

Année 2005

N° D'ordre :10/2005-D/PH

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

FACULTE DE PHYSIQUE



THESE

PRESENTEE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE

DOCTORAT EN PHYSIQUE

SPECIALITE : MATERIAUX ET COMPOSANTS

Par

Nasser BENREKAA

Thème :

**Etude des propriétés physico-thermiques de polymères et du vieillissement physique par des méthodes thermiquement stimulées-
Application au Polyéthylène Terephthalate**

Soutenue publiquement le : 20/12/2005, devant le jury composé de :

- N. KESRI	Professeur à l'U.S.T.H.B.	Président
- M. BENDAOU	Professeur à l'U.S.T.H.B.	Directeur de thèse
- A. BOUBAKEUR	Professeur à l'E.N.P.	Examineur
- Y. MEKLATI	Professeur à L'U.S.T.H.B.	Examineur
- F. João MANO	Professeur à L'Univ. De MINHO Portugal	Examineur
- A. GOURARI	Maître de conférences à L'U.S.T.H.B.	Examineur

A mes parents

A ma femme

A mon fils ADAM

Som m aire

<u>Introduction</u>	1
<u>C hapitre 1 : E tude b ib liographique</u> -----	4
I-M orphologie des polym ères	5
I-1-C om portem ent therm ique	7
I-2 - Principaux états physiques	8
a - Etat vitreux ou solide rigide	8
b - Etat solide non rigide	9
c - Etat liquide et visqueux	9
II- R elaxations dans les polym ères	10
II-1-Re laxatio n s au -dessous de la transition vitreuse	11
II-2 -Re laxations au -dessus de la tem p érature de transition vitreuse	11
III- Transitions dans les polym ères	12
III-1- L a transition vitreuse	12

C hapitre 2M: atériau étudié -----14

I- Le poly (éthylène Terephthalate)15

I-1 Synthèse du poly (éthylène Terephthalate)15

I11- Synthèse à partir de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol.....15

112 - Synthèse à partir du dim éthylterephthalate et de l'éthylène glycol.....16

I-2 -D égradation du PET16

I-2 1-D écomposition therm ique17

I-2 2-D écomposition par hydrolyse et par oxydation18

I-2 3 - Les résidus chim iques de la m a trice PET.....19

II-0 rganisa tion physique du PET19

II-1-M orphologie19

III- Propriétés physiques du PET21

III-1- Propriétés therm iques.....21

III-2 - Propriétés therm om écaniques23

III-3 - Propriétés rhéologiques24

C hapitre 3M:éthodes expérimentales -----26

I La technique des courants thermiquement stimulés (TSC).....27

I1-H istorique27

I2 - Principe27

I3 -R é solution en spectres élémentaires29

I4 -O rig ine de la polarisation31

- Polarisations électroniques et atomiques.....31
- Polarisation dipolaire.....31
- Polarisation par dipôles ioniques.....32
- Polarisation par charges d'espace.....32
- Polarisation interfaciale32
- Polarisation par charges injectées.....32

I5 - Théorie des courants thermiquement stimulés.....33

I5 1-D épendance en température du temps de relaxation33

a) M odèle d'A rrhenius33

b) M odèle de W illiam s-Landele et Ferry (W L F)35

c) Théorie des états Activés d'Eyring.....37

d) Théorie d'H offman -W illiam s-Passaglia37

I6 - Exploitation d'un pic de thermocourant39

I6 1- La méthode d'intégration partielle (M IP).....39

I6 2- La méthode de la pente initiale (M PI)40

I6 3-M éthode des demi-hauteurs41

I7 -Dispositif expérimental (TSC)	42
--	----

II- L'analyse enthalpique différentielle (DSC).....	47
---	-----------

III- Spectrométrie dynamique	50
---	-----------

IV -Autres techniques	52
------------------------------------	-----------

IV 1- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	52
---	----

IV 11- Principe.....	52
----------------------	----

- Informations qualitatives.....54
- Informations quantitatives.....54

IV 2 - Traction.....	55
----------------------	----

Chapitre 4 Résultats expérimentaux et discussions-----

I-Etude des mouvements moléculaires dans le PET amorphe par analyse des courants thermiquement stimulés.....	58
---	-----------

I-1- Spectre TSC global du PET amorphe	60
--	----

I-2 - Pic principal.....	61
--------------------------	----

I-2 1- Structure fine du pic α	62
---	----

1-2 2- Exploitation des pics élémentaires	63
---	----

a- Nouvelle approche pour l'évaluation des enthalpies d'activations par TSC	63
---	----

b- Détermination des paramètres caractéristiques	66
--	----

I-2 3 - Influence des conditions de polarisation sur le mode de relaxation α	67
---	----

I-2 3 1- Influence du champ électrique	67
I-2 3 2- Influence de la température de polarisation	70
I-2 3 3- Influence des cycles thermiques	72
I-3 -Mode de relaxation à basses températures	74
I-3 1- Structure fine	75
I-4 -Mode de hautes températures	77
I-5 -Discussion	83
II- Etude de la cristallisation du PET amorphe	88
II-1- Etude par TSC	88
I-11- Protocole expérimental	89
II-12 -Mode de relaxation principal	91
I-13 -Mode de relaxation secondaire β	111
II-2 - Etude par DSC	114
II-3 -Discussion	119
III- Etude de la déformation viscoélastique et plastique	121
III-1-Comportement thermomécanique	124
III-11-Résultats du comportement viscoélastique aux faibles contraintes	124
III-111-Relaxation β	127
Nature des sites de relaxation	130

III-112 - Relaxation α	131
III-2 - Essais de traction	136
III-2 1- Influence de la vitesse de déformation.....	136
III-2 2 - Influence de la température de déformation.....	139
IV -Analyse thermique	141
IV -1- Evolution du pic de fusion principal avec la déformation	142
V -Etude de l'effet du vieillissement physique	149
V -1-Etude par TSC	152
Protocole expérimental.....	152
V -11-Vieillessement isochrone.....	153
v -12 - Vieillessement isotherme.....	158
V -2 -Etude par DSC	163
V -3 -Etude par FTIR	179
C onclusion	184
A nnexe	187
R éférences	193

Introduction

Durant les dernières décennies, les matières plastiques ont envahi notre environnement. En effet, malgré leur découverte et utilisation tardive (entre 1930 et 1950 pour la plupart des plastiques industriels), depuis 1970 la production mondiale des matières plastiques a doublé par rapport à celle de l'aluminium et a été dix fois plus importante que celle de l'acier. Ces matières ou plutôt ces polymères, puisque certaines d'entre-elles n'ont aucune plasticité, imposent leurs nombreuses qualités (légèreté, étanchéité, résistance à la corrosion, entre autres) dans presque tous les secteurs d'activité (emballage, transport, industrie électrique, mobilier, loisirs, santé, ...). Leur présence déjà massive et en pleine expansion, ouvre de nombreuses voies pour la synthèse et l'utilisation des polymères (copolymères, amélioration de la recyclabilité...).

Parmi les polymères qui occupent une place importante dans la vie moderne, on trouve le Polyéthylène Terephthalate ou PET. Il, a progressivement remplacé le PVC pour le conditionnement des eaux minérales et des sodas. Ce dernier étant source importante d'acide chlorhydrique lors de son incinération (plus de 550 Kg par tonne de PVC), il est aussi impliqué dans les pluies acides et la corrosion importante des incinérateurs. La production d'emballages en PET a ainsi doublé dans le monde de 1996 à 2001 passant de 3 889 000 à 7 823 000 tonnes par an (estimation pour 2001).

Le PET peut être aussi considéré comme un polymère modèle pour une étude fondamentale. En effet, il peut être obtenu à l'état totalement amorphe ou, après un traitement adapté, à l'état semicristallin. Le taux de cristallinité et la morphologie dépendent du traitement thermique que subit l'échantillon. La phase cristalline a été largement étudiée par diverses techniques : diffraction des rayons X, diffusion de lumière, spectroscopie IR et Raman, ... - et elle est de ce fait assez bien définie. Par contre, il existe relativement peu de techniques permettant d'aborder l'étude de la phase amorphe que les seuls paramètres thermodynamiques ne suffisent pas à définir.

Pour caractériser l'évolution microstructurale dynamique du PET, il faut une technique à haut pouvoir de résolution spécifiquement adaptée à l'étude de la phase amorphe. Les techniques thermostimulées conviennent parfaitement à ces investigations et en particulier la technique des courants thermiquement stimulés TSC en raison de son haut pouvoir de résolution et sa fréquence équivalente de l'ordre de 10^{-3} Hz. Les études par analyse enthalpique différentielle réalisées ont permis une caractérisation globale du comportement thermique du matériau.

Le comportement viscoélastique du PET à différents taux de cristallinité est étudié par la technique de spectrométrie mécanique en dynamique. Le comportement plastique a été étudié systématiquement sur le PET amorphe et semicristallin par traction.

Dans le cas du PET amorphe il n'y a pas d'ordre à longue distance et, de ce fait, présente un excès d'énergie. Sous certaines conditions, ce déséquilibre thermodynamique le fera évoluer vers des états de moindre énergie, thermodynamiquement plus favorables. Ce phénomène qui peut se produire à l'état amorphe, en dessous de la transition vitreuse portera le nom de vieillissement physique qui est lié à l'instabilité de la structure amorphe.

La particularité des liaisons mises en jeu, principalement covalentes le long de la chaîne (liaison forte) et de Van der Waals entre chaînes (liaison faible), ajoutée à leur structure désordonnée permet, selon la température, divers mouvements moléculaires autour ou le long de la chaîne conduisant à des états énergétiquement plus favorables. Lors de la transition vitreuse, des mouvements coopératifs des chaînes ou encore des déplacements de chaînes conduisent à des états plus ordonnés au dessus de T_g .

Ces mouvements moléculaires coopératifs autour et au delà de la transition vitreuse, ceux localisés, à basse température, ainsi que leurs conséquences macroscopiques sur les propriétés d'usage constituent le thème principal des investigations menées dans ce travail (relaxations moléculaires, vieillissement,...).

Le mémoire de thèse est constitué de 4 chapitres :

Dans le premier chapitre, nous avons rappelé quelques notions de la chimie macromoléculaire. La morphologie des polymères ainsi que les principales transitions et relaxations y sont développées.

Dans le deuxième nous présentons les différents procédés de synthèse du PET, sa dégradation, son organisation structurale et ses propriétés physiques.

Dans le troisième nous décrivons, les techniques expérimentales qui ont été utilisées pour l'étude du PET amorphe et semicristallin et les différentes approches théoriques conduisant à l'interprétation des phénomènes observés.

Les résultats expérimentaux significatifs et leurs interprétations font l'objet du dernier chapitre. Ils s'organisent en quatre volets :

- Etude des mouvements moléculaires impliqués dans les différentes transitions et relaxations.
- Etude de la cristallisation froide du PET par analyse des courants thermiquement stimulés et par l'analyse enthalpique différentielle.
- Etude des essais dynamiques en torsion (spectrométrie mécanique) et des essais de traction.
- Etude de l'effet du vieillissement physique dans le PET amorphe et semicristallin par DSC et TSC. Le phénomène de vieillissement physique est décrit dans une introduction au chapitre.

Chapitre 1
Etude bibliographique
Morphologie des polymères, transitions et
relaxations

I- Morphologie des polymères :

L'étude des propriétés et le comportement d'un polymère sous différentes contraintes, conduit à distinguer l'état amorphe et l'état cristallin. Les polymères solides sont soit totalement amorphes ou partiellement cristallins. En effet, quand on cristallise un polymère en masse, on n'obtient pas de monocristaux, mais toujours un système partiellement cristallisé [1,2], dont la structure est encore à l'heure actuelle l'objet de nombreuses discussions.

Les rayons X montrent que l'on a des lamelles cristallines appelées cristallites dont l'épaisseur correspond à peu près à celle des monocristaux. La question qui se pose, est de savoir si ces lamelles sont formées de chaînes repliées régulièrement, ou si, comme le suggère Flory [2] dans le modèle de micelles à franges, ce sont des segments de chaînes appartenant à des chaînes différentes qui se regroupent pour former les lamelles. Pour notre part on se limitera à dire, qu'une structure « cristalline » est l'organisation des chaînes macromoléculaires dans certaines zones de l'édifice. Cet ordre ou cristallinité, est le résultat d'une disposition parallèle des chaînes polymériques correspondant aux parties cristallines appelés « cristallites » (figure 1).



Figure (1) : Représentation des relations entre domaines vitreux et cristallins dans un polymère partiellement cristallin.

Quand l'organisation de ces zones devient importante, on obtient des sphérulites (ou sphérolites) observables au microscope électronique (figure 2). Ceci conduit à définir une grandeur importante, caractéristique de telles structures : « le taux de cristallinité en masse » [3], qui est en fait, le rapport entre la masse de la phase cristalline et la masse totale du polymère.

Signalons enfin, que le taux de cristallinité est très affecté par certains facteurs, comme la composition chimique, la réticulation, la vitesse de refroidissement (figure 3), l'étirement (figure 4).

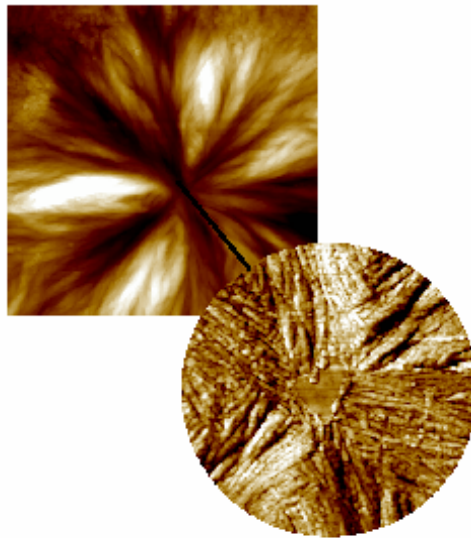


Figure (2) : Structure sphérolitique dans un film de polyéthylène. (photo carrée: Observation AFM d'un sphérolite du Polypropylène photo ronde: Détail de la structure lamellaire.)

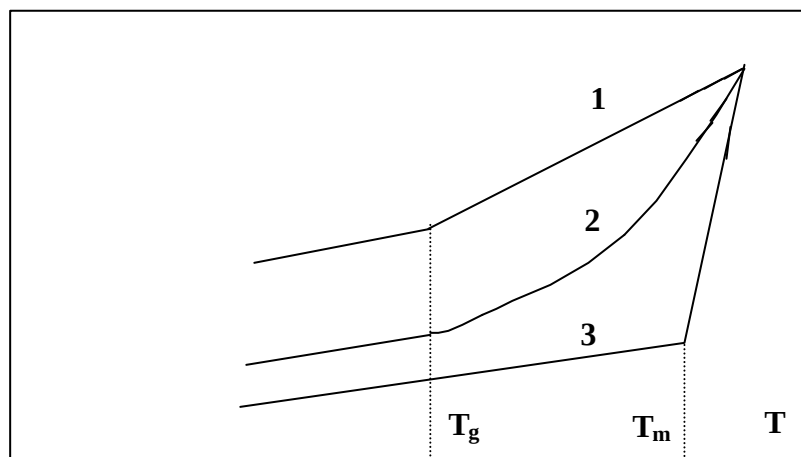


Figure (3) : Influence de la vitesse de refroidissement sur la structure d'un polymère. (1) phase amorphe (vitesse rapide), (2) polymère semicristallin, (3) polymère « cristallin » (vitesse lente).



Figure (4) : Influence d'un effort de traction sur la conformation des macromolécules d'un élastomère.(ex : caoutchouc naturel vulcanisé) au repos ; b),c) traction croissante ; d) traction légèrement inférieure à la charge de rupture.

L'état amorphe, à l'inverse de l'état cristallin, présente une conformation désordonnée à cause de la faiblesse des forces de cohésion entre les chaînes macromoléculaires, et les grandes distances entre ces dernières.

A hautes températures les polymères se comportent comme des liquides viscoélastiques qui, lorsqu'ils sont refroidis au-dessous d'une certaine température, deviennent vitreux [4]. Il s'agit simplement d'un blocage des mouvements des chaînes qui, à basses températures, ne peuvent passer au-dessus des barrières de potentiel. On peut tout simplement considérer, que les polymères à l'état amorphe, sont des macromolécules dans un état dit « liquide super refroidi » [5,6]. L'obtention de cet état s'effectue par une trempe depuis la fusion jusqu'à l'état vitreux, les interactions moléculaires sont réparties sans aucune régularité et de faible intensité.

I-1- Comportement thermique :

Parmi les phénomènes qui peuvent se manifester lorsqu'on élève la température d'un polymère, certains sont réversibles, d'autres irréversibles. Les modifications réversibles n'affectent ni la composition chimique du polymère, ni sa structure. Elles peuvent produire des variations dans les propriétés mécaniques, diélectriques ou autres, à un niveau plus profond des variations dans l'agitation moléculaire. Mais ces variations ne sont pas définitives : le passage d'un état T_1 à un état T_2 par échauffement peut être annulé par refroidissement et l'état T_1 recouvré. Au contraire, les

modifications irréversibles altèrent la composition chimique et la structure du polymère de manière définitive.

Suivant les suggestions de Boyer [9], nous distinguerons, parmi les modifications réversibles : les transitions et les relaxations.

Par « transition », nous désignons le passage d'un état physique donné à un autre état physique.

Nous distinguons en général deux transitions :

1° la transitions vitreuse (passage de l'état vitreux à l'état non rigide),

2° la fusion (passage de l'état non rigide à l'état liquide).

Par « relaxation », nous désignons tout autre phénomène réversible, produit par des mouvements moléculaires.

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

I-2- Principaux états physiques :

Un polymère peut se présenter, selon la température à laquelle on le soumet, dans différents états physiques.

a- Etat vitreux ou solide rigide :

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

b- Etat solide non rigide :

Pour une valeur donnée, parfois peu précise, de l'échelle des températures, le polymère quitte cet état vitreux. Il passe alors à un état de moindre rigidité où vont se manifester, selon sa structure, des caractéristiques, soit plastiques, soit élastiques caoutchoutiques.

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

c- Etat liquide et visqueux (état liquido-visqueux ou visco-mérique) :

Le polymère va quitter, pour une valeur donnée de la température, cet état solide non rigide : un écoulement va se produire et le polymère va passer plus ou moins rapidement à l'état liquide (état liquidomérique) selon sa structure.

- a) un polymère hautement cristallin passe en général très rapidement de l'état non rigide plastique à l'état liquide. La fusion est franche, précédée parfois d'un très court état élastomérique. Le passage est appelé fusion cristalline.
- b) Un polymère amorphe quitte très progressivement l'état élastomérique. Il entre dans un état pâteux, visqueux abandonnant ses qualités

d'élasticité. Il présente des propriétés viscoélastiques et atteint par la suite l'état visqueux.

- c) Un polymère semicristallin ne présente pas de fusion franche caractéristique des produits de haute cristallinité. Il fond progressivement et la largeur de l'intervalle de fusion est sensiblement proportionnelle à la teneur en parties amorphes.

II- Relaxations dans les polymères :

Les relaxations sont des modifications réversibles dues à des mouvements d'entités dans les polymères, ces mouvements changent d'intensité et de direction selon la température à laquelle est porté le polymère.

Les courbes d'absorption diélectriques obtenues pour les polymères font apparaître plusieurs zones d'absorption liées à des mécanismes de relaxation.

Plusieurs nomenclatures sont proposées dans la littérature pour désigner ces relaxations. La nomenclature α , β , γ ... [9,10], la plus utilisée, est associée aux relaxations α , β , γ ... dans l'ordre décroissant de la température (figure 5).

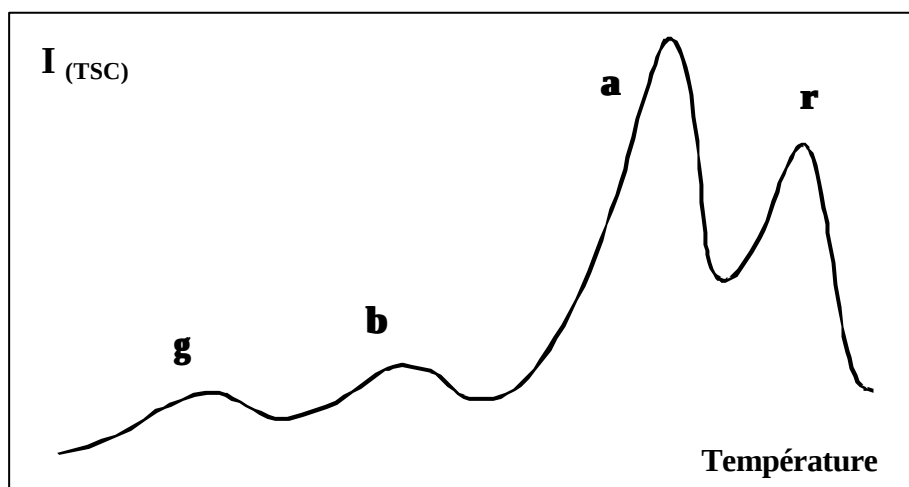


Figure (5) : Représentation schématique de certaines relaxations dans un polymère dans le cas de mesures par TSC.

II-1- Relaxations au-dessous de la transition vitreuse :

Elles se manifestent aux basses températures. Lors de l'augmentation de la température d'un polymère, depuis l'état « gelé », certaines entités vont se libérer. Les premiers mouvements qui apparaissent aux très basses températures sont associés à des mouvements simples de petits groupements sans contribution de la chaîne principale ; c'est le cas de la relaxation γ .

A une température plus élevée, apparaît la relaxation β associée à des rotations de groupements latéraux autour de la chaîne principale. Ces mouvements sont bien décrits par le modèle de SHATZKI [11,12] équivalent à un mouvement de manivelle (figure 6) mettant en jeu 3 à 4 atomes de carbone et tournant autour d'un axe colinéaire à partir de la chaîne principale. Toutes ces relaxations sont inhérentes à l'état vitreux.

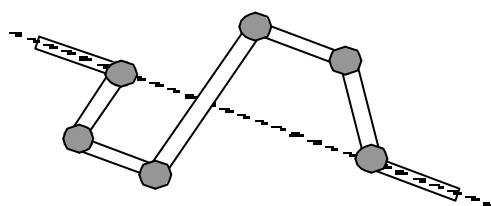


Figure (6) : Modèle de SHATZKI

II-2- Relaxations au-dessus de la température de transition vitreuse :

Pour un polymère amorphe une manifestation thermique importante est signalée. En effet, on isole une relaxation α de grande amplitude dans un spectre de thermocourant. Cette manifestation est associée à des mouvements importants mettant en jeu un nombre élevé d'atomes de carbone de la chaîne principale, de l'ordre de 40 à 50 atomes. Elle est généralement caractéristique de la transition vitreuse dans le polymère.

Tous ces mouvements moléculaires relatifs aux différentes relaxations sont caractérisés par un temps de relaxation " τ ". Aux basses températures, et en raison de la grande viscosité du milieu, τ est élevé (mouvements lents).

Au-delà de la température de transition vitreuse, les temps de relaxation deviennent plus courts.

III- Transitions dans les polymères :

L'application d'un stimulus thermique à un polymère entraîne une réponse associée à ce stimulus. En effet lors de l'élévation de la température d'un polymère, plusieurs manifestations thermiques sont mises en évidence à des températures particulières correspondant aux transitions dans le matériau.

Cependant, l'utilisation du terme « transition » est général car il ne permet pas la distinction entre transitions du premier ordre et celles du second ordre, et encore moins, les transitions dont la nature ne permet par leur classification dans les deux précédents groupes.

III-1- La transition vitreuse :

Lors de l'étude des propriétés physico-thermiques des polymères, il apparaît un domaine de température où les caractéristiques physiques du matériau subissent une variation brusque, distincte de celle observée pour les transitions de phase classiques. Ceci traduit la manifestation de la transition vitreuse dans le polymère et qui est repérée par une température que l'on note T_g . Cette transition est considérée comme l'une des principales caractéristiques du matériau. Au passage par celle-ci, on remarque une variation de pente dans les diagrammes de l'enthalpie et de volume spécifique du matériau en fonction de la température, tandis que les grandeurs telles que la chaleur spécifique, le coefficient de dilatation volumique, et le coefficient de compressibilité, subissent une discontinuité. De plus on observe une variation linéaire de T_g en fonction de $\log(dT/dt)$ ce

qui confère un caractère cinétique et relaxationnel à la transition vitreuse [13-16].

Notons que la variation de la mobilité moléculaire de part et d'autre de la transition vitreuse n'est pas la même. En effet, en considérant le temps de relaxation τ_{mol} que met toute unité structurale pour se déplacer sur une distance comparable à sa dimension, on a pour $T > T_g$, (système en situation d'équilibre métastable) une variation non linéaire du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température : loi de Williams-Landel-Ferry [17] et pour $T < T_g$, le système est en situation isoconfigurationnelle et la variation du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température est linéaire dans ce cas : loi d'Arrhénius [18,19].

Signalons finalement que plusieurs facteurs peuvent affecter la température de transition vitreuse : la structure chimique influe énormément sur T_g . En effet, si on prend par exemple les groupements latéraux tels que les noyaux benzènes, leur taille et leur rigidité peuvent gêner la rotation libre des liaisons de la chaîne principale ce qui a pour effet d'augmenter la valeur de T_g . Le recuit isotherme pour un polymère amorphe à une température nettement supérieure à T_g , a pour effet d'augmenter le taux de cristallinité, et donc fournit au matériau un certain ordre qui augmente la valeur de T_g . Nous citons aussi la masse moléculaire, la tacticité, les plastifiants ...

Chapitre 2

Le polyéthylène Terephthalate

I- Le poly (éthylène Terephthalate) :

I-1. Synthèse du poly (éthylène Terephthalate) :

Il existe plusieurs procédés de fabrication du poly (éthylène terephthalate) (PET), mais deux sont principalement utilisés dans l'industrie [20,21] . Ils comportent deux étapes : la synthèse du monomère bis â - hydroxyéthylterephthalate (BHET) puis sa polycondensation.

I-1.1- Synthèse à partir de l'acide téréphthalique et de l'éthylène glycol

Le schéma réactionnel suivant résume cette synthèse [20-23] :

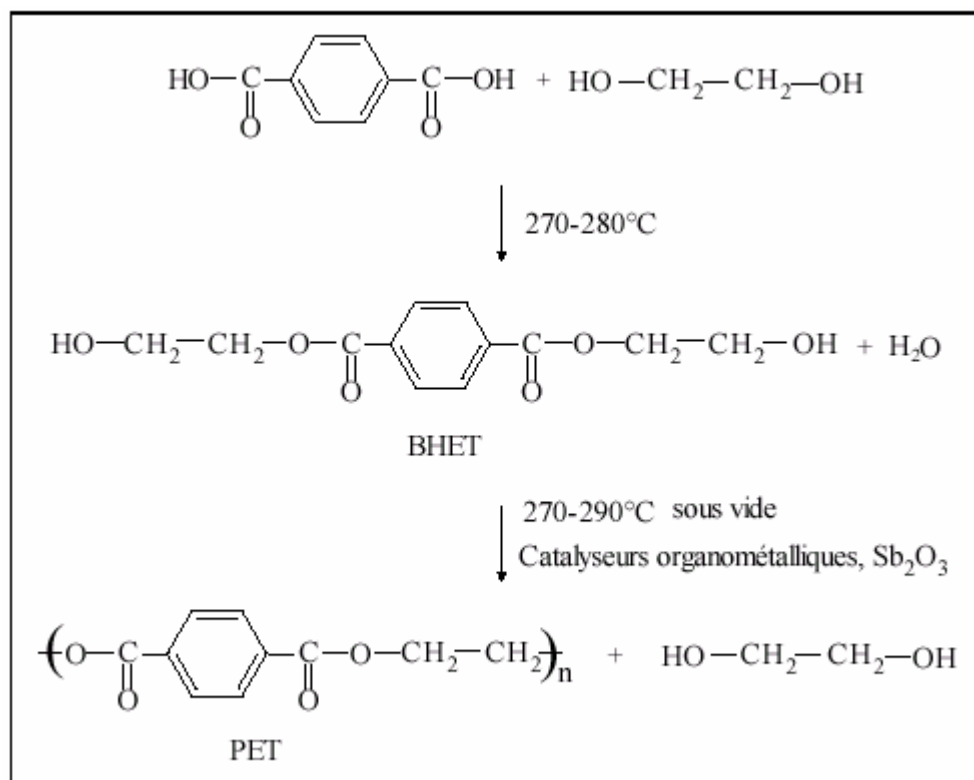


Figure (1) : Synthèse du PET à partir de l'acide téréphthalique et de l'éthylène glycol

1.1.2- Synthèse à partir du diméthylterephthalate et de l'éthylène glycol :

Ce second procédé se décompose selon le schéma réactionnel suivant [20,21,23] :

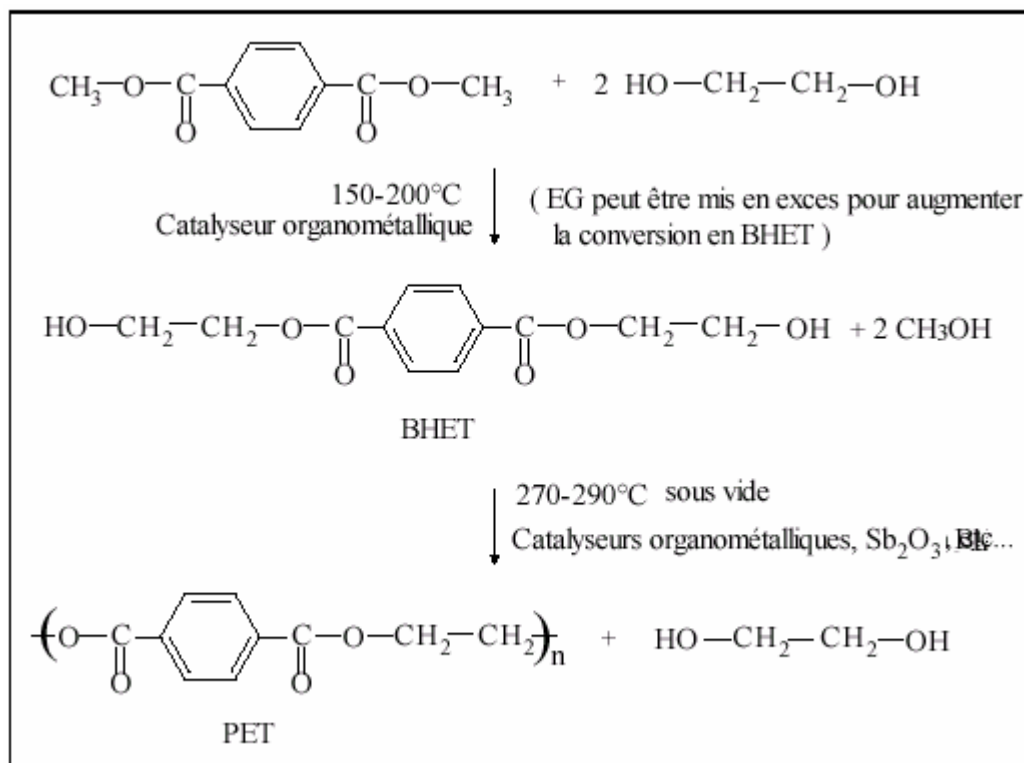


Figure (2) : Synthèse du PET à partir du diméthylterephthalate et de l'éthylène glycol

La synthèse du PET consiste donc, dans les deux cas, en une polycondensation du BHET, réaction réversible. L'utilisation de catalyseurs permet d'augmenter la vitesse de polycondensation mais peut entraîner par la suite des réactions de dégradation.

I-2- Dégradation du PET :

Le PET est relativement sensible aux fortes chaleurs ($>250^\circ\text{C}$) qui provoquent des réactions de trans-estérification entre chaînes et des scissions de chaîne d'autant plus importantes que la quantité de catalyseur est importante. A ces réactions de dégradation viennent s'ajouter des décompositions par hydrolyse ou par oxydation dans l'air [20].

I-2.1- Décomposition thermique :

Le PET possède, par rapport à de nombreux polymères, une bonne tenue thermique ($< 150^{\circ}\text{C}$) permettant son utilisation à chaud (plats pour fours micro-ondes [24]).

Cependant à des températures proches ou supérieures à la température de fusion, les dégradations par scission de chaîne augmentent rapidement [20] et suivent le schéma réactionnel suivant [23] :

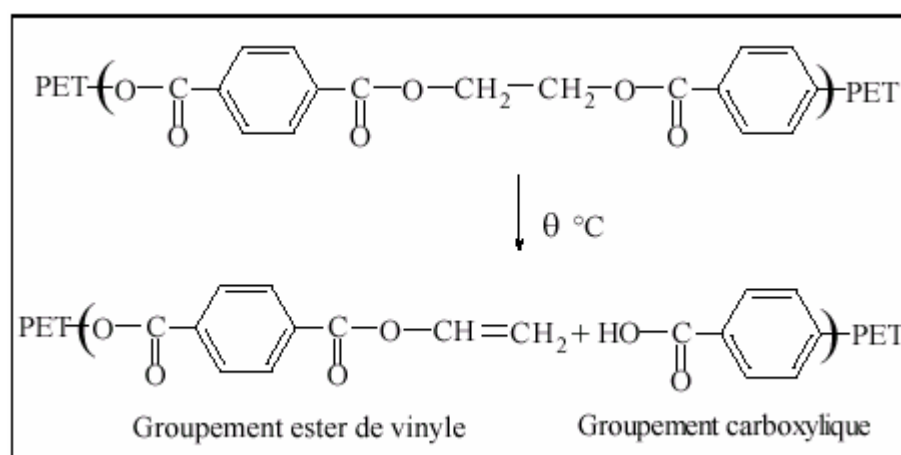


Figure (3) : Schéma réactionnel de la dégradation du PET par scission de chaîne

Au cours de cette dégradation, il y a donc formation de bout de chaînes vinyliques qui peuvent réagir avec une fin de chaîne alcoolique pour former de l'acétaldéhyde et une fonction ester entre les deux chaînes de PET. Il y a également formation de fins de chaînes carboxyliques dont l'hydrogène, fortement labile, favorisant les réactions d'hydrolyse (figure 3).

I-2.2- Décomposition par hydrolyse et par oxydation :

L'adsorption d'eau par le PET est relativement faible et dépend fortement du taux de cristallinité et de l'humidité relative [20]. Elle est de l'ordre de 0,5% en général et peut atteindre un maximum de 1,05% [25]. Cependant, le PET est très sensible aux dégradations par hydrolyse, notamment à haute température. En effet, les réactions d'hydrolyse aboutissent à la formation de groupements carboxyles et hydroxyles [20,26], qui à leur tour catalysent l'hydrolyse.

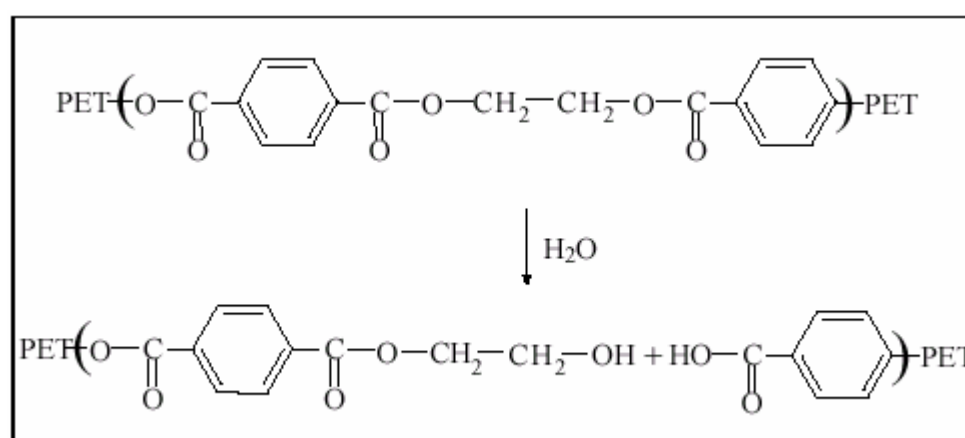


Figure (4) : Dégradation du PET par hydrolyse

Les réactions de dégradation par oxydation commencent par la formation d'hydroperoxydes au niveau des groupements méthylènes et conduisent, après scission homolytique, à la formation de radicaux libres, de fins de chaînes ester-vinylques et principalement carboxyliques [20,27] qui favorisent l'hydrolyse (figure 4).

Toutes ces réactions de synthèse et de dégradation sont donc susceptibles de créer dans le matériau des résidus chimiques de tailles diverses et qui pourront altérer les différentes propriétés du matériau.

I-2.3- Les résidus chimiques de la matrice PET :

La première source de résidus (donc migrants potentiels) est bien sûr le mélange réactif de la synthèse du matériau. En effet, des traces de catalyseurs, à base principalement de phosphore et de substances organométalliques, peuvent subsister dans la matrice. De même, des traces de monomères (EG, DMT, TPA, BHET) et d'oligomères sont décelables (le trimère cyclique étant celui que l'on trouve en quantité la plus importante [28]).

Dans certains cas, des adjuvants sont ajoutés à la matrice de PET afin de permettre, par exemple, la coloration [29], la stabilité de modifier les propriétés de surface de films (charges minérales) [30], etc....

Les réactions de dégradation génèrent également des produits dont certains peuvent être indésirables [23] (CH_3CHO , H_2O , CO_2 , CH_3OH , CH_3COOH , CH_3COCH_3 , etc...) et pouvant altérer les propriétés physico-chimiques du matériau. Ces molécules de petites tailles pourront, par exemple, migrer depuis un emballage alimentaire vers son contenu. En grande quantité, elles pourront dépasser le seuil de toxicité ou modifier les propriétés organoleptiques de l'emballage.

Une contamination du PET peut aussi avoir lieu pendant ou après son utilisation, limitant les possibilités d'utilisation de PET recyclé, notamment dans le domaine alimentaire.

II- Organisation physique du PET :

La morphologie du PET a été largement étudiée afin d'expliquer son comportement thermique et ses propriétés mécaniques.

II-1- Morphologie :

Le PET, polymère thermoplastique stéréorégulier, a la faculté de cristalliser à partir de l'état fondu, de solutions ou sous l'action de certains

solvants [31,32] et de gaz sous hautes pressions [33] . Dès lors, quatre échelles doivent être distinguées pour caractériser son organisation moléculaire [34] :

- à l'échelle de quelques angströms (longueur très inférieure à la longueur d'une chaîne), la structure cristalline, par opposition à la phase amorphe, résulte de la conformation Trans des chaînes (Figure 5). Les chaînes alors figées, peuvent être représentées dans une maille élémentaire du réseau de Bravais : la maille triclinique [35] de dimensions $a=4.50 \text{ \AA}$, $b=5.90 \text{ \AA}$, $c=10.76 \text{ \AA}$ et dont les angles sont $\alpha = 100.3^\circ$, $\beta = 118.6^\circ$, $\gamma = 110.7^\circ$.

Par repliements multiples de ces chaînes, des structures lamellaires, d'épaisseurs de 100 à 300 $\text{\AA}$, se forment. Ces entités cristallines sont appelées cristallites. De l'échelle de quelques microns à quelques dizaines de microns, l'arrangement de ces cristallites forme des superstructures de géométries diverses (morphologies) selon les conditions de cristallisation (sphérolites, fibrilles, transcristallinité, etc...).

- à l'échelle macroscopique, ces différentes morphologies s'organisent entre elles dans le matériau.

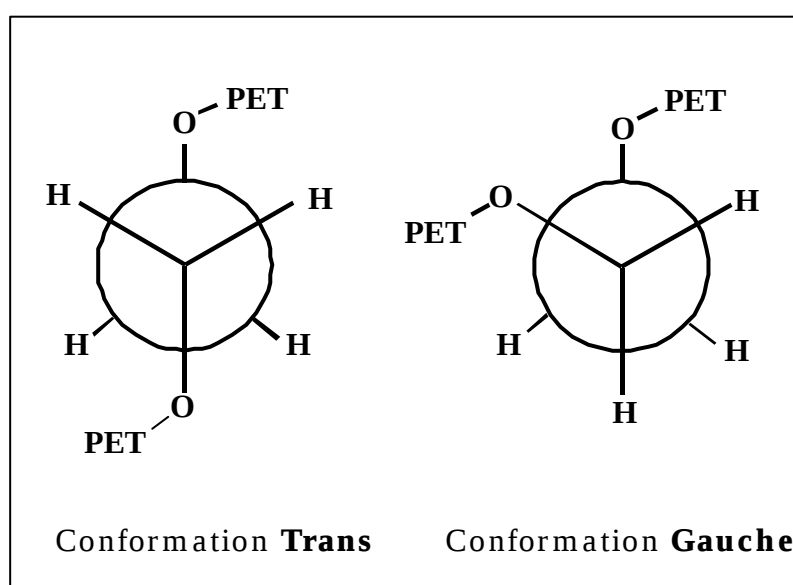


Figure (5) : Conformation Gauche et Trans du PET

Ruvolo-Filho et al. [36] ont démontré l'existence d'une phase mésomorphe, intermédiaire entre les phases cristalline et amorphe, et obtenue de deux façons. La première consiste à étirer le matériau à une température légèrement supérieure à la température de transition vitreuse. Les chaînes de la phase amorphe s'orientent alors dans le sens de l'étirage tout en restant amorphes pour un taux d'étirage inférieur à 2.5 et en cristallisant partiellement pour un taux plus élevé [37,38] . La seconde est obtenue indirectement : au cours de la cristallisation à partir de l'état fondu, des segments de chaînes cristallisant simultanément dans plusieurs cristallites, subissent des contraintes internes et s'orientent localement entre les cristallites.

III- Propriétés physiques du PET :

III-1- Propriétés thermiques :

L'analyse thermique du PET par DSC (Differential Scanning Calorimetry) ou Analyse Thermique Différentielle) permet de montrer la présence de trois transitions principales. La première, réversible vers $T_g=75^{\circ}\text{C}$, est la transition vitreuse et correspond à une variation de la mobilité moléculaire des chaînes de la phase amorphe. L'intensité de la transition vitreuse varie donc avec le taux de cristallinité. En dessous de cette température de transition vitreuse (T_g), le polymère est figé par des interactions physiques fortes. Au dessus, la mobilité moléculaire augmente (phénomène endothermique) et il devient caoutchoutique : ses propriétés élastiques augmentent et il devient donc moins rigide. Sun et al. [43] ont montré que l'orientation d'un polymère entraîne un déplacement de sa température T_g vers les hautes valeurs.

Okazaki et al. [44] ont montré que ce phénomène est parfaitement visible pour le PET bi-orienté. La T_g d'un échantillon obtenu par cristallisation à partir de l'état fondu est de 80°C , alors que pour un échantillon bi-étiré, elle peut monter jusqu'à 100°C environ.

La seconde transition apparaît vers 145°C et correspond à une recristallisation du PET amorphe, spontanément et partiellement. Cette transition exothermique apparaît pour des matrices dont le taux de cristallinité initial est relativement faible, et disparaît progressivement lorsqu'il augmente.

Enfin, la troisième transition est endothermique et se situe vers 260-270°C. Elle correspond à la fusion des cristallites et des superstructures. La rigidité des chaînes, liée à la présence de cycles aromatiques, explique le haut point de fusion du PET par rapport aux polyesters aliphatiques. Le thermogramme type du PET est reproduit en figure (6).

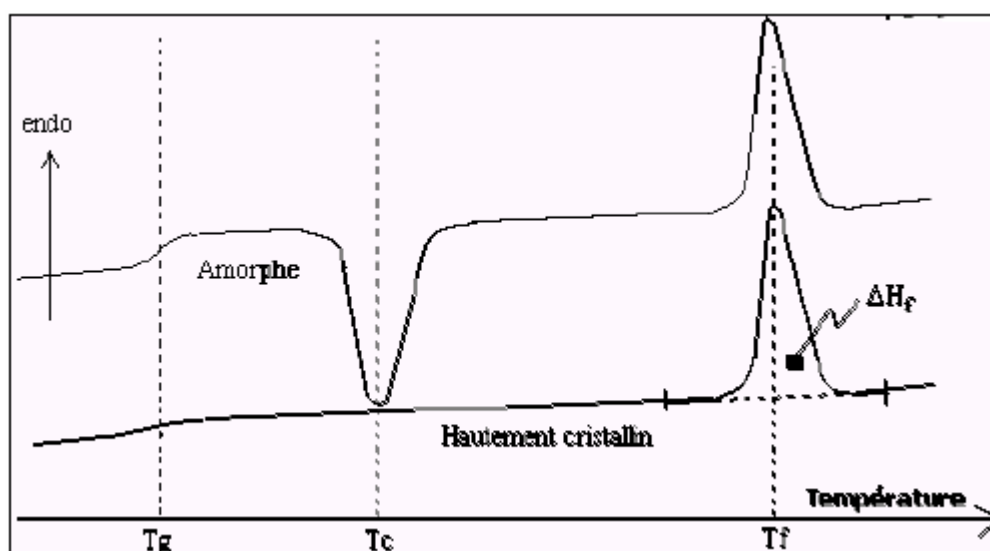


Figure (6) : Spectre d'analyse thermique du PET (DSC)

Le taux de cristallinité peut être estimé à partir du rapport de la chaleur de fusion de l'échantillon ΔH_f (aire de l'endotherme de fusion) et de ΔH_{f0} , chaleur de fusion d'un échantillon 100% cristallin. Cependant, comme le PET recristallise vers 145°C, il est nécessaire de corriger la chaleur de fusion ΔH_f par la chaleur de recristallisation ΔH_r . Nombre d'auteurs [38,35,44] ont adopté comme enthalpie de fusion référence la valeur donnée par Okazaki, soit : $\Delta H_{f0} = 117.6 \text{ J/g}$.

Le taux de cristallinité est alors défini par :

$$c_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_r}{\Delta H_f^0} \quad (\text{II.1})$$

Cependant, au cours de la fusion, vers 260°C, une recristallisation a lieu, mais elle n'est pas toujours perceptible sur le thermogramme. Elle a malgré tout un effet non négligeable sur la valeur de la chaleur de fusion expérimentale et, par conséquent, sur l'estimation du taux de cristallinité. La DSC modulée en température permet, d'après Wunderlich [44], de remédier à ce problème en séparant sur deux thermogrammes les transitions.

III-2- Propriétés thermomécaniques :

Le PET, principalement utilisé à température ambiante, se présente dans un état vitreux et apparaît donc comme un matériau rigide. A la température de transition vitreuse (T_g), ses propriétés mécaniques chutent de façon importante (jusqu'à 3 décades pour le module de cisaillement par exemple). Au dessus de la T_g , la mobilité plus importante des chaînes permet, par exemple, l'étirage et l'orientation du polymère par soufflage lorsqu'il est amorphe. Dans ces deux cas (au dessus et au dessous de la T_g), la cristallinité et l'orientation du PET augmentent ses propriétés mécaniques. Lorsque le PET est amorphe, son module mécanique augmente vers 145°C, conséquence de la recristallisation pendant le chauffage. Au dessus de la température de fusion, la mobilité des chaînes devient suffisamment importante pour que le polymère ait l'apparence d'un liquide visqueux. La mise en oeuvre de ce polymère se fait généralement dans cet état (extrusion, injection).

Les principales propriétés mécaniques du PET sont résumées dans le tableau suivant :

III-3- Propriétés rhéologiques :

La mise en œuvre du PET se fait généralement à l'état fondu, vers 270 à 290°C. A ces températures, la dégradation thermique du PET peut affecter de façon très importante et irréversible ses propriétés rhéologiques. Ce phénomène est fortement dépendant des conditions de mise en oeuvre dans lesquelles la fusion a lieu [27] (Figure 7). Zimmermann et al. [20,26] ont en effet démontré que la chute de la viscosité était directement liée à la quantité de groupements carboxyliques, eux même liés à la dégradation. Ainsi, il est important, avant la mise en oeuvre du polymère, de le sécher fortement (vers 150°C pendant plusieurs heures). Durant la mise en oeuvre, des précautions peuvent être prises pour limiter cette dégradation comme la réduction des temps de séjour à l'état fondu et l'utilisation d'une atmosphère modifiée pour éviter toute oxydation.

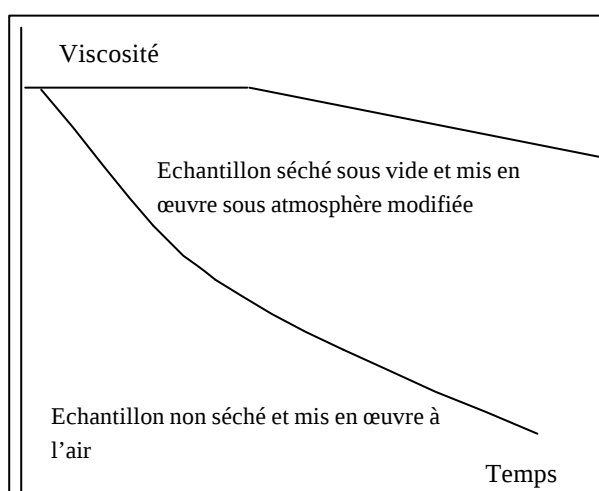


Figure (7) : Evolution de la viscosité du PET à l'état fondu au cours du temps et en fonction des conditions de mise en oeuvre [27]

La viscosité du PET dépend également du nombre de cycles d'injection successifs. Silva Spinace [46], par exemple, montre que la proportion de fin de chaînes carboxyliques augmentent avec le nombre des cycles d'injection et que dans le même temps l'indice de viscosité augmente également,

traduisant une baisse de la viscosité. Ce phénomène est d'autant plus important que le PET ré-extrudé n'est pas séché (Figure 8).

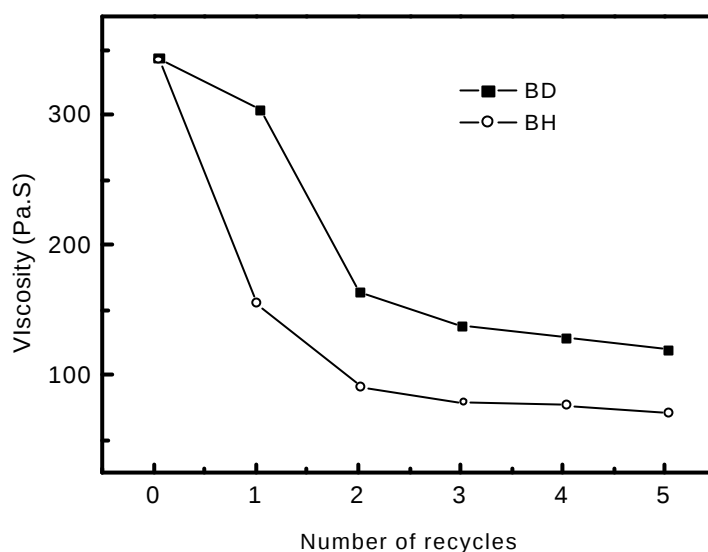


Figure (8) : Viscosité newtonienne du PET provenant de bouteilles en fonction du nombre de recyclages pour des paillettes séchées (BD) et non séchées (BH) [46]

Cette chute de la viscosité devient très importante dès le deuxième cycle de recyclage. Le recyclage du PET ne peut donc pas se faire à l'infini et nécessite des étapes de polycondensation intermédiaires (post-condensation) avant d'être réintroduit dans le circuit de l'emballage.

Chapitre 3

Méthodes expérimentales

I- La technique des courants thermiquement stimulés (TSC) :

I.1- Historique :

La technique des Courants Thermo Stimulés (TSC) trouve son origine en 1964 où elle a été mise au point par BUCCI et FIESCHI [48].

Les premiers résultats ont été obtenus sur les défauts ponctuels dans les cristaux simples comme les halogénures alcalins [49,50], sur les niveaux de pièges dans les semi-conducteurs [51]. Cette technique a été également utilisée dans d'autres domaines comme l'étude des liquides polaires [52], de la glace [53], et du sélénium [54,55] et dans de récents travaux pour la caractérisation I-V de dispositifs photovoltaïques [164, 165].

Cette technique connaît surtout, un grand développement dans l'étude des mécanismes de polarisation dans les polymères et les copolymères [56-80] et cela depuis les travaux de C.LACABANNE [79] et J. VANDERSCHUEREN [82] dans les années 1970.

Depuis le début des années 1980, cette technique a été introduite et mise en place dans notre laboratoire de recherche par A. GOURARI [5] et depuis de nombreux travaux ont été entrepris dans la caractérisation et l'étude des mouvements moléculaires par S. AOUADI [89] en 1984, N. DOUALCHE [76] en 1994, S. MESBAH [75] en 1997 ...

I.2- Principe :

Le schéma de principe est représenté sur la figure (1) : l'échantillon à étudier, placé entre deux plaques d'un condensateur, est soumis à un champ électrique statique E_p , à une température T_p pendant un temps suffisamment long pour permettre aux entités dipolaires, que l'on souhaite étudier, de s'orienter.

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

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

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

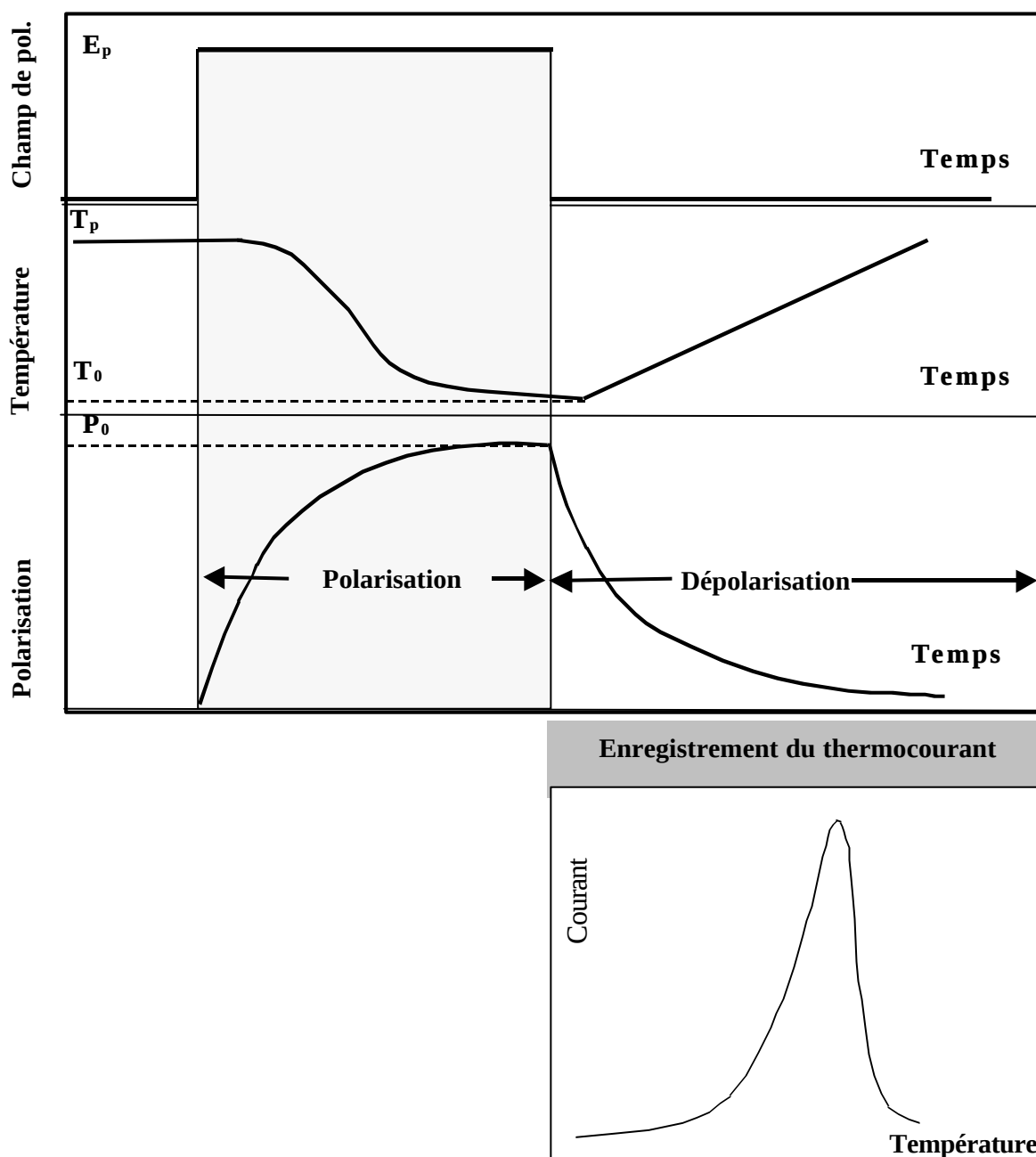


Figure (1) : Schéma du principe de la technique des courants thermostimulés

La variation du courant de dépolarisation en fonction de la température permet de caractériser les différentes relaxations qui en sont responsables. L'origine de ce courant peut être due soit à des déplacements de charges libres sur des distances plus ou moins grandes [81], soit à des réorientations dipolaires [82].

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

Le spectre de thermocourants présentera un ou plusieurs pics caractéristiques du nombre de processus de relaxation. Les spectres de courants thermostimulés enregistrés sont, en général, complexes. Ils traduisent l'existence d'une distribution de temps de relaxation. La technique des polarisations fractionnées [5, 83-86] permet alors leur résolution expérimentale en une série de spectres élémentaires qui peuvent être décrits correctement en faisant l'hypothèse d'un temps de relaxation unique.

I.3- Résolution en spectres élémentaires :

Le principe de la technique des polarisations fractionnées ou technique des "lavages fractionnés" est représenté sur la figure (2).

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

conserve seulement la polarisation des entités dipolaires dont le temps de relaxation τ est $\tau(T_p) < \tau < \tau(T_d)$.

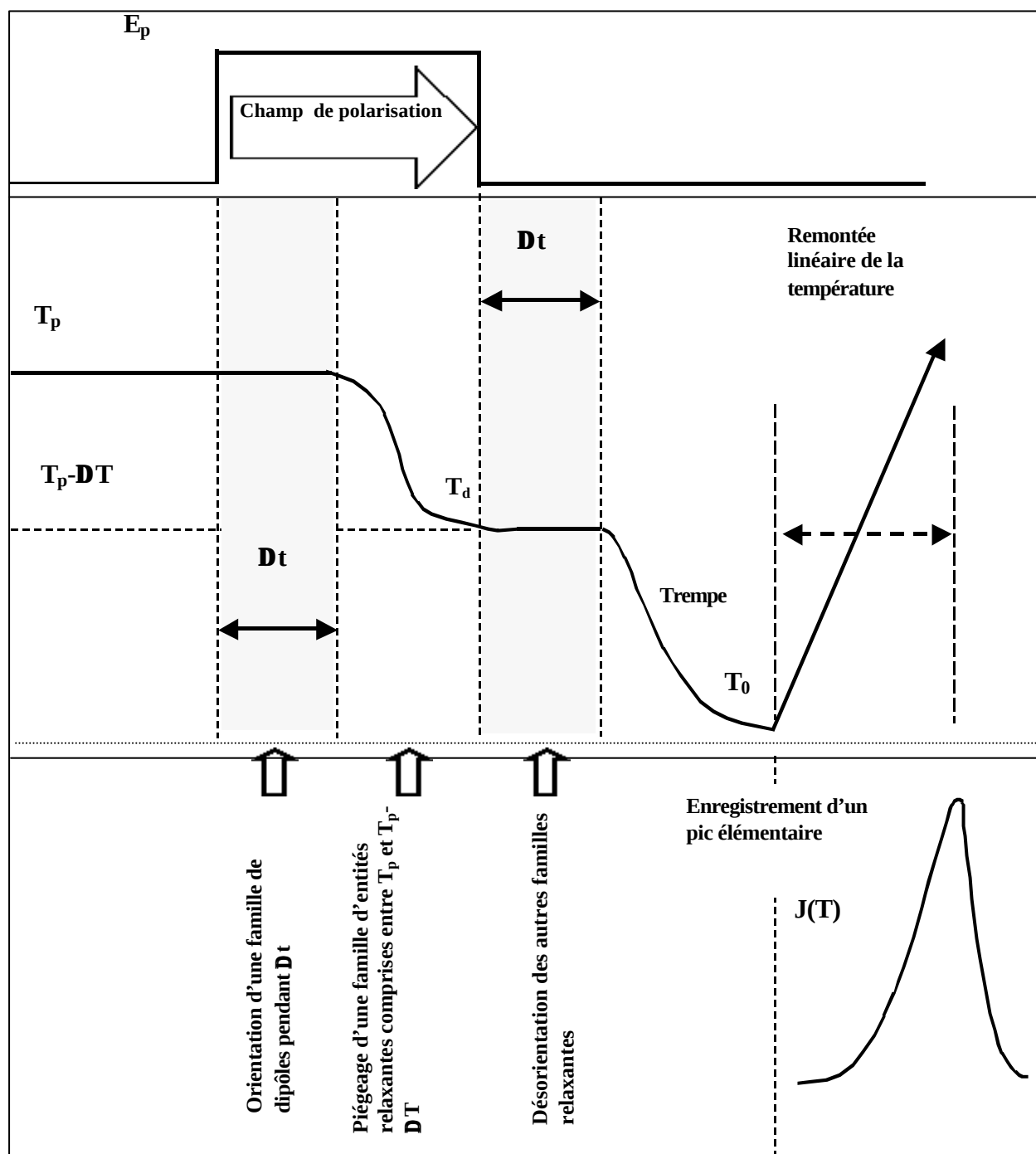


Figure (2) : Principe de la technique des polarisations fractionnées

ΔT est choisie suffisamment faible, pour que l'hypothèse d'un temps de relaxation unique soit acceptable.

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

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

I.4- Origine de la polarisation :

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

- **Polarisations électronique et atomique**

Elles résultent de la déformation des orbites électroniques et du déplacement des atomes dans les molécules et sont pratiquement indépendantes de la température. Ces mécanismes sont très rapides (entre 10^{-15} et 10^{-12} s)[87-90].

- **Polarisation dipolaire**

Dans les matériaux polaires, les dipôles permanents sont orientés au hasard sous l'influence de l'agitation thermique, le champ électrique de polarisation tend à les orienter dans sa direction ; il s'établit alors un équilibre statistique. Ces dipôles vont faire apparaître des charges superficielles équivalentes de signes opposés à l'électrode adjacente [87-90].

- **Polarisation par dipôles ioniques**

Ce sont des dipôles induits, leur migration est limitée et ils forment plutôt une entité polarisée localement par le champ [87-90].

- **Polarisation par charges d'espace**

Des porteurs de charge sont susceptibles de migrer sur des distances macroscopiques pour s'accumuler autour des électrodes [87-90]. Ils peuvent déjà exister dans le matériau avant la polarisation ou bien être produits par la dissociation d'impuretés présentes, sous l'action du champ électrique.

- **Polarisation interfaciale**

Ce genre de polarisation a lieu dans les matériaux hétérogènes. Les charges s'accumulent aux interfaces et donnent lieu, après application du champ électrique, au même mécanisme de polarisation que le précédent (par charges d'espace) [87-90].

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

- **Polarisation par charges injectées**

Des charges peuvent être directement injectées par les électrodes dans le matériau lorsque celui-ci est soumis à l'action d'un champ électrique très intense. Ces charges qui sont du même signe que l'électrode qui les a émises sont appelées des homocharges [87-90].

I.5- Théorie des courants thermiquement stimulés :

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

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

Les polymères ont un comportement différent de celui des corps solides à petites molécules ; leurs propriétés physiques varient énormément au passage par la transition vitreuse. Les expressions des temps de relaxation diffèrent selon que le matériau se trouve à l'état vitreux ou à l'état liquide super refroidi. Dans le premier cas, le temps de relaxation obéit en général à la loi d'Arrhenius ; au delà de la température de transition vitreuse, il suit une loi de W.L.F. (Williams, Landel et Ferry) [17].

I.5.1- Dépendance en température du temps de relaxation :

a) Modèle d'Arrhenius

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

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

avec :

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

ΔH : enthalpie d'activation

k : constante de Boltzmann

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

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

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

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

avec :

N : densité des dipôles.

μ : Moment dipolaire.

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

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

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

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

Lors d'une remontée linéaire de la température :

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

L'expression (III-5) devient :

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

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

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

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

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

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

Le modèle d'Arrhenius que nous avons exposé, décrit dans les polymères les mouvements locaux en dessous de la température de transition vitreuse. Au delà de celle-ci, les mouvements moléculaires ne sont plus localisés. Il s'agit plutôt de mouvements coopératifs de la chaîne carbonée mettant en jeu de nombreux atomes. La hauteur de la barrière de potentiel est alors une fonction de la température et les courbes $\ln(\tau)=f(1/T)$ ne sont plus des droites. Ce phénomène n'est plus décrit par un temps de relaxation de type

Arrhenien mais plutôt par celui de Williams, Landel et Ferry[17]. La loi empirique proposée par ces auteurs pour décrire les mouvements moléculaires au-dessus de la transition vitreuse est :

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

Avec $T > T_g$.

Où :

τ_g : temps de relaxation à la transition vitreuse.

T_g : température de la transition vitreuse

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

$C_1 = 17.4$ et $C_2 = 51.6$

La densité de courant de dépolarisation s'écrit alors :

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

L'expression du temps de relaxation proposée par Williams, Landel et Ferry a été modifiée par Vögel [91] et mise sous une forme équivalente permettant un accès plus facile aux paramètres qui caractérisent le pic de thermocourants.

Le temps de relaxation Vögelien s'écrit alors :

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

Avec la correspondance suivante :

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

τ_0 : Facteur préexponentiel

α : Coefficient de dilatation de la fraction de volume libre

T_{∞} : Température critique pour laquelle ce mécanisme est figé.

c) Théorie des états Activés d'Eyring

Eyring [95] a traité la relaxation des dipôles par analogie avec le processus d'activation chimique.

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

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

Où h est la constante de Planck.

Il est important de noter ici que la variation en température du terme préexponentiel est négligeable devant celle du terme exponentiel. L'enthalpie d'activation déduite sera donc pratiquement égale à celle déduite de l'équation (III-1). La théorie d'Eyring [95] a cependant l'intérêt de permettre la détermination d'une entropie d'activation qui donne le nombre d'états activés possibles lors de la transition.

d) Théorie d'Hoffman-Williams-Passaglia

Hoffman, Williams et Passaglia [96] ont proposé en 1966 un modèle permettant d'interpréter les résultats obtenus en relaxation mécanique sur des paraffines. Les entités mobiles, d'enthalpie et d'entropie d'activation ΔH et ΔS ont été divisées en sous-unités au nombre de n , d'enthalpie et d'entropie d'activation ΔH^* et ΔS^* . Les hypothèses de cette théorie sont :

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

où ΔH_0 est une constante.

En posant :

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

On obtient :

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

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

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

Avec :

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

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

Peu d'explications du phénomène de compensation ont été données. Pour E. Peacock-Lopez et al. [97], un phénomène de compensation doit systématiquement apparaître dans tout système contenant des éléments mobiles couplés de façon identique au bain thermique et possédant des énergies d'activation différentes. La température de compensation T_c représente la température à laquelle tous les processus de relaxation sont identiques.

I.6- Exploitation d'un pic de thermocourants :

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

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

I.6.1- La méthode d'intégration partielle (MIP) :

Elle fut proposée par Bucci-Fieschi et Guidi [98] et c'est celle que nous adopterons pour l'exploitation de la majorité de nos résultats.

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

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

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

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

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

$$P(T) = \int_T^{\infty} J(T') dt \quad (\text{III-20})$$

Etant donné que les grandeurs impliquées dans cette équation sont accessibles grâce à l'expérience, le tracé semi-logarithmique du temps de relaxation τ en fonction de l'inverse de la température sera une droite de pente $-\frac{\Delta H}{k}$ et d'ordonnée à l'origine $\ln(\tau_0)$ desquelles on déduit les paramètres d'activation ΔH et τ_0 .

I.6.2- La méthode de la pente initiale (MPI) :

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

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

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

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

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

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

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

I.6.3- Méthode des demi-hauteurs :

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

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

où k est la constante de Boltzmann.

I.7- Dispositif expérimental (TSC)

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

L'échantillon à étudier est placé entre deux électrodes circulaires horizontales de même diamètre $d=14\text{mm}$ en acier inoxydable constituant un condensateur plan. Nous avons reproduit sur la figure(3) une coupe longitudinale de la cellule de mesure.

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

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

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

L'électrode de mesure permet :

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

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

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

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

Un groupe à vide (fig.4) est relié à la cellule de mesure à travers l'un de ses passages latéraux par des tuyaux métalliques flexibles (tombac). Ce groupe permet d'effectuer un dégazage qui élimine toute trace de vapeur d'eau et d'impuretés pouvant se superposer aux mesures. Il est constitué d'une pompe primaire à palettes de type ALCATEL couplée à une pompe à diffusion d'huile. Un ensemble de vannes permet d'effectuer les différentes opérations. La pression à l'intérieur de la cellule est mesurée grâce à des manomètres à sorties analogiques. Un circuit fermé, à circulation d'eau froide, permet de refroidir le corps de la pompe à diffusion afin d'éviter toute remontée d'huile vers la cellule.

La polarisation de l'échantillon s'effectue grâce à une source de tension HP(712C) stabilisée et contrôlable couvrant la gamme 0-600V. La relevée de la température est réalisée grâce à une sonde en platine Pt100 reliée à un lecteur digital AOIP-TN2AS possédant une sortie analogique pour enregistreur (fig.5).

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

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

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

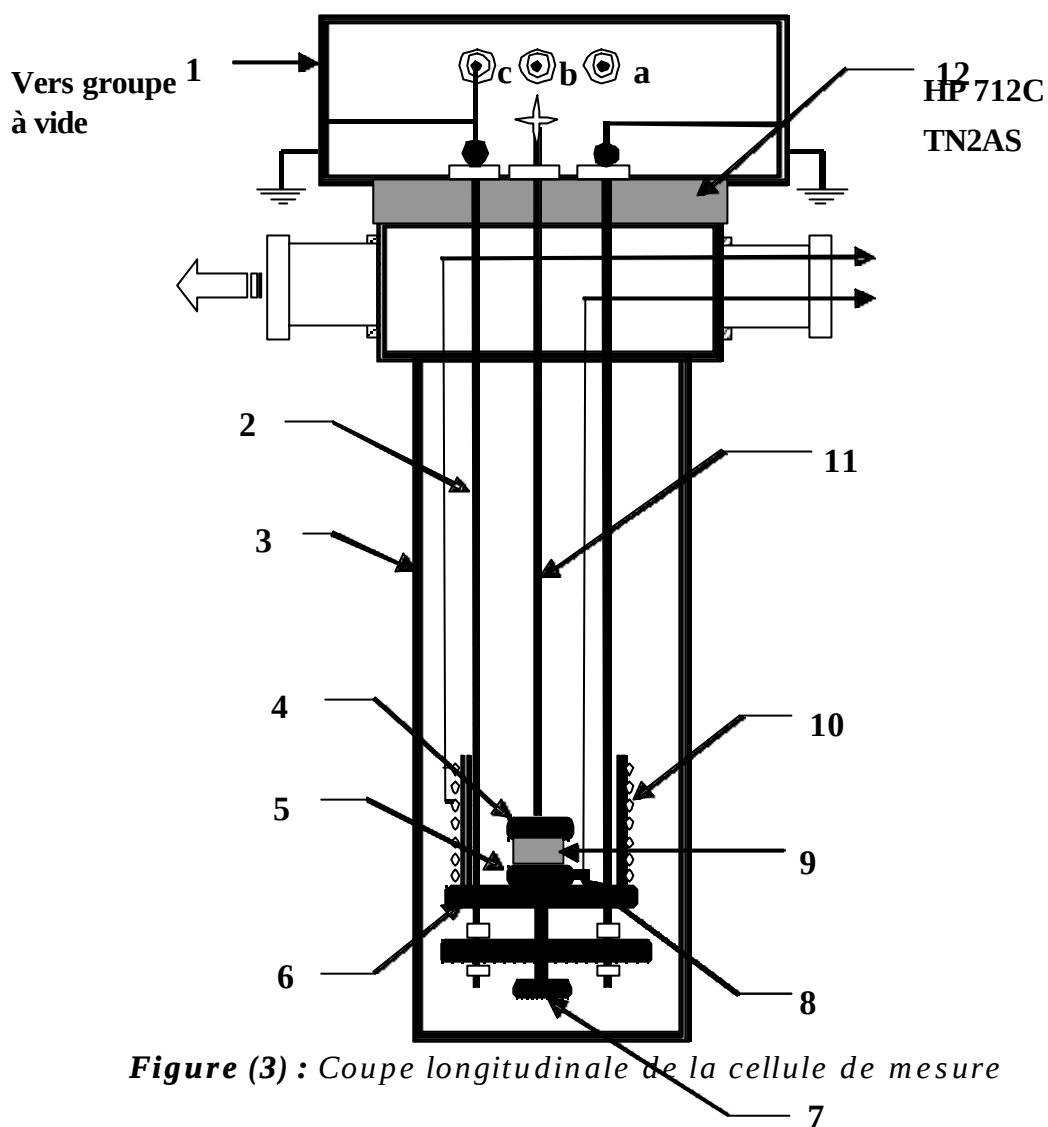
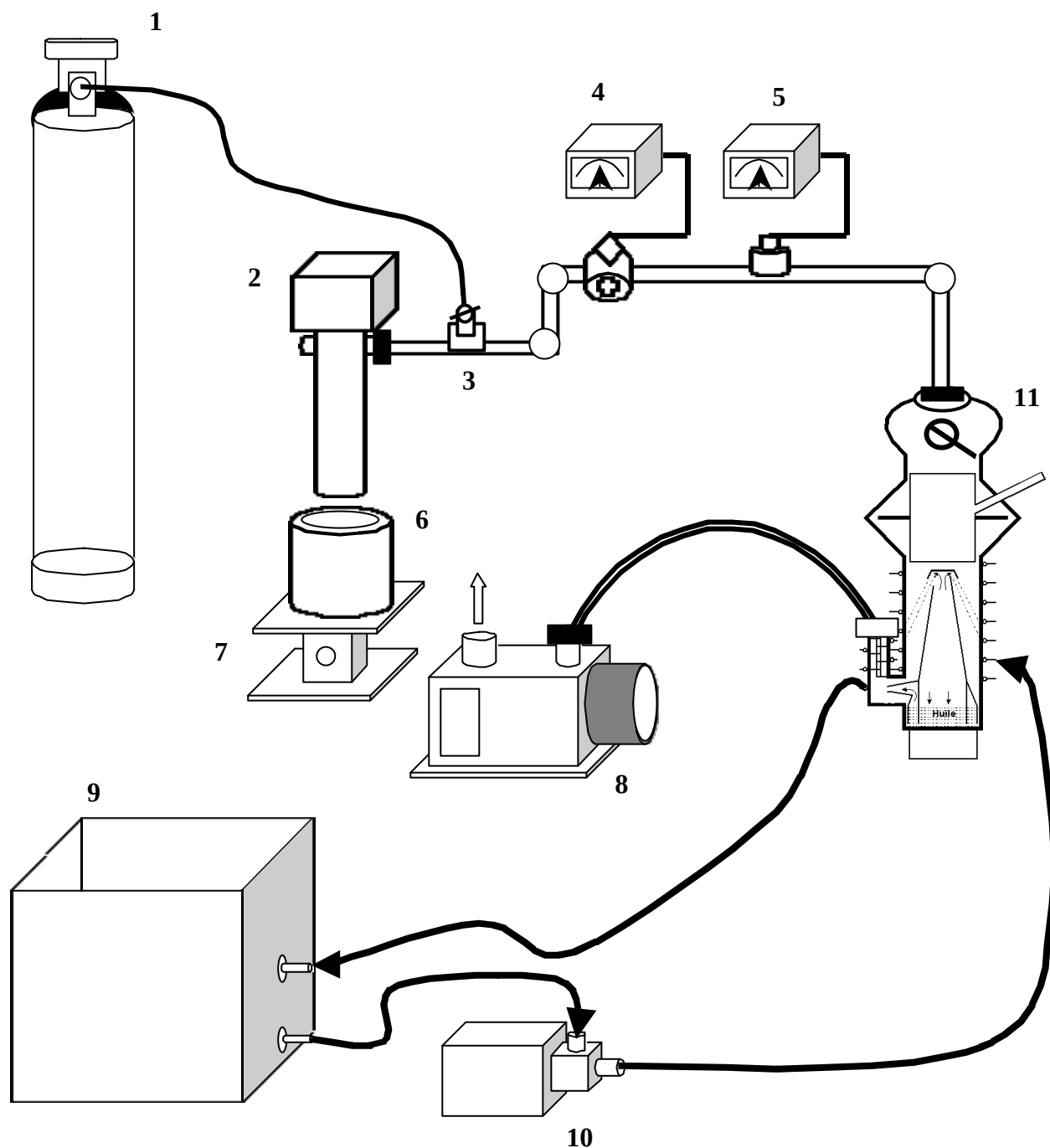


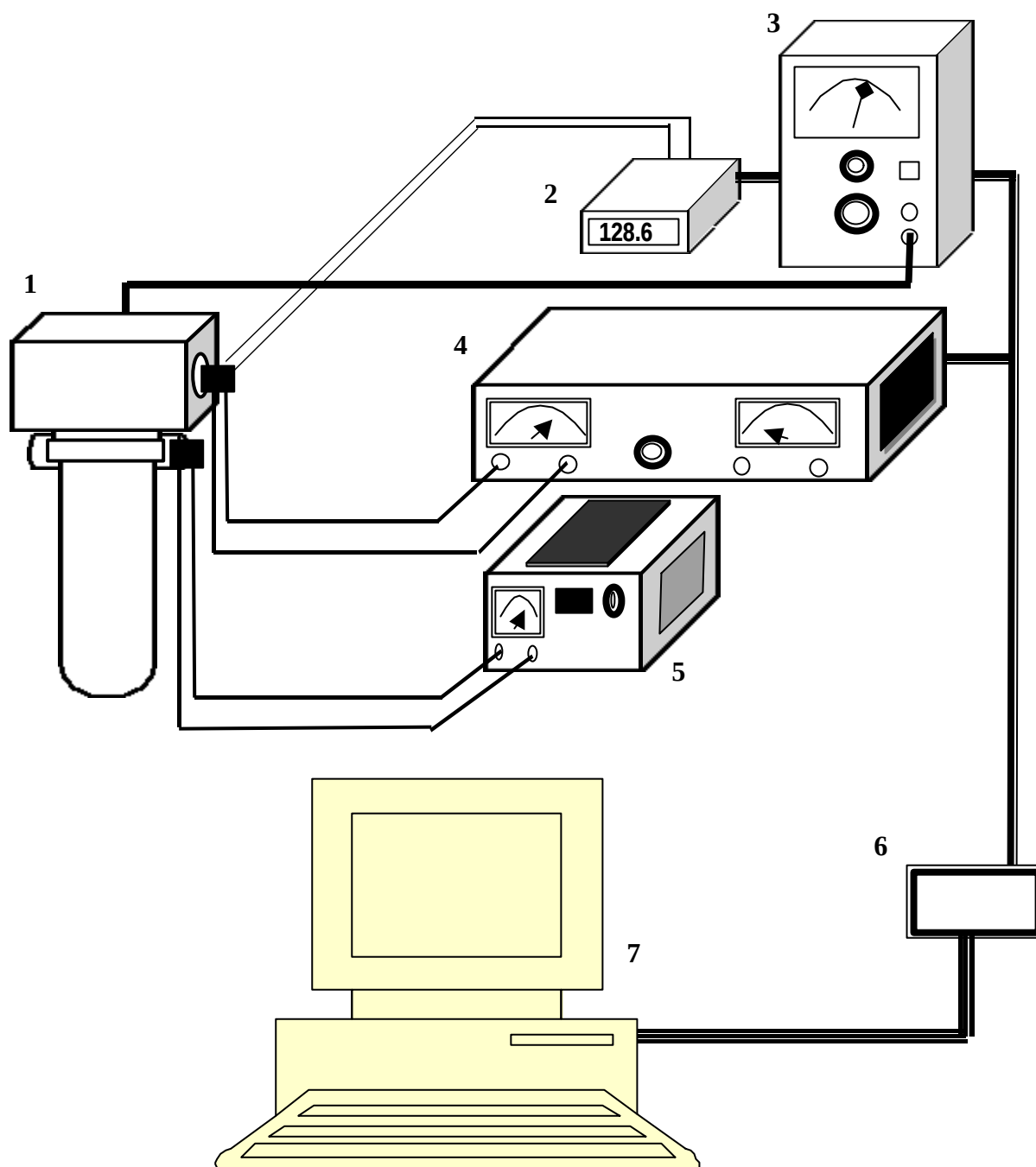
Figure (3) : Coupe longitudinale de la cellule de mesure

- 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



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

Figure (4) : Le groupe à vide



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

Figure (5) : Schéma synoptique du dispositif expérimental de mesure et d'enregistrement

II- L'analyse enthalpique différentielle (DSC) :

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

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

La figure (6) montre le schéma de principe de cette technique. Le système est constitué de deux boucles de contrôle de chauffe. La boucle «intégrale» permet d'assurer une montée linéaire de la température de la référence (T_R) et de l'échantillon (T_E) en fonction du temps.

La boucle « différentielle » permet d'ajuster la puissance de chauffe de l'échantillon de telle sorte qu'à chaque instant la température T_E soit égale à la température T_R en compensant les effets endothermiques ou exothermiques mis en jeu lors des transitions de phases. La compensation de puissance calorifique dQ/dt est mesurée en fonction de la température T . Dans les conditions « normales » d'utilisation (pression constante, $P=1$ atm), les échanges calorifiques correspondent aussi à des variations de la fonction « enthalpie » ($dQ = dH$).

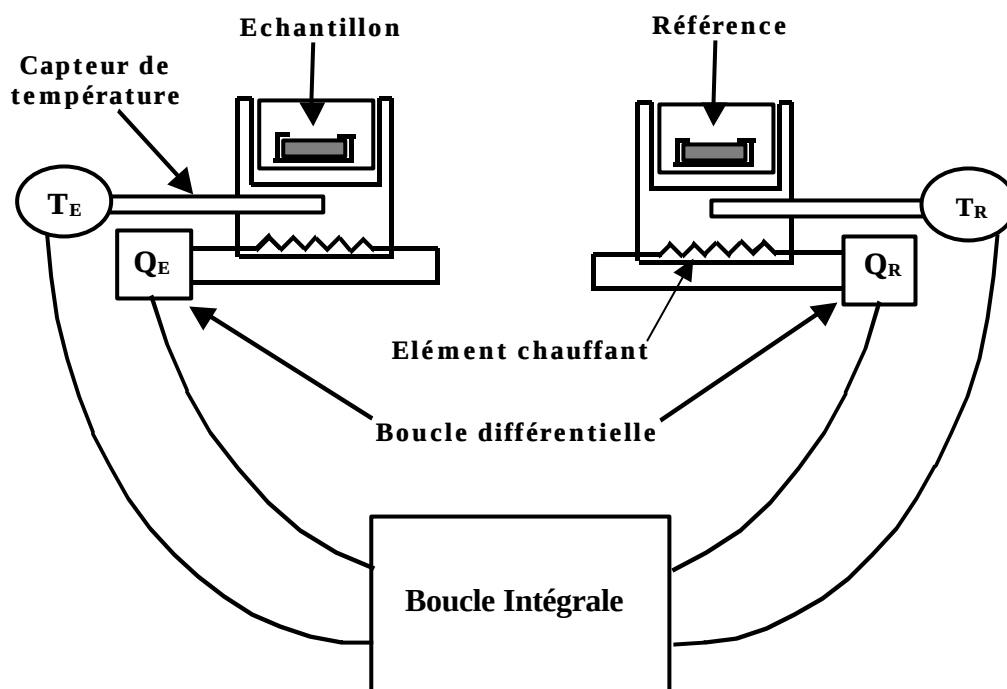


Figure (6) : Schéma de principe de fonctionnement de la DSC

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

Dans le cas des polymères amorphes, la DSC est couramment utilisée pour déterminer la température de transition vitreuse, laquelle s'accompagne d'une forte variation de la chaleur spécifique $C_p = dH/dT$. La figure(7) montre une courbe typique de $C_p(T)$ d'un polymère amorphe dans le domaine de transition vitreuse. Il apparaît sur cette courbe que l'on peut repérer, T_g , de quatre manières différentes [99].

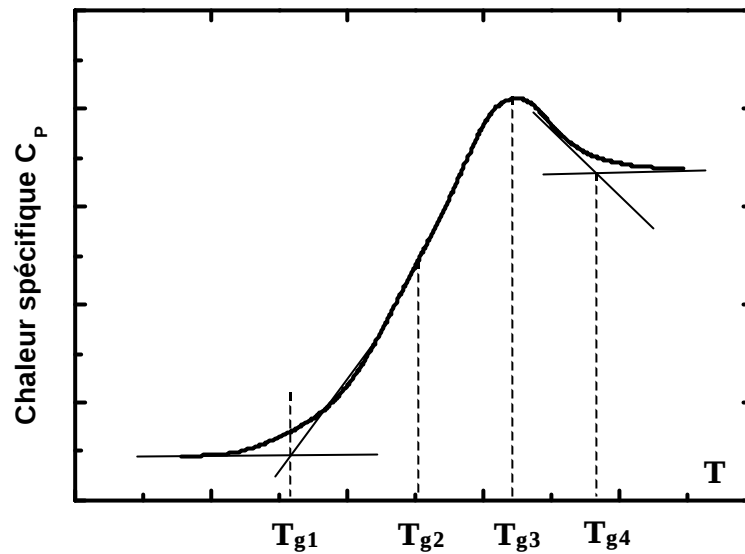


Figure (7) : Thermogramme schématique $C_p(T)$; et différentes définitions de T_g

- T_{g1} est la température où l'on détecte, au chauffage, le début de l'évolution structurale du système pour aller de l'état isoconfigurationnel figé vers l'état d'équilibre métastable.
- T_{g2} est la température où la courbe $C_p(T)$ présente un point d'inflexion ou bien celle où C_p est égale à la moyenne arithmétique de $C_p(\text{verre})$ et de $C_p(\text{liquide})$.
- T_{g3} est la température où la vitesse de modification structurale du système est maximale.
- T_{g4} est la température pour laquelle on peut considérer que cet état d'équilibre métastable est atteint.

III- Spectrométrie dynamique

Le dispositif expérimental utilisé est un pendule de torsion inversé, travaillant en oscillations forcées et à basse fréquence [100]. Cet appareil est utilisé pour effectuer des mesures sur des échantillons de petites tailles.

Il permet de mesurer le module de cisaillement complexe ($G^* = G' + iG''$) et la tangente de l'angle de perte mécanique $\tan \Phi = (G''/G')$.

La partie mécanique est schématisée sur la figure (8). L'échantillon est fixé par son extrémité inférieure à un mors fixe. Le mors supérieur est quand à lui solidaire d'une tige infiniment rigide sur laquelle s'applique le couple de torsion. Celui-ci résulte des forces magnétiques induites par des bobines sur un aimant fixé à la tige. La détection de la déformation angulaire de l'échantillon se fait par une méthode optique ; une cellule photovoltaïque différentielle mesure le déplacement d'un faisceau lumineux émis par une source et réfléchi par un miroir placé sur la tige.

Un four cylindrique dont la température peut être programmée, entoure l'échantillon.

L'ensemble four-échantillon est contenu dans une chambre immergée dans de l'azote liquide. Des programmes informatiques permettent d'obtenir des spectres isochrones ou isothermes.

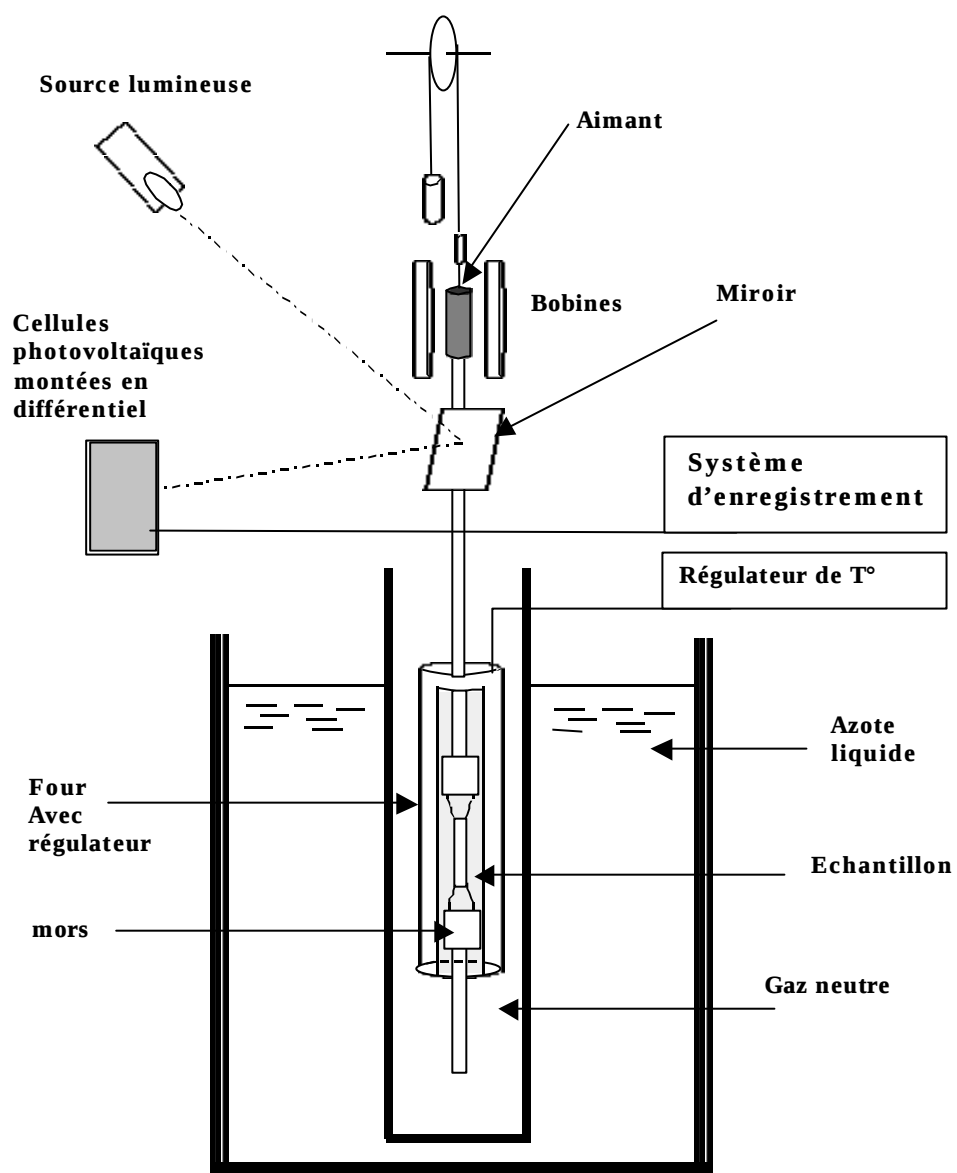


Figure (8) : Dispositif de spectrométrie mécanique

IV- Autres techniques :

IV.1- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

IV.1.1- Principe

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La figure 9 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du

faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

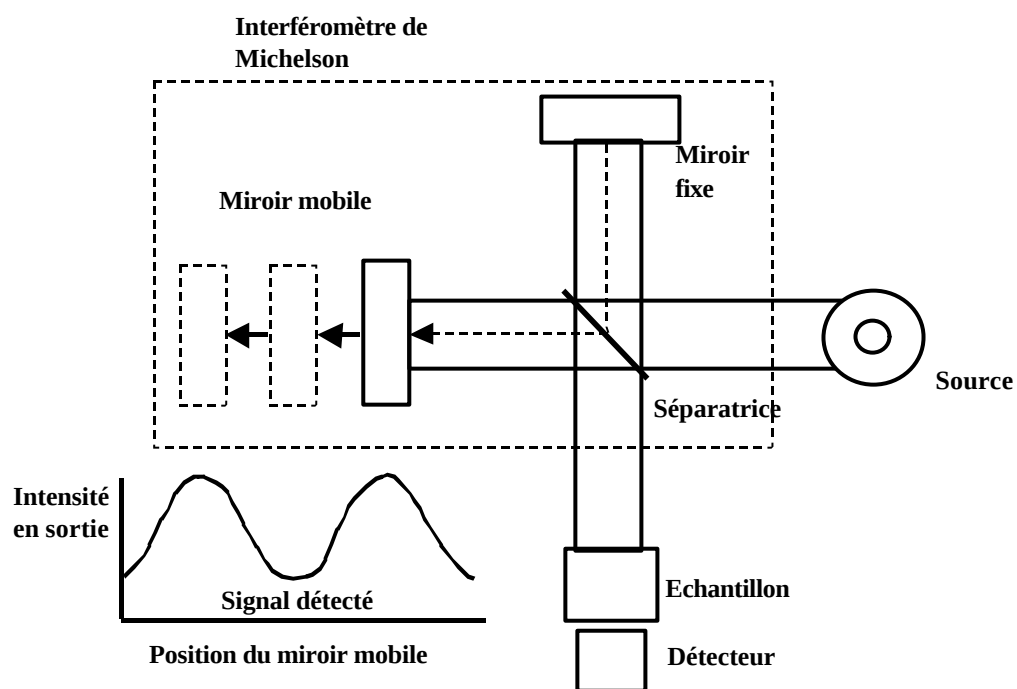


Figure (9) : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme (Figure 10), c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau.

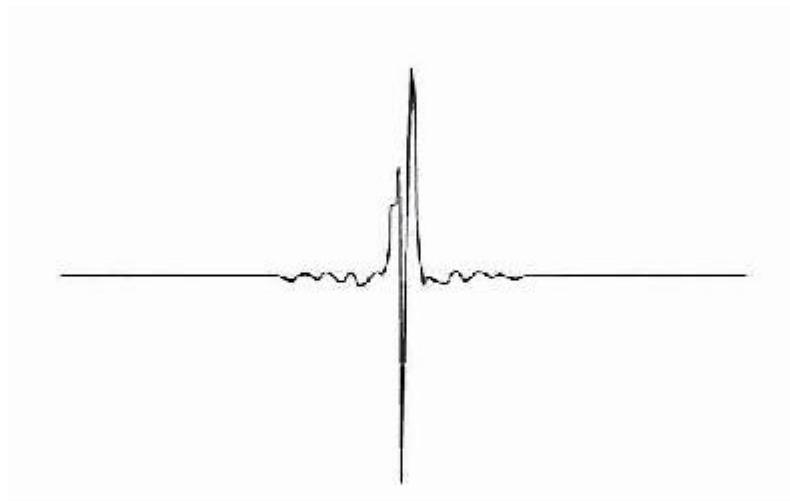


Figure (10) : *Interférogramme en sortie du détecteur*

Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- **Informations qualitatives**

Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.

Un même groupe peut donner lieu à plusieurs types de vibrations et donc à des absorptions à différentes fréquences.

- **Informations quantitatives**

L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption. En mesurant l'aire du signal caractéristique on peut, si on connaît l'épaisseur de la couche, comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans

plusieurs échantillons ou si on a une composition constante avoir une idée de l'épaisseur des films les uns par rapport aux autres. Pour avoir une mesure absolue il convient d'étalonner auparavant les couches par une autre technique pour pouvoir établir une relation expérimentale entre intensité du signal et proportion ou épaisseur.

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en oeuvre et non destructrice. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon, quel que soit leur état physique ou de surface :

- Couches déposées sur un substrat transparent en infrarouge : montage en transmission.
 - Couches déposées sur un substrat non-transparent en infrarouge : montage de Réflection Totale Atténuée (ATR).
 - Films polymères : montage en transmission (si épaisseur faible $<10\mu\text{m}$), montage de Réflection Totale Atténuée (ATR).
 - Poudres (dispersée dans une pastille de KBr) : montage en transmission.
- Cependant, dans le cas de couches inférieures à 500 Å d'épaisseur, la spectroscopie IRTF conventionnelle atteint ses limites de sensibilité et de détection.

IV.2- Traction :

Les essais de traction ont été réalisés sur une machine Instron 8561B, permettant de travailler à des vitesses de déplacement comprises entre 1×10^{-6} m/s et 6×10^{-2} m/s. La force est mesurée par une cellule de 5kN. La déformation est déduite directement de la position de la traverse. Les contraintes sont calculées en considérant que l'éprouvette se déforme à volume constant.

Les déformations sont issues du rapport des longueurs L/L_0 . Les contraintes et déformations sont donc déduites à partir des relations :

$$\varepsilon = \ln \left(\frac{L}{L_0} \right) \quad (\text{III-23})$$

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \left(1 + \frac{\Delta L}{L_0} \right) \quad (\text{III-24})$$

Les éprouvettes sont de forme haltère, découpés à partir d'une plaque de 1 mm d'épaisseur.

Les dimensions de la partie calibrée présentent une largeur de 4 mm et une longueur de 25 mm.

Chapitre 4

Résultats expérimentaux et discussions

I- Etude des mouvements moléculaires dans le PET amorphe par analyse des courants thermiquement stimulés :

Dans le cas du Polyéthylène Terephthalate amorphe (PET), il est généralement admis que le spectre TSC fait apparaître au dessus de la température ambiante deux principales manifestations [92, 102-105] . La première émerge sous forme de pic de grande intensité aux alentours de 80-85°C c'est-à-dire dans le domaine de la transition vitreuse et la deuxième aux alentours de 120°C. Cette dernière fait l'objet de nombreuses discussions dans la littérature quand à sa position et sa nature exacte [102-104]. A basses températures, un pic de faible amplitude apparaît aux alentours de -95°C et s'étend sur un large domaine [-175°C,-20°C].

La méthode des polarisations fractionnées (ou méthode du lavage) est utilisée pour étudier les modes de relaxations individuels des pics à basses et à moyennes températures, c'est-à-dire le mode de relaxation principal α (pic- α) et le mode de relaxation basses températures β (pic- β). Les paramètres spécifiques tels que les temps de relaxation et les enthalpies d'activation mises en jeu lors des différentes relaxations sont déterminés par la méthode de la pente initiale (MPI) ou bien la méthode d'intégration partielle des pics (MIP) et une nouvelle approche décrite plus loin dans ce travail. Les résultats sont interprétés en termes de relaxation à temps de relaxation unique.

Les mesures TSC sont effectuées sur un échantillon de Polyéthylène Terephthalate sous forme de film mince d'une épaisseur moyenne de 50 μ m de forme carrée (1.2 cm²) fourni par *Dupont® SA. Canada* et dont les principales caractéristiques sont consignées dans le tableau suivant :

caractéristiques	valeurs
Permittivité relative $f < 10^6 \text{ Hz}$	3.4
Résistivité électrique	$10^8 \Omega \cdot \text{cm}$
Tension de claquage	9 KV
Température de fusion	255°C
Température de transition vitreuse	75°C

Tableau (0) : Caractéristiques du PET Dupont® étudié

Un dépôt d'aluminium de 100nm d'épaisseur sur les deux faces du film PET est réalisé par évaporation sous vide, les films sont préalablement nettoyés au méthanol ou avec de l'acétone pour éliminer toute trace de graisses. La forme du masque de dépôt est circulaire. Ce dépôt métallique assure un bon contact ohmique de l'échantillon avec les électrodes de la cellule de mesure, ceci est nécessaire notamment pour l'exploitation des pics situés à basses températures.

L'échantillon ainsi préparé est placé dans la cellule de mesure TSC sous une atmosphère contrôlée d'azote gazeux. La température de transition vitreuse est évaluée par l'analyse enthalpique différentielle DSC7.

Les mesures DSC sont effectuées grâce à un calorimètre Perkin-Elmer DSC7 avec un système de refroidissement contrôlé. L'instrument est calibré avec de l'indium, la rampe de chauffage utilisée est de $10^\circ \text{C}/\text{min}$. L'échantillon à étudier est placé dans une coupelle scellée, la masse de PET utilisée doit être suffisante de manière à avoir un maximum de contact avec la coupelle afin d'optimiser l'échange thermique avec le four. Une masse de 8mg s'est avérée suffisante pour ce genre de mesures. L'enregistrement du spectre DSC est effectué avec une rampe de $10^\circ \text{C}/\text{min}$. Afin d'éviter une cristallisation accidentelle de l'échantillon amorphe, la température limite à ne pas franchir est d'environ 95°C comme le suggère le spectre DSC enregistré (fig. 1).

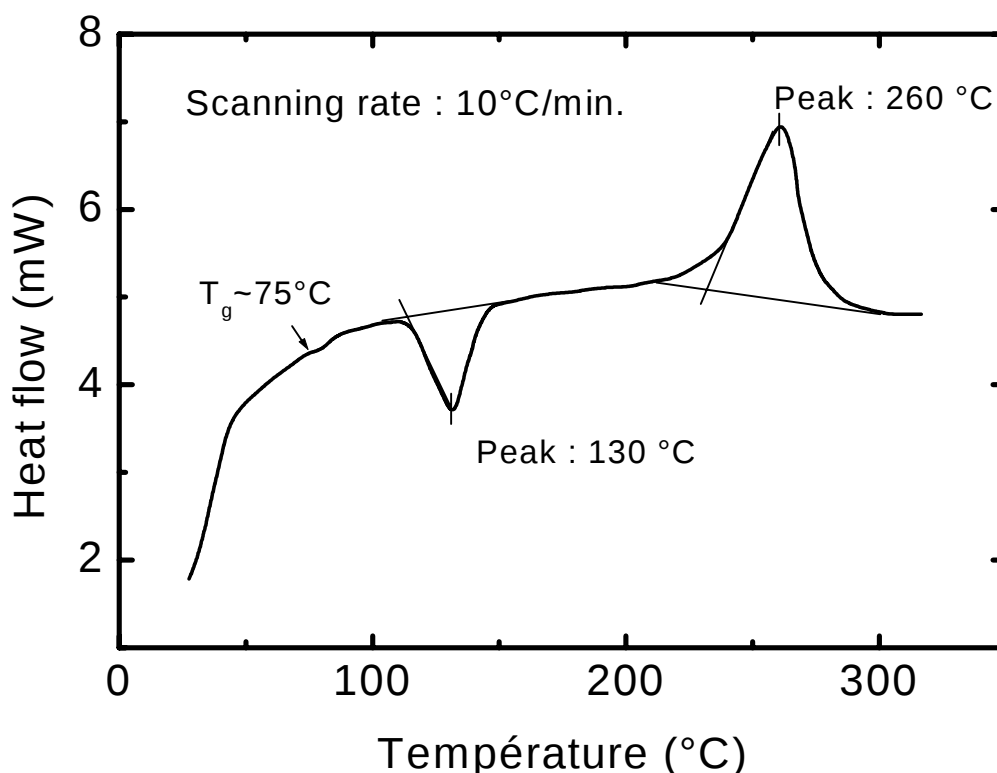


Figure (1) : Spectre DSC du Polyéthylène Terephthalate (la rampe de température utilisée est de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, la masse du PET utilisé est de 8mg).

I-1- Spectre TSC global du PET amorphe :

Le spectre complexe représenté sur la figure(2) est obtenu après une polarisation à $T_p=75^\circ\text{C}$ pendant deux minutes (2min.) par un champ électrique constant $E_p=10^6\text{V/m}$. La durée de polarisation étant écoulée, on effectue une trempe du système jusqu'à une température $T_o=-175^\circ\text{C}$ où le champ électrique est supprimé. Dans cette configuration on suppose que la totalité des dipôles affectés par le champ électrique ont une probabilité nulle de se désorienter. Lors de la remontée en température nous enregistrons un spectre de thermocourants jusqu'à 140°C . Ce dernier fait apparaître deux manifestations thermiques sous forme de pics aux positions $T_1=-95^\circ\text{C}$ et $T_2=79.8^\circ\text{C}$.

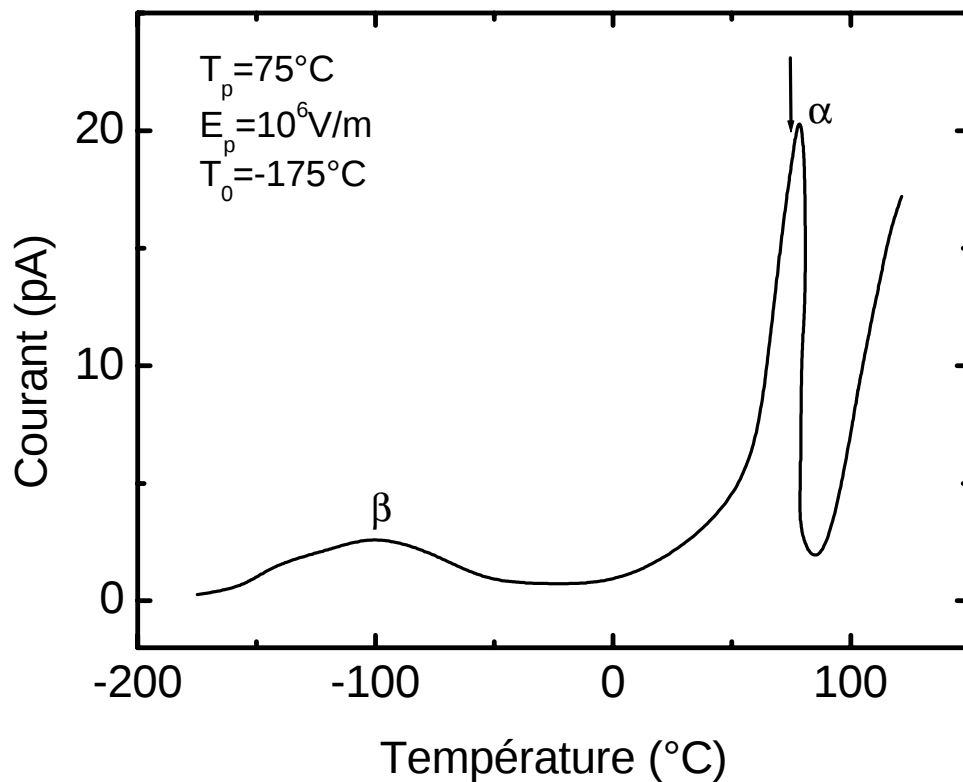


Figure (2) : Spectre TSC global du PET amorphe obtenu de -175 à 140°C sous une atmosphère d'azote inerte (N_2). Le champ électrique de polarisation est de 10^6 V/m , la rampe de température utilisée est $\beta = 8^\circ\text{C/min}$, et la température de polarisation est $T_p = 75^\circ\text{C}$.

I-2- Pic principal :

Une polarisation à 75°C par le même champ électrique E_p et un court-circuit à $T_0 = 0^\circ\text{C}$ permettent d'isoler le pic représenté sur la figure (3). Ce dernier est nommé pic principal, en raison de son amplitude et sa position thermique. Cependant, la largeur de ce pic n'est pas importante, il apparaît dans le domaine de température compris entre 25°C et 85°C et la température de son maximum se situe à environ 78.9°C .

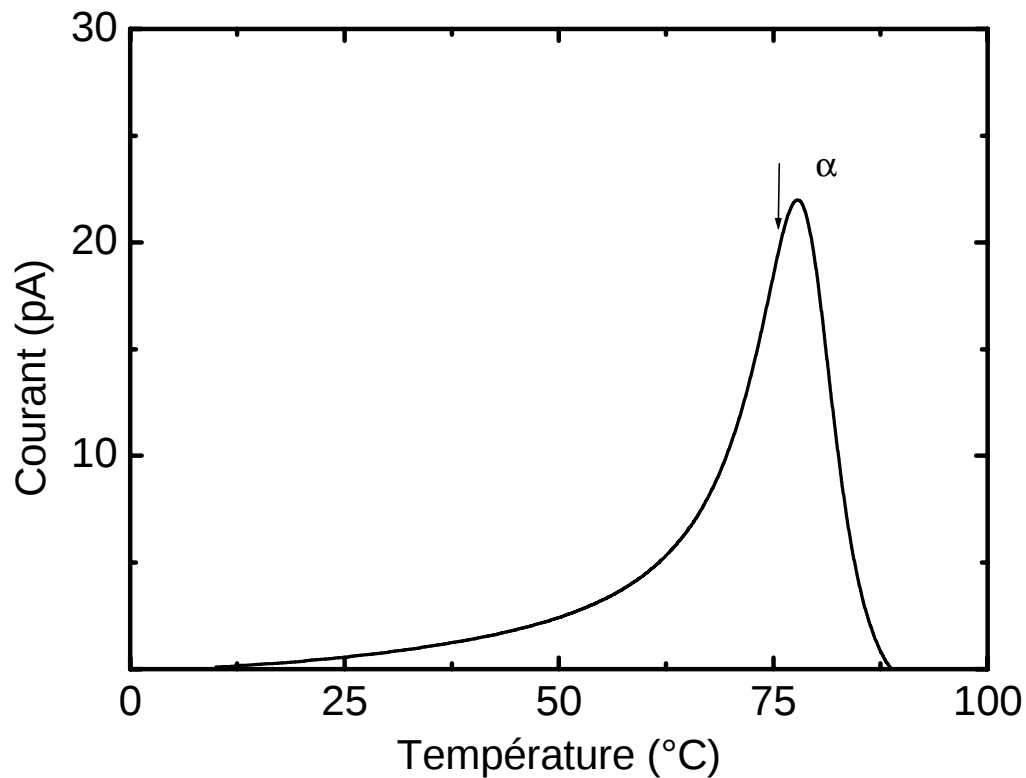


Figure (3) : Pic principal (pic- α) relatif à la transition vitreuse, isolé à 78.9°C. Les conditions de polarisation sont : $T_p=75^\circ\text{C}$, $T_o=0^\circ\text{C}$, $E_p=10^6\text{V/m}$, $\beta=dT^+/dt = 8^\circ\text{C/min}$, $t_p=2\text{min}$. La flèche indique la température de polarisation.

I-2.1- Structure fine du pic α :

Le pic principal obtenu est complexe et nécessite une résolution en spectres élémentaires. Pour ce faire, la technique des polarisations fractionnées a été utilisée. Nous avons reproduit sur la figure (4) la structure fine obtenue pour une fenêtre de polarisation $\Delta T=5^\circ\text{C}$ sur la gamme de température $[55^\circ\text{C}, 85^\circ\text{C}]$. Nous remarquons sur cette figure l'apparition d'une distribution autour de 80°C . L'enveloppe des pics élémentaires reproduit qualitativement la forme du pic principal isolé à 78.9°C .

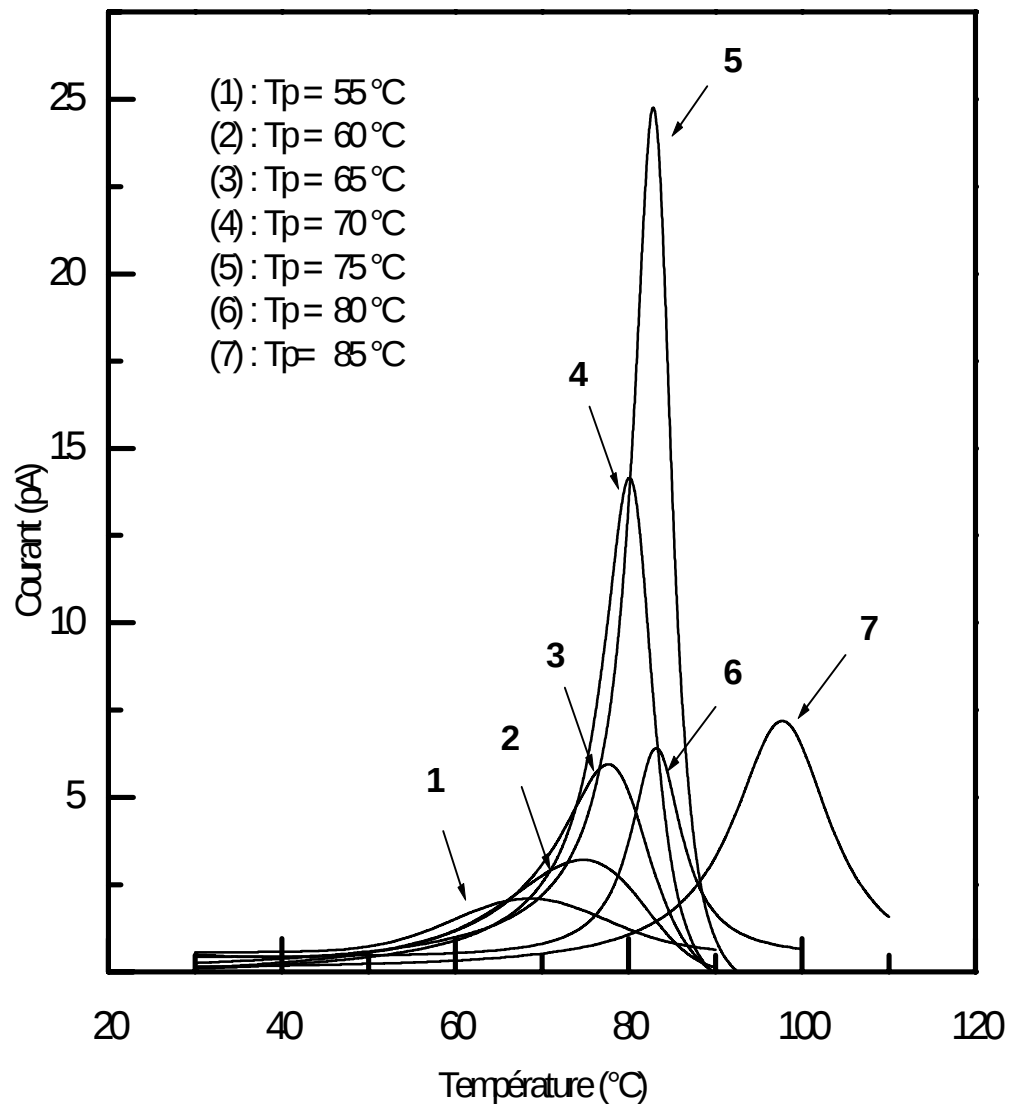


Figure (4) : Structure fine du mode de relaxation principal obtenue par la méthode des polarisations fractionnées ($\Delta T = 5^\circ\text{C}$, $E_p = 10^6\text{V/m}$, $\beta = 8^\circ\text{C/min}$).

I-2-2 : Exploitation des pics élémentaires

a) - Nouvelle approche pour l'évaluation des enthalpies d'activations par TSC :

L'expression de $J(T)$ (Cf. Chapitre 3 éq. III-9) apparaît sous la forme d'un produit de deux exponentielles. La montée du pic est décrite par la

première à une constante près, tandis que la seconde, représente la descente de celui-ci. Le pic est asymétrique et sa descente est plus accentuée que sa montée.

Il passe par un maximum, correspondant à la température T_M , au moment où la variation de la température est maximale. Sur une courbe donnant l'évolution la polarisation en fonction de la température le point d'inflexion correspond au maximum du pic de thermocourant.

L'expression de la densité de courant s'écrit :

$$J(T) = A \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \exp\left\{-\frac{B}{b} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT'}\right) dT'\right\} \quad (\text{IV-1})$$

Où $A = P_0 / \tau_0$; $B = 1 / \tau_0$

L'intégrale dans l'équation (IV-1) peut être approximée en une expansion asymptotique [92, 93] tel que :

$$J(T) = P_0 \tau^{-1}(T) \exp\left[-\frac{\Delta H}{k\tau_0 b} \left(\frac{E_2(z)}{z} - \frac{E_2(z_0)}{z_0}\right)\right] \quad (\text{IV-2})$$

où $E_n(z)$ est une fonction spéciale (fonction intégrale exponentielle) [94] donnée par :

$$E_n(z) = \int_1^\infty \frac{e^{-zt}}{t^n} dt, \quad \text{Re}(z) > 0 \quad (\text{IV-3})$$

$$\text{Avec : } z = \frac{\Delta H}{kT} \quad \text{et} \quad z_0 = \frac{\Delta H}{kT_0}$$

On obtient :

$$\ln j(T) \cong \ln A - f - \frac{BT}{bf} \left(1 - \frac{2!}{f} + \frac{3!}{f^2} - \frac{4!}{f^3} \pm \dots \right) \exp(-f) \quad (\text{IV-4})$$

Avec $f = \Delta H / k_B T$ (pour $T < T_g$) ou $f = \Delta H / k_B (T - T_\infty)$ (pour $T > T_g$)

Dans le cas de processus de relaxation élémentaires, l'utilisation de l'équation (IV-4) permet de calculer l'enthalpie ΔH , A et B . L'introduction de ces trois paramètres dans un programme de fit des données expérimentales (Cf. Annexe), nous a permis d'établir une relation liant B et la température correspondant au maximum du pic élémentaire considéré, tel que :

$$B = \frac{b\Delta H}{kT_m^2} \exp\left(\frac{\Delta H}{kT_m}\right) \quad (\text{IV-5})$$

Cette dernière relation a été vérifiée quelque soit la dépendance de $\tau(T)$.

En considérant uniquement les termes d'ordre 1 dans l'approximation asymptotique et en introduisant B issue de la relation (IV-5) on trouve :

$$J(T) = A \exp \left\{ -\frac{\Delta H}{kT} - \frac{T^2}{T_m^2} \exp \left[\frac{\Delta H}{k} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \right] \right\} \quad (\text{IV-6})$$

d'où

$$J(T_m) = A \exp \left(-\frac{\Delta H}{kT_m} - 1 \right) \quad (\text{IV-7})$$

on déduit alors l'enthalpie ΔH :

$$\Delta H = \frac{kT_m^2 J(T_m) e}{P_0 b} \quad (\text{IV-8})$$

avec $\ln(e) = 1$

et P_0 = polarisation totale de T_0 à T_f

$$P_0 = \int_{T_0}^{T_f} J(T) dT \quad (\text{IV-9})$$

b) Détermination des paramètres caractéristiques :

L'exploitation du pic résolu par la méthode d'intégration partielle et la nouvelle méthode proposée dans le présent travail (Eq.IV-4) nous ont permis d'aboutir aux paramètres caractéristiques, tels que l'enthalpie d'activation et les temps de relaxation de chaque processus élémentaire (Tableau 1). Notons que cette résolution a été effectuée en appliquant le même champ électrique de polarisation E_p .

T_p (°C)	T_{Max} (°C)	ΔH (eV) (B.F.G)	ΔH (eV) (Eq.IV-4)	τ_0 (s)
55	69.5	1.08	0.98	2.24×10^{-14}
60	75.2	1.51	1.47	1.79×10^{-20}
65	78.4	1.91	1.83	3.51×10^{-26}
70	81.2	2.29	2.01	1.32×10^{-31}
75	82.2	3.02	2.69	1.04×10^{-41}
80	82.7	4.89	4.25	1.00×10^{-67}

Tableau (1) : Paramètres spécifiques du mode de relaxation α déterminés par la méthode d'intégration partielle et le fit à partir de l'équation établie (eq.IV-4)

Un programme élaboré (cf. annexe) permet un calcul rapide des paramètres d'activation et les temps de relaxation.

Nous avons reproduit sur la figure (5) le diagramme d'Arrhenius des temps de relaxations τ_i en fonction de $1000/T$ relatif à ce mode principal. Il est à remarquer que le dernier pic élémentaire situé à $T_M=98.7^\circ\text{C}$ ne présente pas une variation linéaire au sens d'Arrhenius.

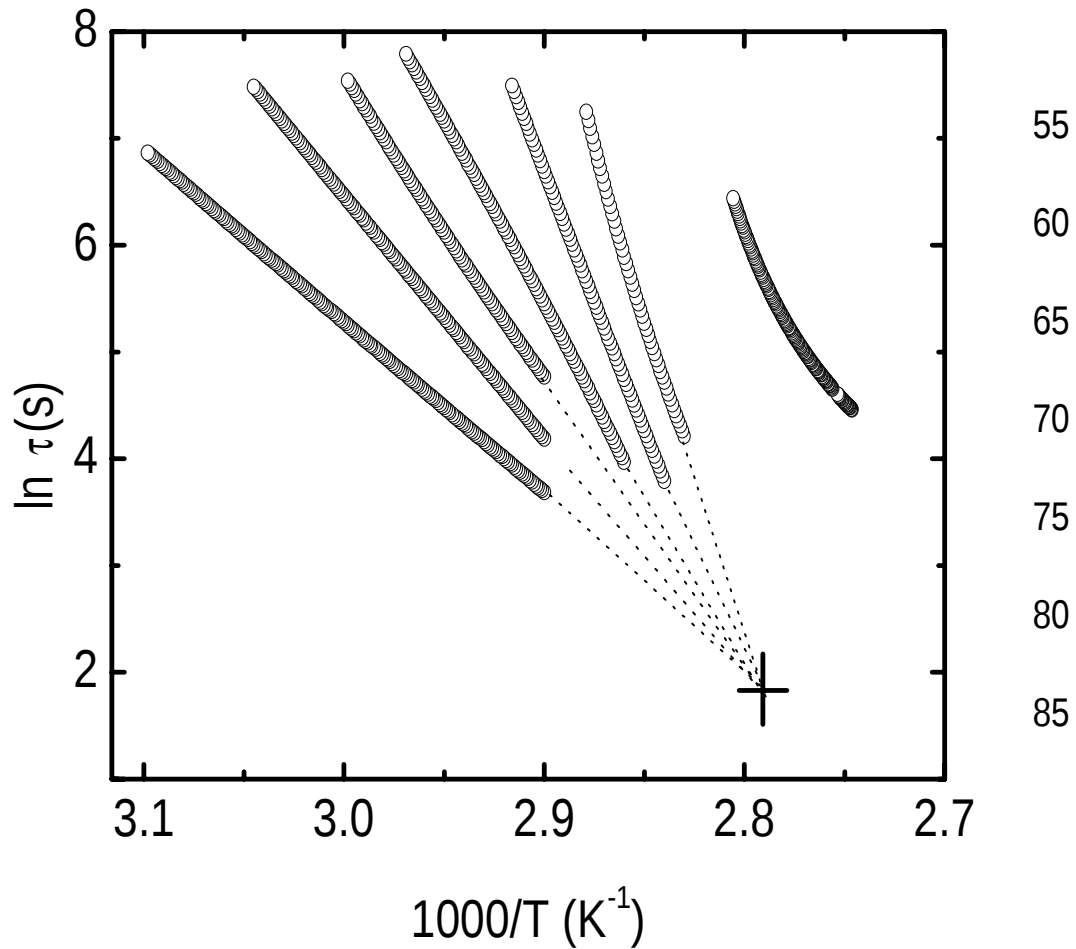


Figure (5) : Diagramme d'Arrhénius relatif au mode de relaxation principal. Les nombres situés à droite du graphe sont les températures de polarisation T_p . Le graphe montre une compensation positive aux alentours de 86°C.

I-2.3- Influence des conditions de polarisation sur le mode de relaxation α :

I-2.3.1- Influence du champ électrique de polarisation :

Afin d'analyser l'influence du champ électrique de polarisation sur l'évolution du pic principal on effectue une série d'enregistrements TSC classiques sur le même film de PET avec les condition suivantes :

On maintient toujours la température de polarisation T_p constante ($T_p=75^\circ\text{C}$). La température du court-circuit et la température finale seront fixées respectivement à 0°C et 90°C . Les tensions de polarisation varient de 0 à 100V (par pas de 10V) pour une épaisseur d'échantillon de $50\mu\text{m}$.

Sur la figure (6) nous avons superposé les dix enregistrements. Nous remarquons que le courant maximum évolue dans le même sens que l'intensité du champ électrique comme il apparaît sur la figure (7). Quand à la position en température des maximums des pics, elle semble être peu affectée par le champ électrique mais présente quand même un léger décalage vers les hautes températures, figure (8) quand E_p augmente. Nous pensons que cela est dû au nombre de cycles thermiques qu'a subi l'échantillon.

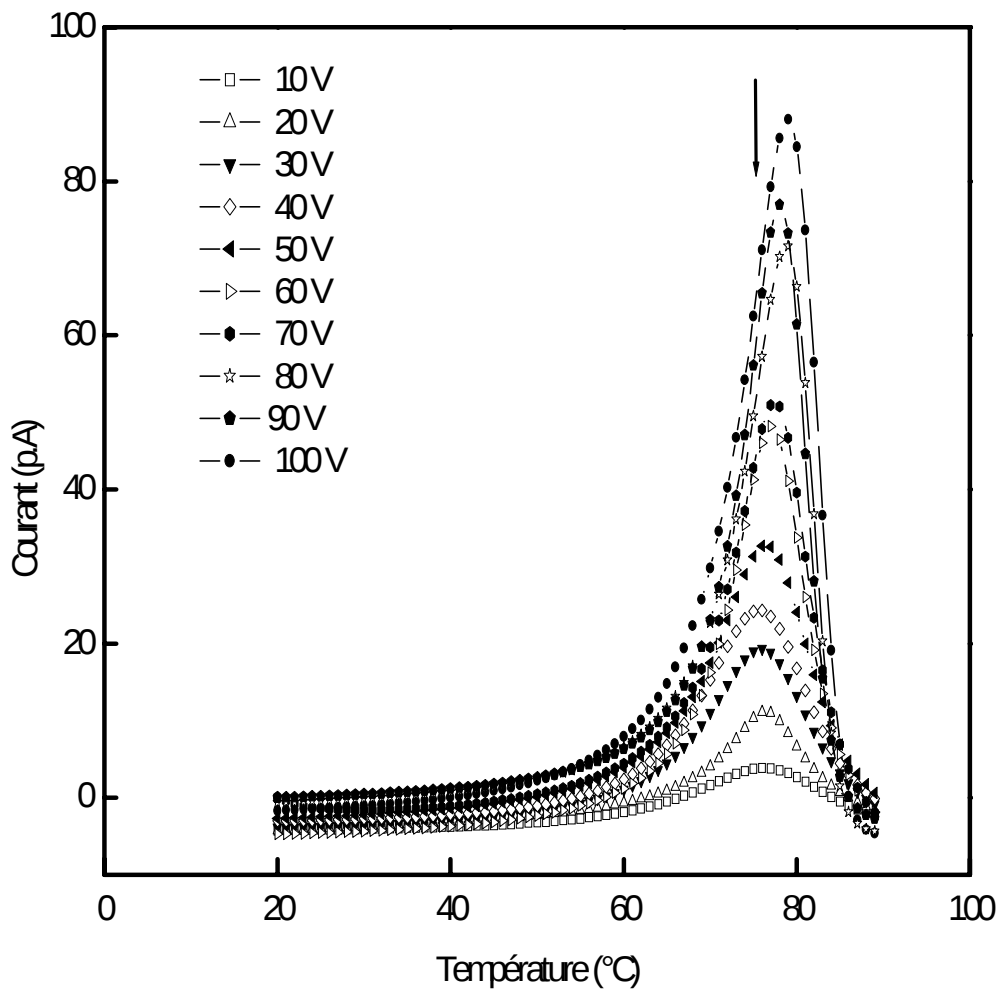


Figure (6) : Influence du champ électrique de polarisation sur le mode α

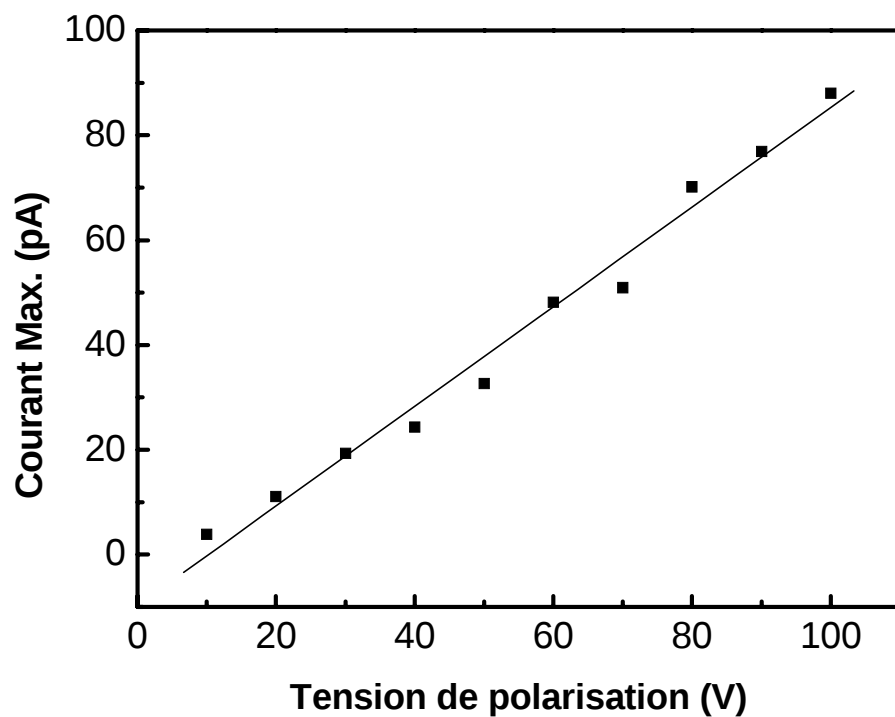


Figure (7) : Variation du courant maximum du pic principal en fonction du champ électrique de polarisation

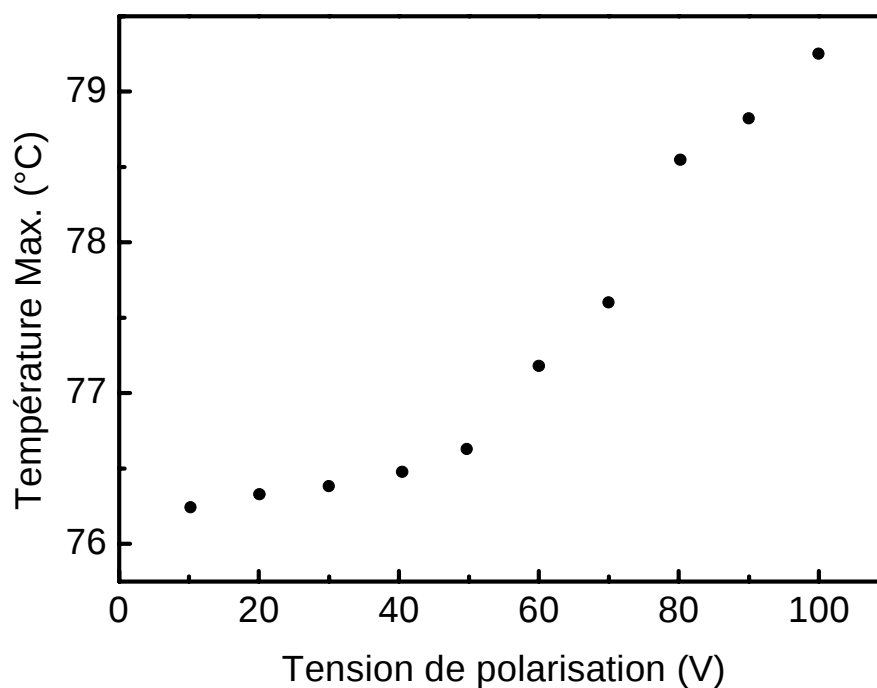


Figure (8) : Variation de la température au maximum du pic principal en fonction du champ électrique de polarisation.

I-2.3.2- Influence de la température de polarisation :

Pour mettre en évidence l'influence de la température de polarisation sur le mode de relaxation principal, nous avons effectué plusieurs enregistrements en appliquant le même champ électrique $E_p=10^6$ V/m à différentes températures de polarisations couvrant le domaine sub- T_g et le domaine caoutchoutique tout en évitant une cristallisation de l'échantillon. Nous avons gardé pour cette série de mesures les mêmes conditions de polarisations que le spectre TSC global à savoir un champ électrique $E_p=10^6$ V/m et une température de court-circuit $T_{cc}=0^\circ\text{C}$, la vitesse de refroidissement a été rigoureusement contrôlée dans ce cas afin d'éviter une cristallisation de l'échantillon à $T>90^\circ\text{C}$ révélée par DSC, qui pourrait dans ce cas masquer l'influence de T_p par la participation d'une composante cristalline dans l'enregistrement. L'ensemble des spectres obtenus est reproduit sur la figure (9). Nous avons choisi pour température de polarisation les valeurs $T_p=45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 88^\circ\text{C}$

L'amplitude du pic correspondant à ce mode de relaxation est influencée par la température de polarisation T_p . Pour des températures T_p inférieures ou voisines de T_g , on observe une augmentation de l'amplitude du courant maximum. Au-delà de la température de transition vitreuse, on observe le phénomène inverse, c'est-à-dire que l'intensité décroît quand T_p augmente. Ce phénomène observé aussi par plusieurs auteurs sur des polymères à chaînes amorphes [92, 106-109] est lié à la manifestation diélectrique de transition vitreuse correspondant à un maximum de la dispersion diélectrique à une température voisine de T_g . Elle correspondrait aussi à une modification du mécanisme moléculaire de la relaxation α lorsqu'on excède T_g .

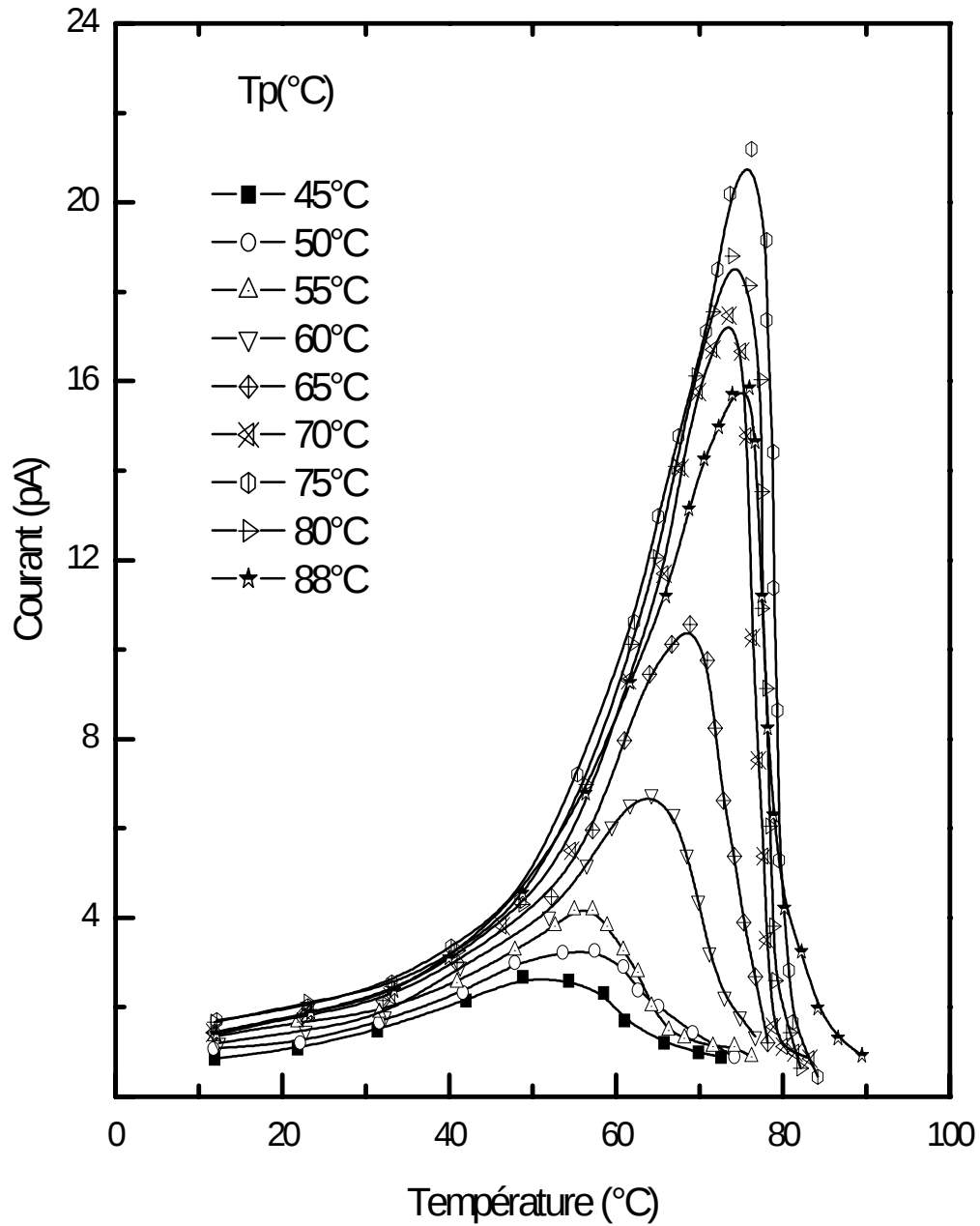


Figure (9) : Influence de la température de polarisation sur le mode de relaxation principal dans le domaine vitreux et caoutchoutique. ($E_p=10^6$ V/m, $t_p=2$ min. $T_{cc}=10^\circ\text{C}$, $dT^+/dt=8^\circ\text{C}/\text{min}$, $dT^-/dt=20^\circ\text{C}/\text{min}$; dT^+/dt et dT^-/dt correspondent respectivement à la vitesse de chauffage et de refroidissement)

I-2.3.3- Influence des cycles thermiques :

Afin de mettre en évidence l'influence des cycles thermiques sur le mode de relaxation principal ou mode α , nous avons effectué une série d'enregistrements successifs pour isoler ce pic. A chaque passage nous avons gardé les mêmes conditions expérimentales : champ électrique de polarisation $E_p=10^6$ V/m, température de polarisation $T_p=75^\circ\text{C}$ et la température de court-circuit $T_{cc}=0^\circ\text{C}$, nous avons aussi pris le soin d'arrêter l'enregistrement à $T_f=90^\circ\text{C}$. Les premiers enregistrements (cycles) ont donné lieu à des pics de formes analogues à celui illustré précédemment (fig.3) et ne semblent pas affecter la position thermique du pic α ni son amplitude. Au bout du septième enregistrement (fig.10) un épaulement apparaît au-delà de T_g , et au fil des cycles. L'intensité de cet épaulement augmente et se déplace vers les hautes températures. Ce phénomène peut être attribué à notre avis à la germination de nodules et à leurs croissances (sphérolites). Au niveau du pic principal, un léger déplacement vers les hautes températures est noté.

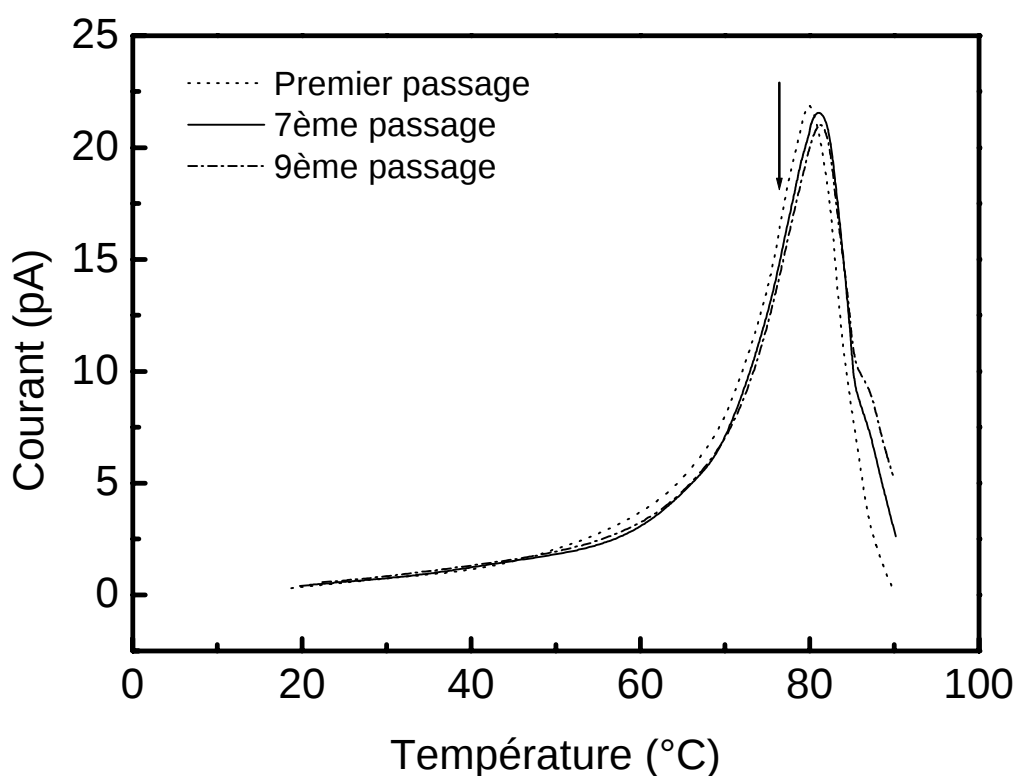


Figure (10) : Influence des cycles thermiques sur le mode de relaxation α ($T_f = 90^\circ\text{C}$).

Le déplacement du pic α est-il lié à la germination de nodules dans le matériau c'est-à-dire une cristallisation progressive du matériau ? Dans ce cas les cycles thermiques n'auront aucun effet sur le comportement du matériau au voisinage de T_g .

Afin de répondre à cette question nous avons réalisé la même série d'enregistrements mais en limitant la température finale à 82°C au lieu de 89°C (fig11).

Nous remarquons que l'influence des cycles persiste et engendre un léger déplacement du pic α vers les hautes températures. Nous avons poussé l'enregistrement du dernier pic relatif au dernier cycle vers 90°C (fig.12). Nous ne remarquons aucun épaulement sur cet enregistrement.

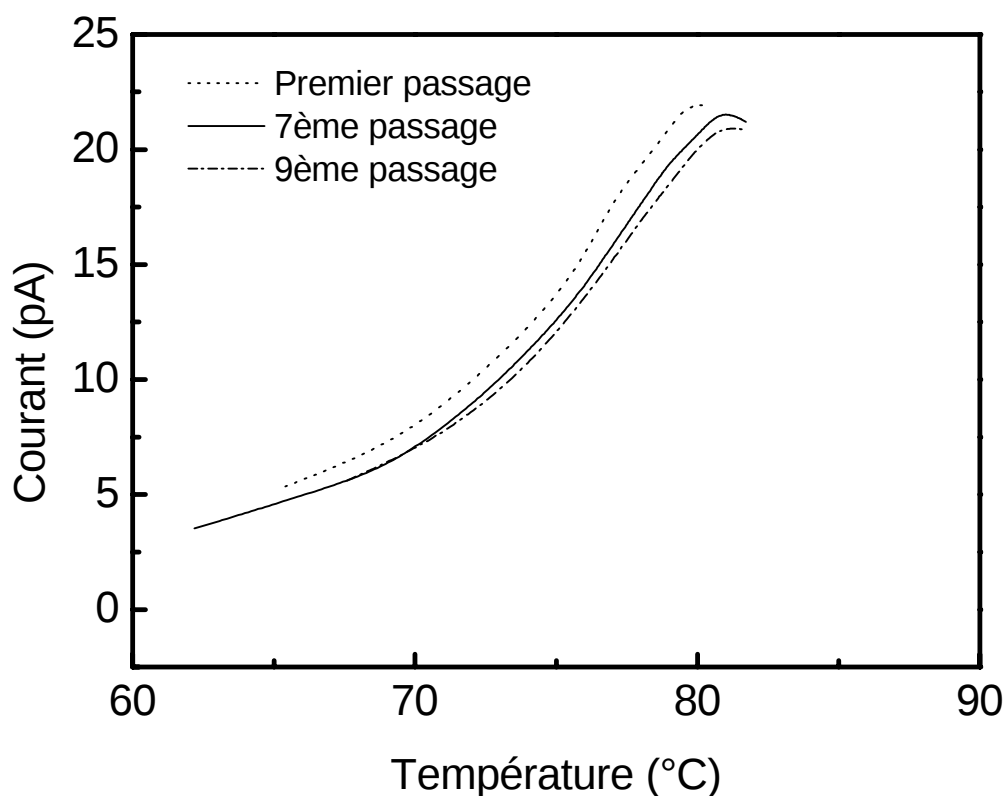


Figure (11) : Influence des cycles thermiques sur le mode de relaxation α ($T_f = 82^\circ\text{C}$).

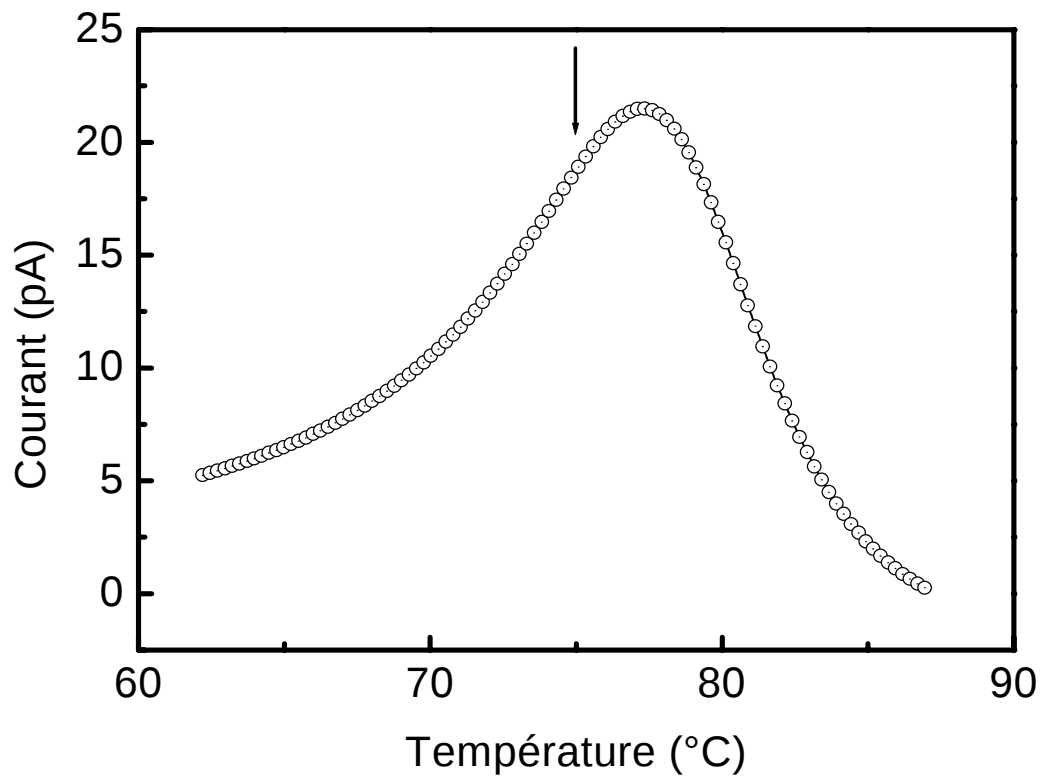


Figure (12) : Influence des cycles thermiques sur le mode de relaxation α (9^{ème} cycle $T_f=90^\circ\text{C}$).

Nous pouvons conclure de ce qui précède que les cycles thermiques ont une légère incidence sur le mode de relaxation principal. L'épaule observé sur la première série est dû essentiellement à une composante cristalline créée au sein du matériau.

I-3- Mode de relaxation à basses températures :

Afin d'isoler le mode de relaxation à basses températures ou mode de relaxation β situé sur le spectre global à environ $T_M=-95^\circ\text{C}$, la procédure suivante a été adoptée : Une polarisation à $T_p=0^\circ\text{C}$ par le champ électrique $E_p=10^6 \text{ V.m}^{-1}$ pendant 3 min. et un court-circuit à $T_{cc}=-175^\circ\text{C}$ qui permettent d'isoler le pic représenté sur la figure (13). Notons que la vitesse

de chauffe a été soigneusement contrôlée et fixée à $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en raison de la faible intensité du pic, sa position thermique et sa largeur.

Le pic présente un maximum à -95°C et s'étend de -175°C à -20°C . Ce résultat est en bon accord avec les résultats de plusieurs auteurs [92,103,107].

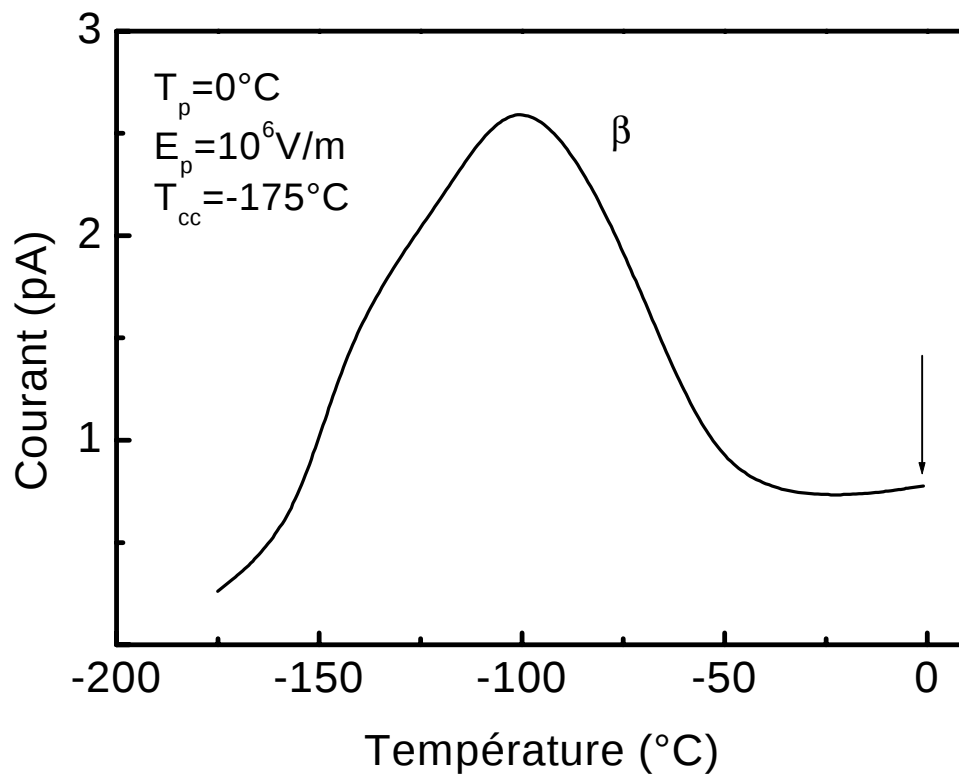


Figure (13) : Mode de relaxation à basses températures « β ». Les conditions de polarisations sont : ($T_p=0^{\circ}\text{C}$, $T_{cc}=-175^{\circ}\text{C}$, $dT^+/dt=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $E_p=10^6 \text{ V/m}$).

I-3.1-Structure fine :

La résolution expérimentale de ce mode de relaxation est très délicate. L'intensité des courants enregistrés est parfois masquée par les courants parasites. Pour ce faire, les durées des courts-circuits ont été prolongées afin d'éliminer au maximum les courants résiduels. Aussi, le champ électrique de polarisation utilisé est de l'ordre de $2E_p$, ce dernier a été choisi de manière à éviter des charges injectées. Des électrodes de 8mm de diamètre ont été

déposées sur les deux faces du polymère par évaporation thermique sous vide afin de garantir un meilleur contact ohmique film-électrodes de mesure. Ce dépôt métallique élimine surtout toute probabilité d'insertion de gaz entre l'échantillon et les électrodes de mesures pouvant, dans ce cas précis, interférer avec l'enregistrement.

La structure fine obtenue par la méthode des polarisations fractionnées pour des fenêtres $\Delta T=10^\circ\text{C}$ est illustrée sur la figure (14).

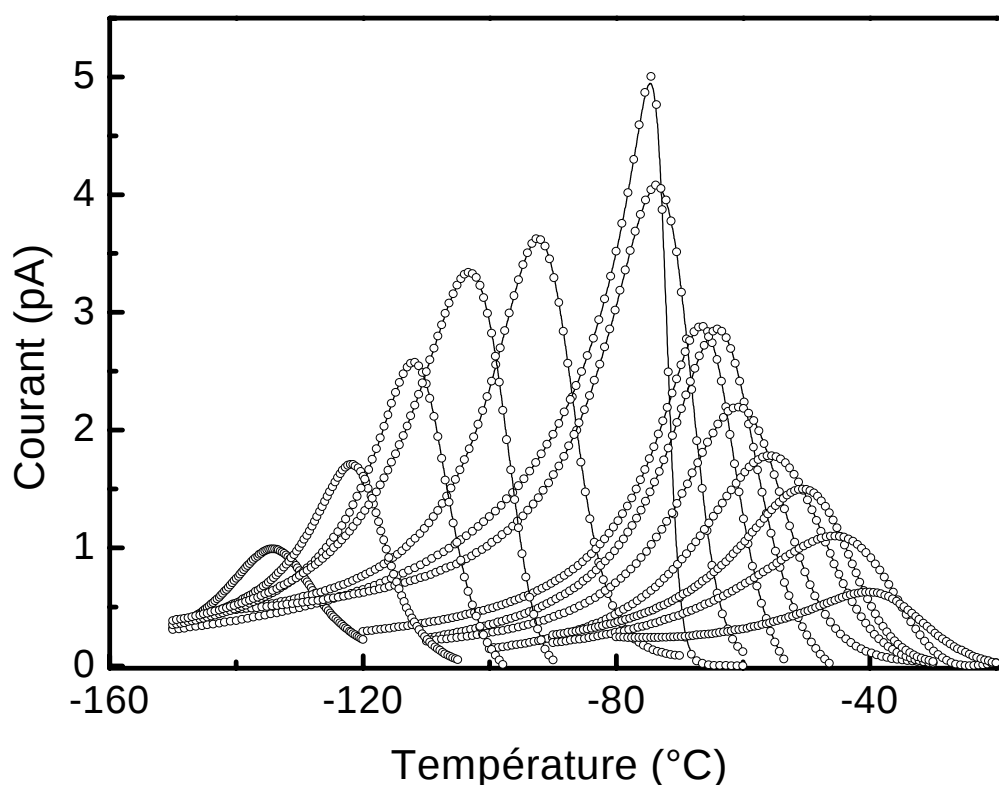


Figure (14) : Spectres élémentaires relatifs au mode de relaxation β pour des fenêtres $\Delta T=10^\circ\text{C}$.

L'exploitation par la méthode d'intégration partielle des pics a permis de remonter aux paramètres caractéristiques de chaque processus élémentaire. Les résultats sont regroupés dans le tableau (2), nous avons incorporé dans ce tableau les mesures des enthalpies d'activations calculées par S. MESBAH [75] pour le PET8 (8%), les valeurs calculées par cet auteur sont légèrement supérieures à celles calculées dans le présent travail, cela est dû

à notre avis à la cristallinité de 8% présente dans le matériau étudié, alors qu'elle est de l'ordre de près de 5% dans le présent travail.

La figure (15) représente le diagramme d'Arrhenius des temps de relaxations en fonction de $1000/T$.

$T_{pol.}(^{\circ}C)$	$T_{pic}(^{\circ}C)$	$\Delta H(eV)$ (BFG)	$\Delta H(eV)$ (S.MESBAH) [75]	$\Delta H(eV)$ (eq.IV-4)	$\tau_{0a}(s)$
-140	-134.6	0.31	0.34	0.27	1.39 e-10
-130	-122.1	0.36	0.40	0.31	3.53 e-11
-120	-112.5	0.39	0.44	0.34	0.91 e-11
-110	-103.9	0.42	0.47	0.37	6.34 e-12
-100	-92.4	0.44	0.50	0.43	3.33 e-12
-90	-78.0	0.47	0.54	0.43	2.63 e-12
-80	-74.1	0.51	0.60	0.46	4.12 e-15
-70	-67.4	0.56	0.68	0.51	7.20 e-16
-60	-60.7	0.65	0.80	0.59	2.39 e-18
-50	-57.8	0.72	0.85	0.67	4.52 e-18
-40	-52.0	0.77	0.85	0.72	0.97 e-19
-30	-48.1	0.79	-	0.74	0.88 e-19
-20	-43.10	0.83	-	0.81	0.69 e-19
-10	-38.11	0.91	-	0.88	6.78 e-20

Tableau (2) : Paramètres spécifiques du mode de relaxation β déterminés par la méthode d'intégration partielle et le fit à partir de l'équation établie (eq. III.13)

I-4- Mode hautes températures :

Le spectre global illustré sur la figure (2) met en évidence un pic au-delà de T_g . Afin d'étudier le comportement de ce mode nous avons adopté le protocole expérimental suivant :

L'enregistrement classique TSC est effectué avec les conditions expérimentales : $T_p=85^\circ\text{C}$, $V_p=100\text{V}$, entre 0 et 140°C . A cette température, relativement élevée, l'échantillon cristallise. Afin d'éliminer la probabilité d'introduire une composante cristalline dans l'enregistrement, deux possibilités sont offertes : (i) changer à chaque enregistrement le film étudié par un nouveau, (ii) porter l'échantillon au point de fusion puis le refroidir brusquement afin d'obtenir un échantillon totalement amorphe ($\sim 4\%$ de cristallinité max.[110-112]). Nous avons adopté la première possibilité pour la série d'enregistrement effectuée.

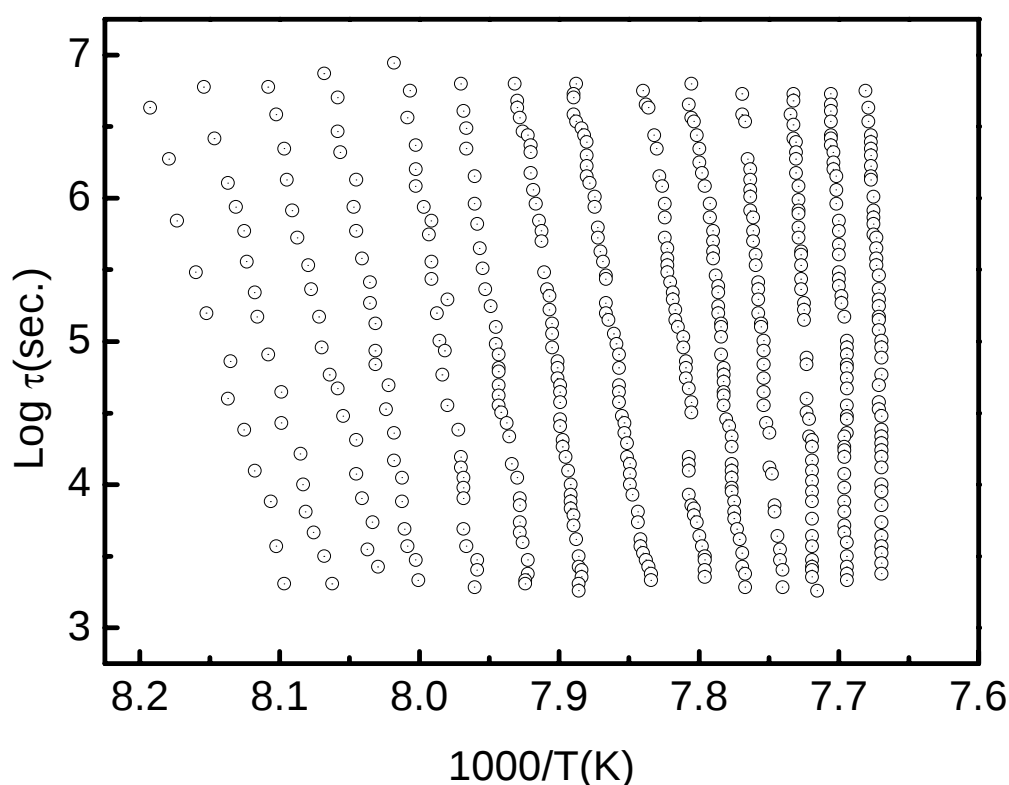


Figure (15) : Diagramme d'Arrhenius relatif au mode de relaxation β .

La figure (16) met en évidence deux pics aux alentours de 79°C et à 120°C . La nature exacte du deuxième mode que nous désignons par pic « ρ » fait l'objet de controverses dans la littérature [108,113-116].

Plusieurs auteurs, attribuent ce pic à la manifestation d'une charge d'espace [109,114,117]. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons étudié l'influence

des conditions de polarisation, notamment l'influence de la température de polarisation, la polarité et les cycles thermiques.

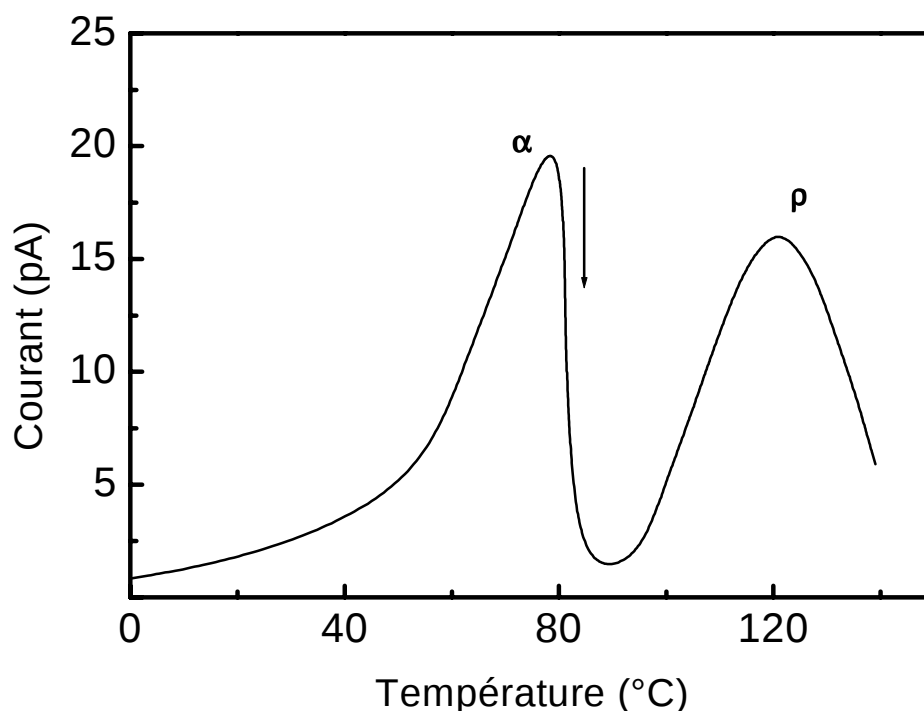


Figure (16) : Spectre TSC d'un film de PET amorphe de $55\mu\text{m}$ d'épaisseur. (Tension de polarisation = 100V , $T_p=85^\circ\text{C}$, $dT^+/dt=10^\circ\text{C}/\text{min}$, $\Delta t_p=2\text{min}$)

La figure (17) illustre l'influence de la température de polarisation sur l'évolution de la température maximum du pic « ρ ». Pour cette série nous avons effectué des polarisations aux températures $T_p=85^\circ\text{C}$, 90°C , 95°C , 100°C , 105°C et 110°C par un champ électrique d'environ $2x E_p$. La température du court-circuit a été maintenue à 0°C et les vitesses de chauffage et de refroidissement sont respectivement 10 et $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

Le pic α a été volontairement supprimé de l'illustration afin d'avoir une meilleure appréciation de l'influence de T_p sur le pic « ρ ». Nous remarquons que la température du maximum des pics est indépendante de la température de polarisation T_p et évolue aléatoirement avec T_p comme le montre la figure (18) contrairement à un mode de relaxation dipolaire [13,92,103,104,108,118]. Ce premier résultat écarte déjà l'hypothèse d'une relaxation dipolaire.

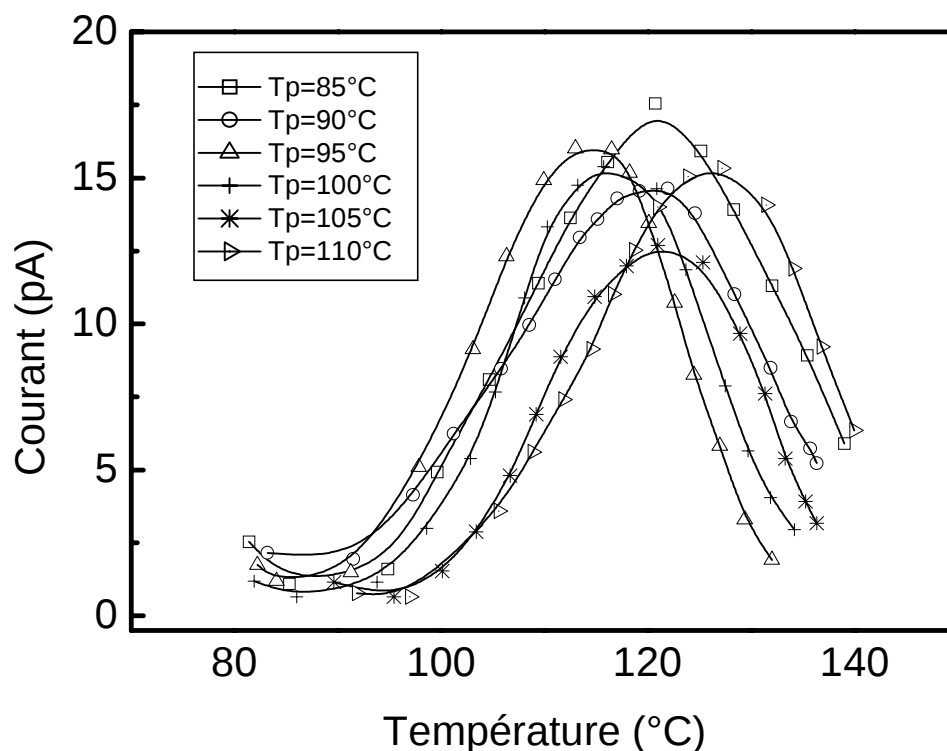


Figure (17) : Influence de la température de polarisation T_p sur le mode hautes températures « p », les températures de polarisation varient de 85°C à 110°C avec des fenêtres $\Delta T=5^\circ\text{C}$ ($dT^+/dt=10^\circ\text{C/min}$, $dT^-/dt=20^\circ\text{C/min}$, $V_p=+100\text{V}$, $\Delta t_p=2\text{min}$).

L'influence des cycles thermiques sur le mode H.T. est illustrée sur la figure (19), cette série d'enregistrements a été réalisée pour une température de polarisation fixée à $T_p=85^\circ\text{C}$ avec une tension de polarisation de +100V. Au bout du 4^{ème} ou 5^{ème} passage (cycles TSC), nous remarquons une nette différence d'intensité et de position thermique par rapport au premier cycle. A partir de cette observation il est difficile de tirer une conclusion puisque à des températures hautes, le PET commence à cristalliser avec des vitesses relativement lentes. Une composante cristalline peut interférer avec l'enregistrement.

Néanmoins, plusieurs auteurs ont émis l'hypothèse d'une charge d'espace en se basant uniquement sur cette observation [109,114,117].

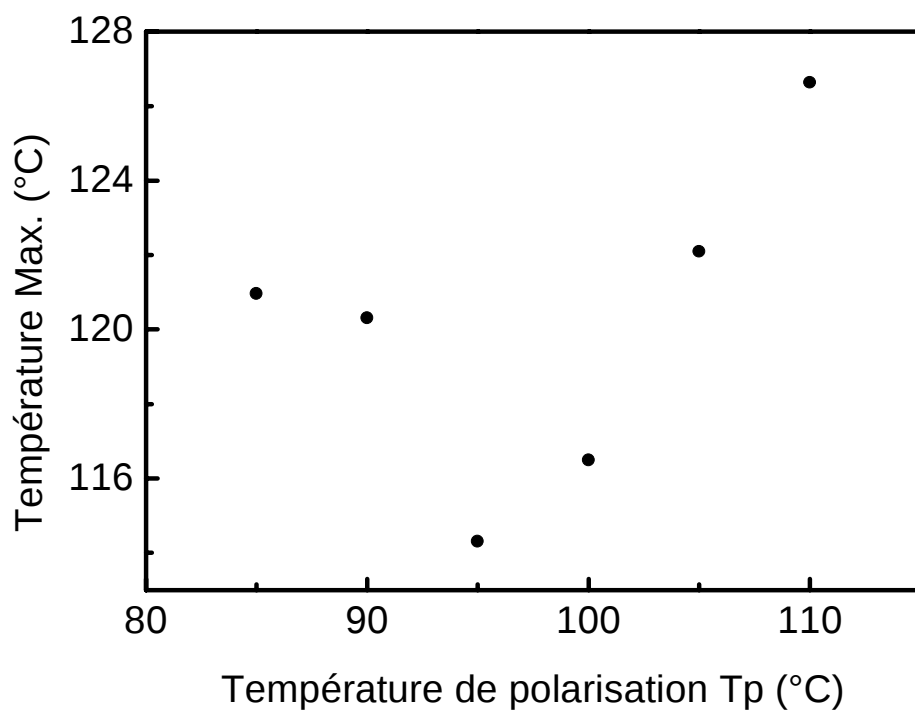


Figure (18) : Evolution de la température max. relative au pic p en fonction de la température de polarisation

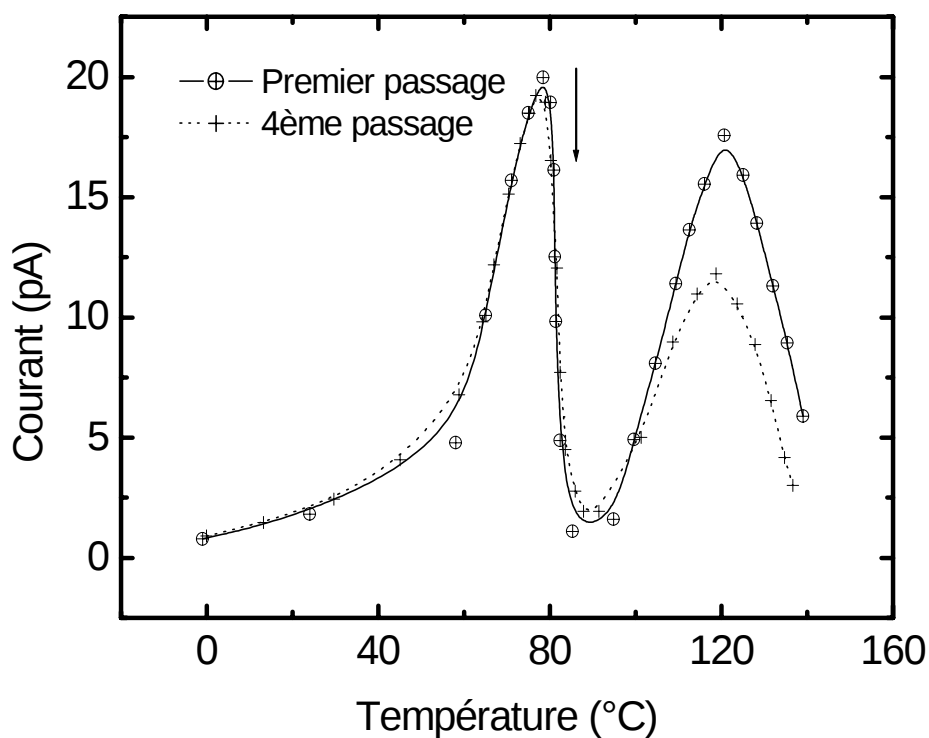


Figure (19) : Influence des cycles thermiques sur l'évolution du pic « p » ($T_p=85^\circ\text{C}$, $V_p=+100\text{V}$).

Dans l'expérience menée, nous avons poussé l'étude plus loin afin de répondre à cette controverse.

Nous avons pour cela polarisé l'échantillon selon les deux polarités, cette technique très utilisée par le professeur JF. Mano [119] du laboratoire des polymères et biomatériaux de l'université de Porto a prouvé son efficacité pour le discernement des relaxations par charges d'espaces et les relaxations dipolaires.

L'échantillon est polarisé selon les deux polarités +100V et -100V avec une source de tension contrôlée. La température de polarisation a été fixée comme pour l'enregistrement précédent à $T_p=85^\circ\text{C}$.

L'enregistrement obtenu est illustré sur la figure (20).

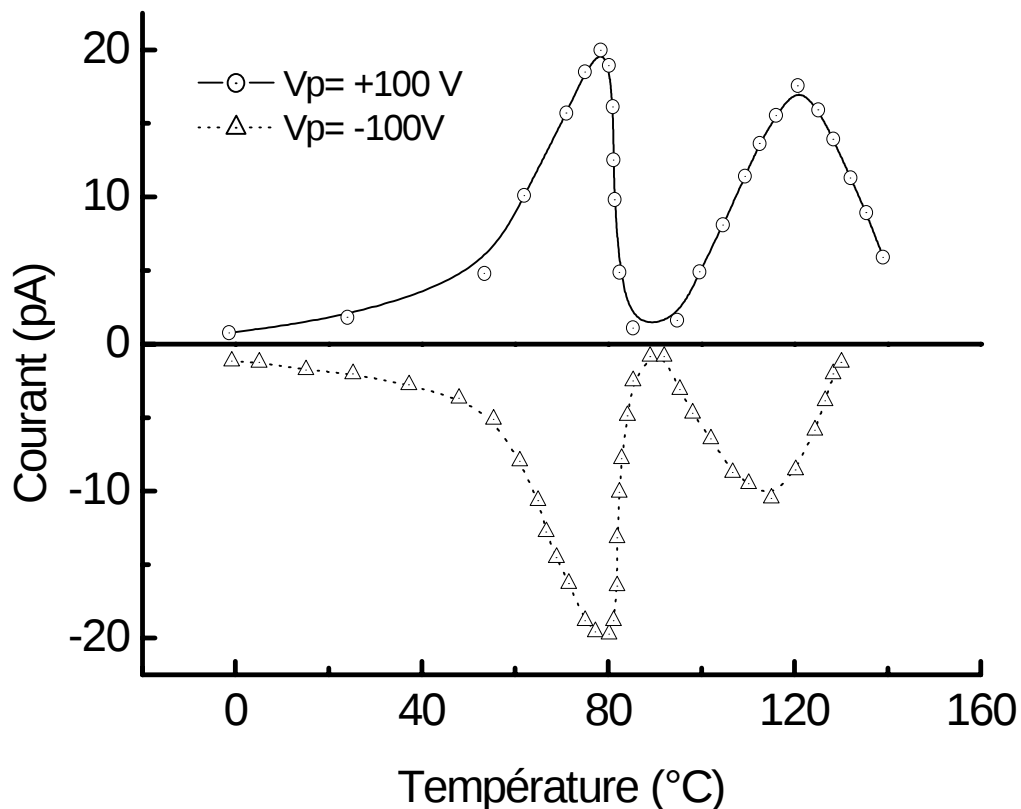


Figure (20) : Spectre TSC pour les tensions de polarisation $V_p=+100\text{V}$ et $V_p=-100\text{V}$ à $T_p=85^\circ\text{C}$, $dT^+/dt=5^\circ\text{C}/\text{min}$, $dT^-/dt=20^\circ\text{C}/\text{min}$

Nous remarquons que l'amplitude et la position thermique du pic ρ sont étroitement liées à la polarité. Cette observation suggère qu'il existe une injection de charges vers les deux surfaces de l'échantillon en contact avec les électrodes.

Finalement, la forme du pic « ρ » est relativement symétrique ce qui écarte l'hypothèse d'une origine dipolaire puisque cette dernière se manifeste sous une forme asymétrique dans un spectre TSC (Eq. IV-1 et IV-4).

I-5- Discussion :

Le mode de relaxation α observé à environ 79°C, ou mode de relaxation principal, est attribué à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse détectée d'une manière nette dans tous les polymères amorphes [98,108,112,120-124]. Cette manifestation est associée à des mouvements importants mettant en jeu un nombre élevé d'atomes de la chaîne principale (environ une cinquantaine d'atomes de carbone), où les segments amorphes sont animés de mouvements désordonnés [13,98,75,112]. L'exploitation des pics résolus relatifs au mode de relaxation principal a permis de tracer les diagrammes $\ln(\tau)=f(1000/T)$ qui semblent être correctement décrits par une équation d'Arrhenius. La valeur 3.02 eV de l'enthalpie d'activation, au voisinage de la transition vitreuse, est bien caractéristique d'un mode de relaxation diélectrique principal [75,98,99]. Cette valeur est en bon accord avec celle observée sur le PET amorphe par E. Neagu [125] avec la technique des courants thermiquement stimulés (TSC).

Nous avons illustré sur la figure (21) la variation de l'enthalpie d'activation en fonction de la température au maximum du pic élémentaire pour le mode de relaxation α . Cette variation est décrite par une loi monotone, caractéristique d'un phénomène thermiquement activé [126-128]. Nous ne notons pas sur cette figure un écart important entre les valeurs de ΔH déduites à partir de la méthode BFG et celles calculées à partir de l'équation (IV-4).

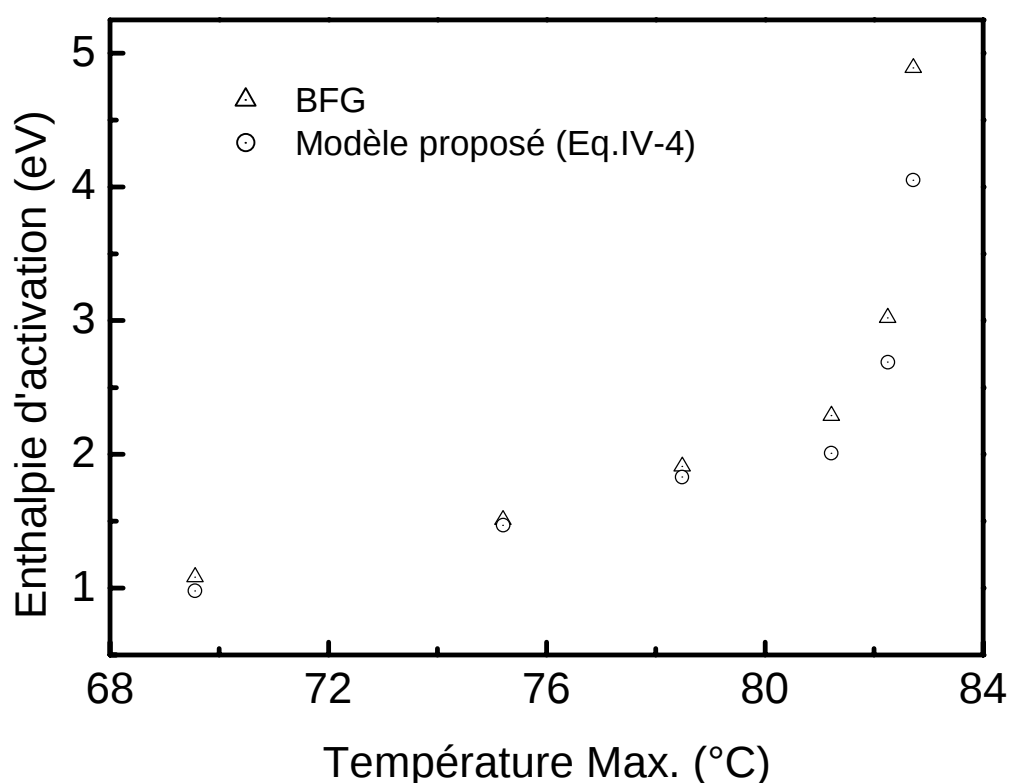


Figure (21) : Variation de l'enthalpie d'activation en fonction de la température au maximum des pics élémentaires relatifs au mode principal.

L'existence d'un phénomène de compensation est détectée pour le mode de relaxation α . En effet, à partir du diagramme d'Arrhénius relatif à ce mode, nous remarquons que toutes les droites convergent vers un point dont les coordonnées permettent l'accès aux paramètres $T_c=86.61^\circ\text{C}$, représentant la température de compensation et $\tau_c=28.94\text{s}$ le temps de compensation. De plus, le diagramme $\Delta H=f(\ln(\tau_0))$ de la figure (22) montre que les processus dont les maximums sont situés entre 75°C et 82°C s'alignent suivant une droite de compensation [129-132] ce qui confirme la présence d'un tel phénomène lié à la phase amorphe mobile. Plusieurs auteurs [129-131] associent l'apparition d'un phénomène de compensation à l'existence d'un ordre dans la phase amorphe du matériau.

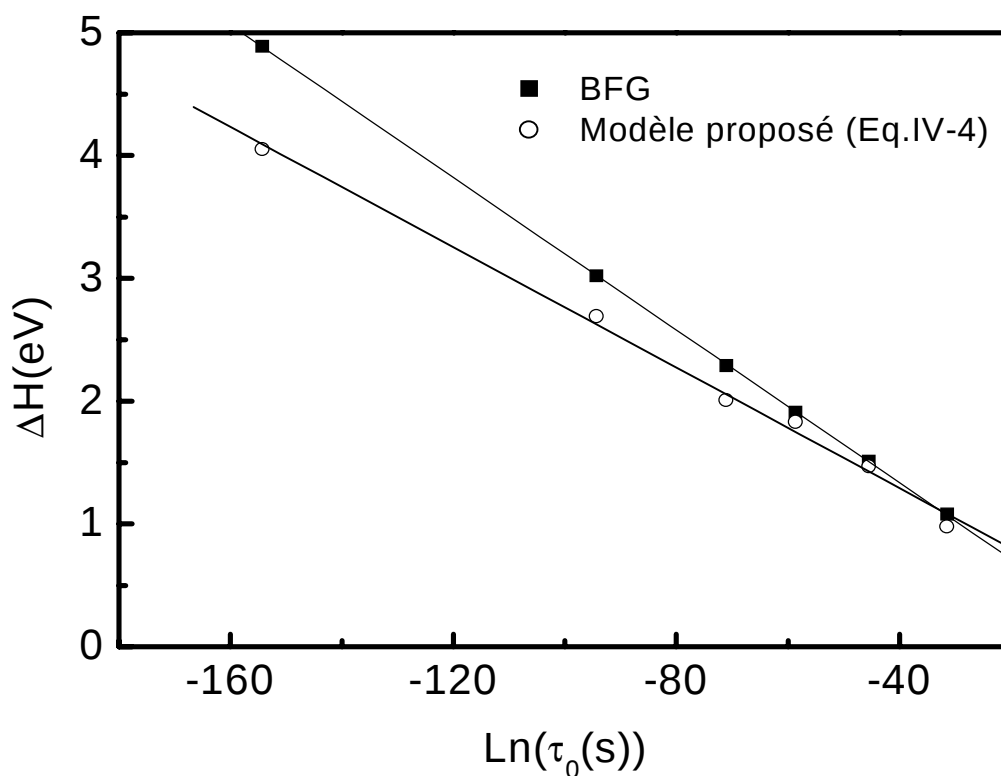


Figure (22) : Variation de l'enthalpie d'activation en fonction de $\ln(\tau_0)$

Le dernier pic élémentaire isolé à environ $T_M=98^\circ\text{C}$ suite à une polarisation à 85°C présente un comportement différent de ceux isolés à des températures plus basses. En effet, un tracé semi-logarithmique $\ln(\tau)=f(1000/T)$ montre une variation non linéaire (fig.5). Nous l'avons interprété à l'aide du formalisme de VÖGEL [91] et nous avons cherché s'il existe une température T_∞ qui linéarise la variation $\ln(\tau)$ avec $1000/(T- T_\infty)$. La valeur $T_\infty=298\text{K}$ semble être la meilleure (fig.23).

Les paramètres α_f et τ_0 sont consignés dans le tableau (3). La valeur $T_{gWLF}=76.6^\circ\text{C}$ déduite à partir de l'équation de Williams, Landel et Ferry [17] ($T_{gWLF}= T_\infty+51.6^\circ\text{C}$) est en bon accord avec la valeur de la température de transition vitreuse caractéristique du PET amorphe.

D'autre part, la valeur $1.03 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ du coefficient de dilatation de la fraction de volume libre α_f est proche de la valeur empirique de Williams, Landel et Ferry (17).

$T_p(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{Max}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\infty}(^{\circ}\text{C})$	$T_g(\text{WLF}) (^{\circ}\text{C})$	$\tau_{0a}(\text{s})$	$\alpha_f(\text{K}^{-1})$
85	98.7	25	76.6	$2.44 \cdot 10^{-3}$	$1.031 \cdot 10^{-3}$

Tableau (3) : Paramètres de Vögel relatifs au pic isolé à 98.7°C

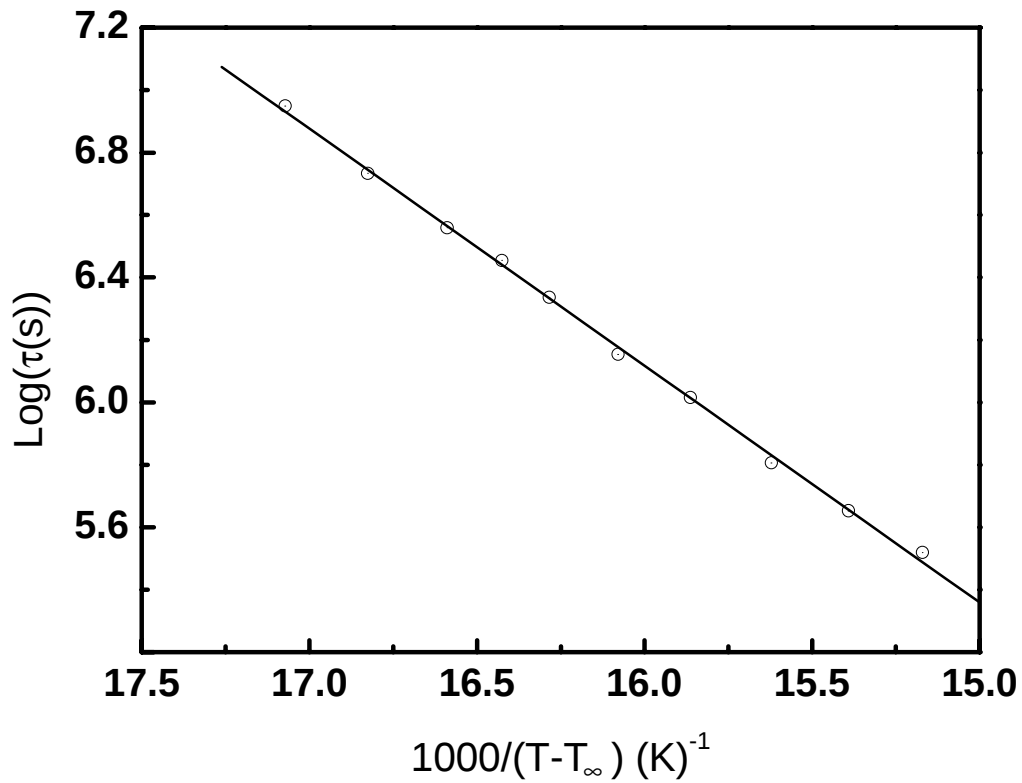


Figure (23) : Diagramme de Vögel associé au pic isolé à 98.7°C

L'influence du champ électrique de polarisation se traduit par une augmentation de l'amplitude en courant maximum $I_{M\alpha}$ du pic principal d'une façon linéaire, confirmant le caractère dipolaire des relaxations mises en jeu dans ce processus [103,107]. Ce résultat rejoint ceux trouvés par d'autres auteurs [75,109] par la même technique sur du PET amorphe. Nous avons expliqué cette augmentation $I_{M\alpha}=f(E_p)$ par le fait que le champ électrique de polarisation affecte de plus en plus de dipôles lorsque son intensité augmente. La température maximale des pics quand à elle reste relativement indépendante de E_p et n'est affecté que peu par certains paramètres, comme le nombres de cycles thermiques.

L'influence de la température de polarisation sur le mode α se traduit par une augmentation des températures des maximums T_{Max} des pics pour des températures de polarisation T_p inférieures à T_g et peut être expliqué par le fait qu'avec l'augmentation de T_p plus de dipôles sont activés thermiquement jusqu'à atteindre la saturation pour $T_p \geq T_g$ [13,92].

Le mode de relaxation β est très large et moins intense par rapport au pic principal, le rapport des intensités au maximum étant $\frac{I_{M\alpha}}{I_{M\beta}}=7.6$.

L'importance de cette valeur montre qu'il s'agit de mouvements locaux [14,99]. Les premiers mouvements correspondent à des vibrations torsionnelles suivies dans l'ordre croissant de la température par des mouvements rotatoires.

Les faibles énergies d'activations enregistrées sont caractéristiques d'un mode de relaxation secondaire activé thermiquement [13,99].

L'étude de l'influence de la température de polarisation et des cycles thermiques sur le mode situé à hautes températures (pic ρ) montre que ce dernier est dû aux charges d'espace. Ce résultat rejoint celui de plusieurs auteurs [109,125]. L'influence de la polarité de charge sur ce mode nous a confirmé cette nature.

Aussi, dans le cas d'une relaxation par charge d'espace, le pic obtenu est quasi-symétrique [133] ce qui est le cas du pic ρ relatif au PET amorphe.

II- Etude de la cristallisation du PET amorphe :

II-1- Etude par TSC :

Un film de PET fourni par *BASF Petra® UK (Heartford Shire UK)*. Il a été préparé suite à une trempe rapide depuis la fusion dans de la glace. Les caractéristiques physiques sont regroupées dans le tableau (4) :

Chaleur spécifique ($\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)	1,3
Conductivité thermique à 23°C ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	0,13-0,15
Elongation à la rupture (%)	60-165
Facteur de dissipation à 1 MHz	0,016
Perméabilité au dioxyde de carbone à 25°C ($\times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)	0,2
Perméabilité au nitrogène à 25°C ($\times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)	0,004
Perméabilité à l'eau à 25°C ($\times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)	100
Température de transition vitreuse (°C)	73

Tableau (4) : Caractéristiques physiques du PET employé dans l'étude de la cristallisation (BASF Petra®, ASTM D523)

Schmidt-Rohr et al. [134] ont essayé d'obtenir un PET « totalement » amorphe en immergeant des fragments en fusion dans de l'azote liquide. Il s'est avéré qu'une cristallisation résiduelle subsistait toujours (environ $3 \pm 0.75\%$). Un spectre DSC fait apparaître dans le cas d'un PET amorphe un décrochement du pic de cristallisation à environ 90°C (température à partir de laquelle le matériau commence à cristalliser) et un pic exothermique à 130°C.

Pour effectuer un recuit caoutchoutique sur du PET initialement amorphe, nous chauffons l'échantillon depuis la température ambiante T_a , jusqu'à une température T_r nettement supérieure à la température de transition vitreuse

T_g dans le cryostat TSC. Dans ce domaine de température $T > T_g$, le matériau est dans un état dit caoutchoutique. Dès que la température est stabilisée à T_r , on maintient cet état pendant un intervalle de temps Δt_r qui correspond à la durée du recuit caoutchoutique isotherme. Le résultat d'un tel traitement est l'obtention d'un PET semi-cristallin [135-138].

Cette procédure que nous venons de décrire est nommée cristallisation « froide » [138] car la structure ordonnée est issue à partir de l'état vitreux. Cependant, dans le cas où la structure ordonnée est obtenue à partir de l'état fondu, la cristallisation est dite « chaude ». Dans ce dernier cas l'ordre structural est obtenu en refroidissant le matériau depuis la température de fusion T_f jusqu'à la température T_r .

II-1.1- Protocole expérimental :

Pour étudier l'effet de la cristallisation froide sur le comportement du PET amorphe, nous avons effectué des recuits caoutchoutiques depuis 90°C qui correspond à la température au pied du pic α ($T > T_g$) jusqu'à 145°C (Tableau 5). Nous avons choisi des températures de recuit T_r variant de 90°C à 145°C .

La durée des recuits a été fixée à 40min pour l'ensemble des échantillons. Ces derniers subissent ensuite un refroidissement $dT/dt = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à une température $T_p = 80^\circ\text{C}$ dite de polarisation. Cette température a été expérimentalement déterminée et c'est celle qui permet une illustration correcte de l'effet de la cristallisation froide. A cette température on applique un champ électrique statique $E_p' = 1.5 \times E_p$ pendant deux minutes afin d'orienter les unités polarisables. L'échantillon à étudier est ensuite trempé jusqu'à -175°C . A cette température l'échantillon est court-circuité pendant $\Delta t_{cc} = 10\text{min}$, cette durée sera maintenue pour l'ensemble des enregistrements notamment pour observer l'influence du recuit caoutchoutique sur le mode de relaxation « β ». Une remontée linéaire de la température permet la réorientation des entités relaxantes et l'enregistrement du thermocourant (Fig.24).

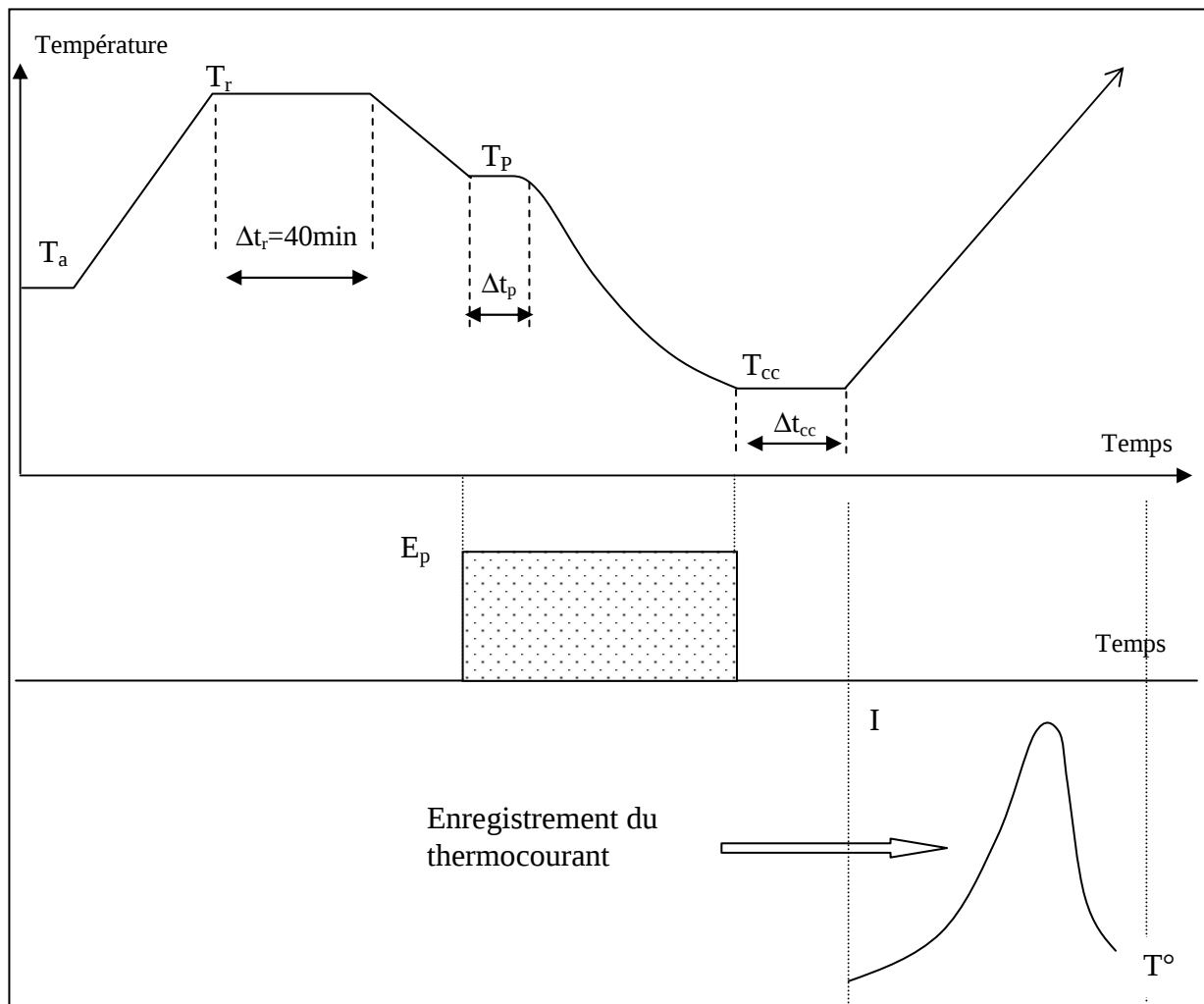


Figure (24) : Protocole expérimental de la cristallisation froide.

Echantillon	PET ₁	PET ₂	PET ₃	PET ₄	PET ₅	PET ₆
T _r (°C)	90	95	100	105	110	115
Echantillon	PET ₇	PET ₈	PET ₉	PET ₁₀	PET ₁₁	PET ₁₂
T _r (°C)	120	125	130	135	140	145

Tableau (5) : Températures de recuit des différents échantillons.

II-1.2- Mode de relaxation principal :

Les spectres complexes, obtenus pour chaque recuit, sont reportés sur les figures 25 à 30.

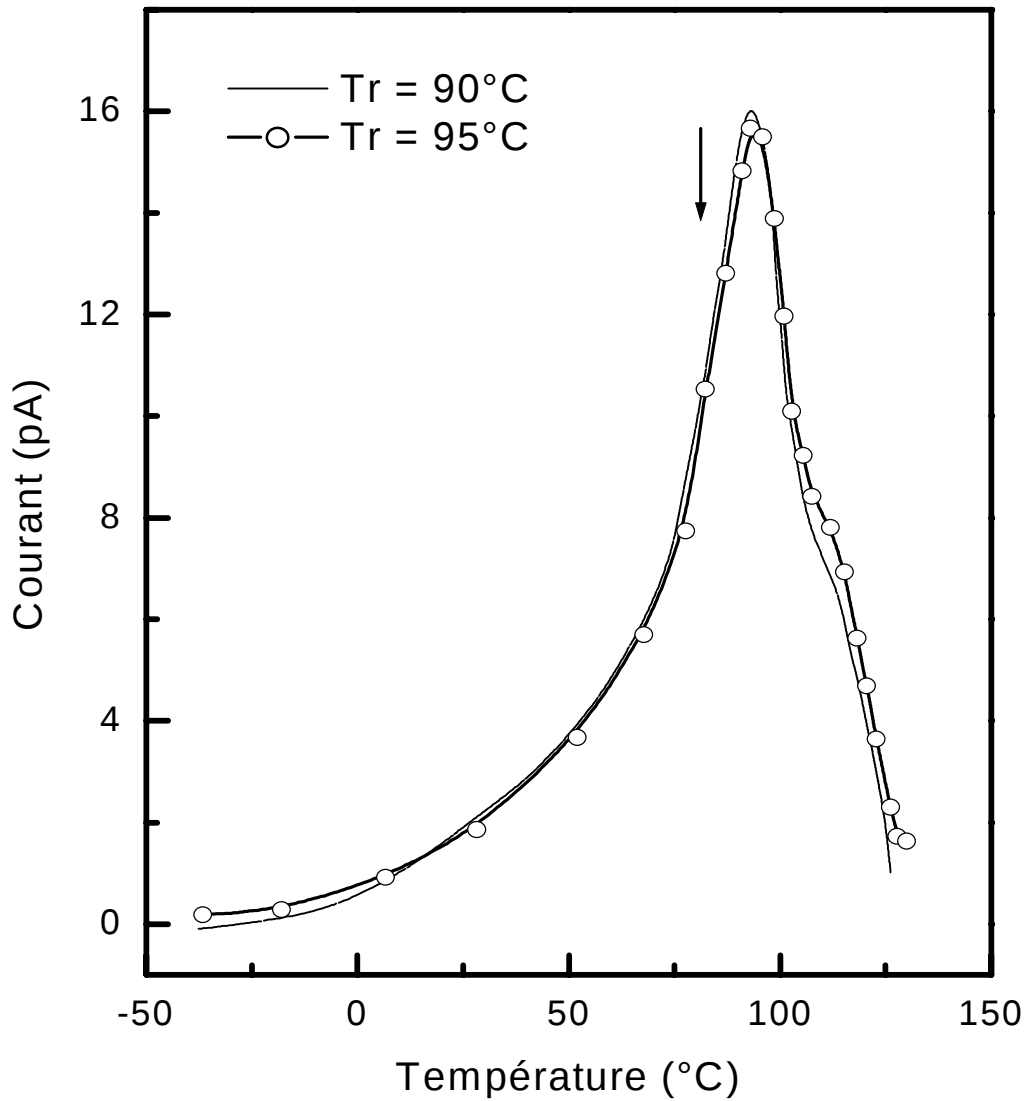


Figure (25) : Influence du recuit caoutchoutique sur le comportement du PET aux alentours du mode de relaxation principal ($T_r=90, 95^{\circ}\text{C}$). $T_p=80^{\circ}\text{C}$, $E'_p=1.5.E_p$, $\Delta t_r=40\text{ min}$. (Le mode de relaxation β n'est pas représenté).

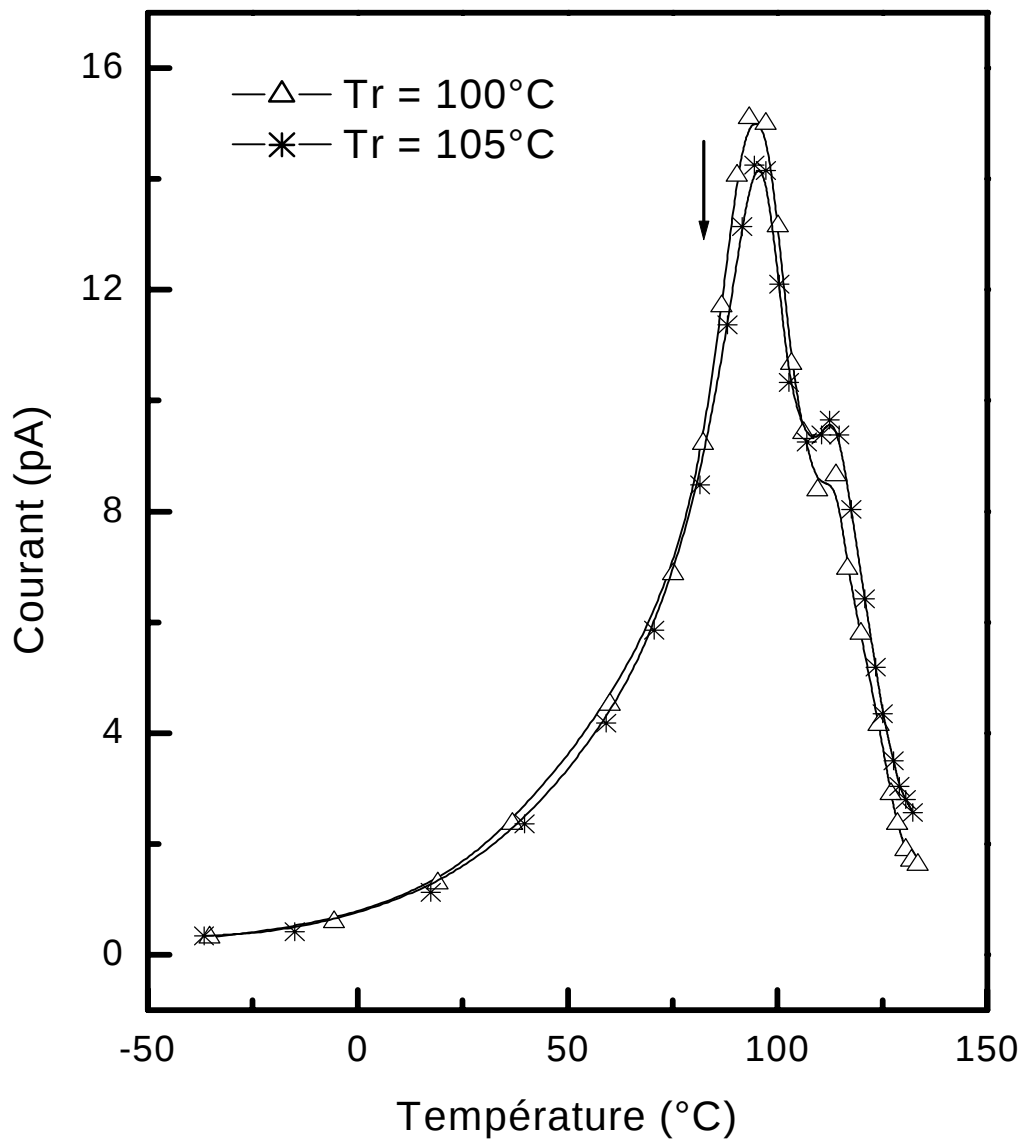


Figure (26) : Influence du recuit caoutchoutique sur le comportement du PET aux alentours du mode de relaxation principal ($T_r=100, 105^\circ\text{C}$). $T_p=80^\circ\text{C}$
 $E'_p=1.5.E_p$, $\Delta t_r=40\text{ min}$. (Le mode de relaxation β n'est pas représenté).

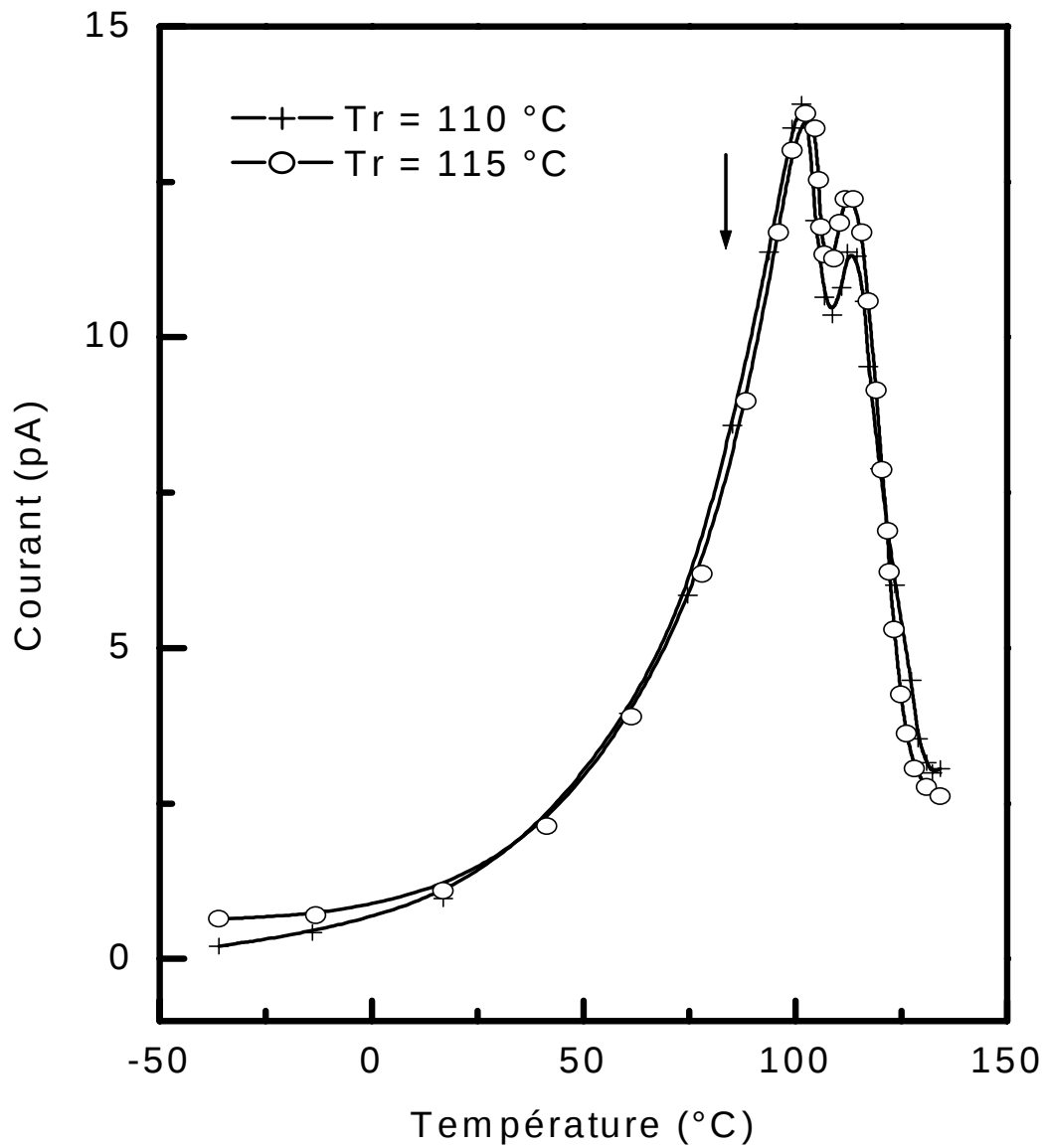


Figure (27) : Influence du recuit caoutchoutique sur le comportement du PET aux alentours du mode de relaxation principal ($T_r=110, 115\text{ °C}$).

$T_p=80\text{ °C}$ $E'_p=1.5\times E_p$, $\Delta t_r=40\text{ min}$. (Le mode de relaxation β n'est pas représenté).

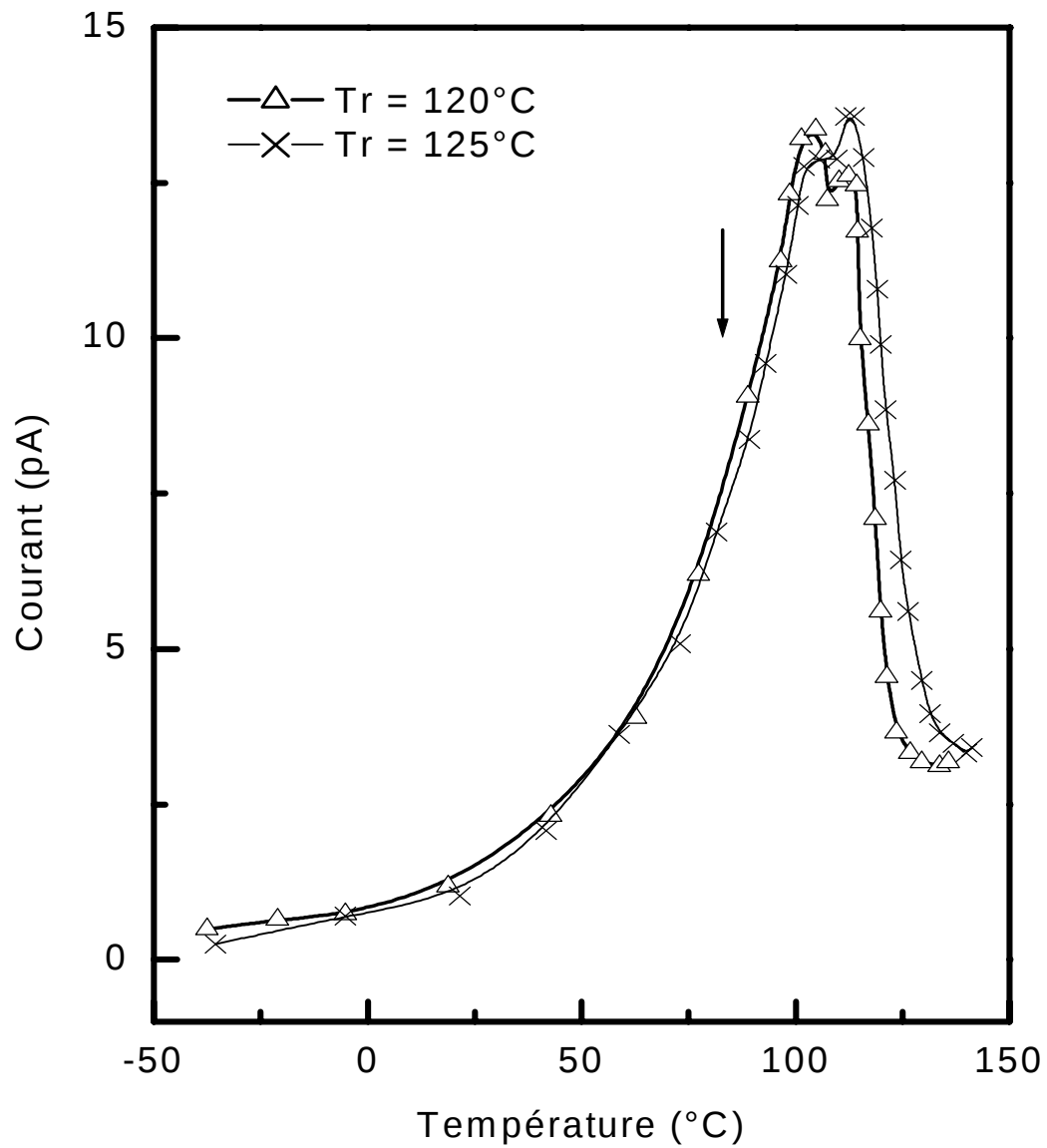


Figure (28) : Influence du recuit caoutchoutique sur le comportement du PET aux alentours du mode de relaxation principal ($T_r = 120, 125^{\circ}C$).

$T_p = 80^{\circ}C$ $E'_p = 1.5 \times E_p$, $\Delta t_r = 40 \text{ min}$. (Le mode de relaxation β n'est pas représenté).

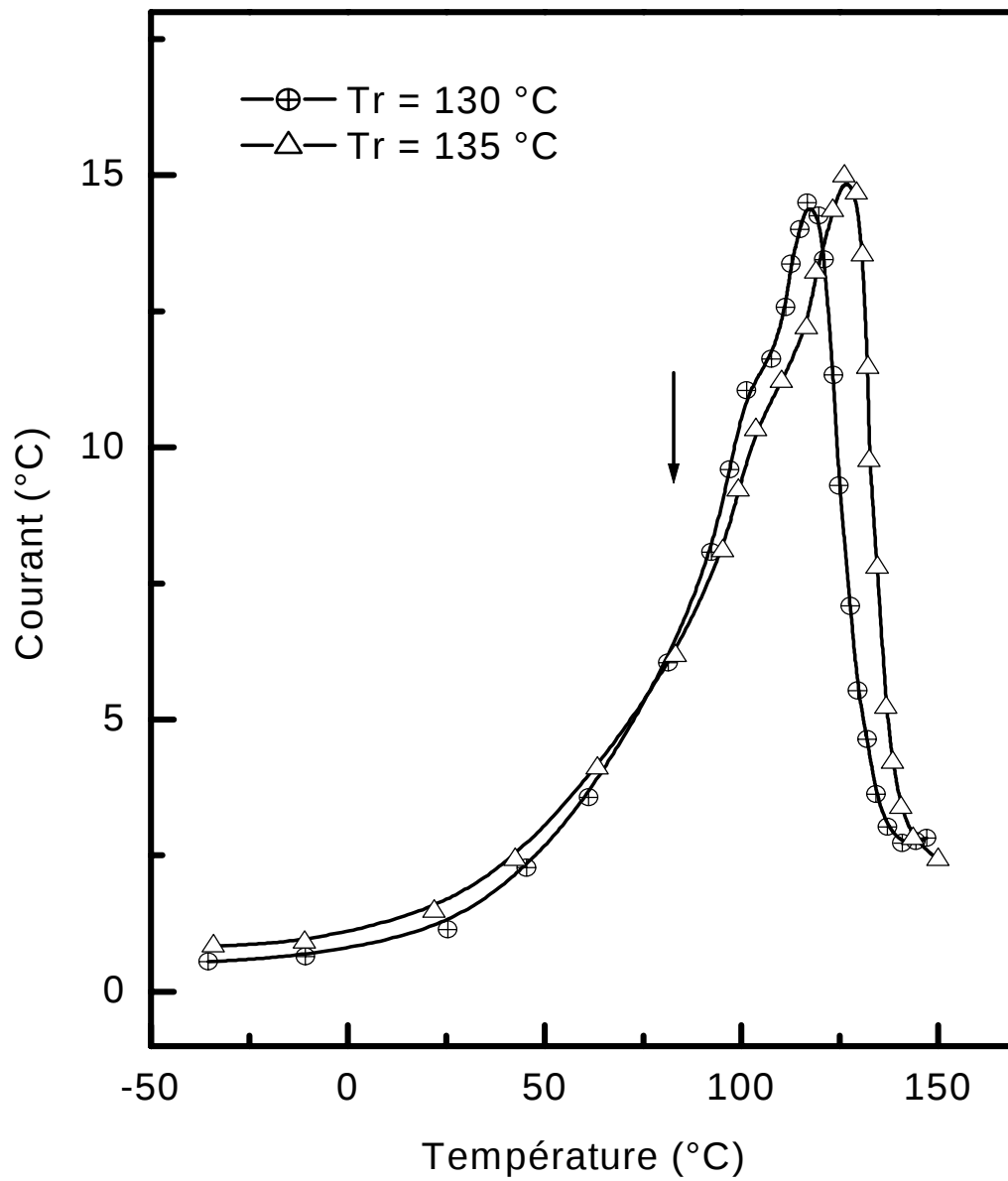


Figure (29) : Influence du recuit caoutchoutique sur le comportement du PET aux alentours du mode de relaxation principal ($T_r=130, 135\text{°C}$). La température de polarisation est maintenue à 80°C pour un champ électrique $E'_p=1.5 \times E_p$, $\Delta t_r=40\text{ min}$. (Le mode de relaxation β n'est pas représenté)

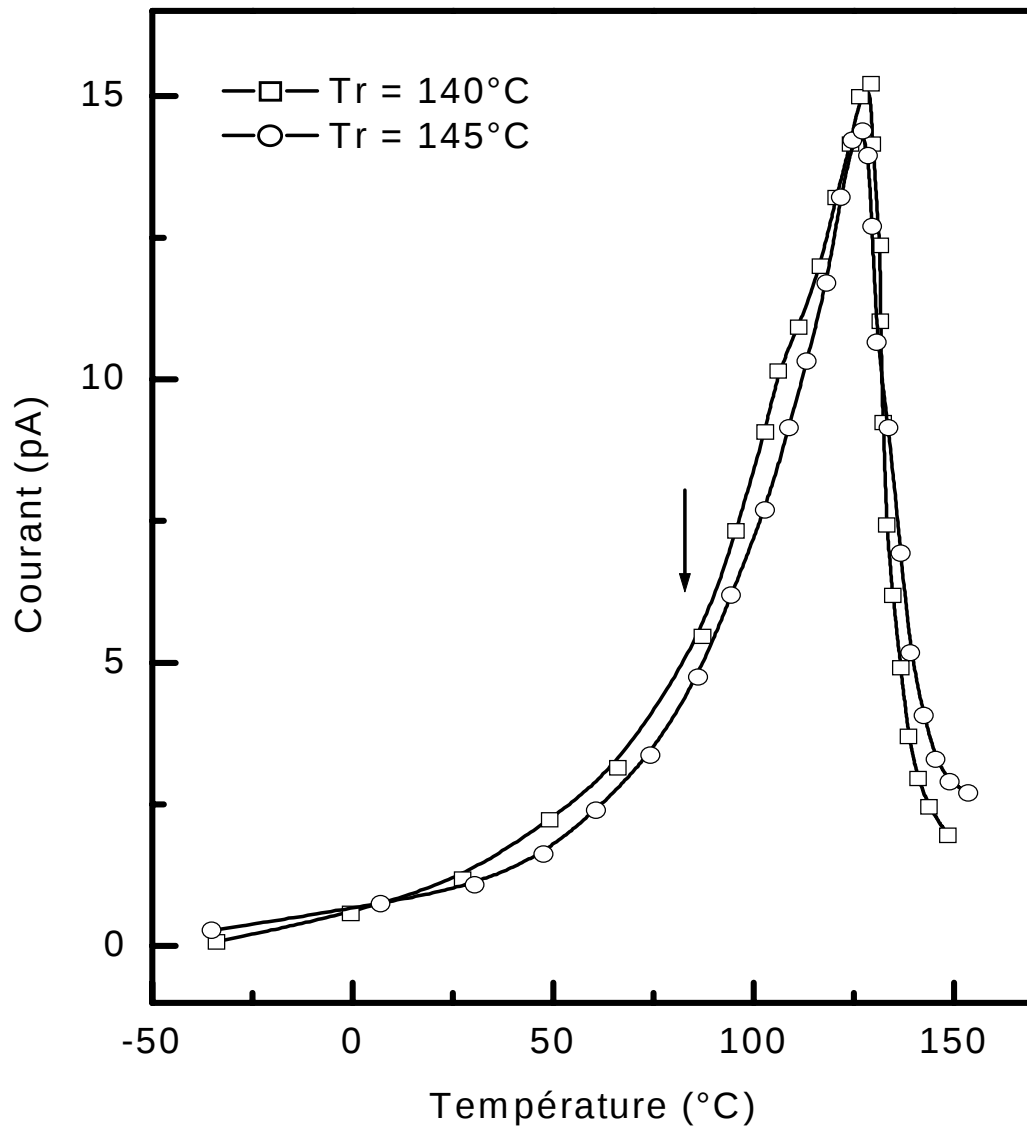


Figure (30) : Influence du recuit caoutchoutique sur le comportement du PET aux alentours du mode de relaxation principal ($T_r=140, 145^\circ\text{C}$). La température de polarisation est maintenue à 80°C pour un champ électrique $E'_p=1.5 \times E_p$, $\Delta t_r=40\text{min}$. (Le mode de relaxation β n'est pas représenté)

Les spectres enregistrés sur les précédentes figures font apparaître une ségrégation du mode α (apparition d'un épaulement au delà du pic α puis apparition d'un second pic α_1 et α_2). Cette manifestation thermique est due essentiellement à la présence simultanée de deux phases : une phase totalement amorphe dite « vraie phase amorphe » responsable du premier pic TSC « α_1 » et une phase para-cristalline responsable du second pic « α_2 ».

L'effet d'un recuit à 90°C pendant 40 min. apparaît en premier sous forme d'un épaulement aux alentours de 110°C relatif à la phase para-cristalline. Le mode de relaxation principal dû à la phase amorphe mobile se décale vers les températures les plus hautes (figure 31), son maximum se situe à environ 90°C.

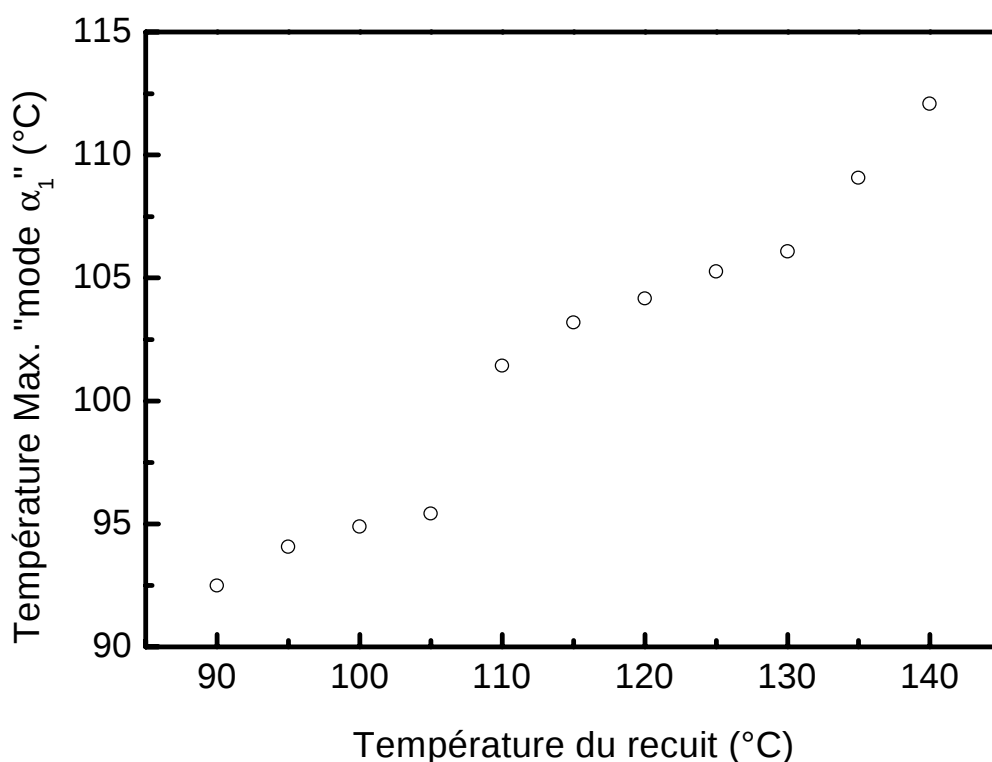


Figure (31) : Evolution de la température au maximum du pic principal en fonction de la température du recuit caoutchoutique. La manifestation de la phase amorphe mobile disparaît presque complètement (le point relatif à cette position thermique n'est donc pas représenté).

Au fur et à mesure que la température du recuit isotherme augmente, le pic relatif à la vraie phase amorphe diminue en intensité et se décale progressivement vers les hautes températures. La phase para-cristalline émerge sous forme de pic au détriment du premier. Ce résultat montre d'une manière claire que la conséquence directe d'un recuit caoutchoutique isotherme est la création d'une phase cristalline dans le matériau au détriment de la phase amorphe mobile responsable de la manifestation thermique principale α_1 (figure 32). Pour un recuit à 145°C pendant 40 min. sous les mêmes conditions expérimentales, le mode de relaxation α_1 disparaît presque complètement.

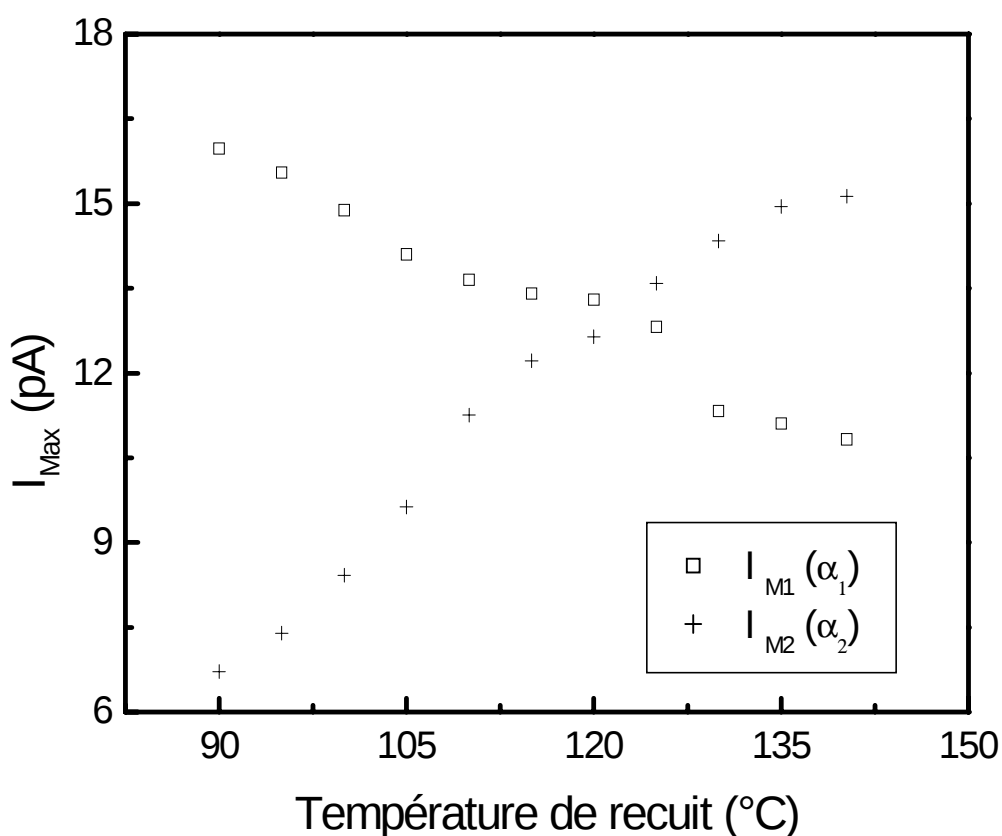


Figure (32) : Variation des intensités aux maximums des pics α_1 et α_2 en fonction de la température de recuit.

Les spectres obtenus sont complexes et nécessitent une résolution expérimentale par la méthode des polarisations fractionnées. Nous avons choisi pour cela une fenêtre de décomposition de 5°C et la température du court-circuit a été maintenue pour les 12 échantillons à 0°C.

L'exploitation des pics élémentaires obtenus, nous a permis de tracer les diagrammes d'Arrhénius et d'évaluer les énergies d'activations mises en jeu ainsi que le taux de cristallinité.

A titre d'illustration nous avons représenté sur les figures 33 et 34 la structure fine relative à l'échantillon recuit à 90°C et son diagramme d'Arrhénius. Ce dernier présente une compensation à environ 81.6°C qui illustre le caractère cinétique de la transition vitreuse, propre à la phase amorphe mobile. Cette manifestation cinétique de la transition vitreuse est traduite par l'écart entre la température de compensation et celle de la transition vitreuse. Cet écart est lié à la phase amorphe restante dans le matériau semi-cristallin.

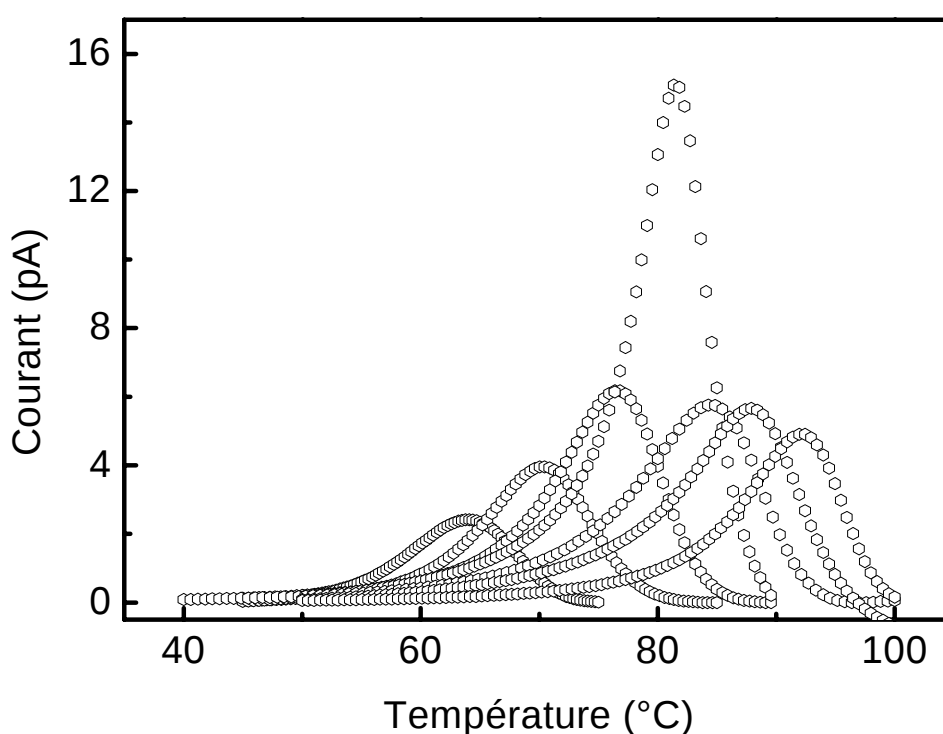


Figure 33 : Structure fine relative au PET₁ (recuit à 90°C pendant 40min), la fenêtre de décomposition est de $\Delta T=5^{\circ}\text{C}$, $E_p'=1.5.E_p$, $T_{cc}=0^{\circ}\text{C}$.

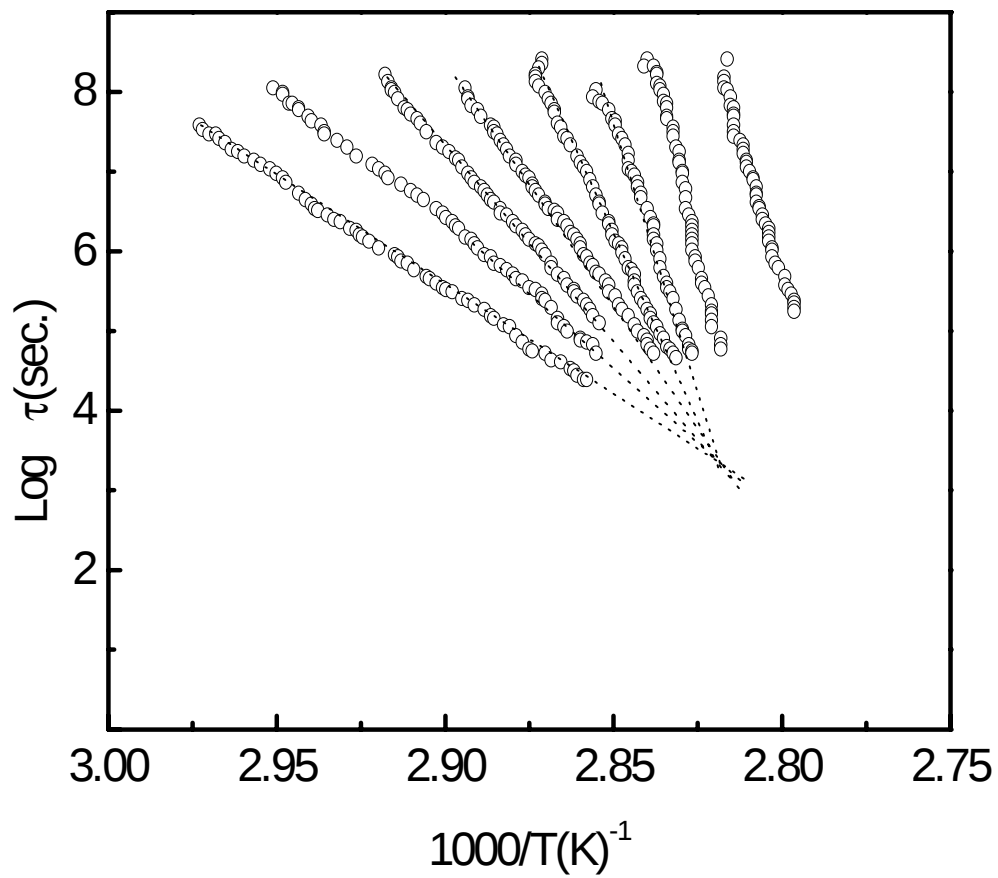


Figure 34 : Diagramme d'Arrhenius relatif au PET₁ (recuit à 90°C), $T_c \approx 81.6^\circ\text{C}$

Nous remarquons que l'enthalpie d'activation au maximum du pic α diminue lorsque la température du recuit augmente (figure 35), cela rejoint le résultat de plusieurs auteurs [13,75,92,99,109] qui supposent une diminution de la taille et du nombre des entités relaxantes quand la cristallinité augmente.

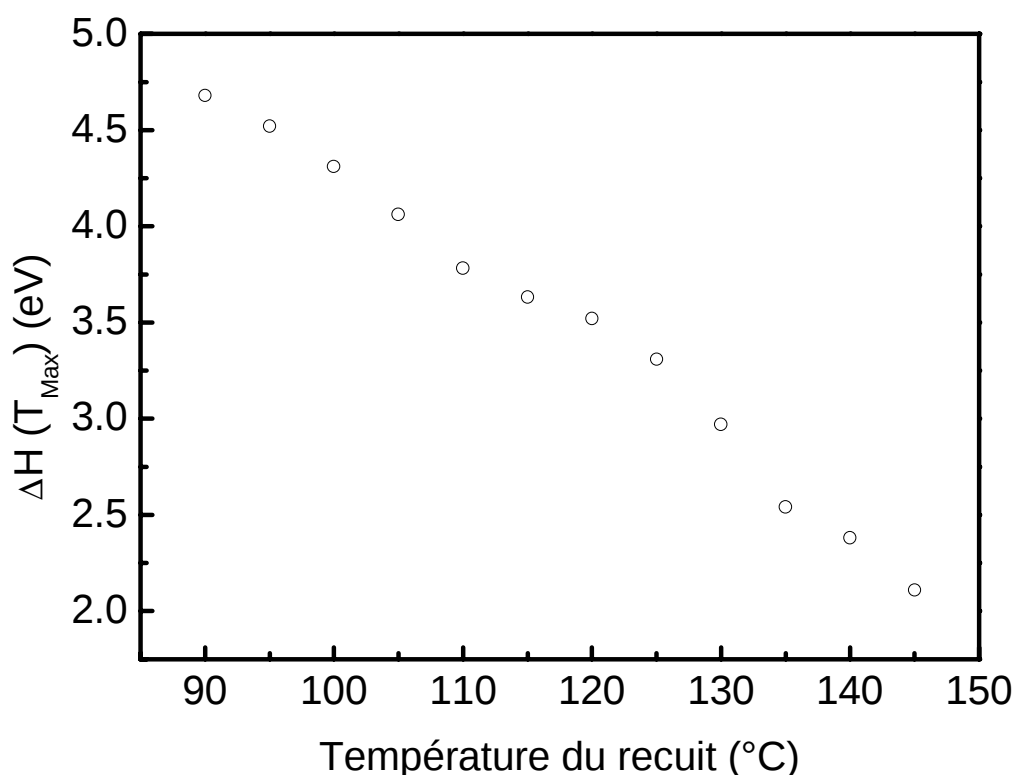


Figure (35) : Variation de l'enthalpie d'activation au maximum du pic α en fonction de la température du recuit caoutchoutique des derniers pics élémentaires.

L'organisation et la croissance des entités cristallines peut être décrite par plusieurs théories [34,39] : Théorie de germination, théorie de croissance des polymères et théorie de germination moléculaire à l'échelle microscopique. Toutes ces théories sont basées sur la création de germes cristallins devant atteindre un volume critique au delà duquel la croissance des cristaux est possible (germination). Cette croissance a lieu par dépôt et adsorption sur le cristal de segments de chaînes de polymère. Ces deux phénomènes de germination et de croissance sont thermodynamiquement dépendants.

Le polyéthylène terephthalate comme nous l'avons déjà mentionné, est un polymère cristallisable dont la morphologie peut varier énormément selon le processus de fabrication. Quand on chauffe ce polymère au delà de T_g , une cristallisation relativement rapide prend place formant un film opaque qui exhibe des structures sphérulitiques. Il est désormais clair que la

cristallisation est sensible aux paramètres affectant la structure moléculaire, tels que la masse moléculaire, les additifs, les plastifiants... .

On rencontre dans la littérature plusieurs méthodes et formules pouvant évaluer le taux de cristallinité [74,75], toutes les mesures de χ proposées sont comparées avec les valeurs mesurées par la DSC.

Par densimétrie le taux de cristallinité est donné par :

$$V_c = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad (\text{IV-10})$$

où ρ_a = densité d'un polymère complètement amorphe.

ρ_c = densité d'un polymère complètement cristallin.

ρ = la densité de l'échantillon.

Le degré de cristallinité calculé par l'équation IV-10 est en réalité le degré de cristallinité de la fraction volumique V_c . La masse de la fraction cristalline peut être obtenue par les mesures de densités comme suit :

$$\text{Masse de la fraction cristalline} = W_c = \frac{\rho_c}{\rho} V_c \quad (\text{IV-11})$$

Outre la masse moléculaire, l'orientation des chaînes peut influencer le taux de cristallinité. Afin de comprendre ce qui se passe au niveau des chaînes durant le recuit, il est important de considérer, dans ce cas, l'état d'orientation dans les régions cristallines et non cristallines.

La fonction d'orientation dans les domaines non cristallins peut être obtenue expérimentalement par combinaison des mesures par rayons X et les mesures de biréfringence [40].

Les techniques optiques, mécaniques ou thermiques citées dans la littérature suggèrent des méthodes d'évaluation de χ qui tiennent compte des paramètres intrinsèques aux polymères sous test [74].

Par TSC, nous avons proposé dans un récent travail [92] une relation permettant l'évaluation de χ avec une bonne précision. Des travaux similaires ont été entrepris durant la dernière décennie par l'équipe de recherche que dirige le professeur C. LACABANNE [79] de l'université de Paul SABATIER de Toulouse. Dans leurs travaux, ils proposent une relation

empirique liant la température de compensation T_c mise en évidence dans un diagramme de distribution des temps de relaxations pré-exponentielles en fonction de l'inverse de la température, et la température de transition vitreuse d'un échantillon totalement amorphe les résultats obtenus ont permis d'aboutir à la relation empirique :

$$\chi \propto \delta = T_c - T_g \quad (\text{IV-12})$$

La détermination de la température de compensation T_c par TSC permet comme le montre les travaux de S. MESBAH [75], une estimation du taux de cristallinité (Tableau 6)

Polymère	PET8 (8%)	PET22 (22%)
$T_c(^{\circ}\text{C})$	83	97
$\delta = T_c - T_g$	~ 8	~ 22

Tableau (6) : Evaluation de χ à partir des paramètres de compensation (S. MESBAH [75])

Cependant, la généralisation de cette formule empirique n'est pas possible car elle a été vérifiée uniquement pour deux taux de cristallinité 8 et 22% sur le PET.

Dans le cas du présent travail nous avons pu établir une relation permettant d'obtenir le taux de cristallinité en combinant les résultats obtenus par TSC et DSC.

Ceci nous a permis d'aboutir à la relation suivante :

$$\chi = T_c - \eta \frac{T_{gDSC}^2}{T_{gTSC}} \quad (\text{IV-13})$$

où :

T_c : est la température de compensation déterminée sur le diagramme de distribution des temps de relaxation τ_{0i} en fonction de l'enthalpie d'activation pour chaque température de recuit caoutchoutique.

T_{gDSC} : est la température de transition vitreuse de l'échantillon étudié déterminée par la technique DSC et c'est la température où la vitesse de modification structurale du système est maximale (T_{g3} cf. chapitre III). Cette température est différente de la température de transition vitreuse d'un polymère totalement amorphe (ex : $T_{g3}=75^{\circ}\text{C}$ alors que $T_{g(\text{amorphe})}=73^{\circ}\text{C}$ pour le PET).

T_{gTSC} : est la température de transition vitreuse déterminée par TSC assimilée à la température au maximum du pic relatif au mode relaxation α pour une température de chauffage de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. (ex : $T_{gTSC}=72^{\circ}\text{C}$ pour le PET amorphe (4%)).

η : est un facteur qui dépend de la nature du polymère et il est déterminé à partir des observations suivantes :

La figure (36) illustre la variation de ΔC_p pour le PET et le PETG en fonction du taux d'allongement λ dans la zone de la manifestation anélastique de la transition vitreuse.

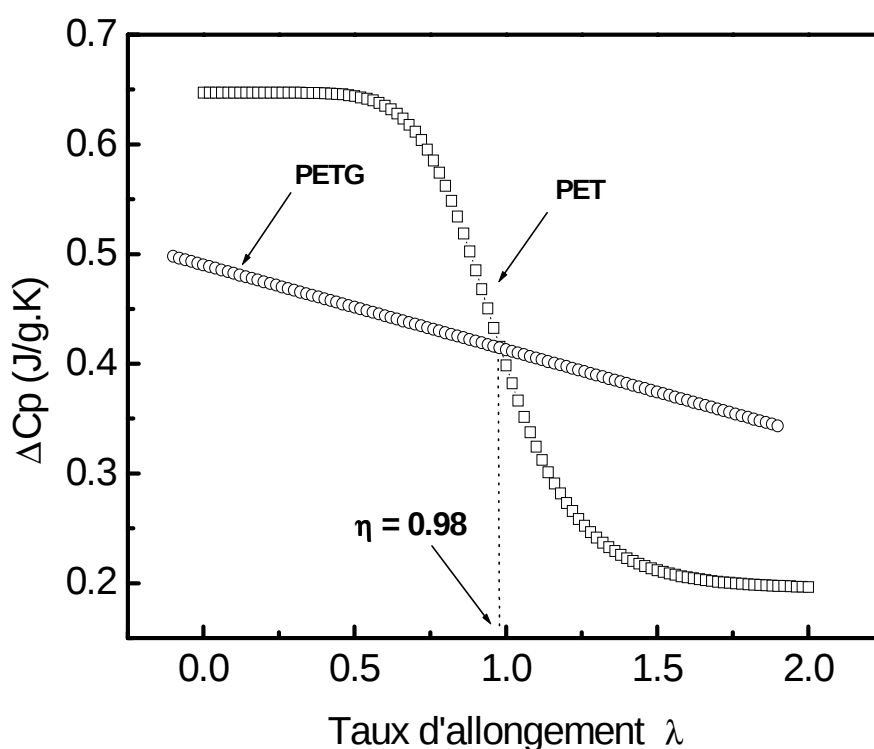


Figure (36) : Variation de la capacité calorifique au voisinage de la transition vitreuse en fonction du taux d'allongement λ pour le PET et la PETG.

Par apport suffisant du cyclohexane-1, 4-diméthanol (CHDM), le poly(éthylène glycol –co- cyclohexane-1, 4-diméthanol téréphthalate) PETG peut être obtenu. Ce matériau de nature totalement amorphe ne peut cristalliser. Cependant, il est rapporté dans la littérature que le PETG cristallise très lentement et très peu [72]. En effet, pour un même taux d'étirement d'environ 7, le PET atteint 40% de cristallinité à température ambiante alors que le PETG atteint à peine 3%.

Nous avons choisi l'étirement car ce processus mécanique nous évite des cristallisations thermiques qui sont dues aux cycles thermiques ou à des cristallisations par recuit caoutchoutique.

La figure(36) met en évidence un point d'intersection pour un taux d'allongement de 0.98. Le PETG est choisi comme échantillon de comparaison car il présente à l'état initial un taux de cristallinité extrêmement faible (1.2%) [101].

La formule proposée pour $\eta=0.98$ permet d'évaluer le taux de cristallinité pour le PET (Tableau 7).

A titre de comparaison, nous avons tracé sur la figure(37) la variation du taux de cristallinité déterminé par trois méthodes en fonction de la température du recuit caoutchoutique :

Tr(°C)	Tc(°C)	χ (TSC) présent travail	χ (DSC) formule IV-14	Tc-Tg	Ecart. 1*	Ecart. 2**
90	82.6	6.03	5.23	9.60	4.37	0.80
95	82.8	6.32	6.45	9.89	3.44	0.13
100	83.8	7.23	6.78	10.80	4.02	0.45
105	84.3	7.72	7.41	11.29	3.88	0.31
110	86.7	10.18	9.78	13.75	3.97	0.40
115	88.9	12.39	12.42	15.96	3.54	0.03
120	90.0	13.51	13.83	17.08	3.25	0.32
125	93.6	17.11	16.68	20.68	4.00	0.43
130	97.5	20.93	20.95	24.50	3.55	0.02
135	99.1	22.55	22.44	26.12	3.68	0.11
140	104.1	27.54	27.13	31.11	3.98	0.41
145	109.7	33.21	31.13	36.78	5.65	1.19

Tableau (7): Paramètres de compensation et le calcul des taux de cristallinité par trois méthodes.

* $Ecart1 = \chi(T_c - T_g) - \chi(DSC)$

** $Ecart2 = \chi(TSC) - \chi(DSC)$

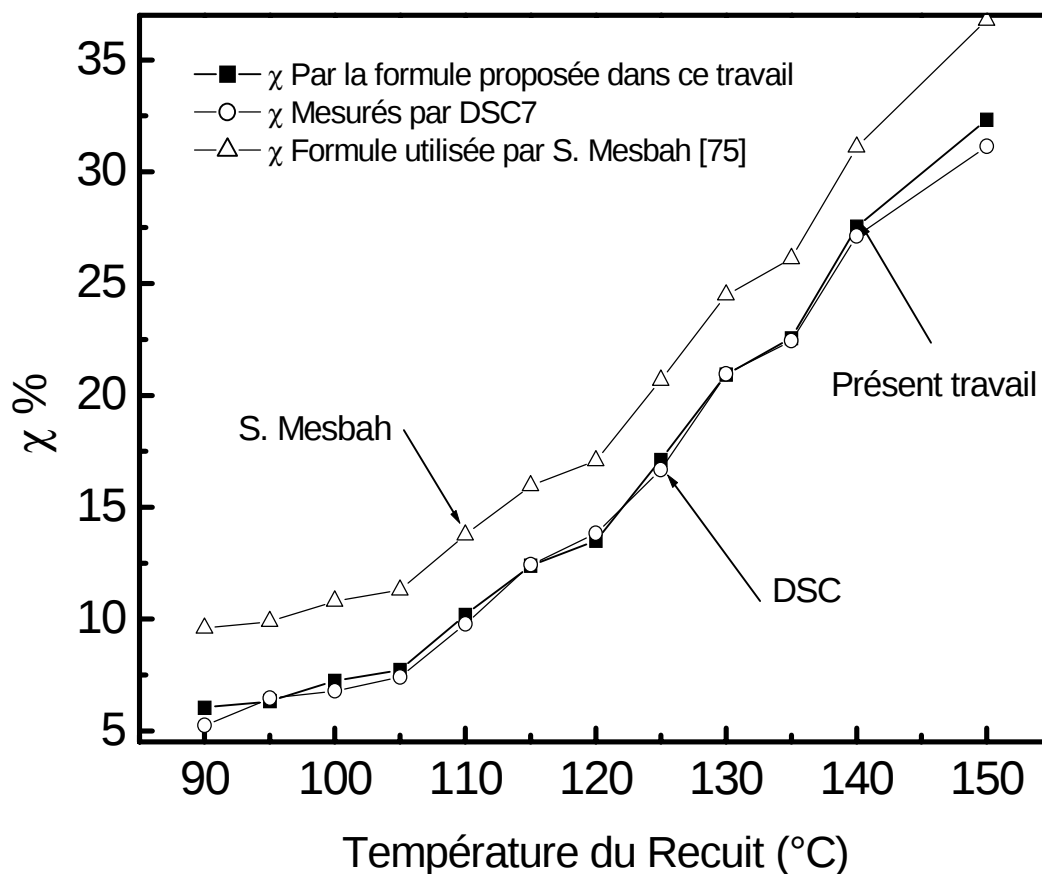


Figure (37) : Variation du taux de cristallinité évalué par trois méthodes avec la température du recuit pour le polyéthylène terephthalate ((■) formule IV-13, (○) formule IV-14, (△) formule IV-12).

L'écart entre la formule proposée (Ecart.1) et les mesures de χ par DSC est de l'ordre de 0.4% alors qu'il est de l'ordre de 4% (Ecart.2) pour la formule utilisée par S. MESBAH et C. LACABANNE (figure 38)

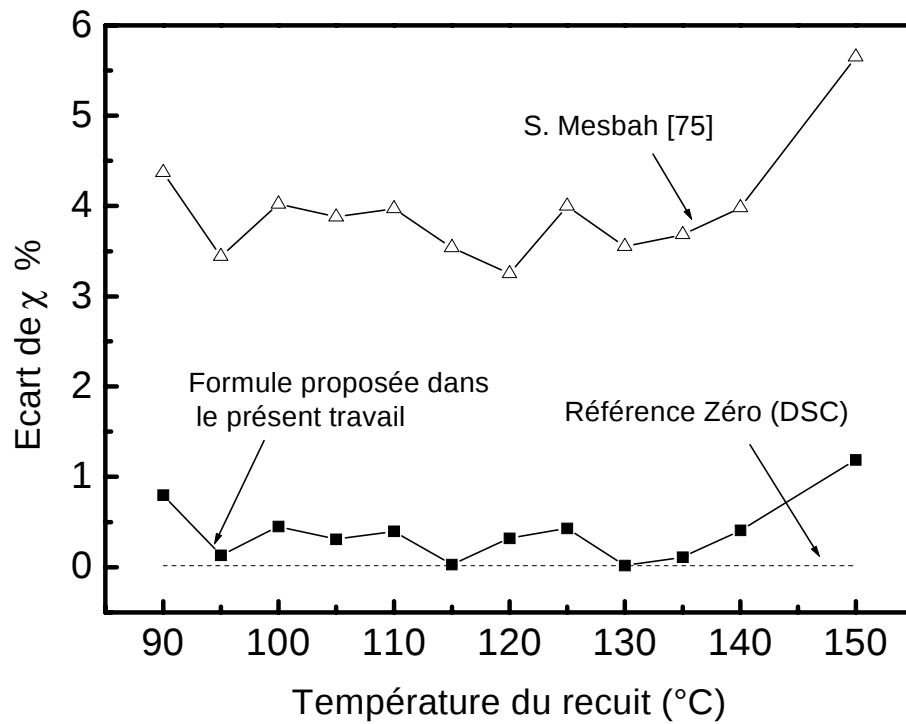


Figure (38) : Comparaison de l'écart entre deux méthodes de calcul de χ par rapport à la DSC qui est prise comme ligne de référence

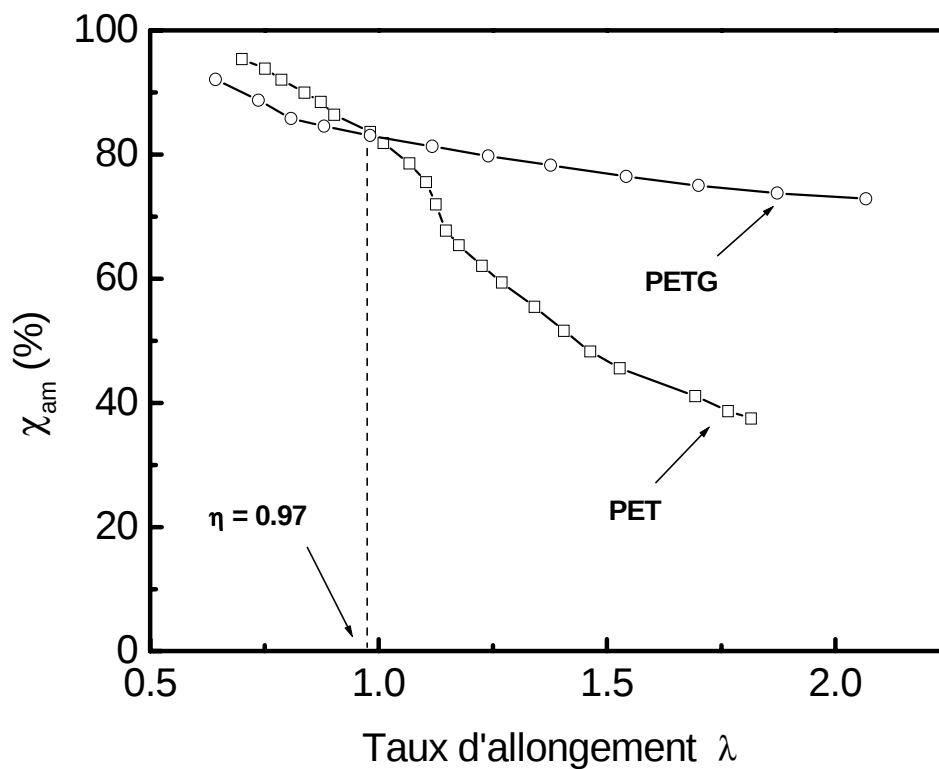


Figure (39) : Variation de χ_{am} en fonction du taux d'allongement pour le PET et le PETG [163]

La variation de χ_{am} "fraction amorphe" ($\chi_{\text{am}}=100-\chi$) en fonction de l'allongement à température ambiante pour le PET et le PETG (fig. 39) met en évidence comme pour les mesures de ΔC_p en fonction de λ , un point d'intersection proche de 0.98 (~ 0.97).

Cette observation nous a menée à penser que ce facteur η est intrinsèque au matériau polymère (thermoplastique) étudié. Pour cela, nous avons effectué la même étude pour le PLA ou « Polylactic acid » et le Polyéthylène haute densité (PEHD) avec comme échantillon de référence « amorphe » le PETG.

La figure (40) illustre la variation de ΔC_p pour le PLA, le PEHD et le PETG en fonction du taux d'allongement λ dans la zone de la manifestation anélastique de la transition vitreuse.

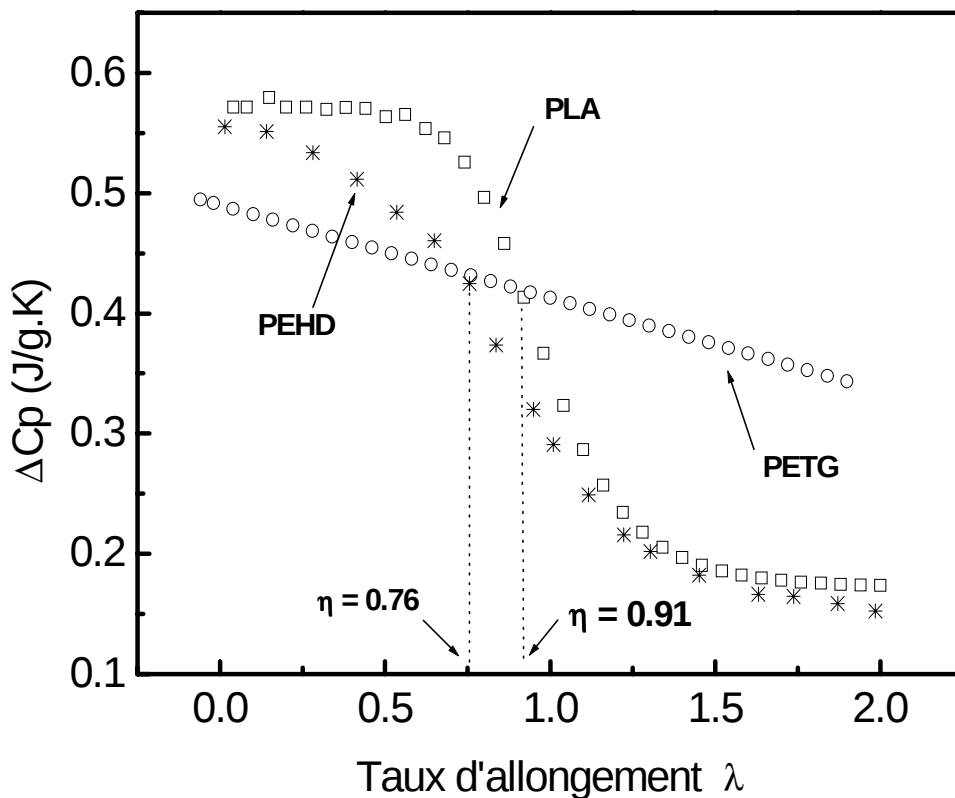


Figure (40) : Variation de ΔC_p pour le PLA, le PEHD et le PETG en fonction du taux d'allongement λ dans la zone de la manifestation anélastique de la transition vitreuse

Nous trouvons un facteur $\eta = 0.91$ pour le PLA sur le tracé de ΔC_p en fonction du taux d'allongement et $\eta = 0.76$ pour le PEHD qui vérifient la relation (IV-13).

Nous avons regroupé sur le tableau (8) les valeurs du taux de cristallinité calculés par les trois méthodes DSC, MESBAH-LACABANNE, et la formule proposé (eq. IV-13) pour le PLA

Tr(°C)	Tc(°C)	$\chi(\text{TSC})(\text{eq.IV-13})$	$\chi(\text{DSC})$	Tc-Tg(°C)	Ecart. 1	Ecart. 2
90	83.78	10.05	7.55	3.78	3.77	2.5
95	84.01	10.28	8.76	4.01	4.75	1.52
100	-	-	9.41	-	--	--
105	86.13	12.40	10.98	6.13	4.85	1.42
110	87.04	13.31	12.14	7.04	5.1	1.17
115	88.88	15.15	13.03	8.88	4.15	2.12
120	92.75	19.02	17.72	12.15	5.57	1.3
125	95.07	21.34	19.12	15.07	4.05	2.22
130	-	-	24.96	-	--	--
135	-	-	28.11	-	--	--
140	107.34	33.61	31.70	27.34	4.36	1.91
145	-	-	34.07	-	--	--

Tableau (8): Paramètres de compensation et le calcul des taux de cristallinité par trois méthodes pour le PLA.

La figure (41) illustre la variation du taux de cristallinité en fonction de la température du recuit caoutchoutique pour le PLA, nous remarquons que l'écart χ rapporté à la mesure par DSC est de l'ordre de 4.6% par la méthode empirique proposé par C. LACABANNE alors qu'il est de l'ordre de 1.7% pour la formule que nous proposons.

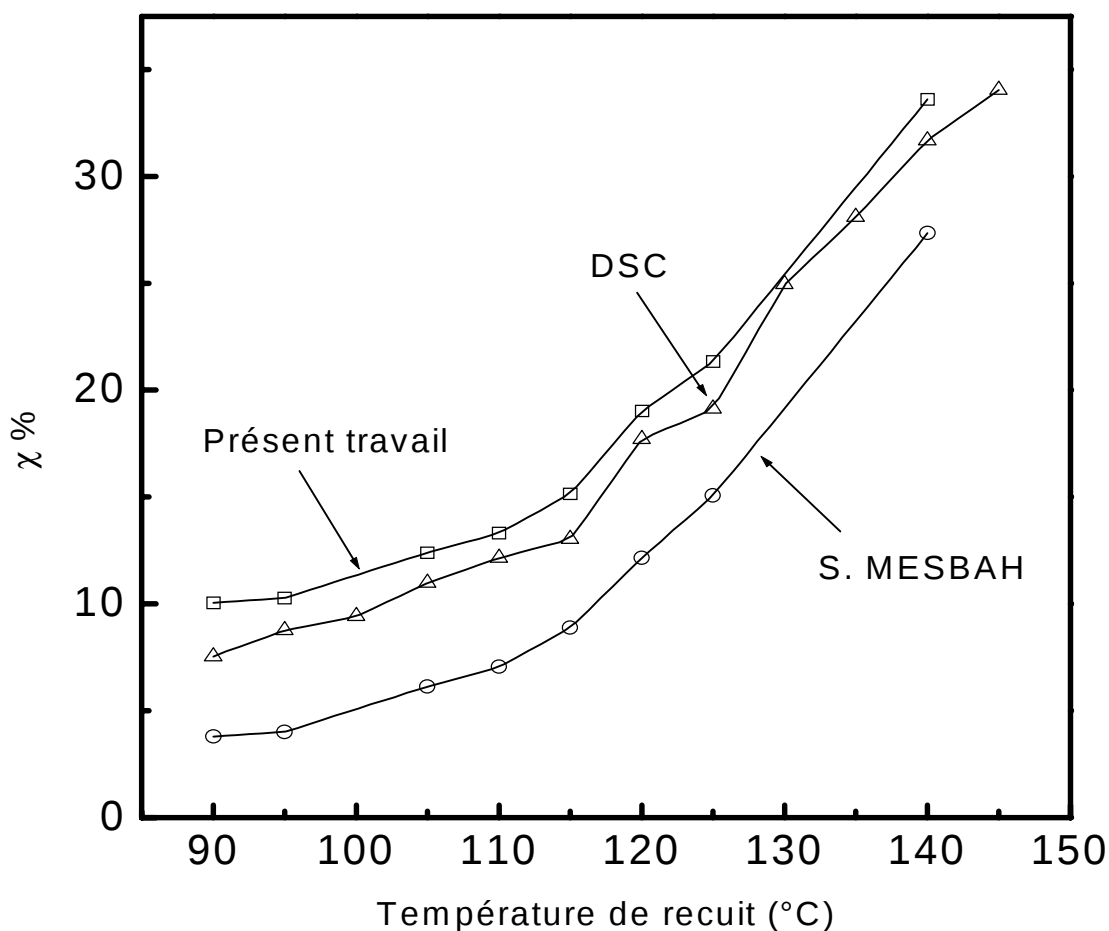


Figure (41) : Variation du taux de cristallinité en fonction de la température du recuit caoutchoutique pour le PLA

Cette étude comparative que nous venons d'effectuer montre que la formule proposée dans le présent travail (Eq. IV-13), présente un moyen original et précis pour la détermination du taux de cristallinité de polymères thermoplastiques. Nous avons exposé et utilisé cette nouvelle approche dans un travail récemment publié [92], les résultats obtenus pour le PET pour une masse moléculaire de 31,000 g/mol sont proches de ceux issus des mesures conventionnelles par DSC.

PET _i	T _r (°C)	ΔH à T _{Max} * (eV)
1	90	4.68
2	95	4.52
3	100	4.31
4	105	4.06
5	110	3.78
6	115	3.63
7	120	3.52
8	125	3.31
9	130	2.97
10	135	2.54
11	140	2.38
12	145	2.11

Tableau (9) : Enthalpies d'activations des échantillons recuits de 90°C à 145°C.

* Température au pied du dernier pic élémentaire pour un échantillon recuit.

Dans le tableau ci-dessus, nous avons regroupé les différentes enthalpies d'activation au maximum (ΔH à T_{Max}). Nous notons sur ce dernier une diminution de l'enthalpie au fur et à mesure que la température de recuit T_r augmente.

II-1.3- Mode de relaxation secondaire β :

L'influence du recuit caoutchoutique sur le mode de relaxation secondaire β, se manifeste par une diminution de l'intensité de ce pic (fig.42 à 45). Quand la cristallinité induite par le recuit augmente, la diminution de l'intensité du pic β continue jusqu'à la disparition. L'enregistrement du pic pour des températures de recuit supérieures à 125°C s'est avéré très difficile et se réduit à des parasites. Néanmoins, on peut observer l'importante diminution de I_β lorsque T_r augmente (pour T_r<125°C).

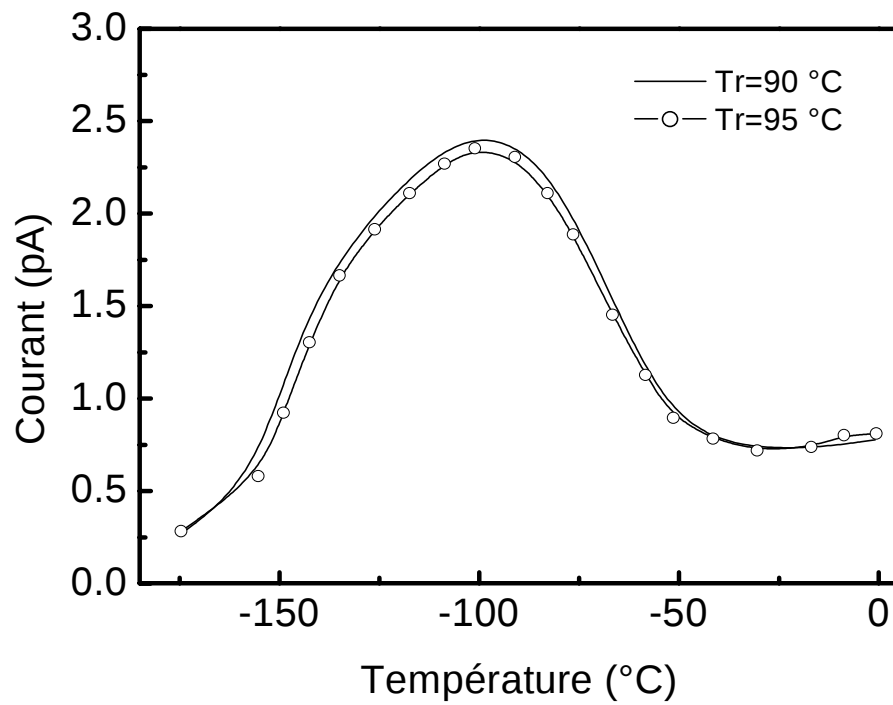


Figure (42) : Influence du recuit caoutchoutique sur le comportement du PET aux alentours du mode de relaxation β ($T_r = 90, 95^\circ\text{C}$).

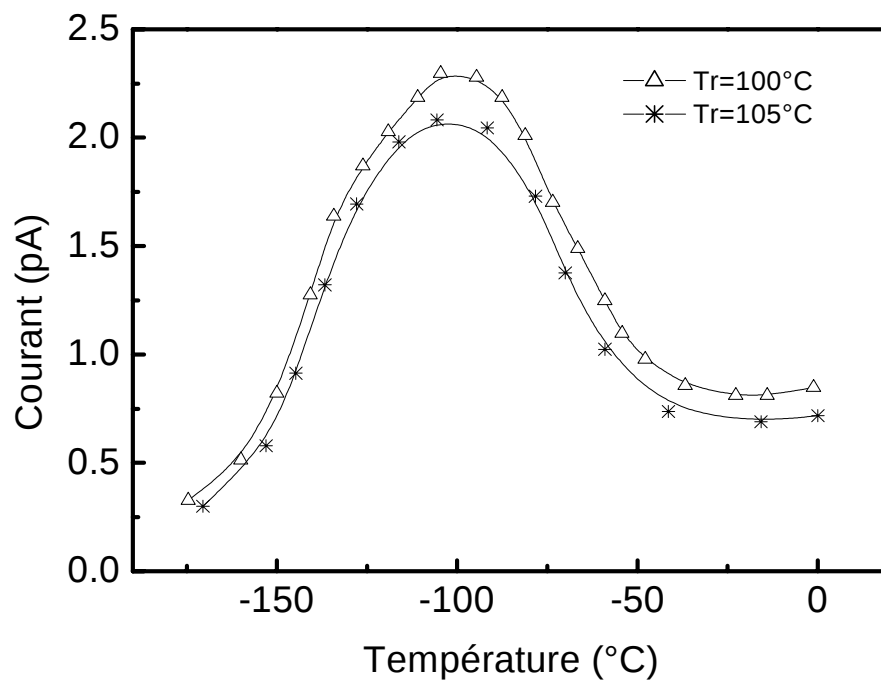


Figure (43) : Influence du recuit caoutchoutique sur le comportement du PET aux alentours du mode de relaxation β ($T_r = 100, 105^\circ\text{C}$).

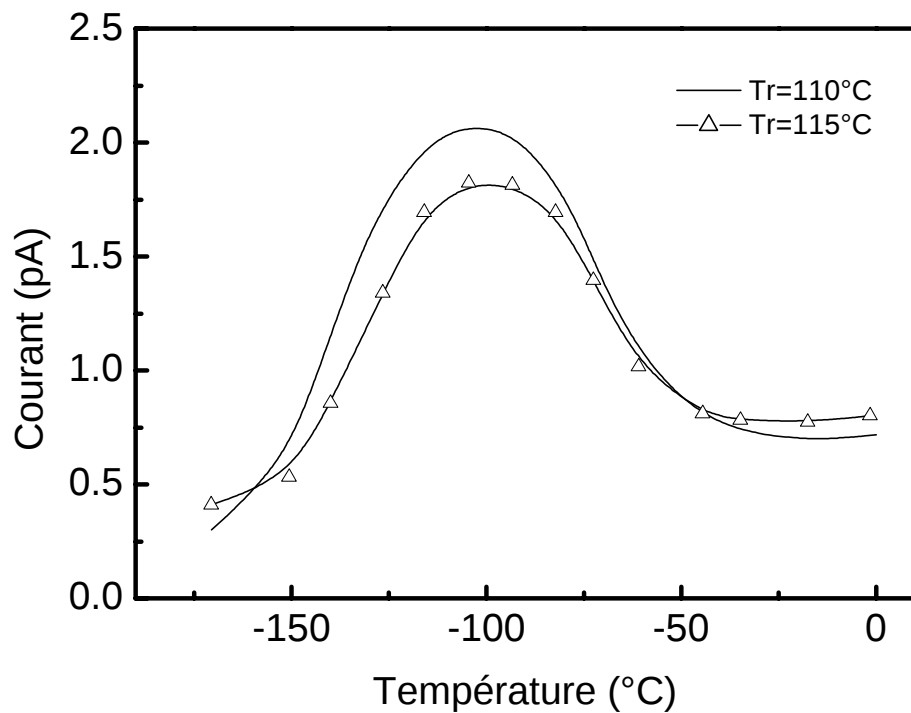


Figure (44) : Influence du recuit caoutchoutique sur le comportement du PET aux alentours du mode de relaxation β ($T_r = 110^\circ\text{C}$, 115°C).

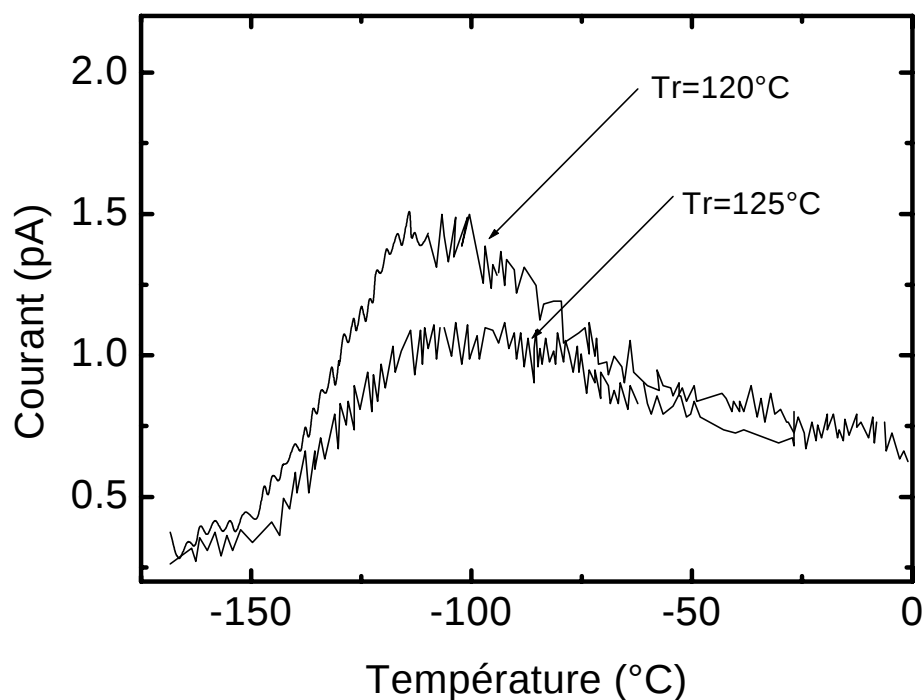


Figure (45) : Influence du recuit caoutchoutique sur le comportement du PET aux alentours du mode de relaxation β ($T_r = 120^\circ\text{C}$, 125°C).

II-2- Etude par DSC :

Afin d'étudier l'effet du recuit caoutchoutique sur du PET amorphe par DSC, nous avons calibré de nouveau l'appareil avec de l'indium à 10mg avec un creuset d'aluminium. La vitesse de chauffe a été fixée à 10°C/min. La masse de l'échantillon ($m_e=8\text{mg}$) a été choisie de manière à avoir la meilleure résolution possible, la vitesse de chauffe étant inchangée.

Les thermogrammes obtenus sont illustrés sur les figures 46 à 51

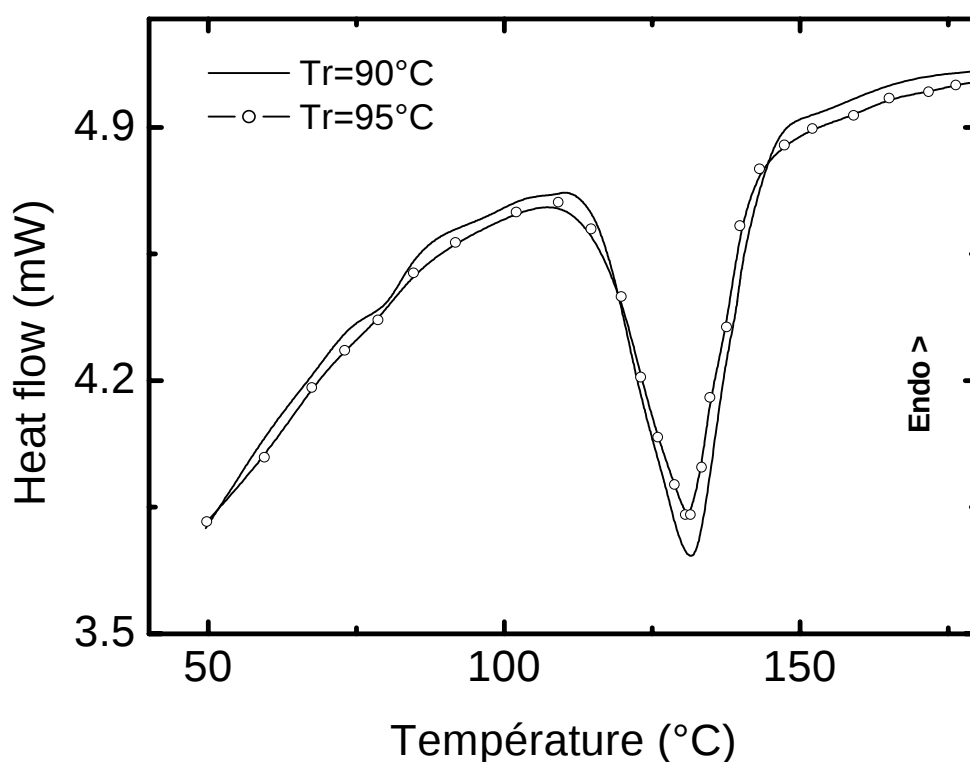


Figure 46 : Spectre de transition DSC pour le PET recuit à 90, 95°C, $m_e=8\text{mg}$, rampe=10°C. (Le pic de fusion n'est pas représenté)

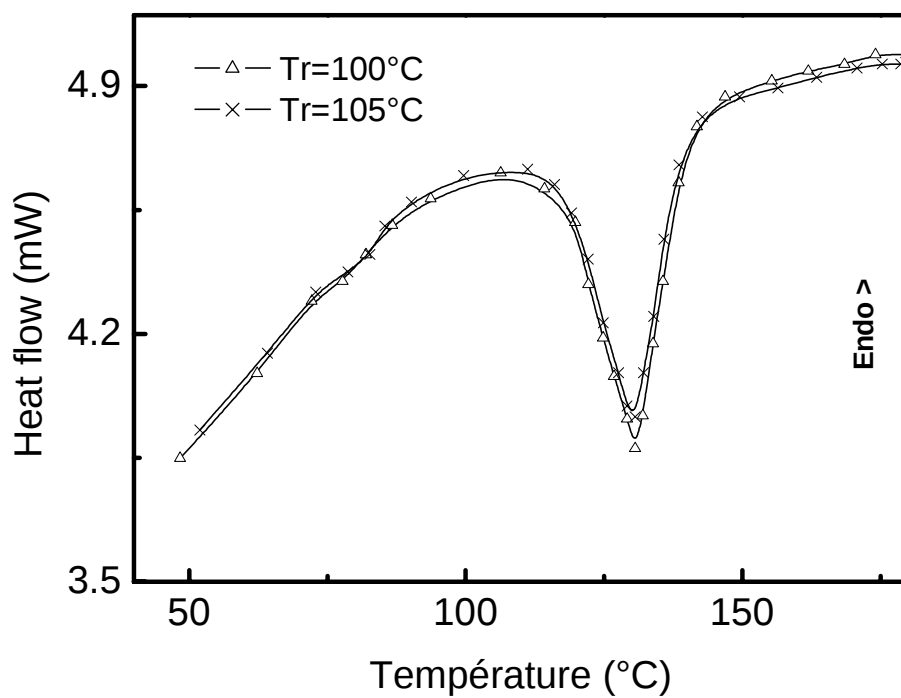


Figure 47 : Spectre de transition DSC pour le PET recuit à 100, 105°C, $m_e=8\text{ mg}$, rampe=10°C. (Le pic de fusion n'est pas représenté)

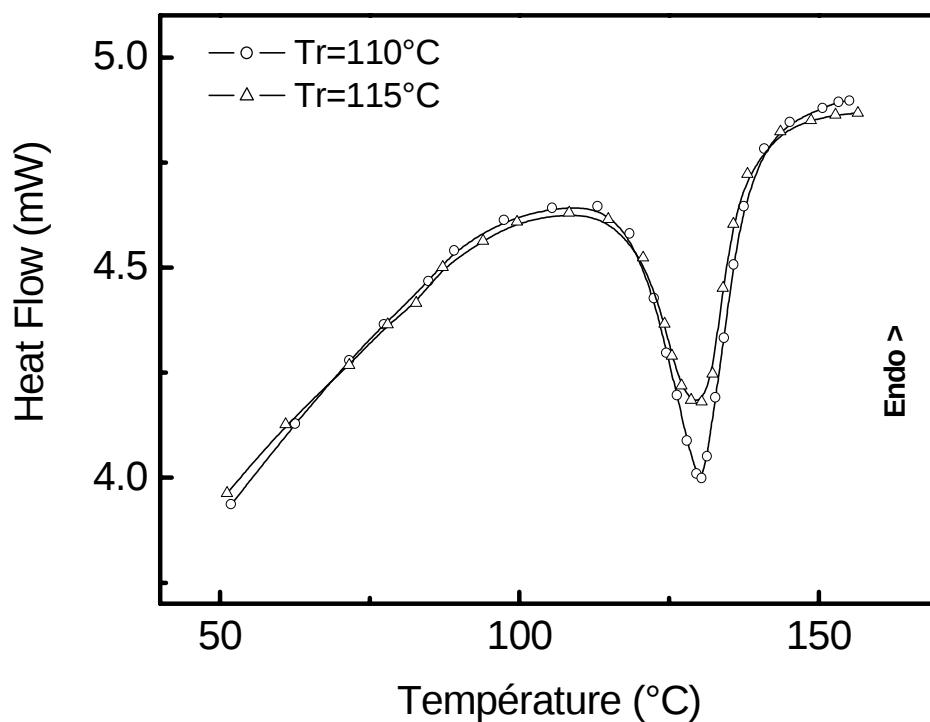


Figure 48 : Spectre de transition DSC pour le PET recuit à 110, 115°C, $m_e=8\text{ mg}$, rampe=10°C. (Le pic de fusion n'est pas représenté).

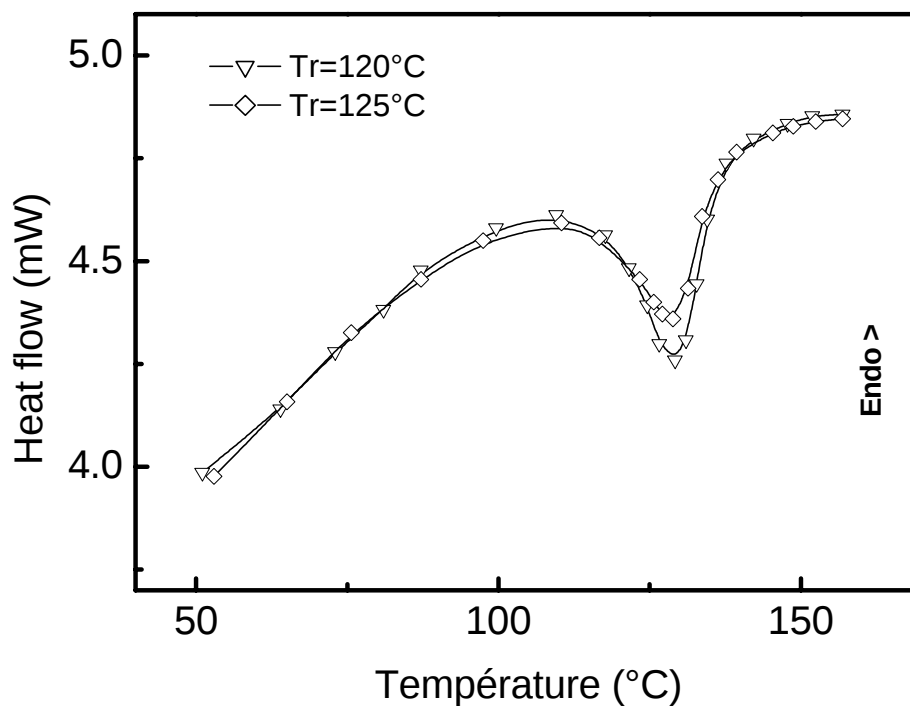


Figure 49 : Spectre de transition DSC pour le PET recuit à 120, 125°C, $m_e=8\text{ mg}$, rampe=10°C. (Le pic de fusion n'est pas représenté).

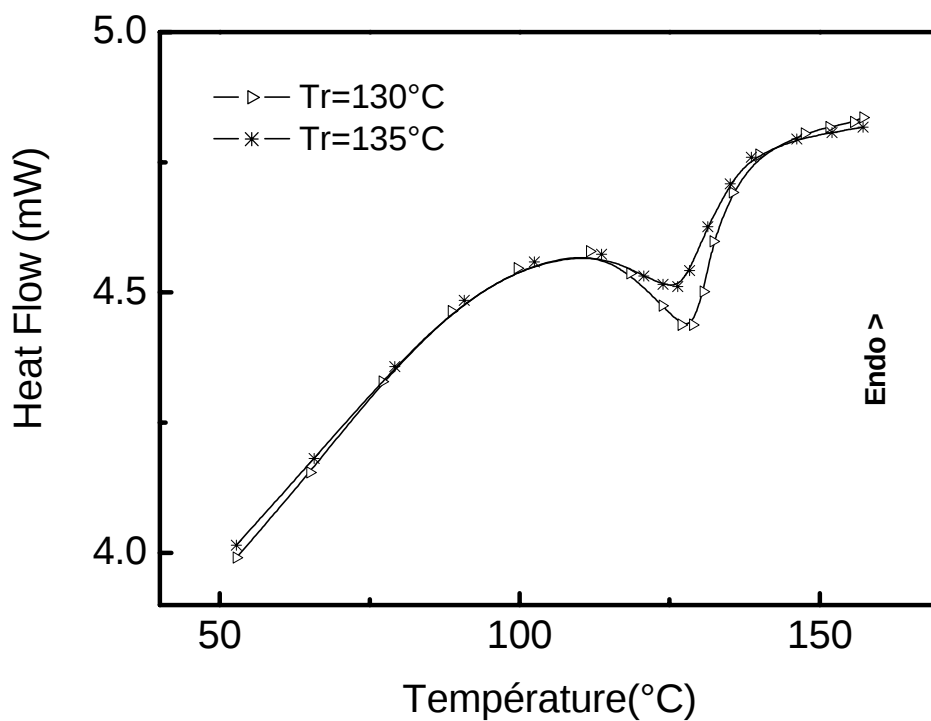


Figure 50 : Spectre de transition DSC pour le PET recuit à 130, 135°C, $m_e=8\text{ mg}$, rampe=10°C. (Le pic de fusion n'est pas représenté).

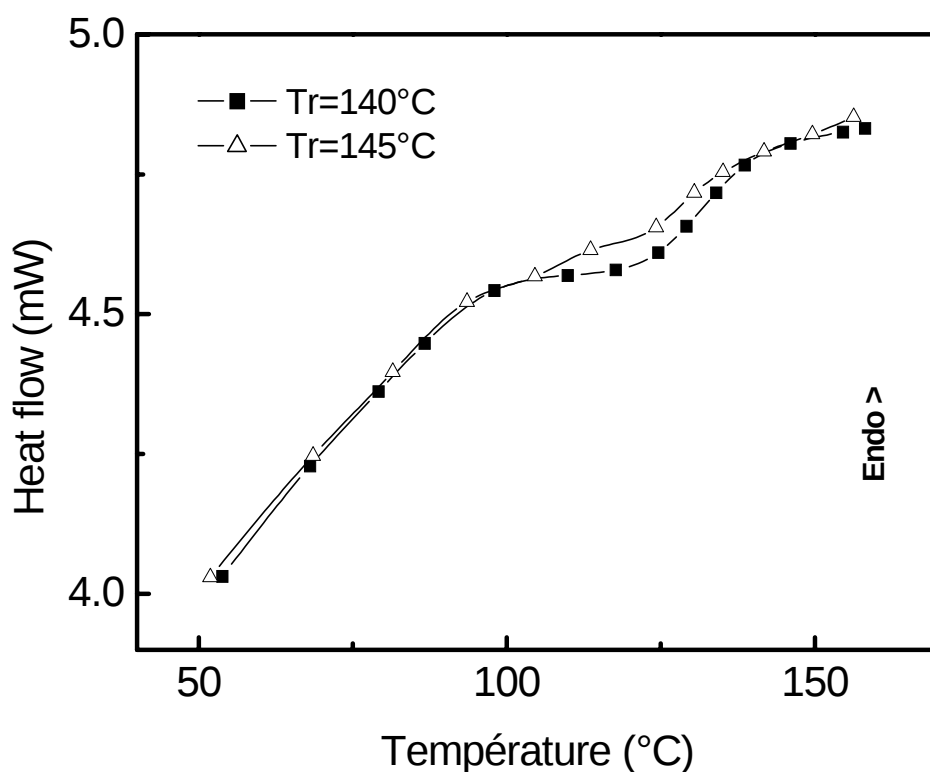


Figure 51 : Spectre de transition DSC pour le PET recuit à 140, 145°C, $m_e=8\text{mg}$, rampe=10°C. (Le pic de fusion n'est pas représenté)

Nous remarquons sur ces figures que l'aire sous le pic exothermique situé à environ 130°C associé à la phase amorphe, tend à diminuer avec l'augmentation de la température du recuit et devient moins importante que celle d'un PET amorphe.

La connaissance des variations d'enthalpie de cristallisation et de fusion nous permet de connaître le pourcentage de cristallinité χ de l'échantillon donné par [IV-14] :

$$\chi = \frac{\Delta H_m - |\Delta H_{cr}|}{\Delta H_{100}} \quad (\text{IV-14})$$

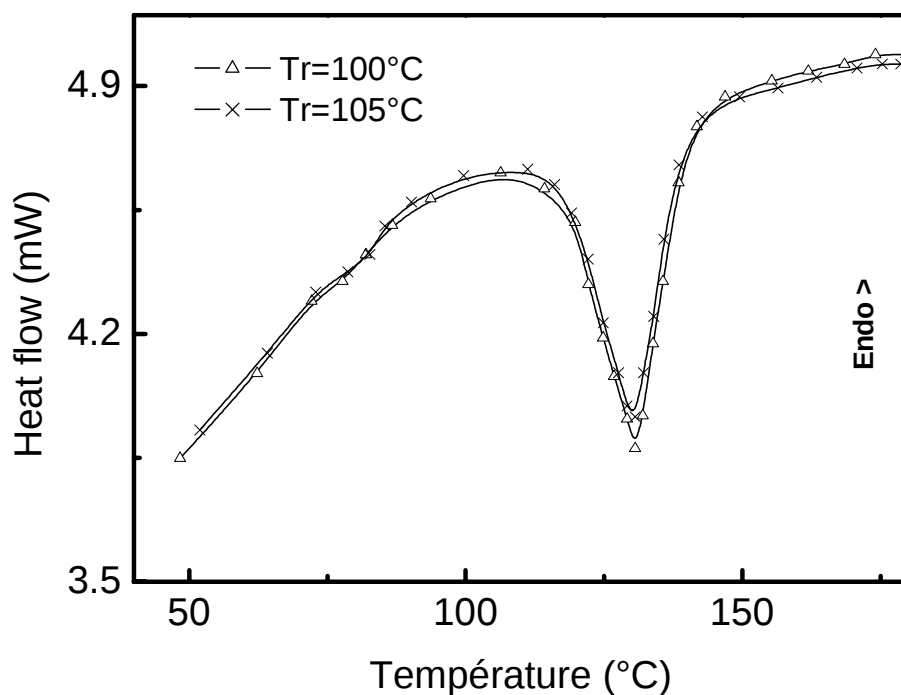


Figure 47 : Spectre de transition DSC pour le PET recuit à 100, 105°C, $m_e=8\text{ mg}$, rampe=10°C. (Le pic de fusion n'est pas représenté)

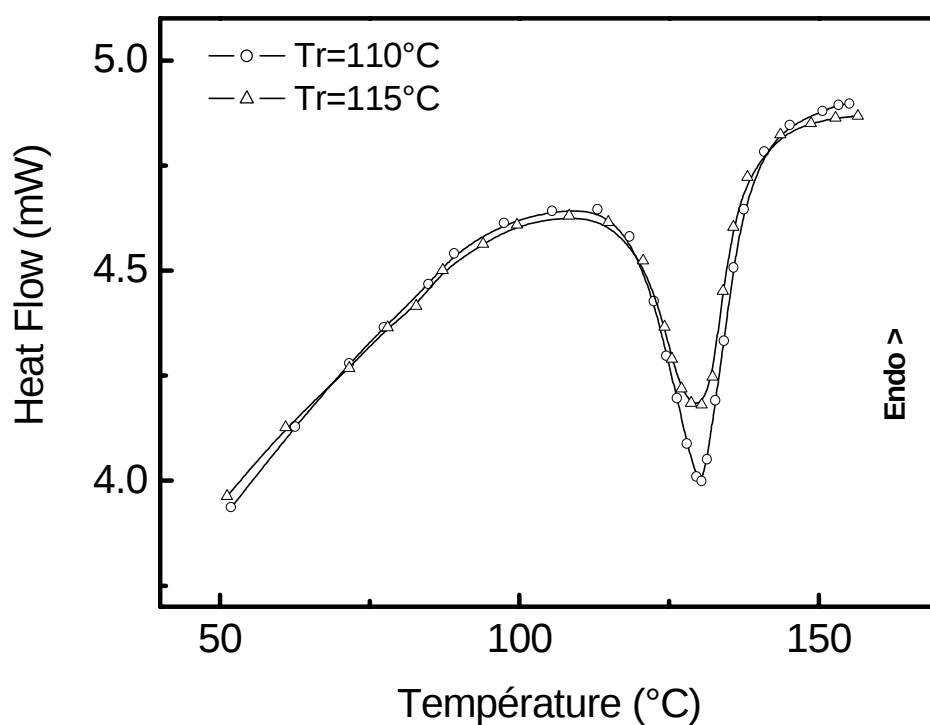


Figure 48 : Spectre de transition DSC pour le PET recuit à 110, 115°C, $m_e=8\text{ mg}$, rampe=10°C. (Le pic de fusion n'est pas représenté).

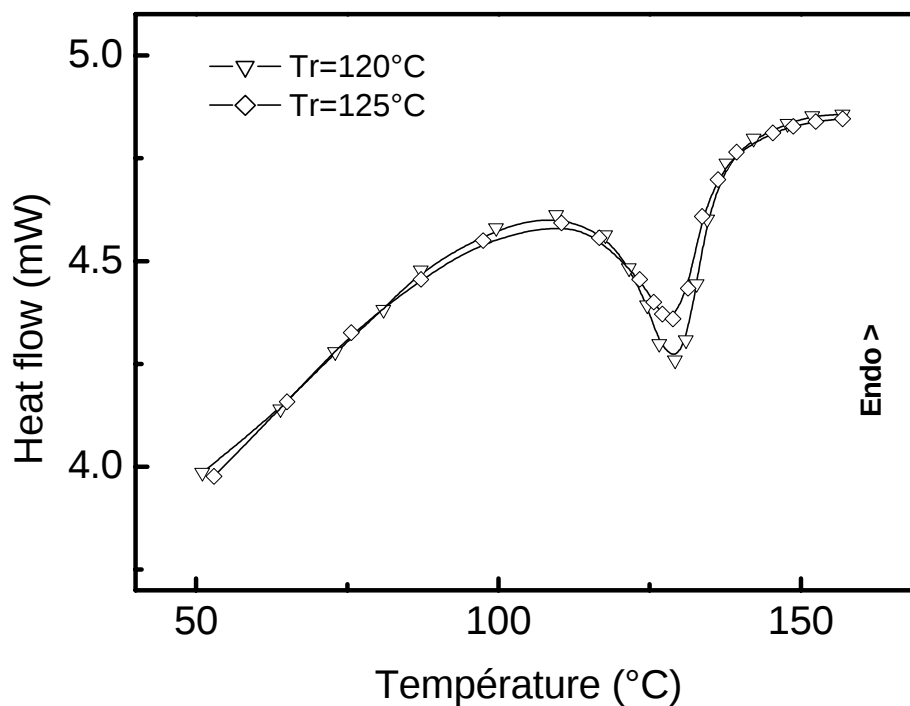


Figure 49 : Spectre de transition DSC pour le PET recuit à 120, 125°C, $m_e=8\text{ mg}$, rampe=10°C. (Le pic de fusion n'est pas représenté).

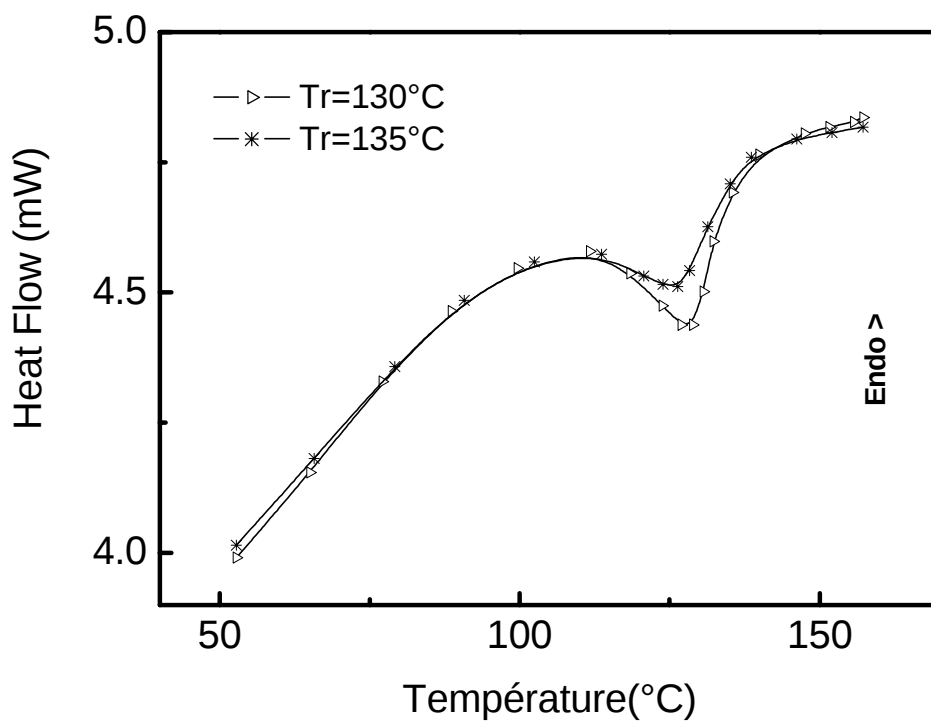


Figure 50 : Spectre de transition DSC pour le PET recuit à 130, 135°C, $m_e=8\text{ mg}$, rampe=10°C. (Le pic de fusion n'est pas représenté).

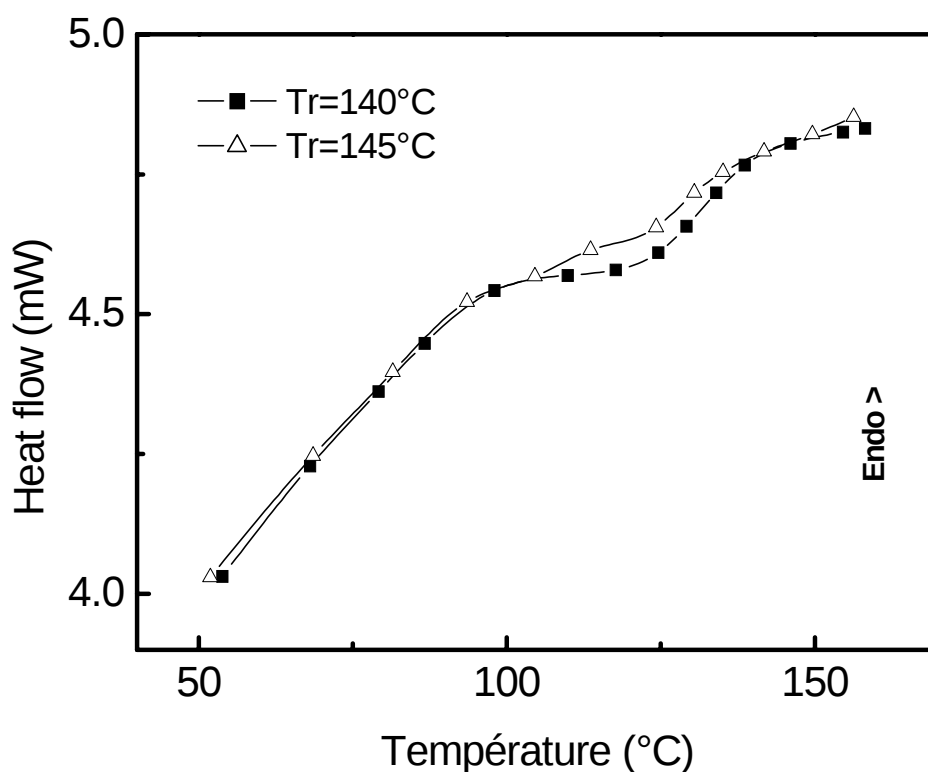


Figure 51 : Spectre de transition DSC pour le PET recuit à 140, 145°C, $m_e=8\text{mg}$, rampe=10°C. (Le pic de fusion n'est pas représenté)

Nous remarquons sur ces figures que l'aire sous le pic exothermique situé à environ 130°C associé à la phase amorphe, tend à diminuer avec l'augmentation de la température du recuit et devient moins importante que celle d'un PET amorphe.

La connaissance des variations d'enthalpie de cristallisation et de fusion nous permet de connaître le pourcentage de cristallinité χ de l'échantillon donné par [IV-14] :

$$\chi = \frac{\Delta H_m - |\Delta H_{cr}|}{\Delta H_{100}} \quad (\text{IV-14})$$

Où

ΔH_{cr} est l'enthalpie de cristallisation

ΔH_m est l'enthalpie de fusion

ΔH_{100} est l'enthalpie de fusion d'un échantillon totalement cristallin.

$\Delta H_{100} = 117.6 \text{ J.g}^{-1}$

Nous avons représenté sur la figure (52) la variation de la valeur absolue des l'enthalpies relatives au pic exothermique en fonction de la température de recuit caoutchoutique pour une durée de 40min dans le four du calorimètre DSC7.

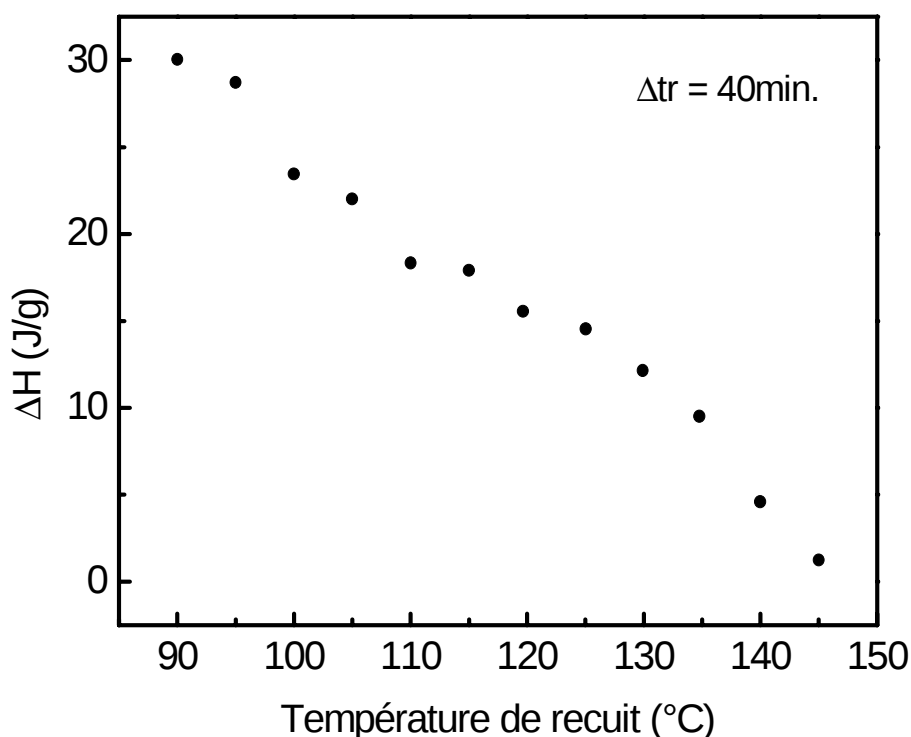


Figure (52) : Evolution des enthalpies relatives au pic de cristallisation en fonction de la température du recuit

Nous avons regroupé sur le tableau 10 les taux de cristallinité calculés par la méthode des courants thermostimulés TSC (eq. IV-13) et par l'analyse enthalpique différentielle DSC (Eq.IV-14). Nous remarquons que la différence

d'estimation de χ par DSC et TSC reste acceptable pour l'ensemble des résultats.

L'influence du recuit caoutchoutique sur le mode de relaxation β n'est pas décelable par DSC.

Par contre, l'influence du recuit caoutchoutique sur le mode de relaxation α est très nette et précise sur un spectre TSC. Dans le cas de la DSC, cette influence est moins perceptible. En effet, la manifestation diélectrique de la transition vitreuse est traduite par un simple saut à C_p qui tend à disparaître quand la cristallinité du matériau augmente.

PET _i	T _r (°C)	χ (TSC) (Eq. III-13)	χ (DSC)	Ecart
1	90	6.03	5.23	0.80
2	95	6.32	6.45	0.13
3	100	7.23	6.78	0.45
4	105	7.72	7.41	0.31
5	110	10.18	9.78	0.40
6	115	12.39	12.42	0.03
7	120	13.51	13.83	0.32
8	125	17.11	16.68	0.43
9	130	20.93	20.95	0.02
10	135	22.55	22.44	0.11
11	140	27.54	27.13	0.41
12	145	33.21	31.13	2.08

Tableau (10) : Taux de cristallinité par TSC et DSC

II-3- Discussion :

Par la technique des courants thermiquement stimulés (TSC), nous avons mis en évidence l'effet du recuit caoutchoutique sur le mode de relaxation principal α . Cet effet se traduit par l'apparition sur un spectre TSC d'un

phénomène de relaxation bimodal. Le mode de relaxation

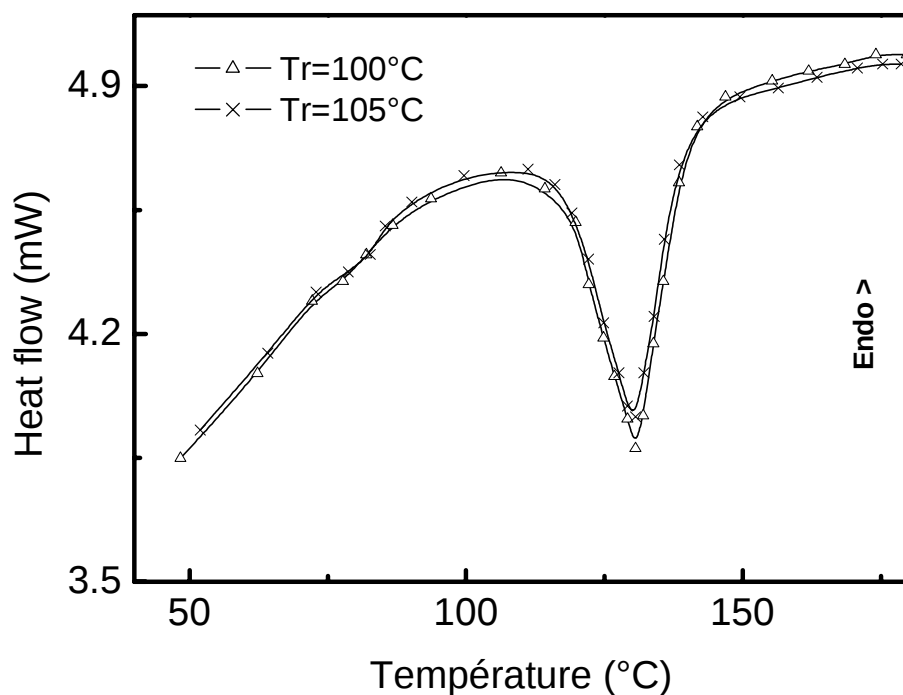


Figure 47 : Spectre de transition DSC pour le PET recuit à 100, 105°C, $m_e=8\text{ mg}$, rampe=10°C. (Le pic de fusion n'est pas représenté)

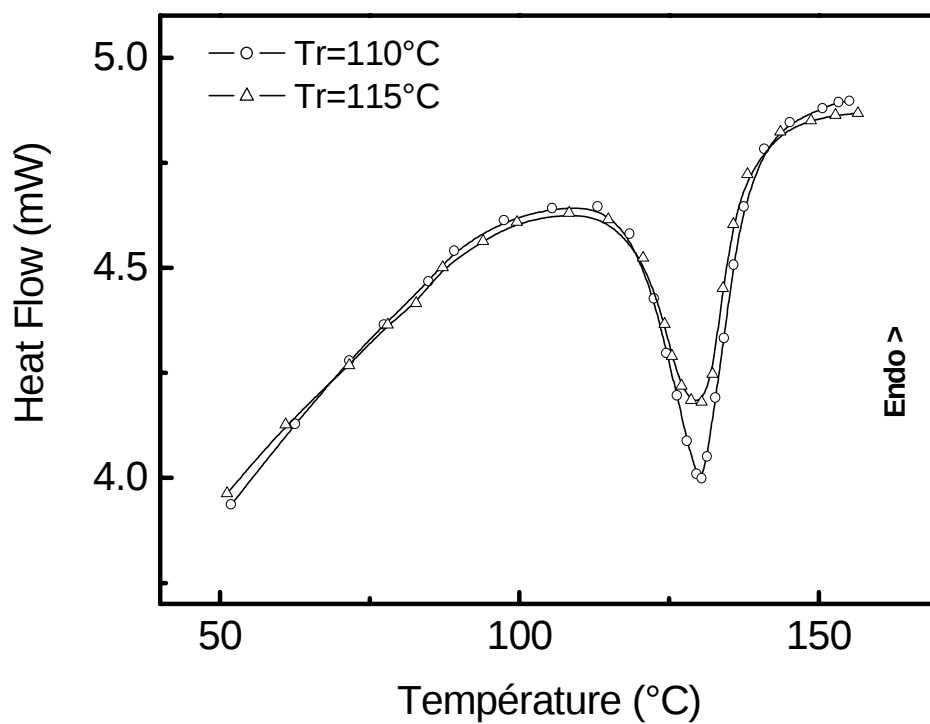


Figure 48 : Spectre de transition DSC pour le PET recuit à 110, 115°C, $m_e=8\text{ mg}$, rampe=10°C. (Le pic de fusion n'est pas représenté).

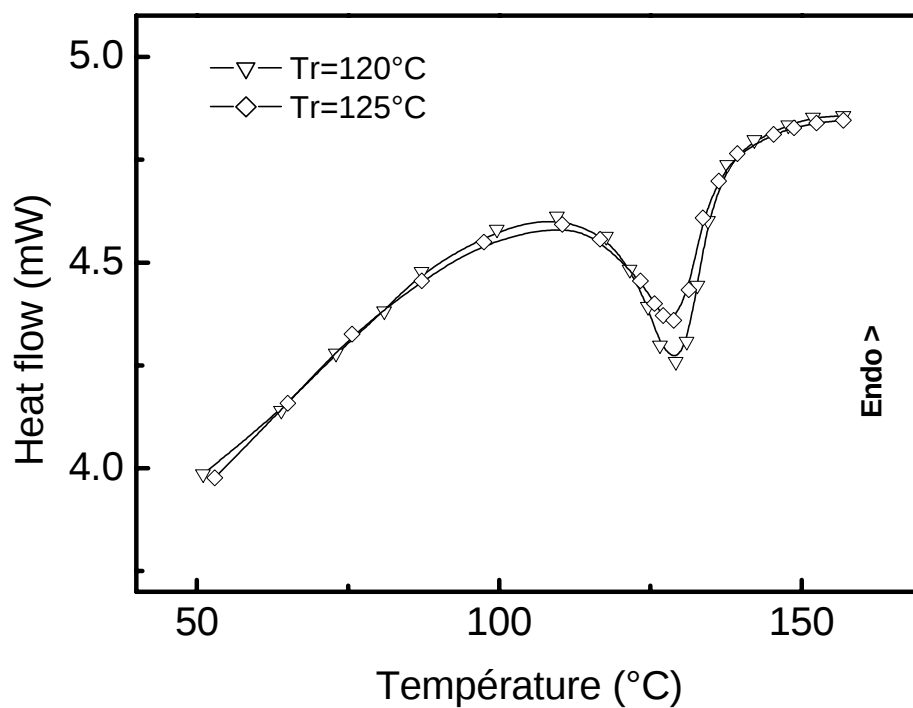


Figure 49 : Spectre de transition DSC pour le PET recuit à 120, 125°C, $m_e=8\text{mg}$, rampe=10°C. (Le pic de fusion n'est pas représenté).

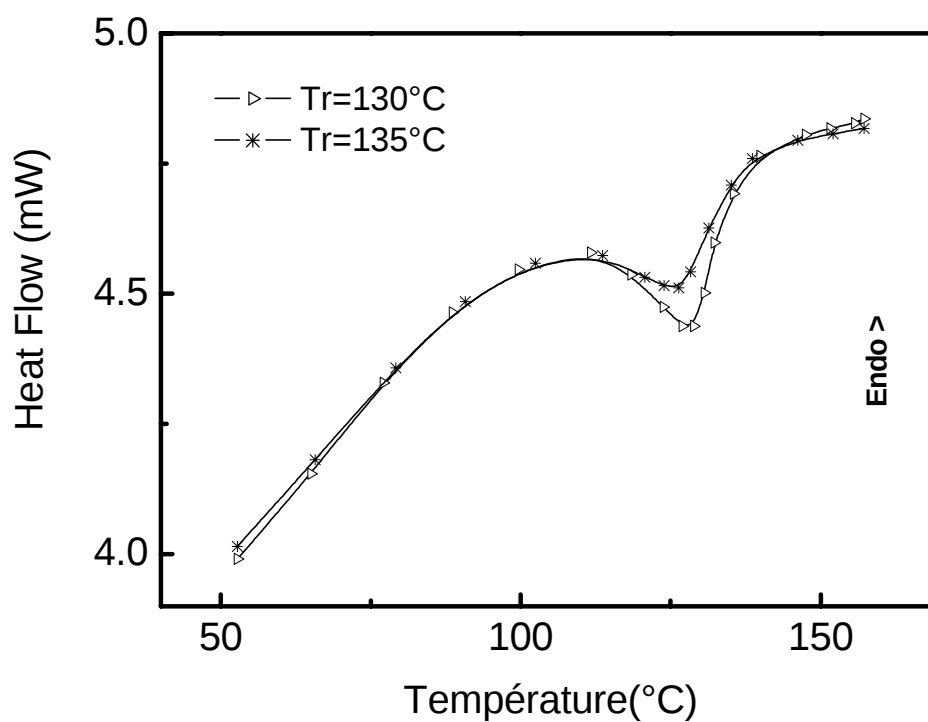


Figure 50 : Spectre de transition DSC pour le PET recuit à 130, 135°C, $m_e=8\text{mg}$, rampe=10°C. (Le pic de fusion n'est pas représenté).

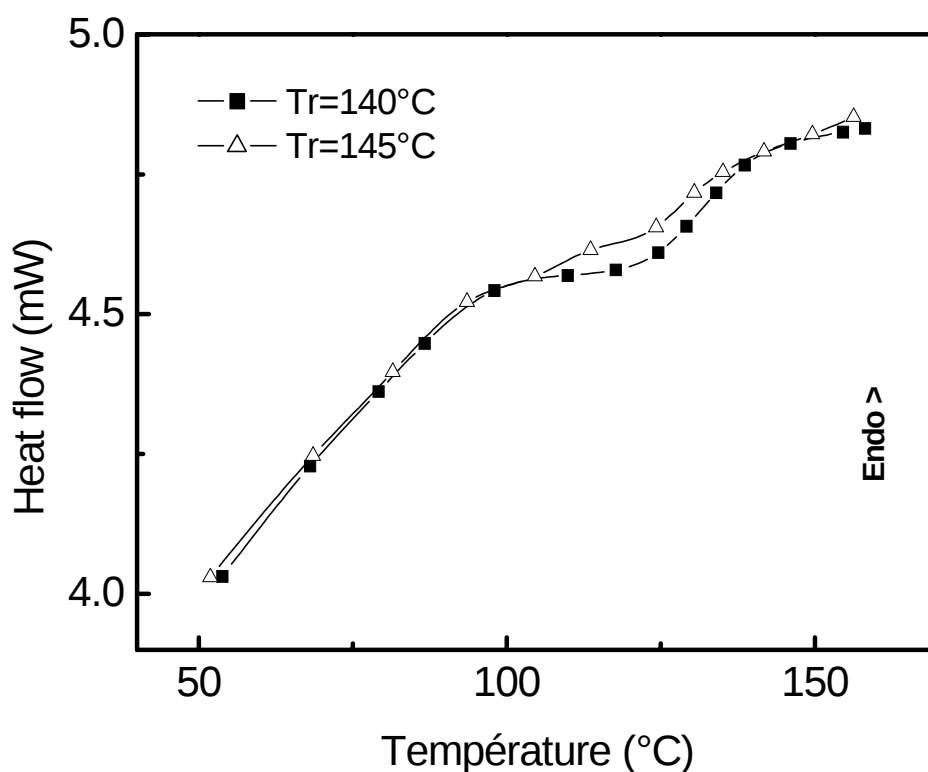


Figure 51 : Spectre de transition DSC pour le PET recuit à 140, 145°C, $m_e=8\text{mg}$, rampe=10°C. (Le pic de fusion n'est pas représenté)

Nous remarquons sur ces figures que l'aire sous le pic exothermique situé à environ 130°C associé à la phase amorphe, tend à diminuer avec l'augmentation de la température du recuit et devient moins importante que celle d'un PET amorphe.

La connaissance des variations d'enthalpie de cristallisation et de fusion nous permet de connaître le pourcentage de cristallinité χ de l'échantillon donné par [IV-14] :

$$\chi = \frac{\Delta H_m - |\Delta H_{cr}|}{\Delta H_{100}} \quad (\text{IV-14})$$

Où

ΔH_{cr} est l'enthalpie de cristallisation

ΔH_m est l'enthalpie de fusion

ΔH_{100} est l'enthalpie de fusion d'un échantillon totalement cristallin.

$\Delta H_{100} = 117.6 \text{ J.g}^{-1}$

Nous avons représenté sur la figure (52) la variation de la valeur absolue des l'enthalpies relatives au pic exothermique en fonction de la température de recuit caoutchoutique pour une durée de 40min dans le four du calorimètre DSC7.

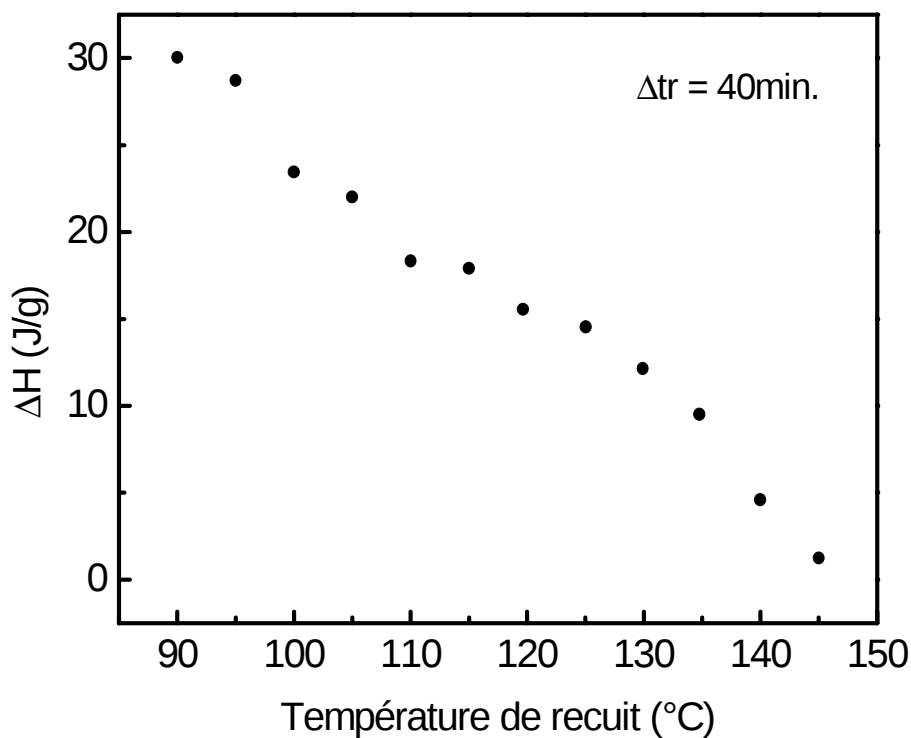


Figure (52) : Evolution des enthalpies relatives au pic de cristallisation en fonction de la température du recuit

Nous avons regroupé sur le tableau 10 les taux de cristallinité calculés par la méthode des courants thermostimulés TSC (eq. IV-13) et par l'analyse enthalpique différentielle DSC (Eq.IV-14). Nous remarquons que la différence

d'estimation de χ par DSC et TSC reste acceptable pour l'ensemble des résultats.

L'influence du recuit caoutchoutique sur le mode de relaxation β n'est pas décelable par DSC.

Par contre, l'influence du recuit caoutchoutique sur le mode de relaxation α est très nette et précise sur un spectre TSC. Dans le cas de la DSC, cette influence est moins perceptible. En effet, la manifestation diélectrique de la transition vitreuse est traduite par un simple saut à C_p qui tend à disparaître quand la cristallinité du matériau augmente.

PET _i	T _r (°C)	χ (TSC) (Eq. III-13)	χ (DSC)	Ecart
1	90	6.03	5.23	0.80
2	95	6.32	6.45	0.13
3	100	7.23	6.78	0.45
4	105	7.72	7.41	0.31
5	110	10.18	9.78	0.40
6	115	12.39	12.42	0.03
7	120	13.51	13.83	0.32
8	125	17.11	16.68	0.43
9	130	20.93	20.95	0.02
10	135	22.55	22.44	0.11
11	140	27.54	27.13	0.41
12	145	33.21	31.13	2.08

Tableau (10) : Taux de cristallinité par TSC et DSC

II-3- Discussion :

Par la technique des courants thermiquement stimulés (TSC), nous avons mis en évidence l'effet du recuit caoutchoutique sur le mode de relaxation principal α . Cet effet se traduit par l'apparition sur un spectre TSC d'un phénomène de relaxation bimodal. Le mode de relaxation V- Etude de l'effet du

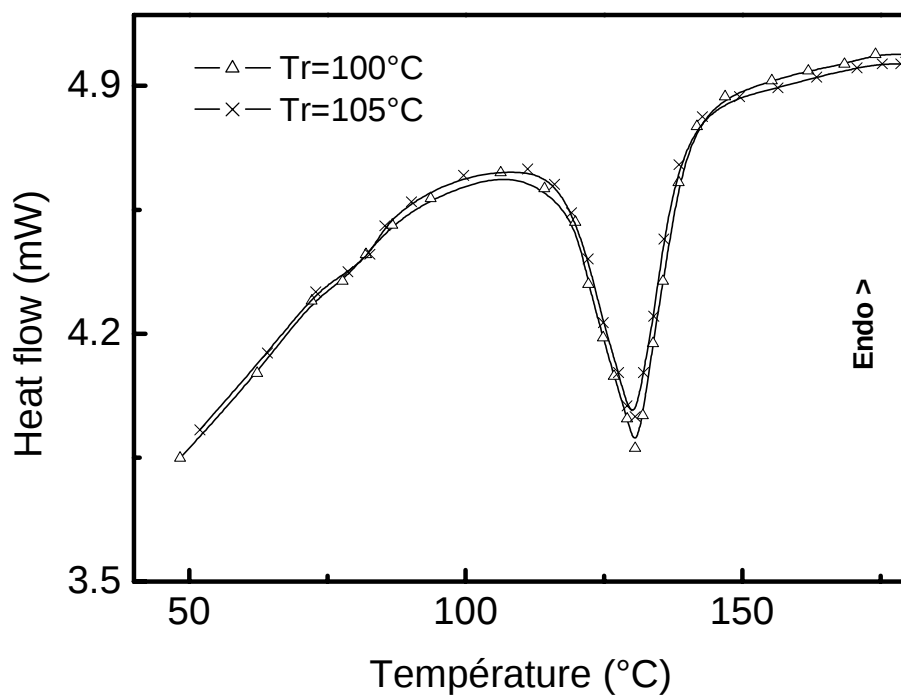


Figure 47 : Spectre de transition DSC pour le PET recuit à 100, 105°C, $m_e=8\text{mg}$, rampe=10°C. (Le pic de fusion n'est pas représenté)

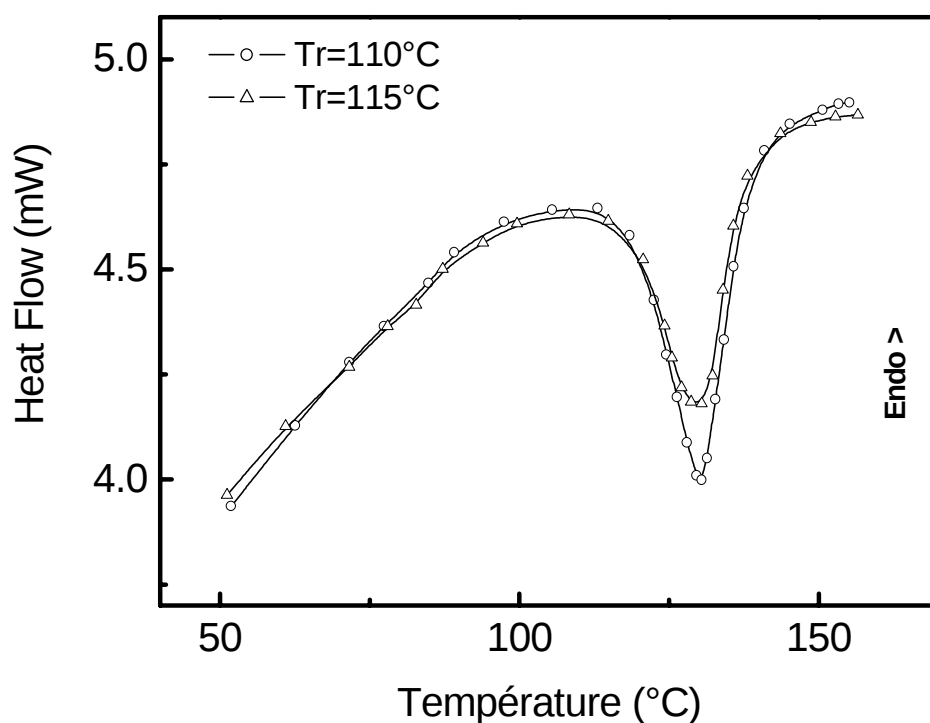


Figure 48 : Spectre de transition DSC pour le PET recuit à 110, 115°C, $m_e=8\text{mg}$, rampe=10°C. (Le pic de fusion n'est pas représenté).

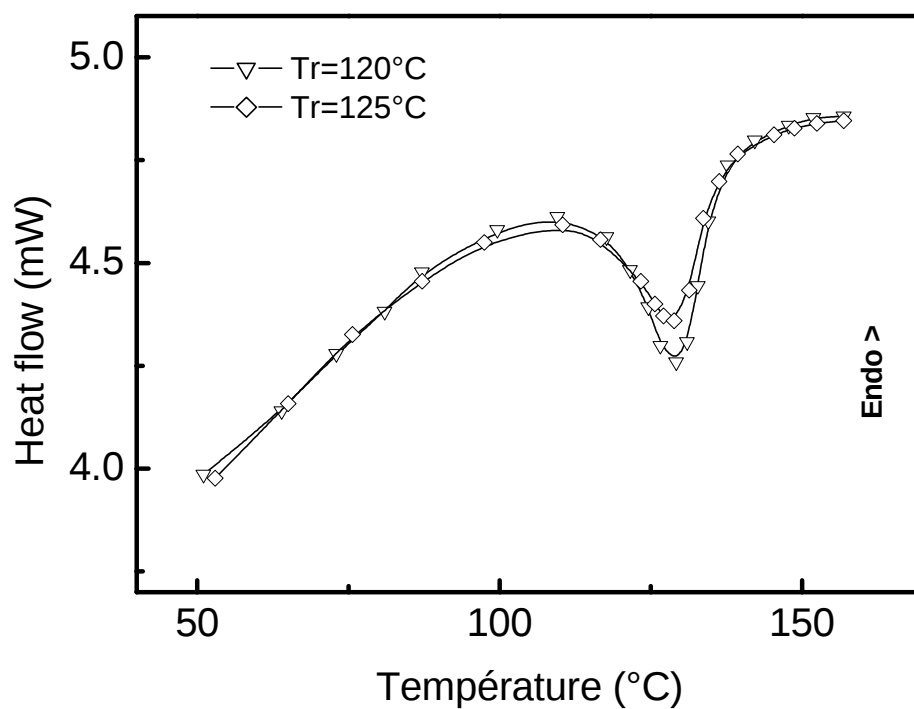


Figure 49 : Spectre de transition DSC pour le PET recuit à 120, 125°C, $m_e=8\text{ mg}$, rampe=10°C. (Le pic de fusion n'est pas représenté).

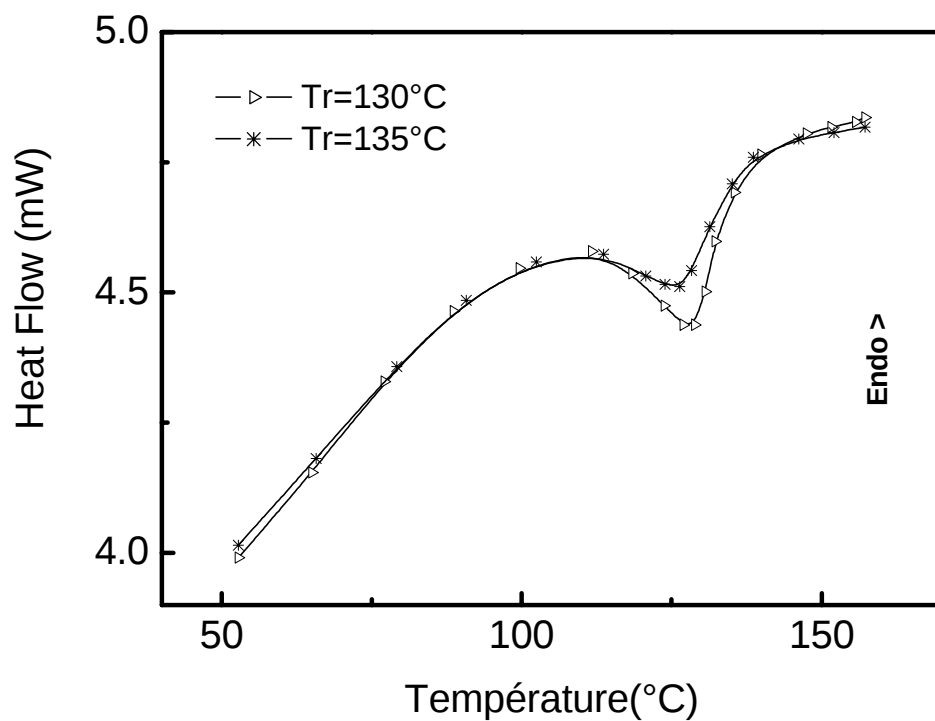


Figure 50 : Spectre de transition DSC pour le PET recuit à 130, 135°C, $m_e=8\text{ mg}$, rampe=10°C. (Le pic de fusion n'est pas représenté).

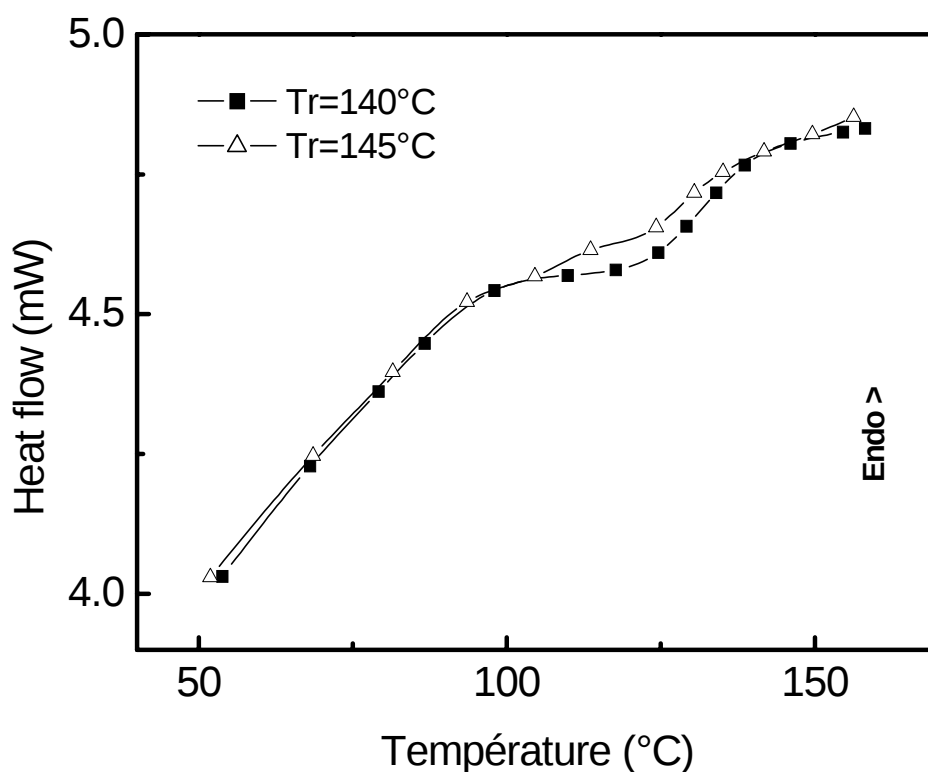


Figure 51 : Spectre de transition DSC pour le PET recuit à 140, 145°C, $m_e=8\text{mg}$, rampe=10°C. (Le pic de fusion n'est pas représenté)

Nous remarquons sur ces figures que l'aire sous le pic exothermique situé à environ 130°C associé à la phase amorphe, tend à diminuer avec l'augmentation de la température du recuit et devient moins importante que celle d'un PET amorphe.

La connaissance des variations d'enthalpie de cristallisation et de fusion nous permet de connaître le pourcentage de cristallinité χ de l'échantillon donné par [IV-14] :

$$\chi = \frac{\Delta H_m - |\Delta H_{cr}|}{\Delta H_{100}} \quad (\text{IV-14})$$

Où

ΔH_{cr} est l'enthalpie de cristallisation

ΔH_m est l'enthalpie de fusion

ΔH_{100} est l'enthalpie de fusion d'un échantillon totalement cristallin.

$\Delta H_{100} = 117.6 \text{ J.g}^{-1}$

Nous avons représenté sur la figure (52) la variation de la valeur absolue des l'enthalpies relatives au pic exothermique en fonction de la température de recuit caoutchoutique pour une durée de 40min dans le four du calorimètre DSC7.

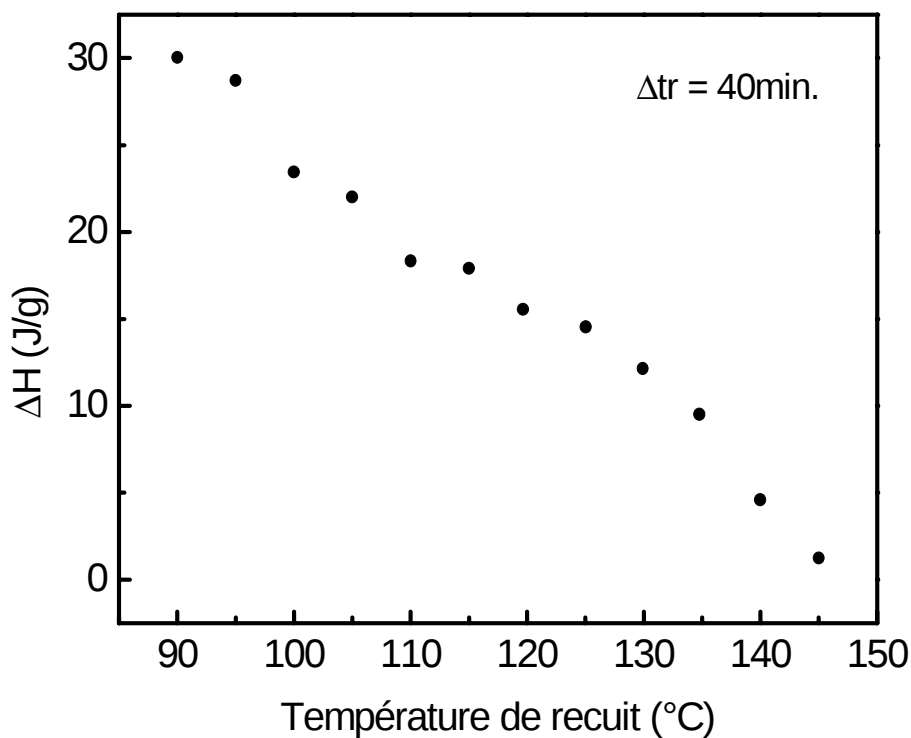


Figure (52) : Evolution des enthalpies relatives au pic de cristallisation en fonction de la température du recuit

Nous avons regroupé sur le tableau 10 les taux de cristallinité calculés par la méthode des courants thermostimulés TSC (eq. IV-13) et par l'analyse enthalpique différentielle DSC (Eq.IV-14). Nous remarquons que la différence

d'estimation de χ par DSC et TSC reste acceptable pour l'ensemble des résultats.

L'influence du recuit caoutchoutique sur le mode de relaxation β n'est pas décelable par DSC.

Par contre, l'influence du recuit caoutchoutique sur le mode de relaxation α est très nette et précise sur un spectre TSC. Dans le cas de la DSC, cette influence est moins perceptible. En effet, la manifestation diélectrique de la transition vitreuse est traduite par un simple saut à C_p qui tend à disparaître quand la cristallinité du matériau augmente.

PET _i	T _r (°C)	χ (TSC) (Eq. III-13)	χ (DSC)	Ecart
1	90	6.03	5.23	0.80
2	95	6.32	6.45	0.13
3	100	7.23	6.78	0.45
4	105	7.72	7.41	0.31
5	110	10.18	9.78	0.40
6	115	12.39	12.42	0.03
7	120	13.51	13.83	0.32
8	125	17.11	16.68	0.43
9	130	20.93	20.95	0.02
10	135	22.55	22.44	0.11
11	140	27.54	27.13	0.41
12	145	33.21	31.13	2.08

Tableau (10) : Taux de cristallinité par TSC et DSC

II-3- Discussion :

Par la technique des courants thermiquement stimulés (TSC), nous avons mis en évidence l'effet du recuit caoutchoutique sur le mode de relaxation principal α . Cet effet se traduit par l'apparition sur un spectre TSC d'un phénomène de relaxation bimodal. Le mode de relaxation

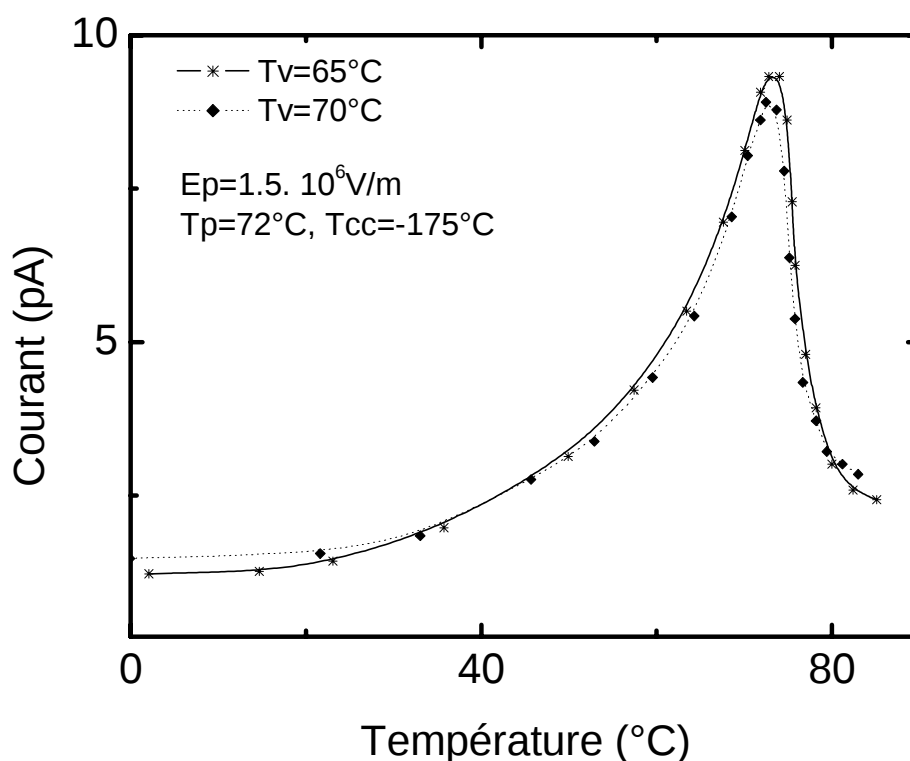


Figure (82) : Influence du vieillissement physique isochrone ($T_v = 60, 65, 70^\circ\text{C}$), $\Delta t_v = 30 \text{ min}$. (le pic β n'est pas représenté)

Les spectres de thermocourants obtenus montrent une diminution de l'intensité des pics relatifs à la relaxation α (mode de relaxation principal) quand la température du vieillissement s'approche de la température de transition vitreuse.

Pour la gamme de températures de vieillissement comprises entre 30 et 40°C, le vieillissement ne semble pas affecter considérablement le mouvement des chaînes impliquées dans la relaxation principale comme le montre les figures 78 et 79.

En effet, lors de sa mise en œuvre, le polymère est refroidit brusquement depuis la fusion « obtention d'un polymère amorphe », sa viscosité augmente brutalement lors du franchissement de la zone de transition vitreuse ; la mobilité moléculaire devient trop faible pour que le polymère adopte sa configuration d'équilibre, le matériau se fige en quelque sorte avec un excès de volume et d'enthalpie. A une température plus basse que la température

de transition vitreuse, la mobilité résiduelle va permettre une évolution du matériau vers son état d'équilibre. En effet, pour la gamme 30-40°C la mobilité est faible et ceci induit un retour lent vers l'équilibre qui se traduit par une diminution du pic TSC relatif à la relaxation principale.

Pour le mode de relaxation secondaire (pic β), l'influence du recuit vitreux semble insignifiante, le matériau est dans ce cas figé dans une configuration qui ne lui permet pas à cause de sa faible mobilité de rejoindre son état d'équilibre.

Pour la gamme de T_v comprises entre 45 et 60°C, le mode de relaxation principal subit une importante diminution en amplitude notamment pour 50 et 55°C comme l'illustrent les figures 80 et 81.

Pour des températures de vieillissement supérieures à 60°C et inférieures à T_g (figure 82), les pics TSC relatifs au mode principal ralentissent leur décroissance. Ceci est dû au fait que lorsqu'on s'approche de la température de transition vitreuse, l'écart entre la configuration d'équilibre du matériau et l'équilibre métastable est peu important. Le matériau évolue rapidement et la gamme des températures de vieillissement ou bien zone d'influence du recuit vitreux se trouve réduite.

Nous avons représenté sur la figure (83) l'évolution de l'intensité aux maximums des pics en fonction de la température du recuit vitreux. Cette dernière est décrite par une loi non linéaire.

De ce qui précède nous pouvons conclure que la zone d'influence du vieillissement physique pour le PET amorphe est comprise entre 50 et 60°C soit 15 à 25°C au dessous de T_g . Ce résultat rejoint ceux rencontrés dans la littérature pour la plupart des polymères amorphes [99,102, 155-157].

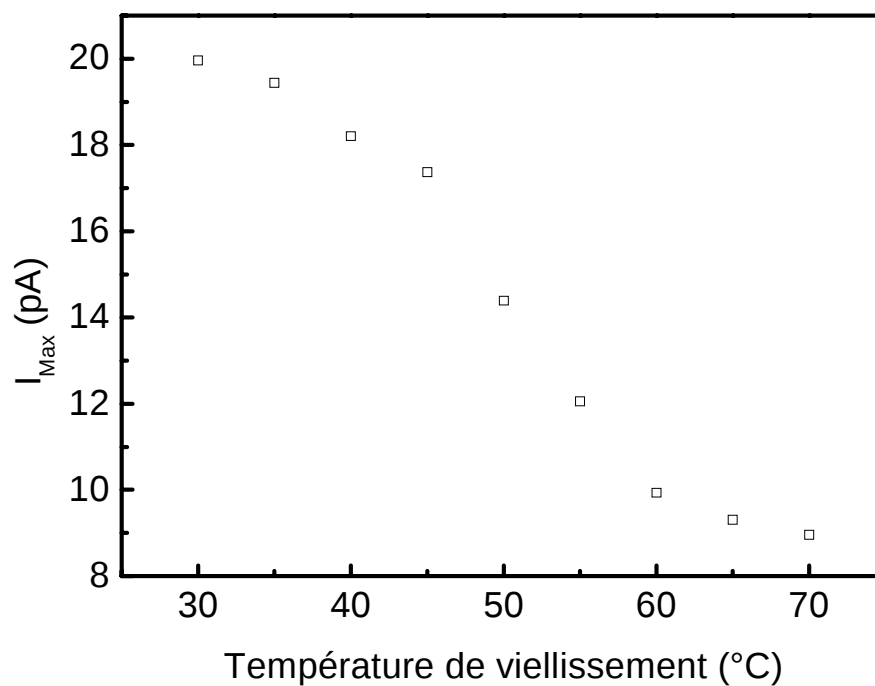


Figure (83) : Variation de l'intensité du maximum des pics en fonction de la température du vieillissement.

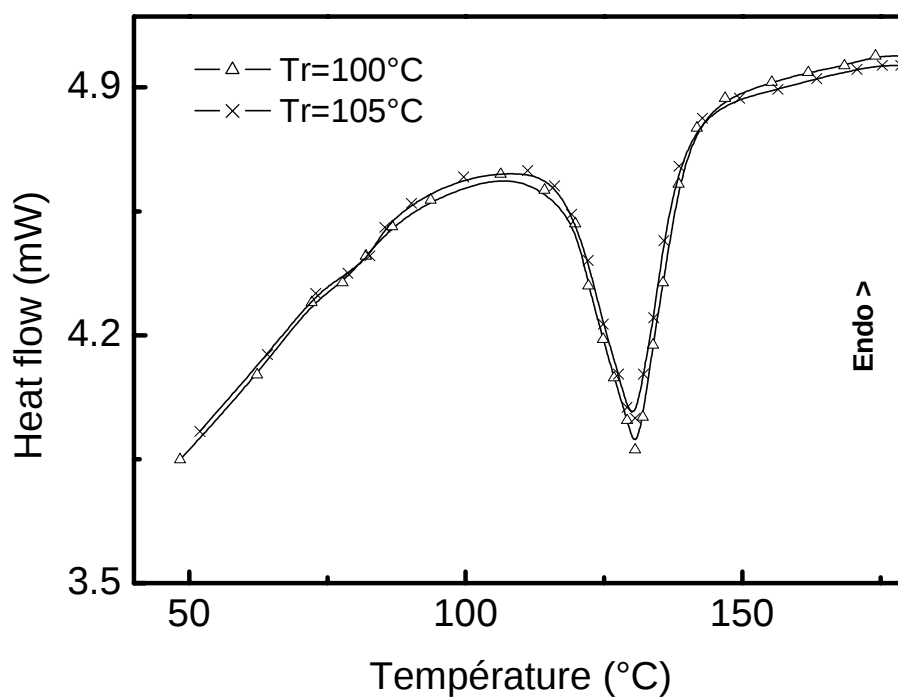


Figure 47 : Spectre de transition DSC pour le PET recuit à 100, 105°C, $m_e=8\text{ mg}$, $\text{rampe}=10^\circ\text{C}$. (Le pic de fusion n'est pas représenté)

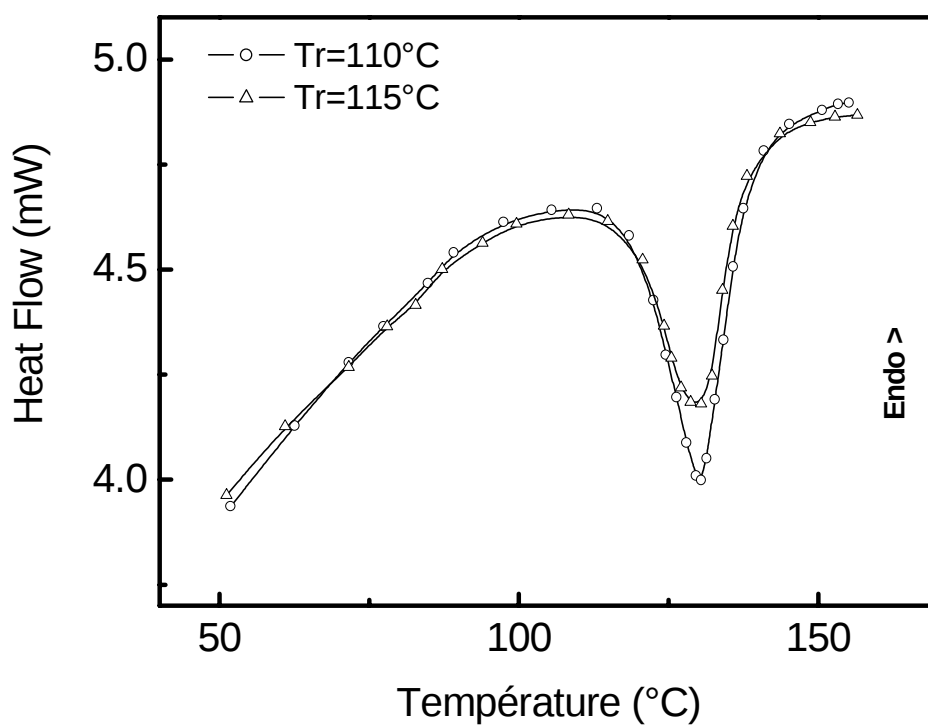


Figure 48 : Spectre de transition DSC pour le PET recuit à 110, 115°C, $m_e=8\text{ mg}$, rampe=10°C. (Le pic de fusion n'est pas représenté).

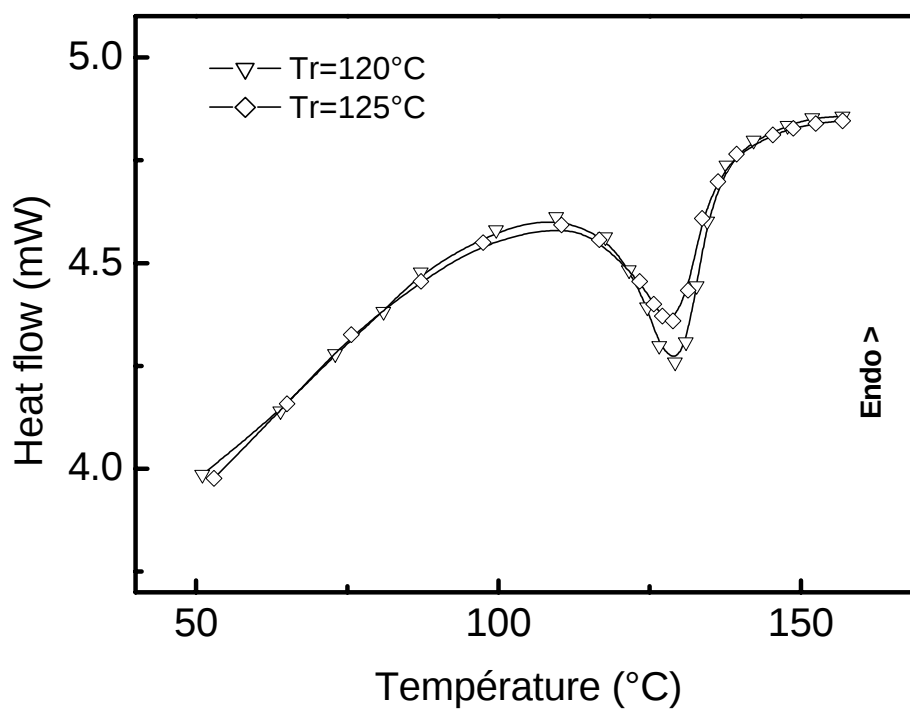


Figure 49 : Spectre de transition DSC pour le PET recuit à 120, 125°C, $m_e=8\text{ mg}$, rampe=10°C. (Le pic de fusion n'est pas représenté).

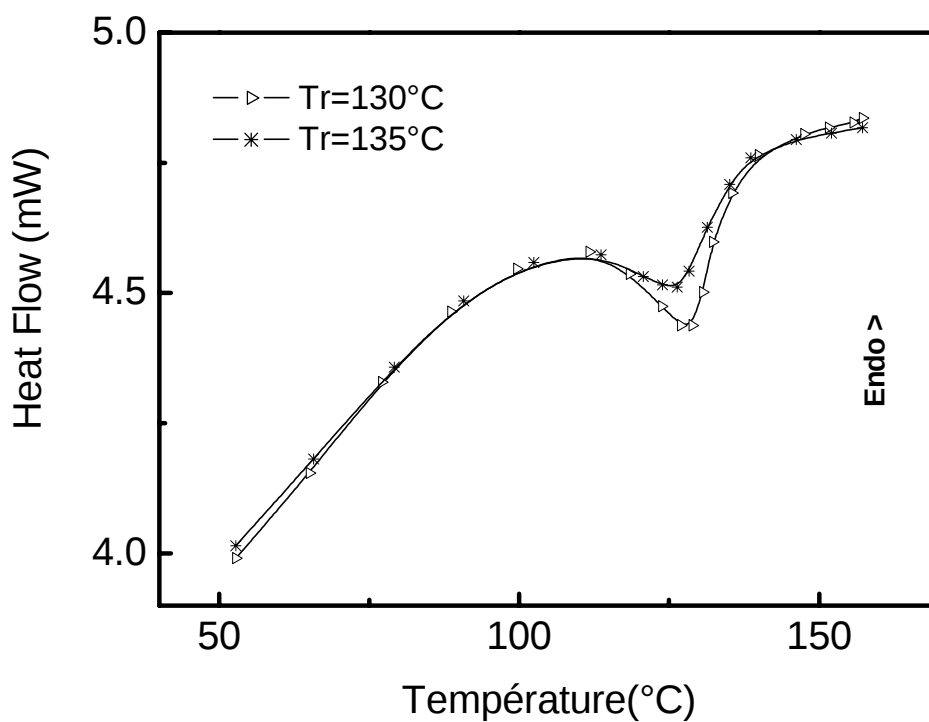


Figure 50 : Spectre de transition DSC pour le PET recuit à 130, 135°C, $m_e=8\text{mg}$, rampe=10°C. (Le pic de fusion n'est pas représenté).

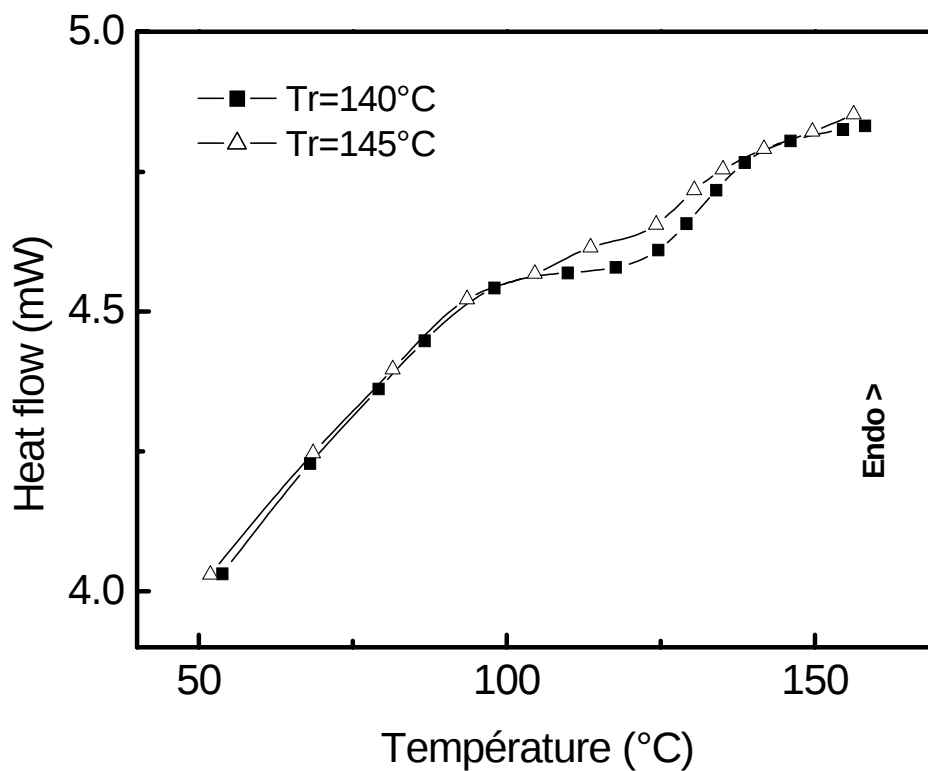


Figure 51 : Spectre de transition DSC pour le PET recuit à 140, 145°C, $m_e=8\text{mg}$, rampe=10°C. (Le pic de fusion n'est pas représenté)

Nous remarquons sur ces figures que l'aire sous le pic exothermique situé à environ 130°C associé à la phase amorphe, tend à diminuer avec l'augmentation de la température du recuit et devient moins importante que celle d'un PET amorphe.

La connaissance des variations d'enthalpie de cristallisation et de fusion nous permet de connaître le pourcentage de cristallinité χ de l'échantillon donné par [IV-14] :

$$\chi = \frac{\Delta H_m - |\Delta H_{cr}|}{\Delta H_{100}} \quad (\text{IV-14})$$

Où

ΔH_{cr} est l'enthalpie de cristallisation

ΔH_m est l'enthalpie de fusion

ΔH_{100} est l'enthalpie de fusion d'un échantillon totalement cristallin.

$\Delta H_{100} = 117.6 \text{ J.g}^{-1}$

Nous avons représenté sur la figure (52) la variation de la valeur absolue des l'enthalpies relatives au pic exothermique en fonction de la température de recuit caoutchoutique pour une durée de 40min dans le four du calorimètre DSC7.

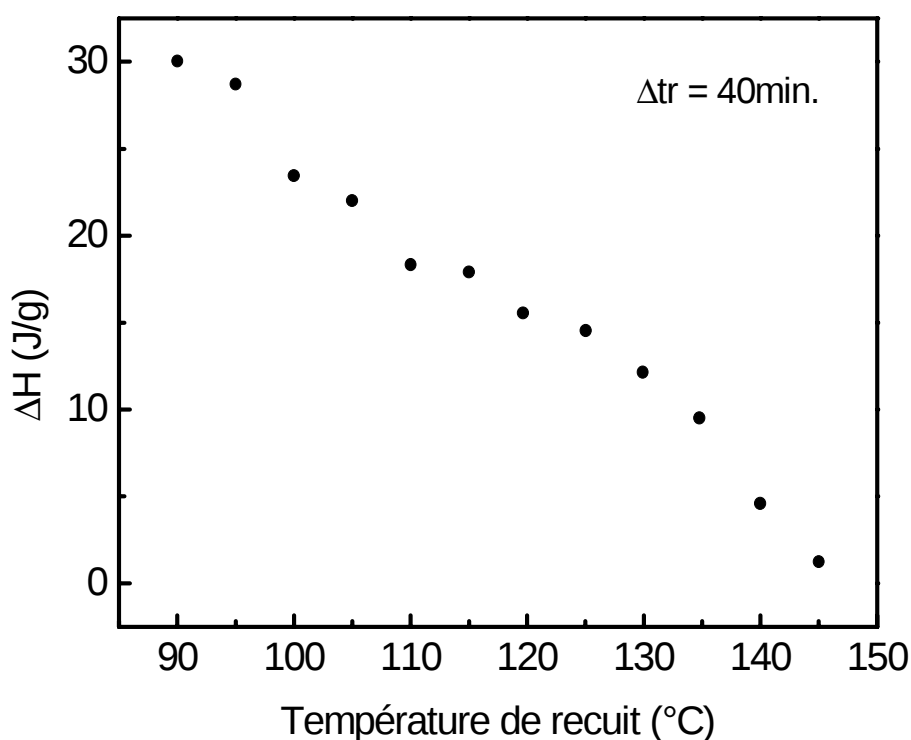


Figure (52) : Evolution des enthalpies relatives au pic de cristallisation en fonction de la température du recuit

Nous avons regroupé sur le tableau 10 les taux de cristallinité calculés par la méthode des courants thermostimulés TSC (eq. IV-13) et par l'analyse enthalpique différentielle DSC (Eq.IV-14). Nous remarquons que la différence d'estimation de χ par DSC et TSC reste acceptable pour l'ensemble des résultats.

L'influence du recuit caoutchoutique sur le mode de relaxation β n'est pas décelable par DSC.

Par contre, l'influence du recuit caoutchoutique sur le mode de relaxation α est très nette et précise sur un spectre TSC. Dans le cas de la DSC, cette influence est moins perceptible. En effet, la manifestation diélectrique de la transition vitreuse est traduite par un simple saut à C_p qui tend à disparaître quand la cristallinité du matériau augmente.

PET _i	T _r (°C)	χ (TSC) (Eq. III-13)	χ (DSC)	Ecart
1	90	6.03	5.23	0.80
2	95	6.32	6.45	0.13
3	100	7.23	6.78	0.45
4	105	7.72	7.41	0.31
5	110	10.18	9.78	0.40
6	115	12.39	12.42	0.03
7	120	13.51	13.83	0.32
8	125	17.11	16.68	0.43
9	130	20.93	20.95	0.02
10	135	22.55	22.44	0.11
11	140	27.54	27.13	0.41
12	145	33.21	31.13	2.08

Tableau (10) : Taux de cristallinité par TSC et DSC

II-3- Discussion :

Par la technique des courants thermiquement stimulés (TSC), nous avons mis en évidence l'effet du recuit caoutchoutique sur le mode de relaxation principal α . Cet effet se traduit par l'apparition sur un spectre TSC d'un phénomène de relaxation bimodal. Le mode de relaxation

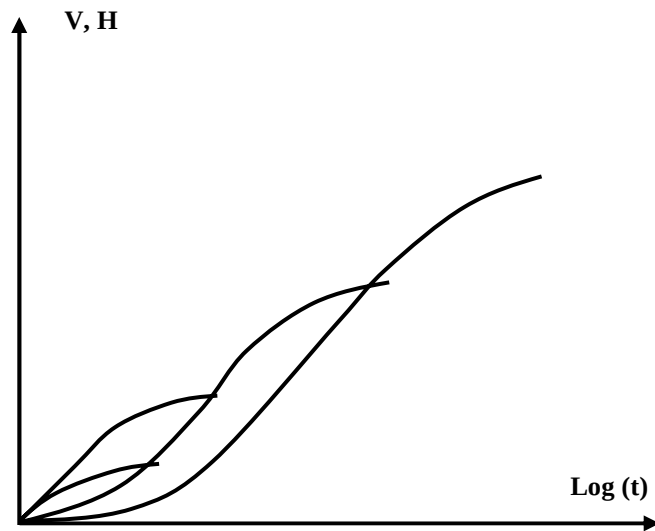


Figure (88) : Variation schématique du volume spécifique et de l'enthalpie au cours du vieillissement. De la gauche vers la droite : courbes obtenues à température décroissante.

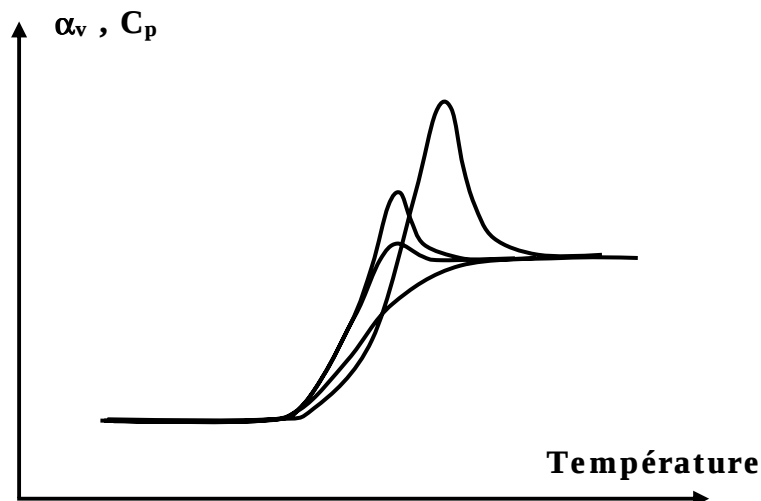


Figure (89) : Variation du coefficient de dilatation thermique et de la chaleur spécifique en fonction de la température pour différents temps de vieillissement.

Les mesures DSC ont été effectuées dans un calorimètre Perkin - Elmer 7 avec un système de refroidissement à circulation d'azote. Comme pour les enregistrements précédents, la température de l'instrument a été calibrée avec de l'indium à 20°C/min (figure 90).

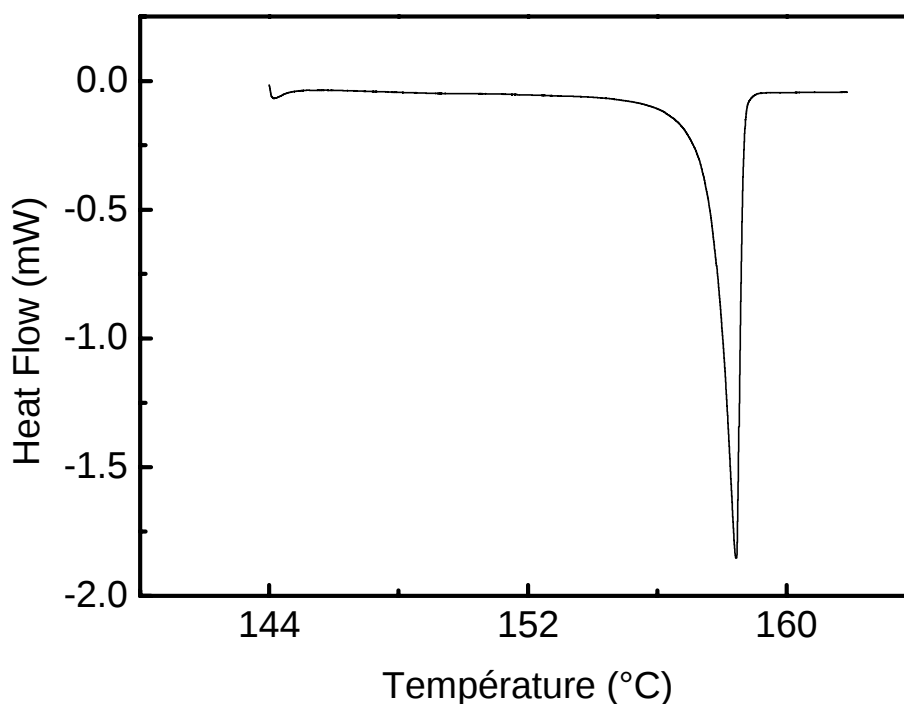


Figure (90) : Calibration de la température du calorimètre DSC7, Pic de fusion de l'indium (10mg) $dT^+/dt=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Les échantillons de PET utilisés ont été fournis par la société DUPONT S.A sous forme de films de 1mm d'épaisseur. Le même échantillon d'une masse de 11mg a été utilisé pour l'ensemble des mesures.

L'échantillon à étudier a été soumis à de différents traitements thermiques afin d'obtenir différents taux de cristallinité.

L'échantillon amorphe est préparé par une trempe dans de la glace depuis la fusion. Le reste des traitements thermiques ont été effectués dans le four du calorimètre.

Le PET19 (polyéthylène Terephthalate à 19% de cristallinité) est obtenu par un chauffage à partir de 30°C de l'échantillon amorphe jusqu'à 130°C avec une rampe de 2°C/min. Cette dernière paraît relativement faible.

En effet, elle permet l'observation du phénomène « fusion-cristallisation-refusion » [162] relevé à hautes températures sur un thermogramme DSC. Ce phénomène apparaît lorsque la vitesse de chauffe est faible [162], mais il n'influe pas sur les mesures dans la gamme 60-100°C. Cette remontée à 2°C/min permet d'autre part l'obtention d'un échantillon semicristallin à des taux différents selon la température d'interruption du chauffage. Pour le PET31(31%) et le PET47(47%) les température finales sont respectivement 145°C et 165°C.

Les échantillons sont ensuite refroidis après un maintien de 15min à T_r à 40°C/min depuis la température du traitement de cristallisation jusqu'à la température du vieillissement T_v .

Pour l'échantillon amorphe, un recuit vitreux à 55°C pendant 2800min, 220 min, 60 min, 10min permet l'enregistrement du thermogramme illustré sur les figures 91 et 92. Ce dernier a été obtenu avec une rampe de 10°C/min.

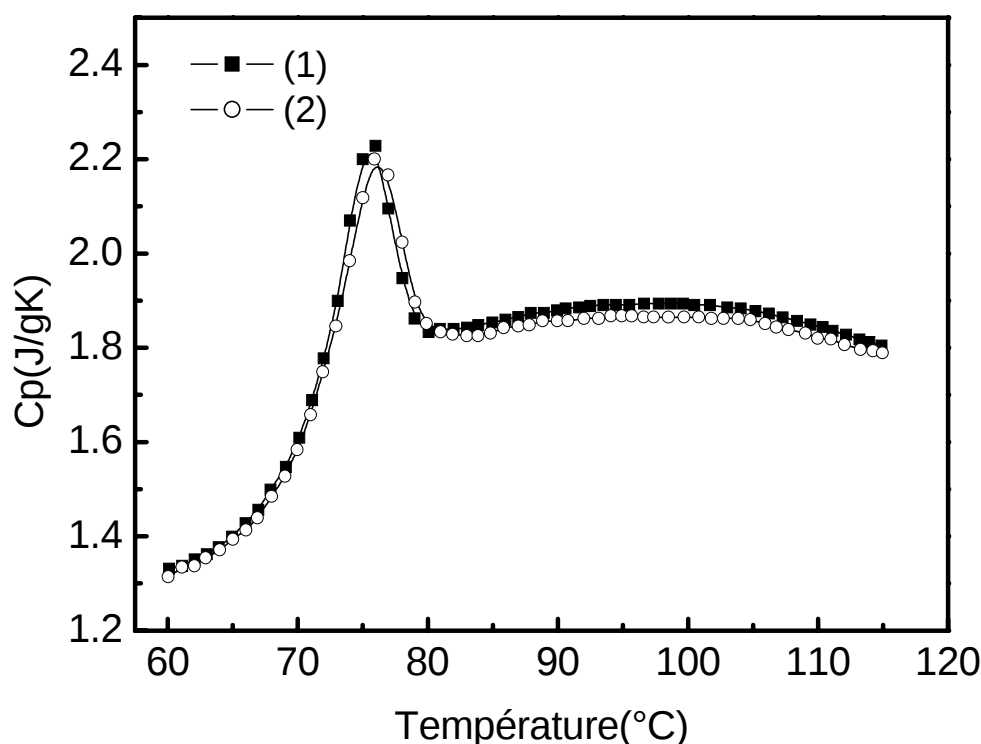


Figure (91) : Thermogramme DSC du Polyéthylène Terephthalate amorphe ayant subi un vieillissement isotherme à 55°C pendant : (1) 2800 min. (2) 220 min.

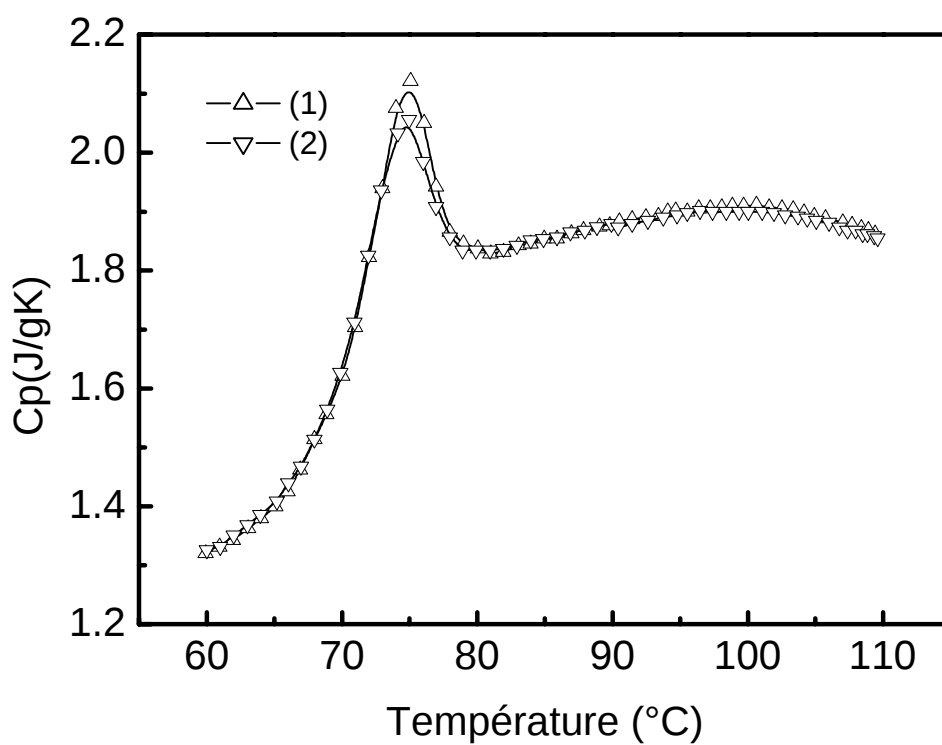


Figure (92) : Thermogramme DSC du Polyéthylène Terephthalate amorphe ayant subi un vieillissement isotherme à 55°C pendant : **(1)** 60min. **(2)** 10min.

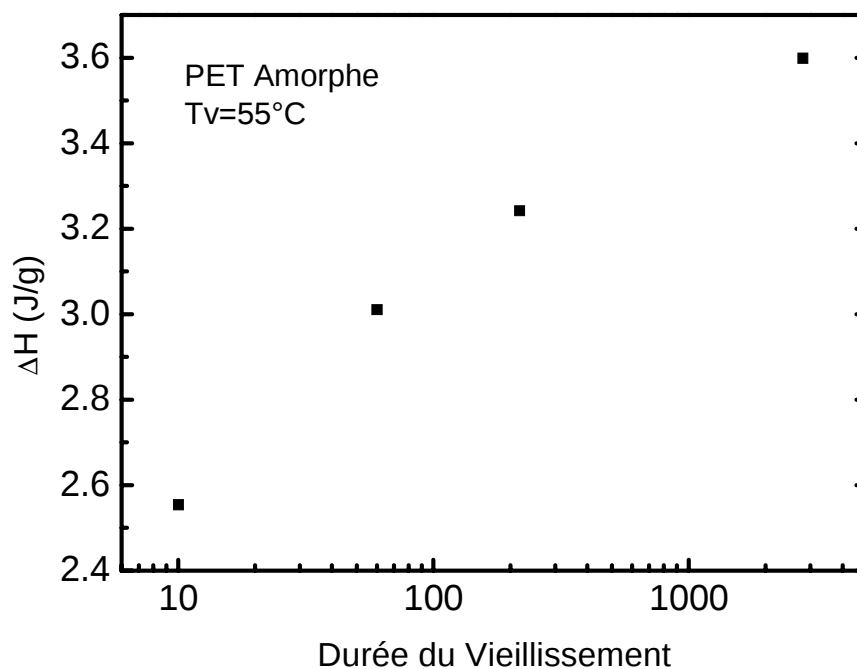


Figure (93) : Variation de l'enthalpie lors du saut de la capacité calorifique associé à la recouvrance en fonction de la durée du vieillissement pour le PET amorphe.

Les thermogrammes illustrent nettement l'effet de la recouvrance du phénomène de vieillissement.

Les pics endothermiques observés mettent en évidence les sauts de la capacité calorifique associés à la recouvrance de la relaxation structurale.

Les thermogrammes enregistrés sur la gamme 60-90°C pour le PET amorphe montrent un décalage des pics endothermiques vers les hautes températures et une croissance d'amplitude de la capacité calorifique lorsque la durée du vieillissement augmente.

L'enthalpie mise en jeu, calculée à partir de la surface sous le pic de transition augmente quand le vieillissement physique devient de plus en plus long (figure 93).

Les thermogrammes représentés sur la figures 94 et 95, illustrent l'évolution du pic endothermique pour une température de vieillissement $T_v=60^\circ\text{C}$ dans la gamme 60-90°C.

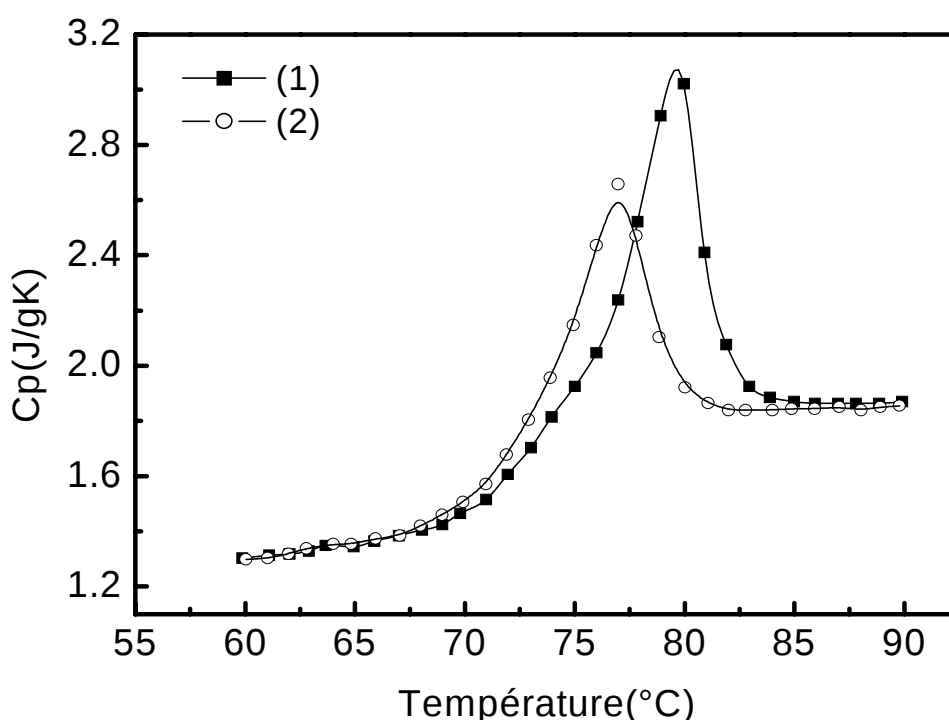


Figure (94) : Thermogramme DSC du α -Polyéthylène Terephthalate amorphe ayant subi un vieillissement isotherme à 60°C pendant : (1) 120 min. (2) 60 min. Pour des durées supérieures à deux heures, les thermogrammes présentent la même allure ce qui indique que le matériau a atteint son équilibre à cette température et à ce temps.

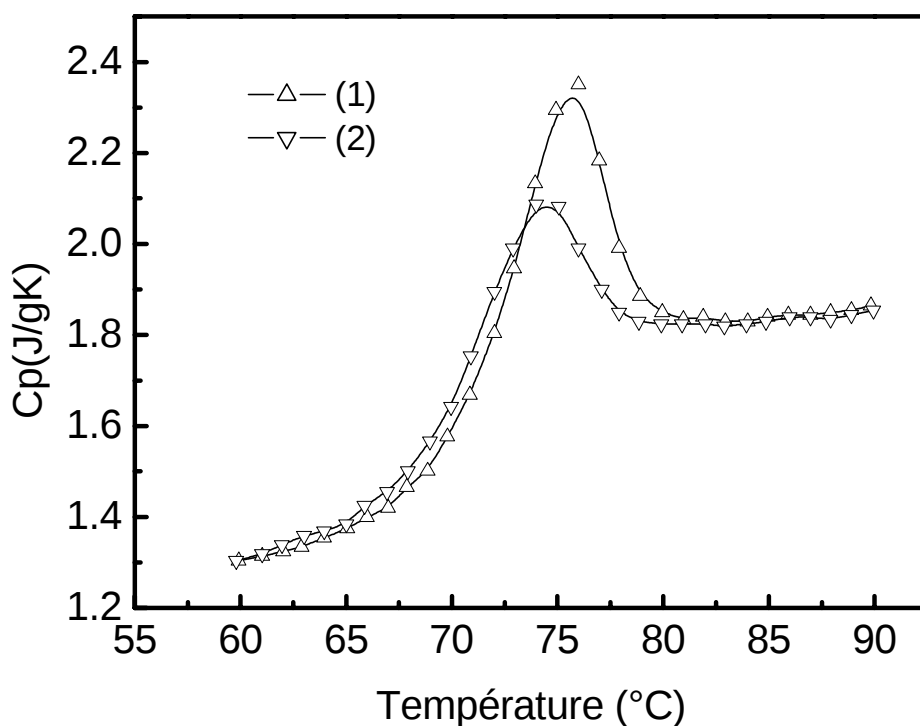


Figure (95) : Thermogramme DSC du α -Polyéthylène Terephthalate amorphe ayant subi un vieillissement isotherme à 60°C pendant : (1) 10 min. (2) 5 min. Pour des durées supérieures à deux heures, les thermogrammes présentent la même allure ce qui indique que le matériau a atteint son équilibre à cette température et à ce temps.

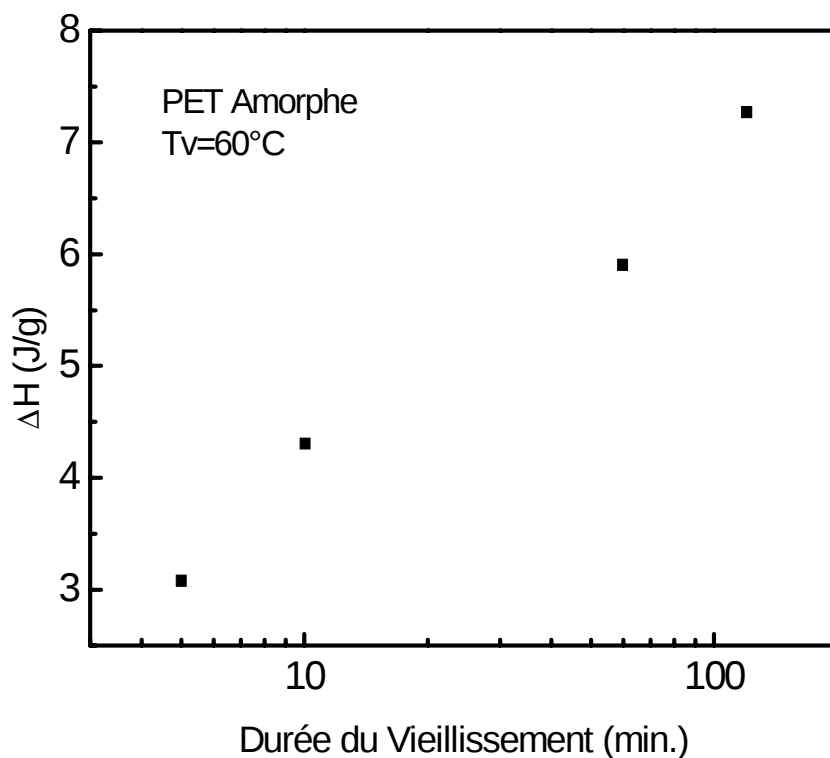


Figure (96) : Variation de l'enthalpie lors du saut de la capacité calorifique associé à la recouvrance en fonction de la durée du vieillissement.

Les pics endothermiques sont de plus en plus décalés vers les hautes températures avec une croissance de l'amplitude et donc de l'enthalpie (fig.96).

A cette température ($T_v=60^\circ\text{C}$) et pour une durée de vieillissement supérieure à deux heures, les thermogrammes se superposent et présentent la même allure. Le phénomène de vieillissement sature comme dans le cas des enregistrements TSC.

Le décalage vers les hautes températures est dû à la décroissance de la mobilité nécessaire à la recouvrance volumique et enthalpique. La magnitude des pics endothermiques est une mesure directe de la relaxation enthalpique durant le processus de vieillissement [112].

La figure (97) illustre l'effet du vieillissement physique sur un PET semicristallin (19%) (PET19).

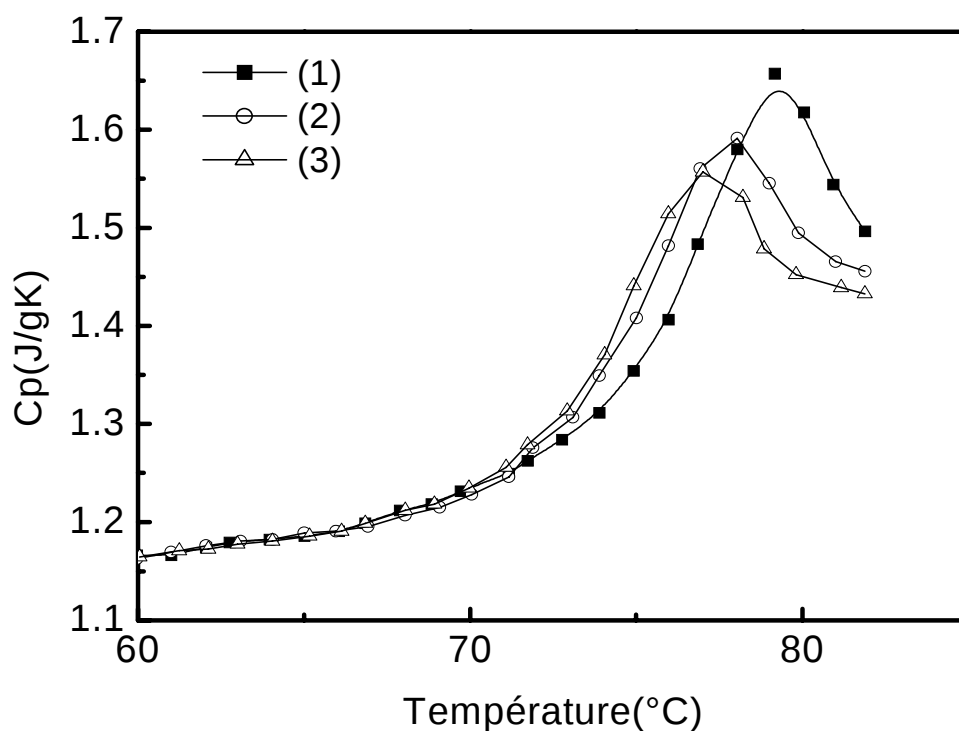


Figure (97) : Thermogramme DSC du Polyéthylène Terephthalate semicristallin ($\chi \approx 19\%$) ayant subi un vieillissement isotherme à 55°C pendant : (1) 960 min. (2) 290 min. (3) 120 min.

II-3- Discussion :

Par la technique des courants thermiquement stimulés (TSC), nous avons mis en évidence l'effet du recuit caoutchoutique sur le mode de relaxation principal α . Cet effet se traduit par l'apparition sur un spectre TSC d'un phénomène de relaxation bimodal. Le mode de relaxation

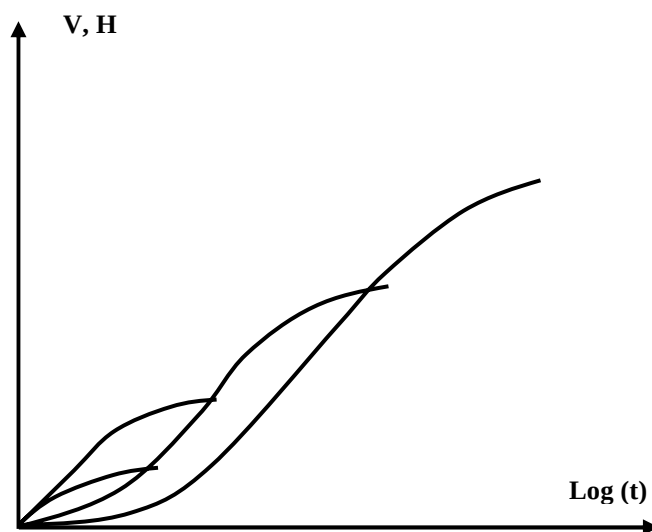


Figure (88) : Variation schématique du volume spécifique et de l'enthalpie au cours du vieillissement. De la gauche vers la droite : courbes obtenues à température décroissante.

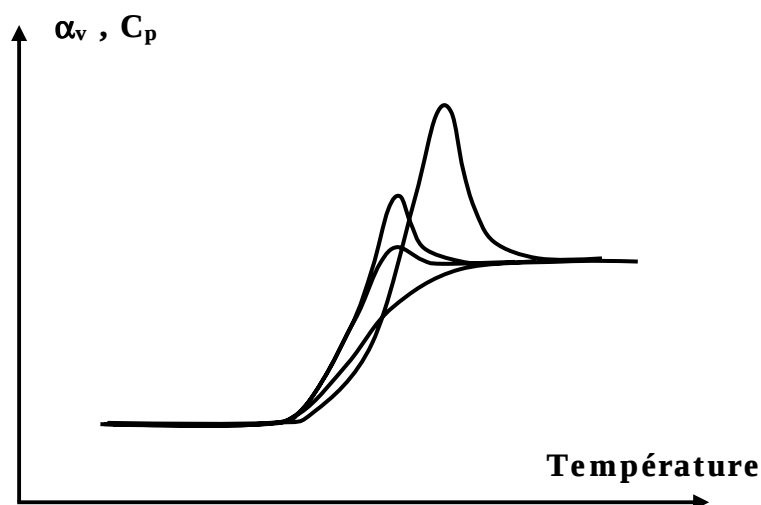


Figure (89) : Variation du coefficient de dilatation thermique et de la chaleur spécifique en fonction de la température pour différents temps

Les mesures DSC ont été effectuées dans un calorimètre Perkin - Elmer 7 avec un système de refroidissement à circulation d'azote. Comme pour les enregistrements précédents, la température de l'instrument a été calibrée avec de l'indium à 20°C/min (figure 90).

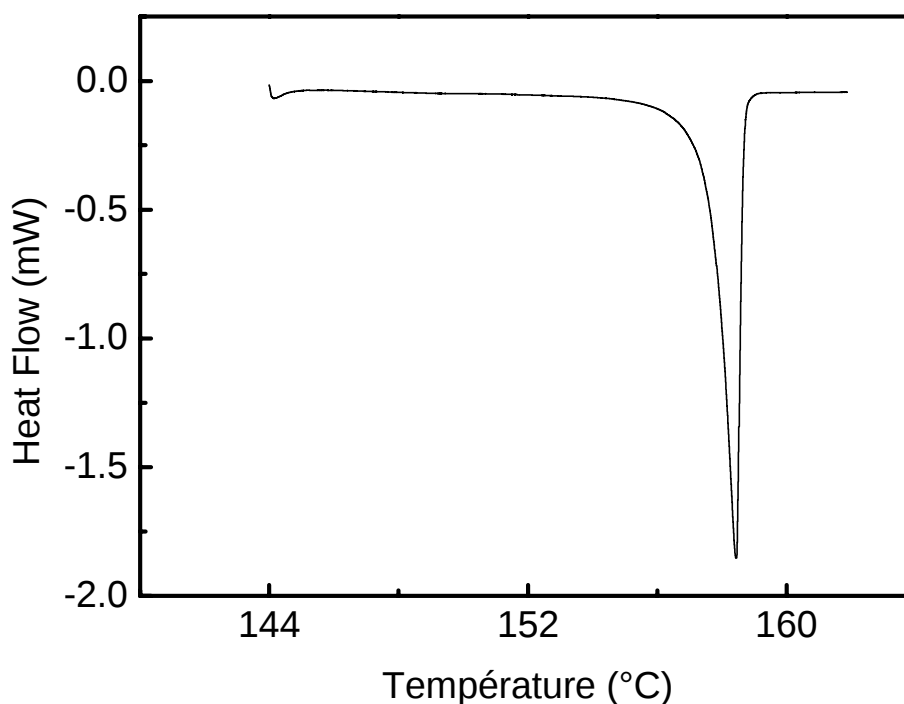


Figure (90) : Calibration de la température du calorimètre DSC7, Pic de fusion de l'indium (10mg) $dT^+/dt=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Les échantillons de PET utilisés ont été fournis par la société DUPONT S.A sous forme de films de 1mm d'épaisseur. Le même échantillon d'une masse de 11mg a été utilisé pour l'ensemble des mesures.

L'échantillon à étudier a été soumis à de différents traitements thermiques afin d'obtenir différents taux de cristallinité.

L'échantillon amorphe est préparé par une trempe dans de la glace depuis la fusion. Le reste des traitements thermiques ont été effectués dans le four du calorimètre.

Le PET19 (polyéthylène Terephthalate à 19% de cristallinité) est obtenu par un chauffage à partir de 30°C de l'échantillon amorphe jusqu'à 130°C avec une rampe de 2°C/min. Cette dernière paraît relativement faible.

En effet, elle permet l'observation du phénomène « fusion-cristallisation-refusion » [162] relevé à hautes températures sur un thermogramme DSC. Ce phénomène apparaît lorsque la vitesse de chauffe est faible [162], mais il n'influe pas sur les mesures dans la gamme 60-100°C. Cette remontée à 2°C/min permet d'autre part l'obtention d'un échantillon semicristallin à des taux différents selon la température d'interruption du chauffage. Pour le PET31(31%) et le PET47(47%) les température finales sont respectivement 145°C et 165°C.

Les échantillons sont ensuite refroidis après un maintien de 15min à T_r à 40°C/min depuis la température du traitement de cristallisation jusqu'à la température du vieillissement T_v .

Pour l'échantillon amorphe, un recuit vitreux à 55°C pendant 2800min, 220 min, 60 min, 10min permet l'enregistrement du thermogramme illustré sur les figures 91 et 92. Ce dernier a été obtenu avec une rampe de 10°C/min.

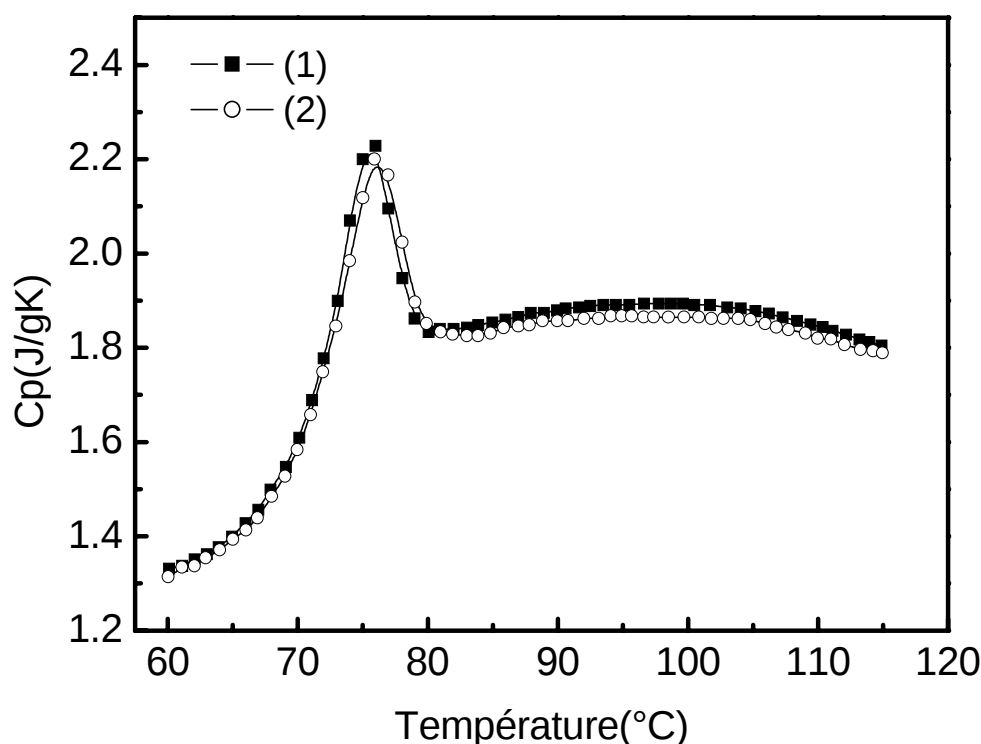


Figure (91) : Thermogramme DSC du Polyéthylène Terephthalate amorphe ayant subi un vieillissement isotherme à 55°C pendant : (1) 2800 min. (2) 220 min.

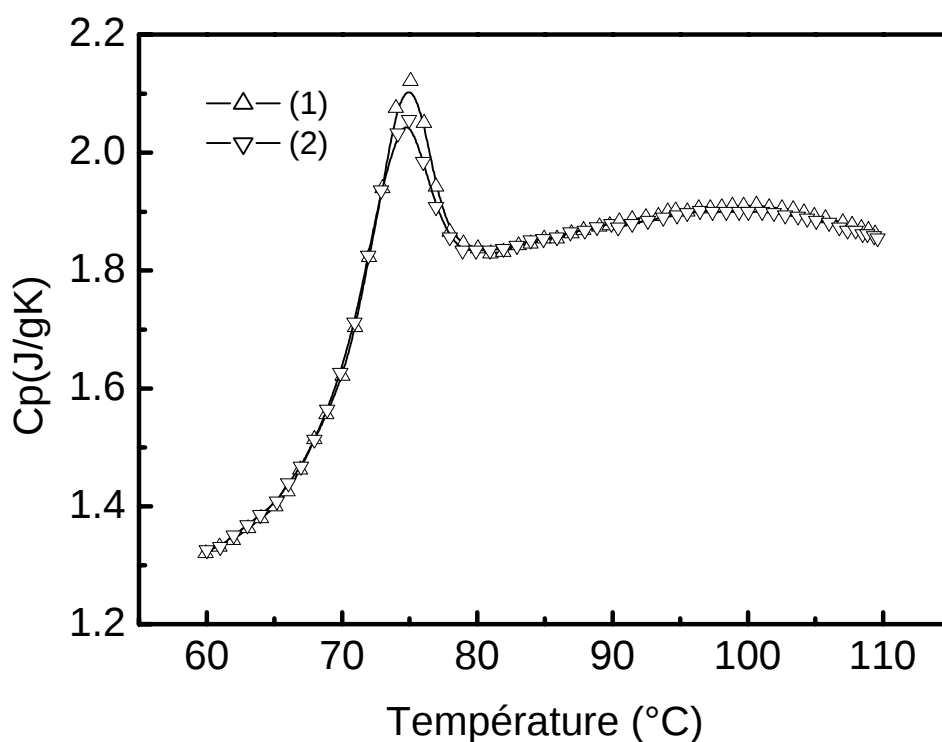


Figure (92) : Thermogramme DSC du Polyéthylène Terephthalate amorphe ayant subi un vieillissement isotherme à 55°C pendant : **(1)** 60min. **(2)** 10min.

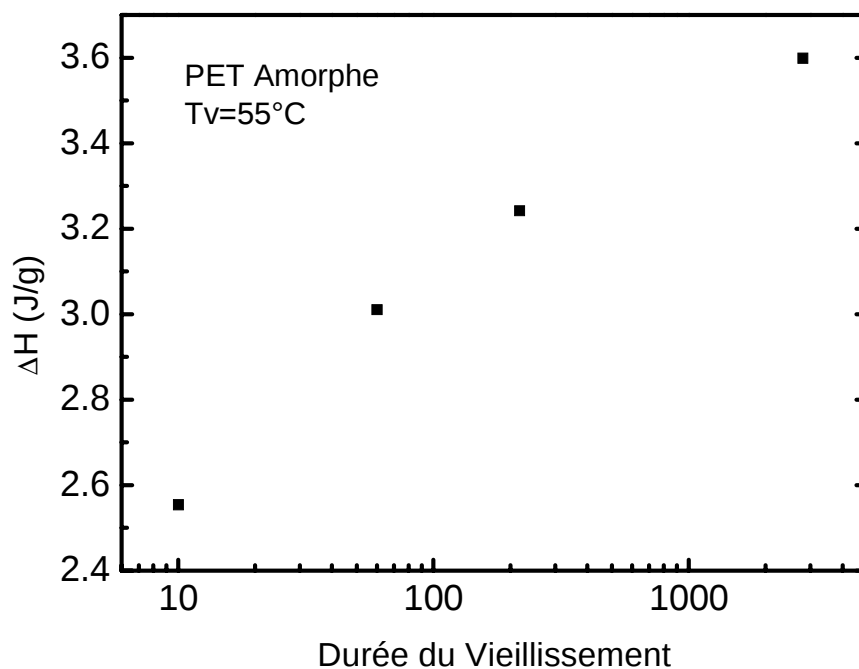


Figure (93) : Variation de l'enthalpie lors du saut de la capacité calorifique associé à la recouvrance en fonction de la durée du vieillissement pour le PET amorphe.

Les thermogrammes illustrent nettement l'effet de la recouvrance du phénomène de vieillissement.

Les pics endothermiques observés mettent en évidence les sauts de la capacité calorifique associés à la recouvrance de la relaxation structurale.

Les thermogrammes enregistrés sur la gamme 60-90°C pour le PET amorphe montrent un décalage des pics endothermiques vers les hautes températures et une croissance d'amplitude de la capacité calorifique lorsque la durée du vieillissement augmente.

L'enthalpie mise en jeu, calculée à partir de la surface sous le pic de transition augmente quand le vieillissement physique devient de plus en plus long (figure 93).

Les thermogrammes représentés sur la figures 94 et 95, illustrent l'évolution du pic endothermique pour une température de vieillissement $T_v=60^\circ\text{C}$ dans la gamme 60-90°C.

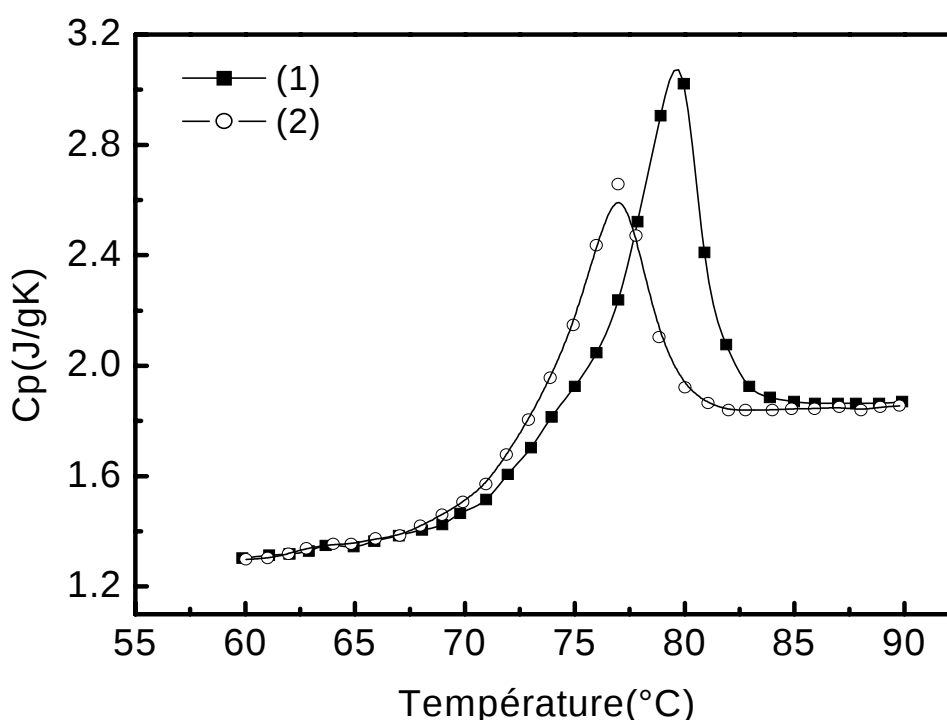


Figure (94) : Thermogramme DSC du α -Polyéthylène Terephthalate amorphe ayant subi un vieillissement isotherme à 60°C pendant : (1) 120 min. (2) 60 min. Pour des durées supérieures à deux heures, les thermogrammes présentent la même allure ce qui indique que le matériau a atteint son équilibre à cette température et à ce temps.

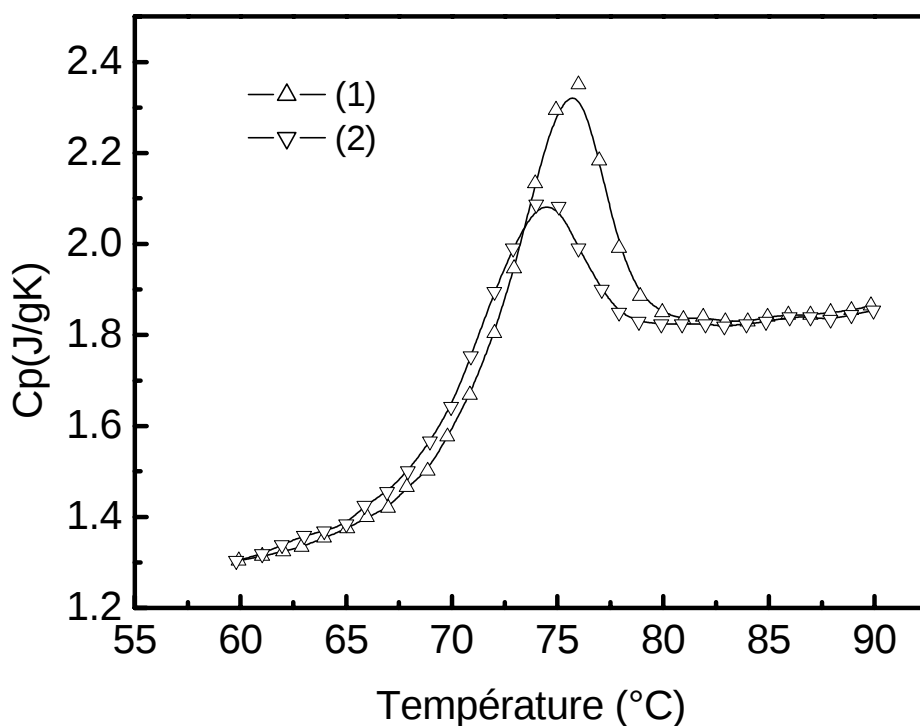


Figure (95) : Thermogramme DSC du α -Polyéthylène Terephthalate amorphe ayant subi un vieillissement isotherme à 60°C pendant : (1) 10 min. (2) 5 min. Pour des durées supérieures à deux heures, les thermogrammes présentent la même allure ce qui indique que le matériau a atteint son équilibre à cette température et à ce temps.

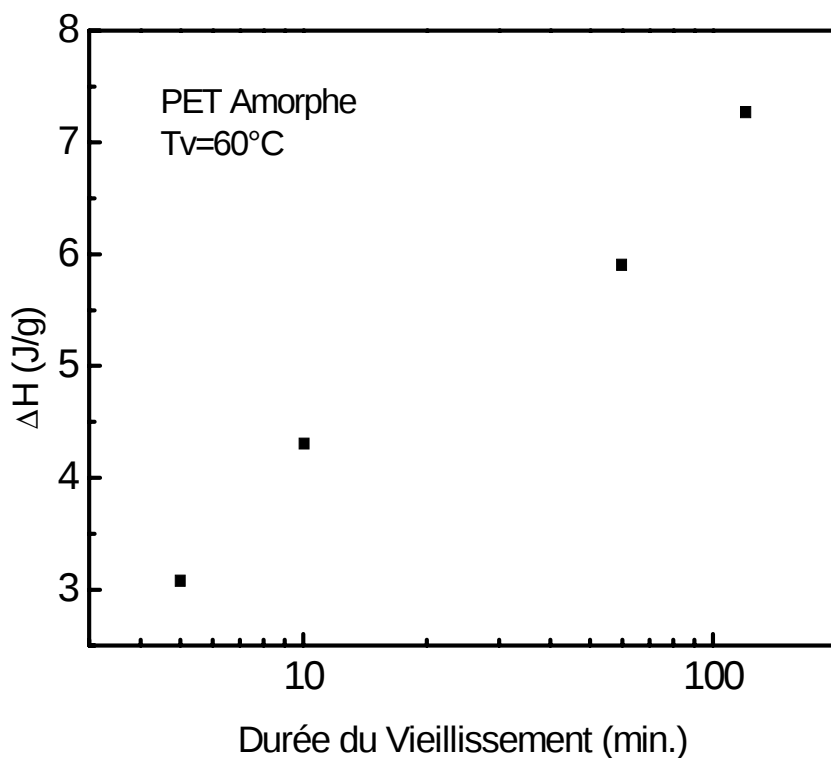


Figure (96) : Variation de l'enthalpie lors du saut de la capacité calorifique associé à la recouvrance en fonction de la durée du vieillissement.

Les pics endothermiques sont de plus en plus décalés vers les hautes températures avec une croissance de l'amplitude et donc de l'enthalpie (fig.96).

A cette température ($T_v=60^\circ\text{C}$) et pour une durée de vieillissement supérieure à deux heures, les thermogrammes se superposent et présentent la même allure. Le phénomène de vieillissement sature comme dans le cas des enregistrements TSC.

Le décalage vers les hautes températures est dû à la décroissance de la mobilité nécessaire à la recouvrance volumique et enthalpique. La magnitude des pics endothermiques est une mesure directe de la relaxation enthalpique durant le processus de vieillissement [112].

La figure (97) illustre l'effet du vieillissement physique sur un PET semicristallin (19%) (PET19).

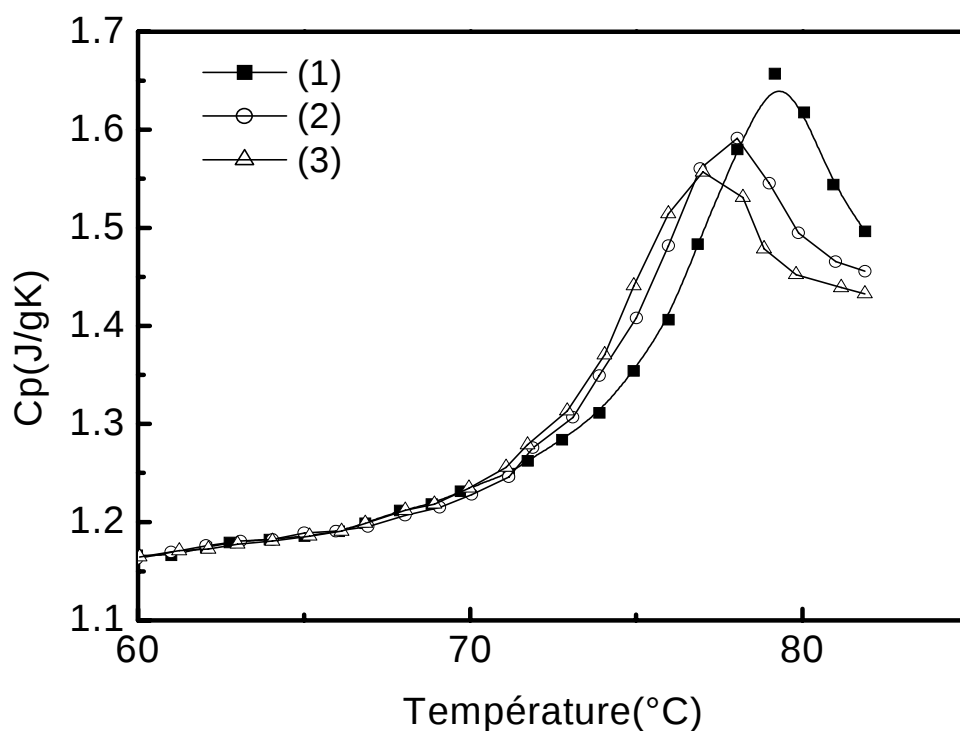


Figure (97) : Thermogramme DSC du Polyéthylène Terephthalate semicristallin ($\chi \approx 19\%$) ayant subi un vieillissement isotherme à 55 $^\circ\text{C}$ pendant : (1) 960 min. (2) 290 min. (3) 120 min.

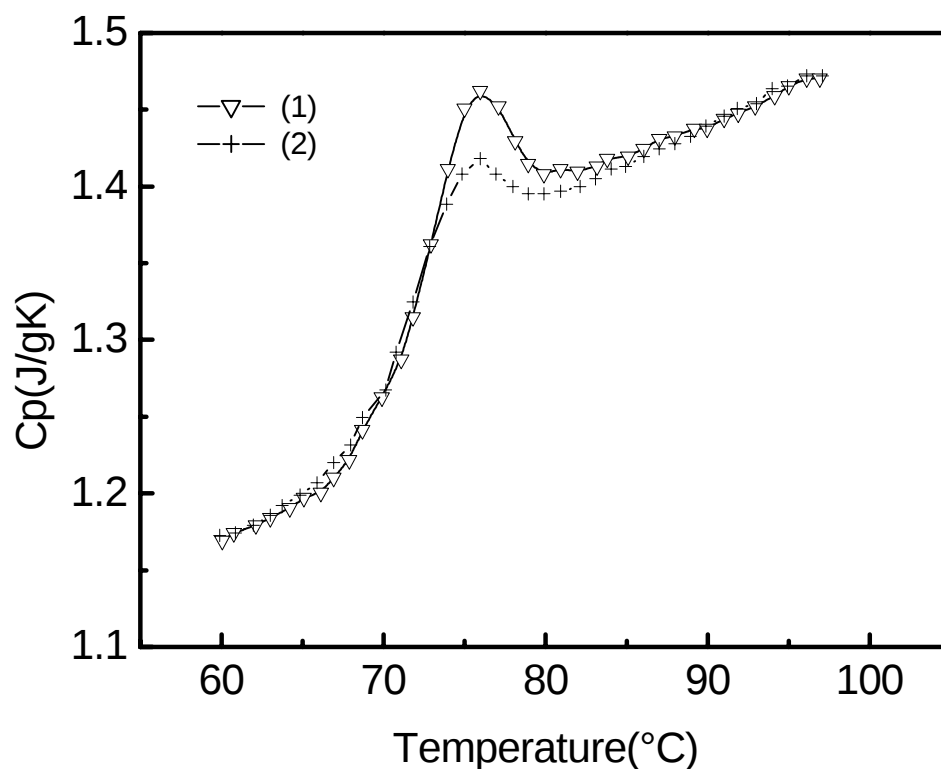


Figure (98) : Thermogramme DSC du Polyéthylène Terephthalate semicristallin ($\chi \approx 19\%$) ayant subi un vieillissement isotherme à 55°C pendant : (1) 30 min (2) 10 min

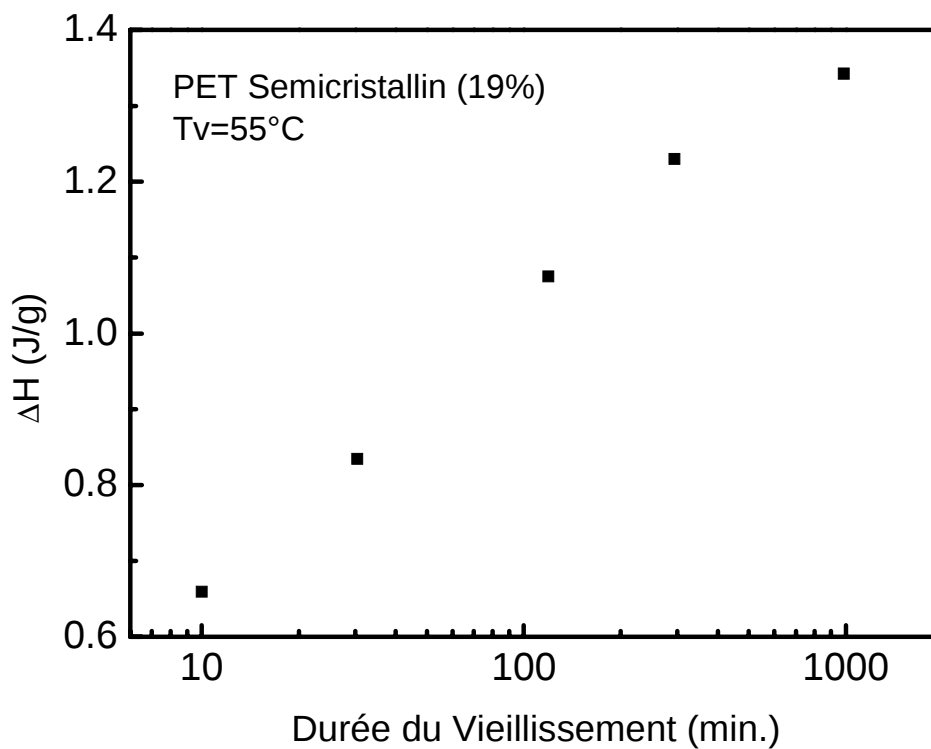


Figure (99) : Variation de l'enthalpie lors du saut de la capacité calorifique associé à la recouvrance en fonction de la durée du vieillissement pour le PET (19%).

II-3- Discussion :

Par la technique des courants thermiquement stimulés (TSC), nous avons mis en évidence l'effet du recuit caoutchoutique sur le mode de relaxation principal α . Cet effet se traduit par l'apparition sur un spectre TSC d'un phénomène de relaxation bimodal. Le mode de relaxation

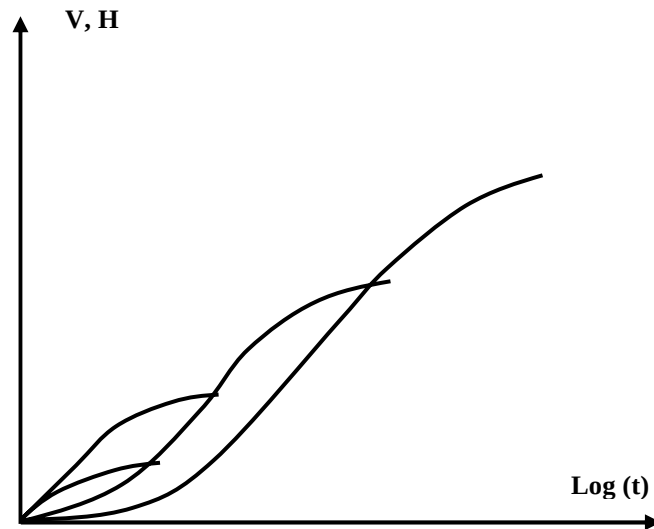


Figure (88) : Variation schématisée du volume spécifique et de l'enthalpie au cours du vieillissement. De la gauche vers la droite : courbes obtenues à température décroissante.

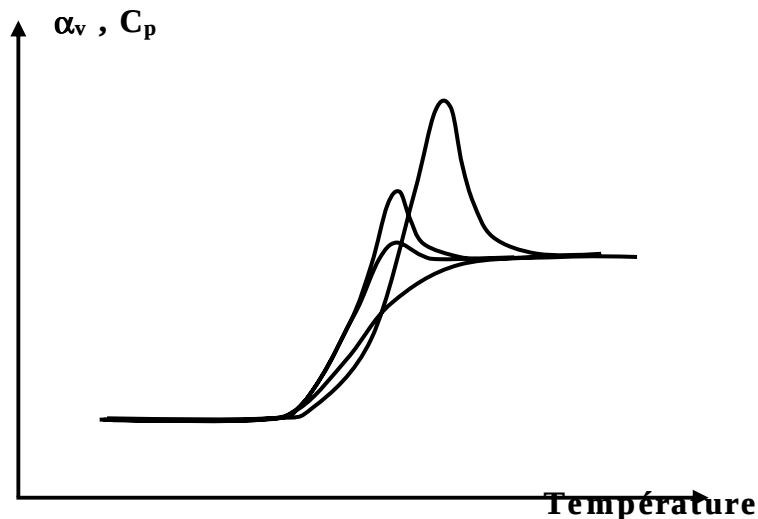


Figure (89) : Variation du coefficient de dilatation thermique et de la chaleur spécifique en fonction de la température pour différents temps de vieillissement.

Les mesures DSC ont été effectuées dans un calorimètre Perkin - Elmer 7 avec un système de refroidissement à circulation d'azote. Comme pour les enregistrements précédents, la température de l'instrument a été calibrée avec de l'indium à 20°C/min (figure 90).

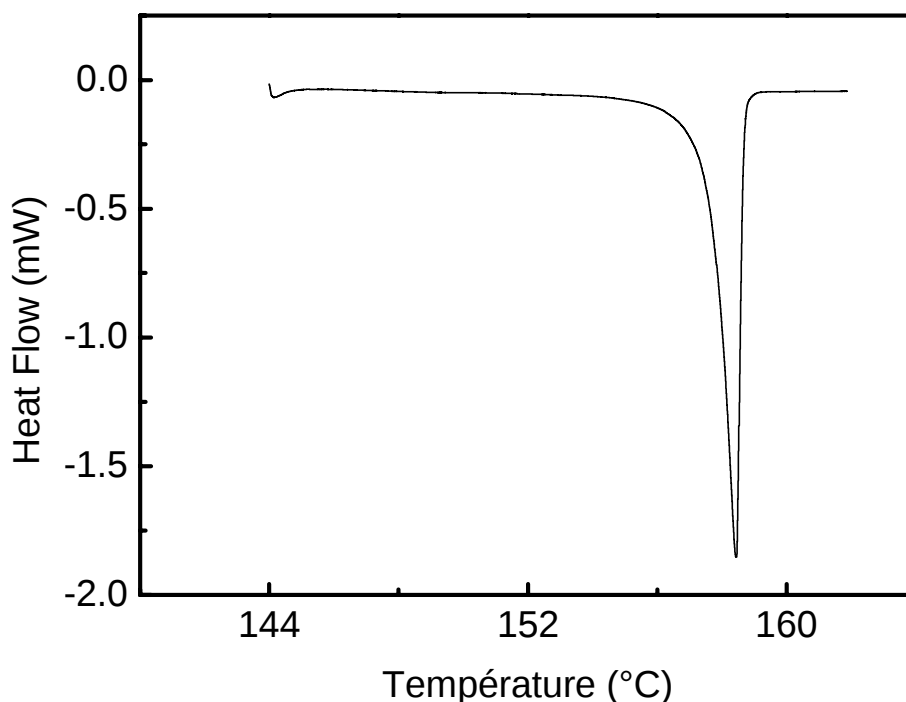


Figure (90) : Calibration de la température du calorimètre DSC7, Pic de fusion de l'indium (10mg) $dT^+/dt=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Les échantillons de PET utilisés ont été fournis par la société DUPONT S.A sous forme de films de 1mm d'épaisseur. Le même échantillon d'une masse de 11mg a été utilisé pour l'ensemble des mesures.

L'échantillon à étudier a été soumis à de différents traitements thermiques afin d'obtenir différents taux de cristallinité.

L'échantillon amorphe est préparé par une trempe dans de la glace depuis la fusion. Le reste des traitements thermiques ont été effectués dans le four du calorimètre.

Le PET19 (polyéthylène Terephthalate à 19% de cristallinité) est obtenu par un chauffage à partir de 30°C de l'échantillon amorphe jusqu'à 130°C avec une rampe de 2°C/min. Cette dernière paraît relativement faible.

En effet, elle permet l'observation du phénomène « fusion-cristallisation-refusion » [162] relevé à hautes températures sur un thermogramme DSC. Ce phénomène apparaît lorsque la vitesse de chauffe est faible [162], mais il n'influe pas sur les mesures dans la gamme 60-100°C. Cette remontée à 2°C/min permet d'autre part l'obtention d'un échantillon semicristallin à des taux différents selon la température d'interruption du chauffage. Pour le PET31(31%) et le PET47(47%) les températures finales sont respectivement 145°C et 165°C.

Les échantillons sont ensuite refroidis après un maintien de 15min à T_r à 40°C/min depuis la température du traitement de cristallisation jusqu'à la température du vieillissement T_v .

Pour l'échantillon amorphe, un recuit vitreux à 55°C pendant 2800min, 220 min, 60 min, 10min permet l'enregistrement du thermogramme illustré sur les figures 91 et 92. Ce dernier a été obtenu avec une rampe de 10°C/min.

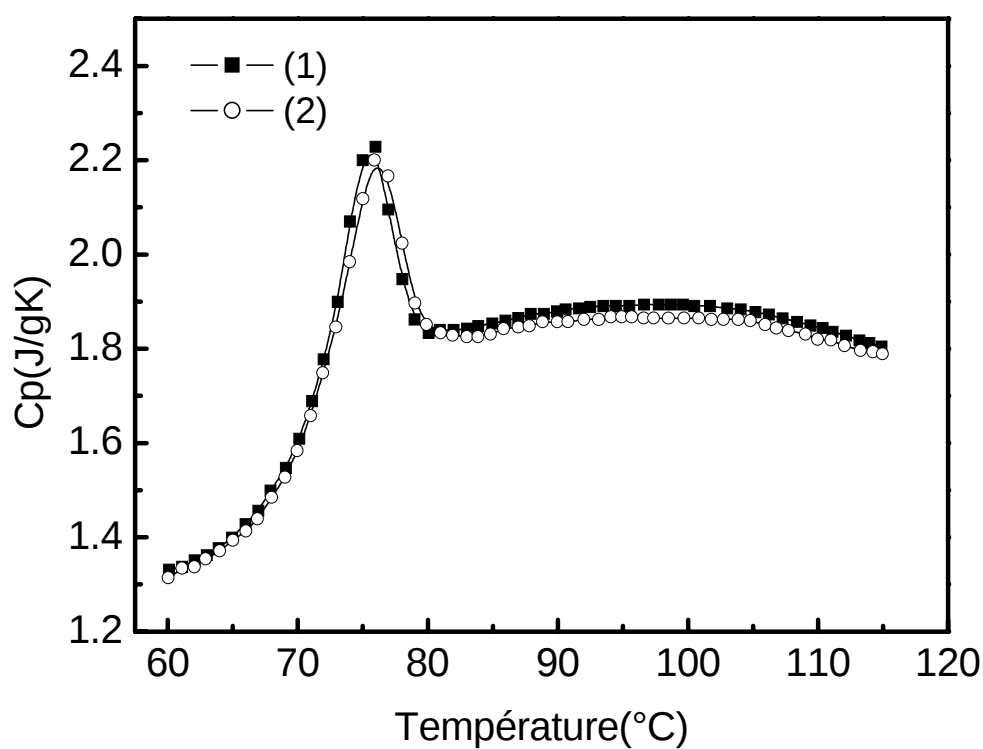


Figure (91) : Thermogramme DSC du Polyéthylène Terephthalate amorphe ayant subi un vieillissement isotherme à 55°C pendant : (1) 2800 min. (2) 220 min.

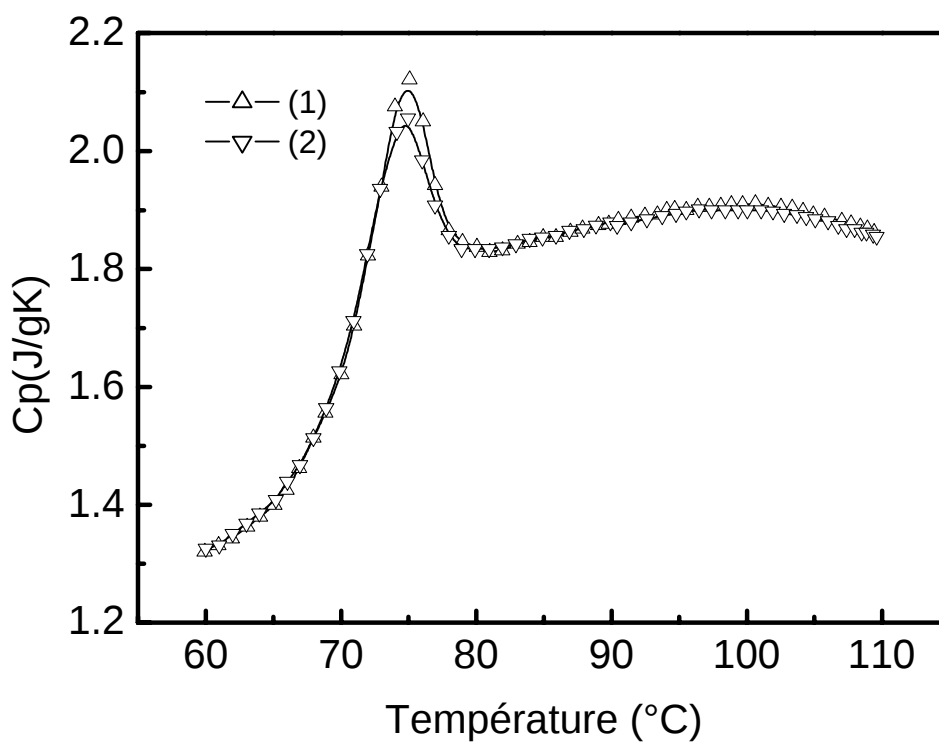


Figure (92) : Thermogramme DSC du Polyéthylène Terephthalate amorphe ayant subi un vieillissement isotherme à 55°C pendant : (1) 60min. (2) 10min.

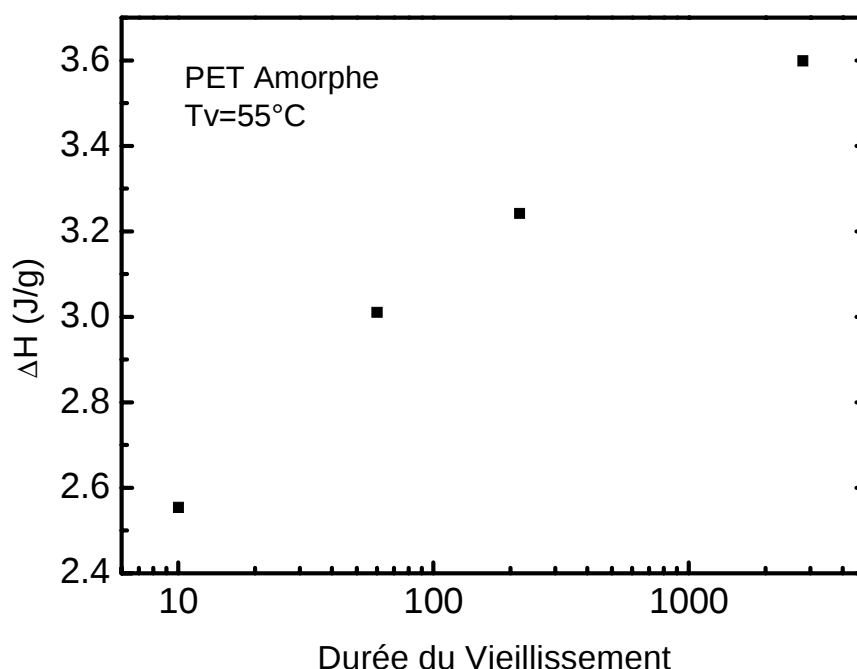


Figure (93) : Variation de l'enthalpie lors du saut de la capacité calorifique associé à la recouvrance en fonction de la durée du vieillissement pour le PET amorphe.

Les thermogrammes illustrent nettement l'effet de la recouvrance du phénomène de vieillissement.

Les pics endothermiques observés mettent en évidence les sauts de la capacité calorifique associés à la recouvrance de la relaxation structurale.

Les thermogrammes enregistrés sur la gamme 60-90°C pour le PET amorphe montrent un décalage des pics endothermiques vers les hautes températures et une croissance d'amplitude de la capacité calorifique lorsque la durée du vieillissement augmente.

L'enthalpie mise en jeu, calculée à partir de la surface sous le pic de transition augmente quand le vieillissement physique devient de plus en plus long (figure 93).

Les thermogrammes représentés sur la figures 94 et 95, illustrent l'évolution du pic endothermique pour une température de vieillissement $T_v=60^\circ\text{C}$ dans la gamme 60-90°C.

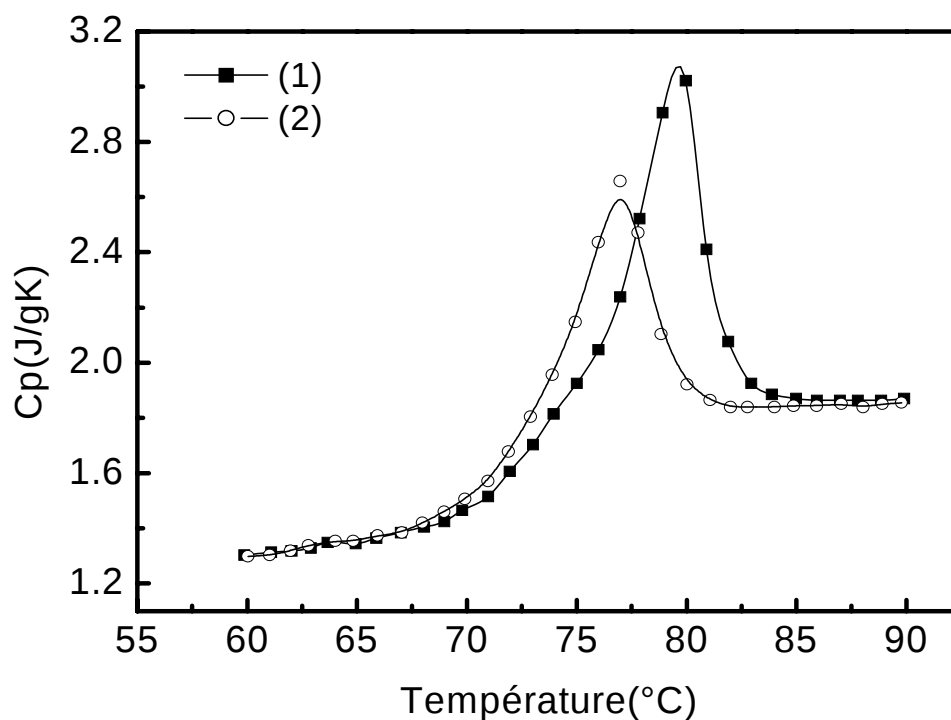


Figure (94) : Thermogramme DSC du α -Polyéthylène Terephthalate amorphe ayant subi un vieillissement isotherme à 60°C pendant : (1) 120 min. (2) 60 min. Pour des durées supérieures à deux heures, les thermogrammes présentent la même allure ce qui indique que le matériau a atteint son équilibre à cette température et à ce temps.

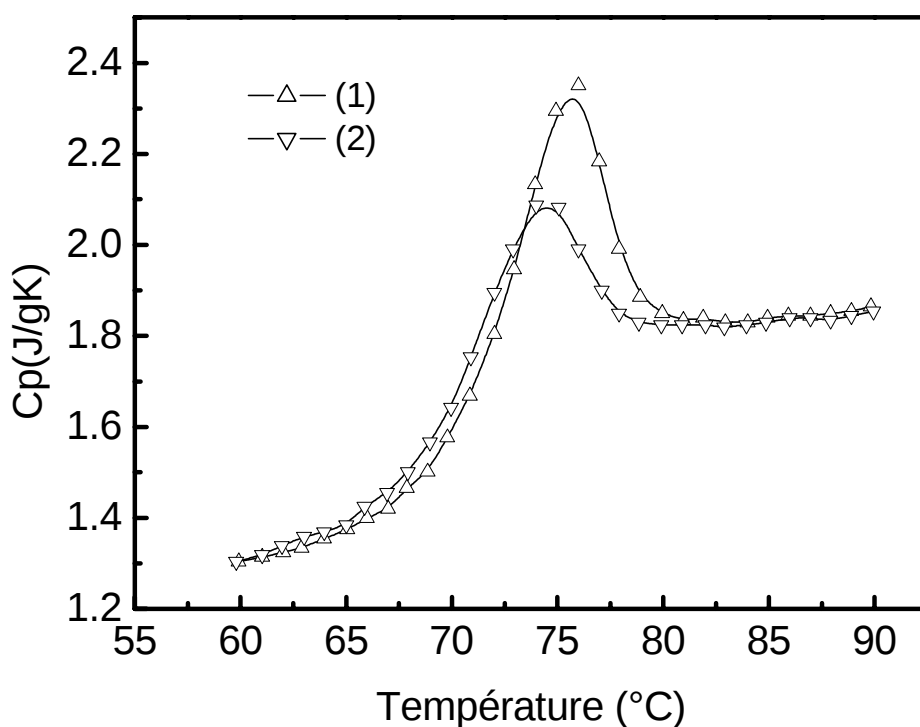


Figure (95) : Thermogramme DSC du α -Polyéthylène Terephthalate amorphe ayant subi un vieillissement isotherme à 60°C pendant : (1) 10 min. (2) 5 min. Pour des durées supérieures à deux heures, les thermogrammes présentent la même allure ce qui indique que le matériau a atteint son équilibre à cette température et à ce temps.

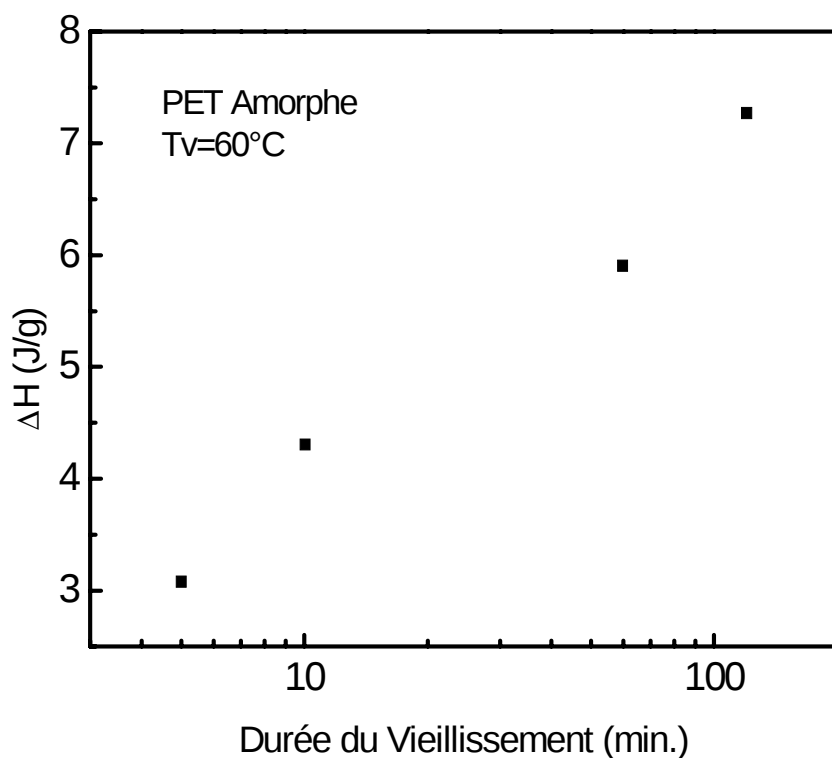


Figure (96) : Variation de l'enthalpie lors du saut de la capacité calorifique associé à la

recouvrance en fonction de la durée du vieillissement.

Les pics endothermiques sont de plus en plus décalés vers les hautes températures avec une croissance de l'amplitude et donc de l'enthalpie (fig.96).

A cette température ($T_v=60^\circ\text{C}$) et pour une durée de vieillissement supérieure à deux heures, les thermogrammes se superposent et présentent la même allure. Le phénomène de vieillissement sature comme dans le cas des enregistrements TSC.

Le décalage vers les hautes températures est dû à la décroissance de la mobilité nécessaire à la recouvrance volumique et enthalpique. La magnitude des pics endothermiques est une mesure directe de la relaxation enthalpique durant le processus de vieillissement [112].

La figure (97) illustre l'effet du vieillissement physique sur un PET semicristallin (19%) (PET19).

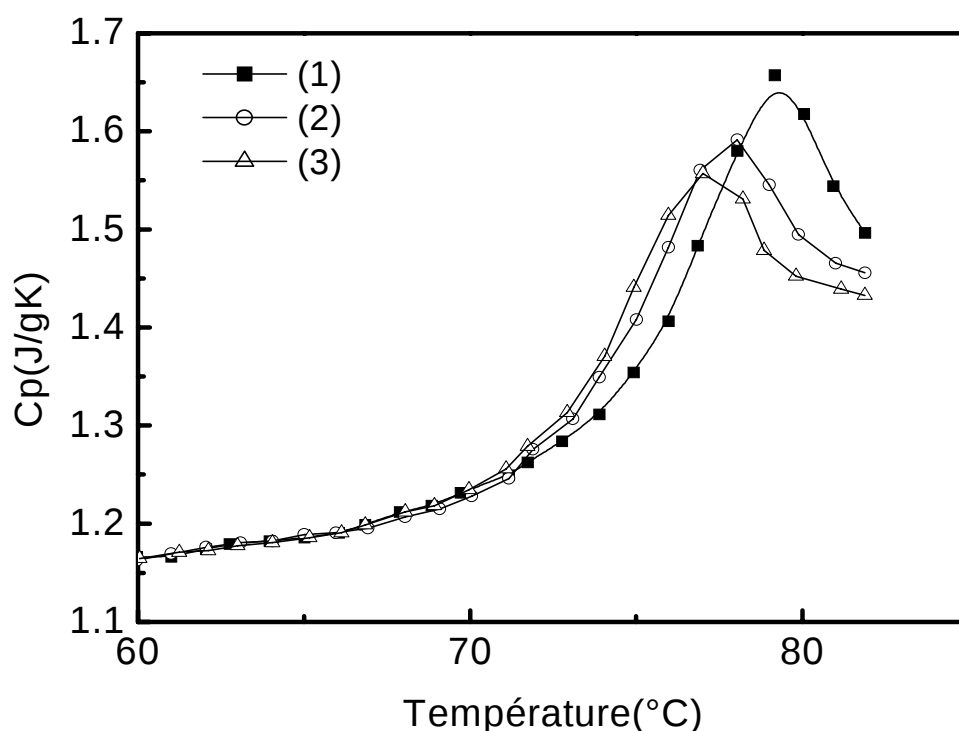


Figure (97) : Thermogramme DSC du Polyéthylène Terephthalate semicristallin ($\chi \approx 19\%$) ayant subi un vieillissement isotherme à 55°C pendant : (1) 960 min. (2) 290 min. (3) 120 min.

II-3- Discussion :

Par la technique des courants thermiquement stimulés (TSC), nous avons mis en évidence l'effet du recuit caoutchoutique sur le mode de relaxation principal α . Cet effet se traduit par l'apparition sur un spectre TSC d'un phénomène de relaxation bimodal. Le mode de relaxation

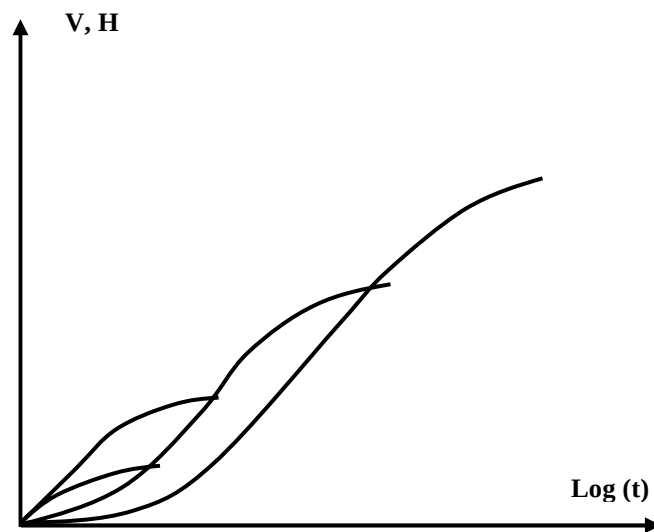


Figure (88) : Variation schématique du volume spécifique et de l'enthalpie au cours du vieillissement. De la gauche vers la droite : courbes obtenues à température décroissante.

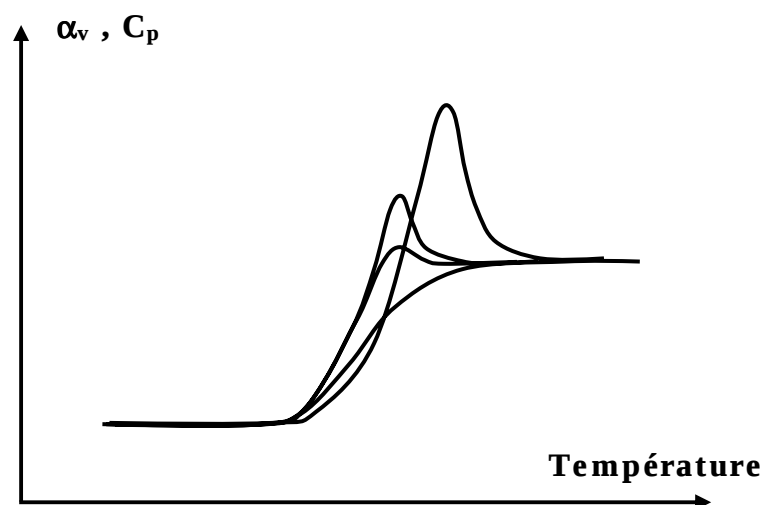


Figure (89) : Variation du coefficient de dilatation thermique et de la chaleur spécifique en fonction de la température pour différents temps de

vieillissement.

Les mesures DSC ont été effectuées dans un calorimètre Perkin - Elmer 7 avec un système de refroidissement à circulation d'azote. Comme pour les enregistrements précédents, la température de l'instrument a été calibrée avec de l'indium à 20°C/min (figure 90).

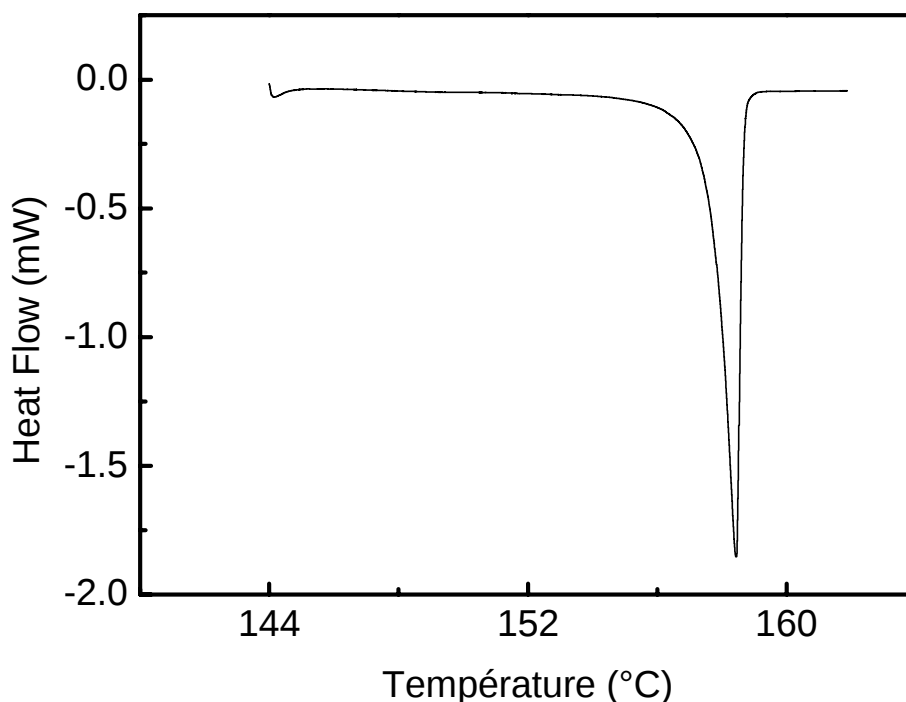


Figure (90) : Calibration de la température du calorimètre DSC7, Pic de fusion de l'indium (10mg) $dT^+/dt=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Les échantillons de PET utilisés ont été fournis par la société DUPONT S.A sous forme de films de 1mm d'épaisseur. Le même échantillon d'une masse de 11mg a été utilisé pour l'ensemble des mesures.

L'échantillon à étudier a été soumis à de différents traitements thermiques afin d'obtenir différents taux de cristallinité.

L'échantillon amorphe est préparé par une trempe dans de la glace depuis la fusion. Le reste des traitements thermiques ont été effectués dans le four du calorimètre.

Le PET19 (polyéthylène Terephthalate à 19% de cristallinité) est obtenu par un chauffage à partir de 30°C de l'échantillon amorphe jusqu'à 130°C avec une rampe de 2°C/min. Cette dernière paraît relativement faible.

En effet, elle permet l'observation du phénomène « fusion-cristallisation-refusion » [162] relevé à hautes températures sur un thermogramme DSC. Ce phénomène apparaît lorsque la vitesse de chauffe est faible [162], mais il n'influe pas sur les mesures dans la gamme 60-100°C. Cette remontée à 2°C/min permet d'autre part l'obtention d'un échantillon semicristallin à des taux différents selon la température d'interruption du chauffage. Pour le PET31(31%) et le PET47(47%) les températures finales sont respectivement 145°C et 165°C.

Les échantillons sont ensuite refroidis après un maintien de 15min à T_r à 40°C/min depuis la température du traitement de cristallisation jusqu'à la température du vieillissement T_v .

Pour l'échantillon amorphe, un recuit vitreux à 55°C pendant 2800min, 220 min, 60 min, 10min permet l'enregistrement du thermogramme illustré sur les figures 91 et 92. Ce dernier a été obtenu avec une rampe de 10°C/min.

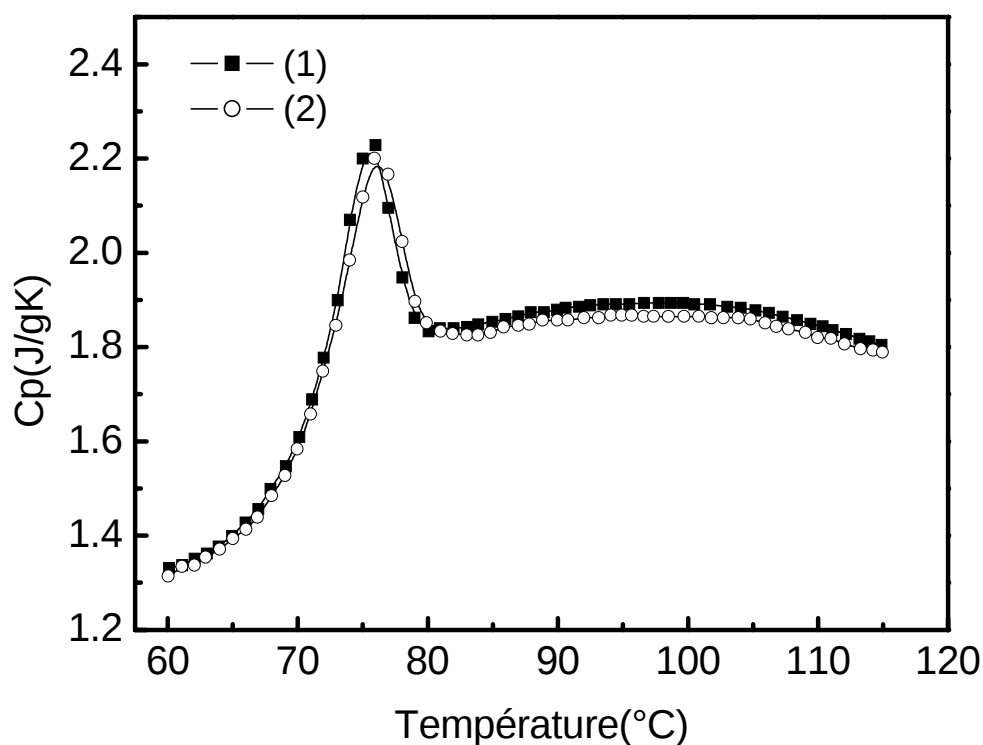


Figure (91) : Thermogramme DSC du Polyéthylène Terephthalate amorphe ayant subit un vieillissement isotherme à 55°C pendant : (1) 2800 min. (2) 220 min.

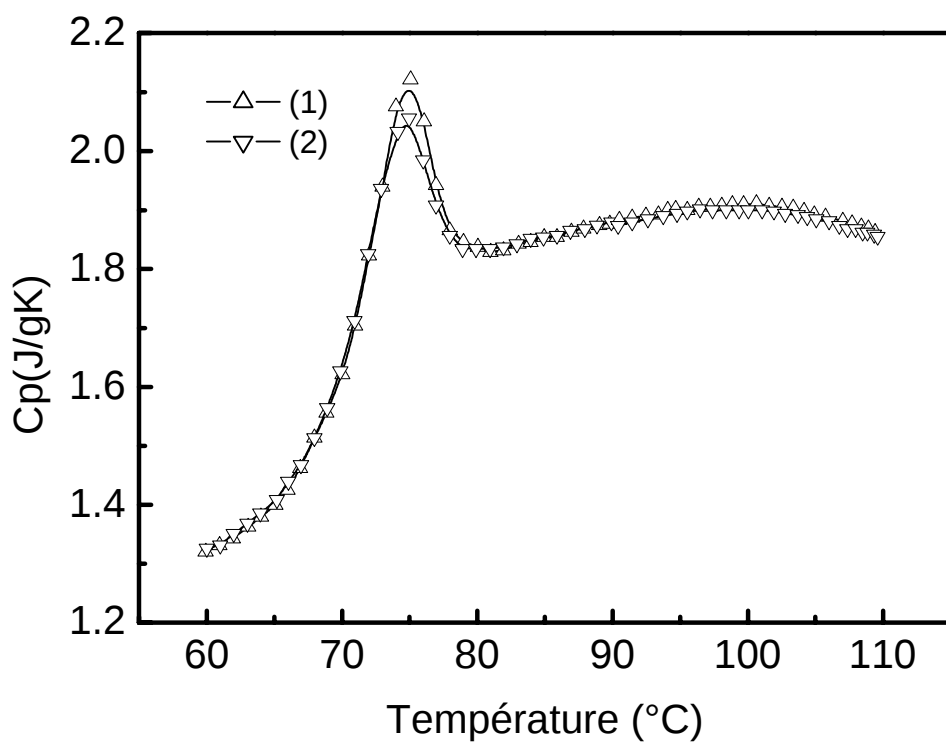


Figure (92) : Thermogramme DSC du Polyéthylène Terephthalate amorphe ayant

subit un vieillissement isotherme à 55°C pendant : (1) 60min. (2) 10min.

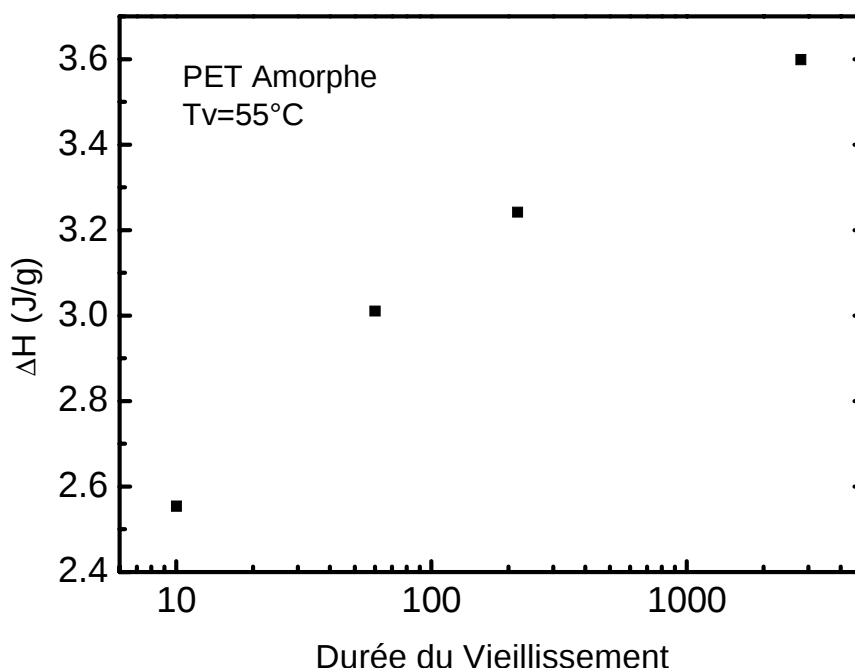


Figure (93) : Variation de l'enthalpie lors du saut de la capacité calorifique associé à la recouvrance en fonction de la durée du vieillissement pour le PET amorphe.

Les thermogrammes illustrent nettement l'effet de la recouvrance du phénomène de vieillissement.

Les pics endothermiques observés mettent en évidence les sauts de la capacité calorifique associés à la recouvrance de la relaxation structurale.

Les thermogrammes enregistrés sur la gamme 60-90°C pour le PET amorphe montrent un décalage des pics endothermiques vers les hautes températures et une croissance d'amplitude de la capacité calorifique lorsque la durée du vieillissement augmente.

L'enthalpie mise en jeu, calculée à partir de la surface sous le pic de transition augmente quand le vieillissement physique devient de plus en plus long (figure 93).

Les thermogrammes représentés sur la figures 94 et 95, illustrent l'évolution du pic endothermique pour une température de vieillissement $T_v = 60^\circ\text{C}$ dans la gamme 60-90°C.

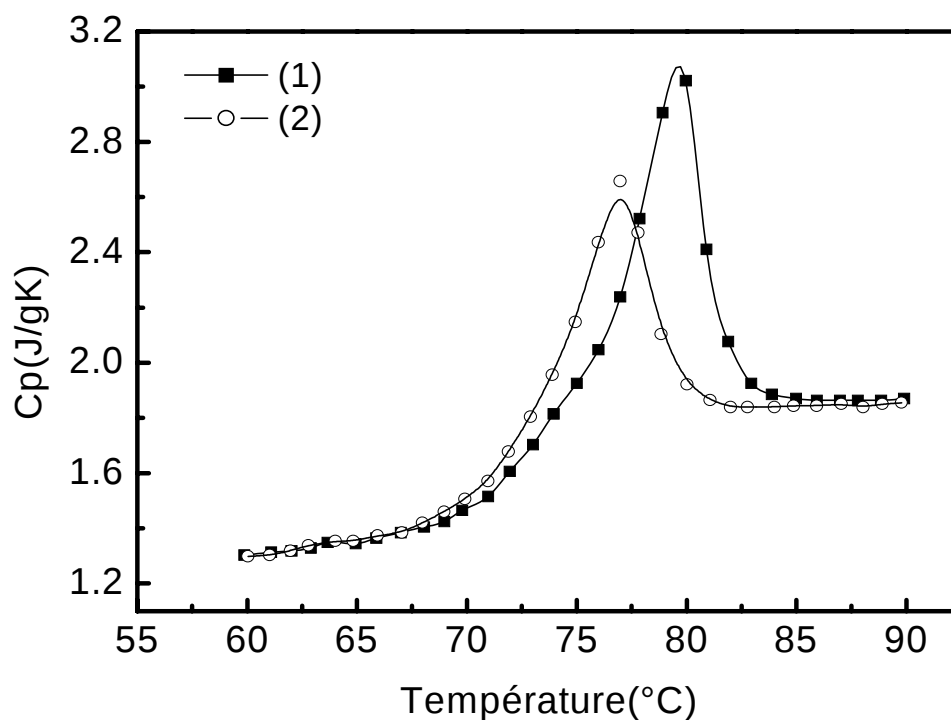


Figure (94) : Thermogramme DSC du *a*-Polyéthylène Terephthalate amorphe ayant subi un vieillissement isotherme à 60°C pendant : (1) 120 min. (2) 60 min. Pour des durées supérieures à deux heures, les thermogrammes présentent la même allure ce qui indique que le matériau a atteint son équilibre à cette température et à ce temps.

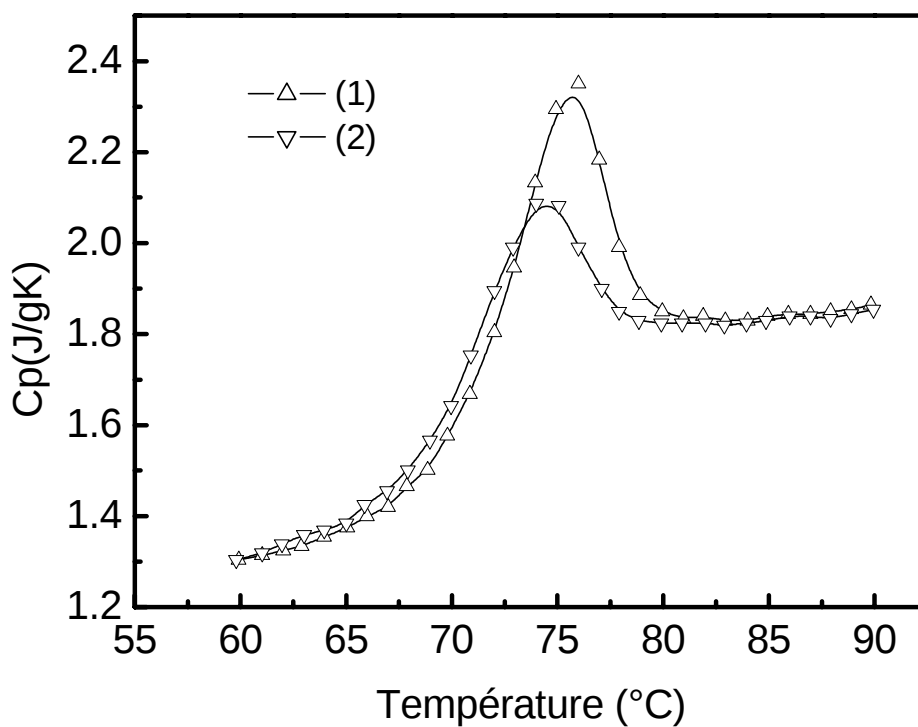


Figure (95) : Thermogramme DSC du *a*-Polyéthylène Terephthalate amorphe ayant

subit un vieillissement isotherme à 60°C pendant : (1) 10 min. (2) 5 min
 Pour des durées supérieures à deux heures, les thermogrammes
 présentent la même allure ce qui indique que le matériau a atteint
 son équilibre à cette température et à ce temps.

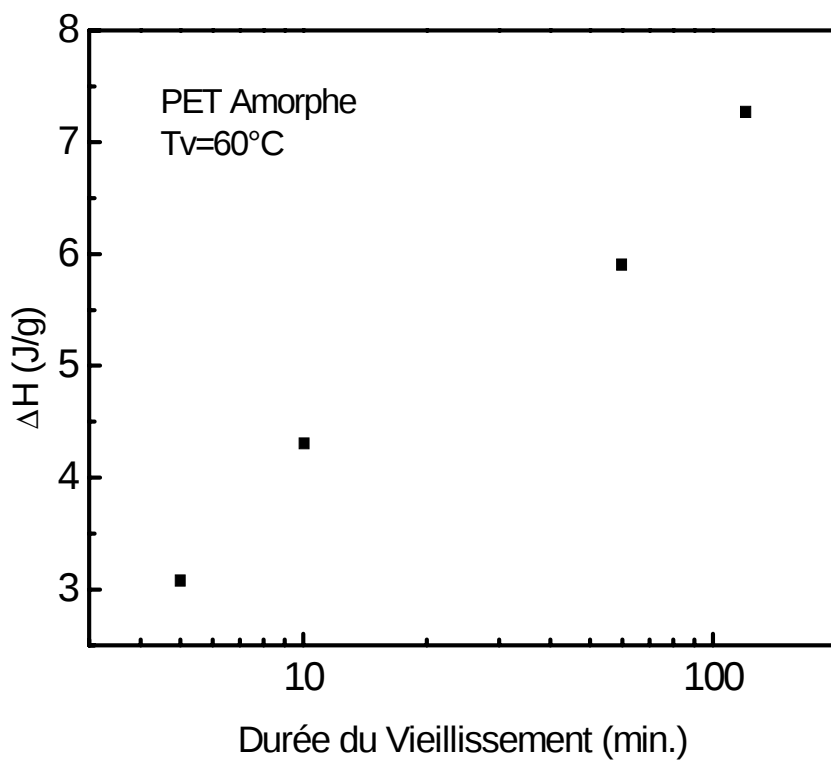


Figure (96) : Variation de l'enthalpie lors du saut de la capacité calorifique associé à la recouvrance en fonction de la durée du vieillissement.

Les pics endothermiques sont de plus en plus décalés vers les hautes températures avec une croissance de l'amplitude et donc de l'enthalpie (fig.96).

A cette température ($T_v=60^\circ\text{C}$) et pour une durée de vieillissement supérieure à deux heures, les thermogrammes se superposent et présentent la même allure. Le phénomène de vieillissement sature comme dans le cas des enregistrements TSC.

Le décalage vers les hautes températures est dû à la décroissance de la mobilité nécessaire à la recouvrance volumique et enthalpique. La magnitude des pics endothermiques est une mesure directe de la relaxation enthalpique durant le processus de vieillissement [112].

La figure (97) illustre l'effet du vieillissement physique sur un PET semicristallin (19%) (PET19).

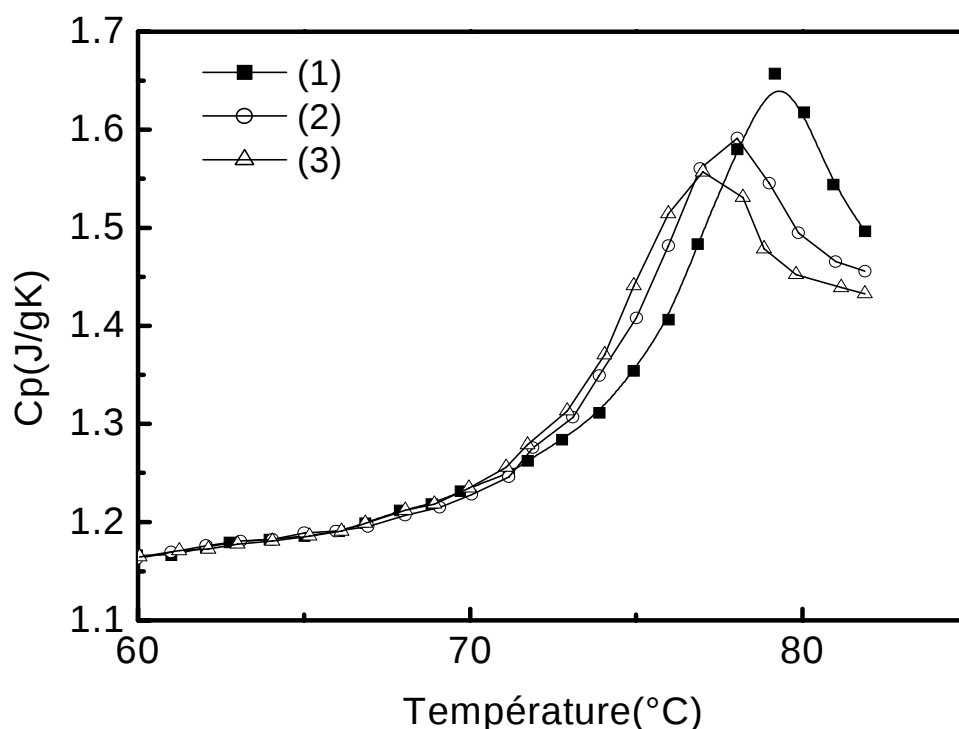


Figure (97) : Thermogramme DSC du Polyéthylène Terephthalate semicristallin ($\chi \approx 19\%$) ayant subi un vieillissement isotherme à 55°C pendant : **(1)** 960 min. **(2)** 290 min. **(3)** 120 min.

Les durées du vieillissement sont 960, 290, 120, 30 et 10 min ($T_v = 55^{\circ}\text{C}$). Comme dans le cas du PET amorphe, les pics endothermiques émergent et se décalent vers les hautes températures. A la fin des enregistrements, les thermogrammes ne rejoignent jamais la ligne de base calibrée au préalable avec des creusets d'aluminium.

De plus, les enthalpies mises en jeu sont de plus en plus faibles lorsque le vieillissement devient long (fig. 99).

Pour une température de recuit vitreux de 61°C et pour les mêmes durées, les pics endothermiques tendent à disparaître plus rapidement et la manifestation due à la phase paracristalline devient plus prononcée (figures 100 et 101).

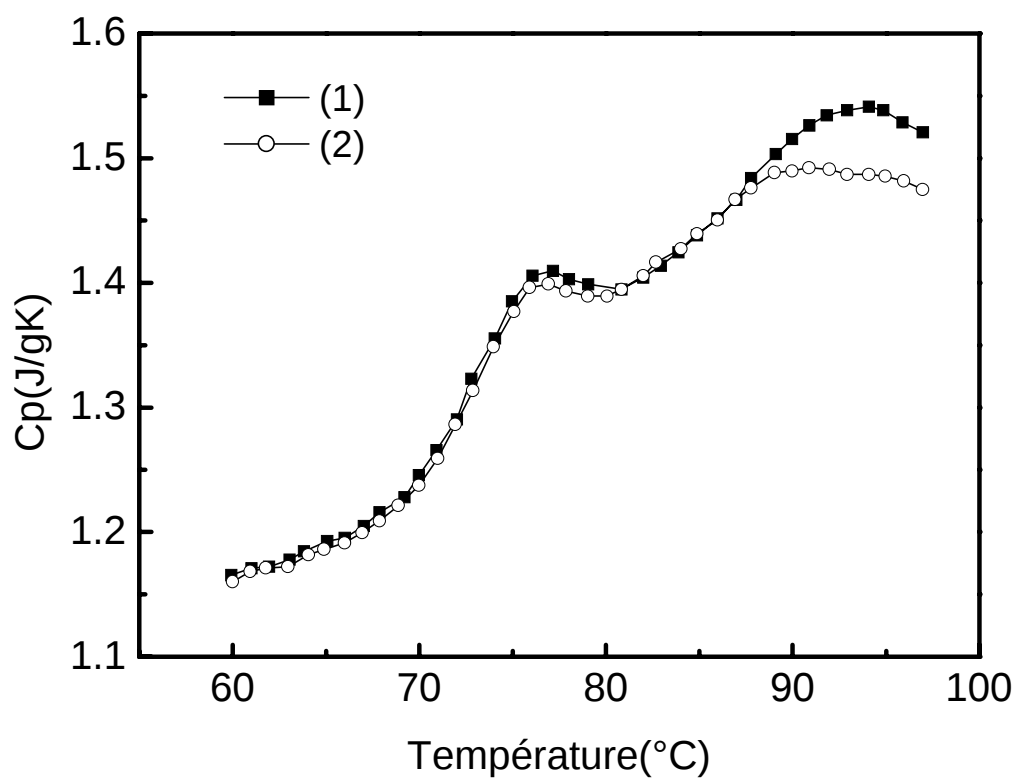


Figure (100) : Thermogramme DSC du Polyéthylène Terephthalate semicristallin ($\chi \approx 19\%$) ayant subi un vieillissement isotherme à 61°C pendant : (1) 960 min. (2) 240 min.

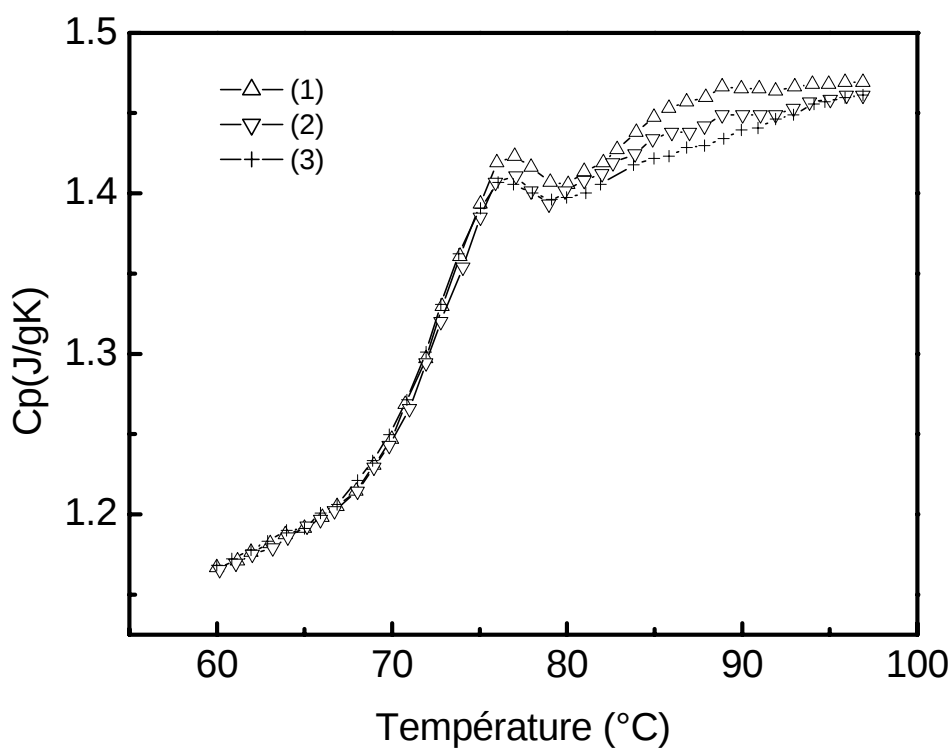


Figure (101) : Thermogramme DSC du Polyéthylène Terephthalate semicristallin ($\chi \approx 19\%$) ayant subi un vieillissement isotherme à 61°C pendant : (1) 60 min. (2) 30 min. (3) 10 min.

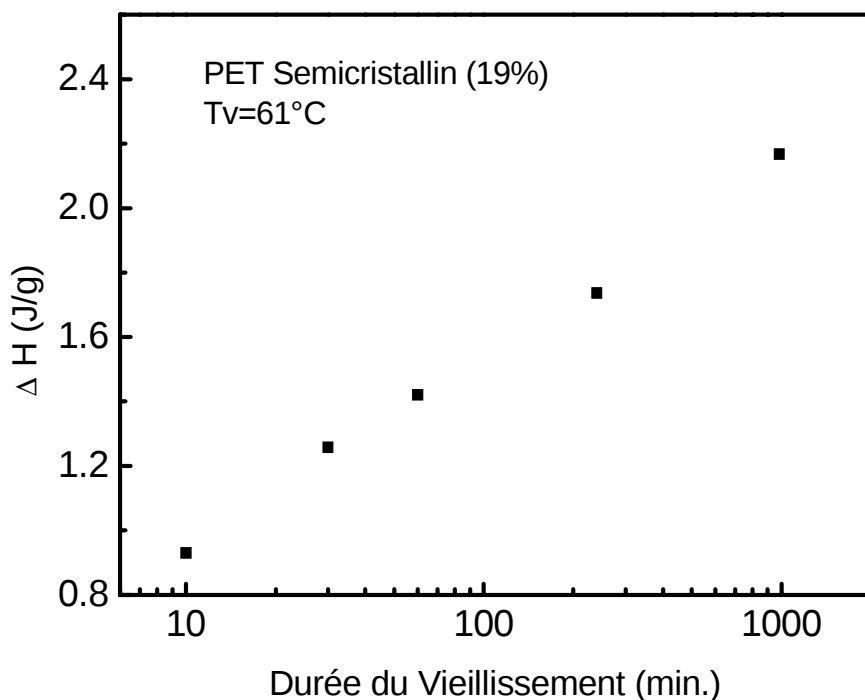


Figure (102) : Variation de l'enthalpie lors du saut de la capacité calorifique associé à la recouvrance en fonction de la durée du vieillissement pour le PET semicristallin et pour une température de recuit vitreux de 61°C .

Cette faible amplitude du pic endothermique dans le cas d'un PET à cristallinité croissante est aussi détectée par spectroscopie diélectrique [122]. Quand la cristallinité augmente, les thermogrammes ne présentent presque plus de saut de la capacité calorifique au voisinage de la manifestation anélastique de la transition vitreuse. Une autre manifestation thermique est observée plus loin dans les thermogrammes (figures 103 , 105 et 106).

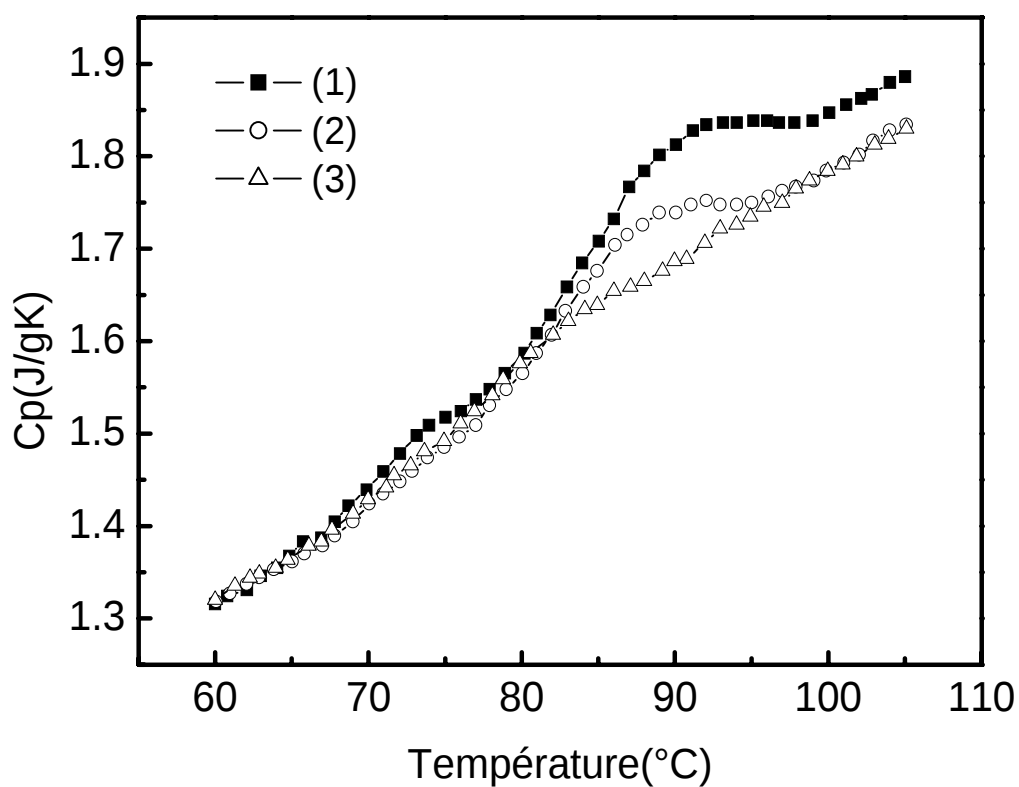


Figure (103) : Thermogramme DSC du Polyéthylène Terephthalate semicristallin ($\chi \approx 31\%$) ayant subi un vieillissement isotherme à 60°C pendant : **(1)** 850min. **(2)** 280 min. **(3)** 30 min

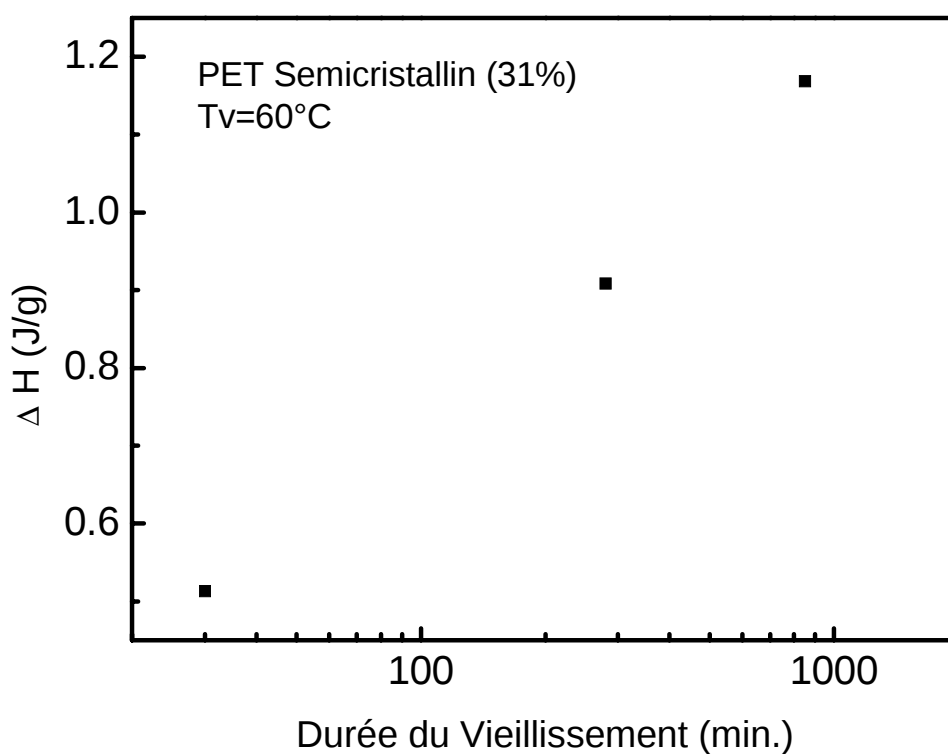


Figure (104) : Variation de l'enthalpie lors du saut de la capacité calorifique associé à la recouvrance en fonction de la durée du vieillissement pour le PET semicristallin (31%) et pour une température de recuit vitreux de 60°C.

La présence de deux pics sur un thermogramme relatif à un échantillon semicristallin vieilli traduit la coexistence de deux phases au sein du matériau au cours du vieillissement. L'augmentation de l'une des deux composantes traduit l'existence d'une phase amorphe mobile.

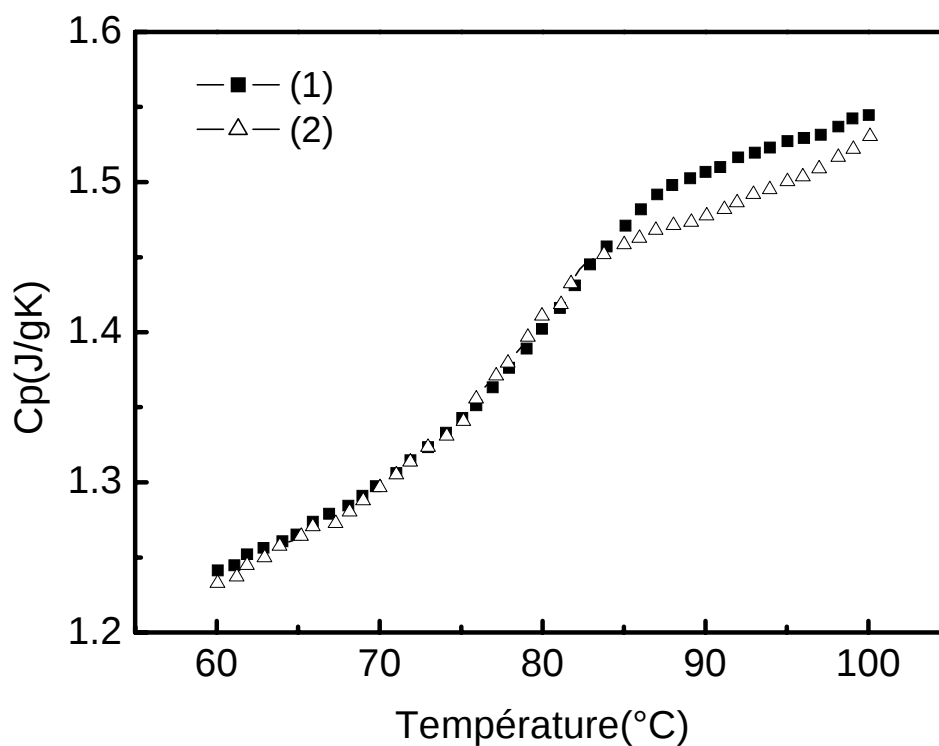


Figure (105) : Thermogramme DSC du Polyéthylène Terephthalate semicristallin ($\chi \approx 47\%$) ayant subi un vieillissement isotherme à 55°C pendant : (1) 650 min. (2) 240 min

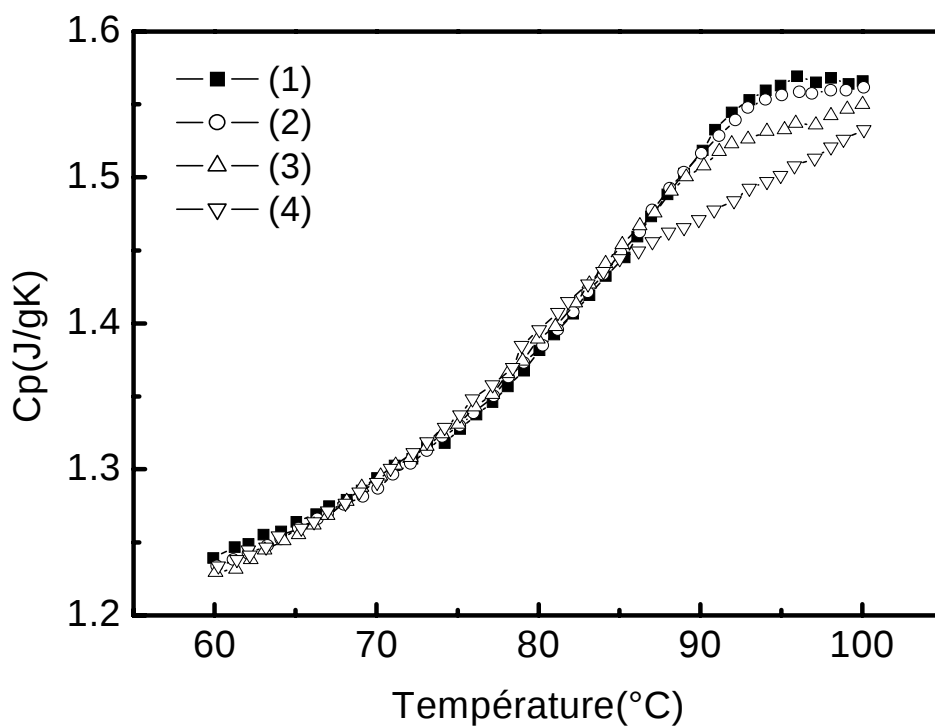


Figure (106) : Thermogramme DSC du Polyéthylène Terephthalate semicristallin ($\chi \approx 47\%$) ayant subi un vieillissement isotherme à 62°C pendant : (1) 1200 min. (2) 650 min (3) 280 min. (4) 30 min

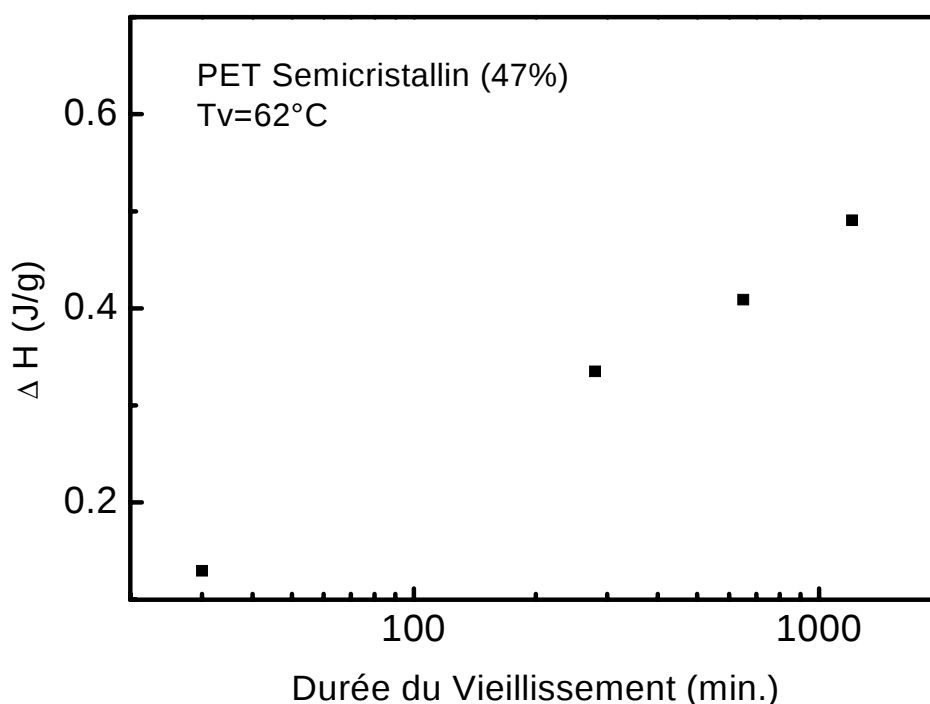


Figure (107) : Variation de l'enthalpie lors du saut de la capacité calorifique associé à la recouvrance en fonction de la durée du vieillissement pour le PET semicristallin (47%) et pour une température de recuit vitreux de 62°C.

Le vieillissement par relaxation enthalpique et volumique entraîne une diminution de la mobilité moléculaire présente dans la phase amorphe.

Cette dernière persiste malgré la forte cristallinité des PET31 et PET47. La manifestation thermique de cette phase amorphe aux alentours de la transition vitreuse traduite par un pic endothermique dans le thermogramme, disparaît lorsque la cristallinité augmente et quand la durée du recuit vitreux augmente aussi.

Sur les figures 105, 106 la manifestation thermique de la transition vitreuse disparaît presque complètement sur le domaine 70-80°C, ceci indique que la phase amorphe mobile est complètement envahie par la croissance des cristallites et seule la manifestation thermique de la fusion sera perceptible. Le pic de cristallisation lié à la phase amorphe mobile et le saut de la capacité calorifique au passage de T_g ne sont plus visibles contrairement à un PET amorphe.

Nous avons récapitulé dans le tableau 15 les variations des enthalpies mises en jeu lors des sauts de la capacité calorifique associés à la recouvrance pour les échantillons amorphes et semicristallins et les durées des recuits.

Echantillon	Durée du recuit vitreux (min.)	Variation des enthalpies lors des sauts de la capacité calorifique associés à la recouvrance (J/g)	
Polyéthylène terephthalate amorphe Tv=55°C	2800	3.60	PET amorphe
	220	3.24	
	60	3.01	
	10	2.55	
Polyéthylène terephthalate amorphe Tv=60°C	120	7.27	PET amorphe
	60	5.90	
	10	4.30	
	5	3.08	
Polyéthylène terephthalate semi-cristallin Tv=55°C	985	1.34	PET semi cristallin (19%)
	290	1.23	
	120	1.07	
	30	0.84	
	10	0.65	
Polyéthylène terephthalate semi-cristallin Tv=61°C	985	2.16	PET semi cristallin (19%)
	240	1.73	
	60	1.42	
	30	1.25	
	10	0.93	
Polyéthylène terephthalate semi-cristallin Tv=60°C	850	1.16	PET semi cristallin (31%)
	280	0.90	
	30	0.51	
Polyéthylène terephthalate semi-cristallin Tv=60°C	1200	0.49	PET semi cristallin (47%)
	650	0.40	
	280	0.34	
	30	0.12	

Tableau (15) : Paramètres spécifiques au sauts de la capacité calorifique associés à la recouvrance pour les PET morphes et semicristallins.

V-3- Etude par FTIR :

Nous avons profité de notre passage à l'UDTS (Unité de Développement de la Technologie du Silicium) pour effectuer des mesures par FTIR. Le dispositif utilisé est de type NEXUS. Les échantillons à étudier sont placés dans un porte échantillon pour films minces entre la séparatrice et le détecteur.

Les spectres FTIR illustrés, mettent en évidence plusieurs pic relatifs au différents mode de vibration des liaisons.

Le spectre illustré sur la figure (108) met en évidence à 3432 cm^{-1} un pic qui correspond à la vibration harmonique du groupement C=O et à 3054 cm^{-1} un mode de vibration lié à la vibration de la liaison simple C-H en mode élongation lié au cycle aromatique.

Un pic important apparaît à 1718 cm^{-1} et correspond à la vibration d'élongation de la liaison C=O correspondant à la fonction ester aromatique.

A 1578 cm^{-1} un pic bien intense apparaît ce dernier est attribué à la vibration des liaisons C-C en mode élongation du cycle aromatique.

Plus loin, à 1389 cm^{-1} un pic apparaît et semble illustrer la vibration de déformation en mode cisaillement de la liaison CH_2 .

La vibration de la liaison C-O de la fonction ester apparaît par une forte bande aux environ de 1116 cm^{-1} par contre la liaison C-O liée au CH_2 apparaît par une bande à 1247 cm^{-1} .

Au environs de 728 cm^{-1} un pic correspondant à la déformation en mode rotation de la liaison CH_2 apparaît.

Pour les échantillons recuits illustrés sur les figure 109 et 110, les mêmes pics apparaissent en superposition à plusieurs autres. Cela indique que plusieurs interactions apparaissent avec la diminution du volume libre. Mais il reste difficile d'attribuer tel ou tel pic à une vibration ou déformation précise.

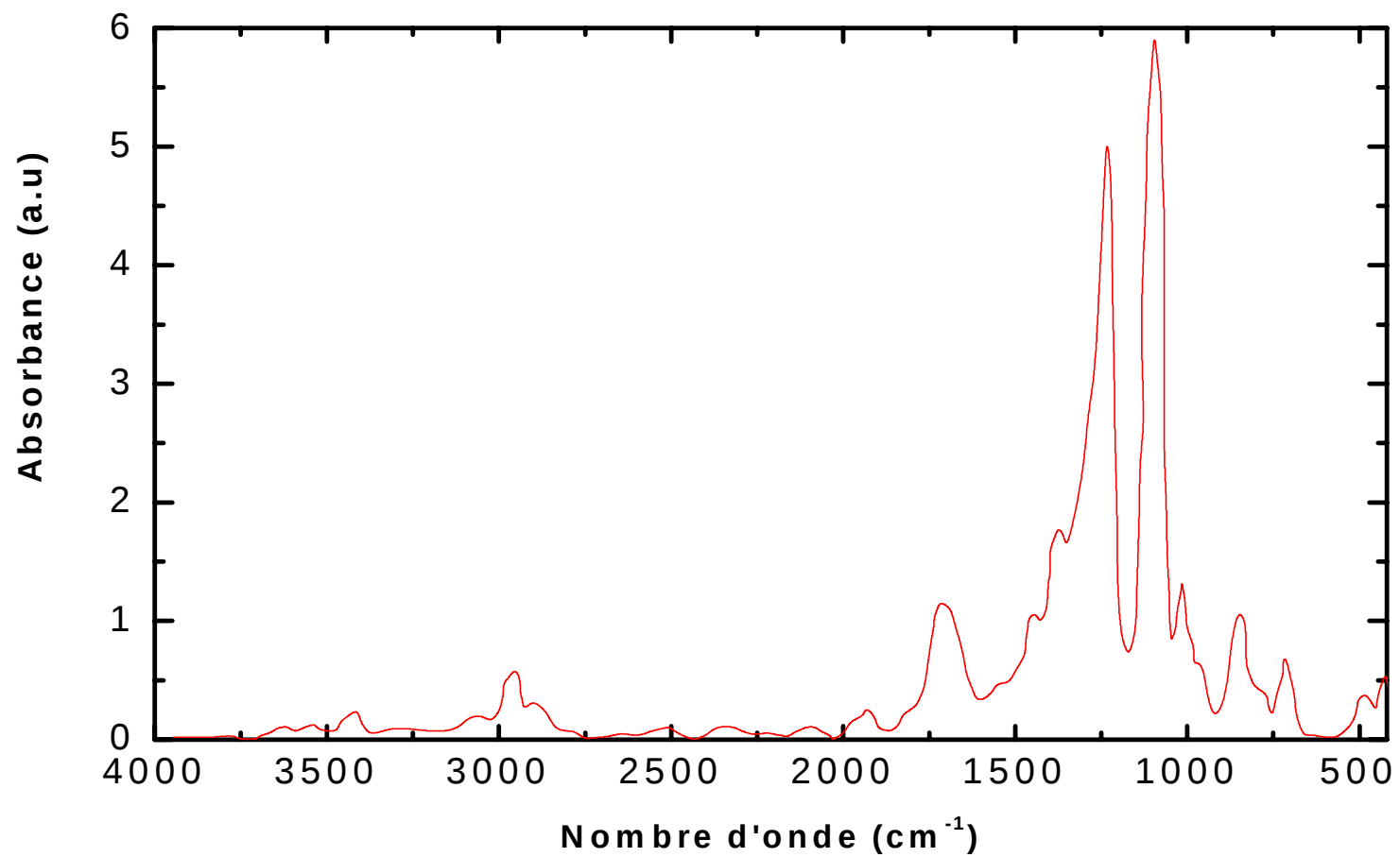


Figure (108) : Spectre FTIR d'un PET d'orine Hoechst ® (Résolution 4cm⁻¹, nombre de cycles FTIR 64).

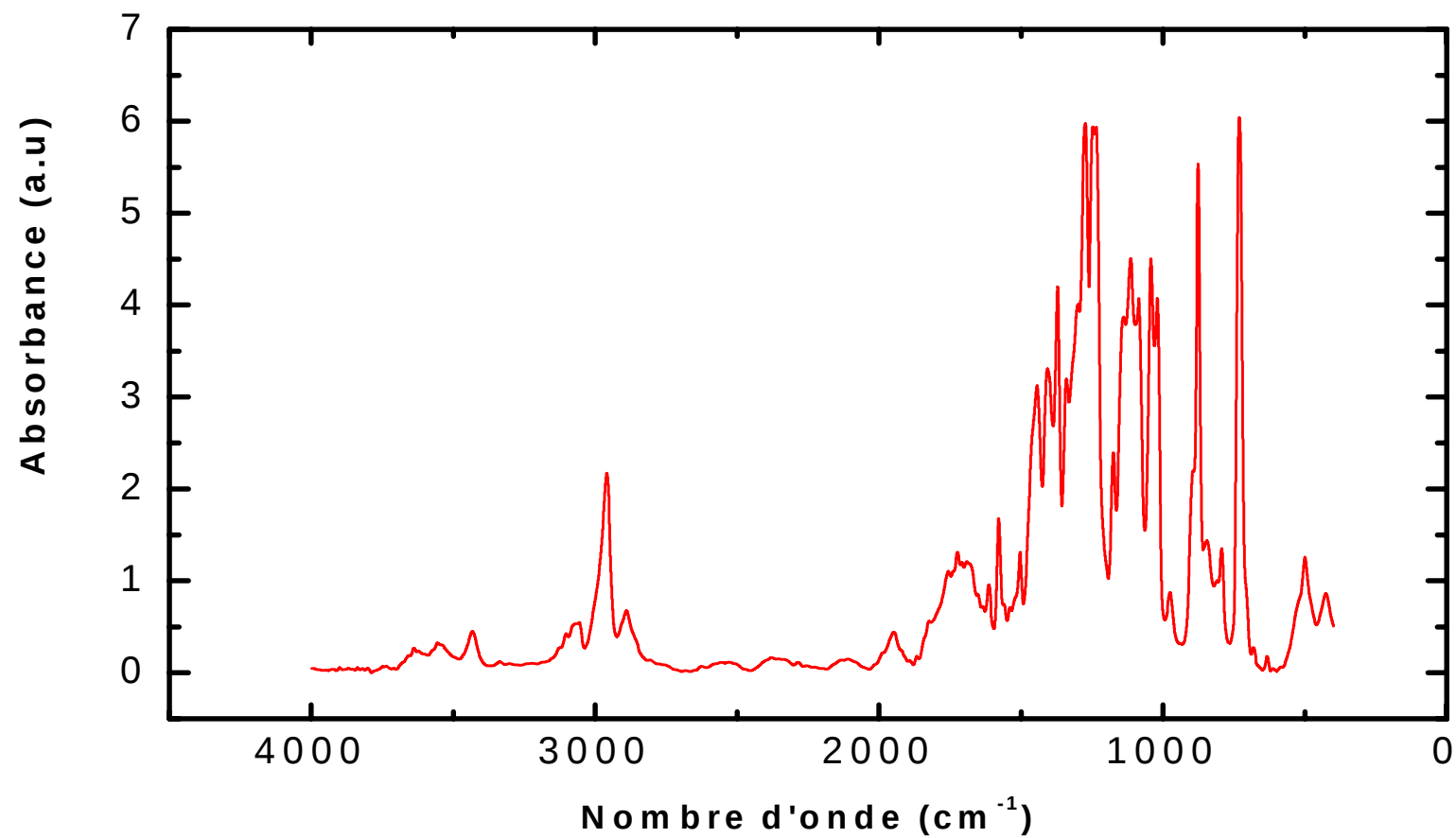


Figure (109) : Spectre FTIR d'un PET recuit à 90°C pendant 40 min (Résolution 4 Cm⁻¹, nombre de cycles FTIR 64).

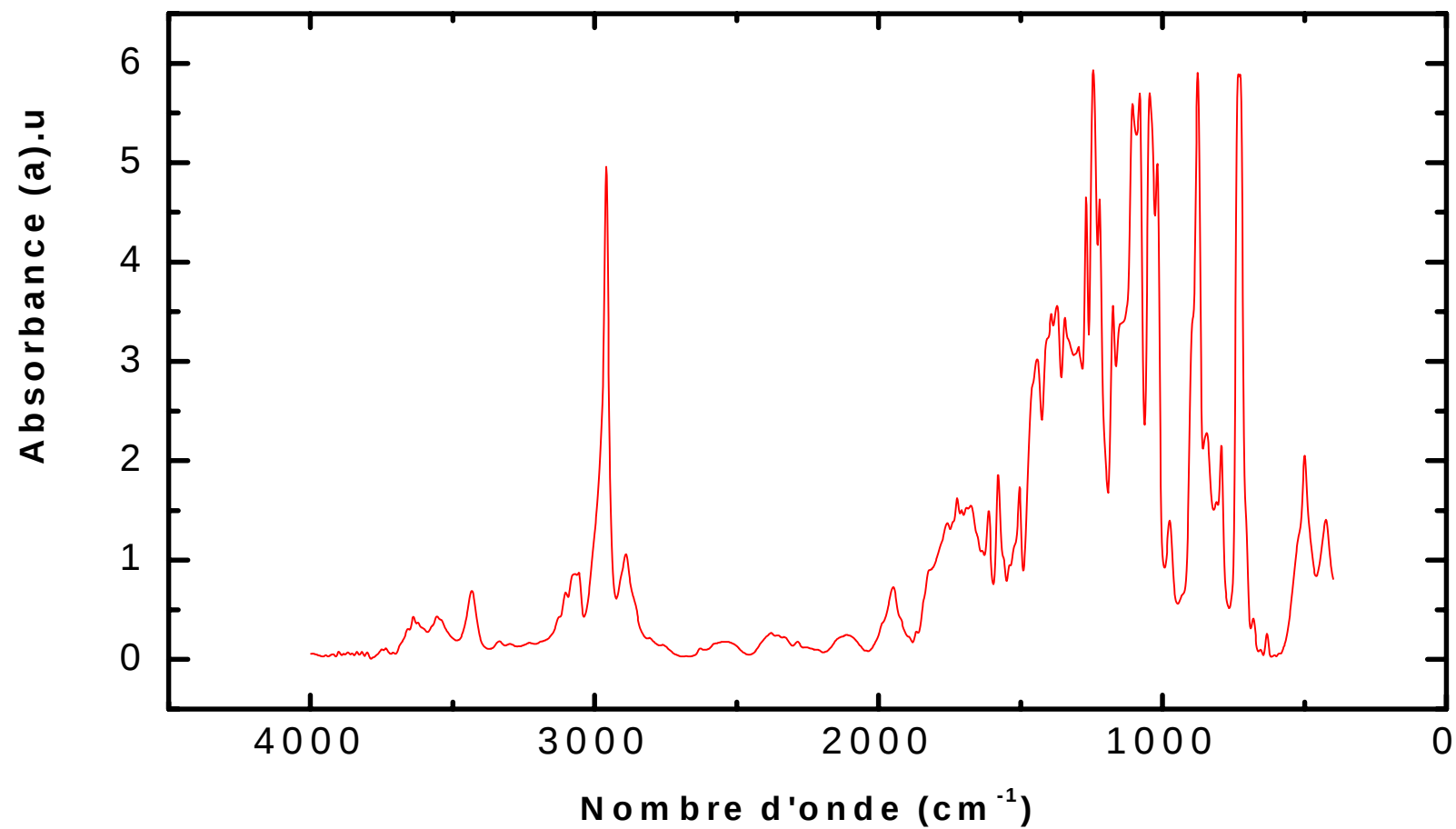
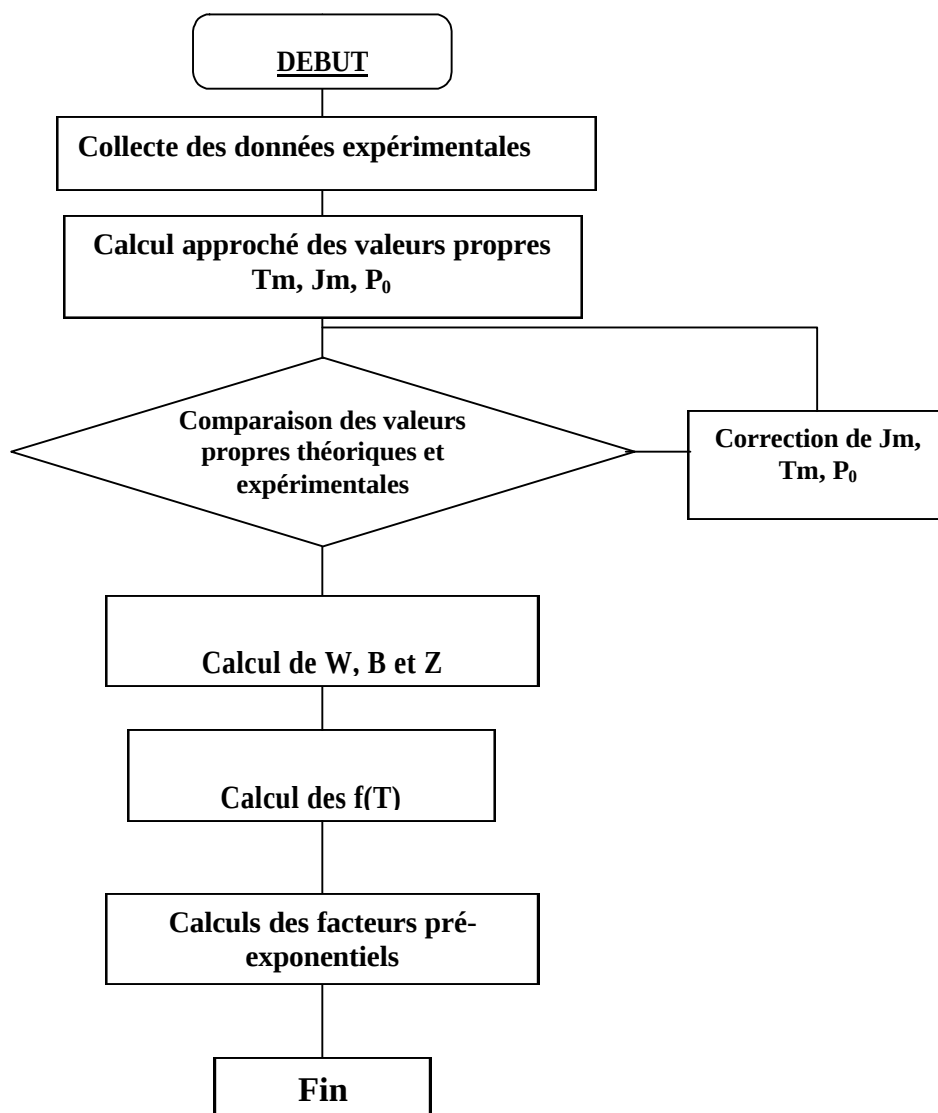


Figure (110) : Spectre FTIR d'un PET recuit à 100°C pendant 40 min (Résolution 4 Cm⁻¹, nombre de cycles FTIR 64).

Annexe

Organigramme



Le programme élaboré permet selon l'organigramme ci-dessus le calcul approché des paramètres T_m , J_m et P_0 à partir des données expérimentales. Les données introduites sont soit issues d'un plotter X-Y, soit directement à partir des instruments de mesures via une carte d'acquisition CAN (Figure A-3). Dans le premier cas il est nécessaire de convertir l'image scannée par des valeurs numériques, pour cela, le programme élaboré (figure A-1 et A-2) est utilisé. Le programme principale (construit sous VB6.0 Pro®) (fig A-4) pour le calcul des enthalpies d'activations et paramètres caractéristique est utilisé simultanément avec le projet de la figure (A-3).

INTERFACE UTILISATEUR POUR LA NUMERISATION DES COURBES (Elaboration de l'interface sous VB.6.0 Pro.)

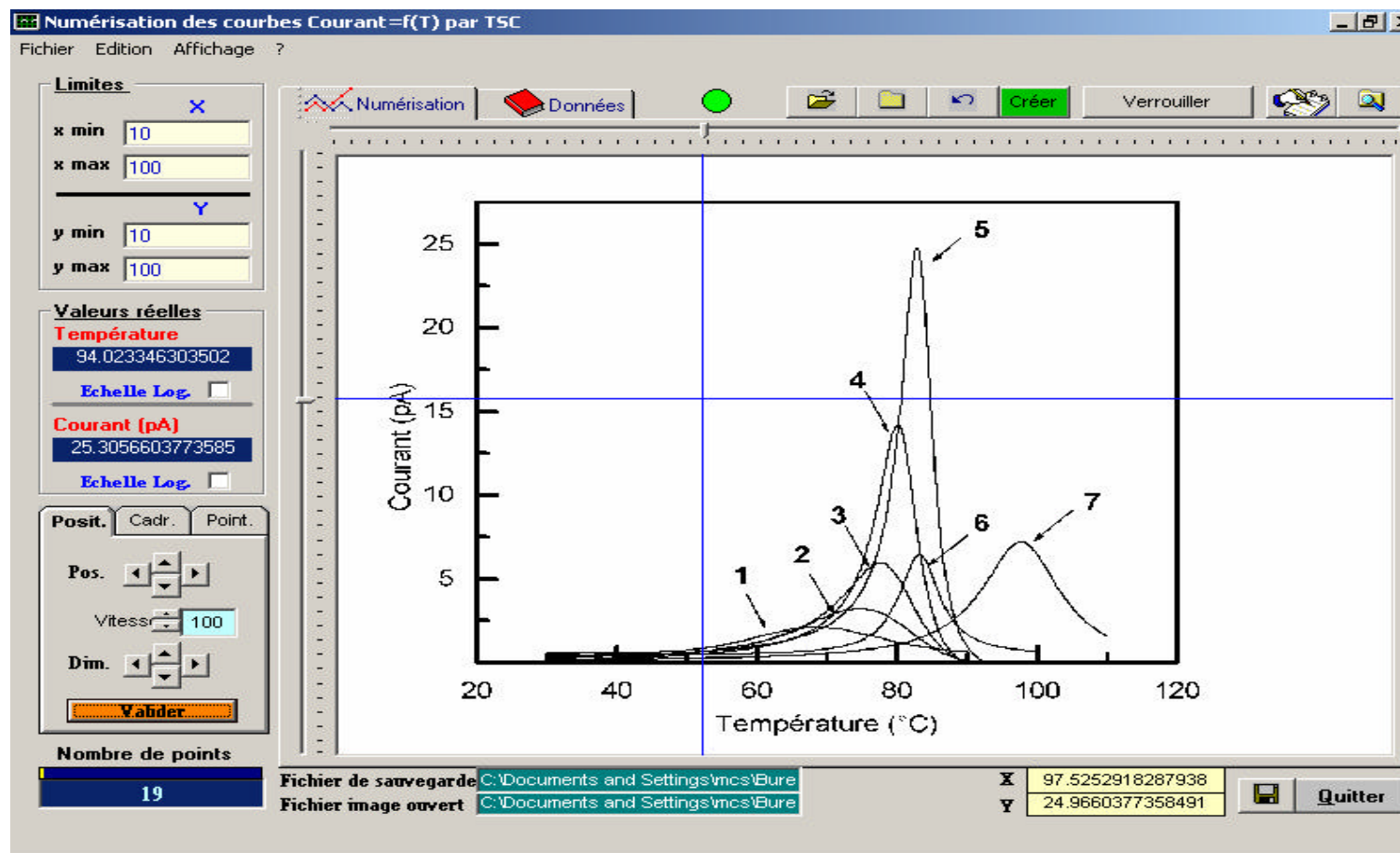


Figure (A-1) : Illustration de l'interface utilisateur pour la collecte des données expérimentales à partir d'une source graphique

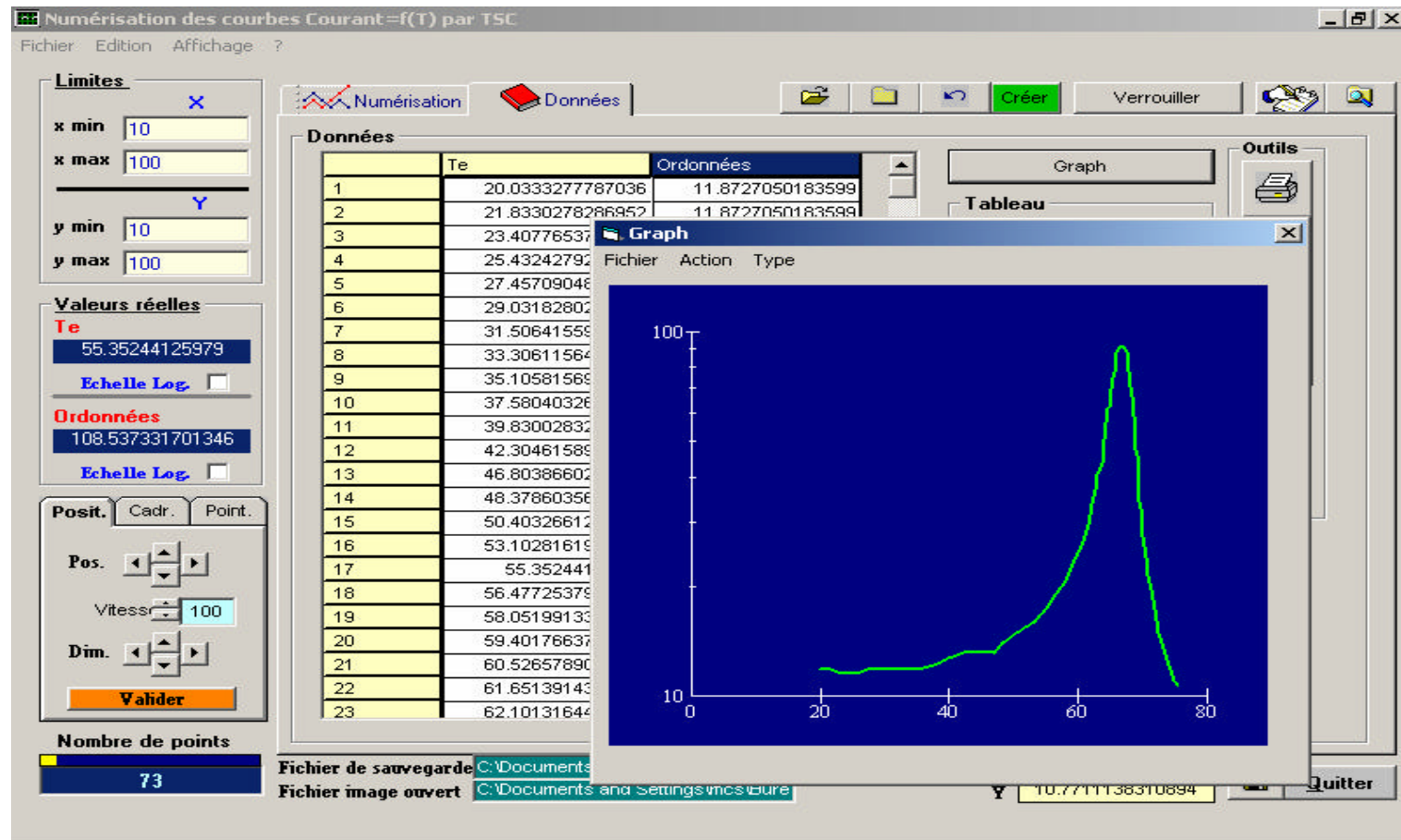


Figure (A-2) : Illustration de l'interface utilisateur (données expérimentales enregistrées et calculs des valeurs propres)

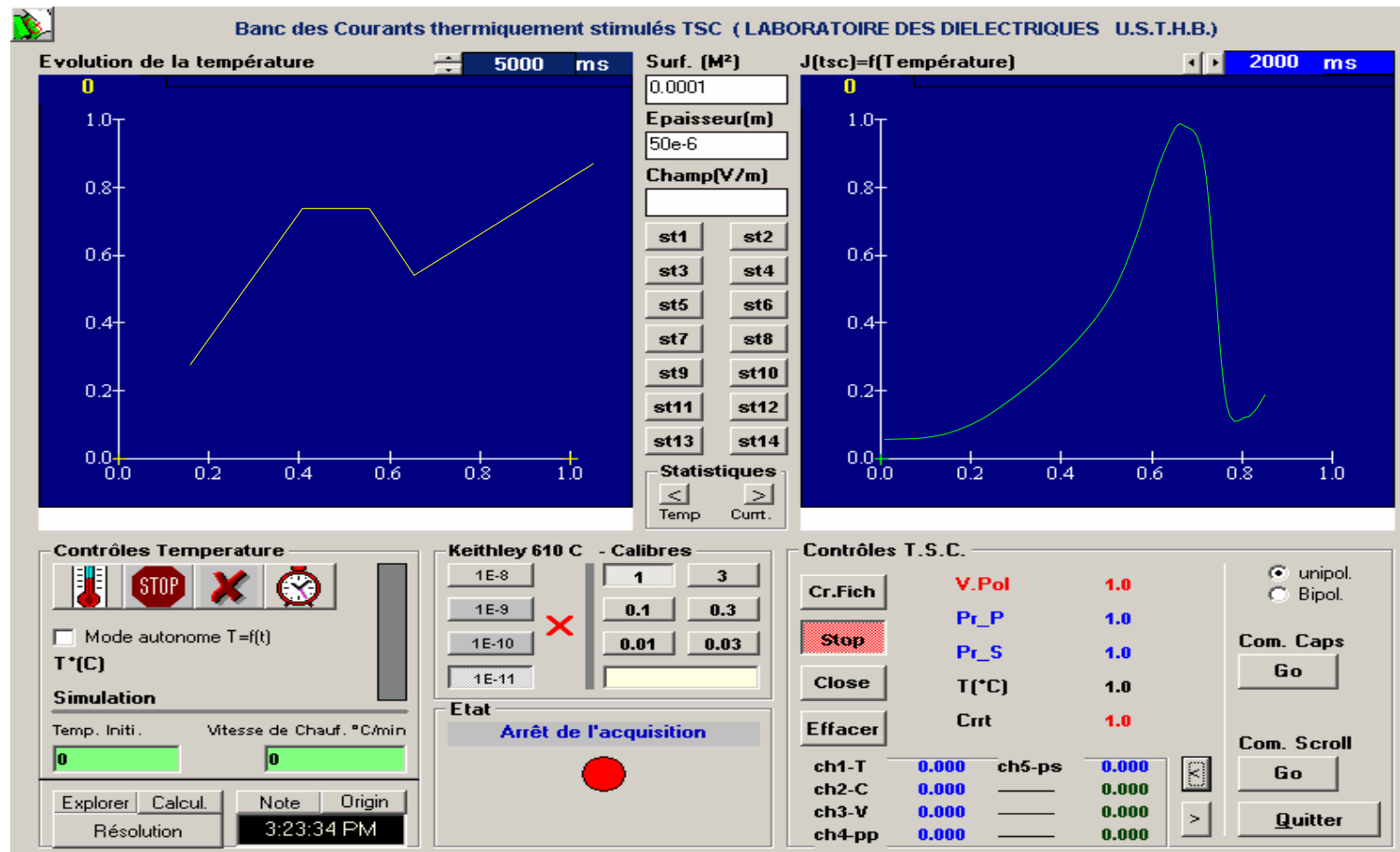


Figure (A-3) : Illustration de l'interface utilisateur pour la collecte des données expérimentales à partir d'une carte d'acquisition VIPS10 pour un Keithley610C.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] P.J. FLORY, CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, WILEY-INTERSCIENCE NEW YORK, **(1971)**.
- [2] J.L. ZAKIN, R. SIMMA ET H. HERSHEY, J. APPL. POLYMER SCI., 10, 1455, **(1966)**.
- [3] B. GUNTER, H.G. ZACHMANN, POLYMER, 24, 1008, **(1983)**.
- [4] G. CHAMPETIER, CHIMIE MACROMOLECULAIRE, HERMAN **(1970)**.
- [5] A. GOURARI, THESE DE MAGISTER, USTHB, ALGER **(1982)**.
- [6] Z. BARTERAK, A.S. ARGON, R.E COHEN, MACROMOLECULES, 25, 5036, **(1992)**.
- [7] K. STANGE, KOLLOID, 55, 422, **(1965)**.
- [8] W.S. PECHHOLD, S. BLASENBREY ET S. WORNER, KOLLOID, 189, 14, **(1963)**.
- [9] R.F. BOYER, ENCYCLOPEDIA OF POLYM. SCI., 17, 23, **(1989)**.
- [10] K. DEUTCH, E.A.W HOFFMAN ET W. REDDISH, J. POLYM. SCI. 13, 565, **(1965)**.
- [11] A. R. BLYTHE, ELECTRICAL PROPRIETIES OF POLYMERS, CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS **(1978)**.
- [12] R. HAMMACHIN, THESE DE MAGISTER, USTHB, ALGER, **(1987)**.
- [13] A. GOURARI, THESE DE DOCTORAT ES-SCIENCE, USTHB, ALGER **(1995)**.

- [14] J. F. MANO, MACROMOLECULES, 34, 8825 **(2001)**.
- [15] A. ALEGRIA, L. GOITANDRIA, I. TELLERIA AND J. COLMENERO, MACROMOLÉCULES, 30, 3881,**(1995)**.
- [16] E.R. NEAGU, R.M. NEAGU, MATERIALS LETTERS 34, 364, **(1998)**
- [17] M.L. WILLIAMS, R.F. LANDEL AND J.D. FERRY, J. AM. CHEM. SOC.,77, 3701 **(1955)**.
- [18] S.W.S MCKEEVER, D.M. HYGHEs, J. PHYS. D: APPL. PHYS., VOL.8, **(1975)**.
- [19] T. HINO, J. APPL. PHYS , 46, 1956 **(1975)**.
- [20] ZIMMERMANN H., , POLYMER STABILISATION AND DEGRADATION, 23 , 79, **(1984)**.
- [21] ZIMMERMAN J., « POLYMERS FOR FIBERS », COMPREHENSIVE POLYMER SCIENCE, PERGAMON PRESS, WHEATON & CO LTD, EXETER 7, 253 **(2000)**.
- [22] FUZESEY S., TECHNIQUES DE L'INGENIEUR, A3375, 1, **(1996)**.
- [23] PILATI F., PERGAMON PRESS, WHEATON & CO LTD, EXETER. 5, 305, **(1989)**,
- [24] JOHNS S.M., GRAMSHAW J.W., CASTLE L. AND JICKELLS S.M., DEUSTCHE LEBENSMITTEL-RUNDSCHAU, 91, 69, **(1995)**.
- [25] FUKUDA M. AND KAWAI H., POLYMER, 31, 295, **(1990)**.
- [26] ZIMMERMAN H. AND KIM N.T., POLYMER ENGINEERING SCIENCE, 20, 680, **(1980)**.
- [27] JABARIN S.A. AND LOFGREN, POLYM. ENG. SCI., 24, 1063, **(1984)**.

- [28] KIM H., GILBERT S.G., PROCEEDINGS OF THE 5TH INTERNATIONAL FLAVOR CONFERENCE, PORTO KARRAS, CHALKIDIKI, GREECE, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., AMSTERDAM, 259, **(1987)**.
- [29] SHIBUSAWA T., ENDO T., SEN'I GAKKAISHI, 45, 324, **(1989)**.
- [30] FOOD AND DRUG ADMINISTRATION, CENTER FOR FOOD SAFETY, WASHINGTON, **(1992)**.
- [31] LAWTON E.L., CATES D.M., JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, 13, 899, **(1969)**.
- [32] HASAN JAMEEL, NOETHER H.D. AND REBENFELD L., JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, 27, 773, **(1982)**.
- [33] MIZOGUCHI, TERADA, HIROSE, KAMIYA, POLYMER COMMUNICATIONS, 31, 146, **(1990)**.
- [34] MONASSE B, ANNALES DE LA CHIMIE FRANÇAISE, 15, 173, (1990).
- [35] KITANO Y., KINOSHITA Y., ASHIDA T., POLYMER, 36, 1947, **(1995)**.
- [36] RUVOLO-FILHO A. AND DE CARVALHO G.M., JOURNAL OF MACROMOLECULAR SCIENCE: PART PHYSICS, 35, 255, **(1996)**.
- [37] AJJI A., GUEVREMONT, COLE, DUMOULIN, POLYMER, 37, 3707, **(1996)**.
- [38] NICHOLAS P., LANE A.R., CARTER T.J., HAY J.N., POLYMER, 9, 894, **(1988)**.
- [39] JABARIN S.A., JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, 34, 97 **(1984)**.

- [40] JABARIN S.A., POLYMER ENGINEERING SCIENCE, 29, 1259, **(1989)**.
- [41] JABARIN S.A., JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, 34, 85, **(1987)**.
- [42] BRANDRUP J., BITTNER M., MICHAELI W., MENGES G., HANSER/GARDNER PUBLICATIONS, CINCINNATI, USA, **(1996)**.
- [43] SUN D.C., MAGILL J.H., POLYMER ENGINEERING SCIENCE, 29, 1503, **(1989)**.
- [44] OKAZAKI I. AND WUNDERLICH B., MACROMOLECULES, 30, 1758, **(1997)**.
- [45] LA MANTIA F. P. AND VINCI M., POLYMER DEGRADATION AND STABILITY, 45, 121, **(1994)**.
- [46] SILVA SPINACE M.A., DE PAOLI M.A., JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, 80, 20, **(2001)**.
- [47] FEIGENBAUM, LAOUBI, VERGNAUD, JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, 66, 597, **(2002)**.
- [48] C. BUCCI, R. FIESCHI, PHYS. REV. LETTERS, 12, 16, **(1964)**.
- [49] C. LAJ ET P. BERGE, J. PHYS. CHEM. SOLIDS, 30, 845 **(1969)**.
- [50] P. DANSAS, THÈSE DE DOCTORAT D'ÉTAT, PAIS **(1970)**.
- [51] M.I. EL-AZAB ET C.H. CHAPNESS, J. APPL. PHYS., 48, 292 **(1977)**.
- [52] P. DANSAS ET P. SIXOU, C.R. ACD. SCI.-PARIS, B-266, 459 **(1968)**.
- [53] P. DANSAS, S. MOUNIER ET P. SIXOU, C.R. ACAD. SCI.-PARIS, B-267, 1223 **(1969)**

- [54] S. NOMURA ET F. KOJIMA, JAP. J. APPL. PHYS., 12, 205 **(1973)**
- [55] S. TAKAYASHI, ED. Y. WADA, ELSEVIER, J. POLYM. SCI. 266 **(1979)**
- [56] J. VANDERSCHUEREN ET A. LINKENS, J. APPL. PHYS., 49, 4195 **(1978).**
- [57] A. CHAFAI, THÈSE DE DOCTORAT 3 ÈME CYCLE, TOULOUSE **(1983)**
- [58] R. SEKAR, A. TRIPATHI, T. C. GOEL ET PKC. PILLAI, J. MAT. SCI., 22,3353, **(1987)**
- [59] E. MARCHAL, M. BENOIT ET O. VÖGEL, J. POLYM. SCI., 16, 949 **(1978)**
- [60] E. MARCHAL, 5TH. INTER. SYM. ON ELECTRETS. HEIDELBERG, IEEE., 299 **(1985)**
- [61] D. CHATAIN, C. LACABANNE ET M. MAITROT, PHYS. STAT. SOL. 13,303 **(1972)**
- [62] D. CHATAIN, P. GAUTIER ET C. LACABANNE, J. POLYM. SCI., POLYM. PHYS. ED., 11, 1631 **(1973)**
- [63] BUI-AI, C.POPESCU-STOKA, HOANG THE GIAM ET P. DESTRUDEL, APPL. PHYS. LETT., 34 (12), 821 **(1979)**
- [64] S. IKEDA ET K. MATSUDA, JAP. J. APPL. J.A., 19, 855 **(1980)**
- [65] S. FARUQUE, THÈSE DE 3ÈME CYCLE, TOULOUSE **(1984)**
- [66] A. BERNES, D. CHATAIN ET C. LACABANNE, POLYMER **(1992)**
- [67] M. KHETTAB, THÈSE DE MAGISTER, USTHB, ALGER, **(1987)**

- [68] N. KUMAR ET S. CHAND, PHYS. LETT., A119, N°4, 185 **(1986)**
- [69] T. MIZUTANI, T. YAMADA ET M. IEDA, J. PHYS. D. APPL. PHYS., 14, 1139 **(1984)**
- [70] Y. BRADAI, THÈSE DE MAGISTER, USTHB ALGER **(1994)**
- [71] M. JARRIGEON, B. CHABERT, D. CHATAIN, C. LACABANNE ET J. NEMOZ, J. MACROMOL. SCI. PHYS., B-17, 1 **(1980)**.
- [72] J. BELANA, M. PUJAL, P. COLOMER ET S. MONTSERRAT, POLYM., 29, 1738 **(1988)**.
- [73] C. LACABANNE, D. CHATAIN, J.C. MONPAGENS ET PH. BERTICAT, J. APPL. PHYS., 50, 4 **(1979)**.
- [74] J.F. MANO, MATER. RES. INNOVATION. 8,3, **(2004)**
- [75] S. MESBAH, THÈSE DE MAGISTER, USTHB, ALGER **(1995)**
- [76] N. DOULACHE, THÈSE DE MAGISTER, USTHB, ALGER **(1994)**
- [77] P. CEBEILLAC, THÈSE DE DOCTORAT, TOULOUSE **(1989)**
- [78] H. FRENSCH ET J. H. WENDORFF, PROC. 5TH. INT. SYM. ON ELECTRETS, HEIBELBERG, IEEE. **(1985)**.
- [79] C. LACABANNE, THÈSE DE DOCTORAT ES-SCIENCE, TOULOUSE **(1974)**
- [80] C. LAVERGNE, THÈSE DOCTORAT, TOULOUSE **(1992)**
- [81] J. PEREZ, SOL. STATE IONICS, 39, 69, **(1990)**.

- [82] J. VANDERSCHUEREN, THESE DE DOCTORAT ES-SCIENCE, LIEGE **(1975)**
- [83] S. DEVAUTOUR, J. VANDERSCHUEREN, J.C. GIUNTINI, F. HENN AND J.V. ZANCHETTA, APPL. PHYS. 82,10, **(1997)**.
- [84] J. VANDERSCHUEREN AND J. GASLOT, FIELD-INDUCED STIMULATED CURRENTS IN THERMALLY STIMULATED RELAXATION IN SOLIDES (SPRINGER, BERLIN, **(1979)**).
- [85] J. IBAR, FUNDAMENTALS OF STIMULATED CURRENT AND RELAXATION ANALYSIS, SLP, NEW YORK, **(1993)**
- [86] ZONG-FU LI, R.E. CALLAHAN, C. HANSON, SOLOINAT TA INSTRUMENTATION DIVISION REVIEW, STAMFORD, CT 00906 **(2000)**
- [87] A.M. NICOLSON, « ELECTRON LETTERS. », 9,317, **(1973)**
- [88] H. MEZOUARI, THÈSE DE MAGISTER, USTHB, ALGER **(1994)**
- [89] S. AOUADI, THÈSE DE MAGISTER, USTHB, ALGER **(1984)**
- [90] R. COELHO, « PHYSICS OF DIELECTRICS FOR THE ENGINEER » SCIENTIFIC PUBLISHING COMPANY, AMSTERDAM **(1979)**
- [91] H. VÖGEL, PHYS. Z., 22, 645 **(1921)**
- [92] N. BENREKAA, A. GOURARI, M. BENDAOU, THERMOCHIMICA ACTA, 413 39, **(2004)**
- [93] E. NEAGU, J.N. MARAT-MENDES, DK. DAS-GUPTA, R.M. NEGU, R. IGREJA, J. APPL. PHYS. 82, 2488, **(1997)**.
- [94] M. ABRAMOWITZ, I.A. STEGUN, HANDBOOK OF MATHEMATICAL FUNCTIONS, DOVER PUBLICATION INC., NEW YORK, **(1970)**.

- [95] E. EYRING, J. CHEM. PHYS. 4, 283 **(1936)**.
- [96] J.D. HOFFMAN, G. WILLIAMS, E. PASSAGLIA, J. POLYM. SCI. PART C, 14, 17, **(1966)**
- [97] E. PEACOCK-LOPEZ, H. SUHL, PHYS. REV., B26, 3774 **(1982)**
- [98] C. BUCCI, R. FIESCHI, G. GUIDI, PHYS. REV, 148, 816 **(1966)**
- [99] J. PEREZ, PHYSIQUE ET MÉCANIQUE DES POLYMÈRES AMORPHES, TEC&DOC, LAVOISIER **(1992)**.
- [100] S. ETIENNE, J.Y. CAVAILÉ, J. PEREZ, REV. SCI. INSTRUM., 53, 1261, **(1982)**.
- [101] R.P. DAUBENY, C.W. BUNN, C.J. BROWN, "THE CRYSTAL STRUCTURE OF PET", PROC. ROY. SOC. LON., 226, 531, **(1974)**.
- [102] I.M. HODGE, A.R. BERENS, MACROMOLECULES 15, 762, **(1982)**.
- [103] N. BENREKAA, THÈSE DE MAGISTER, USTHB, ALGER **(1999)**.
- [104] N. NEAGU, P. PISSIS, L. APEKIS, J.L. GOMEZ RIBELLES. J. PHYS. D : APPL. PHYS. 30, 1551, **(1997)**.
- [105] H. TAKASHI, J. MORIKAWA, T. HASHIMOTO, SEMINAR ON AIR-PPI TOKYO, 48-51, **(2000)**.
- [106] J. VANDERSCHUEREN, THÈSE DE DOCTORAT ÈS-SCIENCES, LIÈGE **(1975)**.
- [107] S. MESBAH, THÈSE DE MAGISTER, USTHB, ALGER **(1997)**.

- [108] N. BENREKAA, A. GOURARI, IN: PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONGRESS OF SCIENCE AND MATERIAL ENGENIEERING, ICMSE'99, USTHB ALGIERS, **(1999)**.
- [109] YU. GOROKHOVATSKY, D. TEMMNOV, J. APPL. PHYS., 83, 10, **(1998)**.
- [110] ALVES NM, MANO JF, RIBELLES JLG. POLYMER;43;3627, **(2002)**.
- [111] ALVES NM, MANO JF, RIBELLES JLG. POLYMER 42;4173, **(2001)**.
- [112] N. BENREKAA, A. GOURARI, M. BENDAOUD, BULL. MATER. SCI. **(IN PRESS)**.
- [113] KRESSMANN R, SESSLER GM, GUNTER P. IEEE. TRANS. ELECTR. INSUL.;3;607, **(1996)**.
- [114] BELANA J, MUDARRA M, CALAF J, CANADAS JC, MENENDEZ E. IEEE. TRANS. ELECTR. INSUL. 28;287, **(1993)**.
- [115] BELANA J, MUDARRA M, COLOMER P., IN: PROCEEDINGS OF THE 8TH INTERNATIONALSYMPOSIUM ON ELECTRETS, **(1999)**.
- [116] ZHANG X, ZHON Y, ZHANG J., IN: PROCEEDINGS OF THE 7TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTRETS, **(1991)**.
- [117] A. THIELEN, E. HENDRICK, J. NIEZETTE, J.APPL. PHYS. 75, 4096 **(1994)**.
- [118] G. ORCHARD, J. SPIBY, I.M. WAED, J. POLYM. SCI. 28,603 **(1990)**.
- [119] JF. MANO, J.J.R. MOURA. J. THERM. ANAL.;44;1037, **(1995)**.
- [120] N. BENREKAA, A. GOURARI, M. BENDAOUD, ERICE EURO CONFERENCES, ITALY, **(2004)**.

- [121] N. BENREKAA, A. GOURARI, M. BENDAOU, A. KEFFOUS, C.MC. MAHON, NUPPAC'04 , EGYPT **(2003)**.
- [122] J. BISQUERT, V. HALPERN, J. PHYS. D: APPL. PHYS. 34, 968, **(2001)**.
- [123] J. ZAHO, R. ZHANG, X. LINGHU. MACROMOLECULES, 30,343, **(2001)**.
- [124] J.F. MANO, MACROMOLECULES, 34,8825, **(2001)**.
- [125] E. NEAGU, P. PISSIS, L. APEKIS, J.L. GOMEZ RIBELLES, J. APPL. PHYS. 30 1551, **(1997)**.
- [126] M. DIONISIO, N.M. ALVES, J.F.MANO, POLYMER, 40, 2675, **(1999)**.
- [127] T. HATAKEYAMA, F.X. QUINN "THERMAL ANALYSIS FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS TO POLYMER SCIENCE, JOHN WILEY & SONS, **(1994)**.
- [128] D. K. BURGHATE, V.S. DEOGAONKAR, BULL. MATER. SCI, 26, 267, **(2003)**.
- [129] J.MÉNÉGOTTO, P. DEMONT, C. LACABANNE, 10TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTRETS, **(1999)**.
- [130] G. TEYSSÉDRE, P. DEMONT, C. LACABANNE, J. APPL. PHYS., 79, 9258, **(1996)**.
- [131] C.J.DIAS AND J.N.MARAT-MENDES, 10TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTRETS, **(1999)**.
- [132] G. TEYSSÉDRE, C. LACABANNE, J.PHYS. D : APPL.PHYS., 28, 1478, **(1995)**.

- [133] W.A. SCHNEIDER, J.H. WENDORFF, COLLOID & POLYMER SCI. 262, 761, **(1984)**.
- [134] K. SCHMIDT-ROHR, W. ZUMBULYADIS N. SCIENCE 280, 714, **(1998)**.
- [135] D.R. RUEDA, M.C. GARCIA GUTIERREZ, F. ANIA MACROMOLECULES, 31, 8201, **(1998)**.
- [136] M.C. GARCIA GUTIERREZ, D.R. RUEDA, F.J. BALTA CALLEJA, POLYMER JOURNAL 31, 806, **(1999)**.
- [137] J. KAJAS, A. FLORES, M.C. GARCIA GUTIERREZ, D.R. RUEDA, POLYMER, 41, 7769, **(2000)**.
- [138] M.C. GARCIA GUTIERREZ, D.R. RUEDA, F.J. BALTA CALLEJA, INTER. JOUR. POLYM. MATER. 32, 7125, **(2001)**.
- [139] F.J. BALTA CALLEJA, M.C. GARCIA GUTIERREZ, D.R. RUEDA, S. PICCAROLO, POLYMER, 41, 4143, **(2000)**.
- [140] K. FUKAO, Y. MIYATOMO, J.NON-CRYST SOLIDS 212, 208, **(1997)**.
- [141] R. FULCHIRON, C. GAUTHIER, C. VIGIER, ACTA POLYMER 44, 313, **(1993)**.
- [142] R.P. DAUBENY, C.W. BUNN, C.J. BROWN, PROC. ROY. SOC. LON. A226, 531, **(1954)**.
- [143] U. GÖSCHEL, POLYMER 37, 4049, **(1996)**.
- [144] K.Y.P. HARRY, H. LEVERNE WILLIAMS. J. APPL. POLYM. SCI. 20, 1217, **(1976)**.
- [145] K.H. ILLERS, H. BREUER. J. COLLOID SCI. 18, 31, **(1963)**.

- [146] P.G. JOHARI, NEW-YORK: THE NEW-YORK ACAD. SCI. 117 **(1976)**
- [147] N.D. ALBÉROLA, P.MÉLÉ, POLYM. COMP. 17, 751, **(1996)**.
- [148] J.C. HALPIN, J.L. KARDOS, POLYM. ENG. SCI. 16, 344, **(1976)**.
- [149] G.W. URBAN, J. POLYM. SCI. 59, 215, **(1996)**.
- [150] L. LADOUCE, J. PEREZ, R. VASSOILE, J. PHYS. 6, 35, **(1996)**.
- [151] A.S. ARGON, M.I. BESSONOV, PHILO. MAG. 35, 917, **(1977)**.
- [152] C.P. BUCKLEY, D.C. JONES, D.P. JONES, POLYMER, 37, 2403, **(1996)**.
- [153] A. BERNES, THÈSE DE DOCTORAT, TOULOUSE-FRANCE **(1993)**.
- [154] A.J. KOVACS, J.J. AKLONIS, J.M. HUTCHINSON, A.R. RAMOS, J. POLYM. SCI., POLYM PHYS. 17, 1097, **(1979)**.
- [155] J.M HUTCHINSON, PROG. POLYM. SCI. 20, 703, **(1995)**.
- [156] R. RICHERT, A. BLUMEN, J. NON-CRYST. SOLIDS, 235, 235, **(1998)**.
- [157] A. BRUNACCI, JMG COWIE, R. FERGUSON, J.L. GOMEZ RIBELLES, MACROMOLECULES, 29, 7976, **(1996)**.
- [158] P.U. MAYR, DISSERTATION, UNIVERSITÄT ULM **(1998)**.
- [159] R. ANDROSCH. B. WUNDERLICH, MACROMOLECULES, 32, 7238, **(1999)**.
- [160] R. ANDROSCH. B. WUNDERLICH, MACROMOLECULES, 33 9076, **(2000)**.

- [161] S. RASTOGI, L. KURELEC, P.J. LEMSTRA, MACROMOLECULES, 31, 5022, **(1998)**.
- [162] C. LEON, M.L. LUCIA, J. SANTAMARIA, PHYS. REV. 55, 882, **(1997)**.
- [163] M. GRIMAU, A. MULLER, N. SUAREZ, J POLYM SCI., 34, 2855, **(2001)**.
- [164] K. AIT-HAMOUDA, N. GABOUZE, T. HADJERSI, N. BENREKAA & AL., SOLAR ENERGY MATERIALS & SOLAR CELLS, 76, 535, **(2003)**.
- [165] A. KEFFOUS, M. SIAD, A. CHERIET, N. BENREKAA & AL. APPLIED SURFACE SCIENCE, 236, 42, **(2004)**.