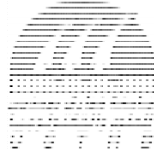


N° d'ordre :27/2009-M/PH

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene
Faculté de Physique



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

EN : PHYSIQUE

Spécialité : **Matériaux et Composants**

par :

Salima SADAT

Sujet :

ETUDE DE L'EFFET DU RECUIT
CAOUTCHOUTIQUE SUR LE COMPORTEMENT
DU POLYETHYLENE TEREPHTALATE (PET)

Soutenu le 17/06/2009, devant le jury composé de :

Mlle-	N. KESRI	Professeur, USTHB.	Présidente.
Mr-	A. GOURARI	Maître de Conférences, USTHB.	Directeur de thèse.
Mme-	A. RAHAL	Maître de Conférences, USTHB.	Examineur.
Mme	N. DOULACHE	Maître de Conférences, USTHB.	Examineur.
Mr-	D. BARAMA	Maître de Conférences, USTHB.	Examineur.

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Physique des Matériaux, au sein du groupe de recherche « DIELECTRIQUES » de la faculté de physique de l'USTHB.

Par l'intermédiaire de ces quelques lignes, je tiens à adresser mes sincères remerciements à Monsieur A. GOURARI pour m'avoir permis de mener à bien ce travail, ainsi que pour son encadrement tout en m'accordant une grande confiance et un environnement de travail favorable. Nous avons animé plusieurs discussions qui m'ont permis d'enrichir mon expérience personnelle et d'aboutir à la finalisation de cette thèse. De plus, je le remercie pour sa grande disponibilité et pour ses conseils avisés.

Je souhaite aussi remercier Mademoiselle N. KESRI, Professeur à l'USTHB, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

J'adresse également mes remerciements à Madame A. RAHAL, Maître de Conférences à l'USTHB, pour avoir bien voulu faire partie du jury de ce mémoire.

Que Madame N. DOULACHE, Maître de Conférences à l'USTHB, qui a bien voulu juger ce travail, trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Je voudrais aussi remercier Monsieur D. BARAMA, Maître de Conférences à l'USTHB, pour s'être intéressé à ce travail et avoir accepté de faire partie du jury.

Merci également à tous ceux qui m'ont aidée et soutenue de près ou de loin pour réaliser ce travail.

Table des matières

Introduction générale	1
------------------------------------	---

Chapitre I: Les polymères à l'état solide

I.1 Introduction.....	5
2-Synthèse des polymères – Réactions de polymérisation.....	6
2.1-La polymérisation en chaîne ou poly-addition	7
2.1.1-Amorçage	7
2.1.2-Propagation	7
2.1.3-Terminaison	7
2.2-Polymérisation par étape ou polycondensation	8
3-Classification des polymères	8
3.1-Les thermoplastiques	8
3.2-Les thermodurcissables	8
3.3-Les élastomères	8
4-Morphologie et structure	9
4.1- La structure amorphe	9
4.2-La structure semi-cristalline	10
5-Transitions et relaxations dans les polymères à l'état solide	15
5.1-Les états physiques	15
5.1.1-Etat vitreux	15
5.1.2-Etat caoutchoutique	15
5.1.3-Etat visqueux	15
5.2-Les transitions	15
5.2.1-La transition vitreuse	16
5.2.2-La fusion	17
5.2.3-La transition liquide-liquide.....	18
5.3-Les relaxations	18
5.3.1-Relaxations au dessous de la température de transition vitreuse	19
5.3.1.1-La relaxation γ	19

5.3.1.2-La relaxation β	19
5.3.2-Relaxations au dessus de la température de transition vitreuse	20
5.3.2.1-La relaxation α	20
5.3.2.2-La relaxation ρ	20
6-Cristallisation des polymères	20
7-Recuit dans les matériaux	22
7.1-Recuit dans les métaux	22
7.1.1-Traitement de restauration	23
7.1.2-Traitement de recristallisation primaire	23
7.1.3-Traitement de grossissement des grains	23
7.2-Recuit dans les semi-conducteurs	24
7.3- Recuit dans les polymères	26

Chapitre II: Techniques expérimentales

1-Introduction	29
2-La méthode des courants thermiquement stimulés	29
2.1- Principe de la méthode	30
2.2-Résolution des spectres CTS - Spectres élémentaires	31
2.3- Approche théorique de la méthode des courants thermostimulés.....	32
2.4-Dépendance en température du temps de relaxation	34
2.4.1-Temps de relaxation en dessous de T_g	34
2.4.1.1-Théorie des barrières	34
2.4.1.2- Théorie d' <i>Eyring</i>	35
2.4.1.3-Théorie de <i>Hoffman-Williams et Passaglia</i> - Phénomène de compensation.....	35
2.4.2-Temps de relaxation au dessus de T_g	36
2.5-Exploitation des spectres de CTS	36
2.5.1-Méthode de la pente initiale (MPI)	36
2.5.2-Méthode d'intégration partielle (MIP)	37
2.5.3- Méthode des demi-hauteurs	38
2.5.4- Méthode de Benrekaa	39
3-La méthode de l'analyse enthalpique différentielle (AED)	41

3.1-Principe de la méthode	41
3.2- Analyse du thermogramme de AED	42
3.2.1-Détermination de T_g à partir du saut endothermique	43
3.2.2-Pics de cristallisation et de fusion	44
3.2.3-Détermination du taux de cristallinité	44
3.2.4-Détermination du taux de phase amorphe mobile.....	48
3.2.5-Détermination du taux de phase amorphe rigide	48

Chapitre III: Bancs de mesures et matériau

1 Introduction	50
2-Matériau	50
2.1-Généralités	50
2.2-Maille cristalline	52
2.3-Synthèse du PET	53
2.4-Cristallisation et transitions thermiques du PET	54
3-Dispositifs expérimentaux	55
3.1-Dispositif expérimental de mesures par CTS	55
3.1.1-Cellule de mesure	57
3.1.2-Le groupe de pompage	59
3-1-3 Le système de mesure et d'enregistrement	59
3.2-Dispositif expérimental d'analyse enthalpique différentielle (AED)	61

Chapitre IV: Résultats expérimentaux et interprétation

Partie A : Etude par la méthode d'analyse enthalpique différentielle (AED)

1-Introduction	64
2-Thermogramme de AED de l'échantillon de référence (PET amorphe)	65

3-Traitements thermiques effectués sur le PET amorphe	66
4-Thermogrammes relatifs aux différents recuits	66
4.1-Recuit isochrone ($\Delta t_r=1h$)	66
4.2-Recuit isotherme ($T_r=100^\circ C$)	70
4.2.1-Recuit isotherme de courte durée	73
4.2.2- Recuit isotherme de longue durée	73
5- Taux de cristallinité (χ_c)	77
6- Taux de la phase amorphe mobile (χ_{am})	78
7-Taux de la phase amorphe rigide (χ_{ar})	81
8- Discussion	83

***Partie B : Etude par la méthode des courants
thermiquement stimulés (CTS)***

1- Introduction	85
2- Caractérisation de l'échantillon	85
2.1-Spectre global	86
2.2-Pic principal à moyenne température ($pic\alpha$)	87
2.3-Structure fine du pic principal	88
3-Etude de l'effet du recuit caoutchoutique par CTS	90
3.1-Influence du recuit caoutchoutique sur le mode de relaxation principal	90
3.2-Calcul du taux de cristallinité (χ_c)	109
3.3-Calcul du taux de la phase amorphe mobile (χ_{am})	112
3.4-Calcul du taux de la phase amorphe rigide (χ_{ar})	114
4-Discussion	115
5-Etude comparative des résultats obtenus par AED et par CTS	116
 <i>Conclusion générale</i>	 122
<i>Références bibliographiques</i>	125

Introduction générale

Du fait de leur omniprésence dans la vie courante, les polymères ont connu un grand développement. Sur un autre plan et depuis le début des années 50, la production des polymères est en continuelle ascension avec une cadence beaucoup plus élevée que celle des autres matériaux. Cette production, sans cesse croissante, résulte d'une utilisation accrue dans le monde moderne dans lequel nous vivons. Les domaines d'utilisation des polymères sont très divers et variés. A titre d'exemple, l'emballage reste le secteur qui consomme le plus de matière plastique (39%), suivi respectivement de celui du bâtiment et des travaux publics (23%) et des transports (13%).

Sur le plan morphologique, la structure des polymères est habituellement décrite sur la base du modèle biphasique dans lequel sont présentes conjointement une phase amorphe caractérisée par une absence d'ordre et une phase cristalline ordonnée où les chaînes polymériques sont disposées parallèlement les unes par rapport aux autres. Ces dernières années, l'hypothèse de l'existence d'une troisième phase au sein des polymères cristallisables a été avancée par certains auteurs. Ceci a conduit à l'apparition d'un modèle triphasique où coexistent une phase cristalline et deux phases amorphes dénommées : phase amorphe mobile et phase amorphe rigide caractérisées par des taux désignés par χ_{am} et χ_{ar} .

La mise en évidence d'un pareil modèle a été rendue possible expérimentalement en faisant subir au matériau un traitement thermique ou bien un étirement mécanique. Ceci a pour effet de modifier l'arrangement moléculaire au sein du polymère et par conséquent de modifier sa cristallinité.

Le travail que nous avons réalisé a pour but de faire apparaître un pareil modèle dans le cas du polyéthylène téréphtalate (PET). Ce polymère, cristallisable, est considéré de nos jours comme l'un des principaux matériaux plastiques compte-tenu de sa large utilisation dans des domaines aussi divers que l'isolation électrique, l'emballage... Il appartient à la famille des thermoplastiques, dont l'état physique et le comportement dépendent énormément de la

température. Ce dernier se trouve dans deux états bien distincts de part et d'autre d'une température T_g propre au matériau appelée température de transition vitreuse.

Une étude, basée sur une «trempe» à partir de différentes températures, a été faite au niveau de notre laboratoire et a permis d'avancer l'hypothèse d'un modèle à trois phases dans le PET. Dans le cas de notre travail, nous avons fait subir à l'échantillon un traitement thermique différent consistant en des recuits isothermes et isochrones où nous avons fait varier la température et la durée du recuit. Le but fixé a été de faire varier la cristallinité dans le matériau et de suivre son évolution en fonction des paramètres caractéristiques du recuit (température et durée). Ceci a pu être réalisé expérimentalement grâce à deux techniques : la méthode de l'analyse enthalpique différentielle (DSC) et celle des courants thermiquement stimulés (CTS). La première permet de suivre l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température de l'échantillon à travers les thermogrammes enregistrés. Leur exploitation permet alors d'estimer le taux de phase cristalline χ_c . La deuxième technique est basée sur l'enregistrement de courants de dépolarisation et du fait de son haut pouvoir de résolution, elle permet d'accéder au spectre complet des relaxations présentes dans le polymère.

L'analyse des résultats expérimentaux obtenus a montré l'impossibilité de leur traitement sur la base du modèle biphasique classique, d'où la nécessité d'introduire une troisième phase caractéristique de l'état amorphe rigide. Si dans le cas de la méthode DSC, des travaux antérieurs ont permis de faire ressortir un modèle à trois phases dans le PET, par CTS par contre, aucune étude, à notre connaissance, n'a été encore effectuée sur ce sujet. Ceci constitue l'originalité du travail que nous présentons. Le principe de l'étude que nous avons réalisée par CTS a consisté, à partir d'une déconvolution des spectres de CTS enregistrés, à accéder aux taux de phases amorphe mobile et rigide. Le bon accord au niveau des résultats obtenus à partir des deux techniques (DSC et CTS) nous a permis de confirmer l'approche effectuée.

Notre mémoire se compose de quatre parties, réparties comme suit :

Dans un premier chapitre, nous nous sommes intéressés aux polymères d'une façon générale, au mécanisme de cristallisation au sein de ces matériaux et au phénomène de recuit. Le deuxième chapitre est consacré à l'approche théorique des différentes techniques expérimentales utilisées afin de réaliser cette étude. Une description des bancs de mesure et

des dispositifs expérimentaux est faite dans le troisième chapitre. Le dernier chapitre est consacré à l'exposé des différents résultats expérimentaux obtenus, leur exploitation et leur interprétation. Nous terminons ce mémoire par une discussion et une conclusion générales.

Chapitre I :

Les polymères à l'état solide

Résumé: Ce premier chapitre décrit les différentes caractéristiques des polymères à l'état solide et les facteurs qui influent sur leur comportement. Nous commencerons tout d'abord par quelques notions de base sur ces matériaux ainsi que les différents types de polymères. Nous ferons ensuite une étude détaillée sur les deux principales réactions de polymérisation et les changements d'état physique des polymères sur une large gamme de températures. Nous discuterons également dans ce chapitre, de l'existence d'un modèle à trois phases où on a la présence de deux phases amorphes (mobile et rigide) qui coexistent avec la phase cristalline. Ensuite nous aborderons les différents types de traitements de recuit dans les matériaux d'une manière générale et dans les polymères en particulier.

1-Introduction :

La présence des matériaux plastiques a une très grande influence sur le développement de notre vie courante. Au cours de ces dernières années, la production et l'utilisation des polymères ont évolué suivant une cadence beaucoup plus élevée que celle des autres matériaux.

Les polymères constituent l'une des trois grandes classes de matériaux. Cette classification est basée sur la structure et les liaisons qui font la cohésion du matériau ainsi que son comportement et son domaine d'utilisation. Pour les métaux nous avons des liaisons métalliques, pour les céramiques et les verres nous rencontrons des liaisons covalentes et ioniques, quant aux polymères naturels (caoutchouc, cellulose, protéines...) ou synthétiques, avec l'enchaînement covalent nous pouvons avoir des interactions de type *Van der Waals*, des liaisons hydrogène (polyamides) et parfois des interactions ioniques (ionomères) [CHA 69].

Les polymères sont des macromolécules obtenues par la condensation successive de n petites molécules identiques (*monomères*) reliées par des liaisons covalentes. La macromolécule peut atteindre des masses molaires élevées (plus de 10^7 g/mole) [CHA 69], le nombre de motifs monomères est appelé *degré de polymérisation*, il est noté DP et il est défini par :

$$DP = \frac{\text{masse molaire d'une chaîne}}{\text{masse molaire d'un motif}} = \frac{M}{m} \quad (\text{I-1})$$

Si l'unité monomère échange deux liaisons avec les autres éléments de la chaîne, on obtient un polymère linéaire et si elle échange trois liaisons, on a un polymère tridimensionnel.

Dans le cas où la macromolécule est composée de la répétition d'un seul motif, on parle d'homopolymère et lorsque deux motifs différents se répètent, on a un copolymère. On distingue plusieurs types de copolymères suivant l'enchaînement des monomères (copolymère statistique, séquencé, alterné, greffé, etc....) [GUE 07], comme l'indique la figure I-1.

• Aléatoire	- AABABABBBABAABABBABAA -
• Alterné	- ABABABABABABAB -
• A blocs	- AA.....AA – BB.....BB – AA.....AA -
• Greffé	- AAA.....AAA.....AAA.....A -
	B B B
	B B B

Figure I-1: Enchaînement des unités constitutives dans un copolymère.

L'objectif des techniques expérimentales utilisées dans l'analyse des polymères est d'améliorer leurs propriétés physiques (mécaniques, thermodynamiques, optiques...) et d'expliquer toutes les transformations réversibles (transitions et relaxations) sous l'effet des traitements thermiques ou électriques utilisés dans le but d'aboutir à une morphologie bien définie des polymères.

2-Synthèse des polymères – Réactions de polymérisation :

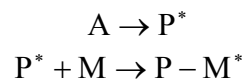
La synthèse des polymères ou la production de ces matériaux se fait en reliant des entités chimiques simples (monomères) par des liaisons covalentes, ce sont les réactions de polymérisation. Il existe essentiellement deux classes de réactions de polymérisation [CHA 69] :

- La polymérisation en chaîne ou poly-addition.
- La polymérisation par étape ou polycondensation.

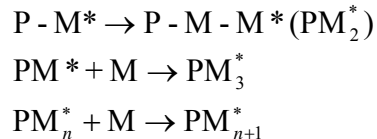
2.1-La polymérisation en chaîne ou poly-addition :

Ces réactions sont les plus utilisées dans la production des matériaux plastiques dans lesquels les unités monomères sont additionnées une à une à un centre actif. Des macromolécules de haut poids moléculaire peuvent se former dès les premiers instants du processus. Le schéma général d'une polymérisation en chaîne est le suivant :

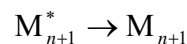
2.1.1-Amorçage : correspond à la transformation d'un atome monomère en un centre actif primaire **P**, sous l'effet d'un amorceur **A**, ou bien sous l'action de la chaleur ou de la lumière.



2.1.2-Propagation : c'est l'étape la plus importante au cours de laquelle se forme la macromolécule. Le centre actif nouvellement formé **P-M*** réagit à son tour avec une autre molécule de monomère **M** pour transformer le centre actif en une nouvelle unité monomère générée et ainsi de suite :



2.1.3-Terminaison: elle se produit lors de la désactivation du centre actif et l'arrêt de la croissance de la chaîne.



La polymérisation en chaîne fait intervenir un centre actif qui peut prendre différentes formes, ce qui explique les quatre types de poly-addition qui sont :

1. polymérisation radicalaire : dans laquelle le centre actif est un radical libre.
2. polymérisation anionique : fait intervenir des espèces réactives nucléophiles.
3. polymérisation cationique : dans ce cas les espèces qui se propagent sont des électrophiles.

4. polymérisation par coordination : dans laquelle le centre actif est un complexe de coordination entre le monomère et un atome de métal de transition.

2.2-Polymérisation par étape ou polycondensation :

Au cours de la polycondensation, les monomères s'associent avec élimination simultanée d'atomes. Les polyamides et les polyesters sont des exemples typiques de polymères obtenus par polycondensation [ETI 02].

Dans ce cas, les réactions qui démarrent la polymérisation appelées réactions d'initiation, sont de type ionique. Par un choix judicieux du groupement ionique initiateur, on peut dans certains cas obtenir une réaction stéréospécifique [ETI 02] c'est-à-dire que la disposition des monomères dans le polymère n'est pas aléatoire mais au contraire orientée. C'est la seule façon d'obtenir des polymères semi-cristallins aux propriétés mécaniques particulières.

Alors que dans la polymérisation par addition tous les atomes des monomères se retrouvaient dans le polymère, la polymérisation par condensation entraîne des réactions chimiques qui produisent la formation de sous-produit. Les réactions de polycondensation sont des réactions par étapes. Les deux monomères en présence donnent naissance à une molécule intermédiaire, laquelle constitue l'élément fondamental qui se répète dans la macromolécule.

3-Classification des polymères :

Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermomécaniques en trois catégories, à savoir:

3.1-Les thermoplastiques : ces matériaux deviennent malléables quand ils sont chauffés sans modification de leur structure chimique.

3.2-Les thermodurcissables : ils durcissent sous l'action de la chaleur suivant des phénomènes irréversibles.

3.3-Les élastomères : ils sont déformables de manière réversible.

Les matériaux macromoléculaires peuvent aussi être classés en différentes familles à partir de leurs structures chimiques. Il existe ainsi plusieurs aspects possibles pour un même composé chimique, d'où l'apparition des notions de [BER 06] :

- **Configuration** : elle dépend de la composition chimique des monomères et du type de liaison entre les atomes. Toute modification s'effectue d'une façon irréversible telle que la rupture d'une liaison.
- **Conformation** : elle dépend de la succession des monomères où toute modification s'effectue d'une façon réversible telle que la possibilité de rotation autour des liaisons covalentes du squelette.

4-Morphologie et structure :

Les polymères à l'état solide ne peuvent pas avoir une structure parfaitement cristalline car la longueur de leurs chaînes macromoléculaires est très grande. Donc, elles ont tendance à se replier sur elles mêmes, ce qui explique l'existence d'une phase amorphe et d'une phase cristalline.

Les notions de taux de cristallinité en masse χ_c et en volume V_c permettent de qualifier la proportion de phase cristalline dans un polymère. Ces deux grandeurs sont définies comme suit [BER 06] :

$$\chi_c = \frac{M_c}{M} \quad \text{et} \quad V_c = \frac{V_c}{V} \quad (\text{I-2})$$

Où M_c et V_c sont respectivement la masse et le volume de la phase cristalline, M la masse et V le volume de tout l'échantillon.

4.1- La structure amorphe :

Dans cette structure, les macromolécules sont imbriquées de façon complexe (désordonnée) et leur comportement dépend fortement de la température. A haute température, le polymère atteint le désordre maximal [MES 97]. Si on le refroidit rapidement, on va plus ou moins "figer" l'état structural à haute température et on obtient donc la structure amorphe sous un état solide.

Le mouvement d'une chaîne quelconque est gêné par la présence de ses voisines, ces contraintes topologiques ont reçu le nom d'enchevêtrement. A haute température, ces enchevêtrements ont une durée de vie très brève et le polymère devient un fluide viscoélastique. Lorsque la température décroît, les enchevêtrements sont plus persistants et le comportement est alors de type caouchoutique [ZOU 02].

4.2-La structure semi-cristalline :

Cette structure est un mélange de deux phases : une phase amorphe et une phase cristalline constituée de petites lamelles d'épaisseur d'environ 10 nm, orientées au hasard et appelées cristallites. La structure semi cristalline a été toujours interprétée par *le modèle de micelles frangées* (figure I-2) [AMA 06], qui suppose que la chaîne macromoléculaire peut exister dans différentes zones cristallines en traversant plusieurs zones amorphes.

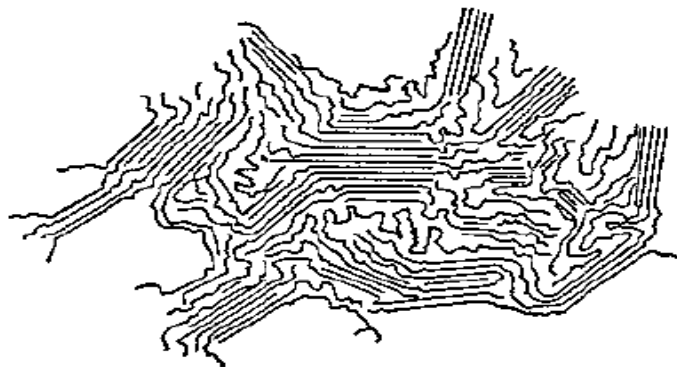


Figure I-2: Modèle de micelles frangées.

Le deuxième modèle utilisé est appelé *modèle à chaînes repliées*. Il est apparu en 1957 suite aux travaux de *Keller* et *Jaccodine* [AMA 06], lors de la préparation de monocristaux à partir de solutions très diluées. Dans ce modèle, on a deux types de repliement de chaîne macromoléculaires (figure I-3(a)) :

- **Un repliement serré :** c'est l'endroit où la chaîne se replie à la surface de la lamelle pour former plusieurs boucles successives.
- **Un repliement désordonné :** c'est l'endroit où la chaîne se replie à la surface de la lamelle pour former plusieurs boucles espacées.

La cristallisation des polymères est régie par le phénomène de la nucléation. Ce phénomène consiste en la création d'une phase cristalline dans une phase amorphe. Lors de la cristallisation, les lamelles cristallines vont s'empiler pour former des paquets lamellaires ou *fibrilles* (figure I-3(b)). Les *sphérolites* sont un arrangement radial des fibrilles formées à partir d'une nucléation hétérogène, c'est-à-dire due à des éléments étrangers au polymère. À trois dimensions, un sphérolite a la symétrie sphérique. Il a des propriétés optiques très particulières et présente souvent une extinction sous forme de *croix de malte* (figure I-3(c)). Ces propriétés résultent de la nature diélectrique des polymères, du caractère fortement anisotrope des cristaux polymères et de l'organisation particulière de ces cristaux au sein du sphérolite. La taille d'un *sphérolite* varie de $1\mu\text{m}$ à qq mm.

Dans ce dernier modèle, les zones amorphes vont se retrouver entre les sphérolites de même que dans les régions interlamellaires et interfibrillaires. Ces régions constituent un lien entre les sphérolites, les fibrilles et les paquets lamellaires.

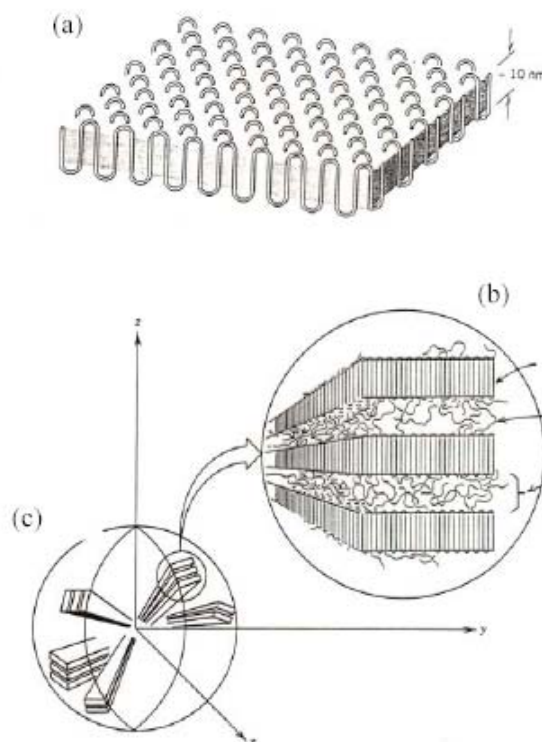


Figure I-3: Schéma représentant : (a) : la structure d'une lamelle cristalline formée par repliements successifs de la chaîne de polymère, (b) : l'empilement des lamelles cristallines, (c) : la vue globale d'un sphérolite [AMA 06].

D'un point de vue expérimental, il existe plusieurs méthodes qui permettent d'explorer la morphologie semi-cristalline à différents niveaux (figure I-4). Parmi les techniques expérimentales les plus utilisées, on peut citer les suivantes [AMA 06] :

- **La microscopie optique en lumière polarisée (POM) :**

Cette technique permet d'apporter des informations importantes sur la structure cristalline au niveau sphérolitique. Elle constitue également un moyen usuel pour la mesure des vitesses de croissance cristalline.

- **La microscopie électronique à transmission (TEM) :**

Cette technique permet quant à elle de caractériser la morphologie cristalline avec une résolution spatiale beaucoup plus importante. La découverte des cristaux polymères avec des chaînes repliées a été faite notamment au moyen de cette technique. Cependant, la TEM est une technique à caractère destructif et cela en raison de l'interaction forte entre le faisceau électronique et le matériau. Elle nécessite la préparation particulière des échantillons, comme par exemple la coloration afin d'obtenir un contraste suffisant entre les phases cristallines et amorphes.

- **Les techniques de diffusion des rayons-X :**

Elles permettent d'apporter des informations sur la structure des phases à différentes échelles spatiales. Les mesures aux grands angles WAXS offrent la possibilité d'étudier l'ordre cristallin à l'échelle de l'angström, tandis que les mesures aux petits angles SAXS permettent d'analyser la structure au-delà de quelques nanomètres et donc au niveau lamellaire et fibrillaire.

- **La microscopie à force atomique (AFM) :**

L'utilisation de l'AFM s'avère bien appropriée pour l'étude de la morphologie du polymère. En effet, elle permet de visualiser les détails de la structure semi-cristalline et cela à tous les niveaux d'organisation (voir exemples sur la Figure I-4). Cette technique non-destructive permet d'obtenir des informations sur la topographie superficielle de l'échantillon.

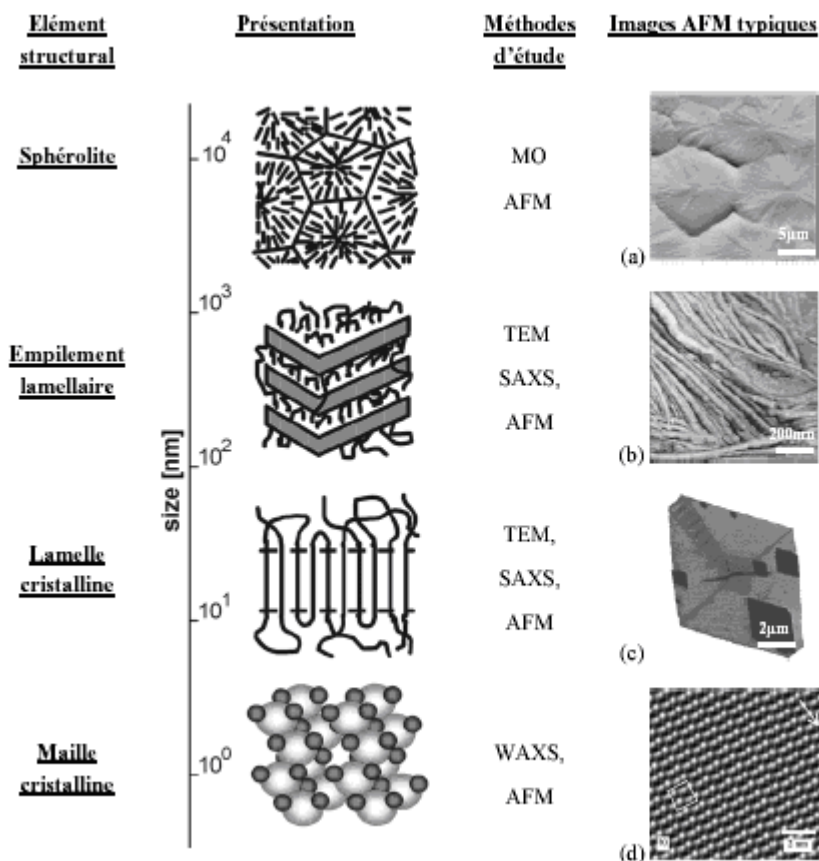


Figure I-4: Représentation schématique des différents niveaux d'organisation de la structure semi-cristalline avec une échelle des longueurs caractéristiques et les différentes méthodes expérimentales permettant de les caractériser [AMA 06].

Des travaux de certains auteurs [KAT 02], [BAR 03] ont permis d'avancer l'hypothèse d'un modèle à trois phases où coexistent simultanément, une phase cristalline, une phase amorphe mobile et une phase amorphe rigide. D'après la morphologie semi-cristalline, on remarque la présence de trois régions amorphes : région amorphe interlamellaire, interfibrillaire et intersphérolitique (figure I-5) et pour interpréter l'existence de ces dernières, deux modèles ont été proposés [AMA 06] :

- Dans le premier modèle les régions amorphes interlamellaires sont situées entre deux régions cristallines et sont donc considérées comme étant rigides. Elles ne participent

pas à la mobilité des chaînes et ne présentent donc pas de transition vitreuse. Seules les régions amorphes interfibrillaires et intersphérolitiques sont responsables de la transition vitreuse, mais le poids de cette région amorphe inter lamellaire par rapport aux deux autres régions et le manque d'observations directes qui expliquent l'origine et l'amplitude des relaxations α rendent ce modèle facilement criticable.

- Le deuxième modèle consiste à décomposer la région amorphe interlamellaire en trois phases : une phase amorphe mobile entourée (ou prise en sandwich) par deux couches amorphes rigides qui se superposent sur les lamelles cristallines. Bien que l'idée de ce modèle est acceptable, elle manque cependant de résultats expérimentaux qui la confortent.

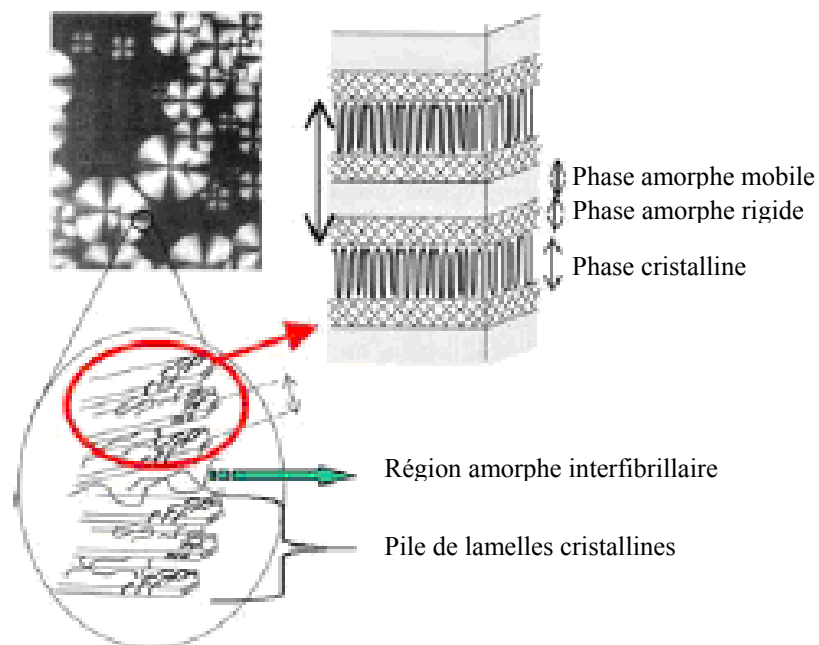


Figure I-5: Représentation des différentes phases amorphes caractéristiques de la structure semi-cristalline [AMA 06].

5-Transitions et relaxations dans les polymères à l'état solide :

Les polymères peuvent exister dans un état solide (amorphe ou semi cristallin), ils ne peuvent pas exister sous forme gazeuse car la macromolécule se décompose avant l'évaporation. Une étude approfondie des propriétés de ces matériaux et de leur comportement dans une large gamme de températures a montré que ces derniers subissent des variations dans certains domaines de température. Ces modifications correspondent à des transitions ou des relaxations dans les matériaux qui sont associées à des changements d'états physiques ou des mouvements moléculaires.

5.1-Les états physiques:

Selon la température à laquelle il est soumis, un polymère peut se présenter dans différents états physiques :

5.1.1-Etat vitreux : pour des températures très basses, le polymère se présente sous un état analogue à celui des verres (rigide- fragile), il est caractérisé par une déformations très faibles: c'est l'état vitreux [BEN 05].

5.1.2-Etat caoutchoutique : sous l'effet de la température, le comportement des polymères est analogue à celui du caoutchouc : la rotation et la translation des chaînes et des segments de chaînes sont possibles et elles ont une très grande influence sur les propriétés du matériau telles que le module d'élasticité qui est de l'ordre de 10^3Pa à 10^4Pa et la viscosité qui reste plus faible que dans l'état vitreux [ZOU 02].

5.1.3-Etat visqueux : pour des températures très élevées, le polymère se présente sous un état liquide, la largeur de l'intervalle de fusion est différent d'un polymère à un autre et il dépend des liaisons qui relient les phases amorphe et cristalline [BEN 05].

5.2-Les transitions :

Le passage entre ces différents états physiques fait apparaître des transitions de phase dans les matériaux. Nous allons dans ce qui suit présenter les principales transitions.

5.2.1-La transition vitreuse :

Le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique sous l'action de la température et entraînant des variations importantes des propriétés physiques notamment les propriétés mécaniques (chute du module d'élasticité par exemple comme il apparaît sur la figure I-6) se traduit par la transition vitreuse.

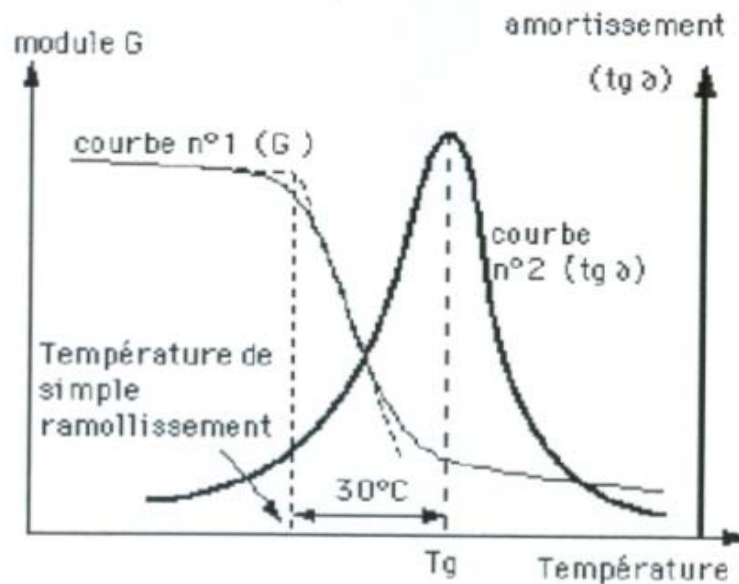


Figure I-6: Influence de la transition vitreuse sur les propriétés physiques du polymère.

Cette dernière est un phénomène réversible et s'observe essentiellement dans les polymères thermoplastiques et ce d'autant plus qu'ils sont peu cristallisables. Elle est caractérisée par une température T_g dite de transition vitreuse.

En dessous de cette température, le polymère est dit vitreux (état solide) et présente le comportement d'un corps solide élastique où les mouvements intermoléculaires ou glissement des chaînes sont bloqués.

Au passage par T_g , la viscosité du matériau varie très rapidement, des éléments de la phase amorphe vont se libérer des contraintes qui servent à déformer les macromolécules. Ces dernières vont faire des rotations autour des liaisons covalentes qui relient les atomes de carbone de cette chaîne macromoléculaire : ce mouvement est dit micro-brownien [ETI 02].

D'un point de vue thermodynamique, la transition vitreuse est considérée comme une transition du second ordre au sens d'*Ehrenfest* [ETI 02], car au passage par T_g on observe une discontinuité des paramètres thermodynamiques tels que le coefficient de dilatation thermique

α et le coefficient de compressibilité isotherme K qui sont des dérivées secondes de l'enthalpie libre G .

Plusieurs facteurs influent sur la température de transition vitreuse, nous citerons :

1. La rigidité de la chaîne polymérique : T_g est plus élevée pour une chaîne rigide que pour une chaîne souple.
2. La taille des groupements latéraux : des groupements latéraux volumineux vont être des obstacles au glissement des chaînes et donc donner un polymère à T_g élevée.
3. La force des interactions intermoléculaires: des interactions fortes donnent un déplacement de T_g vers les hautes températures.
4. La masse moléculaire : il existe une relation empirique entre la masse moléculaire M_n et T_g suivant la relation [GOU 82] :

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

Avec : \overline{M}_n : masse moléculaire moyenne en nombre.

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

K : constante caractéristique du polymère.

Il existe d'autres facteurs ayant une influence notable sur la température T_g , citons entre autres la cristallinité qui fera l'objet de nos travaux expérimentaux.

5.2.2-La fusion :

La fusion des polymères est associée au passage à l'état liquide pour les polymères semi cristallins. Elle est caractérisée par une température T_m dite de fusion. Au passage par T_m , un désordre à courte distance apparaît, les molécules peuvent glisser facilement les unes par rapport aux autres. Dans les polymères semi-cristallins, la fusion des zones cristallines se produit à des températures plus élevées que celles des zones amorphes car la température T_m des cristallites dépend de l'épaisseur des lamelles cristallines, ce qui rend ce phénomène étalé sur un large domaine de température. Toutes les fonctions thermodynamiques qui caractérisent l'état du polymère telles que l'enthalpie H , le volume spécifique $V \dots$, présentent une discontinuité au voisinage de T_m ce qui permet de classer cette transition en une transition du premier ordre [CHA 69].

5.2.3-La transition liquide-liquide :

Cette transition est très particulière car elle apparaît dans certains polymères et n'apparaît pas dans d'autres, ce qui a poussé plusieurs auteurs à contester son existence [SCH 53], [FIT 53], [WOL 57].

Elle a été mise en évidence à partir de travaux de *R.F.Boyer* [BOY 77] sur le polystyrène atactique où il a observé une transition à une température voisine de $1.2T_g$.

Cette transition est caractérisée par des changements au niveau des fonctions thermodynamiques telle qu'une augmentation de la pente représentant la variation du volume spécifique V_s et une discontinuité dans la variation du coefficient de dilatation thermique α en fonction de la température [DOU 07].

5.3- Les relaxations :

Le mouvement moléculaire dans les polymères provoqué par la variation de la température donne naissance à des phénomènes réversibles appelés relaxations. Elles sont réparties en trois domaines de part et d'autre de la transition vitreuse.

Plusieurs dispositifs expérimentaux permettent de détecter ces relaxations. Elles correspondent à des pics d'absorption dans le cas des pertes diélectriques ou mécaniques ($\text{tg}(\delta)=f(T)$) où δ est l'angle des pertes diélectriques ou mécaniques et T la température (figure I-6).

Elles correspondent également à des pics asymétriques en mesure de courants thermiquement stimulés (CTS). Ces pics sont désignés par les lettres grecques ρ , α , β , γ dans l'ordre décroissant des températures selon nomenclature de *J.Vanturnhout* [BOY 77] (figure I-7).

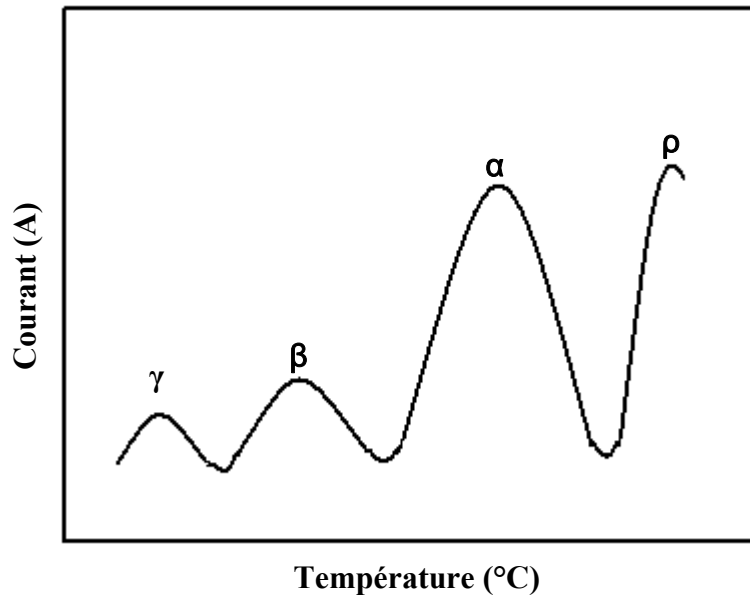


Figure I-7: Principaux pics de relaxation apparaissant dans le cas d'un spectre de courants thermostimulés.

5.3.1-Relaxations en dessous de la température de transition vitreuse :

5.3.1.1-La relaxation γ :

A des températures très basses, la mobilité des chaînes macromoléculaires est bloquée car la structure est figée sous un état vitreux. Lorsque la température augmente, des petits groupements d'atomes vont se libérer donnant des mouvements simples sans la participation de la chaîne principale.

5.3.1.2 -La relaxation β :

Toujours dans l'état vitreux, à des températures plus élevées apparaît un processus qui peut résulter de la rotation des groupements latéraux autour de la chaîne principale que l'on pourrait expliquer par le modèle de *Schatzki* [BOY 77] équivalent à un mouvement de manivelle mettant en jeu 3 à 4 atomes de carbone et tournant autour d'un axe colinéaire à partir de la chaîne principale (figure I-8).

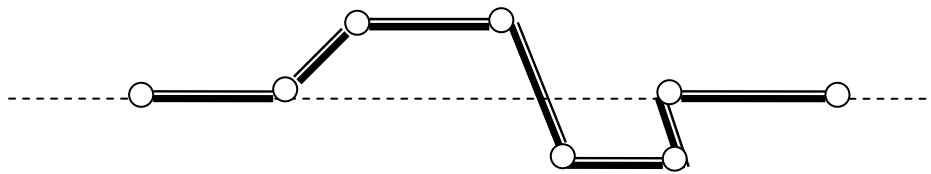


Figure I-8: Modèle de Schatzki (relaxation β).

5.3.2-Relaxations au dessus de la température de transitions vitreuse :

5.3.2.1 -La relaxation α :

Ce processus apparaît à des températures proches de celle de la transition vitreuse. Il est dû à des mouvements importants de la chaîne principale, avec participation d'un grand nombre d'atomes de carbone de la chaîne principale (environ 50 atomes), ce qui explique l'importance de l'amplitude du pic α par rapport à ceux des relaxations β et γ .

5.3.2.2 -La relaxation ρ :

A des températures très élevées par rapport à T_g , le mouvement macromoléculaire est autorisé car on atteint l'état caoutchoutique, donc toute la chaîne principale se met en mouvement et le polymère s'approche de l'état liquide. D'après *R.F Boyer* [BOY 77] cette relaxation est associée à la transition liquide- liquide. Pour d'autres auteurs et dans le cas des mesures de courants thermiquement stimulés, elle est associée à une relaxation par charges d'espace [VAN 75].

6- Cristallisation des polymères :

La cristallisation des polymères est un phénomène au cours duquel on a formation de zones régulières (cristallines), où les chaînes macromoléculaires doivent présenter une rigoureuse régularité dans leur structure moléculaire (isotactique ou syndiotactique) et une conformation globale régulière (zig-zag ou hélice). De façon générale, tous les défauts dans la chaîne (irrégularités dans les enchaînements, copolymérisation à arrangement aléatoire, etc...)

sont défavorables à la cristallisation. La régularité de la structure moléculaire est une condition nécessaire, mais non suffisante, pour qu'un polymère cristallise effectivement, il faut également que la cinétique de cristallisation ne soit pas trop lente. Ainsi, certains polymères capables de cristalliser, comme le poly (éthylène téréphtalate) (PET), peuvent être « trempés » à l'état amorphe si la vitesse de refroidissement est suffisamment importante.

La zone de cristallisation se situe toujours entre la transition vitreuse et la fusion, elle est caractérisée par une température T_{cr} dite de cristallisation. Cette dernière est très influencée par la vitesse de refroidissement du polymère [CHA 69].

La cristallisation est un phénomène thermiquement activé et l'obtention d'un polymère semi-cristallin peut s'effectuer par le phénomène de la cristallisation qui est l'une des conséquences du traitement de recuit thermique.

La cristallisation des polymères s'effectue toujours suivant deux étapes distinctes : la nucléation et la croissance des germes cristallins [MES 97].

1- La germination ou la nucléation :

C'est la formation d'un germe primaire dans un polymère fondu. Cette formation s'effectue généralement suivant une nucléation hétérogène c'est-à-dire que le germe est un corps étranger ce qui explique la diminution de l'énergie libre de sa surface ainsi que la réduction de sa taille initiale. Les germes sont alors formés par l'accolement de segments de chaînes sur le substrat.

2- La croissance :

Après la formation du germe primaire et le dépôt de ce dernier sur le substrat, on a formation d'autres germes qui vont se déposer sur le premier ou dans un autre site. La vitesse de croissance des lamelles cristallines ou la vitesse de cristallisation globale dépend fortement de la vitesse de dépôt des germes [AMA 06].

Dans le cas général, les polymères cristallisent après un traitement thermique adapté à partir de l'état vitreux, ils peuvent développer deux morphologies différentes selon la valeur du taux de cristallinité. Celles-ci peuvent être expliquées par :

- **Une cristallisation primaire** : dans cette cristallisation les sites de germination grossissent jusqu'à ce que les sphérolites soient en contact. La valeur du taux de cristallinité ne dépasse pas alors 30%.
- **Cristallisation secondaire** : les lamelles cristallines intérieures aux sphérolites s'épaississent, l'interpénétration des phases amorphes et cristallines est plus importante et la cristallisation se développe davantage dans les régions amorphes entre les lamelles. La valeur du taux de cristallinité est alors de l'ordre de 40%.

7-Recuit dans les matériaux :

Le recuit thermique est une étape primordiale pour l'étude des propriétés physiques des matériaux. C'est un moyen pour effectuer des changements de phases physiques sans modification apparente de la microstructure.

Le recuit thermique des matériaux a deux buts principaux, à savoir : la cristallisation du matériau, c'est-à-dire, une recombinaison des défauts qui dépend essentiellement de la vitesse de refroidissement (trempe). Il permet aussi de suivre l'évolution des échantillons amorphes à travers la caractéristique de conductivité et la variation du taux de cristallinité en fonction de la température. La variation de ces deux paramètres est irréversible car elle est due à des modifications structurelles du matériau [TOU 05].

7.1-Recuit dans les métaux :

Le recuit dans les métaux est un moyen pour effectuer des changements de phases métalliques. Un métal est caractérisé par une énergie interne. En le refroidissant l'énergie interne diminue et la phase métallique que l'on obtient dépend de l'énergie initiale et de la vitesse de refroidissement.

Un état d'équilibre correspond à un minimum de l'énergie interne. Dans l'exemple physique du recuit de l'acier, il existe de l'acier dit, trempé, obtenu avec une vitesse de refroidissement élevée et de l'acier doux refroidi lentement. L'acier doux correspond au minimum absolu alors que l'acier trempé correspond à un minimum local de l'énergie interne. Vu la structure chimique de ces matériaux, le traitement thermique passe par plusieurs étapes qui sont :

7.1.1-Traitement de restauration :

C'est un traitement de recuit effectué à des températures relativement élevées (inférieures à $0,5 T_m$). Il permet de restaurer, en partie, les propriétés physiques et mécaniques sans toucher la structure chimique du matériau à traiter.

La restauration s'effectue en deux étapes dont la première, appelée détente (recuit de détente), a lieu au premier stade de la restauration. Elle permet de diminuer la concentration des lacunes et la redistribution des dislocations sans qu'il se forme de nouvelles surfaces de séparation. La seconde étape, appelée polygonisation, est une fragmentation des grains en blocs plus petits et légèrement désorientés les uns par rapports aux autres.

7.1.2-Traitement de recristallisation primaire :

C'est un traitement de recuit dans la zone de recristallisation située au-dessus d'une température qui dépend de la nuance du matériau et de son degré d'écroutissage.

La recristallisation se manifeste par une transformation de germination et une croissance de nouveaux grains. L'énergie stockée lors de la déformation est considérée comme étant le moteur principal du processus de recristallisation.

7.1.3-Traitement de grossissement des grains :

La taille des grains, qui s'établit après la recristallisation primaire, est fonction du taux de germination et de la vitesse de croissance. Cependant, ceux-ci dépendent du taux et de la texture de l'écroutissage ainsi que de la température et la durée du recuit. Par ailleurs, les grains recristallisés sont caractérisés par une taille plus au moins fine, ainsi qu'une texture morphologique désorientée, ce qui se traduit par une microstructure toujours dans un état thermodynamique métastable. Ainsi, les grains auront tendance à grossir et à s'orienter vers des configurations plus stables tout en minimisant l'énergie interfaciale.

Le grossissement des grains qui mène à l'équilibre est un phénomène thermiquement activé contrôlé par diffusion. Le schéma de la figure I-9 présente les différentes étapes du recuit dans les métaux.

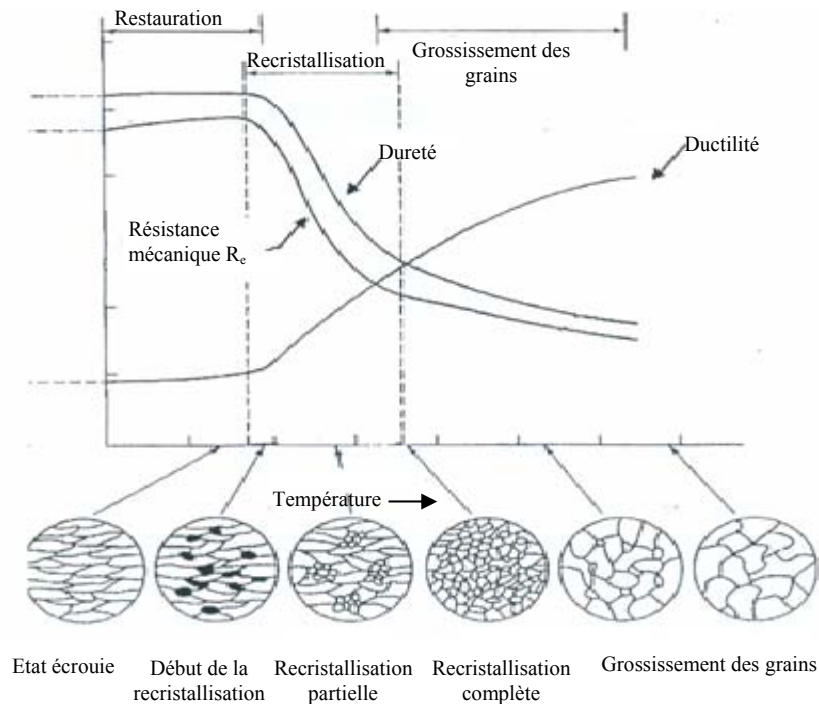


Figure I-9 : Représentation schématique donnant les variations des propriétés physiques et de la microstructure en fonction de la température de recuit [TOU 05].

7.2-Recuit dans les semi-conducteurs :

Quelle que soit la méthode utilisée, le recuit thermique que l'on fait subir au matériau semi-conducteur a deux rôles :

- Le premier est de recristalliser la matrice où la concentration des défauts diminue.
- Le deuxième est d'activer les impuretés implantées.

La figure I-10 schématise le processus de recuit. Au départ la distribution de défauts est centrée à R_D (distribution en profondeur des défauts). Elle est maximale (Figure I-10 (a)) mais, après recuit, elle doit tendre vers zéro (Figure I-10 (c)). Inversement, la concentration des impuretés en site substitutionnel est pratiquement nulle (Figure I-10 (a)). Après recuit elle croît, avec une distribution en profondeur centrée en R_p (distribution en profondeur des impuretés). (Figure I-10 (b)).

Idéalement, si toutes les impuretés s'activent (passage en site substitutionnel), la distribution finale en impuretés activées (substitutionnelles) doit se confondre avec la distribution en impuretés implantées (Figure I-10 (c)) [SER 04].

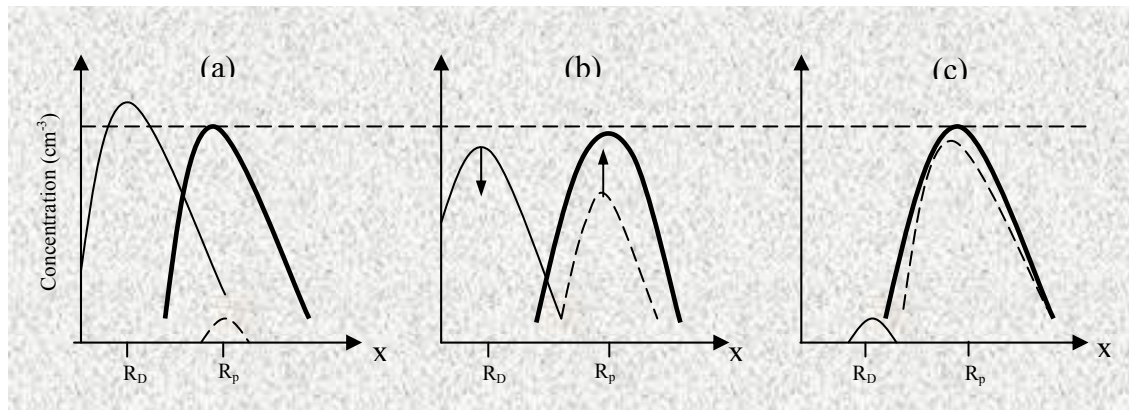


Figure I-10 : Schémas décrivant l'évolution des distributions en profondeur des défauts, des impuretés implantées et des impuretés en site substitutionnel [SER 04].

Deux catégories de recuits thermiques existent : le recuit dans un four classique et le recuit rapide.

Le terme de recuit thermique rapide (ou RTA, pour « Rapid Thermal Annealing ») recouvre l'ensemble des techniques utilisant des temps courts (les plus courts possibles). Ce recuit est très utilisé ces dernières années pour obtenir des jonctions p-n peu profondes dans des couches minces de silicium [SER 04]. Une étude de l'influence de la dynamique de chauffe au début du recuit a donné des résultats intéressants. La figure I-11 montre la variation de la fraction recristallisée d'une couche amorphe en fonction de la température de l'échantillon, et ceci pour trois rampes linéaires de chauffe. Plus cette rampe est rapide et plus la recristallisation s'accomplit à une température élevée.

Ce type de recuit permet de tirer la conclusion suivante :

La structure la plus régulière n'est pas déterminée par la valeur de la température du recuit mais par la température à laquelle la plus grande partie de la zone amorphe est recristallisée.

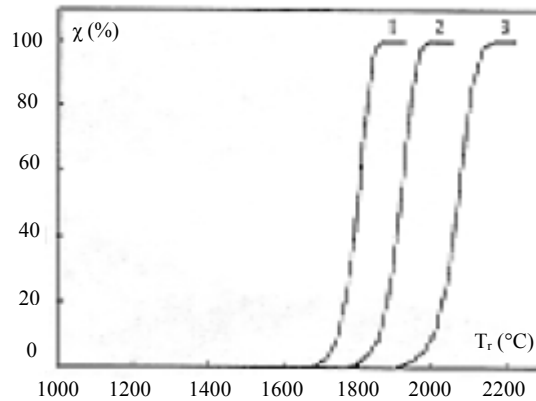


Figure I-11: Evolution de la fraction cristallisée χ en fonction de la température de recuit et paramétrée suivant la vitesse de chauffe dans le cas du Si [SER 04].

(1):30 K/s ; (2) :120 K/s ; (3) :600 K/s.

7.3- Recuit dans les polymères :

Le but principal de l'étude du traitement de recuit dans les polymères est de contrôler l'évolution du taux de cristallinité χ_c pour des recuits successifs à une température de recuit T_r supérieure à celle de la transition vitreuse ($T_r > T_g$).

De ce fait, toutes les transitions physiques vont être affectées par le traitement thermique.

La figure I-12 montre, à titre d'exemple, l'influence de la température de recuit sur les différentes transitions dans le cas du PET.

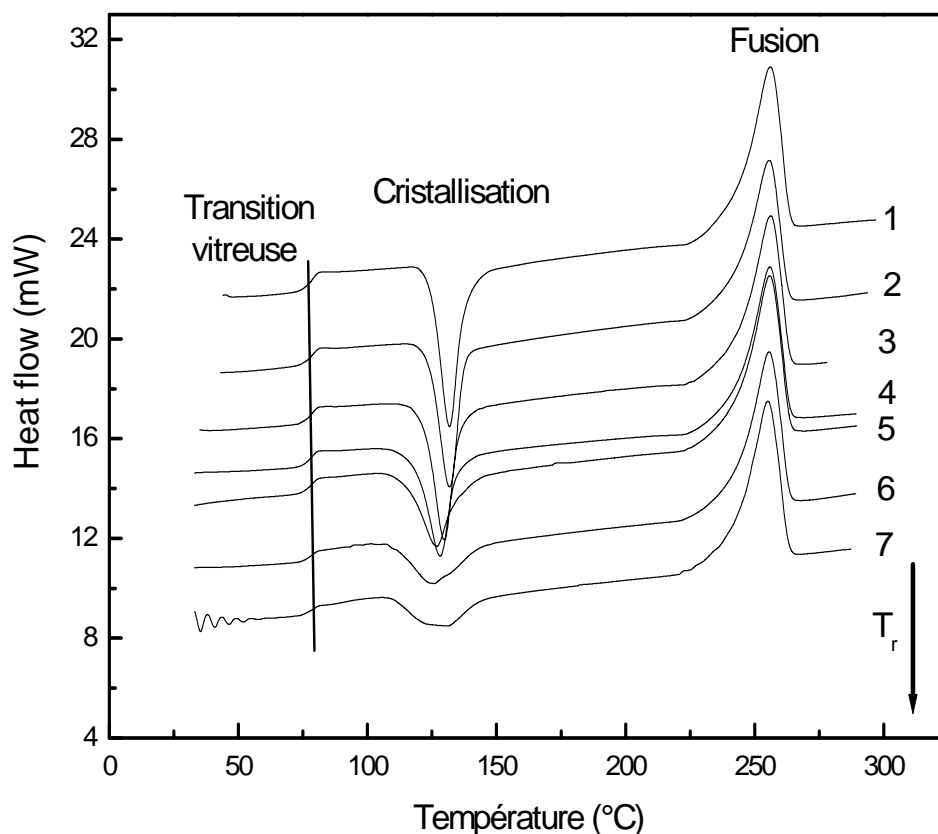


Figure I-12: Influence de la température de recuit sur les différentes transitions présentes dans le PET dans le cas des mesures par DSC.

Cette dernière fait apparaître une influence de la température de recuit sur les principaux facteurs caractéristiques du PET. On note une diminution de l'amplitude du saut endothermique au voisinage de T_g ainsi qu'une diminution notable de l'aire sous le pic de cristallisation. Ces thermogrammes montrent aussi un léger décalage de la température de cristallisation. Quant à l'aire sous le pic de fusion, elle ne semble pas affectée par la température de recuit T_r . Toutes ces observations dénotent l'évolution de la cristallinité au sein du matériau sous l'effet des différents traitements thermiques subis par ce dernier.

Ces différentes modifications sont dues essentiellement à des changements conformationnels tels que la naissance de lamelles qui trouvent leur existence soit entre les paquets lamellaires soit à l'intérieur du même paquet, malgré que leurs tailles augmentent en fonction de la température de recuit [AMA 06].

Chapitre II :

Techniques expérimentales

Résumé : Dans ce chapitre, nous allons exposer le principe des deux techniques expérimentales utilisées pour réaliser ce travail et qui sont la méthode des courants thermiquement stimulés (CTS) et celle de l'analyse enthalpique différentielle (DSC). Nous aborderons également le support théorique associé à chacune d'elles, ce qui permettra d'exprimer les paramètres caractéristiques de chaque méthode.

1-Introduction :

L'étude des mouvements moléculaires responsables des principales transitions et relaxations dans les polymères nécessite l'utilisation de techniques expérimentales. A cet effet, et pour réaliser notre étude nous avons fait appel à deux techniques. La première qui est la méthode des courants thermiquement stimulés (CTS) est basée sur l'enregistrement de courants de dépolariation qui font apparaître les principales relaxations existant au sein d'un polymère sous forme de pics. La deuxième méthode est l'analyse enthalpique différentielle (DSC), très utilisée pour suivre le comportement du polymère en fonction de la température. Elle permet aussi de déterminer les différentes températures caractéristiques de l'échantillon utilisé telles que les températures de transition vitreuse T_g , de cristallisation T_{cr} et de fusion T_m de même que les enthalpies de cristallisation ΔH_c et de fusion ΔH_m .

2-La méthode des courants thermiquement stimulés :

Les propriétés diélectriques des matériaux solides et liquides ont dans un premier temps été étudiées par mesures de pertes diélectriques et par des mesures de courant de charge et de décharge. En 1964, *Bucci* et *Fieschi* [BUC64] ont proposé la méthode des courants thermiquement stimulés (CTS). Cette dernière donne, dans de nombreux cas, une meilleure précision que celle des méthodes habituelles. L'application de cette méthode a dans un premier temps été limitée à l'étude des propriétés diélectriques des solides [LAC74], [VAN75], par la suite, elle a trouvé de nombreux domaines d'application comme l'étude des

phénomènes de relaxations diélectriques et des défauts ponctuels dans les cristaux ioniques[LAJ 69], [DAN 70].

2.1- Principe de la méthode :

Le schéma de principe de la méthode des courants thermiquement stimulés est donné sur la figure II-1.

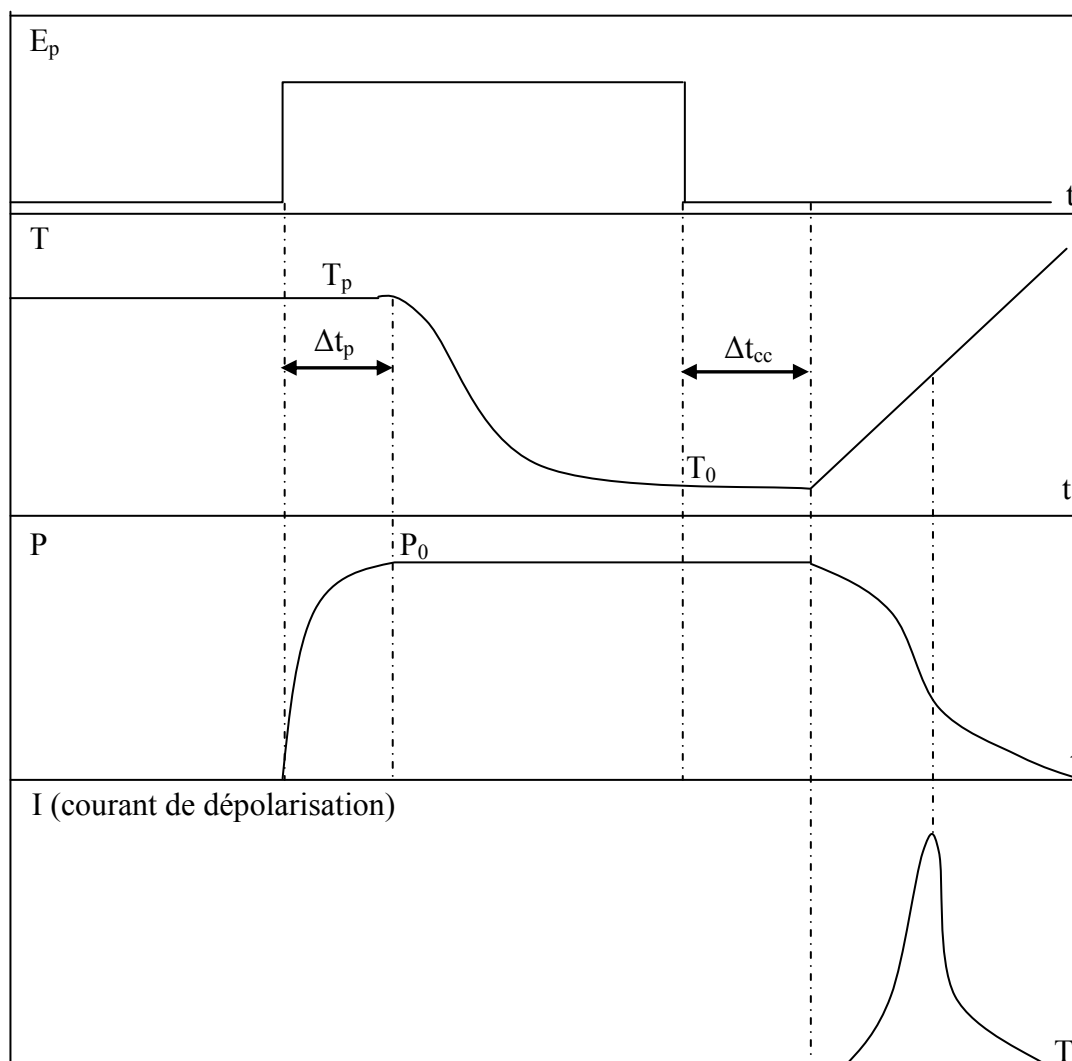


Figure II-1: Schéma de principe de la technique des courants thermostimulés.

Cette méthode consiste à placer l'échantillon entre les plaques d'un condensateur et à le soumettre à un champ électrique statique \vec{E}_p , à la température T_p dite de polarisation. Cette dernière est maintenue pendant un intervalle de temps Δt_p suffisamment long afin de permettre aux dipôles de s'orienter. L'échantillon qui acquiert une polarisation P_0 est ensuite

refroidit rapidement en présence du champ électrique jusqu'à une température T_0 très inférieure à la température T_p afin d'éviter toute possibilité de réorientation immédiate des dipôles [GOU95].

Le champ électrique \vec{E}_p est alors supprimé, l'échantillon est court-circuité afin d'éliminer les charges résiduelles puis connecté à l'entrée d'un électromètre très sensible. Une remontée contrôlée de la température permet alors d'observer le courant de dépolarisation qui traduit le retour à l'équilibre des entités préalablement orientées par le champ électrique.

2.2-Résolution des spectres de CTS - Spectres élémentaires :

Les spectres obtenus dans le cas des CTS sont généralement complexes et traduisent une distribution des temps de relaxation. La méthode des polarisations fractionnées, proposée par *Bucci et al* [BUC66], permet de résoudre expérimentalement ces spectres complexes en spectres élémentaires caractérisés par un temps de relaxation unique. Le principe de cette méthode expérimentale est schématisé dans la figure (II-2).

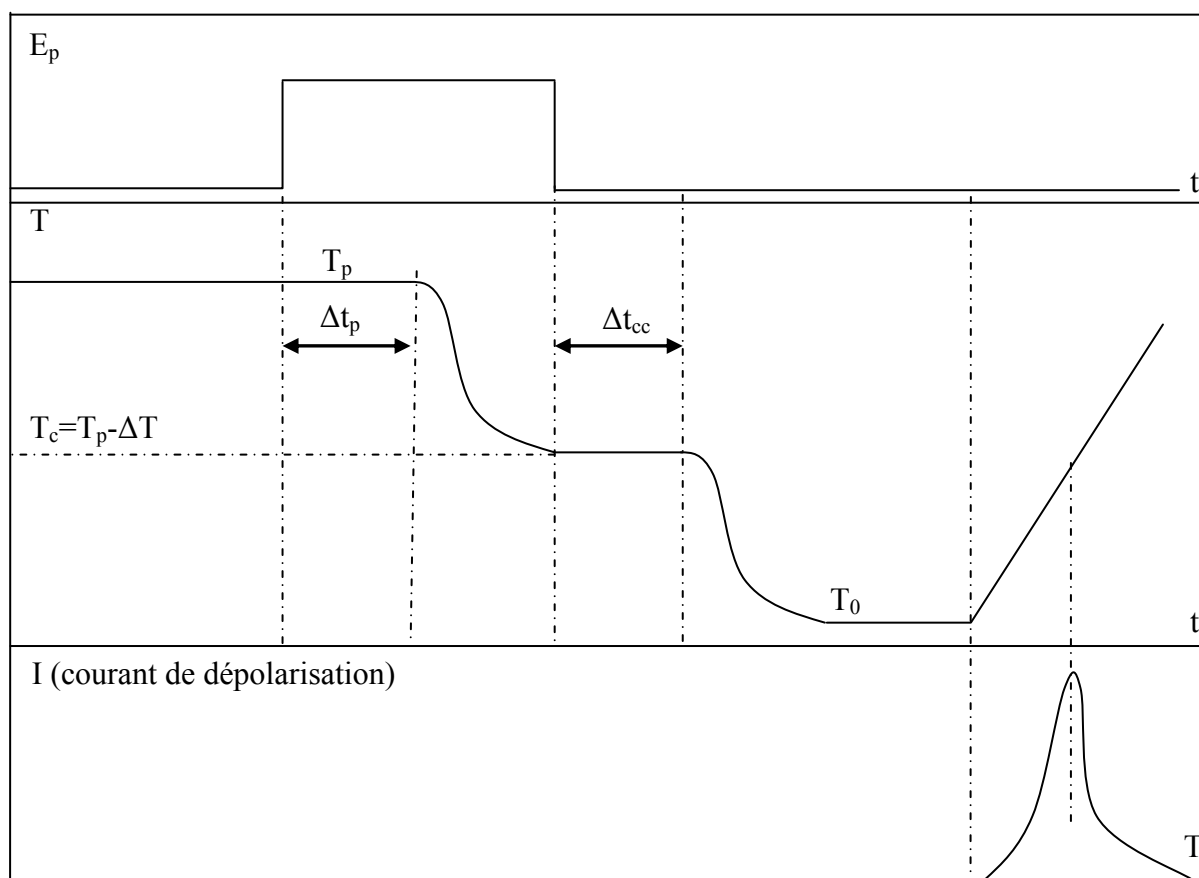


Figure II-2: Principe de la technique des polarisations fractionnées.

Cette méthode consiste à polariser l'échantillon à une température T_p pendant deux minutes. Ainsi, tous les dipôles qui s'orientent en direction du champ électrique auront un temps de relaxation $\tau(T)$ inférieur à $\tau(T_p)$. On refroidit ensuite l'échantillon sous champ électrique jusqu'à la température $T_c = T_p - \Delta T$ où ΔT est appelée fenêtre de polarisation, elle est de l'ordre de 5°C en général.

Le champ électrique est ensuite supprimé et l'échantillon est court-circuité à cette température T_c pendant deux minutes, afin de permettre aux dipôles dont le temps de relaxation $\tau(T)$ est inférieur à $\tau(T_c)$ de revenir à l'équilibre. Ainsi seuls les dipôles ayant un temps de relaxation $\tau(T)$ compris entre $\tau(T_p)$ et $\tau(T_c)$ seront affectés par le champ électrique \vec{E}_p . Par la suite, on refroidit le système jusqu'à une température T_0 suffisamment basse pour pouvoir geler les dipôles affectés. Une remontée contrôlée de la température permet alors d'enregistrer le spectre élémentaire du courant relatif à cette fenêtre de polarisation. En déplaçant ainsi la température T_p dans la plage de températures à explorer, on arrive à décomposer le spectre complexe en une série de spectres élémentaires à temps de relaxation unique.

2.3- Approche théorique de la méthode des courants thermostimulés :

Les variations, au cours de la remontée en température, de la polarisation se traduisent dans le circuit extérieur par l'apparition d'un courant électrique opposé au courant de polarisation et dont la densité $J(t)$ s'exprime par :

$$J(t) = -\frac{dP}{dt} \quad (\text{II-1})$$

D'autre part, l'évolution de la polarisation $P(t)$ au cours du temps est régie par l'équation différentielle :

$$\frac{dP(t)}{dt} + \frac{P(t)}{\tau(t)} = \varepsilon_0 \chi(T) \frac{E(t)}{\tau(T)} \quad (\text{II-2})$$

Où :

$\chi(T)$: est la susceptibilité électrique.

Le champ électrique dans l'échantillon est nul lorsque les électrodes sont court-circuitées, l'équation (II-2) se réduit alors à :

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

Soit :

$$\frac{dP(t)}{P(t)} = -\frac{1}{\tau(T)} dt \quad (\text{II-4})$$

Si l'on prend pour origine des temps l'instant où l'on court-circuite l'échantillon, on a :

$$\text{à } t=0s : \quad T=T_0 \quad \text{et} \quad P=P_0 \quad (\text{II-5})$$

La remontée en température est linéaire de telle sorte que :

$$T= T_0+bt \quad (\text{II-6})$$

b étant la vitesse de remontée en température.

L'intégration de l'équation (II-4) permet alors d'obtenir l'expression:

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

Si le temps de relaxation varie en fonction de la température suivant une loi d'*Arrhénius* de type:

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

Où :

ΔH : enthalpie d'activation.

τ_0 : un facteur préexponentiel.

k_B : est la constante de *Boltzmann*.

L'équation (II-7) devient :

$$P(T) = P_0 \exp \left[-\frac{1}{b \tau_0} \int_{T_0}^T \exp \left(\frac{-\Delta H}{k_B T'} \right) dT' \right] \quad (\text{II-9})$$

Le courant de dépolarisation évolue alors en fonction de la température selon l'expression :

$$J(T) = \frac{P_0}{\tau_0} \exp\left(\frac{-\Delta H}{k_B T}\right) \exp\left[-\frac{1}{b\tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-\Delta H}{k_B T'}\right) dT'\right] \quad (\text{II-10})$$

Il apparaît alors sous la forme d'une courbe asymétrique dont le maximum se situe à la température :

$$T_M = \sqrt{\frac{\Delta H \cdot b \cdot \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{k_B T}\right)}{k_B}} \quad (\text{II-11})$$

L'aire sous cette courbe représente alors la polarisation à saturation P_0 .

2.4-Dépendance en température du temps de relaxation :

Le temps de relaxation τ présente diverses expressions suivant que l'on se situe en dessous ou au dessus de la température de transition vitreuse T_g .

2.4.1-Temps de relaxation en dessous de T_g :

2.4.1.1-Théorie des barrières :

Basée sur le modèle à deux sites séparés par une barrière d'énergie, cette théorie permet d'aboutir à une expression du temps de relaxation du type :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{k_B T}\right) \quad (\text{II-12})$$

L'analogie de cette expression avec celle proposée par *Arrhenius*, lors de l'étude de l'influence de la température sur la vitesse des réactions chimiques, permet de désigner dans ce cas le temps de relaxation par « τ de type *Arrhenius* ». Un tracé semi-logarithmique $\ln \tau = f\left(\frac{1}{T}\right)$ permet d'obtenir une droite dont la pente représente l'enthalpie d'activation ΔH .

2.4.1.2- Théorie d'Eyring :

Eyring [EYR36], à partir d'une théorie axée sur les processus d'activation chimique, a obtenu l'expression :

$$\tau(T) = \frac{h}{k_B T} \exp\left(\frac{-\Delta S}{k_B}\right) \exp\left(\frac{\Delta H}{k_B T}\right) \quad (\text{II-13})$$

Où h est la constante de *Planck*, ΔH et ΔS sont respectivement l'enthalpie et l'entropie apparentes d'activation.

2.4.1.3- Théorie de Hoffman-Williams et Passaglia- Phénomène de compensation :

Hoffman-Williams et Passaglia [HOF66], à partir de travaux sur les n-paraffines par relaxation mécanique, ont proposé un modèle qui permet de trouver l'expression suivante du temps de relaxation :

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

τ_c et T_c sont respectivement le temps de compensation et la température de compensation. τ_c est donné par l'expression :

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

A la température T_c , tous les temps de relaxation deviennent égaux à τ_c .

Sur un diagramme d'*Arrhenius* ($\ln \tau = f\left(\frac{1}{T}\right)$), le faisceau de droites obtenu converge en un point de coordonnées (τ_c, T_c) . On dit alors que l'on est en présence d'un phénomène de compensation.

A l'échelle moléculaire, l'apparition d'un pareil phénomène est synonyme de l'existence d'un ordre dans la phase amorphe du matériau [GOU 82].

2.4.2-Temps de relaxation au dessus de T_g :

Au dessus de T_g , l'approche est faite sur la base du modèle de *Williams, Landel et Ferry* (WLF) [WIL55]. Dans ce domaine de températures, la hauteur des barrières d'énergie devient une fonction de la température et la variation du logarithme du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température n'est plus linéaire. Le modèle d'*Arrhenius* n'est plus valable.

Williams, Landel et Ferry ont proposé alors une expression du temps de relaxation sous la forme :

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

τ_g est un facteur préexponentiel et C_1^g et C_2^g sont des constantes empiriques.

Cette dernière relation peut être mise sous la forme :

$$\tau(T) = \tau_{0v} \exp\left(\frac{1}{\alpha_f(T - T_\infty)}\right) \quad (\text{II-17})$$

appelée équation de *Vögel* [WIL55].

τ_{0v} est le temps de relaxation caractéristique de *Vögel* et T_∞ une température au dessus de laquelle il y'a une redistribution du volume libre. α_f représente le coefficient de dilatation thermique de la fraction de volume libre.

2.5-Exploitation des spectres de CTS :

L'exploitation d'un pic élémentaire de CTS permet d'aboutir au temps de relaxation τ et à l'enthalpie d'activation ΔH et ce à partir de plusieurs méthodes. Nous allons citer dans ce qui suit celles qui sont le plus couramment utilisées.

2.5.1-Méthode de la pente initiale (MPI) :

Elle est basée sur le fait qu'aux basses températures, le facteur $\exp\left(\frac{-\Delta H}{k_B T}\right)$ prédomine dans l'équation (II-10) (l'autre terme pouvant être gardé constant) de telle sorte que l'on puisse écrire $J(T)$ sous la forme :

$$J(T) = A \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T}\right) \quad (\text{II-18})$$

Avec :

$$A = \frac{P_0}{\tau_0} \exp\left[-\frac{1}{b \tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T'}\right) dT'\right] \quad (\text{II-19})$$

Ceci permet d'écrire :

$$\ln J(T) = \ln A - \frac{\Delta H}{k_B T} = C - \frac{\Delta H}{k_B T} \quad (\text{II-20})$$

La courbe représentative de la fonction $\ln J(T) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est alors une droite de pente $\left(\frac{-\Delta H}{k_B}\right)$

de laquelle on déduit l'enthalpie d'activation ΔH .

2.5.2-Méthode d'intégration partielle (MIP) :

Cette méthode a été proposée par *Bucci, Fieschi et Guidi* [BUC66], elle est la plus utilisée pour l'exploitation des résultats car elle a l'avantage de ne pas nécessiter une remontée linéaire en température.

Des relations (II-1) et (II-3) on déduit le temps de relaxation par l'équation:

$$\tau(T) = \frac{P(T)}{J(T)} \quad (\text{II-21})$$

La polarisation étant donnée par :

$$P = \frac{1}{b} \int_T^\infty J(T') dT' \quad (\text{II-22})$$

22)

On obtient alors :

$$\tau(T) = \frac{\int_T^\infty J(T') dT'}{J(T)} \quad (\text{II-23})$$

L'intégrale au numérateur est donnée par la mesure de l'aire sous le pic de thermocourants (figure II-3). Si l'on suppose d'un autre côté que le temps de relaxation suit une loi d'Arrhénius (II-8), la fonction $\ln \tau = f\left(\frac{1}{T}\right)$ sera représentée par une droite de pente $\left(\frac{\Delta H}{k_B}\right)$ de laquelle on tire ΔH , l'ordonnée à l'origine donne le facteur préexponentiel τ_0 .

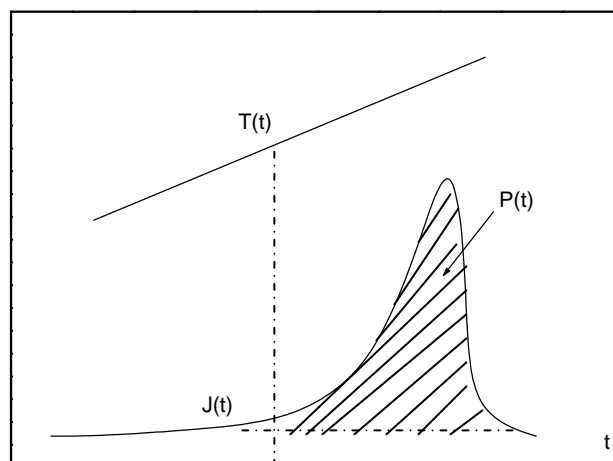


Figure II-3 : Exploitation d'un pic élémentaire de CTS par la méthode d'intégration partielle.

2.5.3- Méthode des demi-hauteurs :

Cette méthode a été proposée par *Grossweiner* [VAN75]. Elle permet d'obtenir rapidement une valeur approximative de l'enthalpie d'activation si l'on connaît avec précision la température T_M du maximum et les températures T_1 et T_2 à la mi-hauteur du pic (figure II-4). Cette méthode reste cependant peu précise. La relation empirique proposée par cet auteur donne:

$$\Delta H = 1.51 k_B \left(\frac{T_1 T_m}{T_m - T_1} \right) \quad \text{Pour: } \Delta H \gg k_B T \quad (\text{II-24})$$

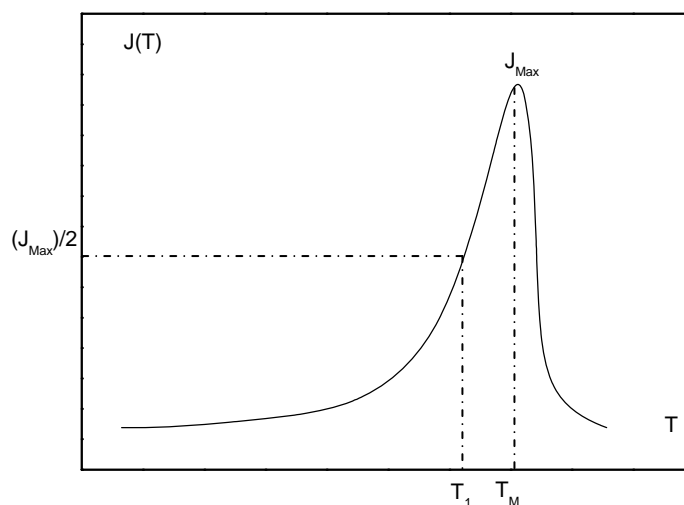


Figure II-4 : Méthode des demi-hauteurs.

2.5.4- Méthode de Benrekaa :

Cette nouvelle méthode proposée par *N.Benrekaa* [BEN 05] permet d'accéder à un calcul très rapide de l'enthalpie d'activation ΔH sans le passage par le calcul des temps de relaxation $\tau(t)$.

L'intégration dans l'équation (II-10) peut être approximée en une expansion asymptotique telle que :

$$J(T) = P\tau_0^{-1}(T) \exp \left[-\frac{\Delta H}{k_B \tau_0 b} \left(\frac{E_2(z)}{z} - \frac{E_2(z_0)}{z_0} \right) \right] \quad (\text{II-25})$$

Où $E_n(z)$ est une fonction spéciale (fonction intégrale exponentielle) donnée par :

$$E_n(z) = \int_1^{\infty} \frac{e^{-zt}}{t^n} dt \quad (\text{II-26})$$

On obtient :
$$\ln J(T) \cong \ln A - f - \frac{BT}{bf} \left(1 - \frac{2!}{f} + \frac{3!}{f^2} - \frac{4!}{f^3} + \dots \right) \exp(-f) \quad (\text{II-27})$$

Avec : $z = \frac{\Delta H}{k_B T}$, $z_0 = \frac{\Delta H}{k_B T_0}$, $f = \frac{\Delta H}{k_B T}$ pour $T < T_g$ et $f = \frac{\Delta H}{k_B (T - T_\infty)}$ pour $T > T_g$,

$$A = \frac{P_0}{\tau_0} .$$

L'interprétation des pics élémentaires CTS par l'équation (II-25) permet de calculer les trois paramètres ΔH , A et B. En se limitant aux paramètres d'ordre 1 et en utilisant l'expression de

$\frac{dJ(T)}{dT}$ au maximum du pic, on a :

$$B = \frac{b\Delta H}{k_B T_m^2} \cdot \exp\left(\frac{\Delta H}{k_B T_m}\right) \quad (\text{II-28})$$

En se limitant toujours aux paramètres d'ordre 1, la densité de courant peut s'écrire :

$$J(T) = A \exp\left\{-\frac{\Delta H}{k_B T} - \frac{T^2}{T_m^2} \exp\frac{\Delta H}{k_B} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T}\right)\right\} \quad (\text{II-29})$$

La densité de courant au maximum du pic peut alors être exprimée par :

$$J(T_M) = A \exp\left\{-\frac{\Delta H}{k_B T_M} - 1\right\} \quad (\text{II-30})$$

On déduit l'enthalpie ΔH par :

$$\Delta H = \frac{k_B T_M^2 J(T_M) e}{P_0 b} \quad (\text{II-31})$$

Avec :

- $\ln(e)=1$
- P_0 = polarisation totale représentant l'aire sous le pic de thermocourants.

3-La méthode de l'analyse enthalpique différentielle (DSC) :

L'analyse enthalpique différentielle est l'une des méthodes qui permet de suivre l'évolution des propriétés thermiques des matériaux. Elle est utilisée pour déterminer et quantifier les processus endothermiques et exothermiques accompagnant une transition physique au sein d'un polymère [ZOU 02].

L'avantage de cette technique est de permettre de réaliser un bilan énergétique par la mesure des enthalpies de cristallisation ΔH_c et de fusion ΔH_m [MES 97].

3.1-Principe de la méthode :

Le dispositif de la DSC est constitué de deux fours, l'un contenant le creuset avec l'échantillon à étudier et l'autre un échantillon de référence (figure II-5)

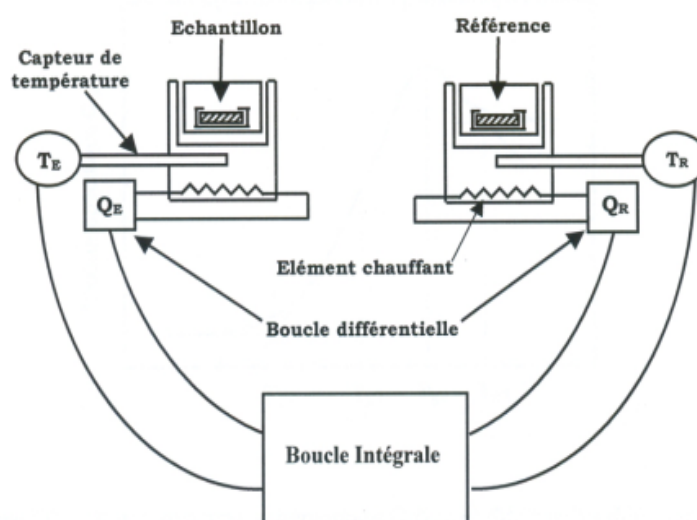


Figure II-5: Schéma de principe de l'analyse enthalpique différentielle (DSC).

La mesure s'effectue selon le principe de « compensation de puissance » [ZOU 02] : les deux fours sont chauffés de manière à maintenir une variation de température constante. Pour la référence, la puissance de chauffe est constante puisqu'elle ne présente aucune transition. Par contre, l'échantillon à étudier présente des transitions endothermiques ou exothermiques. Des variations de flux de chaleur avec l'extérieur sont donc enregistrées : la puissance de chauffe doit être réajustée pour réduire ces écarts énergétiques. Elle est proportionnelle à la quantité de chaleur dH absorbée ou fournie par l'échantillon lors d'une transition.

La variation en température étant linéaire $\left(\frac{dT}{dt} = cste\right)$, les thermogrammes de DSC enregistrés donnent la variation du flux d'énergie $\frac{dH}{dt}$ échangé par l'échantillon avec l'extérieur comme il apparaît sur la figure II-6.

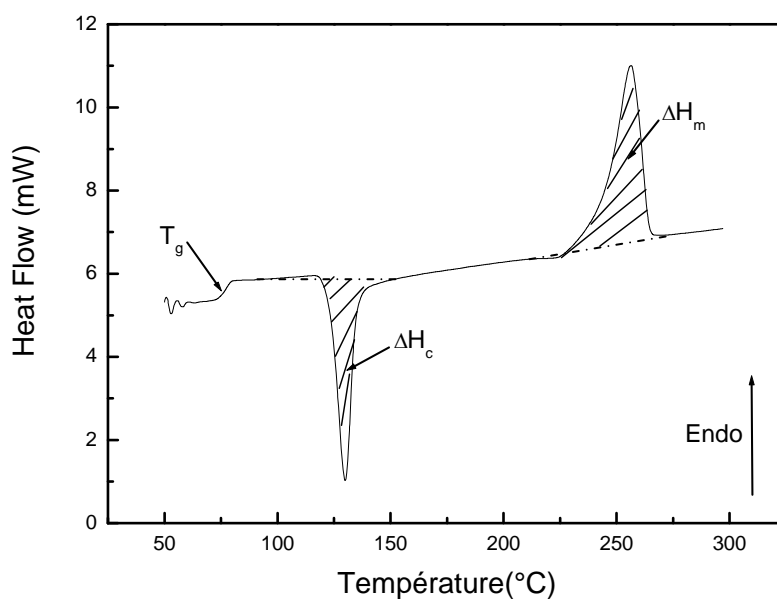


Figure II-6: Thermogramme de DSC d'un polymère amorphe (PET).

3.2- Analyse du thermogramme de DSC :

L'analyse des thermogrammes de DSC permet de déterminer la chaleur spécifique C_p de l'échantillon de masse m , par la relation :

$$C_p = \frac{1}{m} \frac{dH}{dT} \quad (\text{II-32})$$

Les variations de C_p traduisent l'existence d'une transition du fait d'une évolution de l'état de l'échantillon. Il existe trois zones de forte variation de la chaleur spécifique dans un thermogramme DSC d'un polymère. Le premier changement qui apparaît est un saut de chaleur spécifique endothermique au niveau de la température de transition vitreuse T_g . A des températures plus élevées, on rencontre un pic exothermique de cristallisation, centré sur la température T_{cr} dite de cristallisation. A des hautes températures, on observe un pic endothermique lié à la fusion centré sur la température de fusion T_m (figure II-6) [BER 06].

3.2.1-Détermination de T_g à partir du saut endothermique:

La transition vitreuse est caractéristique du passage d'un état vitreux, donc métastable, à un état caoutchoutique stable. Elle est caractérisée par :

- Le saut de chaleur spécifique ΔC_p : sa valeur est obtenue à partir des points de décrochement de la ligne de base avant et après transition.
- La température de transition vitreuse T_g : elle est généralement déterminée au point d'inflexion du saut ΔC_p . La figure II-7 montre une courbe typique de $C_p(T)$ d'un polymère dans le domaine de transition vitreuse. Il ressort de cette courbe que l'on peut déterminer T_g à partir de quatre manières différentes :

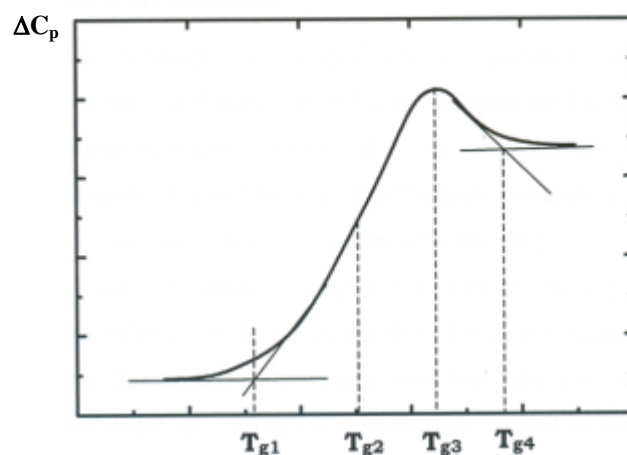


Figure II-7: Différentes valeurs de T_g .

Tg₁ : 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.

Tg₂ : est la température où la courbe $C_p(T)$ présente un point d'inflexion ou bien celle où $C_p(T)$ est égale à la moyenne arithmétique de C_p (verre) et de C_p (liquide). Cette dernière est souvent prise comme référence de la température T_g , on la note parfois par T_g (midpoint).

Tg₃ : est la température où la vitesse de modification structurale du système est maximale.

Tg₄ : est la température pour laquelle on peut considérer que cet état d'équilibre métastable est atteint.

3.2.2-Pics de cristallisation et de fusion :

Parmi les transitions s'effectuant entre deux états stables distincts, on peut citer notamment la cristallisation (passage d'un état amorphe à un état cristallin) et la fusion (passage d'un cristal à un liquide).

Les paramètres caractéristiques de ces transitions sont, respectivement :

- Les variations d'enthalpie ΔH_c ou ΔH_m relatives à la cristallisation et la fusion. Elles correspondent à l'aire sous le pic associé à la transition (figure II-6).
- La température de cristallisation T_{cr} et la température de fusion T_m sont prises à l'extrême des pics (minimum pour la cristallisation et maximum pour la fusion).
- La connaissance des variations d'enthalpie de cristallisation et de fusion nous permet de connaître le taux de cristallinité χ_c de l'échantillon.

3.2.3-Détermination du taux de cristallinité :

Plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées pour la détermination du taux de cristallinité des polymères. Celui-ci est l'une des caractéristiques les plus importantes qui

détermine les propriétés mécaniques (dureté) et chimiques (résistance chimique) de ces matériaux.

La DSC est la technique la plus utilisée dans cette étude [RUN 86]. L'une des procédures par cette technique consiste à tracer une ligne de base passant par le point de fusion et la fin du pic de cristallisation comme il apparaît sur la figure II-8 et à déterminer l'enthalpie de fusion ΔH_m . Le taux de cristallinité est alors donné par la relation :

$$\chi_c = \frac{\Delta H(T_m)}{\Delta H(T_m^0)} \quad (\text{II-33})$$

Où :

- $\Delta H(T_m)$: Enthalpie de fusion à T_m .
- $\Delta H(T_m^0)$: Enthalpie de fusion d'un polymère totalement cristallin mesurée au point d'équilibre T_m^0 .

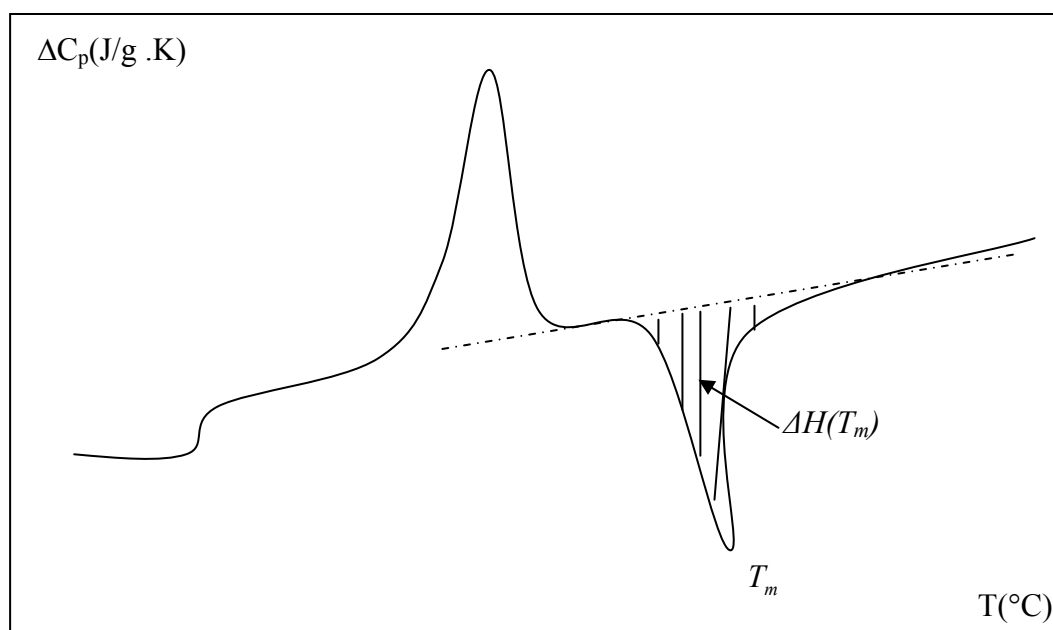


Figure II-8: Première méthode de calcul du taux de cristallinité χ_c .

Une autre procédure en DSC a permis de déterminer l'expression du taux de cristallinité qui dépend non seulement de l'enthalpie de fusion ΔH_m mais aussi de l'enthalpie de cristallisation ΔH_c .

Dans ce cas le taux de cristallinité est donné par l'expression suivante :

$$\chi_c (\%) = 100 \times \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^0} \quad (\text{II-34})$$

ΔH_m^0 : enthalpie de fusion du matériau totalement cristallin.

Bien que ces deux dernières expressions donnent des résultats acceptables, la procédure de détermination des enthalpies de cristallisation et de fusion présente cependant certaines incohérences :

- 1) La ligne de base séparant les zones exothermiques et endothermiques est tracée arbitrairement et ne reflète pas la chaleur spécifique du matériau partiellement cristallin.
- 2) La gamme s'étendant entre la fin de la cristallisation et le début de la fusion n'est pas prise en considération.

Plusieurs auteurs ont proposé d'autres expressions basées sur des concepts de calcul différents. En 1997, *Khann* et al [KHA 97] ont proposé pour le nylon 6 une méthode dans laquelle la ligne de base est tracée entre deux températures : l'une après T_g et l'autre au dessus de T_m . Ces auteurs ont admis que le matériau au delà de T_g est un mélange de liquide et de solide et donc, la chaleur spécifique dépend du taux de cristallinité χ_c . Ils ont alors utilisé l'équation (II-34) pour déterminer χ_c .

Gray et *Richardson* [RIC 72] ont proposé séparément une procédure correcte pour mesurer χ_c dans laquelle l'enthalpie de fusion est mesurée au début du point de fusion en soustrayant ΔH_f du liquide super-refroidi de ΔH_f totale. Cette méthode a été appelée la méthode de l'enthalpie totale. L'expression de χ_c obtenue est alors donnée par :

$$\chi_c (\%) = \frac{\Delta H_m(T_{onset})}{\Delta H_m^0(T_{onset})} \quad (\text{II-35})$$

Où :

$\Delta H_m(T_{onset})$: enthalpie de fusion à une température prise au début de la fusion.

$\Delta H_m^0(T_{onset})$: enthalpie de fusion d'un échantillon totalement cristallin.

En 1990, *Mathot* et al [MAT 83], [MAT 90] ont proposé une autre méthode, basée sur les enthalpies de cristallisation, où le taux de cristallinité a l'expression suivante :

$$\chi_c = \frac{h_a(T_1) - h_x(T_1)}{h_a(T_1) - h_c(T_1)} \quad (\text{II-36})$$

$h_a(T_1)$, $h_c(T_1)$ et $h_x(T_1)$ sont respectivement les enthalpies de polymères amorphes, cristallin et semi-cristallin à la température T_1 .

L'expression la plus récente est celle proposée par *Hay* et al [KON 02]. La méthode consiste à évaluer l'enthalpie résiduelle ΔH_R de l'échantillon à une température T_1 (qui peut être la température ambiante) et qui doit être proche de la température de transition vitreuse T_g . ΔH_R s'écrit :

$$\Delta H_R = \Delta H_{12} + \Delta H_{21} \quad (\text{II-37})$$

Dans laquelle :

$$\Delta H_{21} = \int_{T_2}^{T_1} C_{pa} dt \quad (\text{II-38})$$

Avec :

ΔH_R : enthalpie résiduelle de fusion à T_1 .

ΔH_{12} et ΔH_{21} : représentent des changements d'enthalpie lors du chauffage et du refroidissement.

C_{pa} : chaleur spécifique du polymère amorphe.

Dans ce cas le taux de cristallinité est donné par l'expression :

$$\chi_c(T_1) = \frac{\Delta H_R}{\Delta H_f^\circ(T_1)} = \frac{\Delta H(T_1)}{\Delta H_f(T_1)} \quad (\text{II-39})$$

Au vu de ce qui a précédé, on note que les procédures de calcul du taux de cristallinité χ_c sont diverses et proches les unes des autres. Les résultats de la littérature montrent que les valeurs de χ_c obtenues à partir de ces différentes méthodes sont proches pour un même polymère.

Dans le cas de nos résultats expérimentaux, nous avons fait appel à la relation (II-34) qui est la plus couramment utilisée et qui permet de déterminer χ_c avec une bonne précision.

3.2.4-Détermination du taux de phase amorphe mobile :

Le taux de la phase amorphe mobile dépend du saut de la capacité calorifique ΔC_p lors de la transition vitreuse. Pour le calculer on utilise, l'expression proposée par *Chen et al* [CHE 88] :

$$\chi_{am}(\%) = 100 \times \frac{\Delta C_p(T_g)}{\Delta C_{p_0}(T_g)} \quad (\text{II-40})$$

Où ΔC_{p_0} = saut de la capacité calorifique pour un matériau totalement amorphe.

3.2.5-Détermination du taux de phase amorphe rigide :

Une fois les taux de phase cristalline (χ_c) et amorphe mobile (χ_{am}) obtenus, on détermine le taux de phase amorphe rigide (χ_{ar}) à partir de l'équation :

$$\chi_c + \chi_{am} + \chi_{ar} = 1 \quad (\text{II-41})$$

D'où :

$$\chi_{ar} = 1 - (\chi_c + \chi_{am}) \quad (\text{II-42})$$

Chapitre III :

Bancs de mesures et matériau

Résumé : Dans ce chapitre, nous ferons une présentation du matériau à étudier, qui est le polyéthylène téréphtalate (PET), ainsi que ses principales caractéristiques physiques et chimiques qui font de lui un polymère à grand intérêt pour la recherche fondamentale. Nous passerons en revue aussi les deux dispositifs expérimentaux (bancs de mesures par CTS et DSC) qui nous ont permis d'étudier l'effet de la température sur le comportement du PET.

1-Introduction :

Au cours de l'étude que nous avons réalisée, nous avons utilisé deux techniques expérimentales qui nous ont permis d'étudier les différentes propriétés physiques, chimiques et autres du matériau, qui est dans notre cas le polyéthylène téréphtalate (PET). Nous estimons important de rappeler le protocole d'analyse de chaque méthode expérimentale ainsi que les différentes caractéristiques du PET.

2-Matériau :

2.1-Généralités :

Depuis un certain nombre d'années le polyéthylène téréphtalate (PET) s'est imposé sur le marché de l'emballage. En même temps, un effort très important a été consenti dans le domaine scientifique afin d'étudier ce polymère. Dans ce contexte, notre travail a consisté en l'étude de l'influence de la température sur le comportement et la morphologie d'un film transparent de PET commercialisé par « Dupont Teijin Films ». Il se présente sous forme de films minces d'une épaisseur moyenne de 50 μm .

Ce matériau est un thermoplastique linéaire, il appartient à la famille des polyesters aromatiques. Il présente une instabilité plastique à des températures proches de celle de la température de transition vitreuse ($T_g=79^\circ\text{C}$). Il présente aussi une transition α aux alentours de 82°C et une transition ρ à des températures élevées ($T=120^\circ\text{C}$). Le PET cristallise à partir

de 115°C et sa fusion est obtenue à des températures comprises entre $T_m=255^\circ\text{C}$ et $T_m=265^\circ\text{C}$.

Comme tout polymère, le PET est une macromolécule constituée de petits monomères qui sont les motifs de répétition formés d'un noyau phényle, responsable de la rigidité de la chaîne macromoléculaire, associé de chaque côté à un radical carboxyle (-COO-). Ce dernier est relié à son tour à un radical éthyle ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$) responsable de la flexibilité de cette même chaîne (figure III-1) [LAN 99].

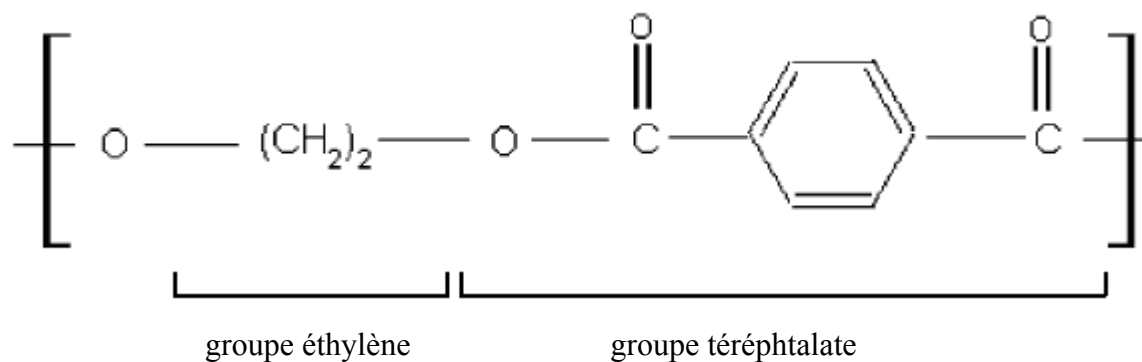


Figure III-1: Unité de répétition du PET.

Les principales caractéristiques physiques du PET sont rassemblées dans le tableau III-1 [BER 06].

Tableau III-1: Quelques grandeurs caractéristiques du PET.

Permittivité relative ($f < 10^6$ Hz)	$3 < \epsilon_r < 3.2$
Chaleur spécifique volumique	$1.74 \cdot 10^6 \text{ j/m}^3 \cdot \text{K}$
Contrainte au seuil d'écoulement	80Mpa
Température de transition vitreuse	$75\text{-}80^\circ\text{C}$
Température de fusion	256°C
Indice de réfraction	1.64
Masse volumique	$1.30\text{-}1.45 \text{ g/c m}^3$
Résistivité électrique	$10^8 \Omega \cdot \text{cm}$
Module de traction	2000 Mpa
Module de Young	$3.40 \cdot 10^9 \text{ Pa}$
Absorption d'eau 24h	$< 0.5\%$
Tension de claquage	180kV/cm

2.2-Maille cristalline :

L'organisation moléculaire du PET est expliquée par une conformation plane, c'est-à-dire que le noyau benzénique se trouve dans le plan du zigzag planaire (figure III-2). Ce zigzag est formé par le groupement éthyle (CH_2) où sa conformation est dite trans [BAC 99].

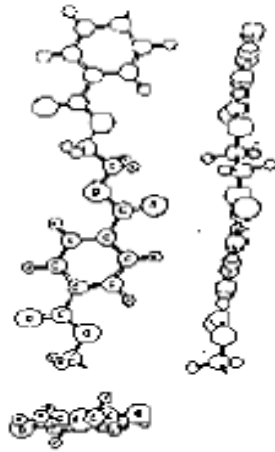


Figure III-2: Représentation spatiale de la chaîne de PET.

Cependant, la forme la plus courante correspond à une maille cristalline triclinique ne contenant qu'un motif constitutif. La distance de répétition de la molécule est de 10.75Å (figure III-3). Le tableau III-2 rassemble les paramètres de la maille cristalline du PET [DAU 54].

Tableau III-2: Paramètres de la maille cristalline du PET.

$a=4.56\text{Å}$	$\alpha=98.6^\circ$
$b=5.59\text{Å}$	$\beta=118^\circ$
$c=10.75\text{Å}$	$\gamma=112^\circ$

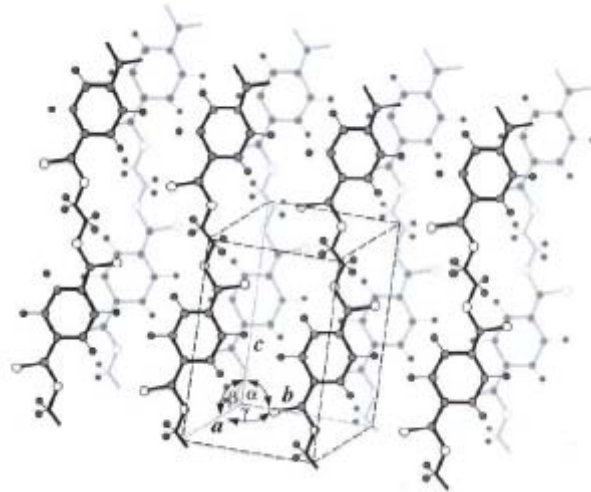


Figure III-3: Maille cristalline élémentaire du PET.

2.3-Synthèse du PET :

Le processus de production du PET est basé sur deux types de réactions différentes : la première est celle de la purification du PET. Elle enveloppe deux étapes : la première étape est une réaction d'estérification au cours de laquelle l'acide téréphtalique réagit avec l'éthylène glycol (EG) à des températures comprises entre 240°C et 260°C et avec une pression comprise entre 300 et 500 kPa. La deuxième étape est une réaction de transestérification où le diméthyl téréphtalate (DMT) réagit avec l'éthylène glycol (EG) à des températures comprises entre 140°C et 220°C et une pression de 140 kPa (figure III-4(a)) [AWA 05].

La deuxième réaction est celle de la polycondensation, elle est due essentiellement à la réaction des macromolécules entre elles [BER 06]. Ce processus est conditionné par une température comprise entre 280°C et 290°C et une pression de 50 à 100 Pa. Cette réaction fait augmenter le degré de polymérisation (DP) d'une façon remarquable et au delà de cette réaction le PET est prêt aux différentes applications (figure III-4(b)) [AWA 05].

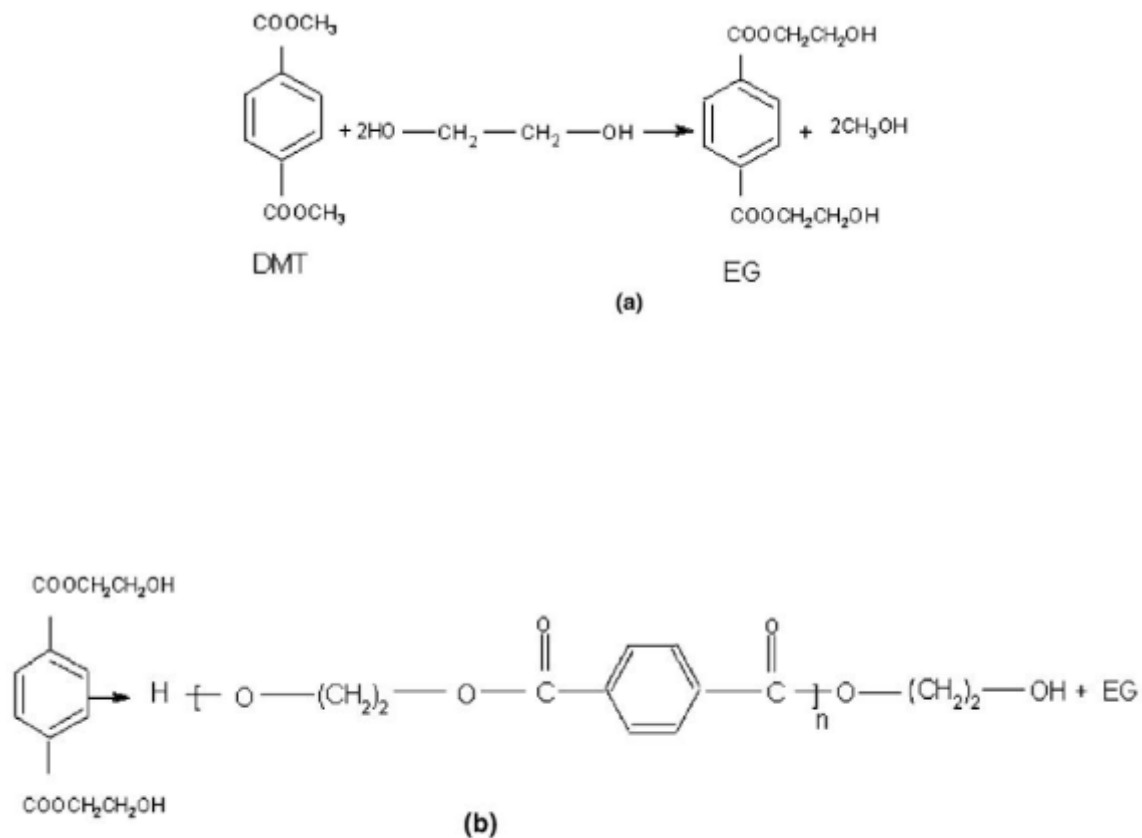


Figure III-4: Réaction de synthèse du PET.

(a) : purification, (b) : réaction de polycondensation.

2.4-Cristallisation et transitions thermiques du PET :

Les transitions thermiques telles que la fusion et la cristallisation font l'objet de plusieurs recherches modernes [CAN 00] [KON 02] [CAG 93].

Le PET a une température de fusion (T_m) élevée comprise entre 255 et 265°C à cause de la présence du noyau benzénique qui est responsable de la rigidité du polymère. Un recuit caoutchoutique peut le rendre assez cristallin. La température de transition vitreuse T_g varie entre 75 et 82°C.

Durant l'analyse thermique du PET, plusieurs phénomènes intéressants vont apparaître comme toutes les transitions de phases qui existent et qui sont attribuées à la réorganisation morphologique et structurale. Parmi ces phénomènes, on note la cristallisation du PET qui peut être induite par refroidissement à partir de l'état fondu de même que par chauffage (cristallisation à froid) ou par étirement à partir de l'état vitreux.

En effet, selon le traitement thermique qu'il subit, ce polymère peut être obtenu dans un état totalement amorphe (refroidissement rapide à partir de l'état fondu) comme il peut se présenter dans un état semi-cristallin et atteindre des taux de cristallinité assez élevés [CAN 07].

3-Dispositifs expérimentaux :

3.1-Dispositif expérimental de mesures par CTS :

Le banc de mesures par CTS est un dispositif expérimental utilisé essentiellement pour détecter les différentes relaxations et transitions qui existent dans les polymères (figure III-5).

Il nous a permis de mettre en évidence le mode de relaxation α qui existe dans le PET après avoir fait subir à l'échantillon des recuits caoutchoutiques pendant des durées différentes. Ce dispositif comprend trois parties :

- 1- La cellule de mesure.
- 2- Le groupe de pompage.
- 3- Le système de mesure et d'enregistrement.



Figure III-5: Dispositif de mesures par CTS.

3.1.1-Cellule de mesure :

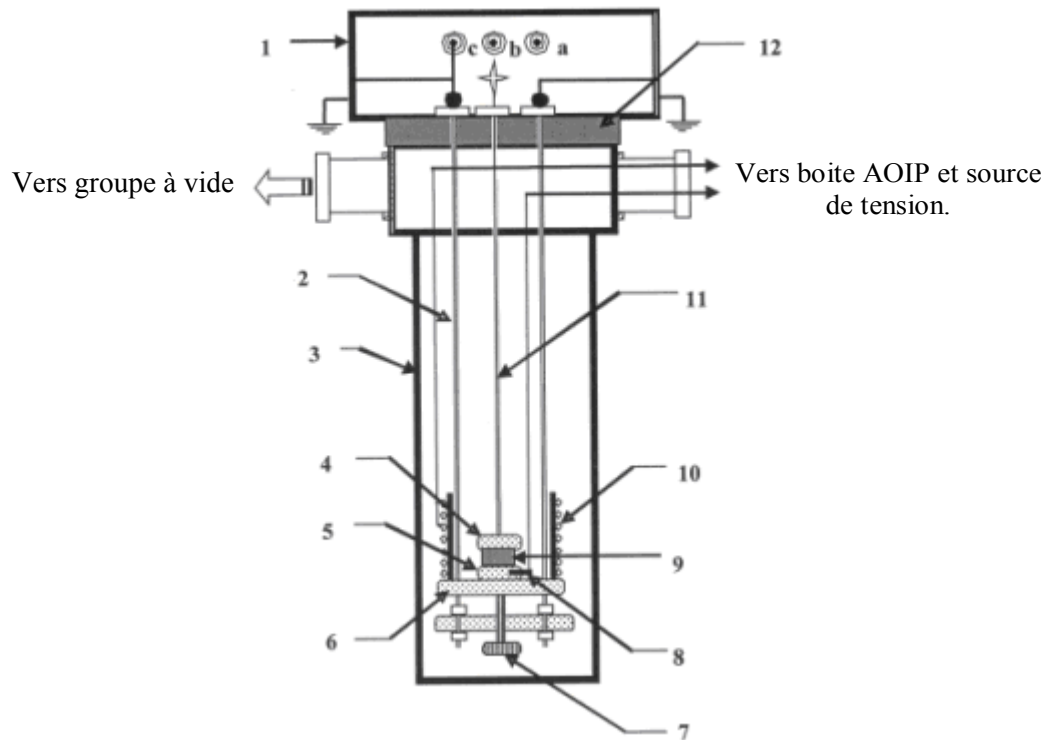
La cellule de mesure (figure III-6) est un cylindre creux, en acier inoxydable. Elle présente trois passages : le premier contient deux vannes, dont l'une est destinée à faire le vide et l'autre sert à injecter le gaz sec (Azote). Le deuxième passage sert à alimenter le système de chauffage par l'intermédiaire d'une source de tension alternative (48V) qui permet d'avoir des remontées contrôlées en température. Quand au troisième passage, il sert à relier la cellule au système de mesure et d'acquisition.

L'échantillon à étudier est placé entre deux plaques circulaires identiques de diamètre 14mm, horizontales et qui constituent les électrodes d'un condensateur plan. Le contact échantillon – électrodes est assuré par une vis qui se serre avec une pression constante durant toutes les manipulations. Ce système est maintenu en place grâce à des tiges rigides qui servent aussi d'amenées de courant électrique. L'isolation de ces tiges est assurée au moyen de téflon qui a aussi pour effet de supprimer les dépolarisations parasites [BEN 05].

Une sonde en platine de type Pt100 est insérée dans l'électrode de masse, à travers un trou qui la met en position proche de l'échantillon. Son rôle est de mesurer la température de l'échantillon avec une grande précision. Quant à l'électrode de mesure, elle peut être connectée à trois positions qui sont :

- (a) Position qui permet la polarisation de l'échantillon par un champ électrique.
- (b) Position qui permet de mesurer le courant de dépolarisation à travers un électromètre sensible.
- (c) Position qui permet de court-circuiter l'échantillon.

La variation de la température de l'échantillon est assurée au moyen d'une résistance chauffante « thermocoax » de 30Ω , enroulée en spirale sur un cylindre métallique qui entoure le système électrodes-échantillon. Elle permet d'obtenir un flux uniforme de chaleur autour de l'échantillon. Le refroidissement de l'échantillon est obtenu en plongeant la cellule dans un vase Dewar contenant de l'azote liquide.



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

Figure III-6: Coupe longitudinale de la cellule de mesure.

3.1.2-Le groupe de pompage :

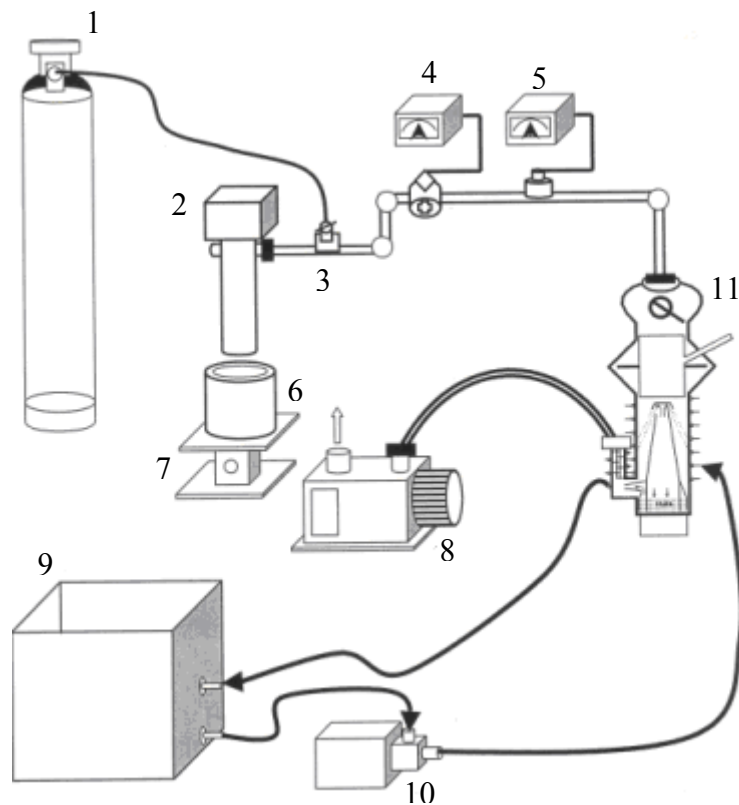
Le groupe de pompage (figure III-7) est relié à la cellule de mesure à travers l'un des passages qu'elle contient par le biais d'un tuyau métallique flexible (tombac) afin d'éviter les transmissions de vibrations mécaniques. Ce groupe permet de faire un dégazage et d'éliminer toute trace de vapeur d'eau et d'impuretés qui peuvent fausser les mesures. Il est constitué d'une pompe primaire à palettes de type Alcatel couplée à une pompe secondaire à diffusion d'huile qui permettent d'obtenir un vide assez poussé de l'ordre de 10^{-5} mbar . Le corps de cette dernière est refroidi à l'aide d'une circulation d'eau afin d'éviter toute remontée d'huile vers la cellule. Pour effectuer toutes les opérations de pompage, nous avons disposé d'un ensemble de vannes. La mesure de la pression à l'intérieur de la cellule de mesure se fait avec des manomètres à sortie analogique.

3-1-3 Le système de mesure et d'enregistrement :

Les différentes opérations de polarisation, dépolarisation et enregistrement sont effectuées au moyen des appareils suivants :

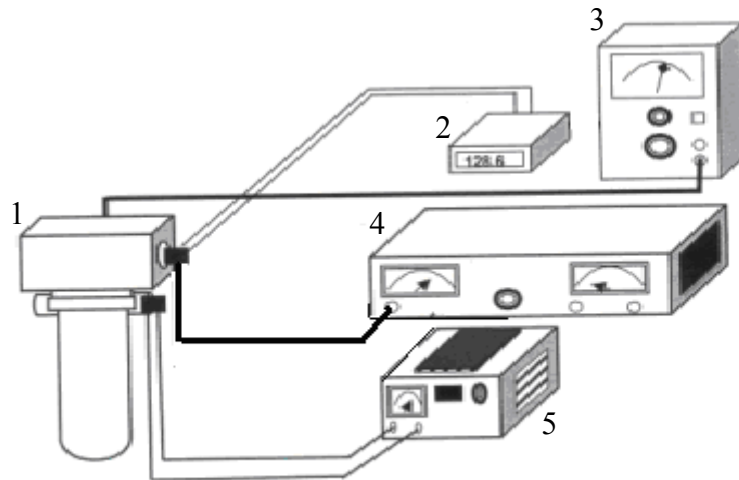
- Une source de tension HEWLETT PACKARD de type HP 712C, couvrant la gamme (0-600V) servant à polariser les échantillons à étudier.
- Un électromètre KEITHLEY 610C de sensibilité limite 10^{-14} A qui enregistre le courant de dépolarisation.
- Une sonde (Pt 100) branchée sur un thermomètre digital (TN2AS) qui permet de lire la température et possède une sortie analogique pour assurer l'enregistrement.
- Une table traçante, de type SEFRAM, à laquelle sont reliées les sorties analogiques du thermomètre digital et de l'électromètre afin d'enregistrer le courant de dépolarisation en fonction de la température.

Le système de mesure et tous les branchements électriques sont représentés sur la figure III-8.



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

Figure III-7: Groupe de pompage



- 1) Cellule de mesure
- 2) Lecteur de température
- 3) Electromètre KEITHLEY 610C
- 4) Source de tension de polarisation
- 5) Source de tension de chauffage

Figure III-8: Système de mesure et d'enregistrement.

3.2-Dispositif expérimental d'analyse enthalpique différentielle (DSC) :

Pour étudier l'évolution de la cristallinité du PET en fonction des différents recuits thermiques, nous avons utilisé la méthode d'analyse enthalpique différentielle (DSC). Celle-ci permet de détecter les effets thermiques tels que déjà cités précédemment (chapitre II). L'appareil que nous avons utilisé est un Q10TA de Technical Analysis. Le système est initialement étalonné en température et en puissance calorifique à l'aide d'un échantillon

d'Indium. La ligne de base est déterminée à l'aide d'une capsule vide à la même vitesse de chauffe ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) que celle des échantillons analysés.

Les échantillons qui ont une masse de 10mg sont sertis dans des capsules en aluminium puis placés dans la cellule de mesure. Le gaz d'azote est injecté dans le calorimètre avec un débit de 70 ml/mn. La figure III-9 représente le dispositif expérimental de la DSC Q10TA.



Figure III-9: Dispositif de mesures par DSC.

Chapitre IV : ***Résultats expérimentaux et interprétation***

Résumé : Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats de l'étude que nous avons réalisée par DSC et par CTS sur le PET. Après avoir caractérisé le matériau à partir de ces deux techniques expérimentales, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet du recuit caoutchoutique. Par analyse enthalpique différentielle, nous avons fait subir à l'échantillon deux types de recuit : isotherme et isochrone et nous avons étudié l'évolution des différents paramètres. Par l'enregistrement de courants thermiquement stimulés nous nous sommes intéressés à l'effet du recuit isotherme sur le mode de relaxation α situé au voisinage de la température de transition vitreuse T_g . Une étude comparative des résultats obtenus par les deux méthodes expérimentales a été faite dans le but de faire apparaître une troisième phase au sein du matériau dénommée phase amorphe rigide.

Partie A :

Etude par la méthode d'analyse enthalpique différentielle (DSC)

1-Introduction :

L'étude de l'effet du recuit caoutchoutique nous permet de suivre l'évolution de la cristallinité du matériau à partir du calcul du taux de cristallinité χ_c . Ce facteur dépend fortement des changements morphologiques qui apparaissent dans la structure de départ de l'échantillon après des traitements thermiques. Plusieurs autres paramètres caractéristiques du PET vont subir des modifications sous l'effet de la température tel que le taux de phase amorphe mobile (χ_{am}) ce qui est en accord avec l'existence de deux phases au sein du PET. Cependant, ces dernières années, l'idée d'un modèle à trois phases a été proposée pour décrire le comportement du PET. Ce modèle repose sur la présence d'une troisième phase appelée : phase amorphe rigide (χ_{ar}). La mise en évidence de cette dernière constitue l'un des objectifs du travail que nous avons réalisé.

2-Thermogramme de DSC de l'échantillon de référence (PET amorphe) :

L'échantillon de référence, tel que commercialisé par « Dupont Teijin Films », se présente sous la forme d'un film transparent et amorphe. Il est découpé en petits carrés de masse 10mg puis serti dans des coupelles en aluminium. Nous avons dans un premier temps enregistré le thermogramme de DSC de cet échantillon qui nous a servi de thermogramme de référence. La figure IV-1 représente l'enregistrement obtenu avec une vitesse de remontée en température égale à 10°C/min. La courbe reproduite fait apparaître un saut endothermique à la température $T_g = 79^\circ\text{C}$, caractéristique de la transition vitreuse, un pic exothermique de cristallisation situé à la température $T_{cr} = 130^\circ\text{C}$ et un pic endothermique associé à la fusion et positionné à la température $T_m = 256^\circ\text{C}$.

Le taux de cristallinité de cet échantillon de référence, calculé à partir de la relation (II-34), a été estimé à 7.56%. Dans cette relation nous avons pris pour ΔH_m^0 la valeur empirique 117.6 J/g relative au PET et donnée par la littérature [DOU 07], [BER 06].

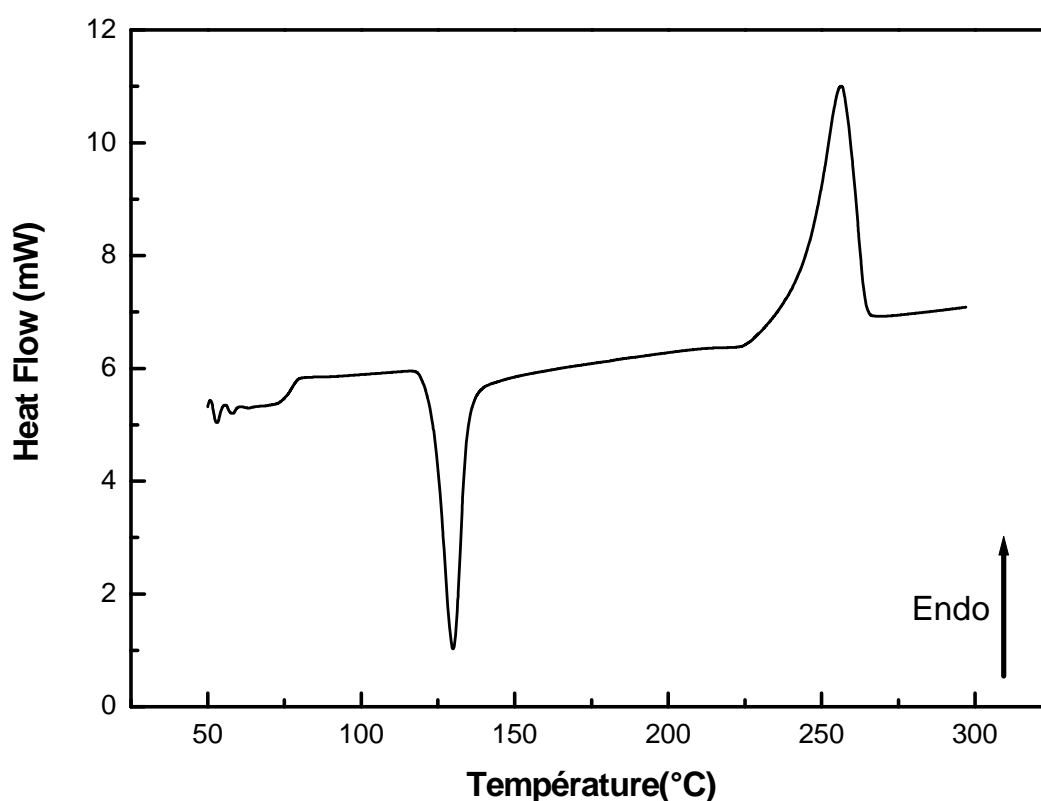


Figure IV-1: Thermogramme de DSC de l'échantillon de référence.

3-Traitements thermiques effectués sur le PET amorphe :

Le but des traitements thermiques que nous avons fait subir au matériau est d'obtenir des échantillons à différents taux de cristallinité à partir de recuits isothermes et isochrones. Au départ l'échantillon, placé dans une coupelle, est chauffé jusqu'à une température de l'ordre de 300°C supérieure à la température de fusion du PET. A partir de cette température l'échantillon est soumis à une trempe en le plongeant dans de la glace. On obtient de ce fait un matériau amorphe à très faible taux de cristallinité. L'étape suivante consiste à placer la coupelle dans une étuve et à la chauffer jusqu'à la température de recuit T_r choisie. Elle y est alors maintenue pendant une durée Δt_r appelée durée du recuit. Cette procédure est appelée cristallisation froide à l'inverse de la cristallisation chaude où la température T_r est atteinte à partir de l'état fondu. Une fois cette durée écoulée, la coupelle est placée dans le four du dispositif de DSC et un balayage en température à la vitesse de chauffe de 10°C/min permet d'enregistrer le thermogramme relatif à chaque recuit.

Nous avons ainsi traité l'échantillon sur la base de deux types de recuit : un recuit isochrone où la durée Δt_r du recuit est maintenue fixe ($\Delta t_r = 1h$) et un recuit isotherme pendant lequel la température de recuit T_r est fixée ($T_r = 100^\circ C$).

4-Thermogrammes relatifs aux différents recuits :

4.1-Recuit isochrone ($\Delta t_r = 1h$):

Nous avons effectué une série de recuits isochrones, où nous avons fixé la durée du recuit à $\Delta t_r = 1h$ et où nous avons fait varier la température de recuit T_r de 90°C jusqu'à 155°C.

Les thermogrammes obtenus sont reproduits sur la figure IV-2 et font apparaître un saut endothermique de chaleur spécifique $\Delta C_p (T_g)$ au voisinage de 79°C qui caractérise la température de transition vitreuse T_g du PET. Celui-ci tend à diminuer en amplitude à partir d'une température de recuit $T_r = 105^\circ C$ comme il apparaît sur la figure IV-3. La figure IV-4 montre une augmentation sigmoïdale de la température T_g avec la température de recuit. La température de transition vitreuse passe ainsi de 79°C pour l'échantillon de référence à $T_g = 90^\circ C$ pour $T_r = 155^\circ C$. Au fur et à mesure que la température de recuit augmente, le pic exothermique de cristallisation qui apparaît à une température $T_{cr} = 130^\circ C$, aura une amplitude de plus en plus faible (figures IV-2 et IV-7) et on observe une augmentation de la température

de cristallisation comme le montre la figure IV-5. A partir de $T_r=110^\circ\text{C}$ ce pic disparaît au profit d'un faible pic endothermique, évoluant en intensité et en position dans le même sens que la température de recuit comme il apparaît sur la figure IV-2.

Le pic endothermique apparaissant à haute température sur cette dernière figure est associé à la fusion du matériau. Il a un maximum situé à une température voisine de 256°C attribuée à la température de fusion T_m du PET. La forme et l'intensité de ce pic varient peu en fonction de la température de recuit comme le montrent les thermogrammes de la figure IV-2 et le confirment les tracés $T_m=f(T_r)$ et $\Delta H_m=f(T_r)$ des figures IV-6 et IV-7.

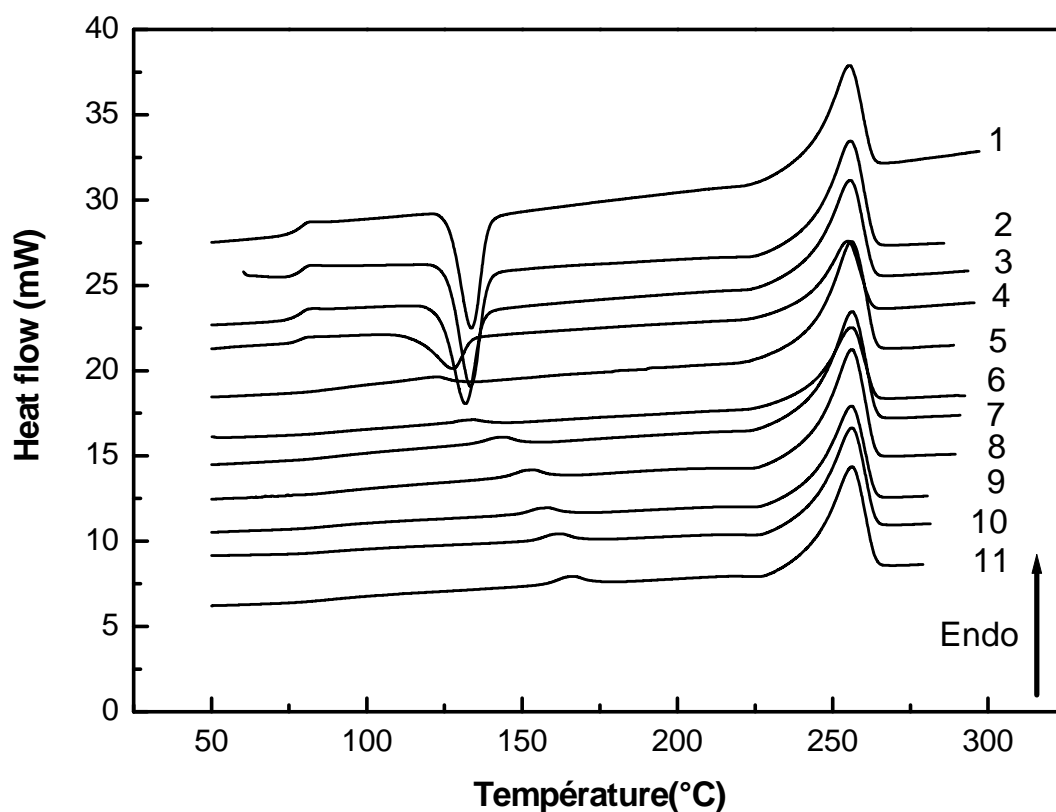


Figure IV-2 : Thermogrammes de DSC des échantillons recuits.

- (1) : $T_r=90^\circ\text{C}$, (2) : $T_r=95^\circ\text{C}$, (3) : $T_r=100^\circ\text{C}$, (4) : $T_r=105^\circ\text{C}$, (5) : $T_r=110^\circ\text{C}$, (6) : $T_r=120^\circ\text{C}$,
(7) : $T_r=130^\circ\text{C}$, (8) : $T_r=140^\circ\text{C}$, (9) : $T_r=145^\circ\text{C}$, (10) : $T_r=150^\circ\text{C}$, (11) : $T_r=155^\circ\text{C}$.

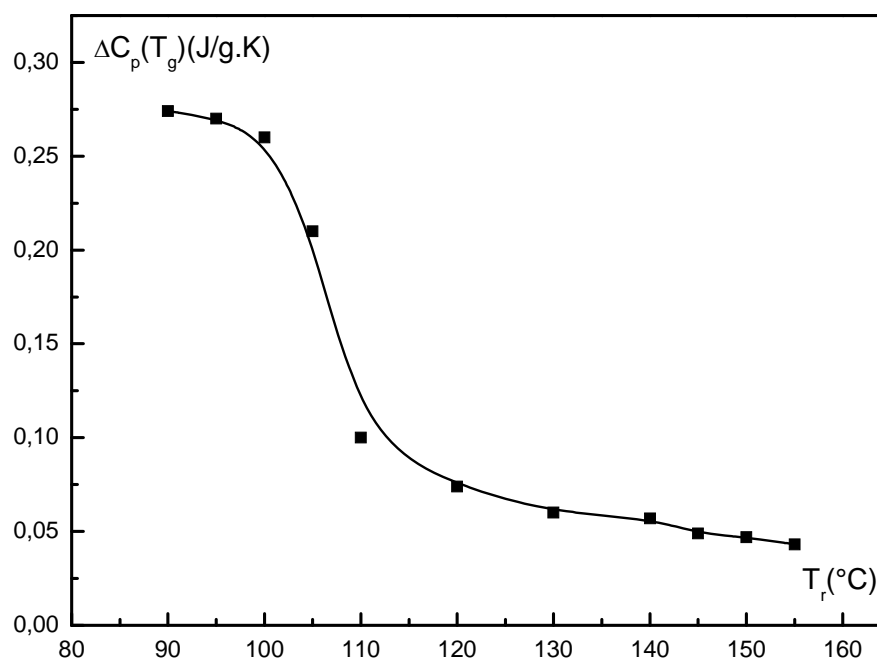


Figure IV-3: Variation du saut $\Delta C_p(T_g)$ en fonction de la température de recuit T_r .

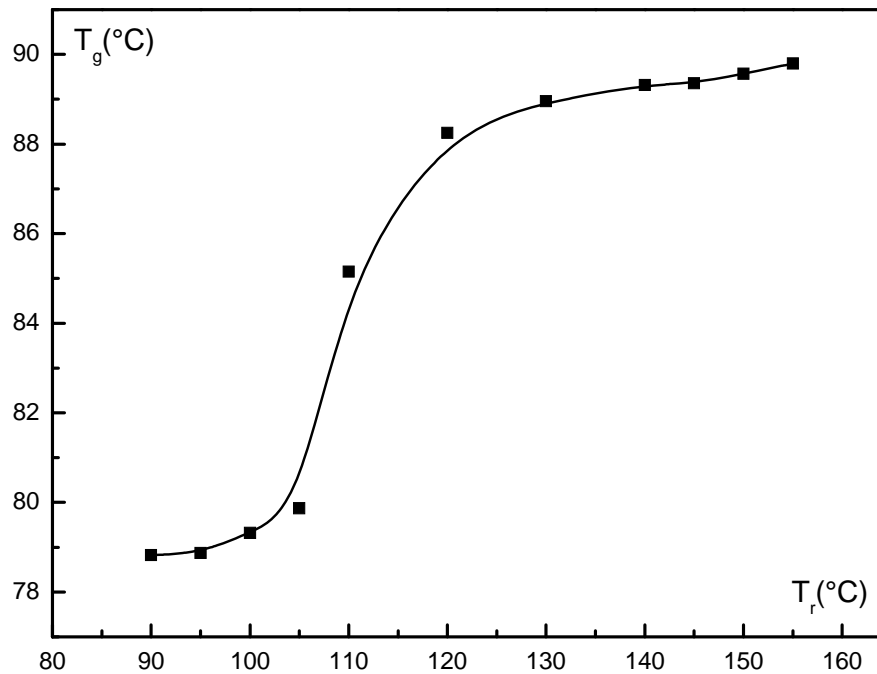


Figure IV-4: Variation de la température de transition vitreuse T_g en fonction de la température de recuit T_r .

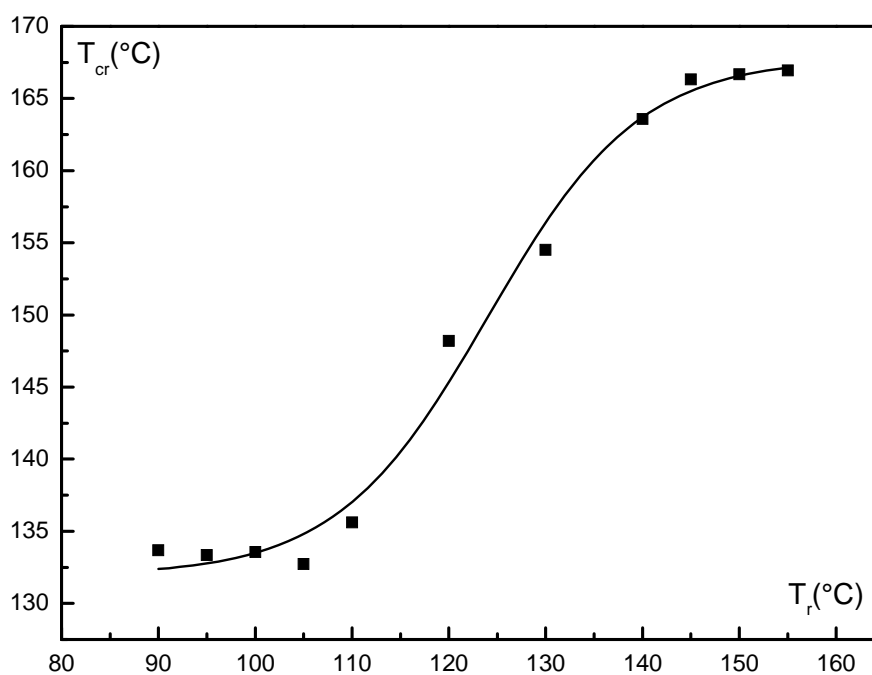


Figure IV-5: Evolution de la température de cristallisation T_{cr} en fonction de la température de recuit T_r .

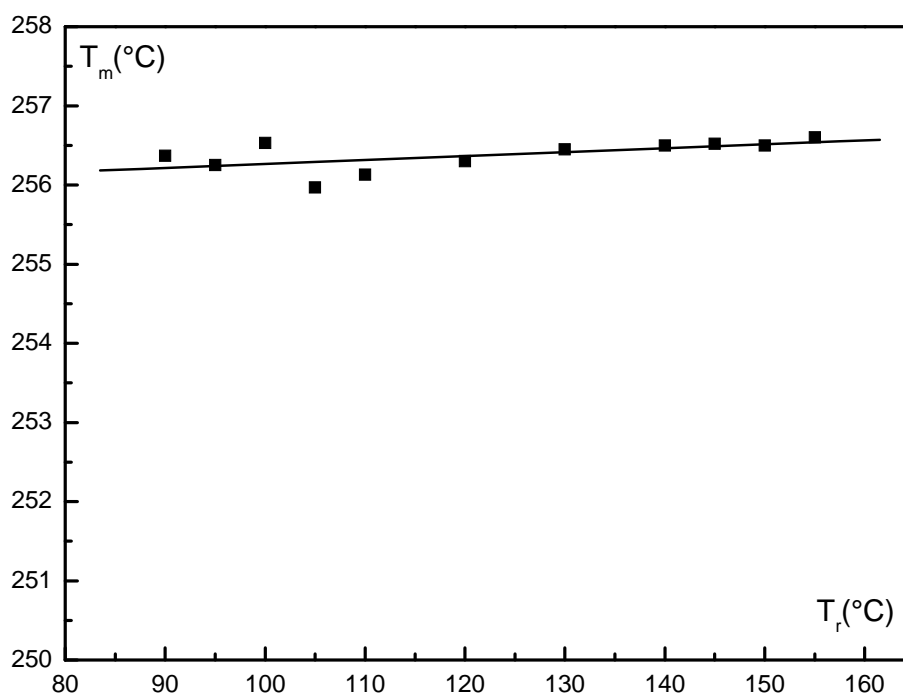


Figure IV-6: Evolution de la température de fusion T_m en fonction de la température de recuit T_r .

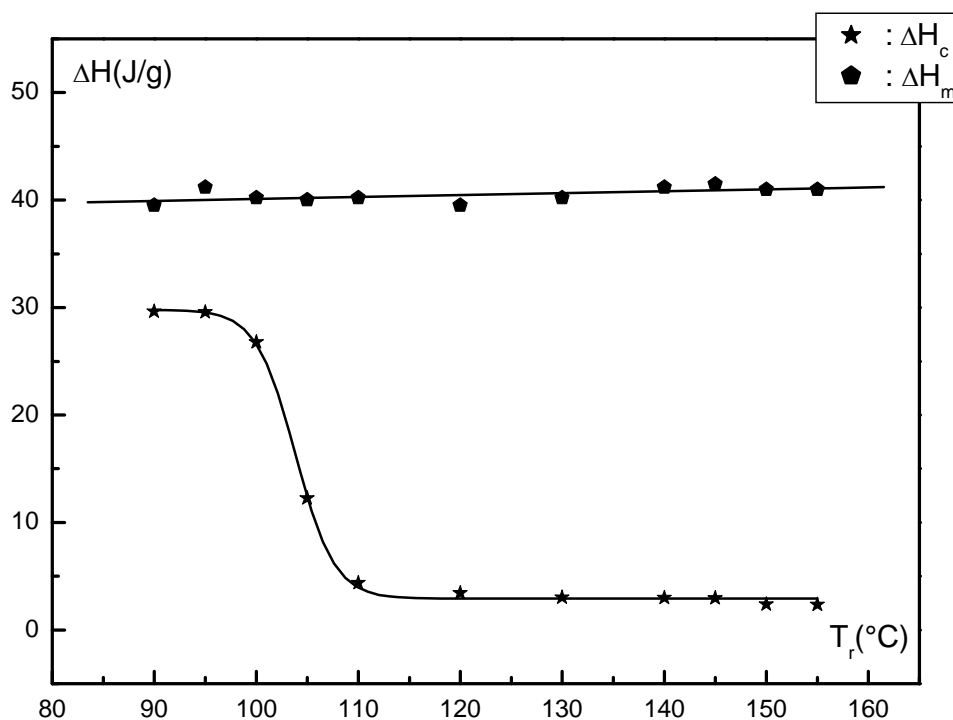


Figure IV-7: Evolution des enthalpies de fusion ΔH_m et de cristallisation ΔH_c en fonction de la température de recuit T_r .

4.2-Recuit isotherme ($T_r=100^\circ\text{C}$) :

L'étude de l'effet du recuit isotherme a été faite en deux étapes : la première a été consacrée aux recuits de longue durée (1h, 1h15mn, 1h30mn, 2h,...7h, 8h) alors que la deuxième a été faite sur la base de recuits de courte durée (5mn, 10mn,.....45mn). Les thermogrammes obtenus sont reproduits sur les figures IV-8 et IV-9 et font apparaître les trois transitions qui existent dans le PET.

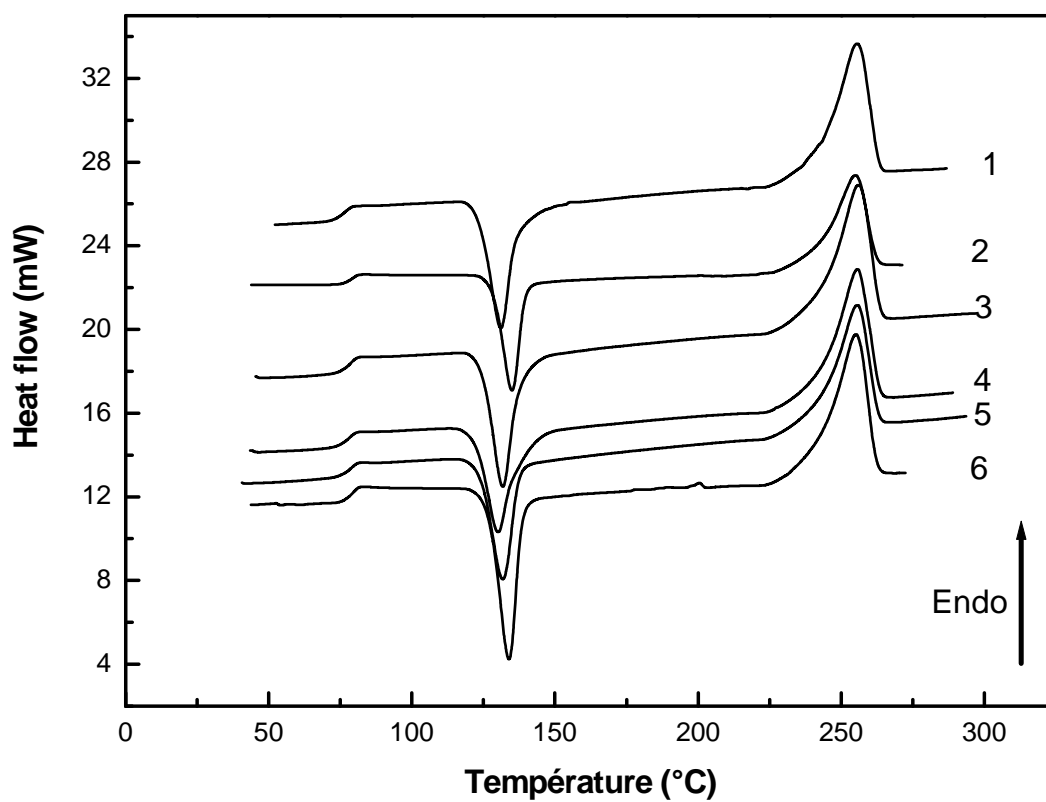


Figure IV-8: Thermogrammes des échantillons de PET recuits (recuit de courte durée).

(1) : $\Delta t_r=5mn$, (2) : $\Delta t_r=10mn$, (3) : $\Delta t_r=15mn$, (4) : $\Delta t_r=20mn$, (5) : $\Delta t_r=30mn$, (6): $\Delta t_r=45mn$

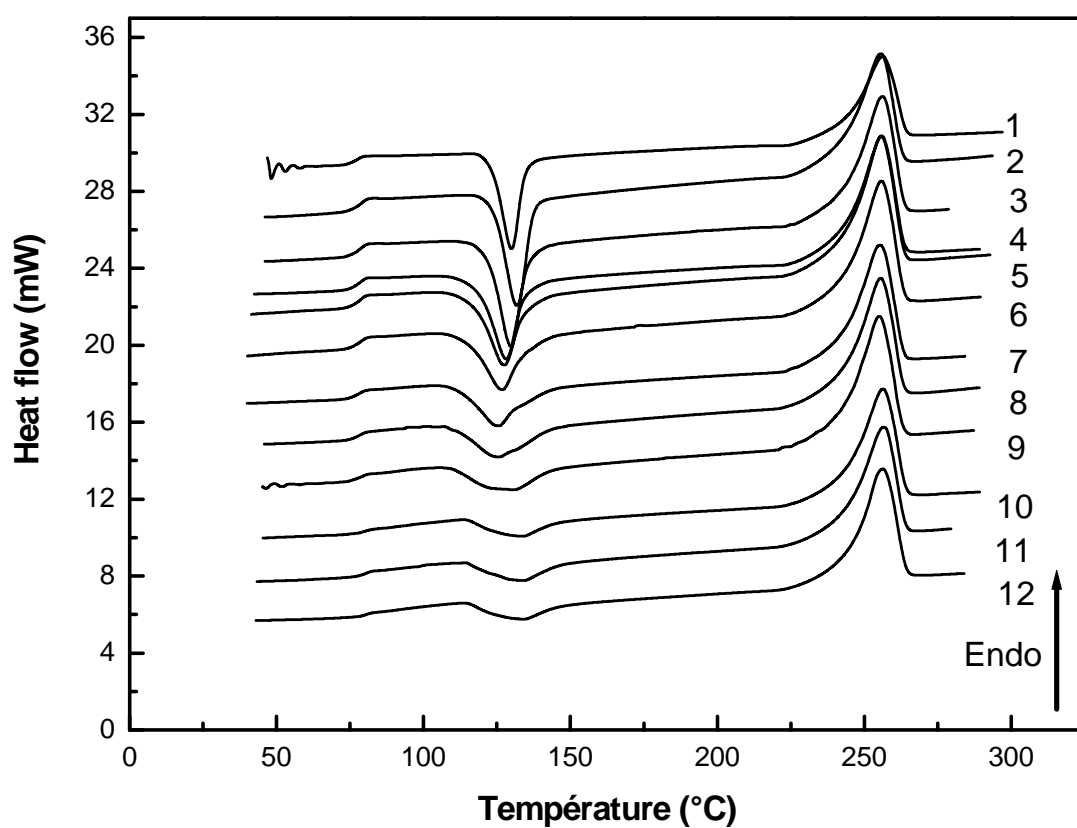


Figure IV-9: Thermogrammes des échantillons de PET recuits (recuit de longue durée).

(1) : $\Delta t_r=1h$, (2) : $\Delta t_r=1h15$, (3) : $\Delta t_r=1h30mn$, (4) : $\Delta t_r=2h$, (5) : $\Delta t_r=2h30mn$, (6) : $\Delta t_r=3h$,

(7) : $\Delta t_r=3h30mn$, (8) : $\Delta t_r=4h$, (9) : $\Delta t_r=5h$, (10) : $\Delta t_r=6h$, (11) : $\Delta t_r=7h$, (12) : $\Delta t_r=8h$.

4.2.1-Recuit isotherme de courte durée :

Dans le cas du recuit de courte durée (figure IV-8) on remarque que l'intensité et la position du saut de la chaleur spécifique à T_g ($\Delta C_p(T_g)$) et celles des pics de cristallisation et de fusion varient très peu en fonction de la durée de recuit. On note cependant un léger déplacement de la température de cristallisation. Cette absence d'évolution en fonction de la durée du recuit permet d'expliquer la faible plage de variation du taux de cristallinité χ_c qui reste voisin de 10% comme le montre le tableau IV-1. Ce dernier rassemble les résultats obtenus pour ce type de recuit.

Tableau IV-1 : Paramètres correspondants aux différentes durées de court recuit.

Δt_r (mn)	T_g (°C)	T_{cr} (°C)	T_m (°C)	$\Delta C_p(T_g)$ (J/g.K)	ΔH_c (J/g)	ΔH_m (J/g)	χ_c (%)
5	78.04	131.01	255.55	0.29	33.27	43.45	8.65
10	78.07	131.22	255.57	0.286	32.92	43.23	8.76
15	78.1	131.55	255.75	0.283	32.52	43.6	9.29
20	78.13	131.68	255.81	0.28	31.73	43	9.58
30	78.19	131.77	256.04	0.277	31.68	43.2	9.62
45	78.22	131.81	256.2	0.276	31.33	43.23	10.11

4.2.2- Recuit isotherme de longue durée :

Dans le cas du recuit correspondant aux longues durées, l'évolution des grandeurs précédentes (T_g , $\Delta C_p(T_g)$, ΔH_c ,.....) devient plus significative comme le montrent les thermogrammes de la figure IV-9.

Le saut de chaleur spécifique $\Delta C_p(T_g)$ qui apparaît au voisinage de la transition vitreuse est affecté par la durée du recuit. La figure IV-10 montre qu'à partir d'une durée de recuit $\Delta t_r=3h$, $\Delta C_p(T_g)$ commence à diminuer et tend vers la valeur 0.075 J/g.K pour une durée

$\Delta t_r=8h$. La figure IV-11 qui traduit la variation de la température T_g en fonction de la durée du recuit Δt_r fait apparaître une légère augmentation de cette température. Celle-ci passe ainsi de la valeur $T_g=78.3^\circ\text{C}$ pour $\Delta t_r=1h$ à $T_g=79.75^\circ\text{C}$ pour $\Delta t_r=8h$. Au niveau de la zone de cristallisation, le pic exothermique qui apparaît aux environs de 132°C présente une amplitude qui diminue de façon prononcée à partir de $\Delta t_r=2h30'$. Cette évolution est confirmée par la courbe $\Delta H_c=f(\Delta t_r)$ de la figure IV-14. La position en température de ce pic est aussi affectée par la durée du recuit. Ceci apparaît clairement sur le tracé $T_{cr}=f(\Delta t_r)$ de la figure IV-12. Quant au pic endothermique associé à la fusion du PET, les thermogrammes de la figure IV-9 montrent qu'il est très peu influencé par la durée Δt_r du recuit. Son amplitude ΔH_m (figure IV-14) ainsi que sa position thermique restent stables pendant toutes les opérations de recuit effectuées avec toutefois une légère augmentation de la température T_m comme le montre la figure IV-13.

Il est intéressant de noter sur la figure IV-9 la persistance d'un faible pic exothermique dans la zone de cristallisation et l'absence du faible pic endothermique tel qu'observé dans le cas du recuit isochrone.

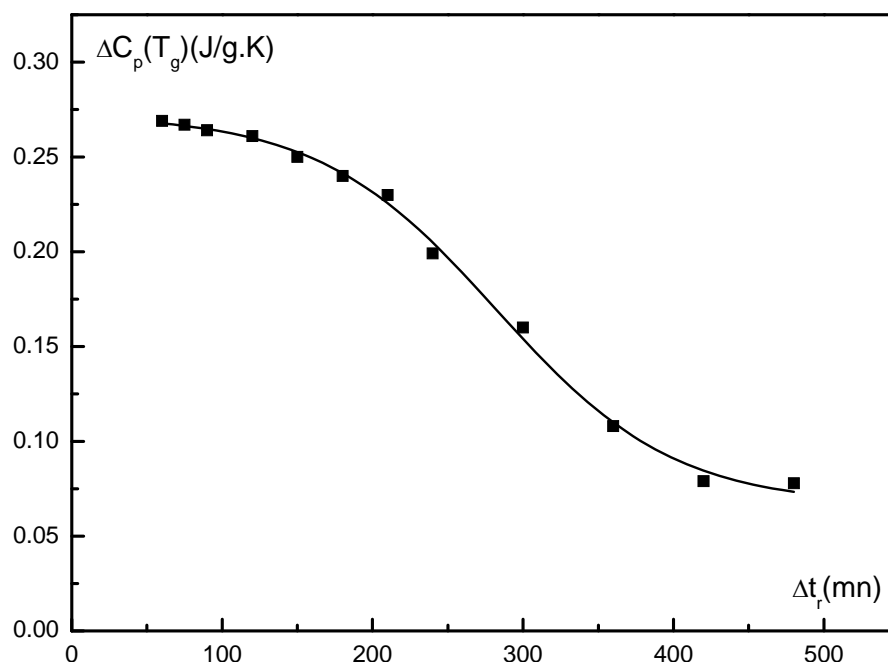


Figure IV-10: Variation du saut de la capacité calorifique $\Delta C_p(T_g)$ en fonction de la durée de recuit Δt_r .

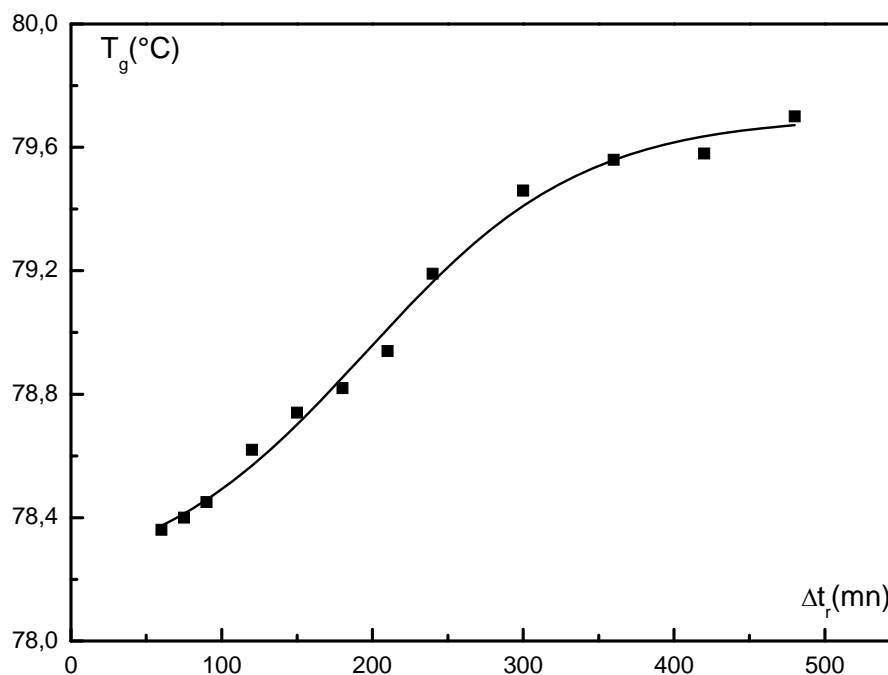


Figure IV-11: Variation de la température de transition vitreuse T_g en fonction de la durée de recuit Δt_r .

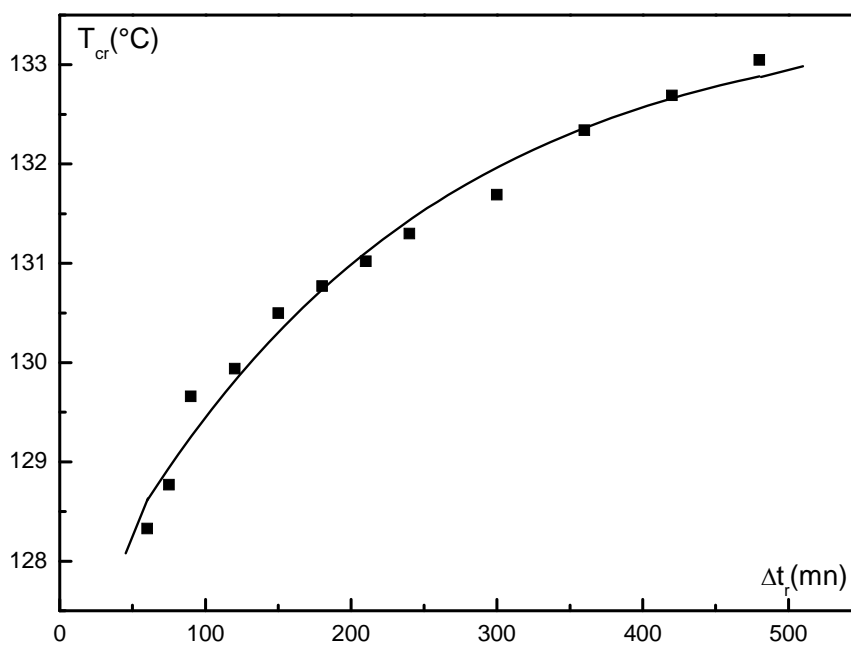


Figure IV-12: Evolution de la température de cristallisation T_{cr} en fonction de la durée de recuit Δt_r .

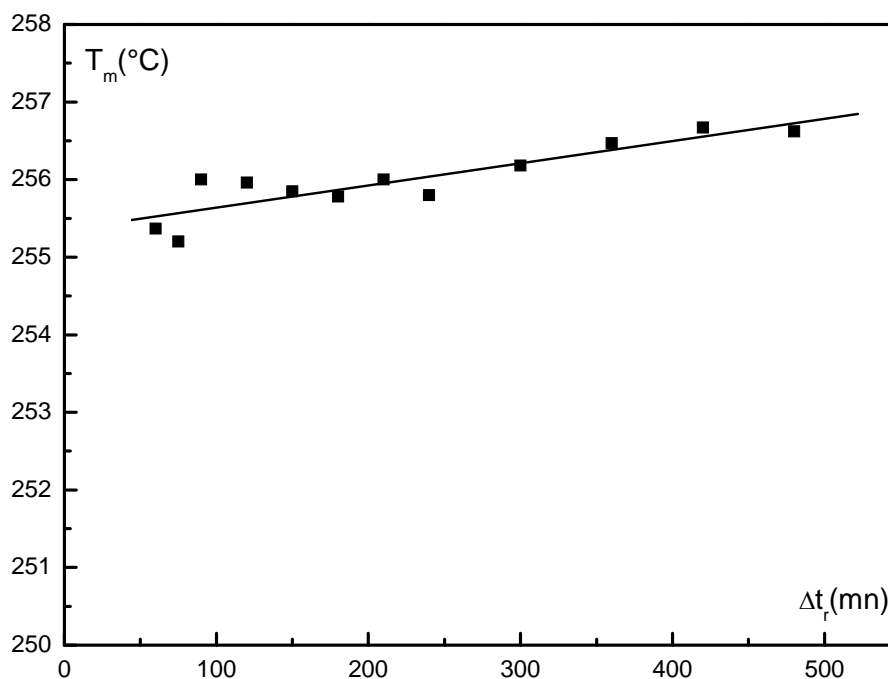


Figure IV-13: Evolution de la température de fusion T_m en fonction de la durée de recuit Δt_r .

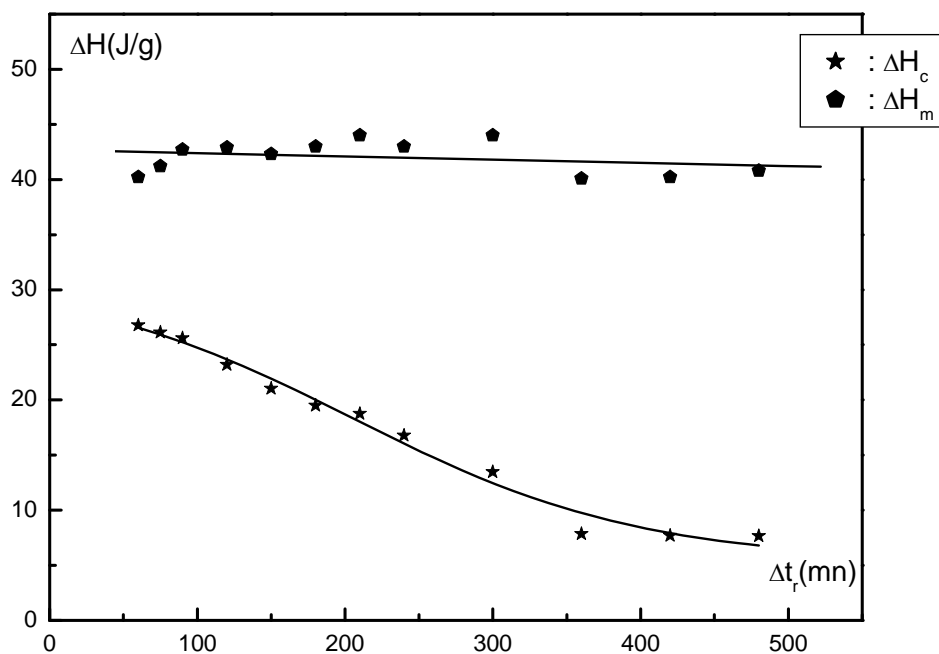


Figure IV-14: Evolution des enthalpies de fusion ΔH_m et de cristallisation ΔH_c en fonction de la durée de recuit Δt_r .

5- Taux de cristallinité (χ_c) :

La variation de χ_c en fonction de T_r dans le cas du recuit isochrone fait apparaître une évolution sigmoïdale comme le montre la figure IV-15. Un taux de cristallinité de l'ordre de 33% est atteint pour une température de recuit $T_r=155^\circ\text{C}$. D'un autre côté, la variation du taux de cristallinité avec la durée du recuit Δt_r (recuit isotherme) diffère de la précédente. En effet, la figure IV-16 montre une augmentation de χ_c de façon monotone. Pour une durée de recuit de l'ordre de 8h, le taux de cristallinité avoisine les 28%.

Les figures IV-15 et IV-16 montrent également qu'au-delà d'une température de recuit $T_r=140^\circ\text{C}$ ou d'une durée de recuit $\Delta t_r=6\text{h}$, χ_c n'évolue plus de manière significative et tend vers une valeur à saturation.

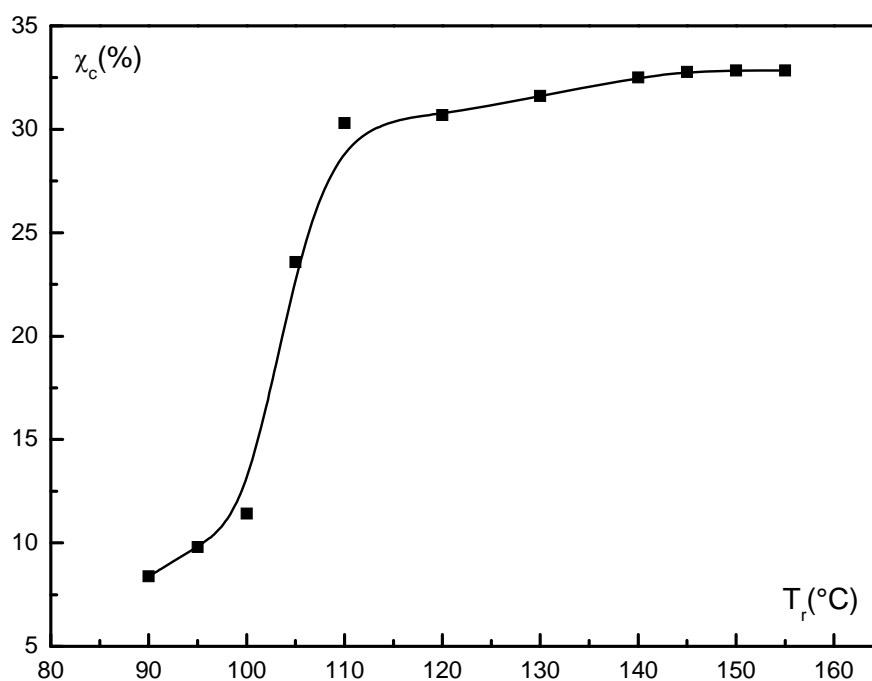


Figure IV-15: Evolution du taux de cristallinité χ_c en fonction de la température de recuit T_r .

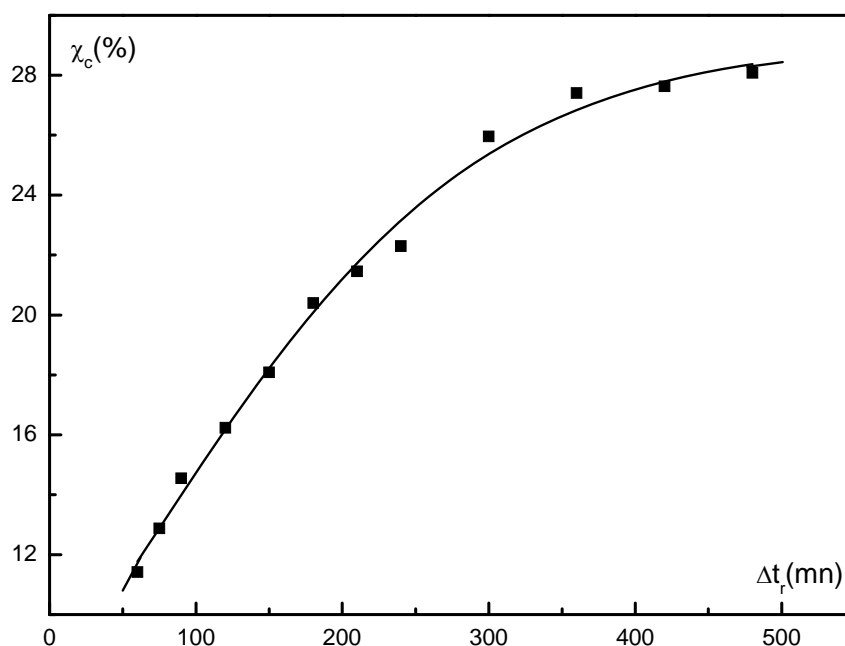


Figure IV-16: Evolution du taux de cristallinité χ_c en fonction de la durée de recuit Δt_r .

6- Taux de la phase amorphe mobile (χ_{am}) :

Pour déterminer le taux de phase amorphe mobile χ_{am} , nous avons utilisé l'expression (II-40). La valeur du saut de la capacité calorifique pour un échantillon de PET totalement amorphe est $\Delta C_{p_0}(T_g) = 0,405 J / gK$ [ARN 07], [DOU 07].

Dans le cas de notre travail, l'extrapolation de la courbe $\Delta C_p(T_g) = f(\chi_c)$ de la figure IV-17 pour $\chi_c=0\%$ permet d'obtenir la valeur $\Delta C_{p_0}(T_g) = 0.28 J / g.K$ pour les deux types de recuit. Cette dernière est différente de celle proposée par *M.Arnoult* [ARN 07] et qui est de $0.405 J/g.K$. De même *N.Doulache* [DOU 07] dans le cas du PET a obtenu la valeur $\Delta C_{p_0}(T_g) = 0.44 J / g.K$. Il est à noter cependant que le traitement thermique effectué par cet auteur diffère de celui que nous avons fait subir au matériau. Dans la suite de cette thèse nous avons adopté la valeur de la littérature $\Delta C_{p_0}(T_g) = 0,405 J / gK$ afin de pouvoir faire une étude comparative.

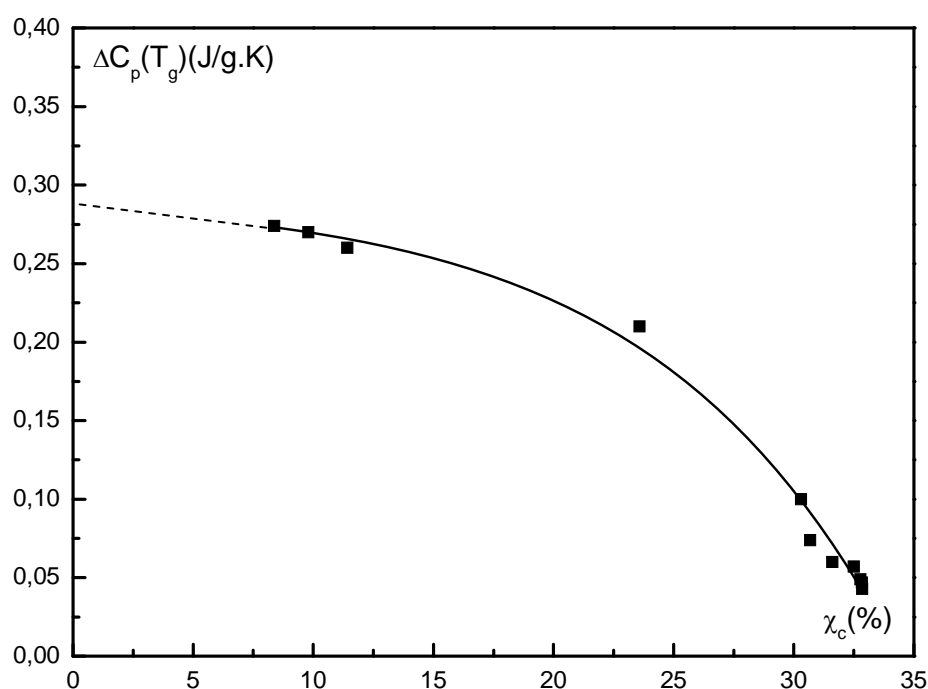


Figure IV-17: Variation du saut de la capacité calorifique $\Delta C_p(T_g)$ en fonction du taux de cristallinité χ_c .

L'évolution de χ_{am} en fonction du taux de cristallinité χ_c dans le cas des deux types de recuits est illustrée sur les graphes des figures IV-18 et IV-19. Ces graphes montrent une décroissance rapide du taux de la phase amorphe du PET pour des taux de cristallinité variant entre 14% et 33%. En effet, la figure IV-18 montre que le taux de phase amorphe mobile χ_{am} passe d'une valeur de l'ordre de 65% à une valeur d'environ 10%, soit une réduction de 55%. Des observations similaires ont été obtenues par *N.Doulache* [DOU 07] lors de l'étude effectuée sur le PET et le Polyéthylène Naphtalène (PEN).

On note aussi à travers les tracés des figures IV-18 et IV-19 la similitude de l'évolution $\chi_{am} = f(\chi_c)$ quelque soit le type de recuit (isotherme ou isochrone).

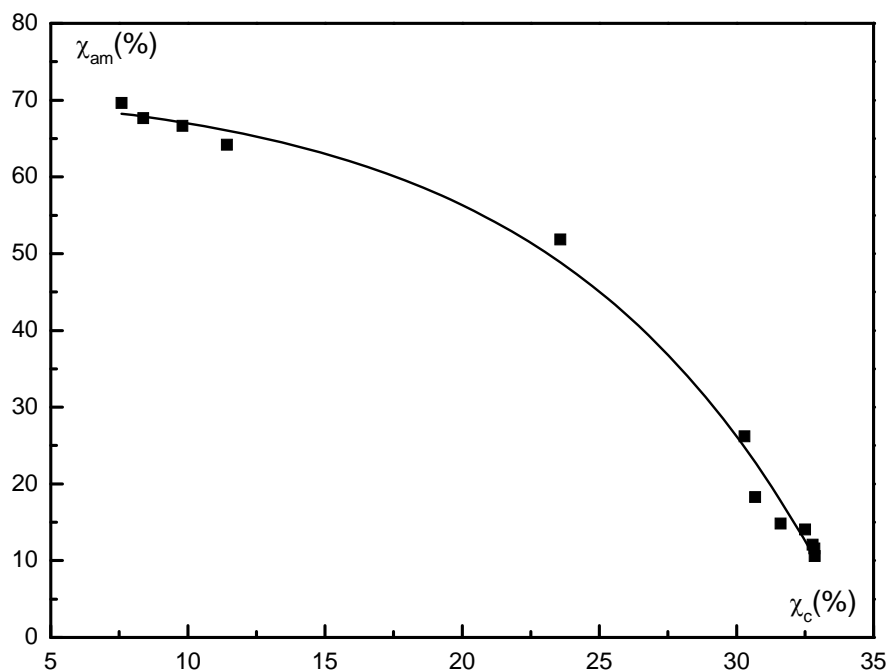


Figure IV-18: Evolution de χ_{am} en fonction de χ_c dans le cas du recuit isochrone.

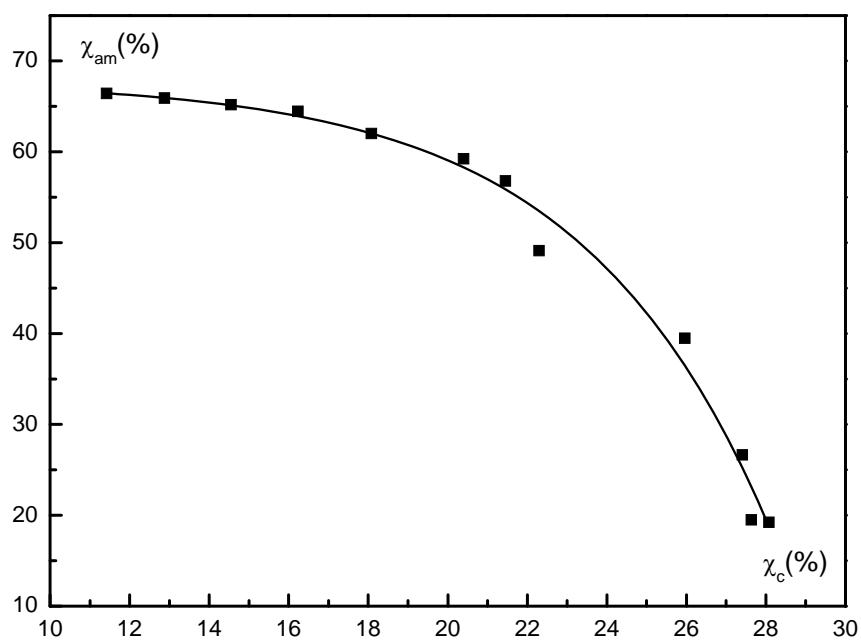


Figure IV-19: Evolution de χ_{am} en fonction de χ_c dans le cas du recuit isotherme.

7-Taux de la phase amorphe rigide (χ_{ar}) :

Sur la figure IV-20 nous avons reproduit le tracé $\chi_{am} = f(\chi_c)$ obtenu dans le cas du recuit isochrone. Sur la même figure est représentée la droite d'équation $\chi_{am} = 100 - \chi_c$ caractéristique du modèle biphasique. Il ressort de la comparaison de ces deux tracés, que nos résultats s'écartent du modèle classique à deux phases. Nous avons de ce fait avancé l'hypothèse de l'existence d'une troisième phase au sein du PET appelée phase amorphe rigide. Son taux désigné par χ_{ar} , est déterminé à partir de l'équation :

$$\chi_{ar} = 100 - (\chi_{am} + \chi_c)$$

Les figures IV-21 et IV-22 représentent les variations de χ_{ar} en fonction de χ_c dans le cas des deux types de recuit que nous avons effectués. On note sur les deux tracés une évolution similaire de χ_{ar} . Ainsi au fur et à mesure que le phénomène de cristallisation au sein du PET devient important (χ_c élevé), la phase amorphe rigide devient prépondérante (χ_{ar} élevé). *N.Doulache* [DOU 07] a obtenu, dans le cas de travaux effectués sur le PET et PEN, des résultats comparables aux nôtres. Cependant le traitement thermique effectué par cet auteur diffère du notre.

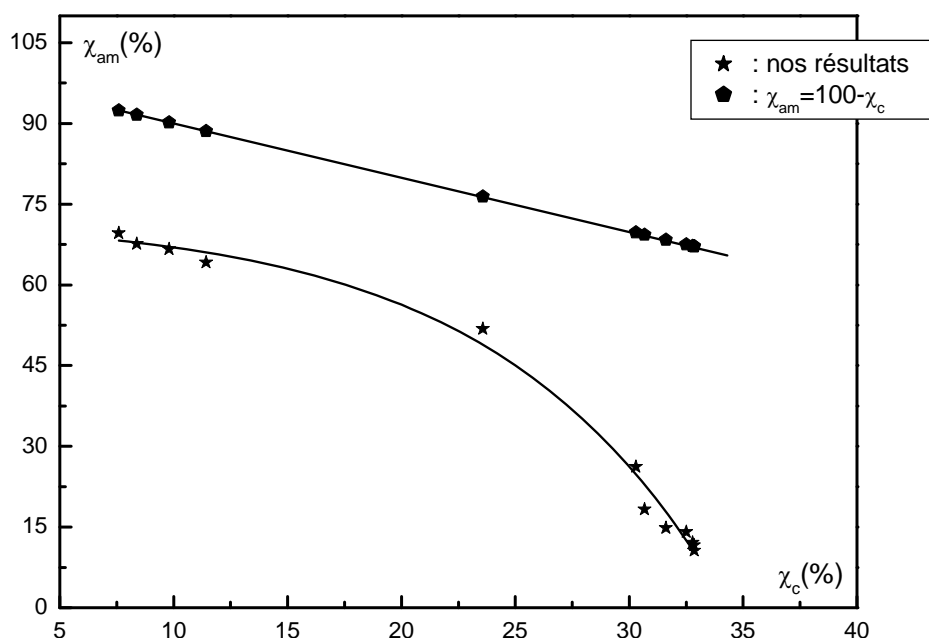


Figure IV-20: Comparaison des évolutions de χ_{am} en fonction de χ_c dans les cas d'un modèle biphasique et le présent travail.

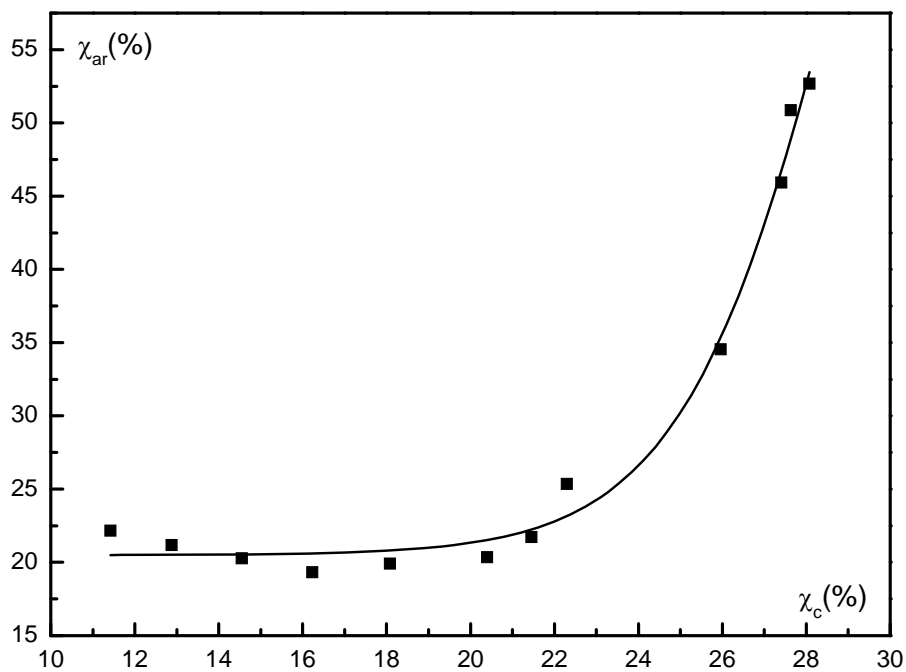


Figure IV-21: Evolution de χ_{ar} en fonction de χ_c dans le cas du recuit isotherme.

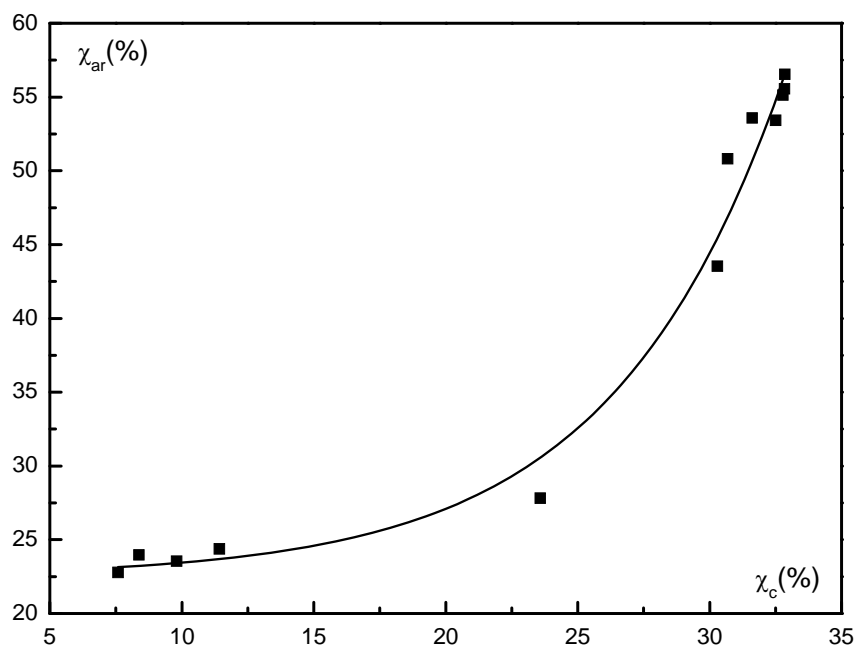


Figure IV-22: Evolution de χ_{ar} en fonction de χ_c dans le cas du recuit isochrone.

8- Discussion :

L'exploitation des thermogrammes de DSC des figures IV-2 et IV-9 a montré que les deux types de recuit que nous avons effectué (isotherme et isochrone) ont un effet sur le comportement du PET. Ces thermogrammes nous ont permis de déterminer les différents paramètres liés à la transition vitreuse, à la cristallisation et à la fusion du matériau.

Nous avons procédé par la suite à l'étude de la variation de certaines grandeurs physiques issues de cette étude en fonction de la température de recuit et de la durée de recuit. Ainsi nous avons étudié la variation de la capacité calorifique au voisinage de T_g , donc au passage de l'état vitreux à l'état super-refroidi, où nous avons remarqué une forte diminution de cette quantité pour des recuits réalisés entre $T_r=105^\circ\text{C}$ et $T_r=130^\circ\text{C}$ et pour des durées comprises entre $\Delta t_r = 3h$ et $\Delta t_r = 8h$. Certains auteurs [KON 02], [SON 01] ont constaté que cette même grandeur diminue quand le taux d'étirage augmente, autrement dit quand la cristallinité augmente au sein du matériau. Ceci est en accord avec les résultats que nous avons obtenus.

Au voisinage de la zone de cristallisation, les enregistrements ont fait apparaître une diminution de l'amplitude du pic de cristallisation quelque soit le type de recuit effectué. Dans le cas du recuit isochrone et suite à la disparition du pic exothermique associé à la cristallisation il y'a apparition, sur les thermogrammes, d'un faible pic endothermique qui évolue vers les hautes températures au fur et à mesure que la température de recuit T_r augmente (figure IV-2). L'origine de ce dernier pic n'est pas encore bien déterminée. Nous avons écarté l'hypothèse d'un phénomène de préfusion puisque dans pareil cas, l'apparition d'un faible pic endothermique se manifeste au voisinage du pic de fusion donc vers les 250°C . Les différents types de traitements thermiques que nous avons fait subir au matériau ont eu pour effet de modifier la cristallinité en son sein. Ainsi, le taux de cristallinité le plus élevé que nous avons obtenu avoisine les 33%. Des recuits effectués à des températures de recuit plus élevées auraient permis d'obtenir des taux avoisinant les 40%. Ainsi, dans le cas du recuit isotherme que nous avons effectué, les taux de cristallinité les plus élevés que nous avons obtenus (28%) auraient dépassé cette valeur si la température du recuit fixée était supérieure à 100°C .

Les résultats obtenus dans le cas du recuit isotherme ont montré aussi qu'un recuit pendant des durées courtes n'excédant pas les 45mn n'a pas d'effet notable sur le taux de cristallinité qui reste voisin de 10%.

Le taux de phase amorphe mobile (χ_{am}), une fois déterminé, nous a permis de suivre son évolution en fonction du taux de phase cristalline χ_c . Les tracés obtenus nous ont conduit à écarter une interprétation des résultats sur la base du modèle biphasique classique. Nous avons de ce fait avancé l'hypothèse de l'existence d'une troisième phase au sein du matériau dénommée phase amorphe rigide et dont le taux est désigné par χ_{ar} .

Cette troisième phase prend naissance suite aux différents traitements thermiques. Nous avons noté la similitude de la variation de χ_{ar} en fonction de χ_c quelque soit le type de recuit (isotherme ou isochrone) subit par l'échantillon [SAD 08]. Cette phase amorphe rigide augmente ainsi au détriment de la phase amorphe mobile.

C. Schick et al [SCH 85] ont obtenu des résultats comparables aux nôtres avec toutefois une évolution sigmoïdale du tracé $\chi_{ar} = f(\chi_c)$. Plusieurs travaux [SCH 98], [KAT 04], [ARN 07] et [DOU 07] ont porté sur ce modèle triphasique.

Partie B:

Etude par la méthode des courants thermiquement stimulés (CTS)

1- Introduction :

L'étude des polymères par la méthode des courants thermiquement simulés (CTS) permet de faire apparaître toutes les relaxations qui existent au sein de l'échantillon à étudier. Ainsi dans le cas du polyéthylène téréphtalate (PET), le spectre CTS fait apparaître, au dessus de la température ambiante, deux principales manifestations [HOD 82], [TAK 00] et [BEN 04] : la première se manifeste sous la forme d'un pic de grande intensité au voisinage de la température de transition vitreuse (80°C) et la deuxième à des températures plus élevées aux environs de 120°C.

A basses températures apparaît un pic très large qui s'étend sur un large domaine (-150°C, -20°C), de très faible amplitude et dont le maximum se situe à -60 °C.

Le but du travail que nous avons effectué par CTS a été d'étudier l'influence du recuit caoutchoutique sur le mode de relaxation α situé au voisinage de la température de transition vitreuse T_g du PET. L'exploitation des différents spectres obtenus nous a permis de déterminer le taux de phase cristalline χ_c et de suivre son évolution en fonction de la durée Δt_r du recuit. Le calcul du taux de phase amorphe mobile (χ_{am}) nous a permis de traiter le comportement du matériau sur la base du modèle triphasique confirmant ainsi les résultats obtenus au cours de l'étude effectuée par analyse enthalpique différentielle (DSC) en partie A de ce chapitre.

2- Caractérisation de l'échantillon :

L'échantillon à étudier, qui se présente sous la forme d'un disque mince de diamètre égal à 13mm, est placé entre les deux électrodes. Un serrage de ces dernières permet d'assurer un bon contact et d'éliminer toute lame d'air pouvant fausser les mesures. Par la suite et grâce au système de pompage, un vide poussé est effectué permettant ainsi d'avoir un bon dégazage au

sein de la cellule de mesure. De l'azote gazeux est ensuite injecté sous une pression de 500 torrs. Une fois toutes ces opérations réalisées, un cycle de CTS est effectué.

L'étude du PET amorphe s'est faite en trois étapes : la première a consisté à mettre en évidence les différentes relaxations qui peuvent exister dans ce polymère dans une gamme de température qui s'étend de 0 à 140°C. Nous nous sommes intéressés en second lieu à la structure fine du mode de relaxation principal (mode α). Enfin, une étude de l'effet du recuit caoutchoutique sur ce mode pour différentes durées de recuit a été réalisée.

2.1-Spectre global :

Le spectre global représenté sur la figure IV-23 est obtenu après polarisation de l'échantillon pendant deux minutes à la température $T_p=125^\circ\text{C}$ sous un champ électrique $E_p=16.10^5$ V/m. Une fois la durée de polarisation écoulée, l'échantillon est refroidi jusqu'à la température $T_0=0^\circ\text{C}$ avec une vitesse de refroidissement $c=-10^\circ\text{C}/\text{mn}$. A cette température, le champ électrique est supprimé et l'échantillon est court-circuité, pendant une durée $\Delta t_{cc} = 2 \text{ mn}$, afin d'éliminer les courants résiduels. Une remontée de la température à la vitesse $b=7^\circ\text{C}/\text{mn}$ permet alors l'enregistrement du spectre complexe. Ce dernier fait apparaître un pic à $T_{M1}=79^\circ\text{C}$ suivi d'un deuxième à la température $T_{M2}=126^\circ\text{C}$.

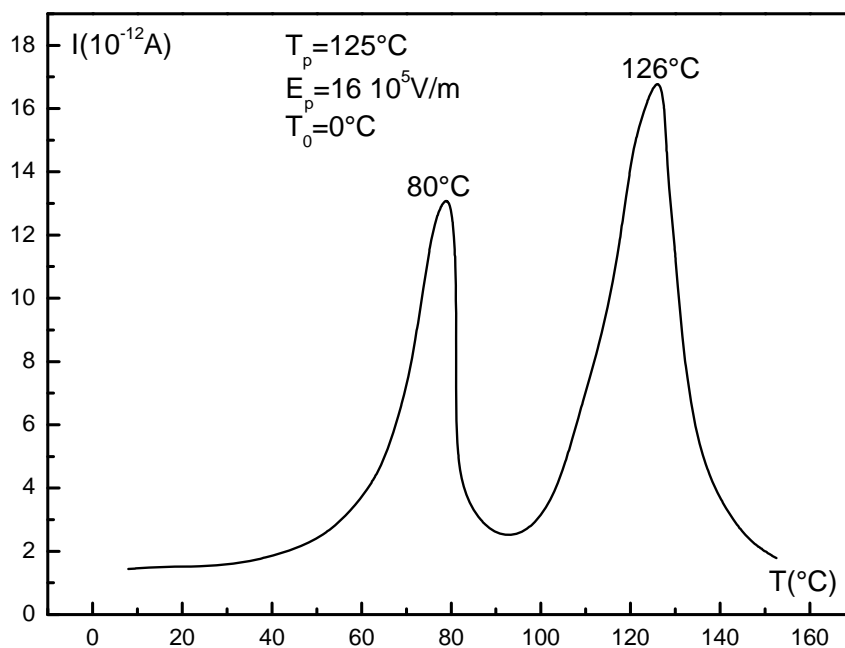


Figure IV-23: Spectre global de CTS du PET de référence.

2.2-Pic principal à moyenne température (pic α) :

Il est obtenu en effectuant le même cycle CTS décrit précédemment à la seule différence que cette fois-ci, la gamme de températures est comprise entre 0°C et 100°C ($T_p=100^\circ\text{C}$, $T_{cc}=0^\circ\text{C}$). De ce fait, on élimine le mode observé à haute température sur la figure IV-23. On observe alors la présence d'un seul mode de relaxation. Il se présente sous la forme d'un pic intense, asymétrique, dont la position du maximum en courant se situe à $T_{\max}=82^\circ\text{C}$, coïncidant ainsi avec le maximum observé sur le spectre global de la figure IV-23. Ce mode de relaxation, au vu de son importante intensité en courant, sera appelé par la suite pic principal (figure IV-24) et correspond au mode de relaxation α .

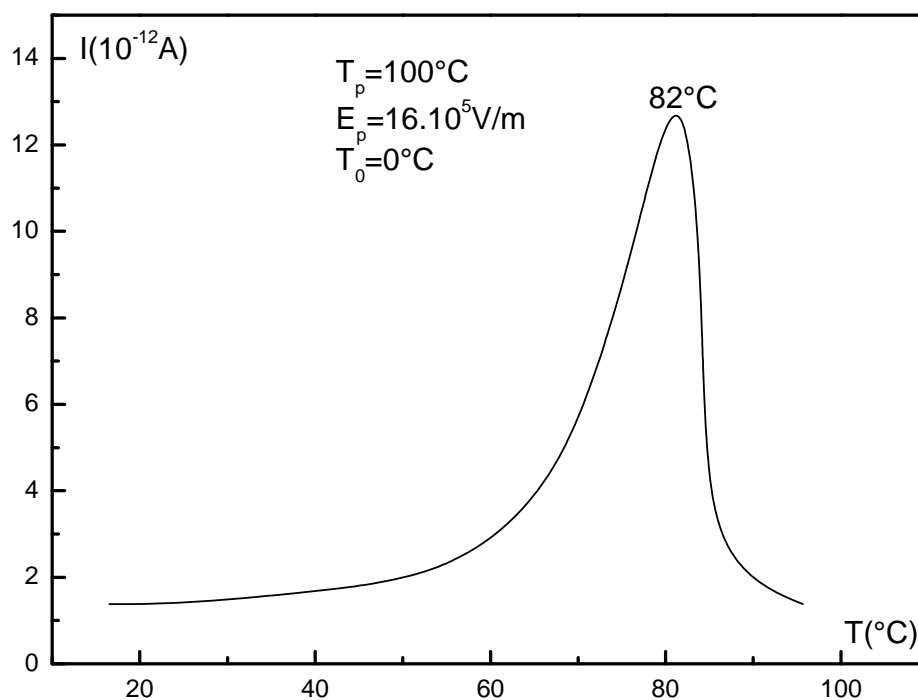


Figure IV-24: Pic principal de CTS du PET de référence.

Ce mode est associé à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse, détectée dans tous les polymères amorphes [BOY 77]. Cette transition est attribuée à des mouvements coopératifs mettant en jeu un nombre élevé d'atomes de la chaîne principale (une cinquantaine d'atomes de carbone) [GOU 82].

2.3-Structure fine du pic principal :

La résolution du pic principal de la figure IV-24 en spectres élémentaires a été effectuée en utilisant la technique des polarisations fractionnées décrite en chapitre II. Afin, d'obtenir des spectres à temps de relaxation unique, une fenêtre de polarisation de l'ordre de $\Delta T = 5^\circ\text{C}$ a été adoptée (figure IV-25).

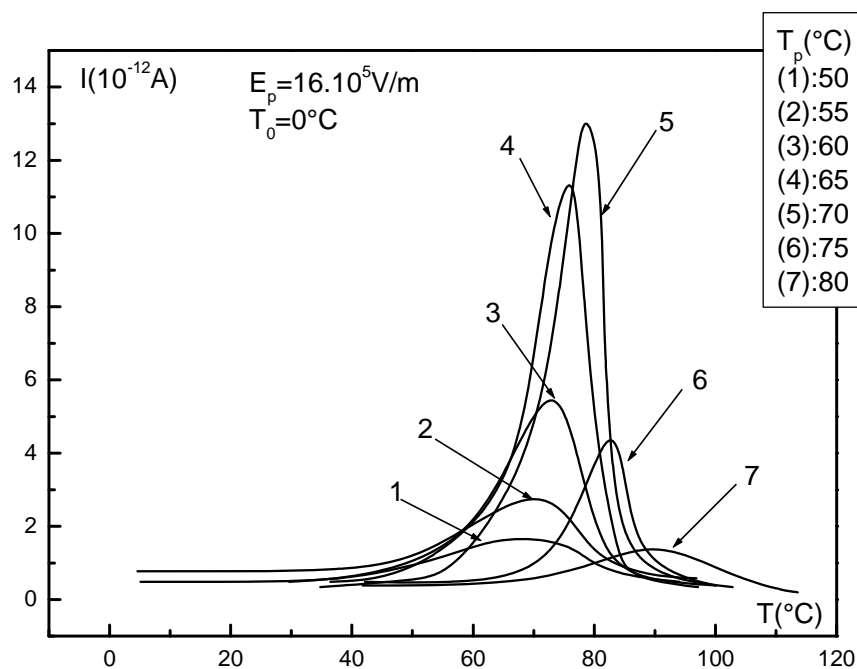


Figure IV-25: Spectres élémentaires de CTS du PET de référence.

On constate sur cette dernière figure, l'apparition d'une distribution de spectres autour de 80°C et dont l'enveloppe reproduit fidèlement la forme du pic principal de la figure IV-24. L'exploitation de ces pics a permis de tracer le diagramme d'*Arrhenius* de la figure IV-26. On constate sur ce dernier que les processus qui se manifestent à des températures inférieures à la température de 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 une loi d'*Arrhenius*. L'ensemble des droites converge vers un même point de coordonnées: $\tau_c = 12.45$ (s) et $T_c = 85.52$ $^\circ\text{C}$. Cette convergence est caractéristique de l'existence d'un phénomène de compensation (paragraphe 2.4.1.3 du chapitre II). Les paramètres τ_c et T_c seront appelés respectivement temps de compensation et température de compensation.

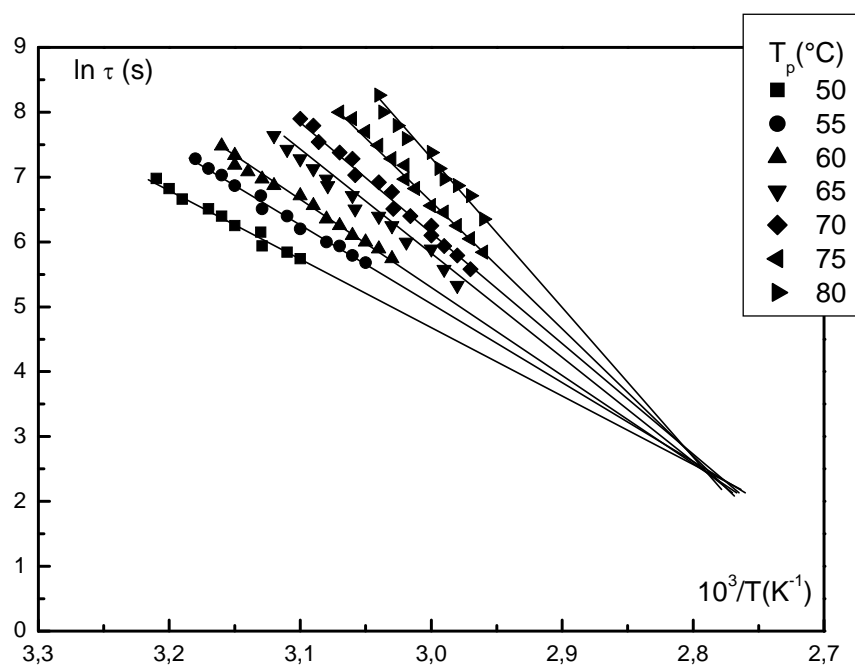


Figure IV-26: Diagramme d'Arrhenius du PET amorphe relatif au mode de relaxation principal.

Le tableau IV-2 rassemble l'ensemble des paramètres caractéristiques de chaque spectre élémentaire. Ces derniers ont été déterminés par la méthode d'intégration partielle des pics (MIP) que nous avons détaillée au chapitre II. Cette méthode est la plus précise et la plus mentionnée dans la littérature.

Tableau IV-2 : Paramètres associés aux spectres élémentaires du pic principal α obtenus par la méthode d'intégration partielle (MIP).

T_p (°C)	T_{max} (°C)	P_0 (10^{-5} C/m ²)	ΔH (eV)	ΔS (10^{-3} eV/K)	I_{max} (10^{-12} A)	τ_0 (s)
50	68.06	1.92	0.94	0.2	4.72	$4.72 \cdot 10^{-13}$
55	70.24	2.05	1.05	0.75	5.61	$1.59 \cdot 10^{-14}$
60	73.06	2.14	1.09	1.08	8.04	$5.86 \cdot 10^{-15}$
65	75.94	2.49	1.32	1.22	12.22	$2.65 \cdot 10^{18}$
70	78.76	2.80	1.51	1.57	13.13	$6.26 \cdot 10^{-21}$
75	82.67	2.71	1.75	2.33	6.98	$2.46 \cdot 10^{-24}$
80	90.88	1.71	1.85	3.62	4.6	$1.26 \cdot 10^{-25}$

3-Etude de l'effet du recuit caoutchoutique par CTS :

3.1-Influence du recuit caoutchoutique sur le mode de relaxation principal :

Dans le cadre de notre travail, nous avons effectué des recuits isothermes sur des échantillons de PET initialement amorphes. La stabilisation de ces derniers à la même température $T_r=100^\circ\text{C}$ et à différentes durées de recuits Δt_r a donné lieu à une série d'échantillons recuits que nous avons désignés comme suit : le premier échantillon recuit à $\Delta t_r = 5 \text{ mn}$ est désigné par PET₅, le deuxième appelé PET₁₀ est recuit pendant une durée $\Delta t_r = 10 \text{ mn}$ et ainsi de suite. Chaque échantillon portera pour désignation sa durée de recuit. Une fois que cette dernière est écoulée, on refroidit lentement le matériau afin de permettre à ce dernier de se stabiliser. L'échantillon est ensuite porté à une température $T_p=100^\circ\text{C}$ où l'on appliquera un cycle de CTS classique. En maintenant les mêmes conditions de polarisation pour chaque recuit ($E_p=16 \cdot 10^5 \text{ V/m}$, $\Delta t_{cc} = \Delta t_p = 2 \text{ mn}$, $T_r=100^\circ\text{C}$, vitesse de remontée en température de 7°C/mn , $T_{cc}=0^\circ\text{C}$), nous avons enregistré les différents spectres de CTS relatifs à chaque Δt_r et qui sont reproduits sur les figures IV-27 à IV-32.

L'effet du recuit sur le mode α apparaît de manière significative à partir d'une durée de recuit $\Delta t_r = 5 \text{ mn}$ (figure IV-27). On remarque ainsi l'apparition d'un deuxième pic de faible intensité à des températures supérieures à celle du mode principal α . Par la suite et pour des durées de recuit Δt_r plus élevées, ce mode se divisera en deux modes notés α_1 et α_2 et d'intensités en courant désignées par I_{M1} et I_{M2} . Le premier est attribué à la manifestation de la phase amorphe mobile que nous désignerons par « vraie phase amorphe » et le deuxième est associé à une phase amorphe intercrystalline ou phase amorphe rigide. Cette dernière évolue en intensité au détriment de la première phase au fil des différents recuits. Ceci apparaît clairement sur les spectres des figures IV-28 à IV-31. Nous notons sur ces dernières que la plus importante évolution de l'intensité en courant du mode α_2 est obtenue pour des durées de recuit allant de 20mn à 1h 30. Nous remarquons enfin qu'au delà de $\Delta t_r = 1h30$ le mode α_2 se manifeste sous forme d'épaulement (figures IV-31 et IV-32).

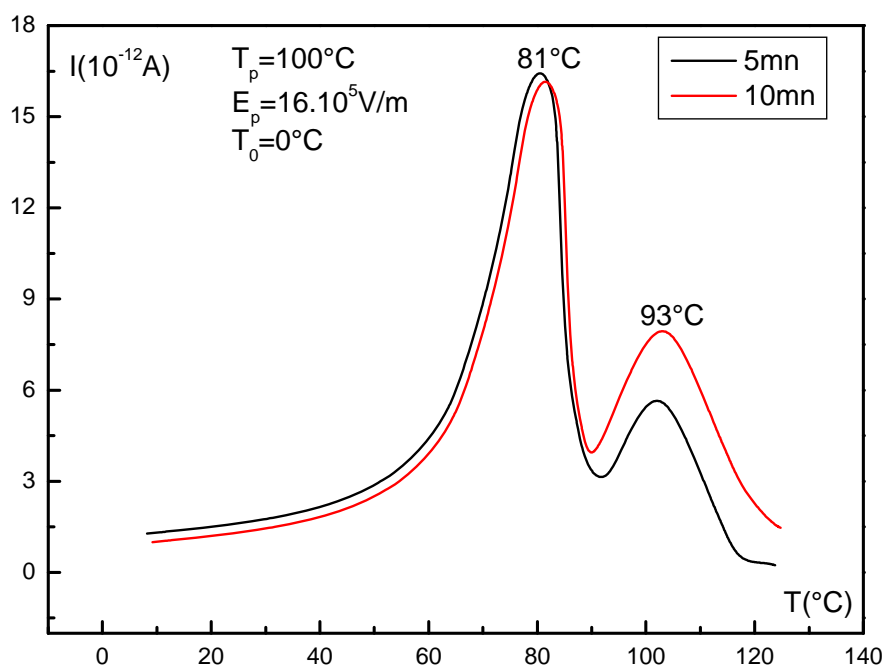


Figure IV-27: Influence du recuit caoutchoutique sur le mode principal α du PET pour des durées de recuit $\Delta t_r = 5 \text{mn}$ et 10mn .

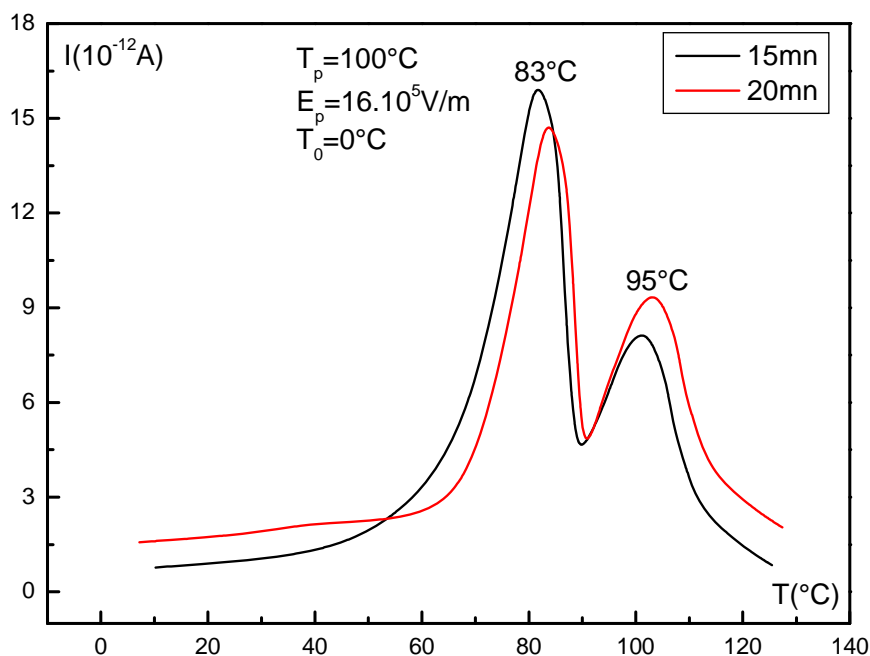


Figure IV-28: Influence du recuit caoutchoutique sur le mode principal α du PET pour des durées de recuit $\Delta t_r = 15 \text{mn}$ et 20mn .

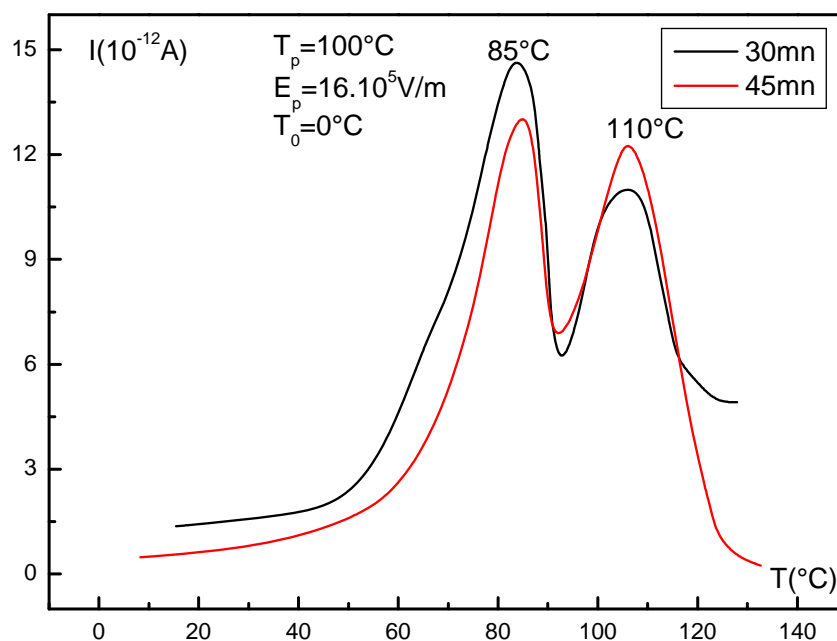


Figure IV-29: Influence du recuit caouchoutique sur le mode principal α du PET pour des durées de recuit $\Delta t_r = 30 \text{ mn}$ et 45 mn .

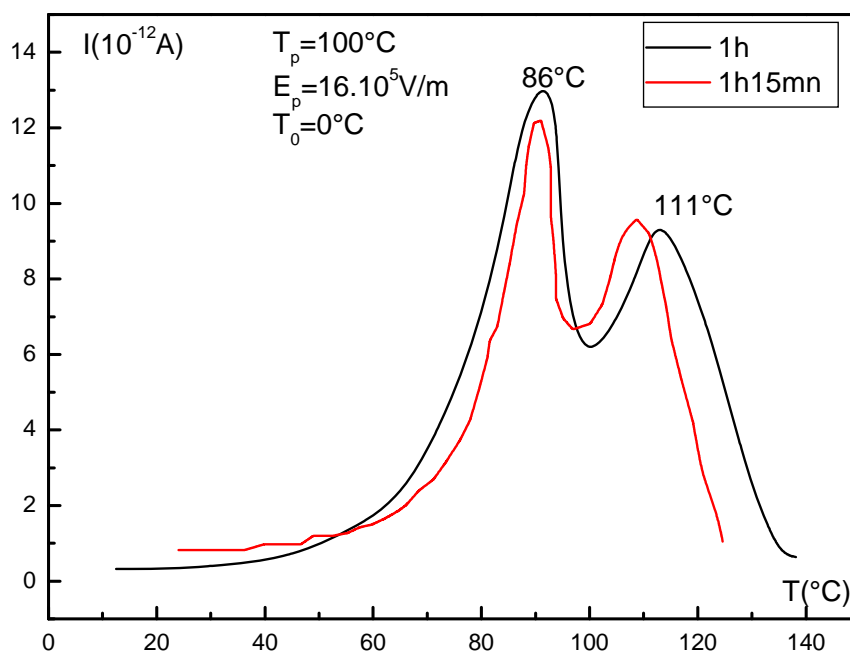


Figure IV-30: Influence du recuit caouchoutique sur le mode principal α du PET pour des durées de recuit $\Delta t_r = 1 \text{ h}$ et $1 \text{ h} 15 \text{ mn}$.

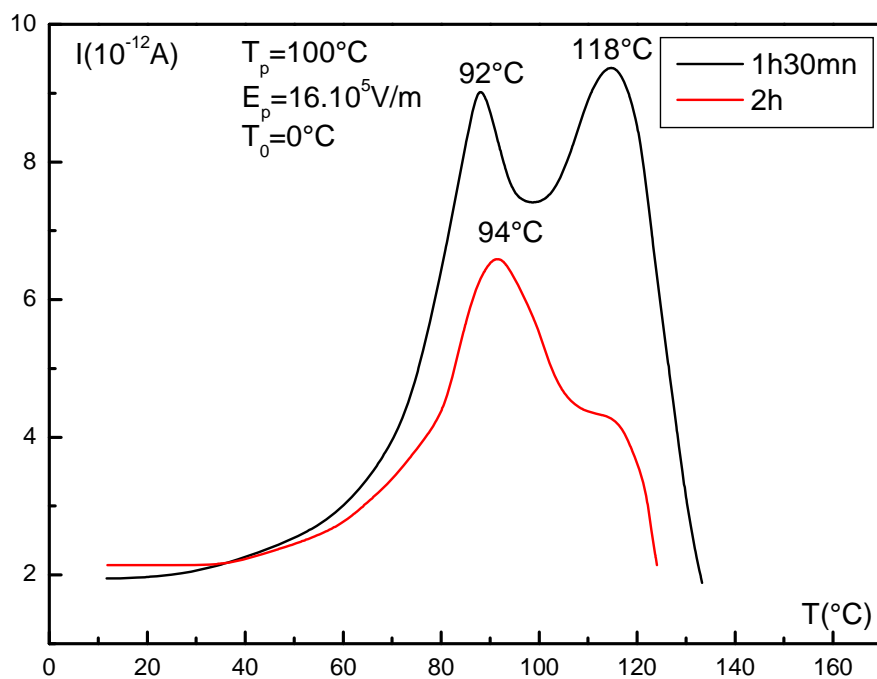


Figure IV-31: Influence du recuit caoutchoutique sur le mode principal α du PET pour des durées de recuit $\Delta t_r = 1\text{h}30\text{mn}$ et 2h.

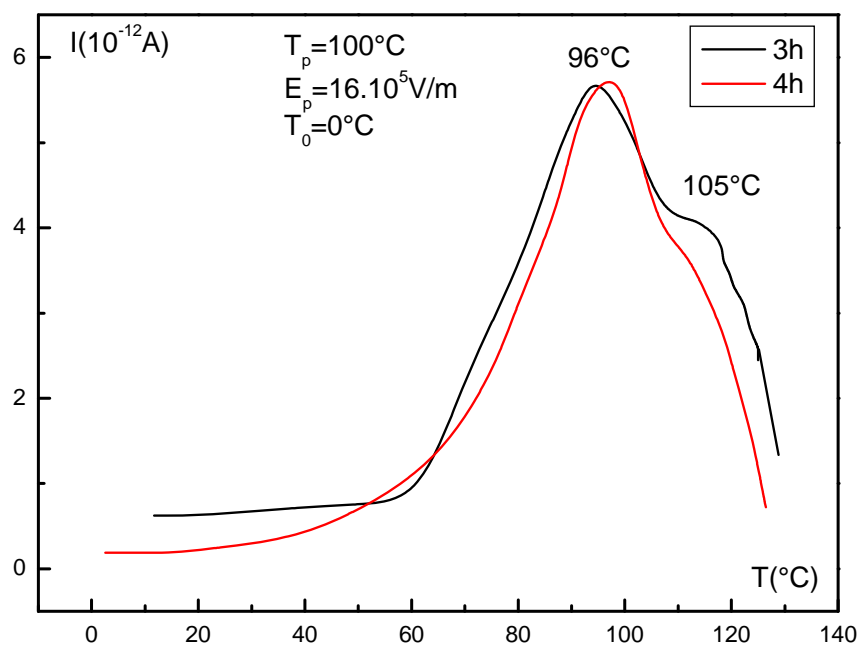


Figure IV-32: Influence du recuit caoutchoutique sur le mode principal α du PET pour des durées de recuit $\Delta t_r = 3\text{h}$ et 4h.

La décomposition du spectre complexe en spectres élémentaires, pour chaque recuit, par la méthode des polarisations fractionnées est reproduite sur les figures IV-33 à IV-44. On note sur ces figures qu'au fur et à mesure que la durée des recuits augmente, l'intensité en courant de chaque série de pics élémentaires diminue avec une translation vers les hautes températures.

On note sur les figures précédentes que pour des durées de recuit comprises entre $\Delta t_r=45\text{mn}$ et $\Delta t_r=1\text{h}30\text{mn}$, les pics élémentaires sont distribués sur une large gamme de température. Ceci est dû au fait de l'existence des deux modes de relaxation α_1 et α_2 . Par la suite, et pour des durées de recuit Δt_r comprises entre 2h et 4h on observe un resserrement de la distribution des spectres élémentaires du fait du passage du mode α_2 d'un pic résolu vers un épaulement.

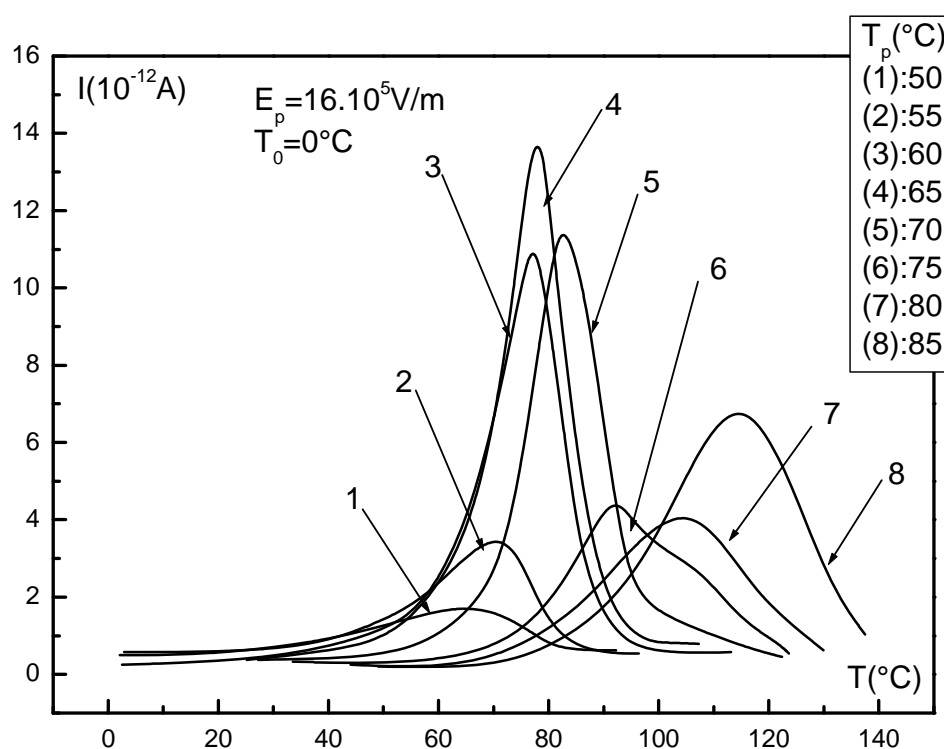


Figure IV-33: Spectres élémentaires de CTS du PET₅.

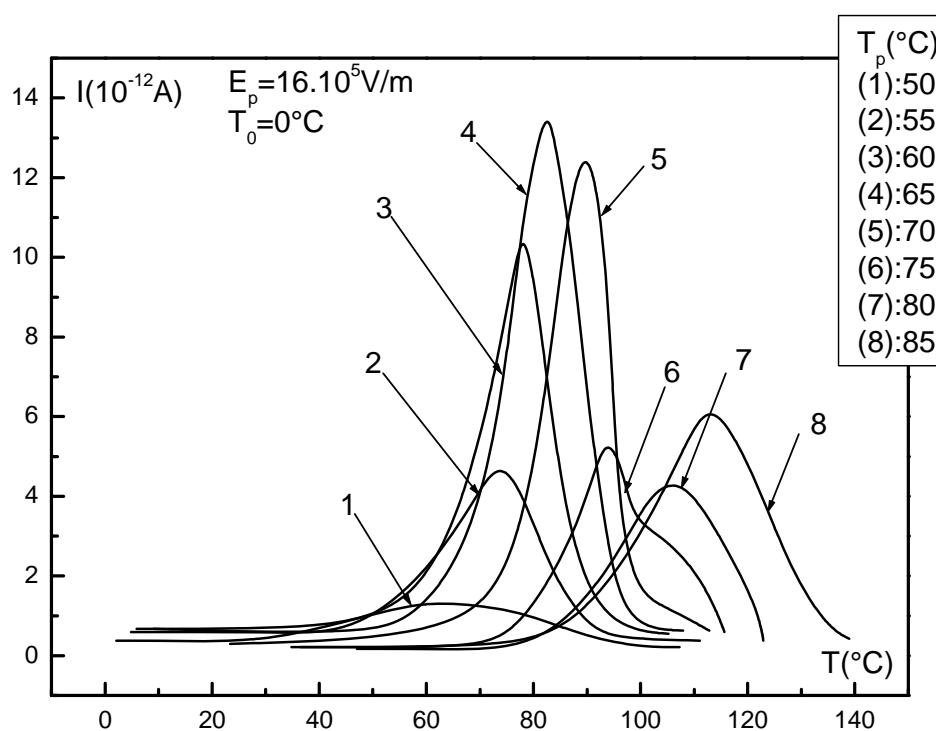


Figure IV-34: Spectres élémentaires de CTS du PET₁₀.

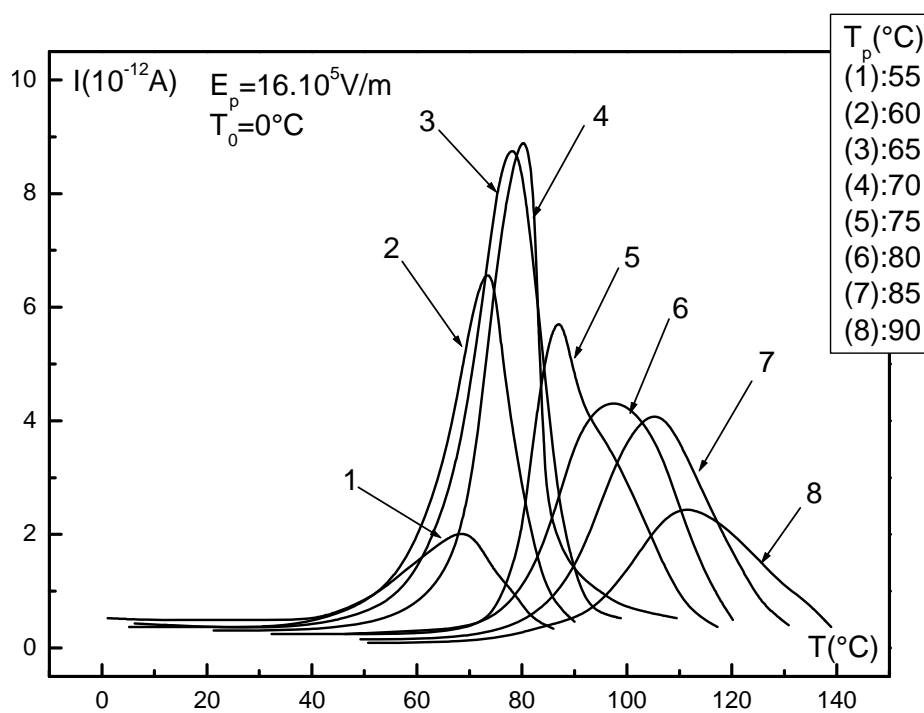


Figure IV-35: Spectres élémentaires de CTS du PET₁₅.

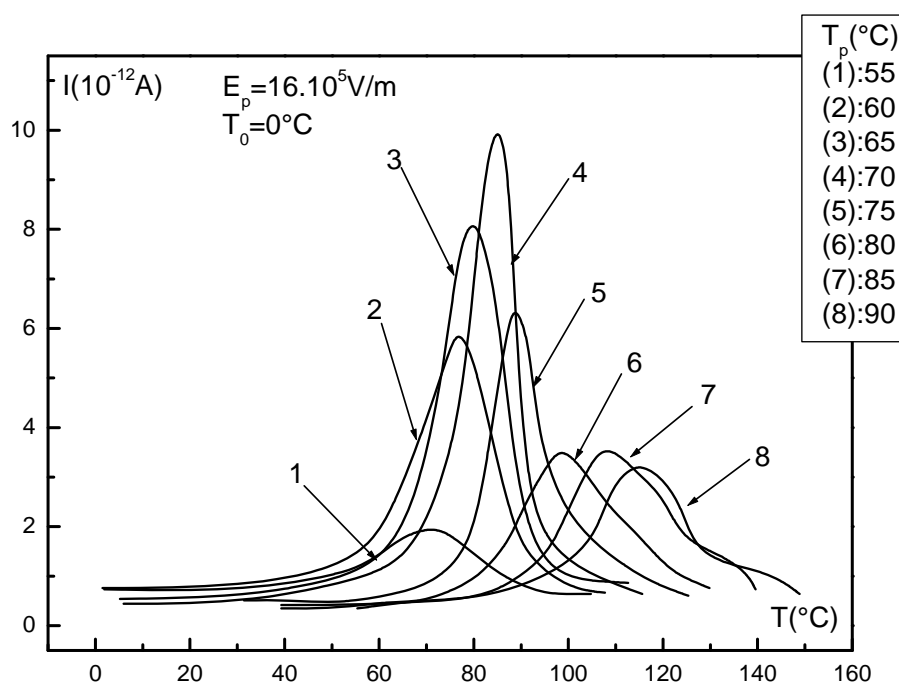


Figure IV-36: Spectres élémentaires de CTS du PET₂₀.

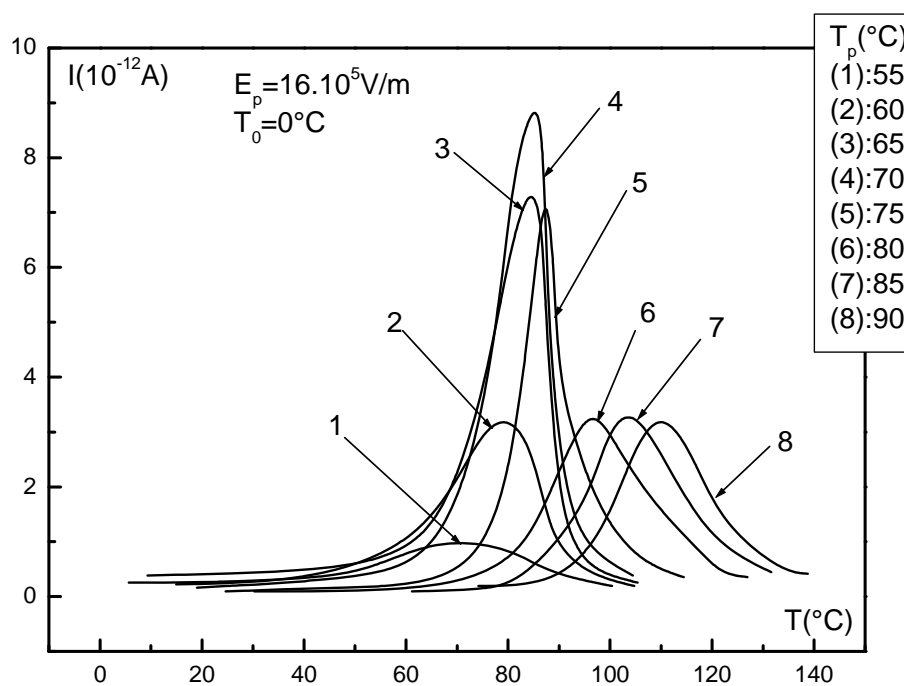


Figure IV-37: Spectres élémentaires de CTS du PET₃₀.

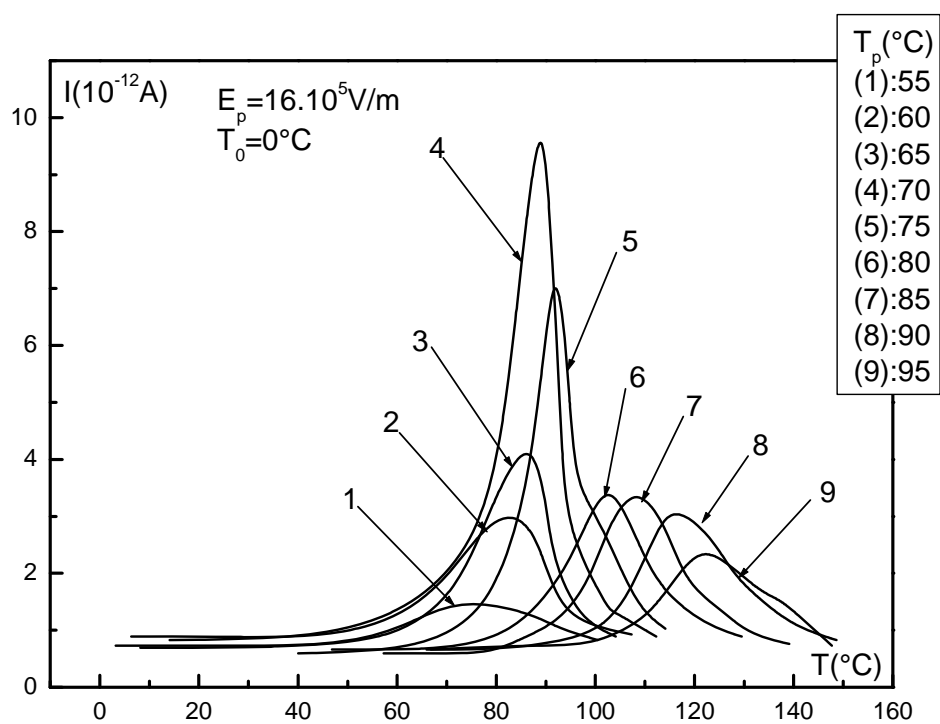


Figure IV-38: Spectres élémentaires de CTS du PET₄₅.

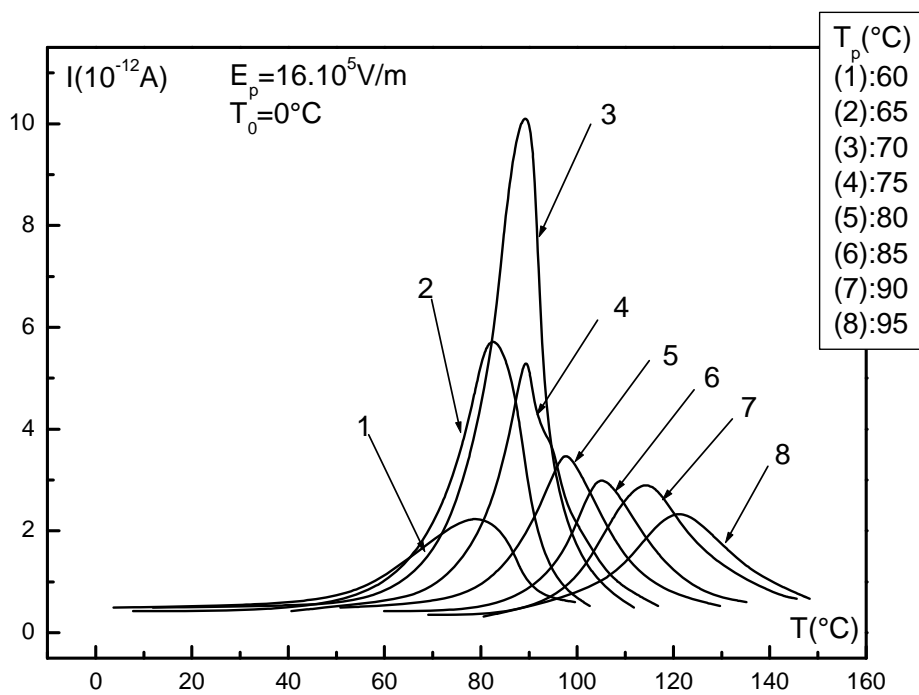


Figure IV-39: Spectres élémentaires de CTS du PET_{1h}.

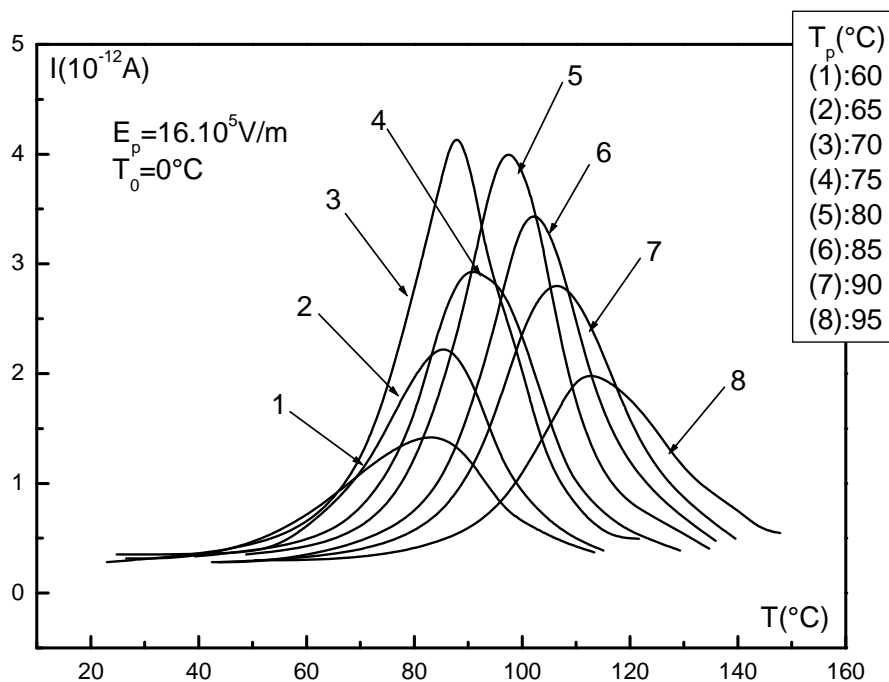


Figure IV-40: Spectres élémentaires de CTS du PET_{1h15mn}.

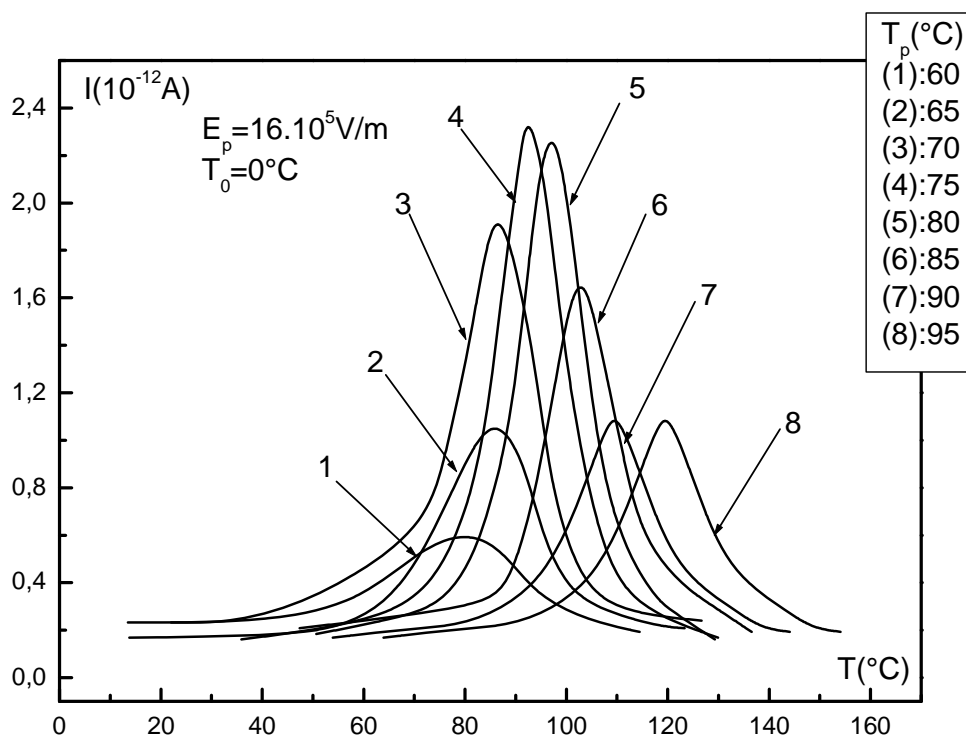


Figure IV-41: Spectres élémentaires de CTS du PET_{1h30mn}.

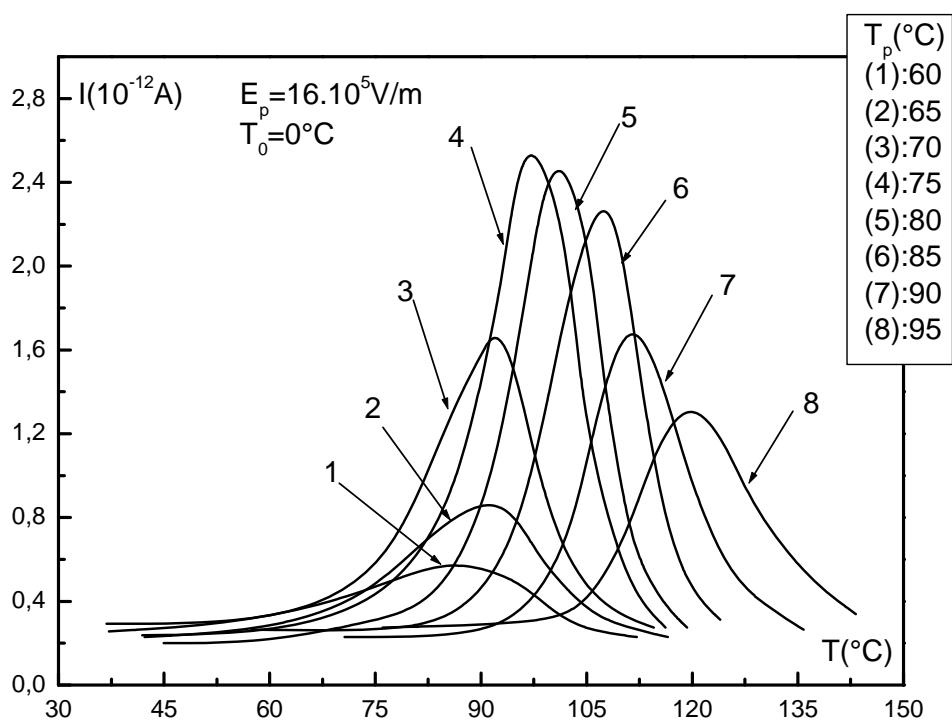


Figure IV-42: Spectres élémentaires de CTS du PET_{2h}.

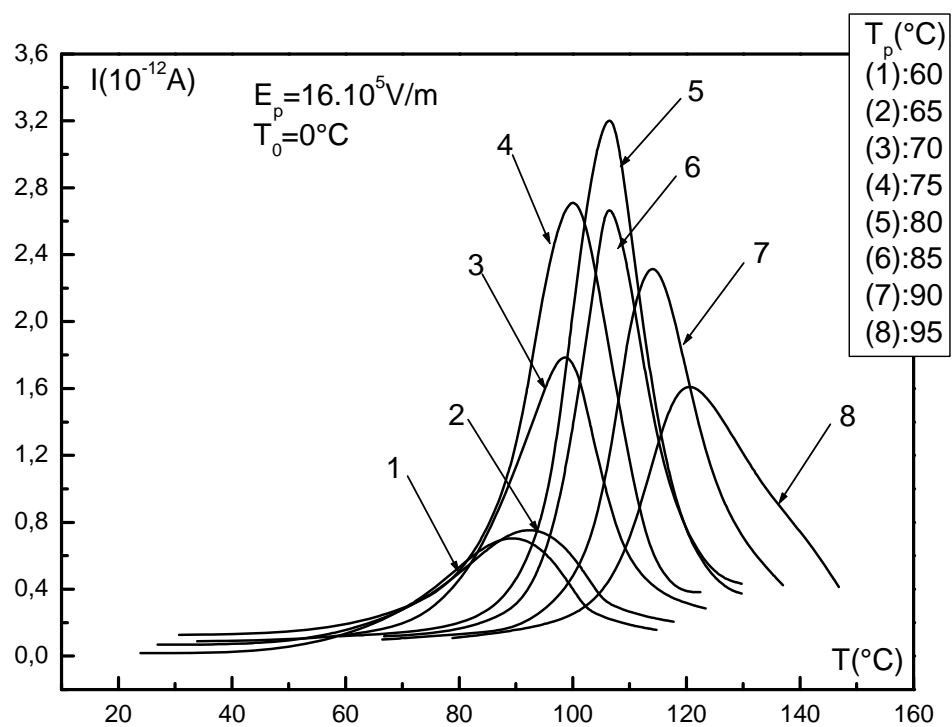


Figure IV-43: Spectres élémentaires de CTS du PET_{3h}.

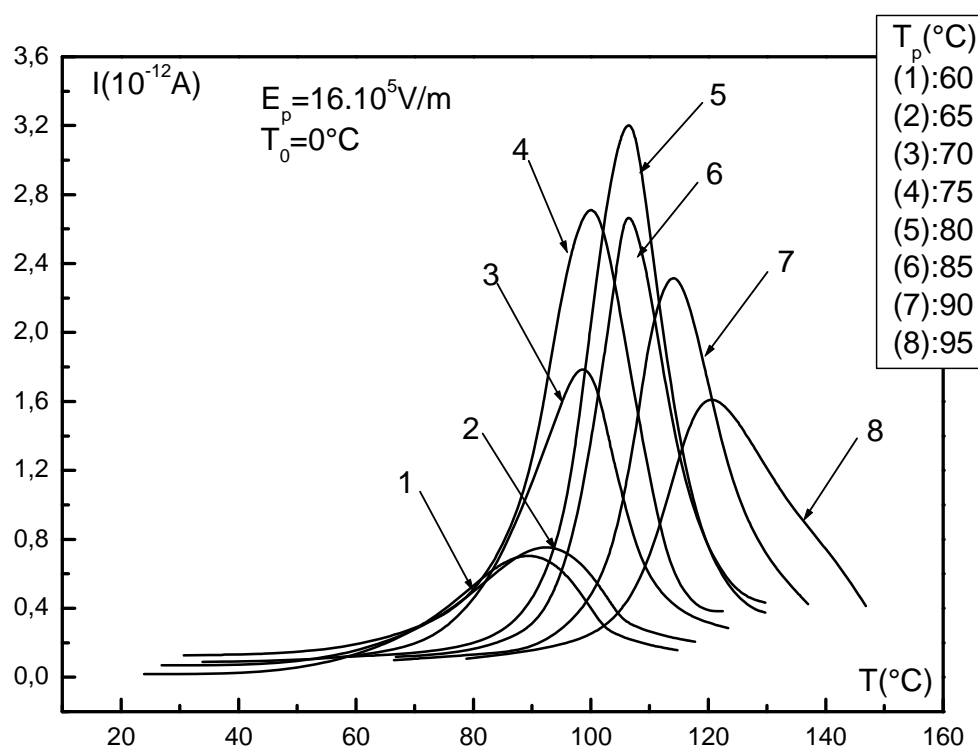


Figure IV-44: Spectres élémentaires de CTS du PET_{4h}.

L'exploitation des spectres élémentaires précédents par la méthode d'intégration partielle des pics (MIP) nous a permis de tracer les diagrammes d'Arrhénius correspondants. Ces derniers sont reproduits sur les figures IV-45 à IV-56. Il est intéressant de remarquer sur celles-ci qu'au vu de la linéarité des tracés, le temps de relaxation est régi par une loi d'Arrhénius. L'ensemble des tracés fait apparaître aussi un phénomène de compensation. En effet, l'ensemble des droites obtenues pour chaque diagramme d'Arrhénius converge en un point de coordonnées τ_c et T_c (paramètres de compensation).

On note aussi sur ces tracés l'apparition de processus ne répondant pas à la loi d'Arrhénius. Ainsi la variation du logarithme du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température n'est plus linéaire. Ceci peut être interprété sur la base d'une loi de *Vögel* (paragraphe 2.4.2 chapitre II). Ainsi au-delà de la température de transition vitreuse T_g , la hauteur des barrières d'énergie potentielle devient fonction de la température. Le temps de relaxation n'est alors plus régi par une loi d'Arrhénius.

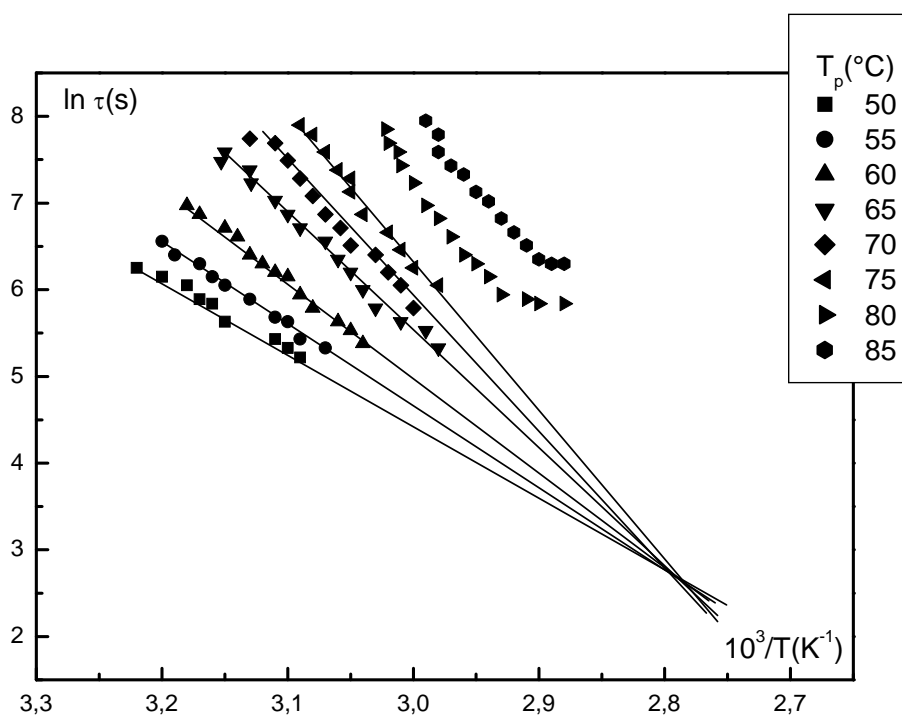


Figure IV-45: Diagramme d'Arrhenius relatif au PET₅.

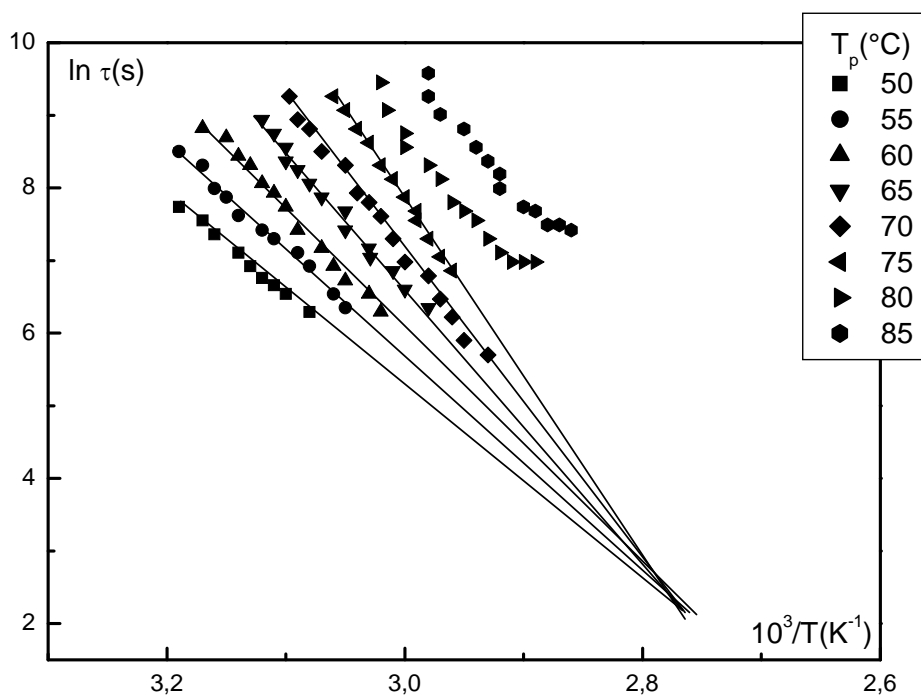


Figure IV-46: Diagramme d'Arrhenius relatif au PET₁₀.

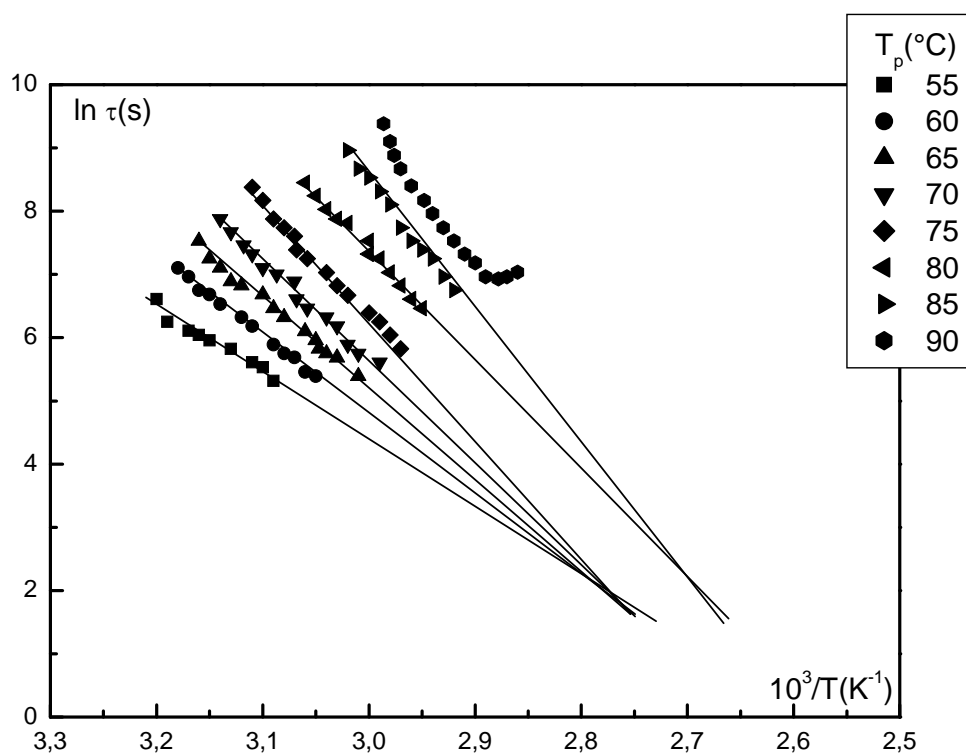


Figure IV-47: Diagramme d'Arrhenius relatif au PET₁₅.

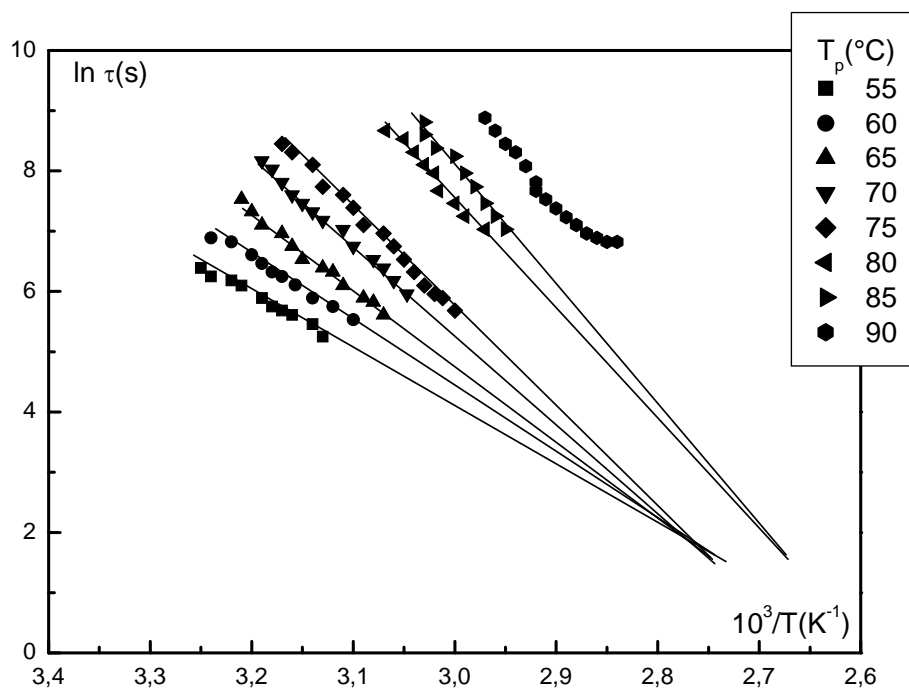


Figure IV-48: Diagramme d'Arrhenius relatif au PET₂₀.

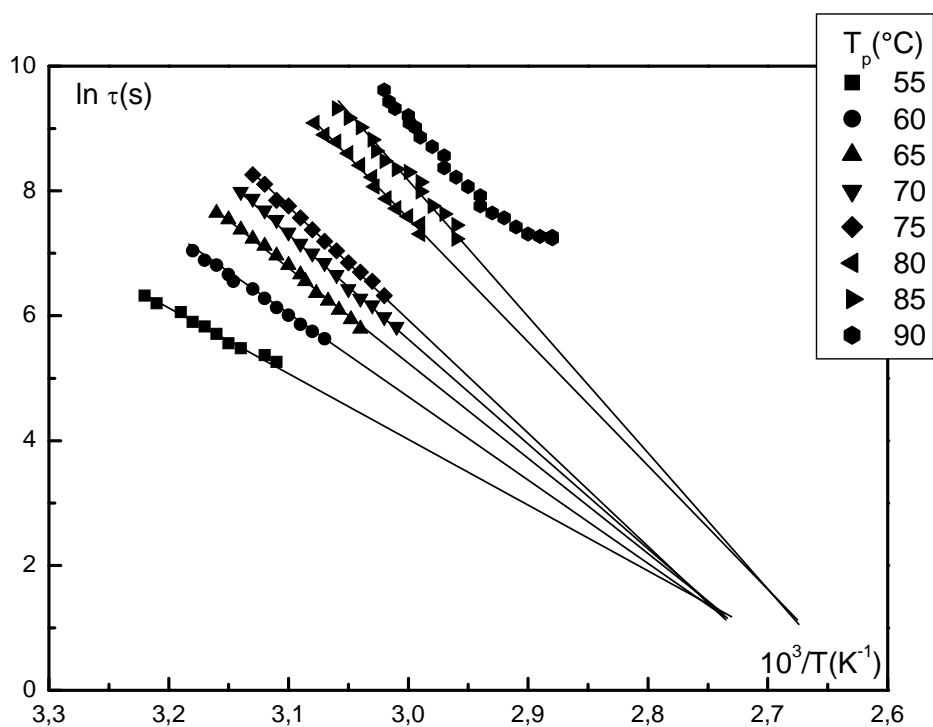


Figure IV-49: Diagramme d'Arrhenius relatif au PET₃₀.

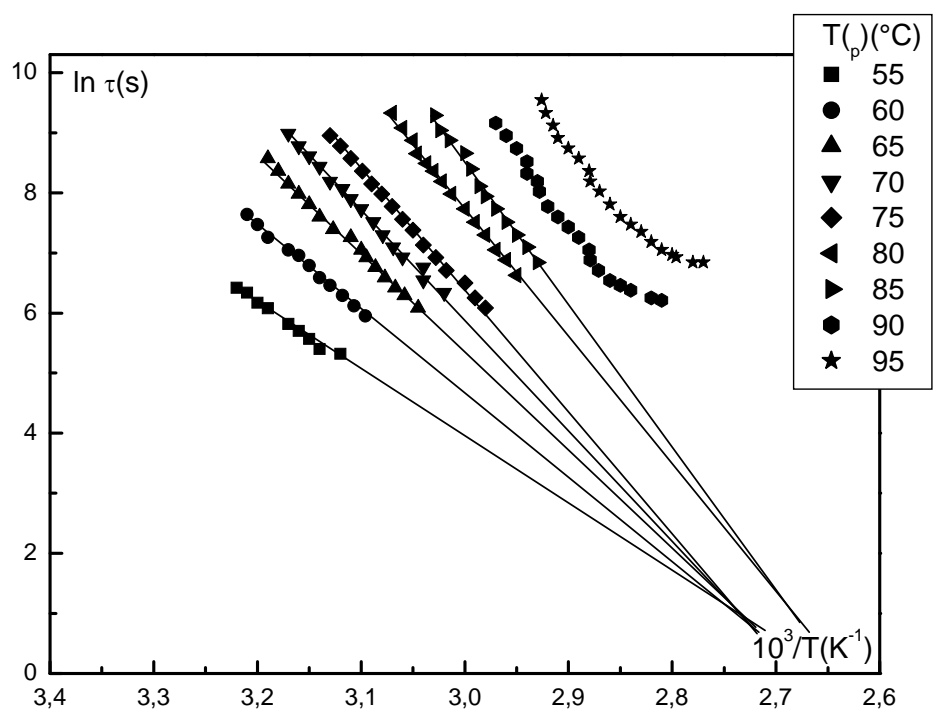


Figure IV-50: Diagramme d'Arrhenius relatif au PET₄₅.

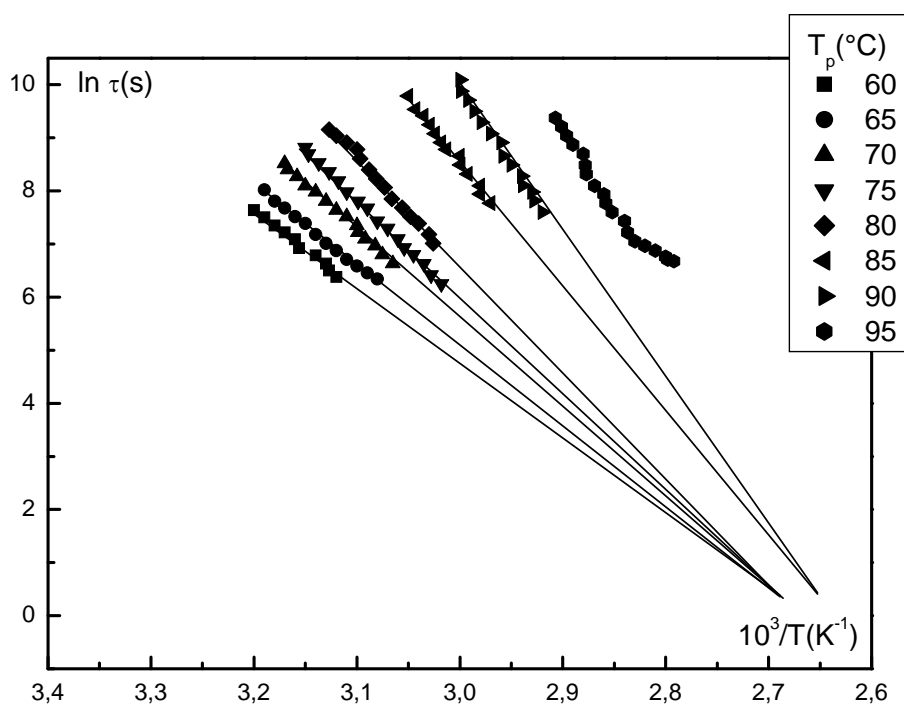


Figure IV-51: Diagramme d'Arrhenius relatif au PET_{1h}.

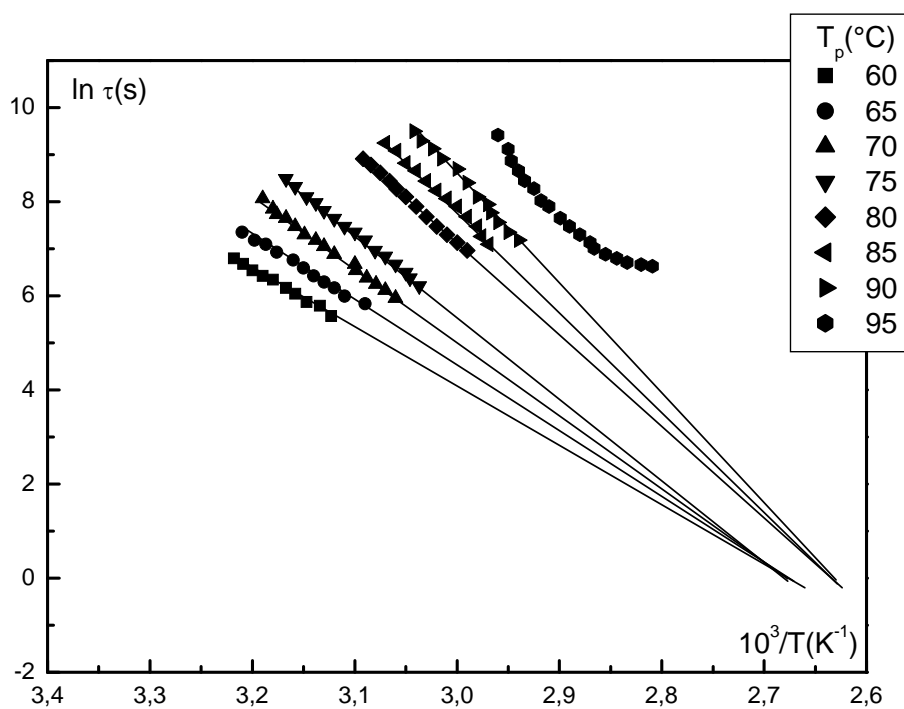


Figure IV-52: Diagramme d'Arrhenius relatif au PET_{1h15}.

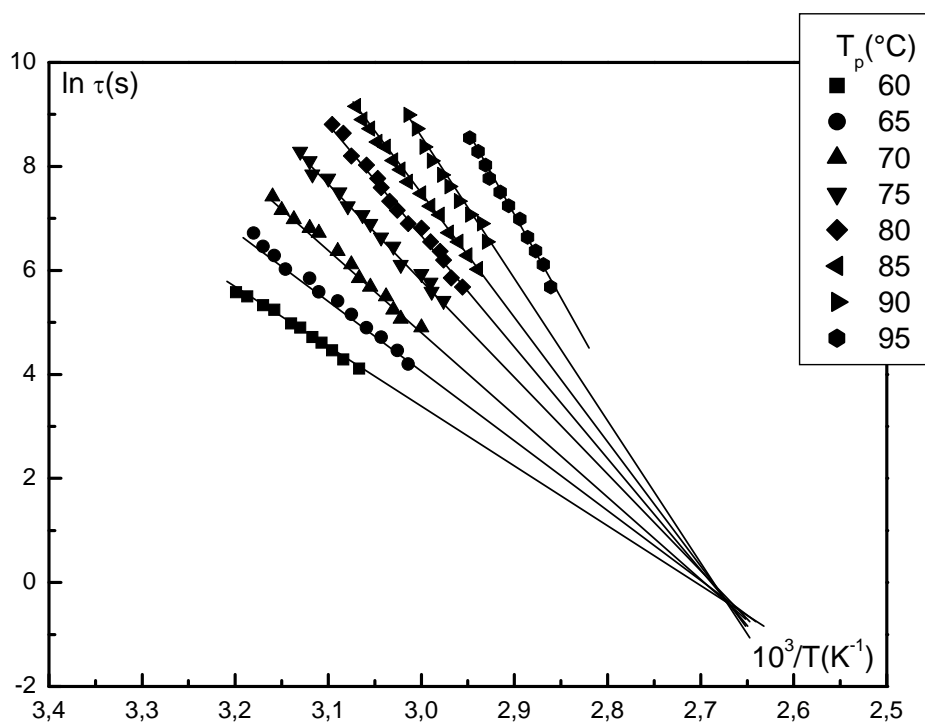


Figure IV-53: Diagramme d'Arrhenius relatif au PET_{1h30}.

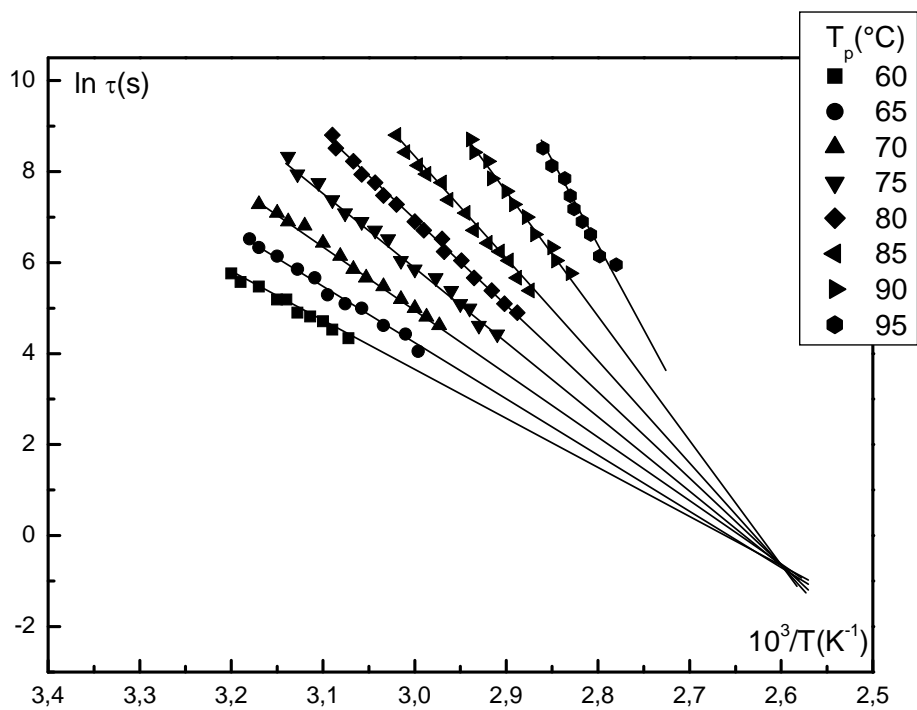


Figure IV-54: Diagramme d'Arrhenius relatif au PET_{2h}.

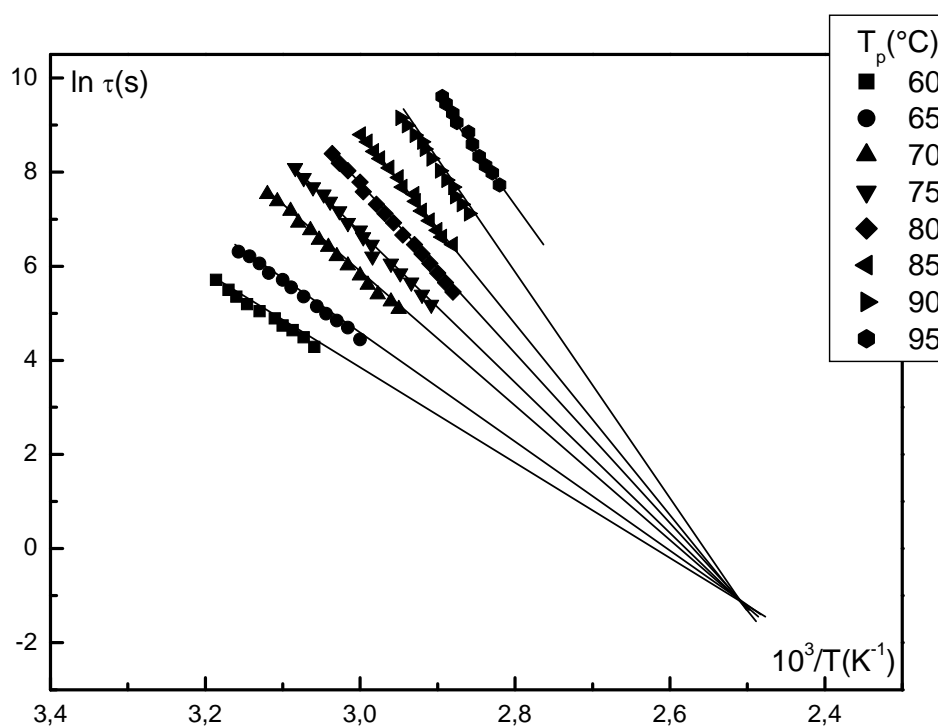


Figure IV-55: Diagramme d'Arrhenius relatif au PET_{3h}.

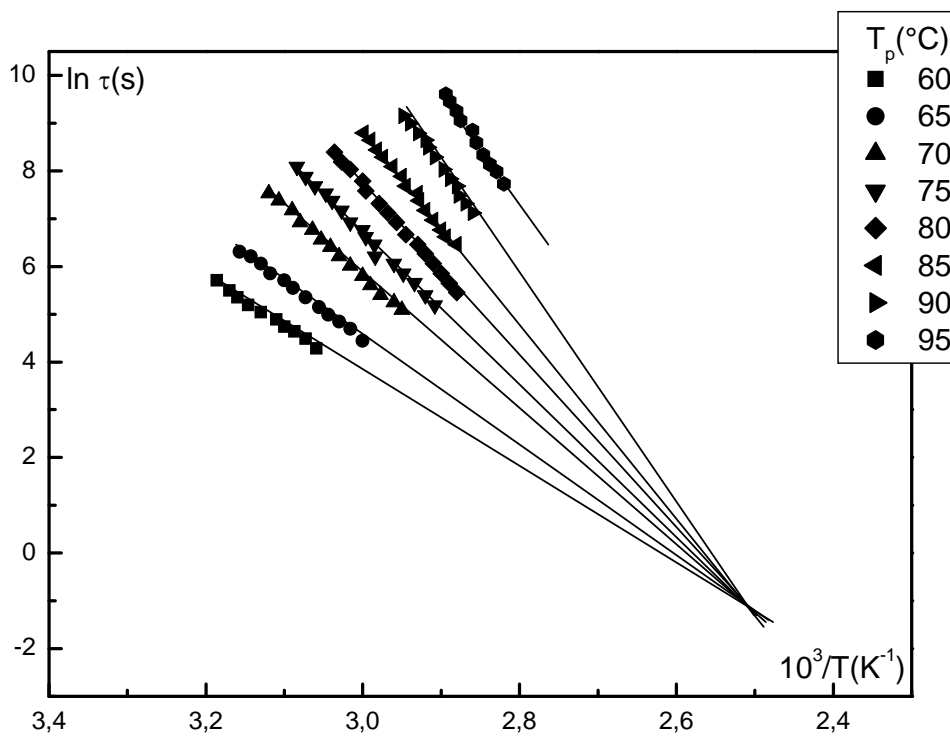


Figure IV-56: Diagramme d'Arrhenius relatif au PET_{4h}.

La série de tracés précédents nous a permis d'accéder aux paramètres caractéristiques de chaque spectre élémentaire tels que la température de maximum T_{\max} , l'enthalpie d'activation $\Delta H(T_g)$ au voisinage de T_g , le facteur préexponentiel τ_0 , les paramètres de compensation τ_c et T_c ... Nous avons par la suite étudié leur évolution en fonction de la durée de recuit Δt_r . Les courbes obtenues sont reproduites sur les figures IV-57, IV-58 et IV-59.

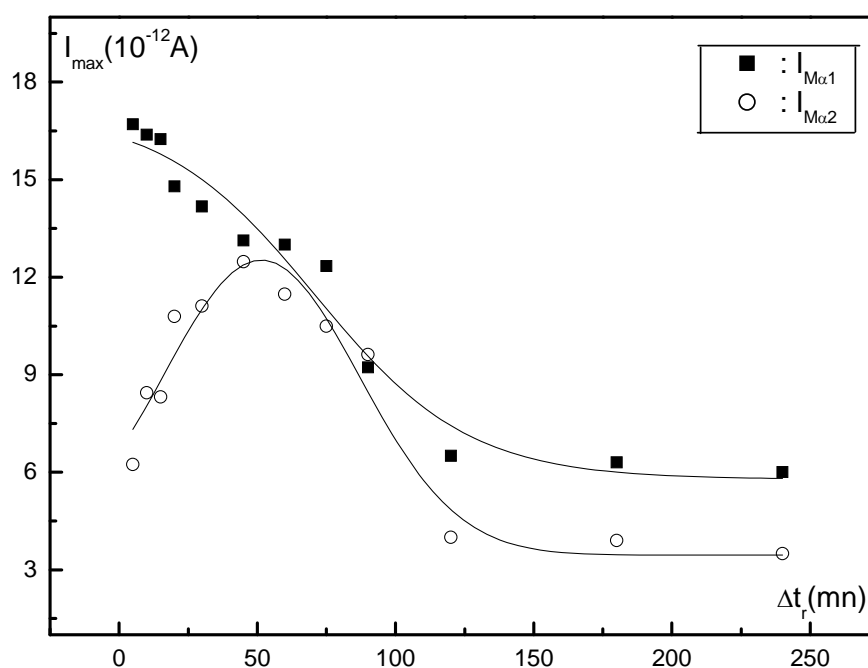


Figure IV-57: Evolution de $I_{M\alpha 1}$ et $I_{M\alpha 2}$ en fonction de la durée de recuit Δt_r .

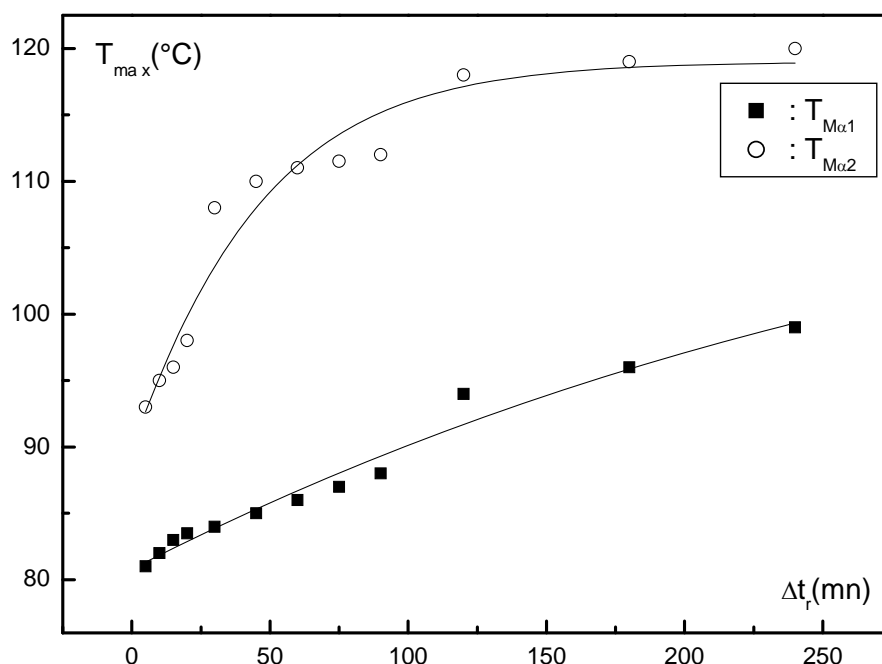


Figure IV-58: Evolution de $T_{M\alpha 1}$ et $T_{M\alpha 2}$ en fonction de la durée de recuit Δt_r .

La figure IV-57 fait apparaître trois zones de variation des deux intensités en courant ($I_{M\alpha 1}$, $I_{M\alpha 2}$) des pics α_1 et α_2 . La première zone, comprise entre $\Delta t_r = 5$ mn et $\Delta t_r = 50$ mn, montre une diminution de $I_{M\alpha 1}$ et une augmentation $I_{M\alpha 2}$. Pour une durée Δt_r de l'ordre de 50 mn $I_{M\alpha 2}$ passe par une valeur maximale voisine de $12 \cdot 10^{-12}$ A. Au-delà de cette durée les deux intensités diminuent (deuxième zone). Par la suite et pour des durées comprises entre 2h et 4h $I_{M\alpha 1}$ et $I_{M\alpha 2}$ se stabilisent autour des valeurs respectives $6 \cdot 10^{-12}$ A et $3 \cdot 10^{-12}$ A et n'évoluent plus. Ceci reflète les observations faites sur les spectres complexes des figures IV-27 à IV-32.

La figure IV-58 montre une augmentation des températures maximales des deux modes α_1 et α_2 , $T_{M\alpha 2}$ restant toujours supérieur à $T_{M\alpha 1}$. $T_{M\alpha 2}$ se stabilise autour de 118°C à partir d'une durée $\Delta t_r = 2$ h alors que $T_{M\alpha 1}$ ne présente pas de palier et continue à augmenter.

Nous avons illustré sur la figure IV-59 la variation de l'enthalpie d'activation $\Delta H(T_g)$ au maximum du pic α pour chaque recuit en fonction de sa durée Δt_r . On remarque d'après ce

graphe une décroissance rapide de cette grandeur pour des durées de recuit allant de $\Delta t_r=10\text{mn}$ jusqu'à $\Delta t_r=2\text{h}$. A partir de cette durée, $\Delta H(T_g)$ semble se stabiliser autour d'une valeur moyenne de l'ordre de 0,9 ev. Ainsi l'effet du recuit caoutchoutique se traduit par une diminution de l'enthalpie d'activation au voisinage de T_g .

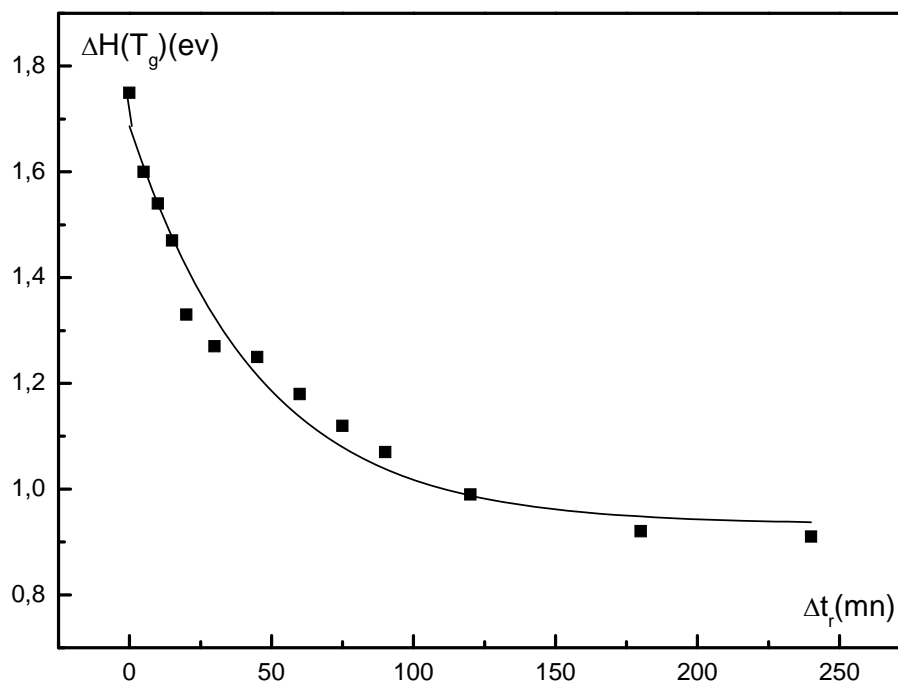


Figure IV-59: Evolution de l'enthalpie d'activation ΔH au voisinage de T_g en fonction de la durée de recuit Δt_r .

3.2-Calcul du taux de cristallinité (χ_c):

Le taux de cristallinité des échantillons de PET après recuit a été déterminé dans ce cas en utilisant la relation suivante :

$$\chi_c(\%) = 100 \times \frac{T_c - T_g}{T_c} \quad (\text{IV-1})$$

T_c et T_g sont respectivement les températures de compensation et de transition vitreuse déduites des spectres complexes de CTS obtenus pour des échantillons recuits. Cette dernière proposée initialement par A.Bernès [BER 91] dans le cas de mesures par CTS sur du

polycarbonate a été revue et modifiée par *M.W. Khemici* [KHE 06] sous la forme de l'équation (IV-1) ci-dessus.

Le tableau ci-dessous récapitule l'ensemble des valeurs de T_c , τ_c et χ_c pour chaque recuit.

Tableau IV-3 : Paramètres de compensation et taux de cristallinité.

Δt_r (mn)	T_c (°C)	τ_c (s)	χ_c (%)
Non recuit	85.52	12.45	6.45
5	86.16	14.15	7.15
10	86.55	11.02	7.64
15	87.59	7.38	8.66
20	88.89	6.05	8.87
30	90.47	4.05	9
45	93.14	2.71	9.81
60	95.84	1.64	10.37
75	98.58	1.22	11.75
90	101.37	0.67	13.19
120	111.45	0.54	15.66
180	123.66	0.36	20.75
240	126.84	0.3	21.94

Les variations de ces paramètres en fonction de la durée du recuit sont représentées sur les figures IV-60, IV-61 et IV-62 ci-dessous.

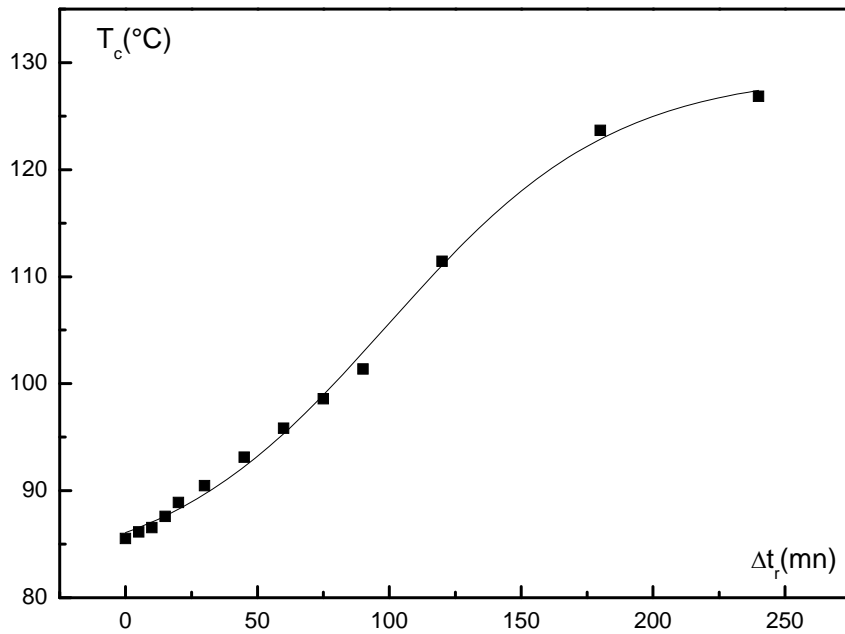


Figure IV-60: Variation de la température de compensation en fonction de la durée de recuit.

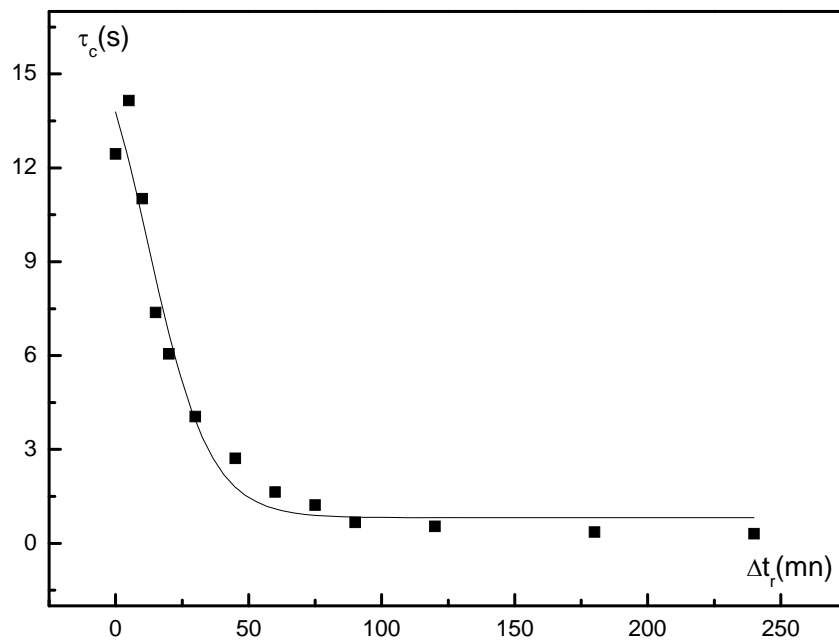


Figure IV-61: Variation du temps de compensation en fonction de la durée de recuit.

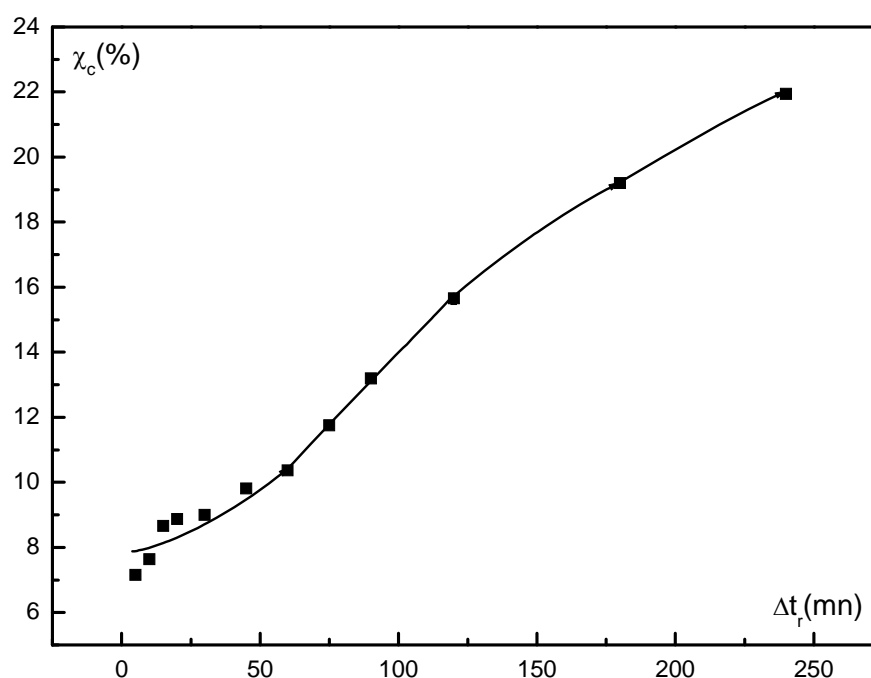


Figure IV-62: Variation du taux de cristallinité χ_c en fonction de la durée de recuit Δt_r .

Le graphe de la figure IV-60 fait apparaître une augmentation de la température de compensation. Ainsi, une valeur de l'ordre de $T_c = 127^\circ\text{C}$ est atteinte pour $\Delta t_r = 4\text{h}$. Au-delà de cette durée, T_c semble se stabiliser. D'un autre côté, on note sur le tracé de la figure IV-61 une diminution du temps de compensation τ_c en fonction de la durée de recuit. A partir de $\Delta t_r = 1\text{h}30$ ce paramètre reste centré autour d'une valeur moyenne de l'ordre de $\tau_c = 0.75\text{s}$. Quant au taux de phase cristalline χ_c , la figure IV-62 montre une augmentation monotone. Pour $\Delta t_r = 4\text{h}$, χ_c atteint la valeur 22%. On note sur ce tracé l'absence de saturation comme observé dans l'étude réalisée par DSC (partie A), ce qui laisse supposer que le taux de phase cristalline évolue pour des durées de recuit supérieures à 4h.

3.3-Calcul du taux de la phase amorphe mobile (χ_{am}) :

Pour déterminer le taux de la phase amorphe mobile, nous avons utilisé l'expression suivante proposée par *Kattan et al* [KAT 02]:

$$\chi_{am} (\%) = 100 \cdot \frac{P_0}{P_{0max}} \quad (IV-2)$$

Où P_{0max} : polarisation à saturation du matériau amorphe. Dans le cas de notre travail P_{0max} représente l'aire sous le pic de relaxation principale α de l'échantillon de référence.

P_0 : polarisation à saturation du matériau recuit. Dans le cadre de cette étude nous avons associé P_0 à l'aire sous le pic caractéristique du mode α_1 (figures IV-27 à IV-31) et associé à la phase amorphe mobile ou « vraie phase amorphe ». Afin de séparer les deux modes α_1 et α_2 nous avons effectué une déconvolution des spectres globaux des figures précédentes en les traitant sur la base de gaussiennes.

L'évolution de χ_{am} ainsi déterminé en fonction de χ_c est illustrée sur le graphe de la figure IV-63, où l'on note une décroissance de ce paramètre.

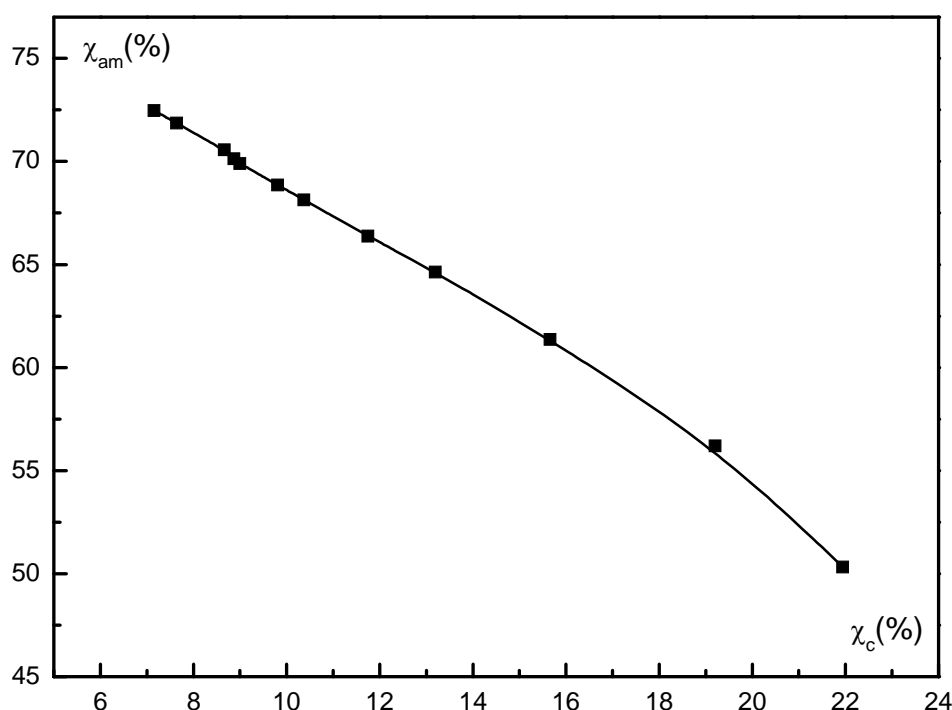


Figure IV-63: Variation du taux de la phase amorphe mobile en fonction du taux de cristallinité.

Le graphe obtenu montre aussi que le tracé s'écarte de la droite d'équation $\chi_{am} = 100 - \chi_c$. Ceci laisse supposer l'existence d'une troisième phase dénommée phase amorphe rigide.

Ainsi, les traitements thermiques effectués sur le PET montrent que ce matériau peut être traité sur la base du modèle triphasique.

3.4-Calcul du taux de la phase amorphe rigide(χ_{ar}) :

Le taux de phase amorphe rigide est estimé à partir de l'équation $\chi_{ar} = 100 - (\chi_c + \chi_{am})$.

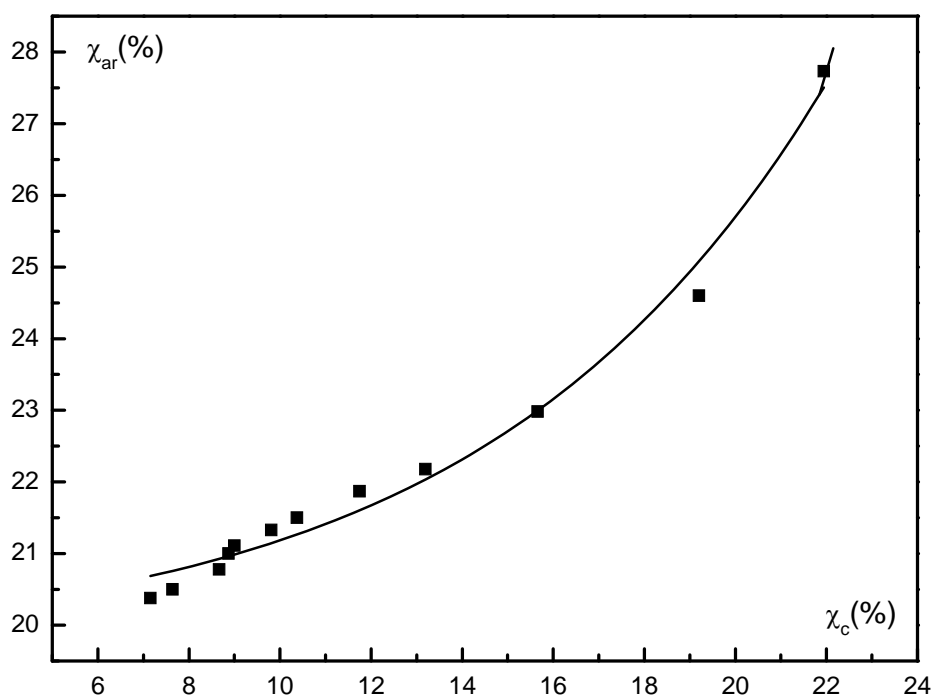


Figure IV-64: Variation du taux de phase amorphe rigide en fonction du taux de cristallinité.

La variation du taux de la phase amorphe rigide en fonction du taux de phase cristalline est représentée par une courbe monotone comme il apparaît sur la figure IV-64. Ainsi une valeur $\chi_{ar}=27,5\%$ est atteinte lorsque le taux de phase cristalline χ_c avoisine les 22%. Il est intéressant de noter aussi la similitude du tracé $\chi_{ar} = f(\chi_c)$ avec celui obtenu lors de l'étude par analyse enthalpique différentielle (DSC) (Partie A). Il est intéressant de signaler que ce travail que nous avons réalisé par CTS a permis d'estimer, pour la première fois au sein de notre laboratoire, les taux de phase amorphe mobile et rigide par le biais de cette technique expérimentale.

4-Discussion :

L'étude de l'effet du recuit isotherme que nous avons effectué par CTS a montré clairement l'influence de ce traitement thermique sur le mode de relaxation principal α . Les résultats ont fait apparaître l'existence de deux modes α_1 et α_2 sur le même spectre après recuit. Le deuxième mode qui se manifeste au niveau des spectres complexes apparaît aussi sur les spectres élémentaires. Il se traduit au niveau des diagrammes d'Arrhenius par l'apparition d'un deuxième phénomène de compensation pour des durées de recuit comprises entre 15mn et 1h15mn comme il apparaît sur les figures IV-47 à IV-52.

Plusieurs paramètres caractéristiques de la relaxation ont été déduits suite à l'exploitation des résultats obtenus par CTS. Leurs évolutions en fonction de la durée du recuit Δt_r ont été représentées sur les figures IV-57 à IV-62.

La figure IV-57 traduisant les variations $I_{M\alpha1} = f(\Delta t_r)$ et $I_{M\alpha2} = f(\Delta t_r)$ montre que pour des durées de recuit inférieures à 30mn, l'intensité en courant $I_{M\alpha1}$ du premier mode et sa position en température $T_{M\alpha1}$ restent assez proches de celles enregistrées pour le PET amorphe (de référence) non recuit. Plusieurs auteurs [BEN 99][COL 98] ont trouvé le même résultat et l'ont expliqué par le fait qu'à ce stade il n'y a aucun changement notable au niveau de la structure (courtes durées de recuit). Ce résultat est en accord avec celui obtenu par DSC où nous avons constaté que pour les faibles durées de recuit le taux de cristallinité reste voisin de 10%. Pour des durées de recuit supérieures à 5mn l'intensité $I_{M\alpha2}$ du mode correspondant à la phase paracrystalline augmente et passe par un maximum pour Δt_r voisin de 1 heure. Ceci est dû au fait que la phase amorphe tend à disparaître partiellement cédant la place à une nouvelle phase qui évolue en fonction de la durée du recuit. Au-delà de $\Delta t_r = 2h$, les intensités $I_{M\alpha1}$ et $I_{M\alpha2}$ n'évoluent plus comme le montre la figure IV-57.

La figure IV-58 caractérisant les variations de $T_{M\alpha1}$ et $T_{M\alpha2}$ en fonction de Δt_r montre que $T_{M\alpha2}$ augmente. Par la suite et pour des durées de recuit Δt_r supérieures à 2h, $T_{M\alpha2}$ reste voisine de la valeur de 118°C. Ceci est dû au phénomène de cristallisation qui explique l'existence de deux zones amorphes : une zone amorphe intersphérolitique et une autre intrasphérolitique entre lamelles cristallines.

La figure IV-59 qui représente la variation de l'enthalpie d'activation $\Delta H(T_g)$ au voisinage de T_g en fonction de la durée du recuit fait apparaître une diminution de l'enthalpie lorsque la durée de recuit augmente. Ceci est en accord avec les résultats d'autres auteurs [GOU 95], [MES 97] et [BEN 05] qui supposent que cette décroissance est due essentiellement à la diminution de la taille et du nombre des entités relaxantes au fur et à mesure que le phénomène de cristallisation prend place au sein du matériau. Concernant le taux de phase cristalline χ_c la figure IV-62 montre l'augmentation de ce dernier avec Δt_r avec toutefois l'absence d'un phénomène de saturation. Ceci rejoint les résultats obtenus par DSC (partie A). Des durées de recuit supérieures à 4h auraient permis d'observer le phénomène de saturation. On aurait pu aussi atteindre des valeurs de χ_c plus élevées en fixant la température de recuit T_r à une valeur supérieure à 100°C.

Les variations de χ_{am} et χ_{ar} en fonction de Δt_r (figures IV-63 et IV-64) font apparaître des variations inverses de ces deux paramètres. Ceci apparaît de manière très nette lorsque le taux de phase cristalline χ_c excède la valeur 10%. Il y a ainsi naissance d'une phase amorphe rigide au détriment d'une phase amorphe mobile.

5-Etude comparative des résultats obtenus par DSC et par CTS:

L'existence d'un modèle à trois phases dans le PET par DSC a été confirmée par plusieurs auteurs [KAT 02][BAR03][SAI 03][DOU 07] en se basant à chaque fois sur le calcul du taux de phase cristalline χ_c et le taux de phase amorphe mobile χ_{am} .

Dans le cadre de notre travail, les résultats obtenus par DSC concernant l'existence d'une troisième phase au sein du PET ont été en très bon accord avec ceux obtenus par les précédents auteurs.

La seconde étape de notre travail a consisté en l'étude du même phénomène à partir d'une analyse par courants thermiquement simulés (CTS). Ce problème, consistant en la mise en évidence d'une phase amorphe rigide dans le PET à partir de l'enregistrement de spectres de CTS, n'a pas été encore abordé à notre connaissance. Dans ce qui suit nous allons faire une étude comparative des résultats obtenus par DSC et par CTS. Cette dernière sera faite sur la base de la comparaison des variations des paramètres T_g , χ_c , χ_{am} et χ_{ar} en fonction de la durée de recuit Δt_r . Ces variations sont reproduites sur les figures IV-65 à IV-68.

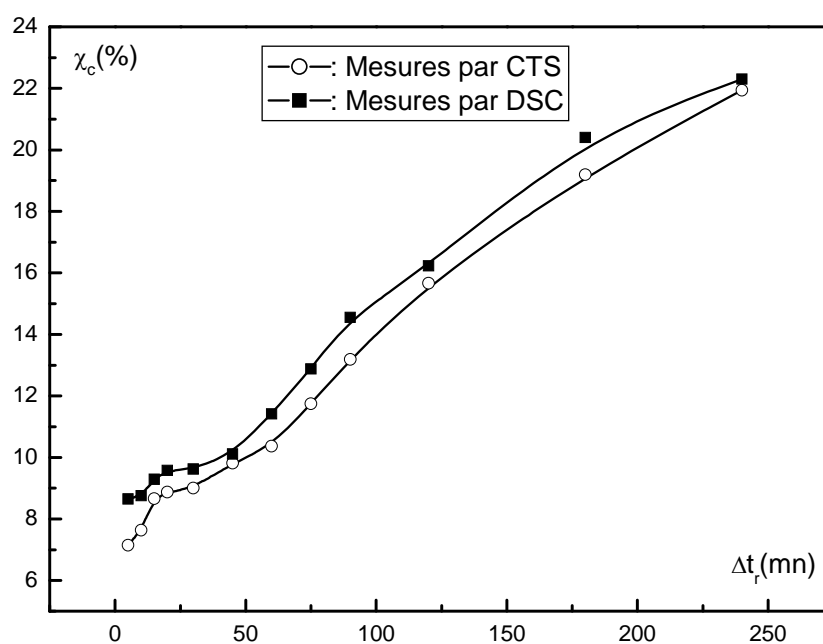


Figure IV-65: Variation du taux de cristallinité χ_c évalué par les deux méthodes expérimentales en fonction de la durée de recuit Δt_r .

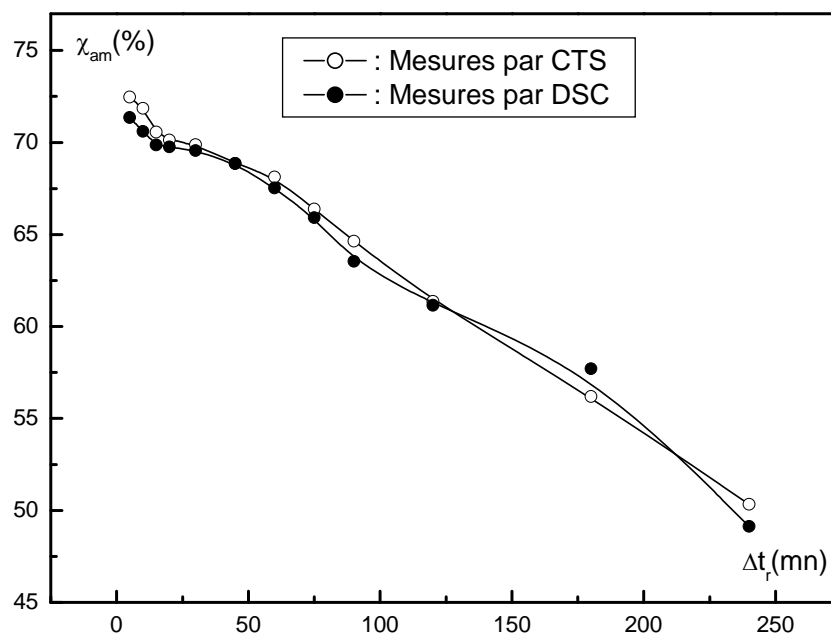


Figure IV-66: Variation du taux de phase amorphe mobile χ_{am} évalué par les deux méthodes expérimentales en fonction de la durée de recuit Δt_r .

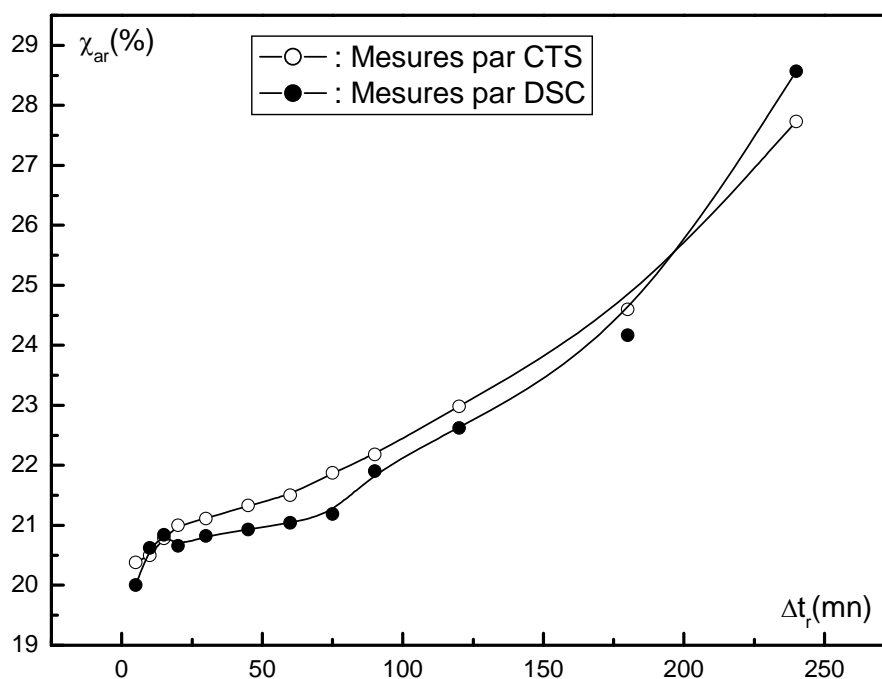


Figure IV-67: Variation du taux de la phase amorphe rigide χ_{ar} évalué par les deux méthodes expérimentales en fonction de la durée de recuit Δt_r .

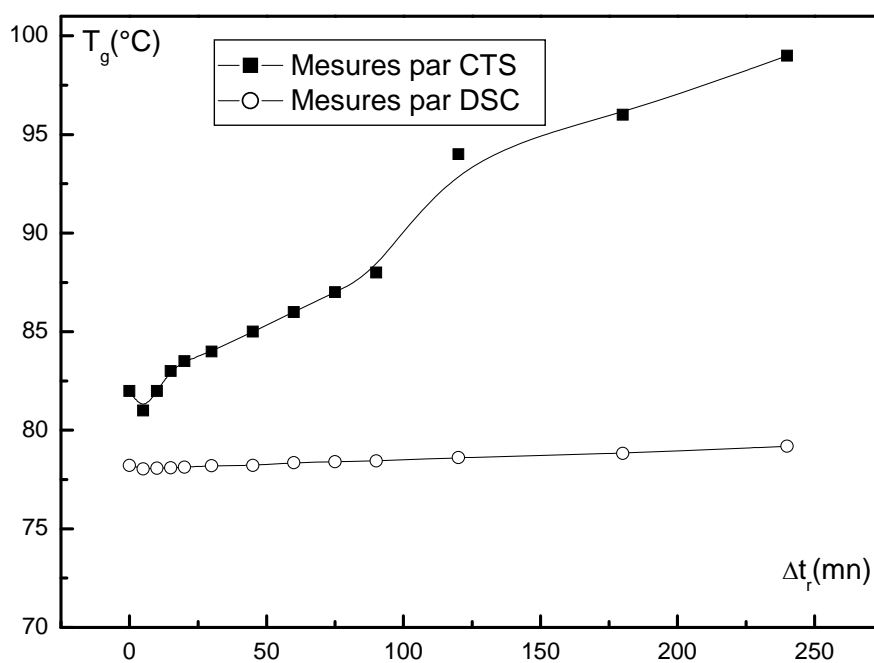


Figure IV-68: Variation de la température de transition vitreuse T_g évaluée par les deux méthodes expérimentales en fonction de la durée de recuit Δt_r .

On remarque sur les tracés obtenus une similitude dans l'allure des graphes $\chi_c = f(\Delta t_r)$, $\chi_{am} = f(\Delta t_r)$ et $\chi_{ar} = f(\Delta t_r)$. Ce résultat, très intéressant, montre que le matériau fait apparaître le même comportement quelque soit la technique de mesure utilisée.

La similitude observée sur les tracés pourrait constituer un moyen pour établir les lois expérimentales régissant les variations de χ_c , χ_{am} et χ_{ar} en fonction de la durée du recuit. Cette étude comparative fait ressortir aussi la précision des mesures et la bonne reproductibilité des résultats. Ainsi, à titre d'exemple, dans le cas du taux de la phase cristalline χ_c , la figure IV-65 montre que pour $\Delta t_r=4h$, ce facteur atteint une valeur voisine de 22% quelque soit la technique expérimentale utilisée. Le même accord apparaît pour les paramètres χ_{am} et χ_{ar} (figures IV-66 et IV-67).

Dans le cas de la température de transition vitreuse T_g , la figure IV-68 montre que cette dernière est affectée par la technique expérimentale utilisée pour sa détermination. Ainsi, par DSC, T_g ne semble pas influencée par la durée du recuit, dans le cas des CTS elle augmente et atteint une valeur voisine de 98°C pour $\Delta t_r=4h$. Ce déplacement en température serait dû à l'apparition de deux modes α_1 et α_2 au niveau des spectres complexes de CTS. Le chevauchement qui s'en suit a pour effet de décaler la température T_g vers des valeurs plus élevées.

Sur la figure IV-69 nous avons reproduit les résultats obtenus par *N.Benrekaa* [BEN 05] et *S.Mesbah* [MES 97] suite à une étude de l'effet du recuit isochrone sur le PET. La durée du recuit a été fixée par ces auteurs à $\Delta t_r=40mn$ et l'étude a été faite sur la base du modèle biphasique. La figure IV-69 montre, dans le cas des résultats de *S.Mesbah*, que si l'on fixe la température de recuit à $T_r=100^\circ C$, le taux de cristallinité obtenu avoisine les 10%. Si l'on compare cette dernière valeur à nos résultats (tableau IV-3) on trouve pratiquement le même résultat. Ceci dénote encore une fois le degré de précision des résultats obtenus.

Sur le tableau IV-4 nous avons comparé les valeurs obtenus pour les taux χ_c , χ_{am} et χ_{ar} à partir des deux techniques expérimentales que nous avons utilisées pour réaliser cette étude. On y note un bon accord. L'écart calculé n'excède pas les 2%.

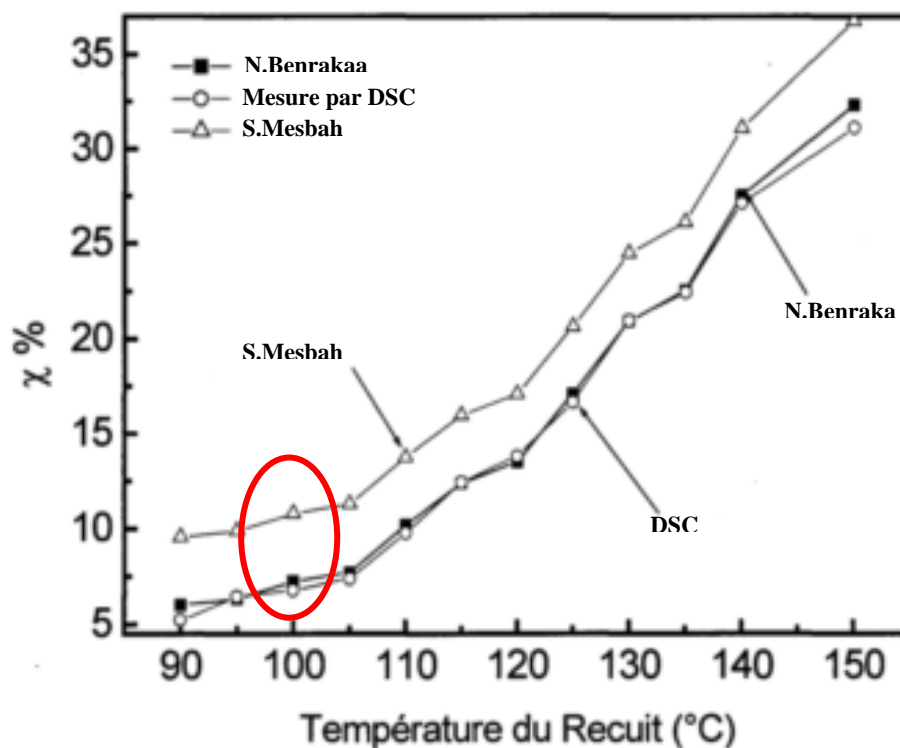


Figure IV-69: Variation du taux de cristallinité χ_c en fonction de la température de recuit T_r dans le cadre des travaux de *N. Benrakaa* [BEN 05] et *S. Mesbah* [MES 98].

Tableau IV-4: Tableau récapitulatif des valeurs de χ_c , χ_{am} et χ_{ar} obtenues par DSC et parCTS.

Δt_r (mn)	χ_c (%) (DSC)	χ_c (%) (CTS)	Ecart (VA)	χ_{am} (%) (DSC)	χ_{am} (%) (CTS)	Ecart (VA)	χ_{ar} (%) (DSC)	χ_{ar} (%) (CTS)	Ecart (VA)
5	8.65	7.15	1.5	71.35	72.47	1.12	20	20.38	0.38
10	8.76	7.64	1.12	70.61	71.86	1.25	20.62	20.5	0.12
15	9.29	8.66	0.63	69.87	70.56	0.69	20.84	20.78	0.06
20	9.58	8.87	0.71	69.76	70.13	0.37	20.66	21	0.34
30	9.62	9	0.62	69.56	69.89	0.33	20.82	21.11	0.29
45	10.11	9.81	0.3	68.96	68.86	0.1	20.93	21.33	0.4
60	11.42	10.37	1.05	67.54	68.13	0.59	21.04	21.5	0.46
75	12.88	11.75	1.13	65.92	66.38	0.46	21.19	21.87	0.68
90	14.55	13.19	1.36	63.55	64.63	1.08	21.9	22.18	0.28
120	16.23	15.66	0.57	61.15	61.36	0.21	22.62	22.98	0.36
180	20.4	20.75	0.35	57.7	56.2	1.5	24.17	24.6	0.43
240	22.3	21.94	0.36	49.13	50.33	1.2	28.57	27.73	0.83

VA : valeur absolue.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons abordé l'étude de l'effet du recuit caoutchoutique sur un polymère amorphe qui est le polyéthylène téréphtalate (PET). Ce dernier est un thermoplastique qui présente des changements d'état physique au voisinage de la température de transition vitreuse.

L'étude a été effectuée à partir de deux techniques expérimentales permettant des mesures calorifiques (DSC) et électriques (CTS).

La méthode des courants thermiquement simulés (CTS), nous a permis de mettre en évidence deux modes de relaxation : l'un apparaissant à moyenne température est caractérisé par un pic principal (α) situé à la température $T_{M\alpha} = 79^\circ C$. Le deuxième pic (ρ), à des températures plus élevées est d'intensité plus grande ($T_{M\rho} = 126^\circ C$).

L'analyse de la structure fine du mode α a montré que les temps de relaxation obéissent à une loi d'*Arrhenius*. Nous avons noté aussi la présence d'un phénomène de compensation qui traduit l'existence d'un mouvement coopératif au sein de la phase amorphe mobile.

L'étude de la cristallisation froide du PET par CTS a montré que le mode α est affecté par le recuit à partir de durées de recuits très courtes ($\Delta t_r = 5 \text{ mn}$) en fixant la température à $T_r = 100^\circ C$. Ainsi les spectres de CTS ont mis en évidence deux sous modes au sein du PET désignés par α_1 et α_2 et qui correspondent respectivement aux deux phases amorphes qui existent dans ce matériau (phase amorphe mobile et phase amorphe rigide). Le calcul de l'aire sous le pic α_1 nous a permis de déterminer le taux de la phase amorphe mobile. Ce travail original a permis de mettre en évidence l'existence d'une troisième phase au sein du PET à partir de mesures par CTS. Ce résultat est en accord avec les résultats d'autres auteurs qui ont traité le même problème à partir de diverses techniques expérimentales.

L'étude par DSC a consisté à étudier les variations des températures caractéristiques du matériau utilisé (T_g , T_{cr} et T_m) ainsi que les enthalpies de cristallisation et de fusion en

fonction des conditions du recuit. Le problème du saut endothermique $\Delta C_p(T_g)$ au voisinage de T_g a été abordé.

L'exploitation des thermogrammes de DSC enregistrés a permis de déterminer les différents taux χ_c , χ_{am} et χ_{ar} correspondant aux trois phases présentes dans le PET. L'évolution de ces taux en fonction de la température de recuit T_r et de la durée de recuit Δt_r , a montré que la phase amorphe mobile diminue au cours des différents recuits au détriment de la phase amorphe rigide.

Enfin, dans l'étude comparative entre les résultats obtenus par les deux méthodes, nous avons noté que l'écart observé dans le cas du calcul du taux de cristallinité et les taux des deux phases amorphes ne dépasse pas 2%. Ceci constitue un accord acceptable et dénote la précision des mesures.

Dans les perspectives d'avenir, il serait intéressant d'établir une expression mathématique qui tient compte des paramètres caractéristiques du matériau et permet le calcul du taux de la phase amorphe rigide χ_{ar} sans avoir à estimer les taux de phases cristalline et amorphe mobile

Une autre perspective est celle de faire apparaître l'existence d'un modèle triphasique dans d'autres polymères cristallisables.

Références bibliographiques :

- [AMA 06] Z. Amalou, Thèse de doctorat, Université libre de Bruxelles (2006).
- [ARN 07] M. Arnoult, E. Dargent, J.F. Mano, Polymer, vol 48, p 1012 (2007).
- [AWA 05] F.Awaja, D. Pavel, European Polymer Journal, vol 41, p 1453-1477 (2005).
- [BAC 99] C. Bacharan, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse (1999).
- [BAR 03] A. Bartolotta, G. Dimarco, F. Fasaci, Polymer, vol 44, p5771-5777(2003).
- [BER 91] A. Bernès, J.J. Martinez, D. Chatain, C. Lacabanne, J. Thermal Anal, vol 37, p1795 (1991).
- [BER 06] M.T. Berkane, Thèse de magister, USTHB, Alger (2006).
- [BEN 99] N. Benrakaa, Thèse de magister, USTHB, Alger (1999).
- [BEN 04] N. Benrakaa, A. Gourari, M. Bendaoud, Thermochemica Acta, vol 413, p39 (2004).
- [BEN 05] N. Benrekaa, Thèse de doctorat. USTHB, Alger (2005).
- [BOY 77] R.F. Boyer, J. Wiley et Sons, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, "Transitions and relaxations", vol 2, p 765 (1977).
- [BOU 79] P. Bouriot, J. Jacquemart, M. Sotton, Bull Sci ITF, vol 65. p 9 (1979).
- [BUC 64] C. Bucci et R. Fieschi, Phys. Rev. Letter, vol 12, p 16 (1964).
- [BUC 66] C. Bucci, R. Fieschi et G. Guidi, Phys. Rev, vol 148 , p 816 (1966).
- [CAG 93] M.E. Cagiao, F.J. Balta Calleja, C. Vanderdonckt, H. Zachmann, Polymer, vol 34, p 2024 (1993).
- [CAN 00] J.C. Canadas, J.A. Diego, J. Sellarès, M. Mudarra, J. Belana, Polymer, vol 41, p 8393-8400 (2000).
- [CAN 07] M. Canetti, F. Bertini, Composites Science and Technology, vol 67, p 3151-3157(2007).
- [CHA 69] G. Champetier, L. Monnerie, « Introduction à la chimie macromoléculaire », Masson et C^{ie} (1969).

- [CHE 88] S.Z.D. Chen, B. Wunderlich. *Macromolecules*, vol 21, p 789-797(1988).
- [COL 98] P. Colomer, S. Montserrat, J. Belana, *Journal of Material Science*, vol 33, p 1921-1926 (1998).
- [DAN 70] P. Dansas, Thèse de doctorat d'état, Paris (1970).
- [DAU 54] J. Daubeny, P. Bunn, C.W. Brown, C.J. Proc, R. Soc, London, vol A.226, p531 (1954).
- [DOU 07] N. Doulache, Thèse de doctorat d'état, USTHB, Alger (2007).
- [ETI 02] S. Etienne, L. David, « Introduction à la physique des polymères », Dunod (2002).
- [EYR 36] E. Eyring, *J. Chem, phys*, vol 4, p 283 (1936).
- [FIT 53] E.B. Fitzgerald, L.D. Grandine, J.D. Ferry, *J Appl Phys*, vol 24, p 650 (1953).
- [GUE 07] Z. Guebaili, Thèse de magister, USTHB, Alger (2007).
- [GOU 82] A. Gourari, Thèse de magister, USTHB, Alger (1982).
- [GOU 95] A. Gourari, Thèse de doctorat d'état, USTHB, Alger (1995).
- [HOD 82] I.M. Hodge, A.R. Berens, *Macromolecules*, vol 15, p 762 (1982).
- [HOF 66] J.D. Hoffman, G. Williams, E. Passaglia, *J. polym. Sci, Part C*, p 14-17 (1966).
- [KAT 02] M. Kattan, E. Dargent, J. Grenet, *Polymer*, vol 43, p1399-1405 (2002).
- [KAT 04] M. Kattan, E. Dargent, J. Grenet, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol 76, p 379(2004).
- [KHA 97] Y.P. Khanna, W.P. Kuhn, *J Polymer Sci, Polymer Phys Ed*, vol 22, p 704 (1997).
- [KHE 06] M.W. Khemici, A. Gourari, M. Bendaoud, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, vol 11(1), p 101 (2006).
- [KON 02] Y. Kong, J.N. Hay, *Polymer*, vol 43, p 3873-3878 (2002).
- [LAC 74] C. Lacabanne, Thèse de docteur es-sciences, Toulouse (1974).
- [LAJ 69] C. Laj , P. Berge, *J Phys. Chem. Solids*, vol 30, p 835 (1969).
- [LAN 99] A.E. Langroudi, Thèse de doctorat, Lyon (1999).
- [MAT 83] V. Mathot, M. Pijpers, *Therm Anal*, vol 28, p 349(1983).

-
- [MAT 90] V. Mathot, M. Pijpers, J Appl Polym Sci, vol 39, p 979 (1990).
- [MES 97] S. Mesbah, Thèse de magister, USTHB, Alger (1997).
- [RIC 72] M.J. Richardson, J.Polymer Sci, Part C, p 238-251(1972).
- [RUN 86] J.P. Runt, H.F. Mark, N.M. Bikales, C. Overberger, G. Meges, J. Kroschwitz, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol 4, p 482(1986).
- [SAD 08] S. Sadat, A. Gourari, Algerian Journal of Advanced Materials, vol 5, p 293-296(2008).
- [SAI 03] J.M. Saiter, E. Dargent, M. Kattan, C. Cabot et J. Grenet, Polymer, vol 44, p 3995(2003).
- [SCH 53] K. Schmieder, W.K. Wolf, Kolloide Z, vol 134, p 149 (1953).
- [SCH 85] C. Schick, L. Kramer, W. Mischok. Acta Polymer, vol 36, p 37 (1985).
- [SCH 98] K. Schmidt-Rohr, W. Hu, N. Zumbulyadis, Science, vol 280, p 714 (1998).
- [SER 04] B. Servane, Thèse de doctorat, Université des sciences et techniques du Languedoc-Montpellier II (2004).
- [SON 01] M. Song, Journal of applied Polymer Science, vol 81, p 2779-2785 (2001).
- [TAK 00] H. Takashi, J. Morikawa, T. Hashimoto, Seminar on air-PPI. Tokyo, p 48-51 (2000).
- [TOU 05] H. Touati, Thèse de magister, USTHB, Alger (2005).
- [VAN 75] J. Vanderschueren, Thèse de doctorat d'état, Université de Liège (1975).
- [WIL 55] M.L. Williams, R.F. Lander et J.D. Ferry, J.Am.Chem.Soc, vol 77, p 3701 (1955).
- [WOL 57] K. Wolf, M. Mousbak, Physikverlag, p 141 (1957).
- [ZOU 02] N. Zouzou, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse (2002).