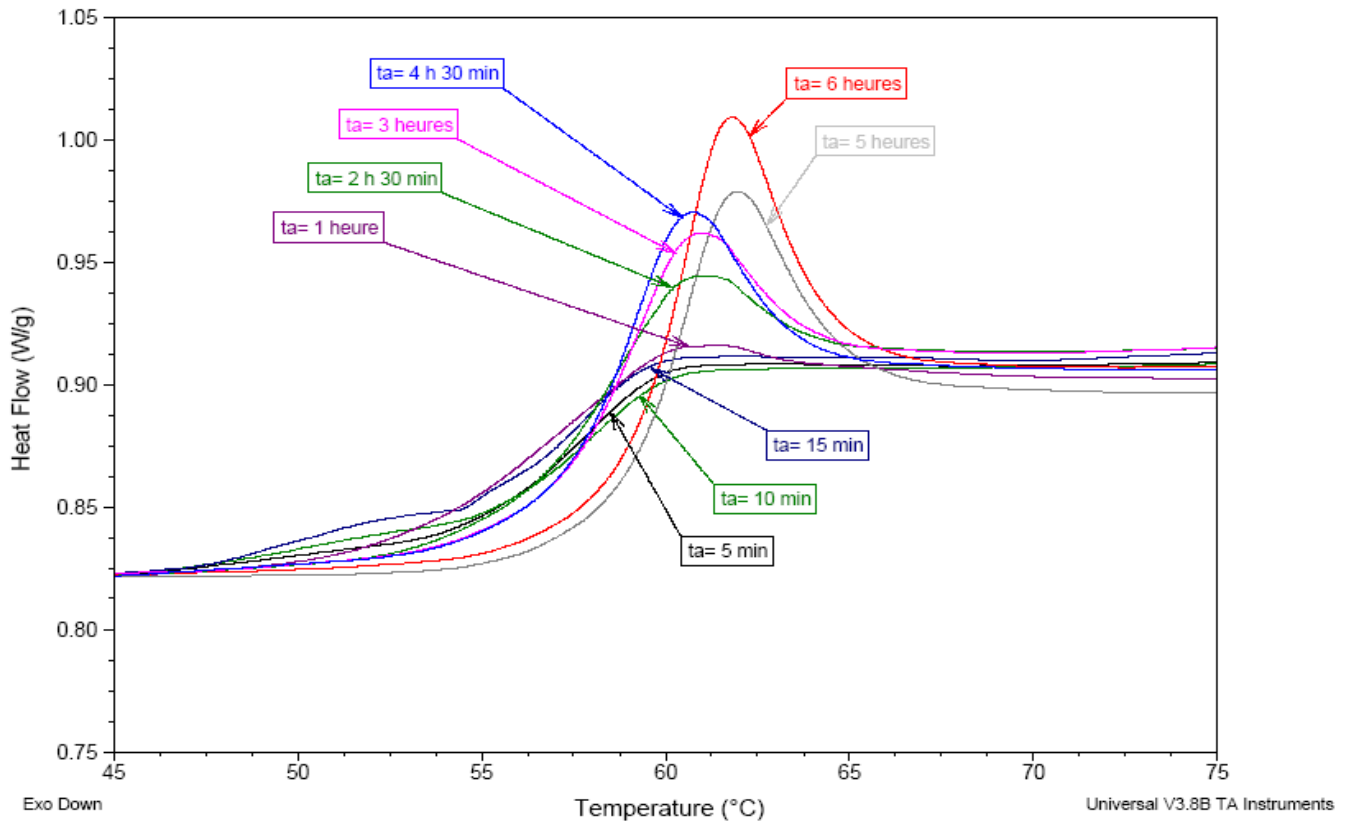
**Figure IV.7-** Evolution de la capacité calorifique en fonction du temps de recuit pour le PMMA pour une température de recuit  $T_r = 135^\circ\text{C}$

#### ***IV. 1. 3 - Etude de l'effet du vieillissement physique par DSC***

Nous venons de voir que, pour l'état initial, les thermogrammes des réseaux présentent un pic endothermique. Ce pic est associé à la relaxation enthalpique du réseau. Il est dû au vieillissement physique du matériau après un stockage à une température inférieure à  $T_g$ .

L'étude du phénomène du vieillissement isotherme par DSC a été effectuée pour deux températures de vieillissement  $T_1=35^\circ\text{C}$  et  $T_2= 45^\circ\text{C}$ . Dans cette étude nous avons utilisé le PLLA sous forme de film.

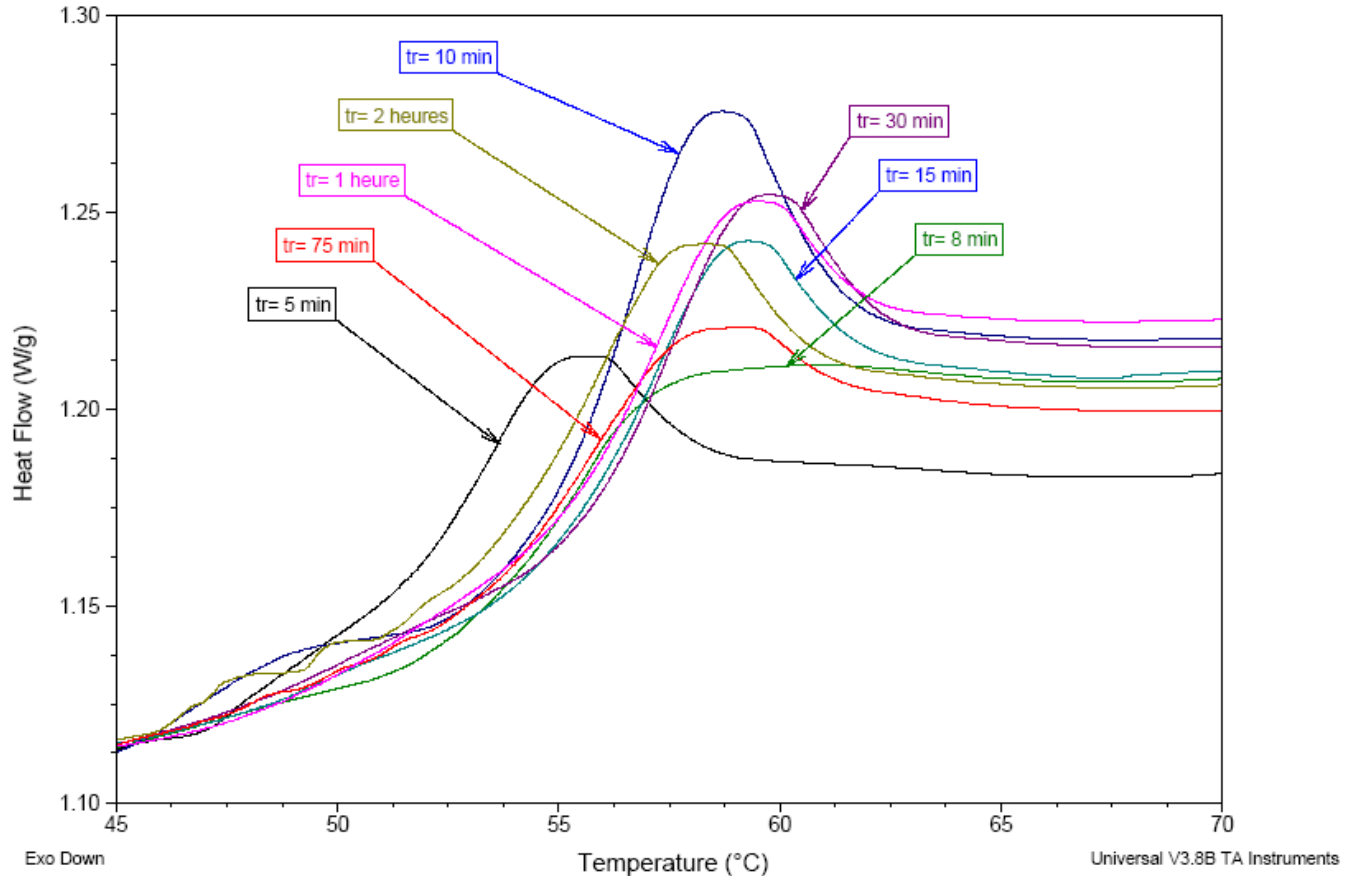
La figure IV.8 représente les thermogrammes DSC enregistrés dans la gamme 45-75°C avec le compromis  $b=10^\circ\text{C}/\text{min}$  et  $m=11\text{mg}$ . Les recuits vitreux sont effectués pour des durées allant de 0 à 6 heures.



**Figure IV.8 :** Thermogrammes DSC du PLLA amorphe obtenus après des recuits vitreux à  $T_a = 35^\circ\text{C}$ , pendant des temps de recuits  $t_a$  : 5min, 10min, 15min, 1heure, 2h30min, 3heures, 4h30min, 5heures, 6heures.

Pour la température de recuit  $T_a = 35^\circ\text{C}$ , les thermogrammes sont modifiés de façon significative. Aux alentours de  $T = 58^\circ\text{C}$  un saut endothermique caractéristique de la transition vitreuse apparaît et augmente légèrement pour les courtes durées de recuit : de  $t_a = 5 \text{ min}$  jusqu'à  $t_a = 15 \text{ min}$ , au-delà de  $t_a = 1 \text{ heure}$ , le saut s'accroît. L'amplitude de ce pic augmente avec le temps de recuit et le maximum du pic se déplace vers les hautes températures. Le déplacement s'opère dans une gamme de l'ordre de  $3^\circ\text{C}$ .

A la température de  $45^\circ\text{C}$  un recuit vitreux est effectué sur le PLLA initialement amorphe (figure IV.9). Les conditions expérimentales étant les mêmes qu'un vieillissement à  $35^\circ\text{C}$ . La masse des échantillons introduits dans les coupelles est de l'ordre de 11 mg, et la vitesse de remontée en température fixée à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .



**Figure IV.9:** Thermogrammes DSC du PLLA amorphe obtenus après des recuits vitreux à  $T_a = 45^\circ\text{C}$ , pendant des temps de recuits  $t_a$  : 5 min, 8 min, 10 min, 15 min, 30 min, 75 min, 1 heure, 2 heures.

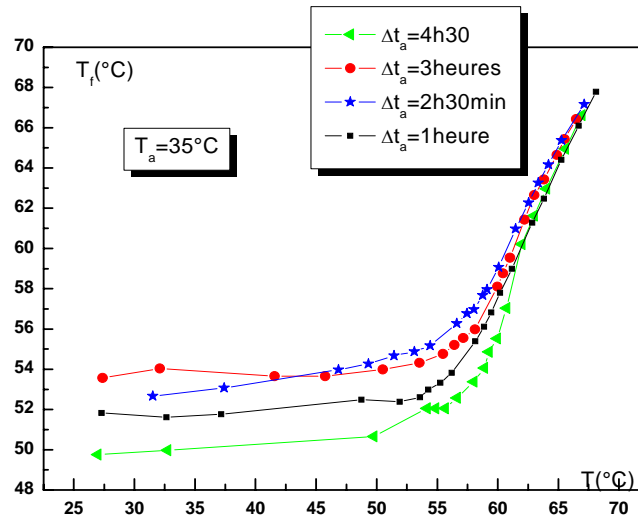
Pour la température de recuit  $T_a = 45^\circ\text{C}$ , le pic endothermique relatif à la transition vitreuse augmente en amplitude pour des durées de recuit de 5 min à 2 heures. Un décalage d'environ  $3^\circ\text{C}$  est aussi observé.

Le pic de relaxation enthalpique est d'autant plus important que l'écart du recuit par rapport à  $T_g$  est faible. Il est intéressant de noter, par exemple, que le thermogramme initial du réseau ne présente pas d'effet lié à l'histoire thermique. Par contre, un pic très net est observé sur le thermogramme lorsqu'il subit un vieillissement isotherme.

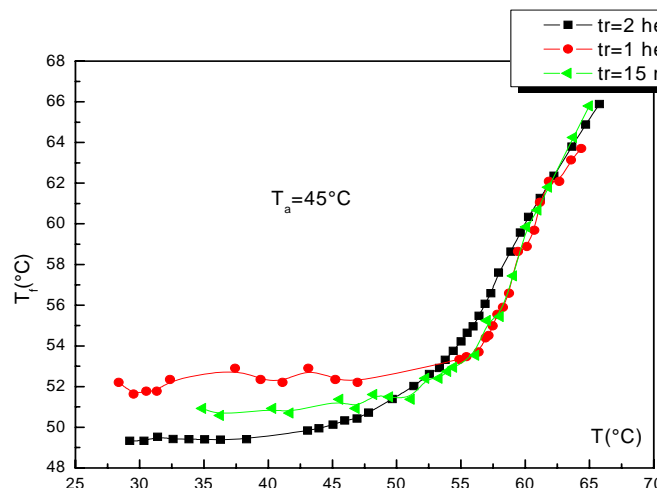
Il semble donc que les recuits à  $T_a = 35^\circ\text{C}$  et  $45^\circ\text{C}$  permettent à une partie de la phase amorphe de retrouver son état d'équilibre pendant le temps de recuit.

**IV. 1. 4 -Températures fictives expérimentales  $T_{fexp}$  :**

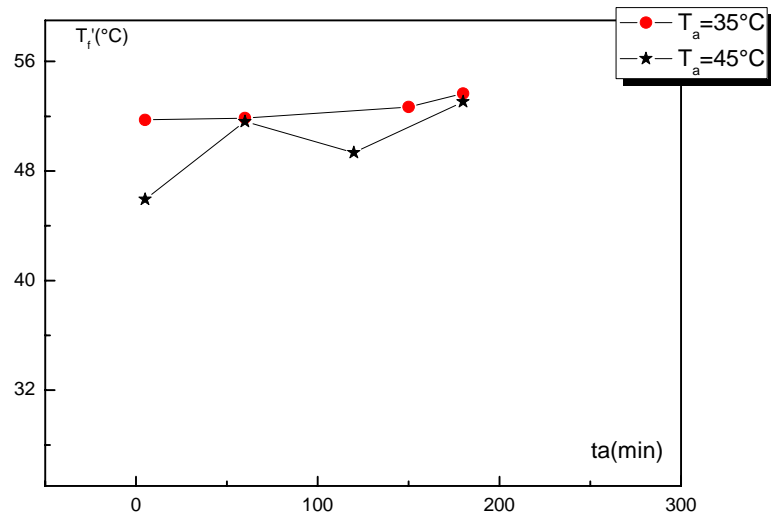
Un exemple d'évolution de la température fictive  $T_{fexp}$ , déduite des thermogrammes enregistrés après des recuits réalisés à  $T_a=35^\circ\text{C}$  et  $T_a=45^\circ\text{C}$ , est représenté sur la figure IV.10 et figure IV.11. On constate que l'augmentation de la durée du recuit  $t_a$  provoque la décroissance de la température fictive limite  $T_f'$ .



**Figure IV.10:** Exemple des évolutions des températures fictives expérimentales  $T_{fexp}(T)$  déduites des thermogrammes enregistrés après un recuit à  $T_a=35^\circ\text{C}$ .



**Figure IV.11-** Exemple des évolutions des températures fictives expérimentales  $T_{fexp}(T)$  déduites des thermogrammes enregistrés après un recuit à  $T_a=45^\circ\text{C}$ .



**Figure IV.12-** Variation de la température fictive limite  $T'_f$  du PLLA en fonction des valeurs  $(T_a; t_a)$ .

La figure IV.12 montre que pour des températures de recuit  $T_a \leq 60^\circ\text{C}$ ,  $T'_f$  reste sensiblement constante dans l'incertitude expérimentale. L'absence de diminution significative de  $T'_f$  avec  $t_a$  s'explique par le fait que les thermogrammes correspondants ne montrent pas dévolutions particulières.

A partir de l'équation 32, et des thermogrammes DSC enregistré pour différentes température de vieillissement, à des températures données, nous avons obtenu une « normalisation » de la capacité calorifique (figure IV.13 et IV.14).

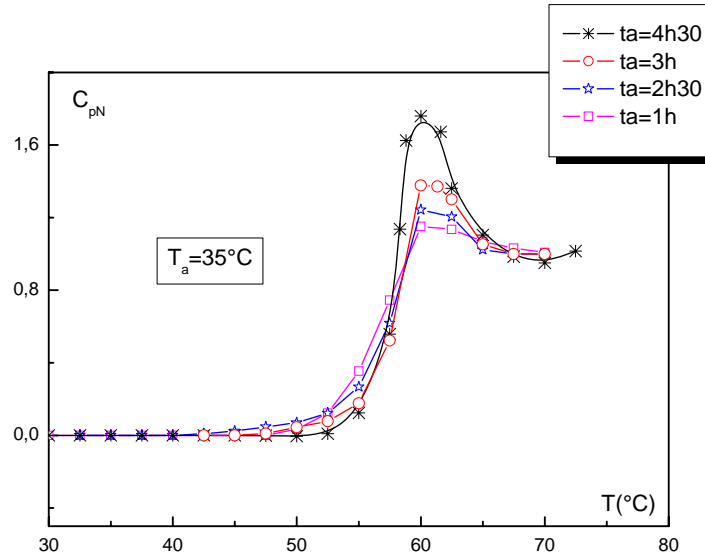


Figure IV.13 : Thermogrammes DSC du PLLA amorphe obtenus après des recuits vitreux à  $T_a = 35^\circ\text{C}$ , pendant des temps de recuits  $t_a$  : 1h, 2h30, 3h et 4h30.

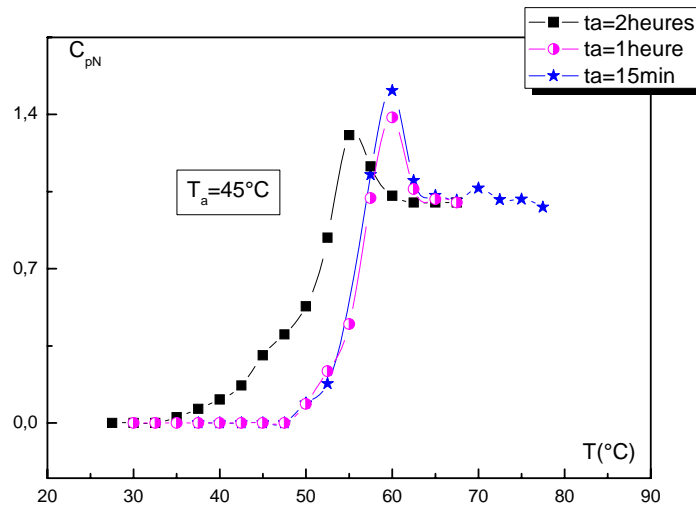


Figure IV.14 : Thermogrammes DSC du PLLA amorphe obtenus après des recuits vitreux réalisés à  $T_a = 45^\circ\text{C}$ , pendant des temps de recuits  $t_a$  : 15min, 1h et 2 h.

#### IV. 1. 5. Influence de la masse de l'échantillon

Pour cette étude, les échantillons se présentent sous forme de poudre très fine. Ils sont encapsulés dans des coupelles pour différentes masses allant de 5 à 20 mg. Les échantillons prélevés pour cette analyse doivent être représentatifs de l'échantillon global. Le changement du flux de chaleur dû à la transition à observer devrait idéalement être de l'ordre de 0,1 à 10 mW.

L'amplitude du pic endothermique relatif à la transition vitreuse augmente avec la masse de l'échantillon (figure IV.15). La température de transition vitreuse se décale globalement d'environ 2°C vers les hautes températures (figure IV.16) avec un élargissement de la zone (figure IV.17). Une masse d'échantillon élevée augmente donc la sensibilité, de même une masse d'échantillon plus petite augmente la résolution car le signal retourne plus vite à la ligne de base, et le transfert de chaleur est plus rapide dans la totalité du volume de l'échantillon.

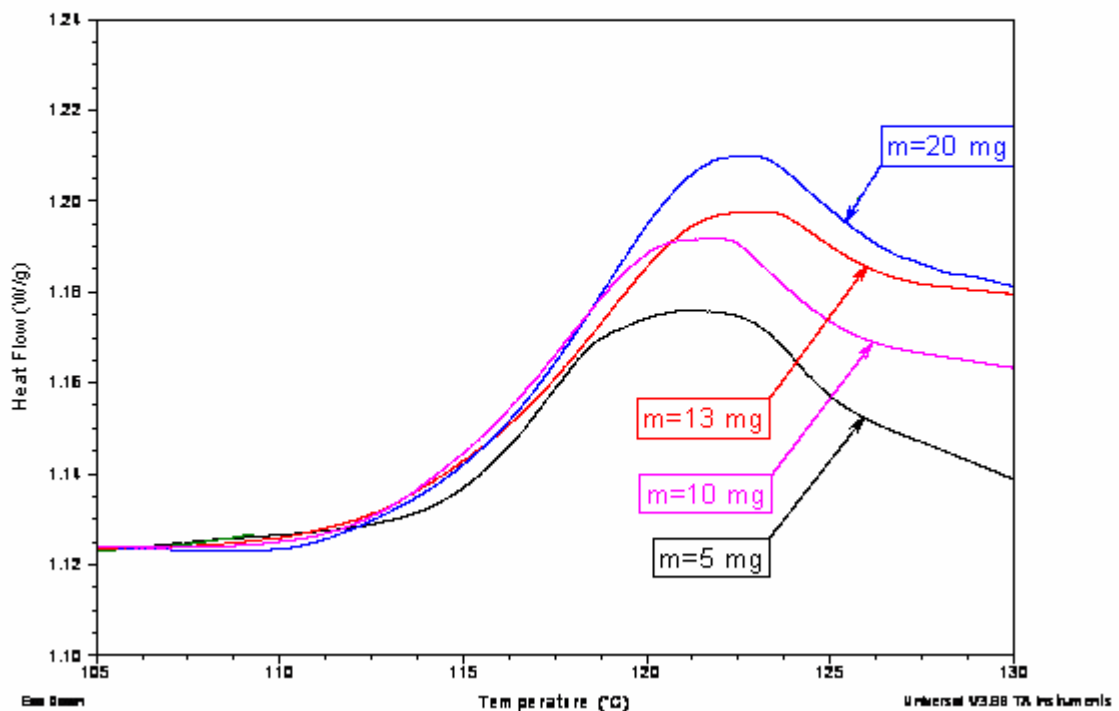


Figure IV.15- Superposition des thermogrammes DSC relative à la variation de la masse du PMMA.

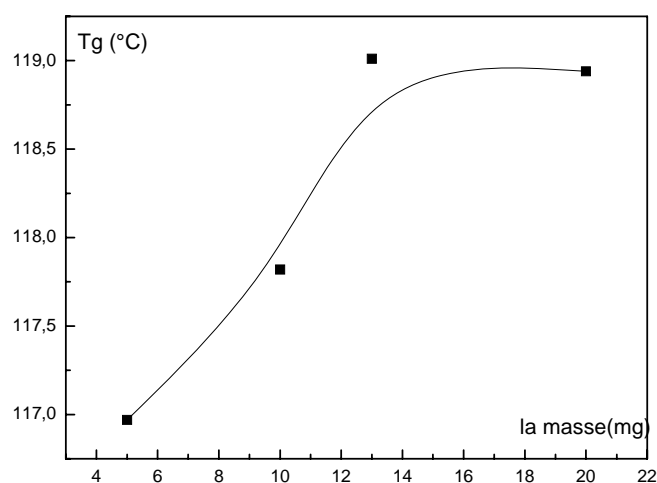


Figure IV.16- Evolution de la transition vitreuse avec la variation de la masse du PMMA.

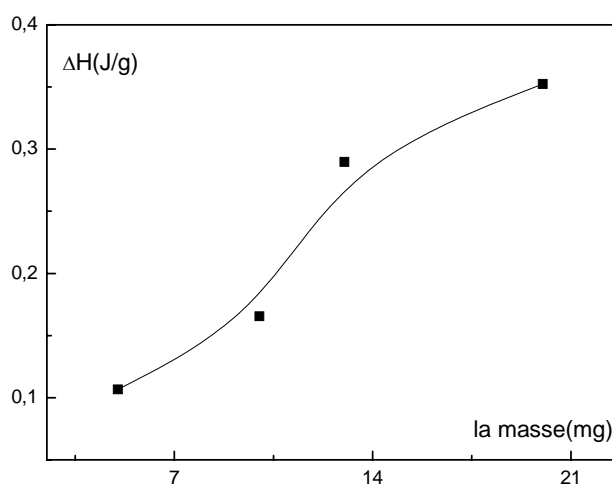


Figure IV.17- Variation de l'enthalpie d'activation en fonction de la variation de la masse du PMMA.

#### IV. 1. 6. Influence de la vitesse de chauffage :

Pour cette étude, nous avons choisi le PMMA comme échantillon d'étude en raison de sa transition vitreuse relativement franche et élevée. Cette étude étant très sensible, nous avons pris un soin particulier concernant la préparation de l'échantillon.

Nous avons alors :

- Gardé l'échantillon peu épais que possible afin de minimiser les gradients thermiques.
- Couvert le plus possible le fond du creuset.
- Pris soins de garder le fond du creuset aussi plat que possible afin d'optimiser le contact avec le plot de la DSC.

L'enregistrement de la figure IV.18 représente une superposition des spectres DSC pour du PMMA de masse  $m=8$  mg. Les enregistrements sont effectués depuis la température ambiante jusqu'à  $250^{\circ}\text{C}$ . À chaque passage l'échantillon est refroidi dans de la glace afin d'éviter la réticulation.

Le saut de la capacité calorifique relatif à la transition principale  $\alpha$  semble être sensible à la vitesse de chauffage.

Nous avons pris soin de compter au minimum 1 minute pour stabiliser la ligne de base avant la transition. Donc à  $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , l'essai démarre au moins  $20^{\circ}\text{C}$  en dessous de l'onset de la transition. Nous remarquons un décalage global de la température de transition vitreuse (figure IV.19), avec un accroissement de l'amplitude  $\Delta C_p$  (figure IV.20), quant à l'enthalpie d'activation elle semble peu affectée dans la globalité par la vitesse de chauffage (figure IV.21). Le flux de chaleur mesuré étant directement lié à la vitesse de chauffage selon l'équation générale :

$$\frac{dQ}{dt} = C_p \cdot \frac{dT}{dt} + f(T, t)$$

Où  $f(T, t)$  : représente les autres événements thermiques.

Nous pourrions dire que pour des vitesses élevées la sensibilité augmente, et pour des vitesses lentes la résolution augmente, ceci en fournissant plus de temps à chaque température.

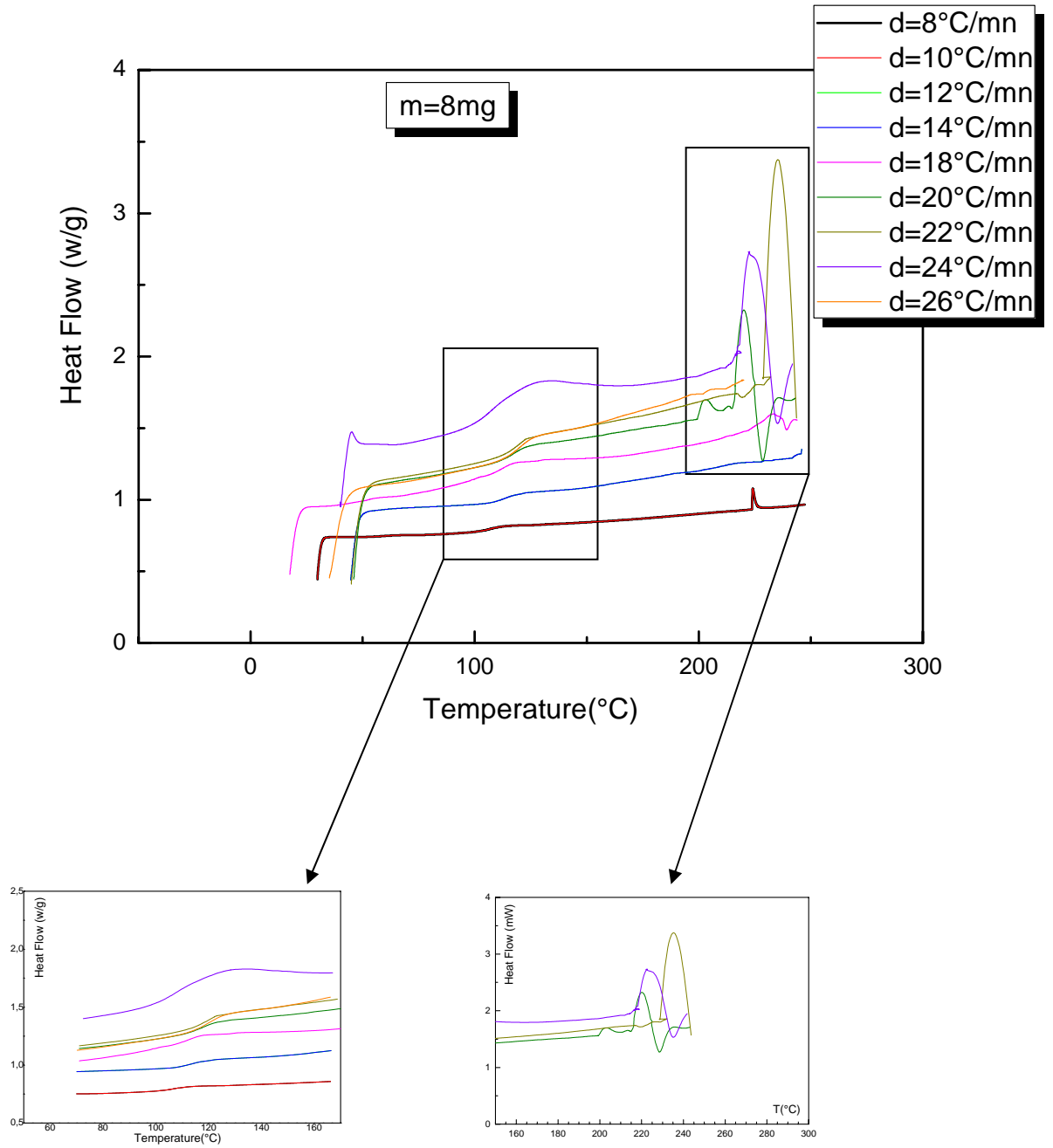


Figure IV.18 – Superposition des Thermogrammes DSC relatifs aux différentes vitesses de chauffage pour le PMMA.

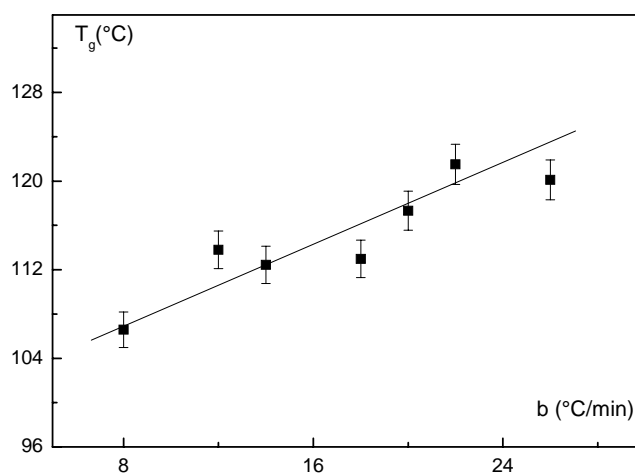


Figure IV.19- Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la vitesse de chauffe

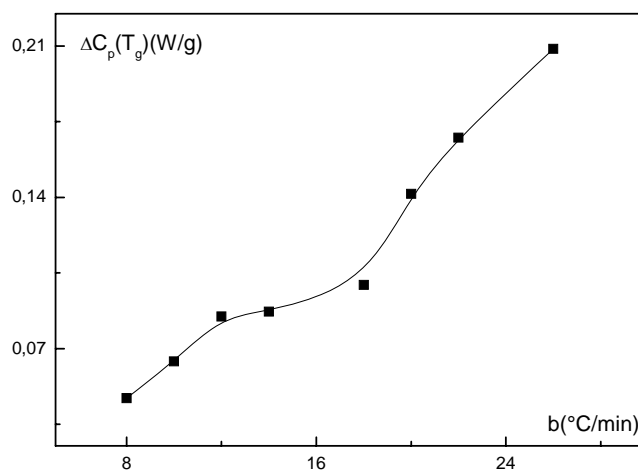
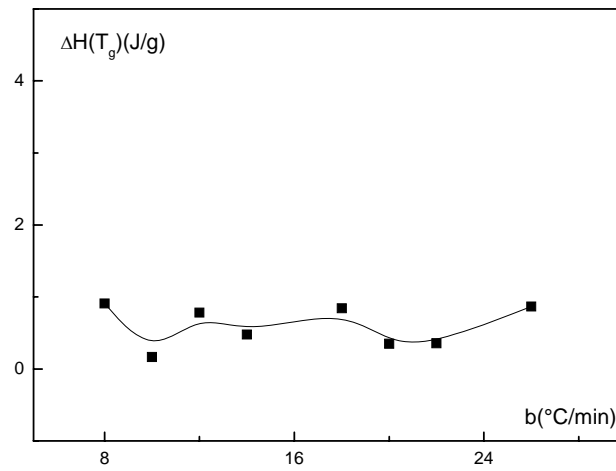


Figure IV.20- Variation du saut de la capacité calorifique en fonction de la vitesse de chauffe.



**Figure IV.21-** *Variation de l'enthalpie d'activation aux alentours de la  $T_g$  en fonction de la vitesse du chauffe.*

## ***IV. 2. Etude par la méthode des courants thermiquement stimulés (CTS)***

### ***IV. 2. 1. Conditions expérimentales***

Placé entre les électrodes de la CTS, l'échantillon du poly L-lactide à étudier est sous forme de pastille d'épaisseur moyenne  $e = 50\mu\text{m}$ , un serrage léger des électrodes permet d'éliminer toute lame d'air pouvant fausser les mesures, ainsi assurer un bon contact avec l'échantillon. Un dégazage poussé est effectué afin d'obtenir un vide secondaire pour chaque passage de CTS. Les enregistrements se font sous une atmosphère d'azote ( $\text{N}_2$ ) à 99 % et du gaz ( $\text{SF}_6$ ), à une pression de 550 torrs.

La vitesse de remontée en température est fixée à environ  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### ***IV. 2. 2 - Influence de la variation du champ électrique de polarisation***

Nous avons effectué pour cette expérience plusieurs polarisations à la même température  $T_p = 58^\circ\text{C}$  confondu ici avec celle de la transition vitreuse pour plusieurs valeurs du champ de polarisation, pendant une durée  $t_p = 2\text{min}$ . Une fois que la durée de polarisation est écoulée, l'échantillon est refroidi jusqu'à la température  $T_{cc} = 0^\circ\text{C}$ , c'est à ce moment là qu'on supprime le champ et on court-circuite l'échantillon. On maintient cet état pendant un temps  $\Delta t_{cc} = 10\text{min}$ , afin d'éliminer les courants résiduels existant. Une remontée de la température nous permet d'enregistrer une série de pics principaux (figure IV.22) relatifs au mode de relaxation principal, que nous désignerons désormais pic  $\alpha$  (pic de la transition vitreuse) relativement à la relaxation  $\alpha$ .

Nous remarquons que le courant maximum évolue dans le même sens que l'intensité du champ électrique  $E_p$  de manière particulière pour les petites valeurs du champ. À partir de  $E_p = 1,7 \cdot 10^6\text{V/m}$  l'intensité TSC est moins prononcée comme il apparaît sur la figure 23. Le même phénomène est observé pour le maximum de la température. Un décalage du maximum du pic vers les hautes températures est enregistré figure IV.24.

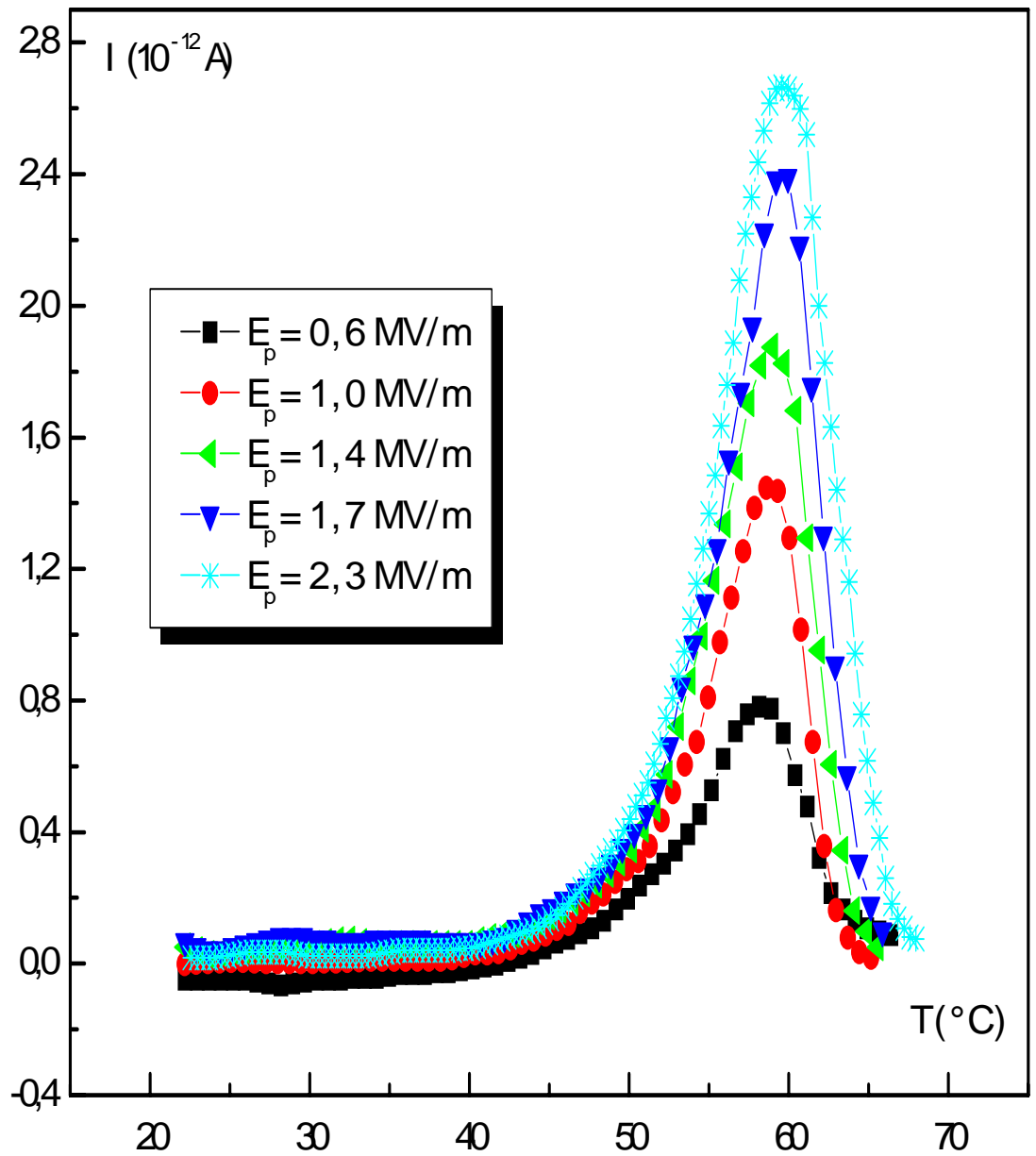
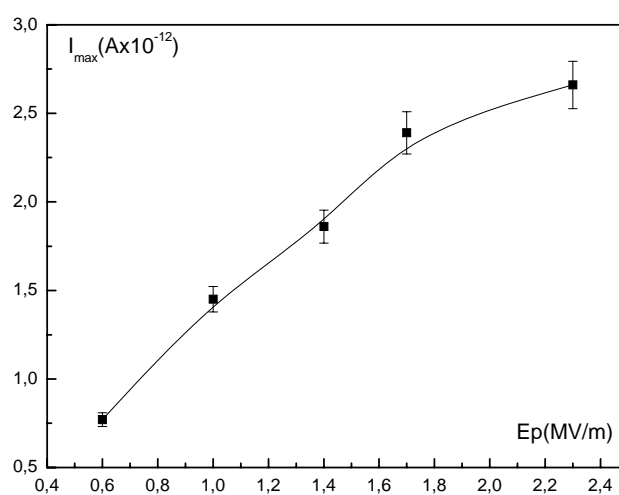


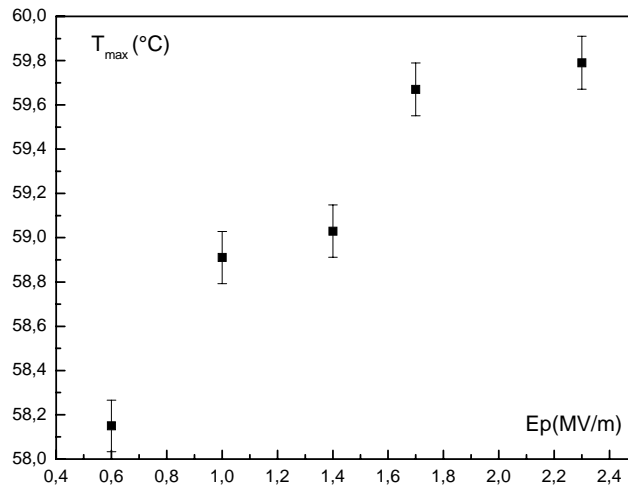
Figure IV.22: Influence du champ électrique de polarisation sur le mode de relaxation  $\alpha$ .

$T_p$ (°C)	Tension (V)	$E_p$ (MV/m)	$I_{max}(A) \times 10^{-12}$	$T_{max}$ (°C)
58	30	0,6	0,8	58,2
58	50	1,0	1,5	58,9
58	70	1,4	1,9	59,0
58	85	1,7	2,4	59,8
58	115	2,3	2,7	59,8

**Tableau 1 :** Valeurs des températures et des courants du pic  $\alpha$  en fonction de la tension de polarisation pour le PLLA.

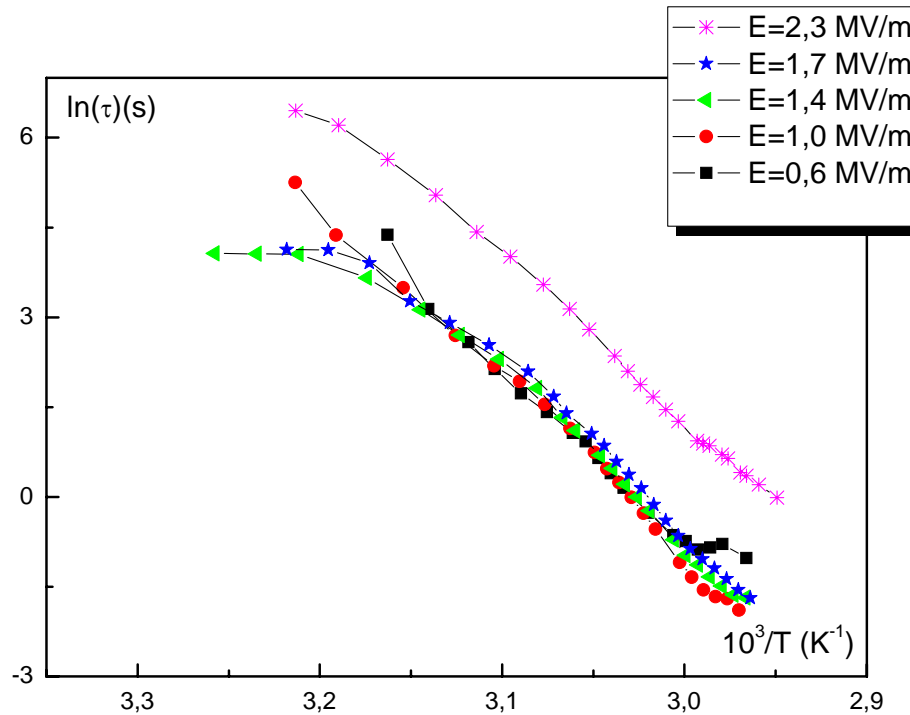


**Figure IV.23-** Variation du maximum de l'intensité en fonction de la variation du champ de polarisation pour le PLLA.



**Figure IV.24-** *Variation de la température maximum des pics en fonction de la variation du champ de polarisation pour le PLLA.*

L'exploitation des pics de la figure IV.22 nous a permis de tracer le diagramme d'Arrhenius de la figure IV.25. On constate sur ce dernier que les processus qui se manifestent à des températures inférieures à la température de la transition vitreuse  $T_g$ , sont bien représentés par des droites. Ceci permet de conclure qu'en dessous de la température de transition vitreuse, le temps de relaxation obéit à une loi d'Arrhenius. Le diagramme d'Arrhenius fait apparaître un phénomène de compensation à une température  $T_c = 46,48^\circ\text{C}$ . A partir de la relation empirique  $\chi = T_c - T_g$  nous avons évalué le taux de cristallinité qui est d'environ  $\chi \approx 17,19\%$ .



**Figure IV.25 :** *Diagramme d'Arrhenius des temps de relaxations diélectriques pour différentes valeurs du champ.*

Le calcul des paramètres diélectriques peut se faire en fonction 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 diagrammes d'Arrhenius faisant intervenir le temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température peut nous ramener à la polarisation partielle.

La densité de courant TSC étant directement liée à la polarisation par la relation d'Arrhenius, on peut facilement déduire expérimentalement la polarisation. La figure 26 montre l'évolution de la polarisation globale en fonction de la température pour chaque spectre TSC au voisinage de  $T_g$  pour le PLLA. L'allure des courbes est comparable à la dispersion diélectrique pour un champ constant à une fréquence équivalente en TSC de  $10^{-3}$  Hz. La représentation des paramètres diélectrique en fonction de la température pour le mode principale, est faite après sommation de la contribution de tout les processus élémentaires puisque ce mode est complexe. Nous remarquons que le point d'inflexion de toutes les courbes de polarisation est voisin d'une température unique qui est proche de la température de transition vitreuse de l'échantillon.

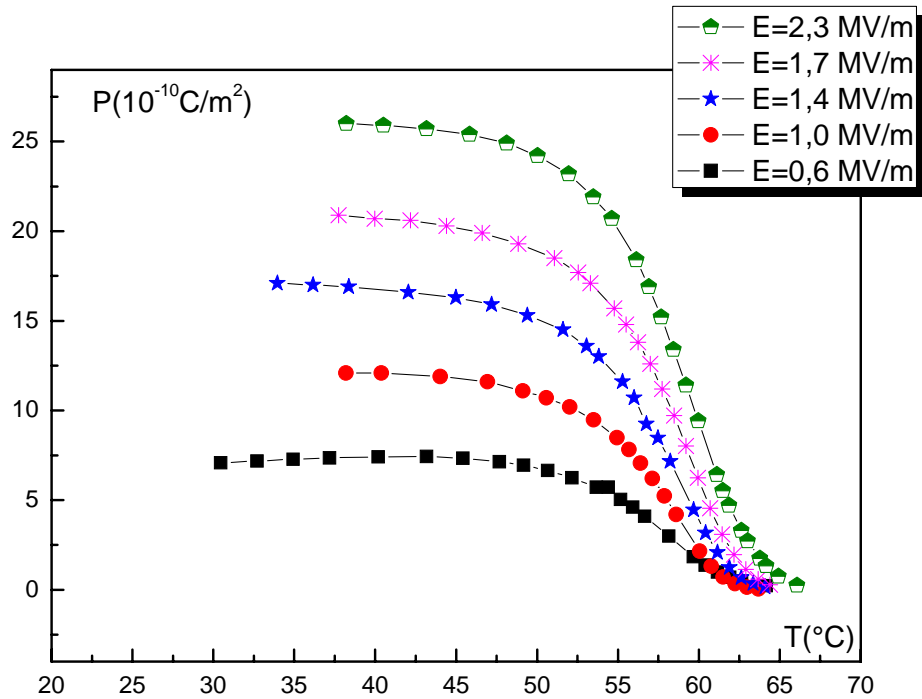


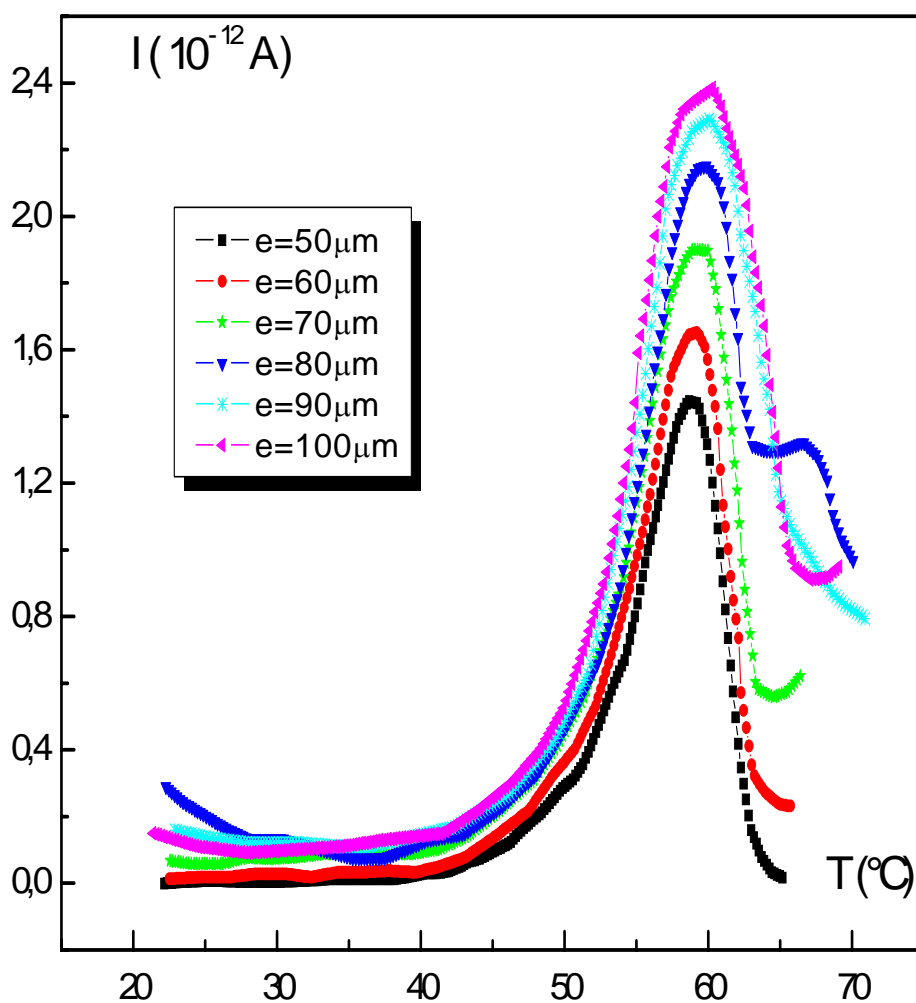
Figure IV.26: Evolution de la polarisation pour différentes valeurs du champ au voisinage de  $T_g$ .

### IV. 2. 3. Influence de l'épaisseur de la pastille

Pour cette série de mesures, les conditions expérimentales sont maintenues:

- Champ de polarisation constant  $E_p = 10^6$  V/m.
- Température de polarisation constante  $T_p = 58^\circ\text{C}$ .
- Température de court-circuit  $T_{cc} = 0^\circ\text{C}$ .
- Vitesse de chauffage  $b = 5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Nous avons enregistré une série de spectres principaux au voisinage de  $T_g$  pour le PLLA. La figure IV.27, montre une série de spectres principaux axés sur une température moyenne d'environ  $59^\circ\text{C}$ . Pour la quasi-totalité des pics nous observons un épaulement qui peut être prononcé. Ce phénomène est dû à une cristallisation non volontaire due à un chauffage dépassant  $T_g$ . la composante relative à la cristallisation peu être isolée expérimentalement ou bien par une déconvolution.



**Figure IV.27 :** Spectres relatifs à la manifestation anélastique de la transition vitreuse pour le PLLA aux alentours de  $58^{\circ}\text{C}$  pour une épaisseur de la pastille qui varie : 50, 60, 70, 80, 90 et  $100 \mu\text{m}$ .

Nous avons regroupé dans le tableau 2 les valeurs du courant maximum et les températures des pics de thermocourants obtenus.

$e$ ( $\mu\text{m}$ )	$T_{\text{max}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$I_{\text{max}}$ ( $10^{-12}$ A)
50	58,9	1,4
60	59,0	1,7
70	59,3	1,9
80	59,7	2,1
90	59,9	2,3
100	60,0	2,4

**Tableau 2 :** Valeurs des températures et des courants au maximum en fonction de l'épaisseur de la pastille du PLLA.

La figure IV.28 montre une augmentation du courant maximum du pic principale quand l'épaisseur de la pastille passe de  $50\mu\text{m}$  à  $100\mu\text{m}$ . Ceci peut être expliqué par une contribution plus importante de chaîne de carbone dans le volume. Jusqu'à saturation lorsque le champ électrique local n'est plus suffisant pour orienter les entités relaxante responsables de la manifestation principale. En ce qui concerne la température au maximum du pic  $\alpha$ , elle ne semble pas être affectée par cette variation ce qui est normale car  $T_{\text{max}}$  est toujours décalée d'une constante de  $T_g$  qui est « intrinsèque » au matériau (figure IV.29).

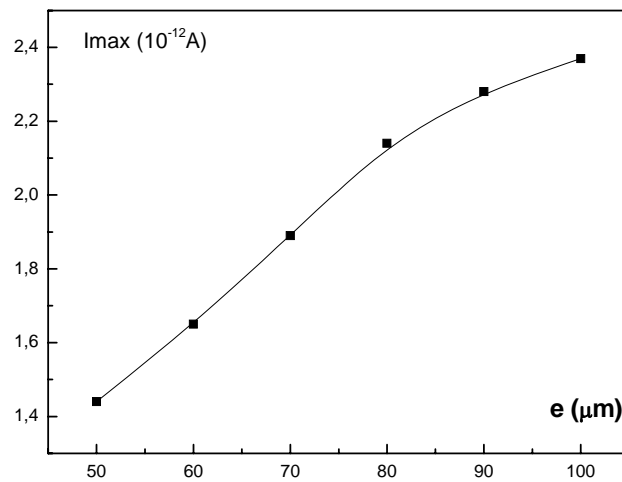


Figure IV.28- Variation du maximum du courant en fonction de l'épaisseur des pastilles.

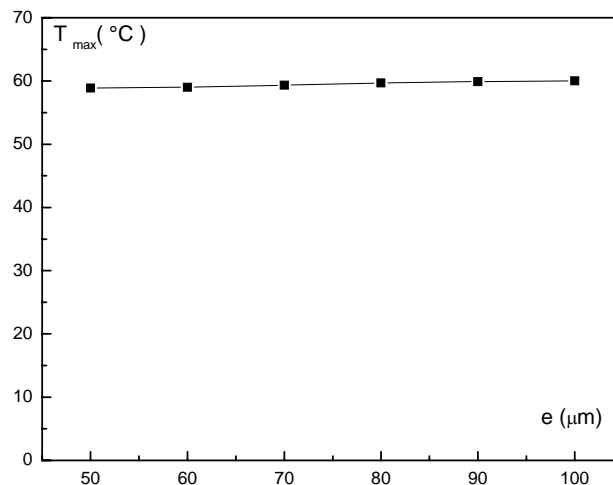


Figure IV.29- Variation de la température maximum en fonction de l'épaisseur des pastilles.

L'exploitation des pics de la figure IV.27 nous a permis de tracer le diagramme d'Arrhenius de la figure IV.30. On constate sur ce dernier que les processus qui se manifestent à des températures inférieures à la température de la transition vitreuse  $T_g$ , sont bien représentés par des droites. Ceci permet de conclure qu'en dessous de la température vitreuse, le temps de relaxation obéit une loi d'Arrhénius.

L'exploitation des diagrammes d'Arrhénius nous a permis de remonter aux enthalpies d'activations pour chaque épaisseur. Une décroissance de  $\Delta H$  est observée (figure IV.31) lorsque l'épaisseur de la pastille devient importante. La valeur de  $\Delta H$  est de l'ordre de 1,9 eV au voisinage de  $T_g$  reste représentative d'un processus thermiquement activé.

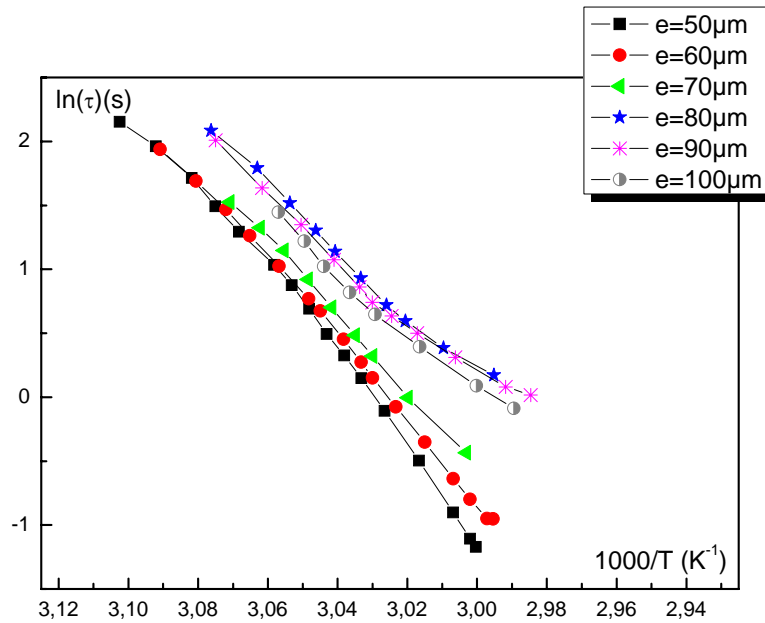


Figure IV.30- Diagramme d'Arrhenius des temps de relaxation diélectrique pour différentes épaisseurs de la pastille.

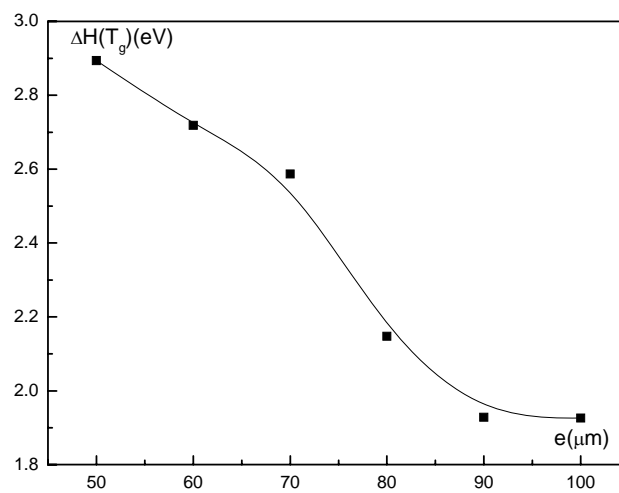


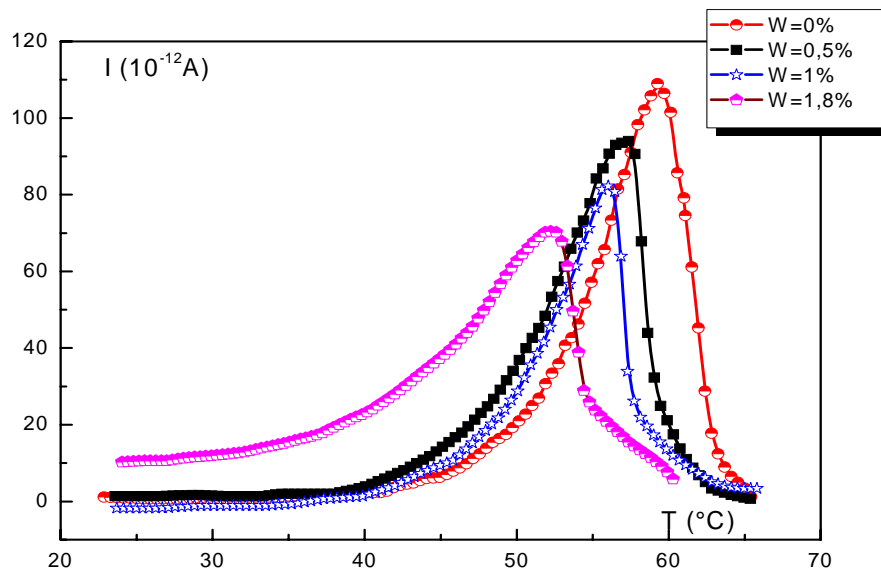
Figure IV.31- Evolution de l'enthalpie d'activation  $\Delta H$  au voisinage de  $T_g$  en fonction de l'épaisseur de la pastille.

#### IV. 2. 4. Etude de l'influence de l'hydratation

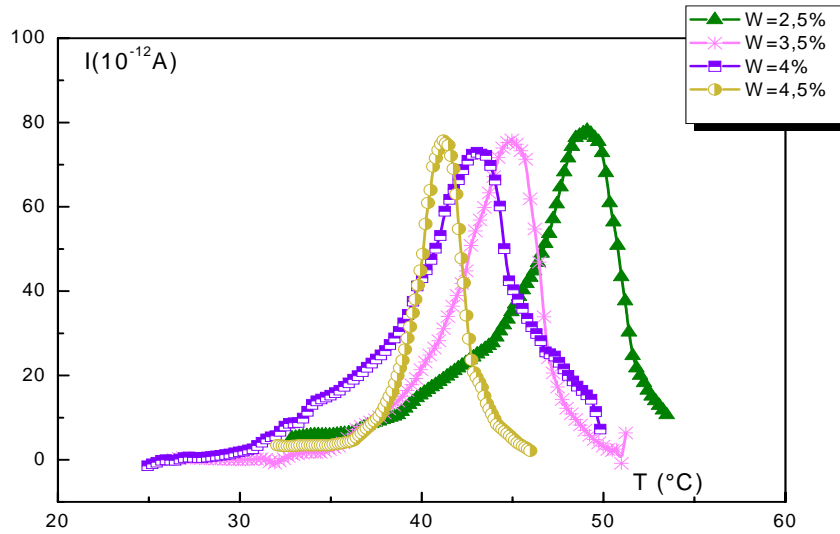
Pour le PLLA, il est important de connaître la teneur en eau et l'effet de celle-ci sur son comportement thermique en raison de son caractère biodégradable. Il s'agit dans cette étude de caractériser le PLLA par la technique des courants thermiquement stimulés, pour des échantillons en poudre avec différentes contenances en eau(w).

Nous avons maintenu le même champ électrique de polarisation  $E_p=0,8 \cdot 10^6 \text{V/m}$  avec une température de polarisation de l'ordre de  $T_p=60^\circ\text{C}$ , pour des contenances en eau (w) allant de 0% à 4,5% de la masse totale de l'échantillon.

Les spectres TSC des figures IV.32 et IV.33 sont représentatifs de la manifestation anélastique de la transition vitreuse pour le PLLA pour différentes contenances en eau.



**Figure IV.32-** Spectres relatifs à la manifestation anélastique de la transition vitreuse pour le PLLA aux alentours de  $60^\circ\text{C}$  pour une contenance en eau de:0%,0.5%,1% et 1.8%.



**Figure IV.33-** Spectres relatifs à la manifestation anélastique de la transition vitreuse pour le PLLA aux alentours de 60°C pour une contenance en eau de: 2.5%, 3.5%, 4% et 4.5%.

Nous avons regroupé dans le tableau 3 les valeurs expérimentales des températures et courants maximums en fonction de la contenance en eau.

Contenance en eau w (%)	$T_{\max}$ (°C)	$I_{\max}$ ( $10^{-12}$ A)
0,0	59.4	108.6
0,5	57.2	94.1
1,0	56.1	82.1
1,8	52.1	70.7
2,5	49.1	71.8
3,5	44.9	75.9
4,0	43.1	72.9
4.5	41.2	75.8

**Tableau 3 :** Valeurs des températures et des courants au maximum en fonction de la contenance en eau dans le PLLA.

Avec l'augmentation de la contenance en eau ( $w$ ). Nous observons une augmentation de l'intensité maximum du pic relatif à la phase amorphe mobile avec un décalage vers les hautes températures et une saturation qui se déclenche à environ  $w=2\%$  (figure IV.34). Pour la température au maximum du pic, nous observons une décroissance quasi-linéaire qui suggère une modification dans la structure car un important décalage de l'ordre de  $18^\circ\text{C}$  est enregistré entre la température maximum et la température de transition vitreuse  $T_g$  (figure IV.35).

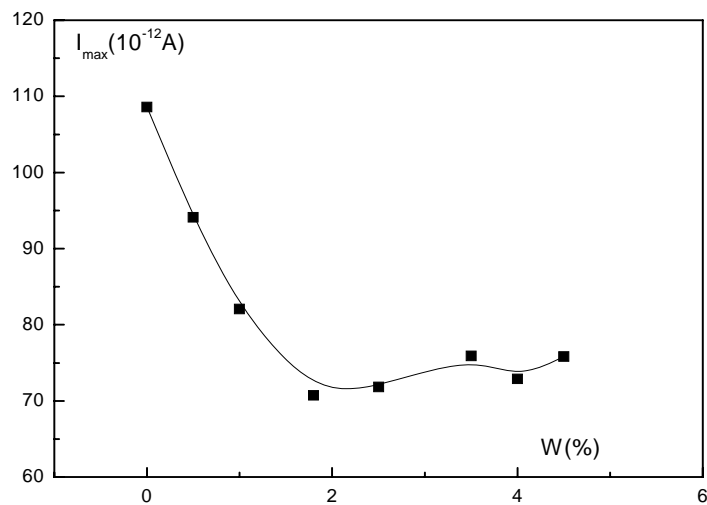


Figure IV.34- Evolution du courant maximum en fonction de la contenance en eau.

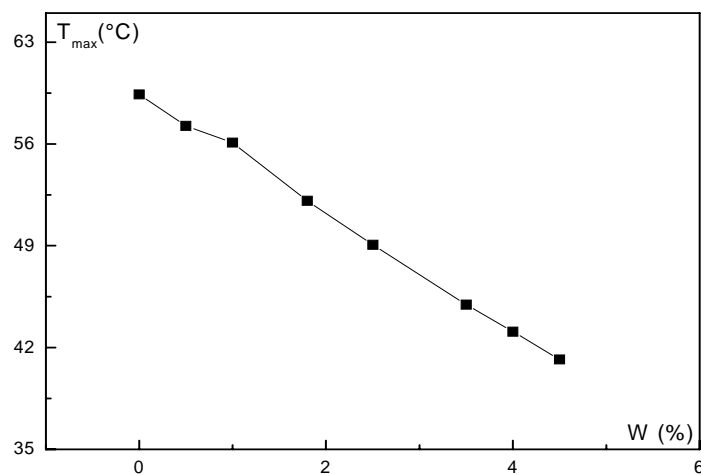


Figure IV.35- Evolution de la température du maximum des pics pour différentes valeurs de la contenance en eau.

Le diagramme d'Arrhénius (figure IV.36) met en évidence une compensation à environ 64°C ce qui suggère un caractère coopératif des processus mis en jeu. Malgré la modification du comportement TSC en raison de la contenance en eau désionisée dans le PLLA confirmée par la forme non asymétrique des pics en plus de la décroissante importante de  $T_{max}$ , la relaxation reste d'origine dipolaire. La polarisation présente une allure monotone en fonction de la contenance en eau ( $w$ ) (figure IV.37).

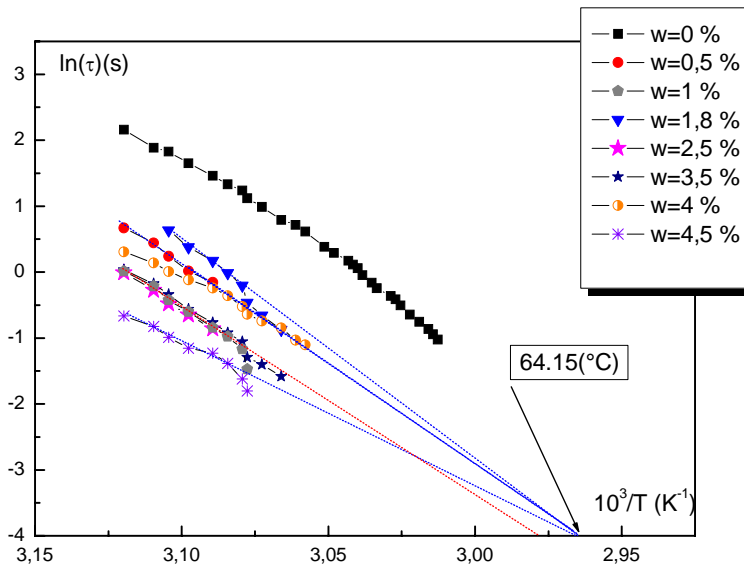


Figure IV.36- Diagramme d'Arrhenius des temps de relaxation diélectrique pour différentes contenances en eau.

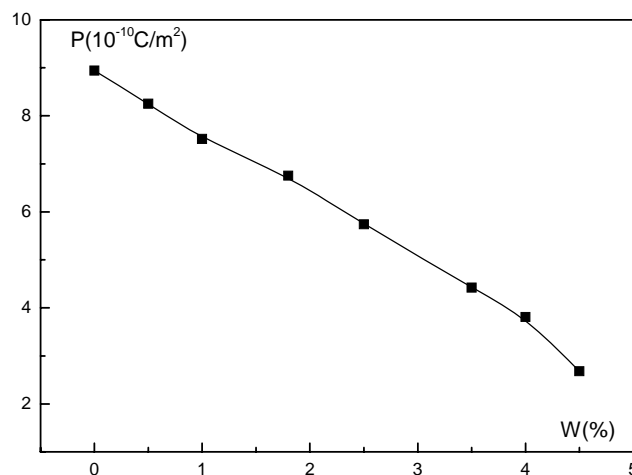


Figure IV.37- Evolution de la polarisation en fonction de la contenance en eau  $w$ .

Nous avons exploité les diagrammes d'Arrhénius et les spectres TSC pour déterminer les enthalpies mise en jeu. Deux Approches ont été utilisées (la méthode des demis-hauteurs et l'approche Arrhénius standard) (figure IV.38).

Entre  $w=0$  et  $w=4\%$  nous remarquons que les enthalpies mises en jeu sont de l'ordre de 2 à 3 eV ce qui est caractéristique d'une relaxation principale à caractère dipolaire. Au-delà de  $w=4\%$  une croissance spectaculaire de l'enthalpie d'activation est enregistrée. Cette importante valeur montre que le processus dipolaire n'est pas majoritaire et une composante conductrice contribue au courant TSC.

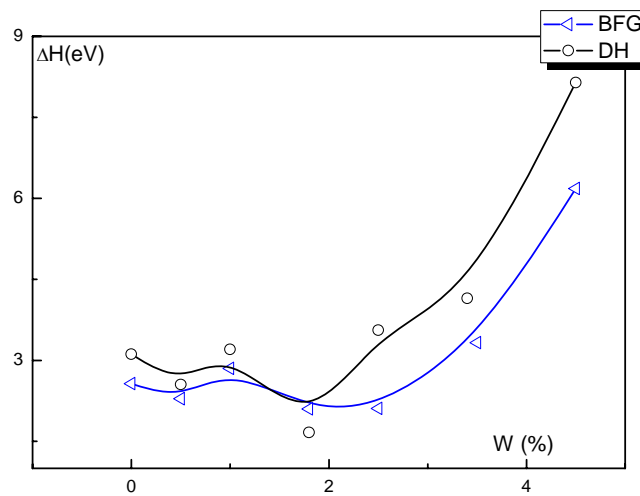


Figure IV.38- Comparaison des enthalpies d'activation des deux méthodes : BFG et DH.

*Conclusion*

## *Conclusion*

L'objectif souligné au départ dans le présent travail a été réalisé par deux méthodes thermiques. La technique des courants thermostimulés (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 et aussi une caractérisation globale.

Notre étude a été consacrée, pour le spectre TSC du PLLA, au mode de relaxation principal  $\alpha$ , en raison de sa position thermique. La manifestation moléculaire associée à ce mode est due aux mouvements importants des unités relaxantes de taille assez importante faisant intervenir la quasi-totalité de la chaîne. Ce mode apparaissant aux alentours de 60°C étant complexe. L'approximation de Debye nous permet de déduire la loi de dépendance des temps de relaxation en fonction de la température. L'étude de la structure fine du PLLA nous a permis de déterminer les enthalpies mises en jeu lors du passage d'un état énergétique à un autre. Pour les modes obéissant à la loi d'Arrhénius, nous avons remarqué que l'enthalpie d'activation augmente de 2 à 6 eV ce qui fait preuve d'un mode de relaxation principal. Un phénomène de compensation a été observé à la température  $T_C=64.15^\circ\text{C}$ . Ce phénomène signifie que, à cette température, tous les modes relaxent de la même manière au même temps de relaxation  $\tau_C$ . Il traduit un caractère coopératif au sein de la phase amorphe mobile.

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

concept de volume libre et de mobilité moléculaire. Plus le vieillissement physique est important, plus ces derniers sont faibles, ce qui empêche le polymère d'atteindre rapidement son équilibre.

L'effet du recuit caoutchoutique sur le PMMA a été étudié par DSC. Cet effet se manifeste sous forme d'un pic endothermique qui devient de plus en plus prononcé que la durée du recuit caoutchoutique augmente. Ceci a pour conséquence l'augmentation de l'enthalpie.

Nous avons pu, dans ce travail, caractériser le mode de relaxation principal du PLLA et du PMMA 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 PMMA et du PLLA en fonction du double paramètre temps-température. Nous pourrions par la suite faire une étude en vue de caractériser les modes de relaxation à basses et à très hautes températures et sous différentes atmosphères biologiques notamment (acidité, photosensibilité,...) et aussi l'utilisation d'autres méthodes expérimentales à caractère thermoélectrique comme la méthode du fluage thermostimulé et à caractère optique comme la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

*Référence*

*Bibliographique*

## *Référence*

- [1] J. BESSON, A-F. GOURGUES-LORENSON et J-M. HOUDIN, «Matériaux pour l'ingénieur », collection les cours de l'école des mines de paris.
- [2] C. CHASSANIEUX, S. PASCUAL, « L'indispensable en polymères », BREAL, (2008).
- [3] J.P. MERCIER, E. MARECHAL, « Chimie des polymères: synthèses, réactions, dégradations », (1993).
- [4] T.BERKANE, Thèse de Magister, USTHB, Alger, (2006).
- [5] G.G. ODIAN, E. FRANTA « La polymérisation: principes et applications », (1994).
- [6] S.ETIENNE, L.DAVID, « Introduction a la physique des polymères », Dunod, (2002).
- [7] N.BENREKAA, Thèse de Magister, USTHB, Alger, (1999).
- [8]R.MAURICE, « Solution composites : thermodurcissable et Thermoplastique », JEC (2006).
- [9] P.COMBLETTE, LERNOULT, « Physique des polymères : Structure, fabrication, emploi », Hermann (2005).
- [10] A.E.LANGROUDI, Thèse de Doctorat, Lyon, (1999).
- [11] N.BILLON, Chapitre XVII : Comportement mécanique des polymères.
- [12] G.CHAMPTRIER, « Chimie macromoléculaire », Hermann (1970).
- [13] N.BENREKAA, Thèse de Doctorat, USTHB, Alger (2005).
- [14] Z.GUEBAILI, Thèse de magister, USTHB, Alger (2007).
- [15] C.CHASSANIEUX, S.PASCUAL, « L'indispensable en polymères », (2008).

- [16] C.LEMAITRE, N.PEBER, D.FESTY, « Biodétérioration des matériaux », EDP (1998).
- [17] A. J. KOVACS, Fortschr. Hochpolym.-Forsch., 3, 394, (1963).
- [18] S.TOUMI, Thèse de Magister, USTHB, ALGER, (2009).
- [19] F.RCOCABOY, « Comportement thermique des polymères synthétique », Tome 1, (1972).
- [20] C.BUCCI et R.FIESHI, Phys.Rev.Letters, 12, 16, (1964).
- [21] C.LAJ et R.BERGE, P.Phys.Chem.Solids, 30,845 (1969).
- [22] P.CEBEILLAC, Thèse de Doctorat, Toulouse (1989).
- [23] P.DANAS et F.SIXOU, C.R.Acd.Sci-Paris, B-266, 459 (1968).
- [24] P.DANAS, S.MOUNIER et P.SIXOU, Acd. Sci-Paris, B-267,1223 (1969).
- [26] C.LAVERGNE, Thèse de doctorat, Toulouse, (1992).
- [27] C.LAJ, P. Berge, J. Phys. Cheum. Solids, Vol 30, p835, (1969).
- [28] C.LACABANNE, Thèse de doctorat, Toulouse, (1975).
- [29] J.VANDERSCHUENREN, Thèse de doctorat d'état, Université de liège (1975).
- [30] A.GOURARI, Thèse de Magister, USTHB, ALGER (1982).
- [31] S. AOUADI, Thèse de Magister, USTHB, ALGER (1984).
- [32] N.DOULACHE, Thèse de Magister, USTHB, ALGER (1994).
- [33] S.MESBAH, Thèse de Magister, USTHB, ALGER (1997).
- [34] J.PEREZ, Sol.State Ionic, 39 (1990).
- [35] J.G.CUROO, R.R.LAGASEE et R.SIMHA, Macromolecules, 15 (1982).

- [36] S.DEVAUTOUR, J., J.C.GIUNTINI, F. HENN et J.V.ZANCHETTA, appl.Phys.82,10,(1997)
- [37] J.VANDERSCHUEREN, J.GASIOT, Field Induced Stimulated Currents in Thermally Stimulated Relaxation in solids, Springer, Berlin, (1979).
- [38] J.IBAR, Fundamentals of stimulated current and relaxation analysis, SLP, New York, (1993).
- [39] ZONG-FU LI, R.E.CALLAHAN, C.HANSON, Solomat TA instrumentation Division Review, Stamford,CT00906, (2000).
- [40] A.M.NICOLSON, « Electron Letter »,9,317,(1973).
- [41] H.MEZOUARI, Thèse de Magister, USTHB, ALGER (1994).
- [42] R.COELHO, « Physics of Dielectrics for the Engineer », scientific publishing company, Amsterdam (1979).
- [43] K.SELBY, L.E.MILLER, J. MAT.Sci,10,12-24, (1975).
- [44] Y.INOUE et AL. Polym.comm, 29,105-108, (1988).
- [45] I.M.ROBESON,Eng.Sci, 9, 277, (1984).
- [46] S.YAMINI et AL, J.MAT, Sci,15,87, (1984).
- [47] J.DALY, A.BRITEN, J.APPL, Polym,29,1403, (1984).
- [48] H.VOGEL, Phys, Z, 22, 645 (1921).
- [49] M.L.WILLIAMS, R.F.LANDEL et J.D.FERRY, J.AM.Chem.soc, 77, 3701 (1955).
- [50] E.EYRING, J.CHEM, Phys.4, 283 (1936).
- [51] J.D.HFFMAN, G.WILLIAMS, E.PASSAGLIA, J.POLYM.Sci.Part C, 14, 17, (1966).
- [52] E.PEACOCK-LOPEZ, H.SUHL, Phys. Rev. B26.3774 (1982).

- [53] C. BUCCI, R.Fieschi, G.Guidi, Phys.Rev, 148, 816 **(1966)**.
- [54] J.PEREZ, « Physique et mecanique des polymeres, Tec & Doc, Lavoisier **(1992)**.
- [56] N.M.ALVES et AL, POLYMER 46.4111-4122 **(2002)**.
- [57] A.Q.TOOL, J.AM.CERAM, Soc, 31.177-186 **(1948)**.
- [58] A.J. KOVACS, propriétés physique des polymères : Mise en œuvre, groupe français des polymères, groupe français d'Etudes et d'Applications des polymères, vol 2, chap.1 **(1979)**
- [59] O.S.NARAYANASWAMY, J.AM, CERAM, 54, 15 **(1971)**.
- [60]C.T.MOYNIHAN ET AL, J.AM.CERAM,Soc, 279.15**(1976)**.
- [61]C.T.MOYNIHAN, P.B.MACEDO, A.J.EASTEAL, M. A.DEBLOT, J.TUCKER, Soc,59,12-16,(1976)
- [62]H.H.KAUSCH, N.HEYMANS, C.J.PLUMMER, P.DECROLY, «Matériaux polymères : propriété mécaniques et physique», Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, **(2001)**.
- [63] M. D. SHELBY, Thèse de doctorat, Faculty of The Virginia Polytechnic Institute and state University **(1996)**.
- [64] J. G. RIDER and E. HARAGREAVES, J. Phys. D: Appl. Phys. 3, 993 **(1970)**.
- [65] S. SADAT, Thèse de Magister, USTHB, Alger, **(2009)**.
- [66] M.T.BERKANE, Thèse de Magister, USTHB, Alger, **(2006)**.
- [67] C. BACHARAN, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, **(1999)**.
- [68] H.BODIGUEL, Thèse de Doctorat, Université de Paris 6, **(2006)**.
- [69] J.M.SAITER et ALI, Polymer 44.3995-4001 **(2003)**.

[70] J.F. MANO, J.L. GOMEZ RIBELLES, *Journal of Non-Crystalline Solids* 337.68-77 (2004).

[71] M. FONTANILLE et Y. GNANOU, « *Chimie et physico-chimie des polymères* », Chap. VII, Dunod, Paris, (2002).

[72] B. MORTAIGNE, « *Vieillessement des Composites : Évolution des propriétés et modélisation* », Édition technique de l'ingénieur, (2005).