

50376
1981
110

N° d'ordre : 272

50376
1981
110

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR-INGENIEUR

en physicochimie des macromolécules synthétiques et naturelles

et de leurs oligomères

Option "Physique des polymères"

par

Khellil LATROUS

Ingénieur E.U.D.I.L.

**Etude de la structuration du polyéthylènetéréphthalate
amorphe en déformation homogène et plastique
par analyse enthalpique différentielle et dichroïsme infra-rouge**



Soutenue le 2 juillet 1981 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury	MM.	B. ESCAIG	Président
		F. RIETSCH	Rapporteur
		A.J. DEVRIES	Examineur
		D. FROELICH	Examineur

DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R.DEFRETIN, H.LEFEBVRE, M.PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A.LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R.DEFRETIN, M.PARREAU, J.LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire

PROFESSEURS - 1ère Classe

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale

M.	BOUGHON Pierre	Algèbre
M.	BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M.	CELET Paul	Géologie Générale
M.	COEURE Gérard	Analyse
M.	CONSTANT Eugène	Electronique
M.	CORDONNIER Vincent	Informatique
M.	DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M.	DELATTRE Charles	Géologie Générale
M.	ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M.	FAURE Robert	Mécanique
M.	FOCT Jacques	Génie Mécanique
M.	FOURET René	Physique du Solide
M.	GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M.	GRUSON Laurent	Algèbre
M.	GUILLAUME Jean	Microbiologie
M.	HECTOR Joseph	Géométrie
M.	LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M.	LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M.	LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M.	LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme	LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LHOMME Jean	Chimie Organique Biologique
M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M.	PAQUET Jacques	Géologie Générale
M.	POUZET Pierre	Analyse Numérique
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie
M.	SALMER Georges	Electronique
M.	SEGUIER Guy	Electrotechnique
M.	STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème Classe

M.	AL FAKIR Sabah	Algèbre
M.	ANTOINE Philippe	Analyse
M.	BART André	Biologie Animale
Mme	BATTIAU Yvonne	Géographie
M.	BEGUIN Paul	Mécanique
M.	BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BKOCHE Rudolphe	Algèbre
M.	BOBE Bernard	Sciences Economiques
M.	BODARD Marcel	Biologie Végétale
M.	BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M.	BOIVIN Jean-Claude	Chimie Minérale
M.	BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M.	BOSCQ Denis	Probabilités
M.	BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M.	BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie
M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CARREZ Christian	Informatique
M.	CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M.	CHAPOTON Alain	Electronique

M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et Environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du Solide et Cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la Réactivité Chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie Animale
M. DORMARD Serge	Sciences Economiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie Hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie Hertzienne
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des Cristaux
M. FONTAINE Jacques	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. FOURNET Bernard	Biochimie Structurale
M. GERVAIS Michel	Gestion
M. GLORIEUX Pierre	Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREVET Patrick	Sciences Economiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HENRY Jean-Pierre	Génie Mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. HOUDART René	Physique Atomique et Moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et Statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie Hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie Hertzienne
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Méthodologie
M. LEROY Yves	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques

M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et Biochimie Appliquées
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Organique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique, Minérale et Analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. PORCHET Maurice	Biologie Animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie Structurale
M. RICHARD Alain	Biologie Animale
M. RIETSCH François	Physique des Polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SALAMA Pierre	Sciences Economiques
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie Moléculaire
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie Alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VERBERT André	Biochimie
M. VILETTE Michel	Résistance des Matériaux
M. WALLART Francis	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
M. WERNER Georges	Informatique Fondamentale Appliquée
Mme ZINN-JUSTIN Nicole	Algèbre

A la mémoire de mon père,

Au courage et à l'abnégation de ma mère

A SOUAD,

A ma famille,

En témoignage de ma profonde affection

Je tiens à témoigner ma reconnaissance à Monsieur Albert DE VRIES, Directeur de Recherches à RHONE-POULENC, ainsi qu'à Monsieur le Professeur Daniel FROELICH, d'avoir bien voulu examiner ce travail.

Je me dois de citer Monsieur le Professeur François RIETSCH, non seulement de m'avoir accueilli dans son Laboratoire et de la confiance qu'il m'a témoignée, mais aussi d'avoir partagé ses connaissances sur les propriétés physiques des polymères.

Je remercie également Monsieur le Professeur Bertrand ESCAIG pour les riches discussions qu'il a bien voulu m'accorder, malgré ses lourdes tâches, et de l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du Jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur Jean-Paul CAVROT, pour l'aide inestimable qu'il m'a apportée durant toute la réalisation de cette étude, qu'il trouve en ces mots toute ma gratitude.

Je remercie également toutes les personnes qui ont aidé d'une manière efficace à l'avancement de ce travail et en particulier, Monsieur le Professeur Lucien MONNERIE et Monsieur Bertrand JASSE pour m'avoir permis l'utilisation de leur matériel de dichroïsme en infra rouge par transformée de FOURIER; sans eux il aurait manqué une partie importante à ce travail.

Je ne saurais terminer sans associer à mes remerciements tous ceux qui ont collaboré de quelque façon que ce soit à la réalisation de ce travail et en particulier mes collègues de laboratoire qui m'ont accueilli très chaleureusement parmi eux, Mademoiselle Annie OLIVIER et Madame SAINLEGER qui se sont chargées respectivement de la frappe et de l'impression de ce manuscrit avec beaucoup de soin et de diligence.

S O M M A I R E

	pages
INTRODUCTION	2- 4
PREMIER CHAPITRE : <u>RAPPELS THEORIQUES</u>	5-38
I. Physique des Polymères	7-22
I.1. La transition vitreuse	7-17
I.1.1. Aspects thermodynamiques	7-10
a) température de transition vitreuse	7- 9
b) paradoxe de KAUSMANN	9-10
I.1.2. Concept de volume libre	10-13
I.1.3. Statistique configurationnelle	13-16
I.1.4. Vieillissement des polymères	16-17
I.2. Polymères semicristallins	17-22
II. Les deux modes de déformation en traction	22-28
II.1. Déformation homogène	22-25
II.2. Déformation plastique ou striction	25-28
III. L'orientation des polymères	28-38
a) Description de l'orientation	30-32
b) Mesure de l'orientation par dichroïsme infra rouge	33-36
c) Caractérisation de l'orientation par biréfringence	36-38
DEUXIEME CHAPITRE : <u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	39-65
I. Déformation des échantillons	41-42
II. Conditionnement thermique	42-46

III. Analyse Enthalpique Différentielle	46-59
III.1. Principe de fonctionnement	47-52
III.1.1. Etalonnage	48-50
a) ligne de base	49
b) calibration en température	49-50
c) calibration en énergie	50
III.1.2. Choix des conditions expérimentales	50-52
III.2. Dépouillement des thermogrammes	52-59
III.2.1. Thermogramme idéalisé d'un polymère semicristallin	52-55
a) détermination de la varia- tion de la chaleur spéci- fique " ΔC_p "	53-54
b) détermination de l'énergie de fusion cristalline " ΔH_F "	54
c) détermination du taux de cristallinité " X_c "	55
III.2.2. Thermogramme d'un échantillon déformé	55-59
a) encapsulage	56-58
b) prise d'échantillon sur l'haltère, effet de bord	59
IV. Caractérisation de l'orientation	60-65
a) mesure de la biréfringence d'étirement " Δn "	60
b) mesure du taux de cristal- linité par densité	61
c) mesure de l'orientation par FTIR	61-65
 TROISIEME CHAPITRE : <u>RESULTATS ET DISCUSSION</u>	 67-105
I. Influence de l'orientation	70-100
I.1. Déformation homogène	70-97

	pages
I.1.1. Zone des petites déformations	77-94
a) déformation isovolumique	77-84
b) déformation avec variation de volume	85-94
I.1.2. Cristallisation par étirement	94-96
I.1.3. Zone des grandes déformations	96-97
I.2. Déformation plastique	97-100
II. Vieillissement	101-105
CONCLUSION	109-111
ANNEXES	
ANNEXE I	I.1
ANNEXE II	II.1-II.6
ANNEXE III	III.1-III.6

I N T R O D U C T I O N

La demande industrielle en film de polyester est de plus en plus croissante et ce, malgré la concurrence d'autres thermoplastiques en constant développement (notamment le polypropylène). C'est dans ce cadre que l'on assiste depuis bientôt 25 ans à un développement important (10 % de la production annuelle) du poly(éthylène-téréphtalate) ou PET et ce, notamment dans le domaine des corps creux biorientés et l'emballage alimentaire. Le PET suscite de grands espoirs dans l'avenir, grâce à ses performances remarquables : transparence, propriétés mécaniques, thermofixation, recyclage, résistance à l'agression d'autres agents chimiques. Il est devenu un matériau adaptable à de nombreux débouchés appartenant à des secteurs industriels en plein essor.

Le film de PET se présente à l'état amorphe après sa transformation et cristallise lors des traitements thermomécaniques auxquels il est soumis. Cette cristallisation induit une structuration par orientation des chaînes macromoléculaires lors de procédés de mise en oeuvre conventionnels tels que le thermoformage ($T > T_g$) ou l'emboutissage ($T < T_g$). La stabilité dimensionnelle d'objets thermoformés ou emboutis est d'un intérêt fondamental dans la pratique industrielle. C'est pourquoi il nous a paru intéressant de développer une étude qui puisse corréler la structure du matériau déformé à la stabilité dimensionnelle, paramétrée par la température de transition vitreuse T_g . Cette dernière peut dans certains cas correspondre à une température maximale d'utilisation.

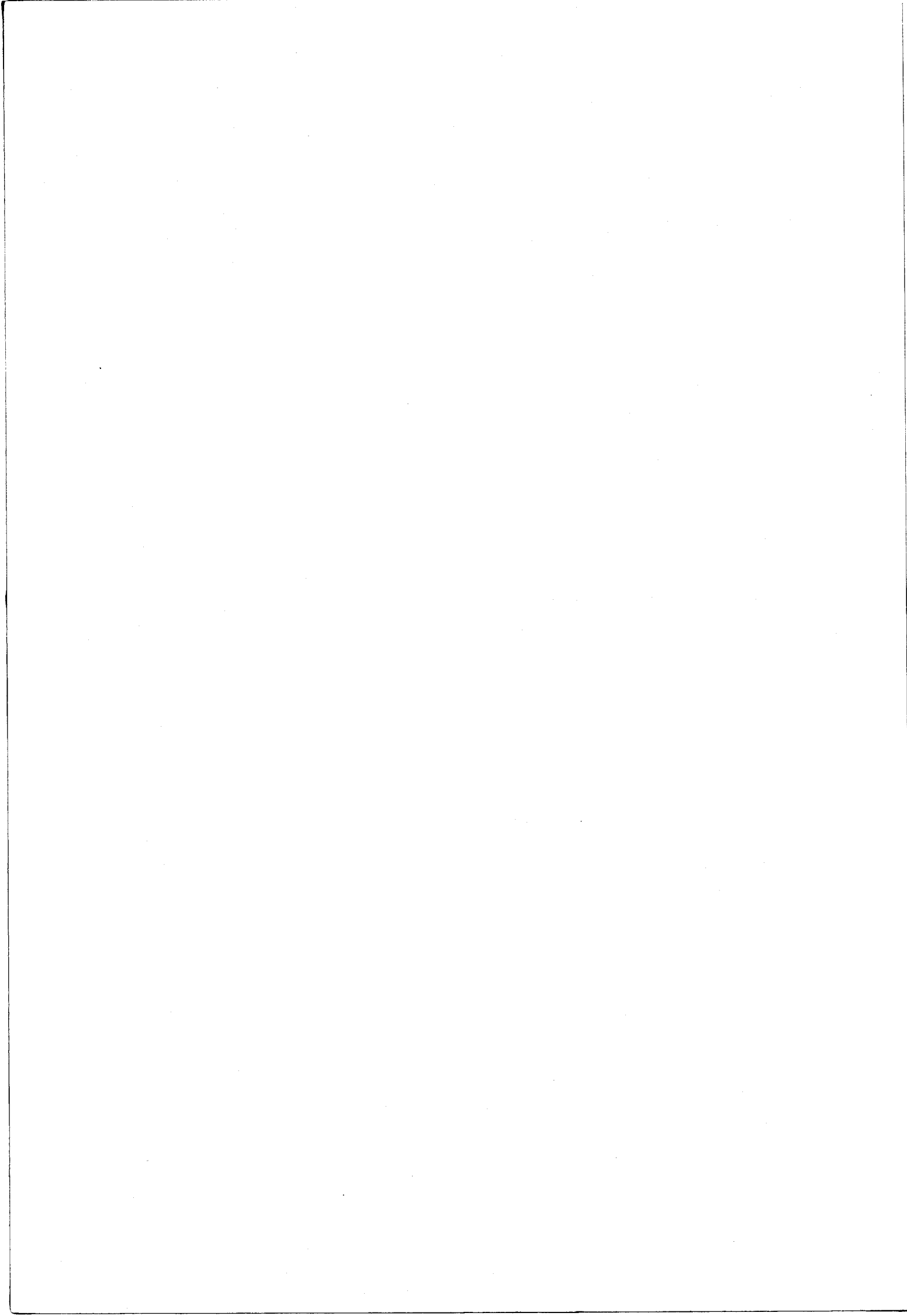
La dépendance théorique de la température de transition vitreuse, en déformation homogène ($T > T_g$) a été étudiée par GIBBS et DI-MARZIO. Ces auteurs s'appuient sur le modèle du réseau de FLORY initialement appliqué aux solutions macromoléculaires, en faisant le bilan entropique lié au changement de configurations à la transition vitreuse. Cette approche permet d'introduire le bilan entropique, lors d'une déformation homogène dans le cas d'une description gaussienne, et de prévoir la variation théorique de T_g par rapport à un échantillon isotrope.

La température de transition vitreuse a été caractérisée à l'aide d'un appareil d'Analyse Enthalpique Différentielle (modèle DSC II de PERKIN-ELMER). Cette technique calorimétrique nous permet par ailleurs de dégager d'autres paramètres tels que les chaleurs spécifiques et les enthalpies de cristallisation ou de fusion. La structuration particulière du PET par isomérisation GAUCHE-TRANS nous a aussi conduit à définir les fonctions d'orientation par technique spectroscopique (Dichroïsme Infra-Rouge par Transformée de FOURIER).

Dans un premier chapitre nous rappellerons les bases théoriques liées à cette étude et notamment la description de GIBBS et DI-MARZIO.

Nous présenterons dans une deuxième partie les techniques expérimentales mises en oeuvre puis le troisième chapitre sera consacré à la présentation des résultats et discussion.

CHAPITRE I



I.1. LA TRANSITION VITREUSE

Les verres constituent une classe importante de matériaux dont les propriétés mécaniques sont comparables à celles des solides cristallins, tout en ayant un arrangement moléculaire analogue à celui des liquides, où l'ordre à grande distance est totalement absent. La composition chimique de ces "solides amorphes" est extrêmement variée. Toutes les molécules ont en commun une certaine assymétrie qui les rend aptes à former des chaînes, ou des réseaux bi ou tridimensionnels. Il est donc légitime de comparer leur structure à celle de polymères plus ou moins ramifiés ou réticulés, bien que la nature des "liaisons" intermoléculaires soit généralement différente de celle de la liaison covalente C-C. Les polymères constituent ainsi des modèles de choix dont l'édifice moléculaire peut être modifié à volonté.

I.1.1. Aspects thermodynamiques

a - Température de transition vitreuse

La transition vitreuse est un cas particulier des transitions liquide-solide (Annexe I), que l'on peut observer en l'absence de toute contrainte extérieure proprement dite, en changeant simplement la température du liquide. Toutefois ce changement fait nécessairement intervenir une échelle de temps (vitesse de chauffe ou de refroidissement) qui peut devenir du même ordre de grandeur que celle qui caractérise l'établissement de l'équilibre structural. Il en résulte que la température de transition vitreuse, T_g , dépend essentiellement de cette échelle de temps expérimentale. En outre, pour définir une telle température on doit faire appel à une correction arbitraire qui permet de détecter le caractère de non équilibre du verre et d'éliminer l'influence de son passé thermique.

La transition vitreuse provoquée par la seule variation de la température, se manifeste généralement par la variation thermique singulière des propriétés du liquide (Fig. 1)

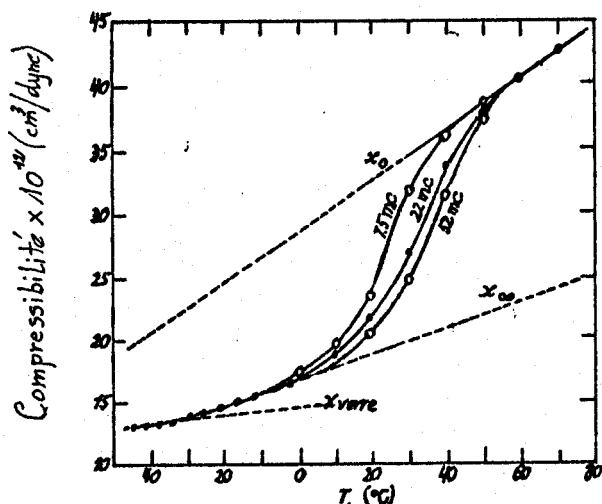


Figure 1: Variation de la compressibilité adiabatique du pentachlorure de diphényle en fonction de la température [d'après LITOVITZ et LYON (1)]

Il arrive cependant, notamment pour les polymères, que l'on détecte plusieurs transitions dans l'échelle des températures. Celles-ci sont attribuées à des changements de configuration intéressant une fraction plus ou moins importante de la molécule (groupements latéraux, mouvements coopératifs localisés). La transition principale est généralement associée au réarrangement des configurations du squelette macromoléculaire.

Pour les polymères amorphes, cette transition est bien mise en évidence, car ils ne sont en équilibre qu'au-dessus de T_g , et ne s'en écartent qu'au-dessous de cette température. Il n'en pas de même pour les polymères semi cristallins,

dont la fraction amorphe se vitrifie également si la température est suffisamment basse, car ils ne sont en équilibre qu'au-dessus de leur température de fusion cristalline.

b - Paradoxe de KAUSMANN

En examinant la variation du volume spécifique (g/cm^3)⁻¹ avec la température (Fig. 2), on constate que pour un refroidissement infiniment lent (points de courbe en pointillé) à partir de l'état surfondu, le volume spécifique extrapolé linéairement (processus réversible) deviendrait inférieur à celui du cristal, en-dessous d'une température critique T_2 . Ceci reviendrait à admettre que l'entropie configurationnelle serait alors inférieure à celle du cristal. Or la thermodynamique statistique stipule que l'état d'équilibre le plus stable est celui précisément du cristal (entropie nulle au zéro absolu).

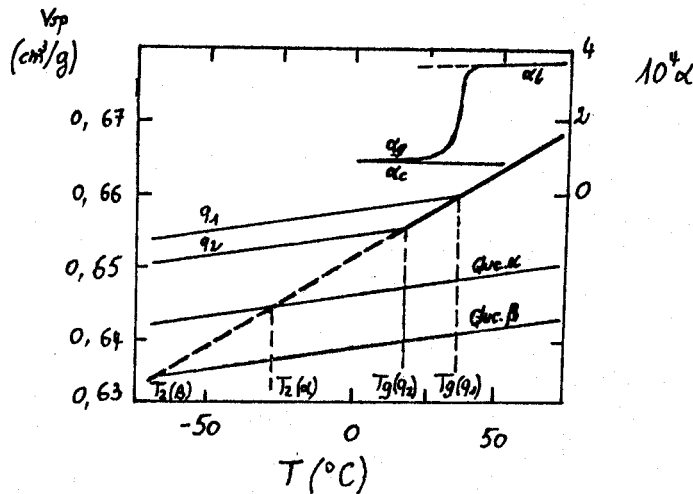


Figure 2 : Variation du volume spécifique du glucose surfondu vitreux et cristallin en fonction de la température, ainsi que celle du coefficient de dilatation (liquide α_l , verre α_g , et cristal α_c) [d'après KOVACS (12)]

Cette possibilité fictive pour le liquide d'avoir une entropie nulle aux basses températures (Fig. 3) a été discutée théoriquement par KAUSMANN (2).

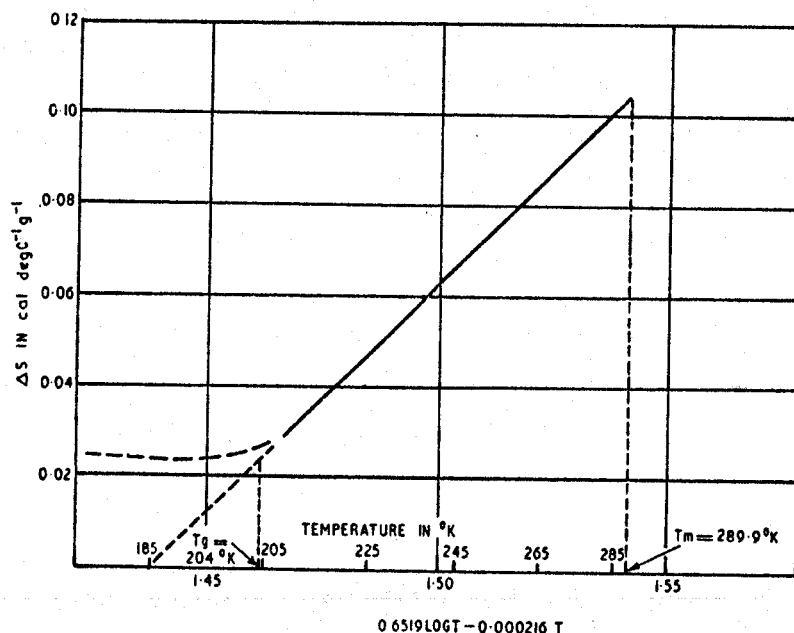


Figure 3: Paradoxe de KAUSMANN (2)

Plus récemment, en calculant l'entropie configurationnelle d'un polymère linéaire, à partir du modèle du réseau de FLORY (3), GIBBS et DI MARZIO (4,5) admettent qu'un tel système subit nécessairement une transition du second ordre au voisinage de T_2 . Notons cependant que si les valeurs des coefficients α_g , Cp_g et χ_g qui caractérisent l'état vitreux sont sensiblement égales à celles du cristal (α_c , Cp_c et χ_c), le volume V , l'enthalpie H et l'entropie S de l'état vitreux sont supérieurs à ceux de l'état cristallin et reflètent le caractère fondamental de non équilibre du verre.

I.1.2. Concept de volume libre

La température de transition vitreuse, T_g , des polymères amorphes peut varier dans de larges limites lorsqu'on

modifie l'environnement des chaînes macromoléculaires. L'interprétation des variations de T_g , liée à la variation de la mobilité des unités moléculaires de la chaîne, repose sur le concept de volume libre. On admet qu'à la température $T = T_g$ la fraction en volume libre, f_g est constante et indépendante de la nature chimique du polymère (6-9). Différents auteurs ont proposé une valeur de f_g . Une des premières tentatives revient à FOX et FLORY (6) qui pensaient que la transition vitreuse se manifeste quand le volume libre approche une limite qui reste constante pour $T < T_g$ (Figure 4).

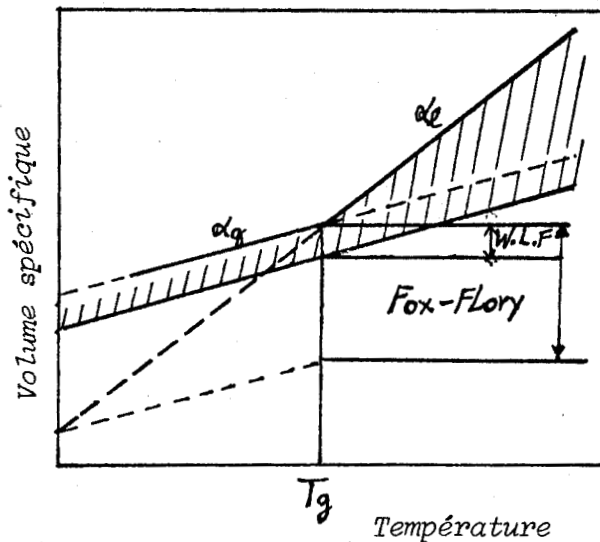


Figure 4: Représentation schématique du volume libre

Ils séparèrent ainsi le volume occupé, V , en deux composantes : le volume occupé par le polymère V_o , et le volume libre V_f , tel que :

$$V = V_o + V_f \quad [1]$$

En partant de ces considérations et tenant compte uniquement des coefficients d'expansion volumique du liquide α_l

et du verre α_g , SIMHA et BOYER (7) trouvèrent une relation semi-empirique :

$$Tg(\alpha_g - \alpha_g) = 0,113 \quad [2]$$

qui signifie que f_g est égale à 11,3 % du volume total.

D'autre part, EYRING et FRENKEL considérant le liquide comme un mélange idéal de particules rigides et de trous (volume libre) qui résultent de l'arrangement irrégulier des molécules expriment la variation de la viscosité avec la température.

$$\text{Ln } \eta = A + \frac{E}{RT} = A + \frac{B}{T} \quad [3]$$

Ainsi WILLIAMS, LANDEL et FERRY (8) adoptèrent cette relation au cas des polymères dans une plage de température proche de la température de transition vitreuse soit :

$$Tg \leq T \leq Tg + 100$$

d'où :

$$\text{Ln } \eta = A' + \frac{B'}{T - T_\infty} \quad [4]$$

où $T_\infty \ll Tg$

Lorsqu'on exprime la variation de la viscosité par rapport à une température de référence T_0 l'expression [4] devient :

$$\text{Ln } \frac{\eta(T)}{\eta(T_0)} = \text{Ln } a_T = - \frac{C_1^0 (T - T_0)}{C_2^0 + T - T_0} \quad [5]$$

avec :

$$C_1^0 = \frac{B'}{T_0 - T_\infty} \quad \text{et} \quad C_2^0 = T_0 - T_\infty$$

C_1^0 et C_2^0 étant deux constantes qui dépendent de la température de référence T_0 . Pour $T_0 = Tg$, les coefficients C_1^g et C_2^g gardent une valeur sensiblement constante quelle que soit la nature chimique des motifs constitutifs du matériau polymère.

Parallèlement DOOLITTLE (9) a proposé une relation décrivant la variation de la viscosité avec la fraction en volume libre f :

$$\text{Ln } \eta = a + b/f \quad [6]$$

où :

$$f = \frac{V - V_0}{V} = V_f/V$$

a et b étant deux constantes.

En partant de l'hypothèse que les variations de volume libre en fonction de la température sont proportionnelles aux variations du volume spécifique (au-dessous de T_g) (Fig. 4), DOOLITTLE a pu exprimer la variation de la viscosité par rapport à une température de référence T_g , soit :

$$\text{Ln } \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = \text{Ln } a_T = \frac{\frac{b}{f_g} \cdot (T - T_g)}{\frac{b}{\alpha_f} + T - T_g} \quad [7]$$

avec $\alpha_f = \alpha_l - \alpha_g$

La comparaison des relations [5] et [7] a ainsi permis de préciser la valeur de la fraction en volume libre, f_g , à la température de transition vitreuse :

$$f_g = 0,025$$

Cette faible valeur montre qu'une petite variation de f_g peut induire de très sensibles variations des propriétés mécaniques des matériaux polymères.

I.1.3. Statistique configurationnelle

La théorie statistique de GIBBS-DI MARZIO (10,11) repose sur le modèle du réseau de FLORY, appliqué initialement au cas des solutions macromoléculaires. Ces auteurs extrapolent cette description au cas des polymères en phase

condensée, dans laquelle la variable, fraction en volume de solvant, est remplacée par celle de fraction en trous (volume libre) (Annexe II). L'analyse statistique d'un tel système permet de décrire la variation de la température de transition vitreuse, T_g , en fonction du nombre de motifs constitutifs (masse moléculaire) de la chaîne macromoléculaire par la relation suivante :

$$\frac{1}{x-2} \left[\frac{v_1}{xv_2} \cdot \text{Log } v_1 - \text{Log } 2x + x - 1 \right] = \frac{2\exp(-\epsilon/RT_g)}{1 + 2\exp(-\epsilon/RT_g)} \cdot \frac{\epsilon}{RT_g} \cdot \text{Log} [1 + 2\exp(-\epsilon/RT_g)]$$

où :

x étant le nombre de motifs constitutifs

v_1 la fraction en volume libre

v_2 la fraction en volume de polymère

ϵ étant la différence d'énergie entre une position gauche et la position trans (plus stable) dans le cas du modèle tétraédrique des atomes de carbone dans la structure diamant (Figure 5).

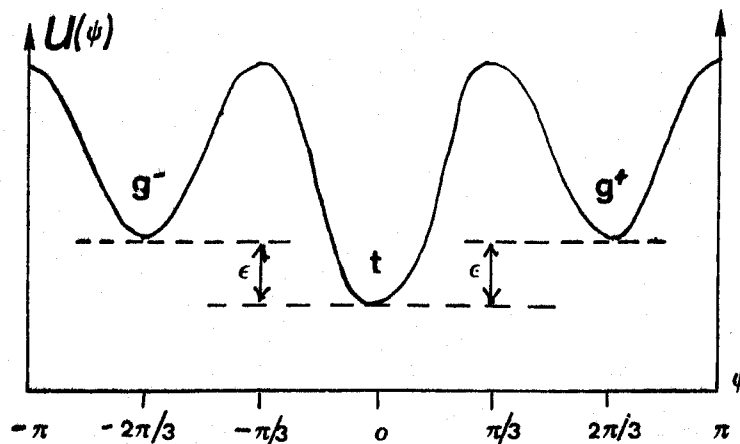


Figure 5: Fonction potentielle

Par la suite DI-MARZIO (11) transpose cette analyse au cas de la déformation homogène d'un réseau élastique gaussien. La variation de T_g en fonction du taux d'élongation λ_p s'écrit :

$$T_g(\lambda_p) = T_g(1) \exp \left[\frac{G_{ex}}{2 T_o \Delta C_p} (\lambda_p^2 + 2\lambda_p^{-1} - 3) \right] \quad [9]$$

où :

$\lambda_p = L/L_o$ avec L et L_o représentant les longueurs de l'échantillon à l'état déformé et à l'état isotrope

$T_g(\lambda_p)$ et $T_g(1)$ représentent les valeurs de T_g aux taux de déformation $\lambda = \lambda_p$ et $\lambda = 1$ respectivement.

G_{ex} et ΔC_p représentent respectivement le module élastique expérimental déterminé à la température de déformation T_o et la variation de la capacité calorifique lors de la transition vitreuse.

La variation théorique de T_g avec λ_p est portée sur la figure 6.

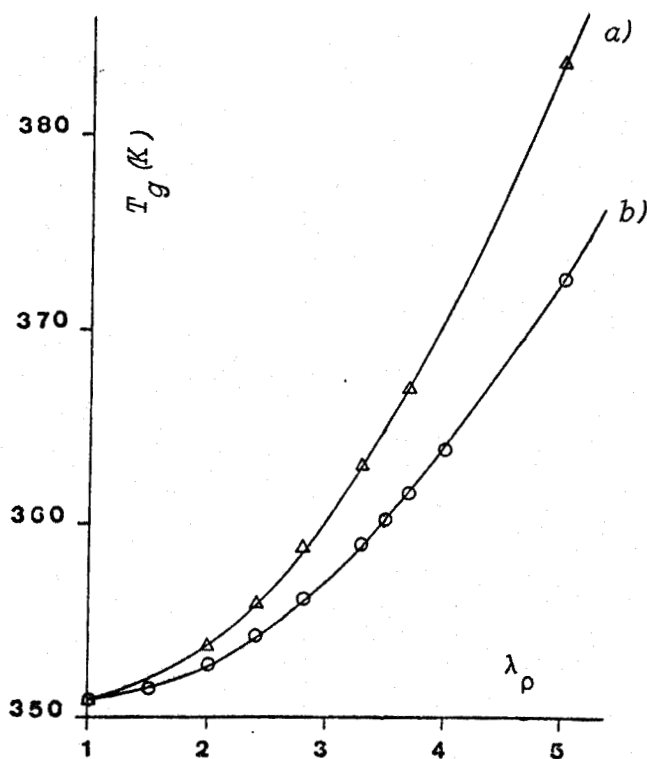


Figure 6: Variation théorique de la température de transition vitreuse avec le taux d'élongation
[d'après DIMARZIO (11)]

Nous voyons qu'une diminution d'entropie (avec λ_p) fait augmenter la valeur de T_g , d'autant plus que la masse moléculaire (G_{ex}) entre noeuds physiques (ou points de réticulation) est faible.

Cette description repose cependant sur trois hypothèses fondamentales :

- déformation isovolumique : le coefficient de Poisson est égal à 0,5
- déformation affine des chaînes actives du réseau
- déformation gaussienne des chaînes macromoléculaires.

On peut penser que bon nombre de matériaux thermoplastiques se déforment selon un mode qui n'obéit pas toujours aux trois hypothèses énoncées. Une telle description servira donc essentiellement de base de discussion dans l'exploitation des résultats expérimentaux.

Vieillessement physique

Comme il a déjà été mentionné précédemment, les matériaux amorphes se trouvent dans un état de non-équilibre pour toute température inférieure à la température de transition vitreuse. En conséquence, la mobilité moléculaire n'étant pas strictement nulle, il faut s'attendre à une lente diminution du volume libre figé dans le domaine vitreux lors du refroidissement (12). Ce phénomène a une influence marquante sur les propriétés mécaniques (en particulier sur la contrainte maximale atteinte en déformation plastique) et sur la valeur du T_g (définie pour une cinétique de refroidissement ou de chauffe donnée). Cependant les modèles "classiques" faisant appel à la notion de volume libre pour la description de la transition (voir le résumé des théories "classiques" mentionné plus haut) ne permettent pas de rendre compte des cinétiques de vieillissement observées (STRUIK). L'étude menée par STRUIK (13) a montré que la mobilité est inversement proportionnelle au temps de vieillissement et que tout effet disparaît au-dessous de la transition secondaire β .

En ce qui concerne notre étude, nous retiendrons simplement que l'effet du vieillissement physique (abstraction faite de tout autre effet lié par exemple à la relaxation d'échantillons déformés) doit être une augmentation de la valeur de T_g mesurée en cinétique de chauffe à partir de l'état vitreux.

I.2. POLYMERES SEMICRISTALLINS

L'analyse des propriétés mécaniques des polymères fait ressortir les interactions existantes entre les chaînes macromoléculaires, qui conduisent à des systèmes partiellement ordonnés. Les forces de cohésion intermoléculaires proviennent principalement :

- des liaisons intermoléculaires covalentes (dont l'énergie est de l'ordre de 10 kcal/mole, et la distance interatomique de l'ordre de 1 à 2 Å)

- des forces à moyen rayon d'action dues aux liaisons hydrogène ($E \sim 5$ à 10 kcal/mole, et $d \sim 2$ à 3 Å)

- des forces à long rayon d'action du type VAN DER WAALS ($E \sim 0,1$ à 1 kcal/mole et $d \sim 5$ Å).

Dans le cas des polymères ces interactions bien que relativement faibles donnent au matériau, par suite de leur répétition régulière sur une très grande longueur de chaîne, une forte cohésion moléculaire qui leur confère des propriétés physiques et mécaniques recherchées. Bien liée à la nature chimique des groupements moléculaires, l'intensité des forces de cohésion dépend de leur symétrie en favorisant un ordonnancement plus ou moins régulier des chaînes, avec des interactions intermoléculaires de grande intensité. Aussi la rigidité de la chaîne, en gênant la libre rotation autour des liaisons covalentes, limite-t-elle les mouvements de grande amplitude dus à l'agitation thermique au bénéfice d'une cohésion moléculaire plus grande.

D'un point de vue thermodynamique on peut considérer que l'état le plus probable définissant un ensemble de molécules dans un système fermé correspond à la valeur minimale de l'énergie libre de GIBBS :

$$G = U + PV - TS \quad [10]$$

Dans un tel système, il y a compétition entre l'énergie interne U et l'entropie S . Deux cas peuvent se produire :

- pour les faibles interactions (U faible) la fonction G est minimale lorsque l'entropie S est maximale (désordre maximum) et ceci correspond à une divagation maximale des molécules (cas des gaz et des élastomères).

- pour de fortes interactions, l'énergie interne U est grande devant la composante entropique TS . C'est l'énergie qui conditionne la valeur de G et les molécules ont tendance à se placer à une distance optimale qui provoque leur forte organisation spatiale (Fig. 7).

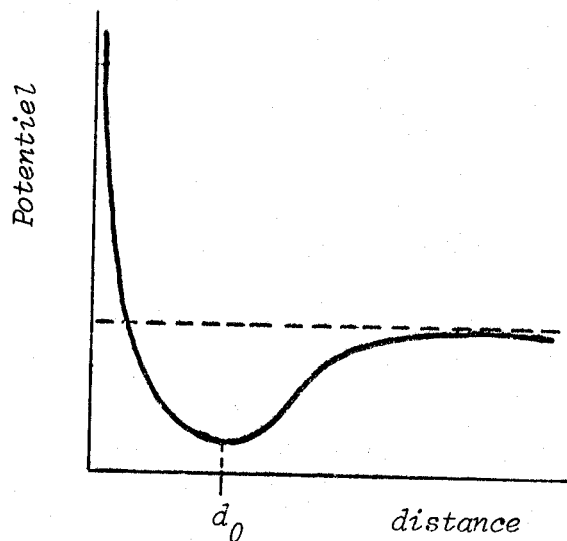
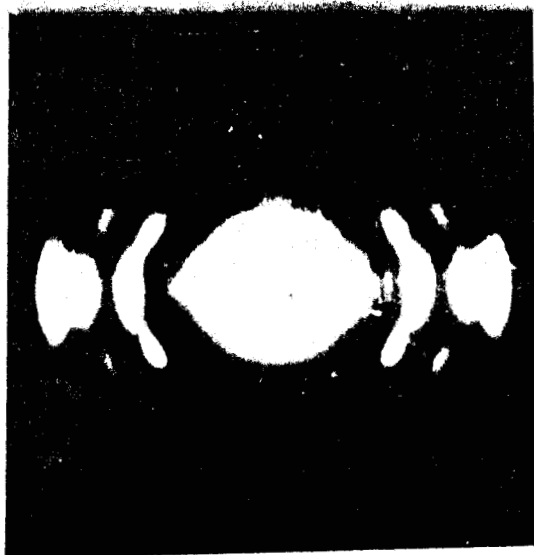
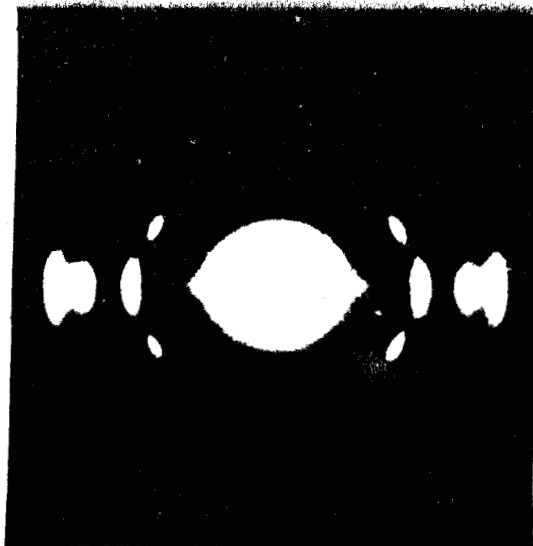


Figure 7: Potentiel de LEWIS-JONES

Dans le cas des polymères cette organisation n'est que partielle à cause de la longueur des séquences qui provoque dans bien des cas des enchevêtrements ou noeuds physiques entre chaînes macromoléculaires. Les clichés de diffraction de rayons X de ces polymères SEMICRISTALLINS présentent alors des tâches de diffraction, généralement floues, auxquelles se superpose un halo diffus caractéristique du verre (Fig. 8).



8a



8b

Figure 8: clichés de diffraction de rayons X
8a) faible taux d'élongation
8b) fort taux d'élongation

Ces clichés montrent que les polymères semicristallins sont formés de régions amorphes et de régions cristallines appelées cristallites, qui ne constituent pas des éléments discrets au sein du solide polymère, comparables à des grains de quartz enrobés dans une matrice de silice amorphe. La dimension des zones cristallines, révélée par diffraction des rayons X aux petits angles, montre en effet qu'une chaîne macromoléculaire peut participer successivement à des zones amorphes et organisées (Fig. 9).

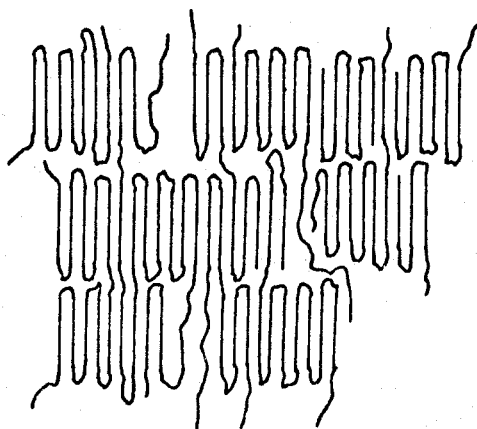


Figure 9: Représentation schématique d'un polymère semi-cristallin

Différents paramètres peuvent affecter la cristallinité des polymères (taux de cristallinité, taille des cristallites, morphologie...) et parmi les plus importants nous citerons :

- la structure chimique, la stéréorégularité, la réticulation, la cinétique de cristallisation et l'orientation.

Nous nous sommes plus particulièrement intéressé, dans cette étude, à la cristallisation induite par déformation uniaxiale. En effet, un polymère semicristallin soumis à ce mode de déformation aura des domaines cristallins orientés dans la direction de la contrainte (Fig. 10).

De la même façon un polymère amorphe soumis à un étirement peut cristalliser sous l'effet de l'étirement en présentant une morphologie régulière (Fig. 11).

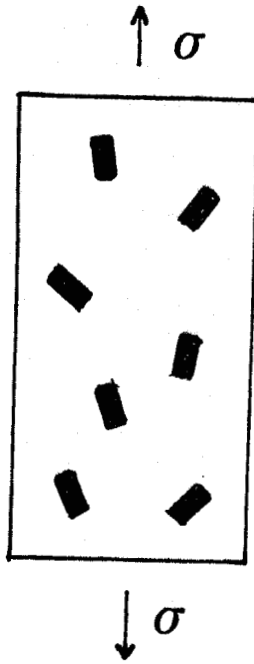


Figure 10: Orientation des zones cristallines d'un polymère soumis à un étirement

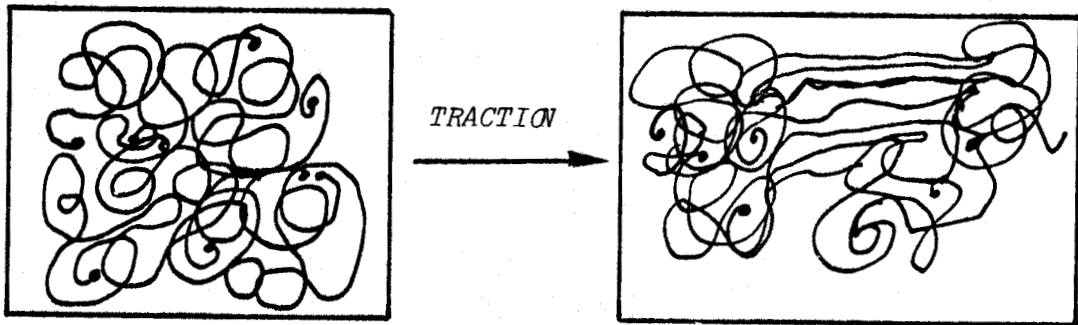


Figure 11: cristallisation par étirement

Les polymères semicristallins subissent, sous l'action de la température, une transformation solide - liquide analogue à la fusion des cristaux de petites molécules, à l'exception du fait qu'elle se produit dans un intervalle de température pouvant aller jusqu'à une quarantaine de degrés. Cette fusion cristalline est assez bien révélée par les rayons X et l'analyse calorimétrique.

La mise en évidence du caractère partiellement cristallin d'un polymère conduit à définir le taux de cristallinité en masse par la relation suivante :

$$X_c = \frac{\text{masse de la phase cristalline}}{\text{masse totale du polymère}}$$

II - LES DEUX MODES DE DEFORMATION EN TRACTION

Selon la température, deux processus de déformation peuvent se manifester pour les matériaux polymères. On recense donc deux modes de déformation semblant fondamentalement différents selon que l'on déforme le polymère à l'état caoutchoutique ($T_0 > T_g$) ou à l'état vitreux ($T_0 < T_g$).

II.1. DEFORMATION HOMOGENE

A l'état caoutchoutique, la déformation du polymère se fait de manière homogène (déformation globale) (Fig. 12). Le comportement à faibles taux d'extension est décrit par la théorie affine.

L'analyse de la courbe de déformation (Fig.13) fait ressortir trois zones caractéristiques :

- 1 - Comportement gaussien
- 2 - Comportement phénoménologique de MOONEY-RIVLIN
- 3 - Consolidation

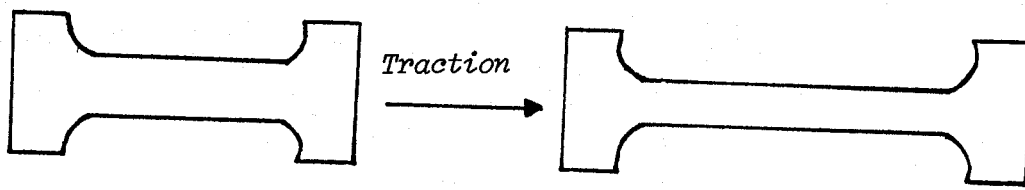


Figure 12: Représentation schématique
de la déformation homogène

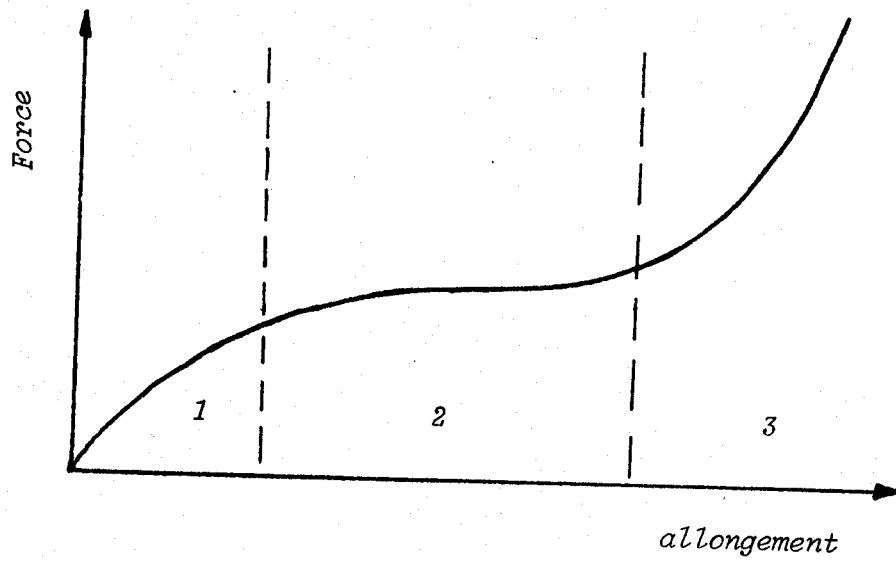


Figure 13: courbe schématique de déformation
dans le domaine caoutchoutique ($T_0 > T_g$)



La théorie statistique de l'élasticité caoutchoutique (15) établit une relation entre la structure du milieu élastique et le comportement macroscopique. Cette description s'appuie sur les hypothèses suivantes :

- La déformation est affine (l'état macroscopique reflète assez fidèlement l'état microscopique)

- On déforme un réseau (exemple du caoutchouc vulcanisé)

- Chaque chaîne élastique obéit à la statistique de GAUSS

- La déformation est isovolumique

Le résultat fondamental de cette théorie statistique est la variation de l'entropie, ΔS , d'un réseau soumis à une déformation caoutchoutique :

$$\Delta S = - \frac{1}{2} Nk (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad [11]$$

où N est le nombre de chaînes élastiques

λ_1, λ_2 et λ_3 étant respectivement les taux de déformation suivant les trois axes du référentiel spatial choisi.

Pour une déformation uniaxiale (exemple de la traction) on a :

$$\lambda_1 = \lambda \text{ selon l'axe } 1$$

d'où :

$$\lambda_2 = \lambda_3 = \lambda^{-1/2} \quad \text{car } \lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3 = 1 \text{ (déformation isovolumique)}$$

d'où l'expression de la contrainte, σ , en fonction du paramètre gaussien :

$$\sigma = G(\lambda^2 - \lambda^{-1}) \quad [12]$$

G étant le module élastique ($G = NkT$ est indépendant de la nature chimique du polymère).

Donc si on trace la contrainte, σ , en fonction du paramètre gaussien, $\lambda^2 - \lambda^{-1}$, on obtient une droite de pente G tant que le polymère possède un comportement gaussien. En réalité dès que le taux d'extension devient important ($\lambda > 1,5$), le polymère s'éloigne du comportement gaussien (2ème zone de la figure 13). MOONEY et RIVLIN (16, 17) élaborent une analyse phénoménologique essentiellement descriptive en considérant le polymère comme un continuum élastique. On obtient pour expression de la contrainte :

$$\sigma = 2(\lambda^2 - 1/\lambda)(C_1 + C_2/\lambda) \quad [13]$$

où C_1 et C_2 sont deux paramètres semi empiriques, avec C_1 correspondant au régime gaussien et C_2 un terme correctif rendant compte entre autre des interactions intermoléculaires. Dans le cas des grandes déformations ($\lambda > 5$) la force théorique (comportement gaussien) est inférieure à la force expérimentale (Fig. 13). Pour essayer de pondérer cet écart par rapport au comportement gaussien KUHN et GRÜN (18) ont développé une théorie en fixant la distance r entre extrémités de chaîne et en analysant l'orientation des segments de la chaîne macromoléculaire par rapport à un axe de référence arbitraire. L'expression de la force fait intervenir la fonction de LANGEVIN inverse du taux d'extension.

II.2. DEFORMATION PSEUDO-PLASTIQUE "STRICTION"

Il est bien connu que lorsqu'un polymère est soumis à une contrainte uniaxiale, la déformation qui en résulte peut atteindre dans certaines conditions (19) une limite d'instabilité qui donne naissance au phénomène de striction (Fig. 14).

Ce type de déformation très localisée (Fig. 15), se propage par bandes (bandes de cisaillement) à une vitesse différente de celle imposée à l'échantillon.

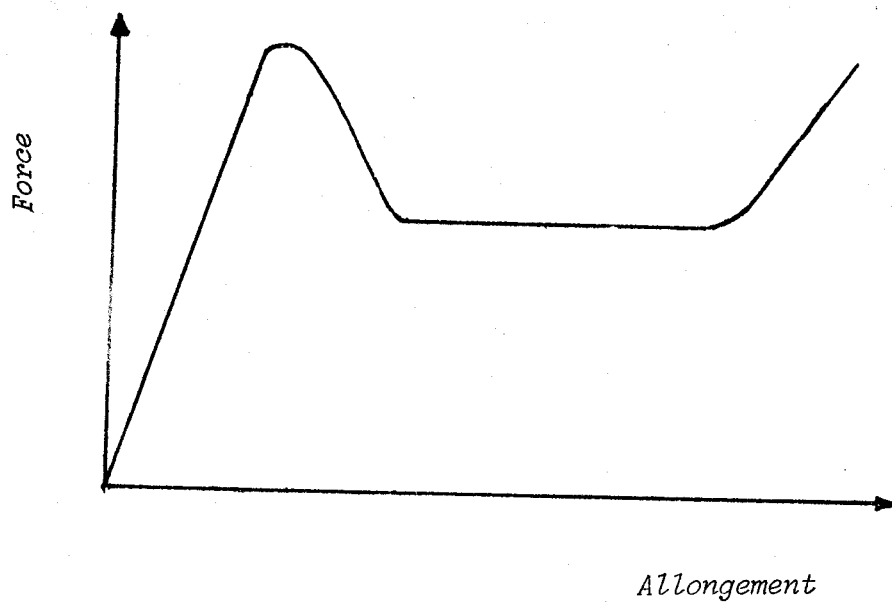


Figure 14: courbe schématique de déformation dans le domaine vitreux ($T_0 < T_g$)

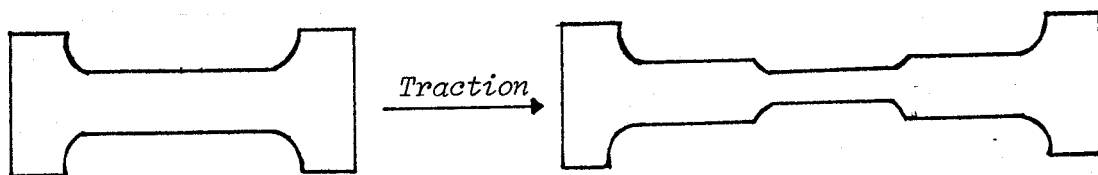


Figure 15: représentation schématique de la déformation par striction

Dans le cas des polymères, lorsque cette zone de striction est brusquement chauffée à une température supérieure à celle de la transition vitreuse, l'échantillon se rétracte et les chaînes macromoléculaires se désorientent partiellement. Les lignes de glissement se font à 45 degrés des bords de l'éprouvette et perpendiculairement les unes par rapport aux autres. Ce comportement à la déformation semble être régi par la théorie pseudo-affine (20). En effet les courbes biréfringence - taux naturel d'extension ont une allure semblable pour différents polymères semicristallins (20).

La biréfringence augmente rapidement aux petits taux de déformation et approche une valeur maximale asymptotique à des taux de déformation supérieurs à 5. CRAWFORD et KOLSKY (21) concluent que la biréfringence est directement reliée à la déformation permanente et proposent un modèle de bâtonnets s'orientant dans la direction d'étirement lors de la déformation (Fig. 16).

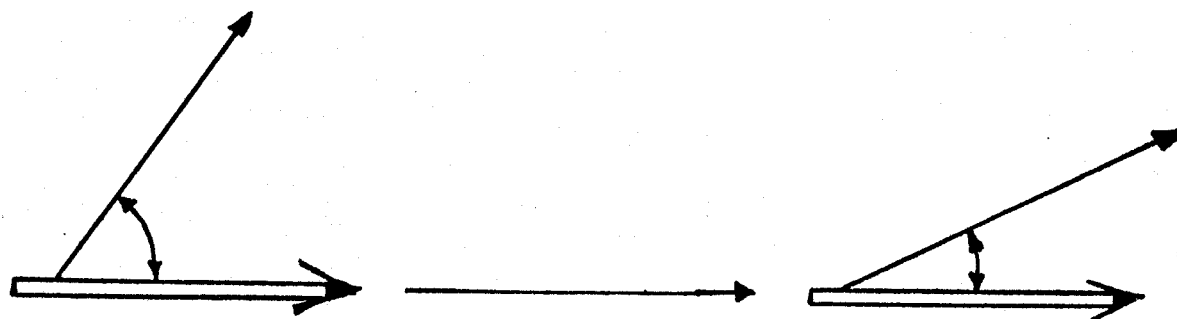


Figure 16: Schéma de l'orientation des bâtonnets en théorie pseudo-affine

Chaque unité est considérée isotrope transversalement, l'orientation d'une unité de l'échantillon est donc définie par l'angle θ que fait son axe de symétrie avec la direction d'étirement. Cette remarque rejoint le schéma de la déformation affine de KUHN et GRÜN (18) utilisé pour décrire l'anisotropie optique des caoutchoucs, à la différence près du changement de longueur des unités subissant la déformation. On montre que :

$$\operatorname{tg} \theta' = \operatorname{tg} \theta / \lambda^{3/2} \quad [14]$$

λ étant ici le taux naturel d'étirement

Ce qui donne pour expression de la biréfringence :

$$\Delta n = \Delta n_{\max} \left(1 - \frac{3}{2} \overline{\sin^2 \theta} \right) \quad [15]$$

Δn_{\max} étant la biréfringence maximale observée à l'alignement des unités selon l'axe d'orientation (22). Nous remarquons que cette expression de la biréfringence ne discerne pas entre les différentes phases structurales du polymère (régions amorphes et régions cristallines).

III - ORIENTATION DES POLYMERES PAR DEFORMATION UNIAXIALE

Le concept d'orientation par étirement est une donnée importante à la fois sur un plan technologique et fondamental. L'orientation des chaînes macromoléculaires peut aussi bien affecter les zones désordonnées (amorphes) ou structurées (cristallines). Sa caractérisation donne ainsi de précieuses informations sur la structuration et donc les propriétés d'usage du polymère. En effet, il est bien connu (20-24-52-53) que les propriétés physiques, mécaniques et optiques des polymères sont non seulement fonction de leur structure initiale mais aussi du degré d'orientation moléculaire, et donc de l'anisotropie finale introduite lors de la mise en oeuvre de l'objet. Différentes techniques expérimentales (Tableau I)

Tableau: I Différentes techniques expérimentales pour la caractérisation de l'orientation par étirement

Méthode	Partie de la structure caractérisée	Fonctions d'orientation	Limites théoriques	Limites expérimentales
Birefringence	propriété des agrégats ; résultat pondéré sur les groupes de forte polarisabilité . cf : cycle benzénique liaisons carbone-oxygène	$\overline{\cos^2 \theta}$ $\overline{\cos^2 \theta \cos^2 \phi}$	suppose un schéma d'additivité des polarisabilités ; ce qui est particulièrement incertain pour les liaisons carbone-carbone	échantillons transparents requis et nécessité d'une technique de découpe
Diffraction par rayons X	régions cristallines	caractérisation complète - chaque fonction d'orientation peut être calculée		le "bruit de fond" peut être difficilement exprimé
Dichroïsme infra-rouge	directions des liaisons moléculaires : peuvent être spécifiques aux régions cristallines ou non cristallines	$\overline{\cos^2 \theta}$ $\overline{\cos^2 \theta \cos^2 \phi}$	généralement suppose que le changement de moment dipolaire correspond à la direction de la liaison - ce qui n'est pas toujours exact	- Des échantillons fins sont nécessaires . - Difficultés dans le recouvrement des raies ; et dans la détermination de la ligne de base
Spectroscopie Laser-Raman	- directions des liaisons moléculaires : peuvent être spécifiques aux régions cristallines et non cristallines - parties de structure	$\overline{\cos^2 \theta}$ $\overline{\cos^4 \theta}$ $\overline{\cos^2 \theta \cos^2 \phi}$	le lien entre les changements de polarisabilité et une direction particulière dans la molécule peut ne pas être aussi évident que de supposer une correspondance directe avec la direction des liaisons	échantillons transparents avec une fluorescence faible ou nulle
Résonance magnétique nucléaire	propriétés des agrégats - on peut distinguer entre les régions cristallines et les régions non cristallines dans des cas favorables - détermination des vecteurs intermoléculaires	Le second moment donne $\overline{\cos^2 \theta}$, $\overline{\cos^4 \theta}$, $\overline{\cos^2 \phi}$. Le quatrième moment donne $\overline{\cos^6 \theta}$, $\overline{\cos^8 \theta}$	nécessite la connaissance de la structure afin d'obtenir un modèle pour les positions des noyaux magnétiques	la propriété des agrégats exige que l'anisotropie magnétique soit suffisamment grande
Polarisation de fluorescence	propriétés des agrégats	$\overline{\cos^2 \theta}$ $\overline{\cos^4 \theta}$ etc.....	difficultés de relier les axes de fluorescence à la direction de la chaîne du polymère	Soit le polymère est fluorescent . Soit , il doit être "marqué" avec une molécule fluorescente



permettent d'accéder à la caractérisation de cette orientation (18, 20, 23, 24). Nous citerons entre autres la biréfringence d'étirement, la diffraction des R.X. et les techniques spectroscopiques (I.R., Raman, RMN). Pour notre étude nous nous sommes limité à la détermination de l'orientation, dans le cas d'une déformation uniaxiale, par mesure de la biréfringence d'étirement et du dichroïsme infra-rouge par transformée de FOURIER.

a - Description de l'orientation des polymères

La description aussi qualitative, que quantitative, de l'orientation moléculaire repose sur le principe d'additivité d'agrégats de petites régions structurées où chaque agrégat définit une unité structurale (maille triclinique pour le PET) représentée par son axe \vec{c} dans un référentiel orthogonal (XYZ) (Fig. 17).

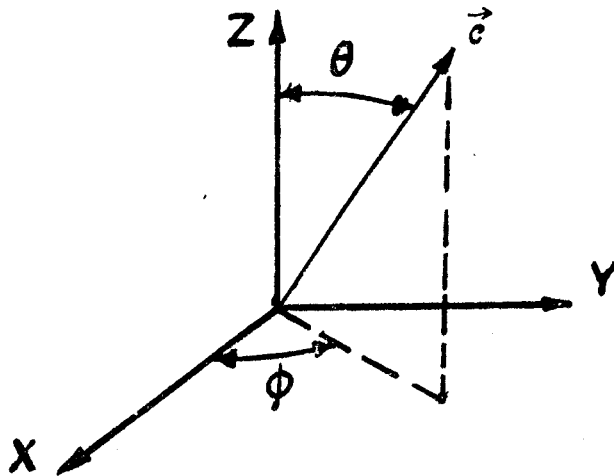


Figure 17: Orientation de l'axe \vec{c} de la maille triclinique du PET dans un référentiel orthogonal (XYZ)

Pour compléter la détermination de l'orientation spatiale de l'unité cristalline dans le repère de référence (XYZ) on définit un angle ψ comme étant l'angle que fait la projection de l'axe \vec{a} de la maille triclinique dans le plan (X,Y) avec l'un des axes, X ou Y. Cette description est équivalente à celle de la représentation d'EULER (Fig. 18) où les trois angles (θ, ϕ, ψ) caractérisent les rotations successives permettant de mettre en coïncidence le repère orthogonal de l'unité structurale (UVW) avec le repère orthogonal de référence (XYZ).

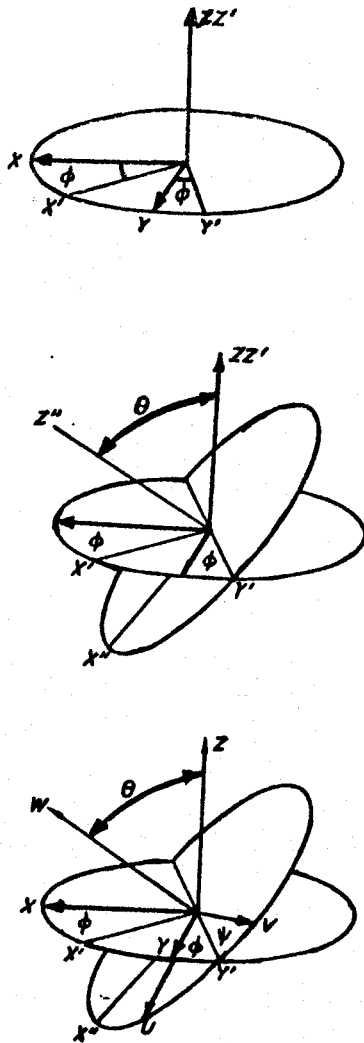


Figure 18: Angles d'EULER

On définit à partir de ces trois angles une fonction de distribution d'orientation, $f(\theta, \phi, \psi)$ pour toutes les unités structurales. La condition de normalisation impose l'écriture suivante :

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} f(\theta, \phi, \psi) \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\phi \cdot d\psi = 1 \quad [16]$$

La connaissance de la fonction $f(\theta, \phi, \psi)$ caractérise l'état d'orientation du matériau. Dans le cas général, la détermination de $f(\theta, \phi, \psi)$ est expérimentalement très difficile. Pour les polymères, il est possible de simplifier cette expression en supposant une isotropie dans le plan perpendiculaire à l'axe de traction (déformation unidirectionnelle) (20). Dans ce cas on considère le seul angle θ qui caractérise l'angle que fait la direction de traction avec l'axe de l'unité structurale. De ce fait la fonction de distribution d'orientation devient $f(\theta)$. Elle est donnée par :

$$f(\theta) = \sum_{n=0}^{\infty} (n + \frac{1}{2}) \cdot \overline{P_n(\cos \theta)} \cdot P_n(\cos \theta) \quad [17]$$

avec

$$\overline{P_n(\cos \theta)} = \int_0^{\pi} f(\theta) \cdot P_n(\cos \theta) \cdot \sin \theta \cdot d\theta \quad [18]$$

Correspondant aux fonctions harmoniques d'orientation sphériques, le problème de la caractérisation de l'orientation moléculaire sera donc lié à la détermination de ces fonctions d'orientation, $\overline{P_n(\cos \theta)}$. Le tableau I résume les différentes techniques expérimentales utilisées pour déterminer l'orientation.

b - Mesure de l'orientation par Infra-Rouge

L'analyse des vibrations moléculaires dans les polymères orientés permet la détermination de l'orientation moléculaire dans les phases cristalline et morphe. L'absorption de radiations en Infra-Rouge par les molécules du polymère est exprimée en terme d'absorbance, A, par la relation :

$$A = \text{Log} \left[\frac{I_0}{I} \cdot (\vec{M} \cdot \vec{E})^2 \right] \quad [19]$$

où I_0 et I sont les intensités incidente et transmise à la fréquence d'absorption, \vec{M} est le moment dipolaire du mode normal de vibration (fondamental) et \vec{E} est le vecteur champ électrique du rayon incident à la fréquence d'absorption.

Les absorbances partielles dans les trois directions du référentiel spatial (Fig. 17) sont notées respectivement (25), A_X , A_Y et A_Z et les rapports dichroïques sont définis comme étant :

$$\begin{aligned} R_{XY} &= A_X/A_Y \\ R_{XZ} &= A_X/A_Z \\ R_{YZ} &= A_Y/A_Z \end{aligned} \quad [20]$$

d'où l'expression de l'absorbance totale :

$$A = \frac{1}{3}(A_X + A_Y + A_Z) \quad [21]$$

En déformation uniaxiale (selon l'axe Z par exemple) on a :

$$R = R_{ZX} = A_Z/A_X = A_{//} / A_{\perp} \quad [22]$$

où

$A_{//} = A_Z$ (absorbance mesurée quand le champ électrique \vec{E} est polarisé parallèlement à la direction d'étirement)

$A_{\perp} = A_X$ (absorbance mesurée quand le champ électrique \vec{E} est polarisé perpendiculairement à la direction d'étirement)

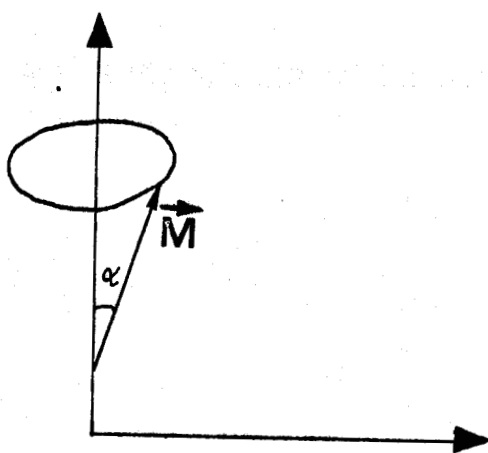
d'où l'absorbance totale d'un groupement vibrant :

$$A = \frac{1}{3}(A_{//} + 2 A_{\perp}) \quad [23]$$

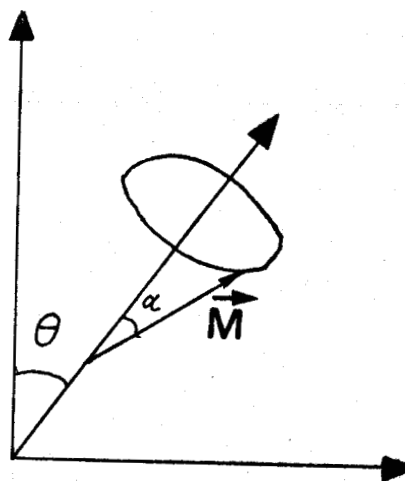
avec l'hypothèse que $A_X = A_Y$ (le plan XY perpendiculaire à l'axe d'étirement est isotrope).

Dans le cas idéal d'une orientation totale (zigzag planaire) on suppose que l'axe de chaîne est confondu avec la direction d'étirement (Fig. 19a) le rapport dichroïque s'écrit :

$$R_0 = 2 \cotg^2 \alpha \quad [24]$$



19. a



19. b

Figure 19: Orientation de l'unité structurale

- a) Orientation totale
- b) Orientation partielle

En général l'orientation dans les polymères est partielle et dans ce cas la direction d'étirement fait un angle θ avec l'axe de chaîne (Fig. 19b). Le rapport dichroïque s'écrit alors :

$$R = \frac{2 \cos^2 \alpha + S}{\sin^2 \alpha + S} \quad [25]$$

S étant un paramètre d'orientation qui dépend de la fonction d'orientation $f(\theta)$.

Différents auteurs, en imaginant des modèles, ont cherché à décrire cette fonction d'orientation (26,27,28), ce qui nous donne l'expression finale de la fraction de chaînes, f , faisant un angle θ avec la direction d'étirement :

$$f = \frac{(R_0 + 2)(R - 1)}{(R_0 - 1)(R + 2)} \quad [26]$$

avec R le rapport dichroïque et R_0 le rapport dichroïque limite (zig-zag planaire). Le deuxième harmonique de la fonction de distribution d'orientation $f(\theta)$ s'écrit alors :

$$P_2(\cos \theta) = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) \quad [27]$$

L'absorption en Infra-Rouge nous permet l'accès à l'expression [26] qui est une mesure indirecte du deuxième harmonique, $P_2(\cos \theta)$

avec :

$$\overline{P_2(\cos \theta)} = \frac{1}{2}(3 \overline{\cos^2 \theta} - 1) \quad [28]$$

(fonction de HERMANN).

En utilisant la fonction de distribution d'orientation obtenue par le modèle de KRATKY (29) et KUHN et GRUN (30) pour le mécanisme d'orientation en étirement, ZBINDEN (25) obtient une relation entre les paramètres d'orientation et le taux d'extension λ . Plus récemment une analyse de ROE et KRIGBAUM (31) basée sur un modèle de réseau polymère, en déformation uniaxiale, conduit à l'expression suivante :

$$\overline{P_2(\cos \theta)} = \frac{1}{5N}(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}) + \text{termes en } \frac{1}{N^2} \text{ et } \frac{1}{N^3} \quad [29]$$

où N = nombre de segments statistique par chaîne du réseau.

Appliquant cette relation au cas du PET, CUNNINGHAM et WARD (32) observent une relation linéaire entre $\overline{P_2(\cos \theta)}_{opt}$ et $(\lambda^2 - 1/\lambda)$ (Figure 20).

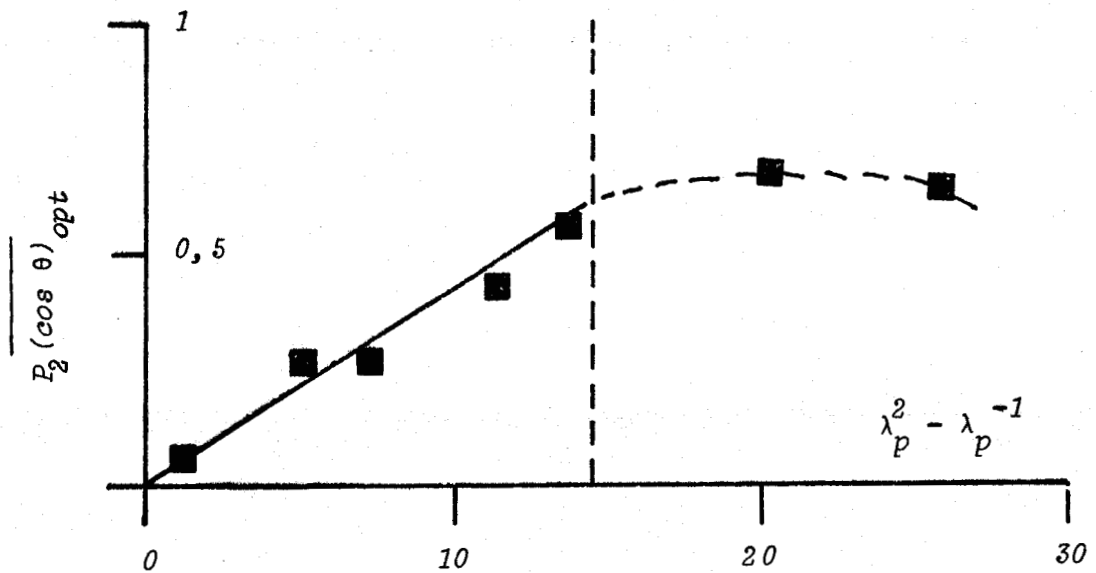


Figure 20: Variation de $\overline{P_2(\cos \theta)}_{opt}$ avec le taux d'extension pour le PET [d'après CUNNINGHAM et WARD (32)]

c - Caractérisation de l'orientation par biréfringence

Il est bien connu que les matériaux amorphes (verres, polymères), dont la structure est essentiellement désordonnée, possèdent des propriétés optiques isotropes. Soumis à une déformation uniaxiale (Fig. 21) ils deviennent anisotropes et exhibent les mêmes propriétés optiques qu'un cristal biréfringent.

KUHN et GRÜN (18), en se basant sur le modèle du réseau, appliquent le principe de superposition, à l'anisotropie optique locale de chaque segment, et déduisent que l'ensemble est optiquement équivalent à la chaîne macromoléculaire, d'où la relation de la biréfringence globale :

$$\Delta n = n_Z - n_X = \frac{2n}{45} \cdot \frac{(\bar{n}^2 + 2)^2}{\bar{n}} \cdot N_0 \cdot (\alpha_Z - \alpha_X) \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \quad [30]$$

où n_Z et n_X sont les indices de réfraction respectivement dans la direction d'étirement (axe Z) et dans une direction perpendiculaire (axe X). En effet on suppose que le plan (X,Y) perpendiculaire à l'axe d'étirement est isotrope. Donc l'axe d'étirement est un axe optique du film et par conséquent c'est un axe de symétrie de l'ellipsoïde des indices. \bar{n} est l'indice de réfraction moyen $[\bar{n} = \frac{1}{3}(n_Z + n_Y + n_X) \neq \frac{1}{3}(n_Z + 2n_X)]$ N_0 est le nombre de chaînes par unité de volume et $(\alpha_Z - \alpha_X)$ la différence de polarisabilité du segment statistique.

Dans le cas des polymères semicristallins, différents auteurs (20, 24, 33, 34, 35) ont décomposé la biréfringence totale, en tenant compte des contributions des zones amorphes et des zones cristallines, d'où l'expression :

$$\Delta n = (1 - \chi_c) \cdot f_a \cdot \Delta_a^0 + \chi_c \cdot f_c \cdot \Delta_c^0 + \Delta f \quad [31]$$

avec :

$$\Delta_a^0 = (1 - \chi_c) \cdot f_a \cdot \Delta_a^0 \quad (\text{biréfringence des zones amorphes orientées})$$

$$\Delta_c^0 = \chi_c \cdot f_c \cdot \Delta_c^0 \quad (\text{biréfringence des zones cristallines orientées}).$$

χ_c étant le taux de cristallinité

Δ_a^0 et Δ_c^0 sont les biréfringences intrinsèques respectivement des zones amorphes et cristallines (correspondant à leur orientation maximale).

DE VRIES (24) donne les valeurs de 0,20 pour Δ_a^0 (biréfringence maximale atteinte par un échantillon amorphe soumis à un étirement) et 0,22 pour Δ_c^0 (biréfringence maximale atteinte pour un échantillon cristallin soumis à un étirement).

f_a et f_c sont respectivement les fonctions d'orientation des zones amorphes et des zones cristallines, et sont données par les expressions :

$$f_a = \frac{3 \overline{\cos^2 \theta} - 1}{2} \quad [32]$$

et

$$f_c = \frac{1}{2} \left(\frac{3 \lambda^3}{2 + \lambda^3} - 1 \right) \quad [33]$$

axe d'étirement

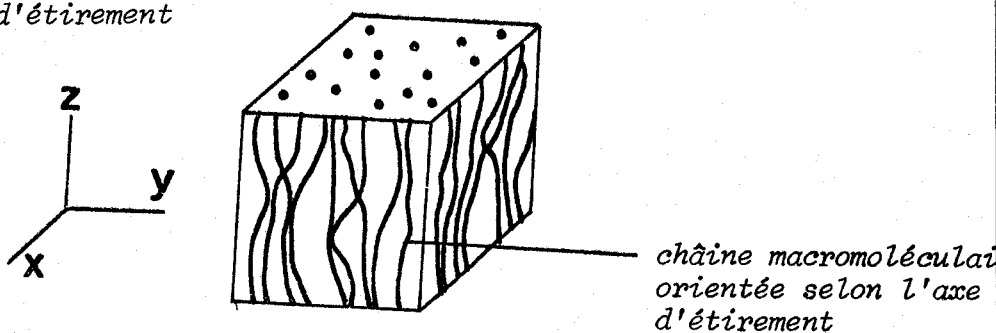
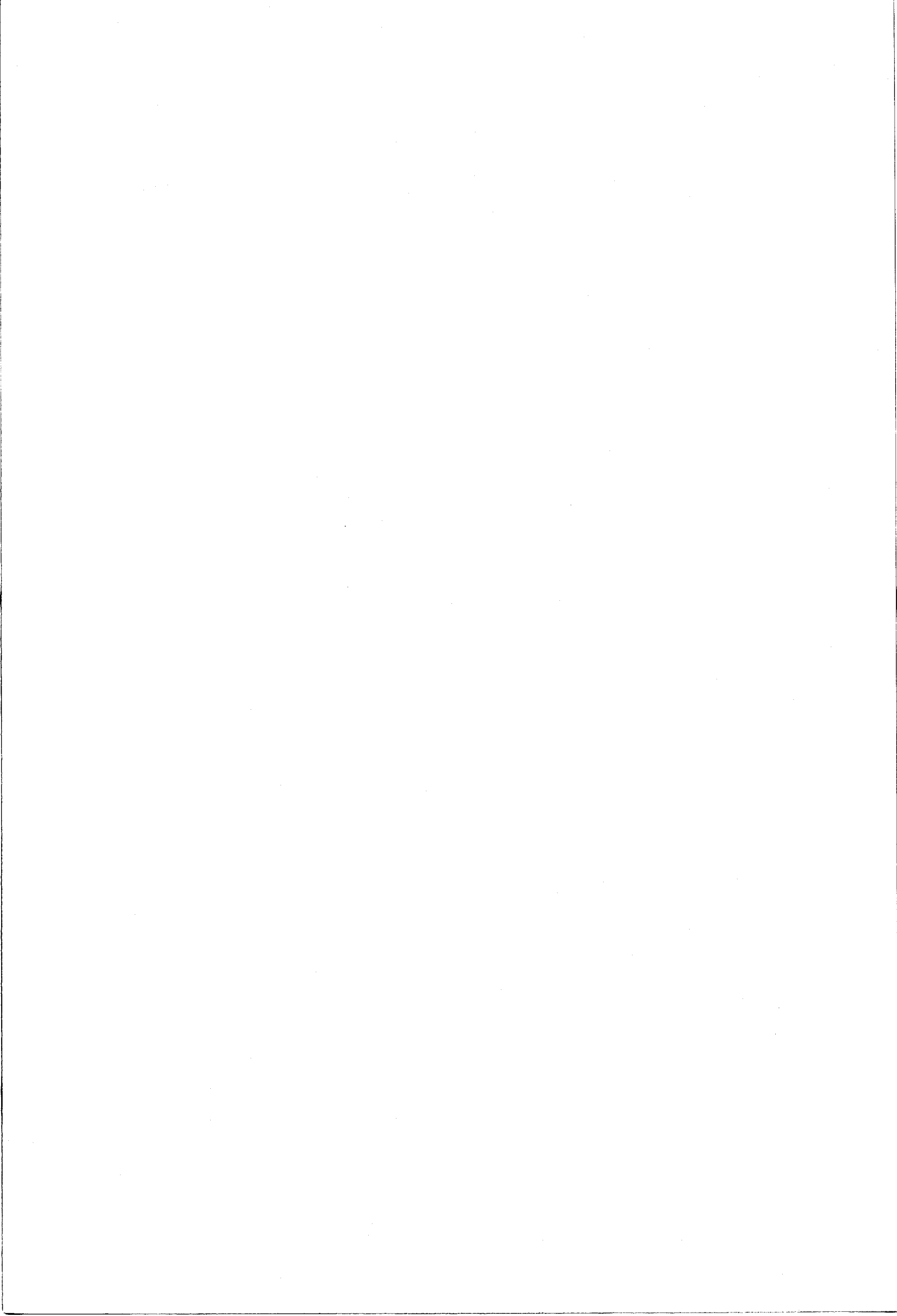


Figure 21: Représentation schématique de l'orientation moléculaire par étirement

CHAPITRE II



I - DEFORMATION DES ECHANTILLONS

Nous avons utilisé pour cette étude un film amorphe de poly(éthylènetéréphthalate)* ou PET, d'épaisseur initiale 0,2 mm fourni par les Laboratoires de Rhône Poulenc Industries, à partir duquel sont découpés, à l'aide d'un emporte-pièce, des échantillons en forme d'haltère ($15 \times 38 \text{ mm}^2$ de partie utile (Fig. 22).

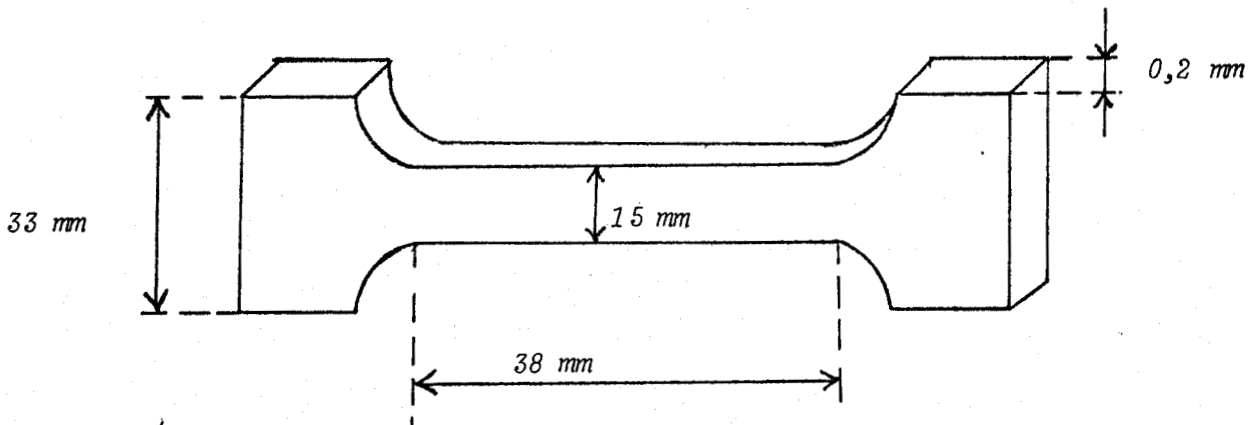


Figure 22: EPROUVETTE

L'anisotropie et le taux de cristallinité initiaux sont faibles. La masse moléculaire moyenne en nombre, $\overline{M}_n = 25\ 000$, a été déterminée à l'aide de la relation de MARK-HOUWINCK, $[\eta] = K \cdot \overline{M}_n^\alpha$, dans l'orthochlorophénol à 25°C, où :

$$K = 1,7 \cdot 10^{-4} \quad \text{et} \quad \alpha = 0,83$$

* nom systématique : poly(oxyéthylèneoxytéréphthaloyle)

Le polyester est un polycondensat (ANNEXE III) généralement de faible masse moléculaire ($10\ 000 < \overline{M}_n < 40\ 000$), mais une post-condensation plus poussée (déplacement d'équilibre par élimination d'eau) peut conduire à des produits de haute masse moléculaire ($\overline{M}_n \sim 90\ 000$).

Les échantillons sont déformés à faible vitesse ($\dot{\epsilon}_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$), à l'aide d'une machine de table, INSTRON Modèle 1026, équipée d'une enceinte climatique réglée à plus ou moins 0,5 degré, de manière à opérer dans des conditions de déformation isotherme (36). Les températures de déformation choisies sont :

- 80°C, soit une dizaine de degrés au-dessus de T_g du PET isotrope amorphe, en déformation homogène
- la température ambiante en déformation plastique (striction).

La déformation macroscopique des échantillons est caractérisée par le taux d'élongation λ , défini comme étant le rapport des deux longueurs finale et initiale. Ceci est réalisé à l'aide d'un marquage superficiel de l'éprouvette (Fig. 23).

II - CONDITIONNEMENT THERMIQUE

Afin de rendre comparables toutes nos mesures et de s'affranchir des antécédents thermomécaniques subis par le polymère lors de sa mise en oeuvre, nous avons fait subir à tous les échantillons un recuit à 80°C pendant 15 minutes avant déformation. Le choix de la température de recuit (80°C) correspond à l'équilibre thermodynamique du liquide (Fig. 24) et permet d'éviter toute nucléation thermique.

Nous avons analysé la variation de la température de transition vitreuse en fonction de la température de recuit. Les résultats portés sur la figure 24 montrent une augmentation de T_g avec la température de recuit, qui atteint une

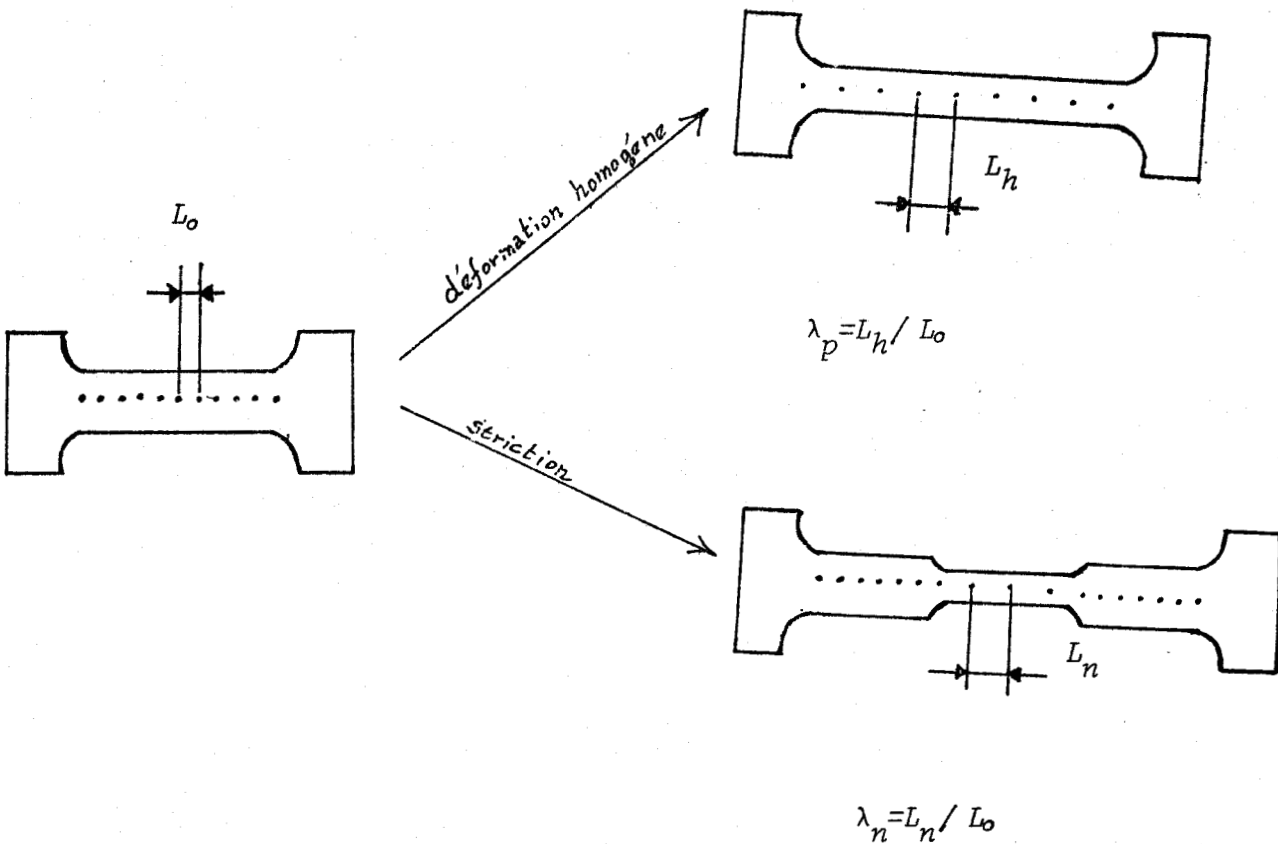


Figure 23: Détermination du taux d'élongation macroscopique

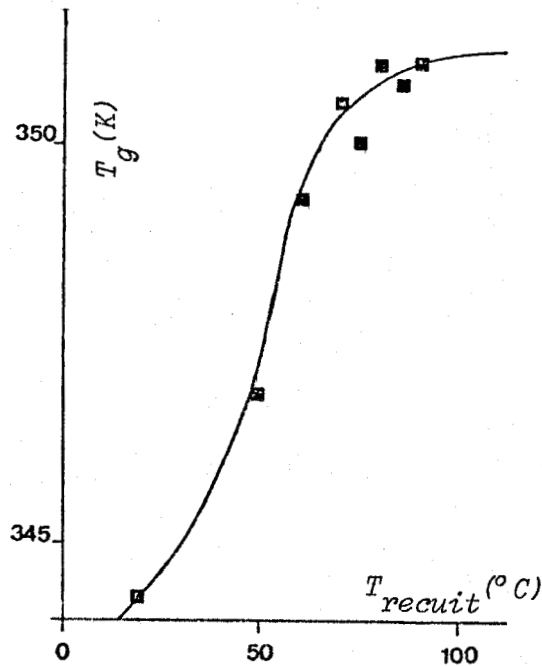


Figure 24: Variation de la température de transition vitreuse avec la température de recuit



valeur limite pour une température de recuit de l'ordre de 60°C. La variation maximale obtenue entre le film initial et le film régénéré est de six degrés (37). Ceci pourrait correspondre à la relaxation d'une faible déformation biaxiale résiduelle engendrée lors de l'élaboration du film (ceci n'est pas incompatible avec la faible biréfringence initiale mesurée dans le plan du film (24)).

Par ailleurs un recuit effectué à 80°C sur le film non thermofixé annule tous les effets ultérieurs de recuits à plus basses températures (Fig. 25). Il y a ainsi régénération complète du polymère à cette température.

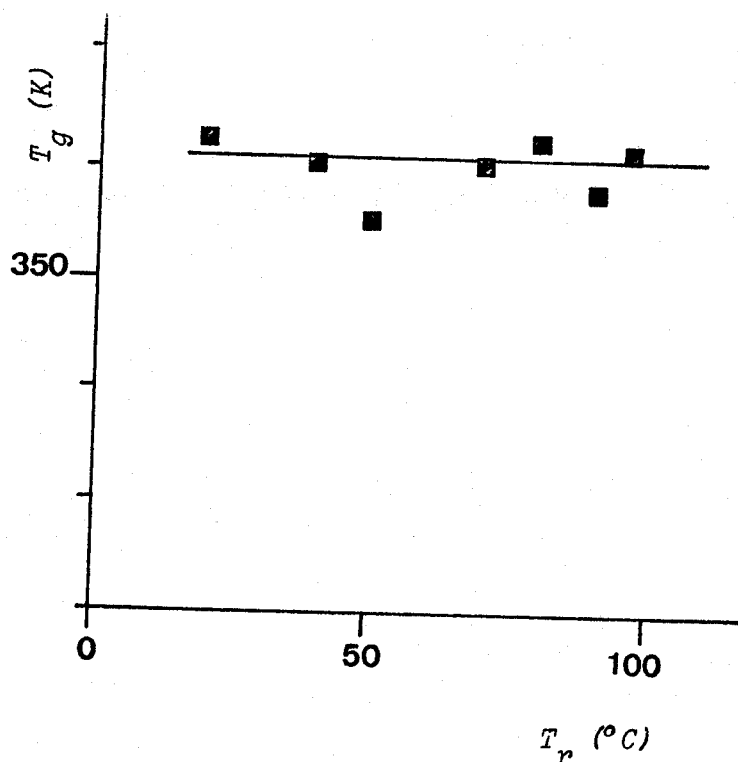


Figure 25: variation de T_g avec T_r
après régénération à 80 °C

Le temps de séjour à 80°C ne modifie pas les valeurs de T_g et de X_c (taux de cristallinité) de manière significative, comme l'indique la figure 26.

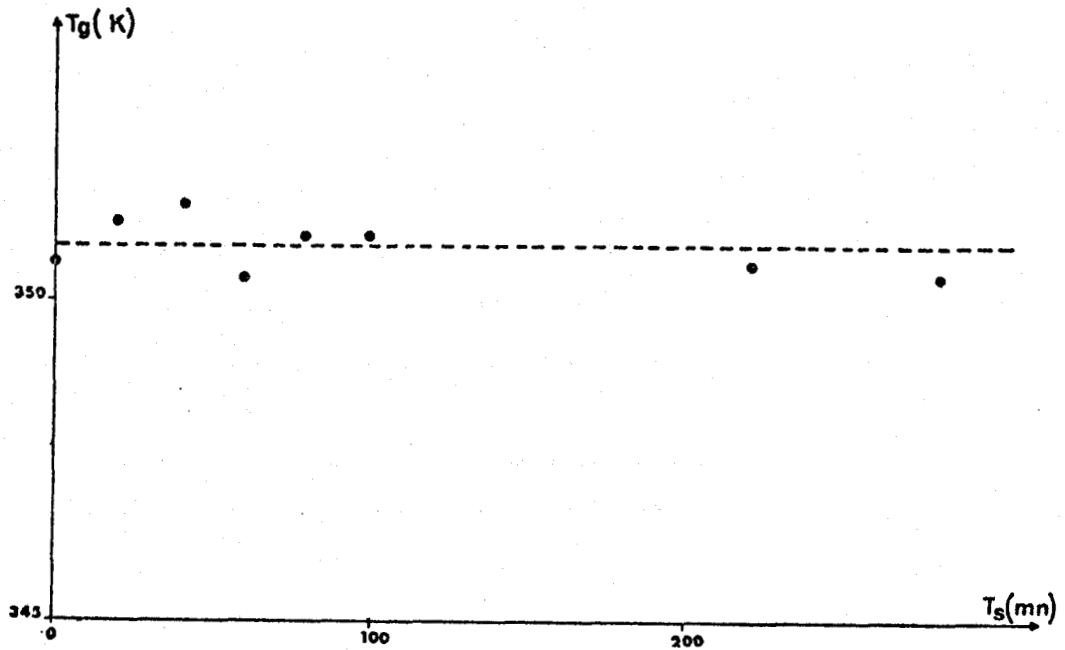
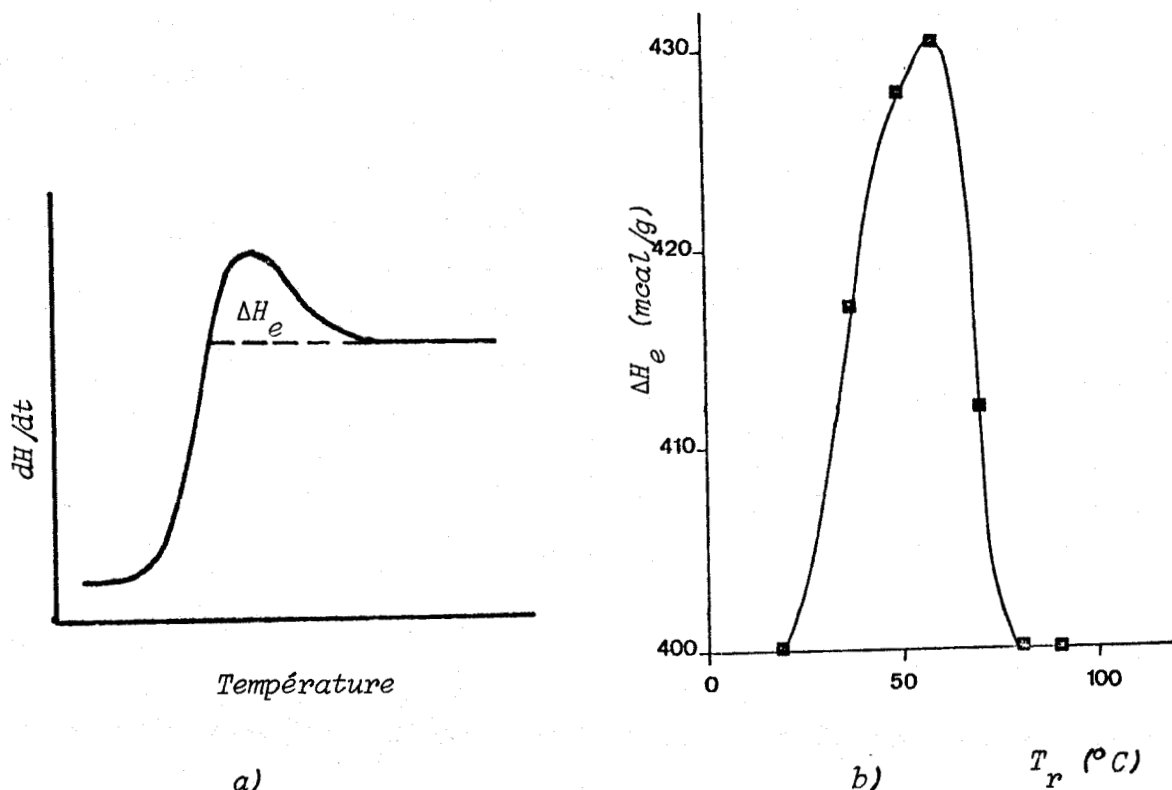


Figure 26: Variation de la température de transition vitreuse avec le temps de recuit à 80 °C

Les réarrangements moléculaires (équilibre entropique) se font avec une cinétique suffisamment rapide par rapport à l'échelle de temps explorée.

Lors de recuits à des températures progressivement croissantes, situées entre 20°C et 80°C, nous avons également observé que les enthalpies de surchauffe, ou relaxation enthalpique, ΔH_e , passent par un maximum, à une température de l'ordre de 60°C (figures 27a et 27b).

Ce phénomène qui a déjà été décrit par ailleurs (38, 39) est vraisemblablement lié à une migration de concentration lacunaire (volume libre) afférente à la température de recuit T , la vitesse de ce processus étant d'autant plus élevée que la différence $(T_g - T)$ est petite.



a) b) T_r ($^{\circ}C$)
Figure 27: Variation de l'enthalpie de surchauffe avec la température de recuit

III - ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE

Les méthodes d'analyse thermique définissent un ensemble de techniques qui rendent compte du changement de propriétés physiques ou chimiques liées à la température. Parmi celles le plus couramment utilisées pour caractériser les transformations thermodynamiques du premier et du second ordre, on note l'Analyse Thermique Différentielle (A.T.D.) et l'Analyse Enthalpique Différentielle (D.S.C.). L'analyse enthalpique différentielle présente l'avantage d'une mesure d'énergie (directement mesurable sur le thermogramme) éliminant ainsi toute erreur qui peut résulter d'une approche indirecte.

III.1. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

Cette technique a été décrite par E.S. WATSON, M.J. O'NEILL, J. JUSTIN et N. BRENNER (40). La cellule de mesure comporte deux porte-échantillons, dont l'un sert de référence thermique (en or ou en platine) et dont l'autre reçoit l'échantillon à analyser.

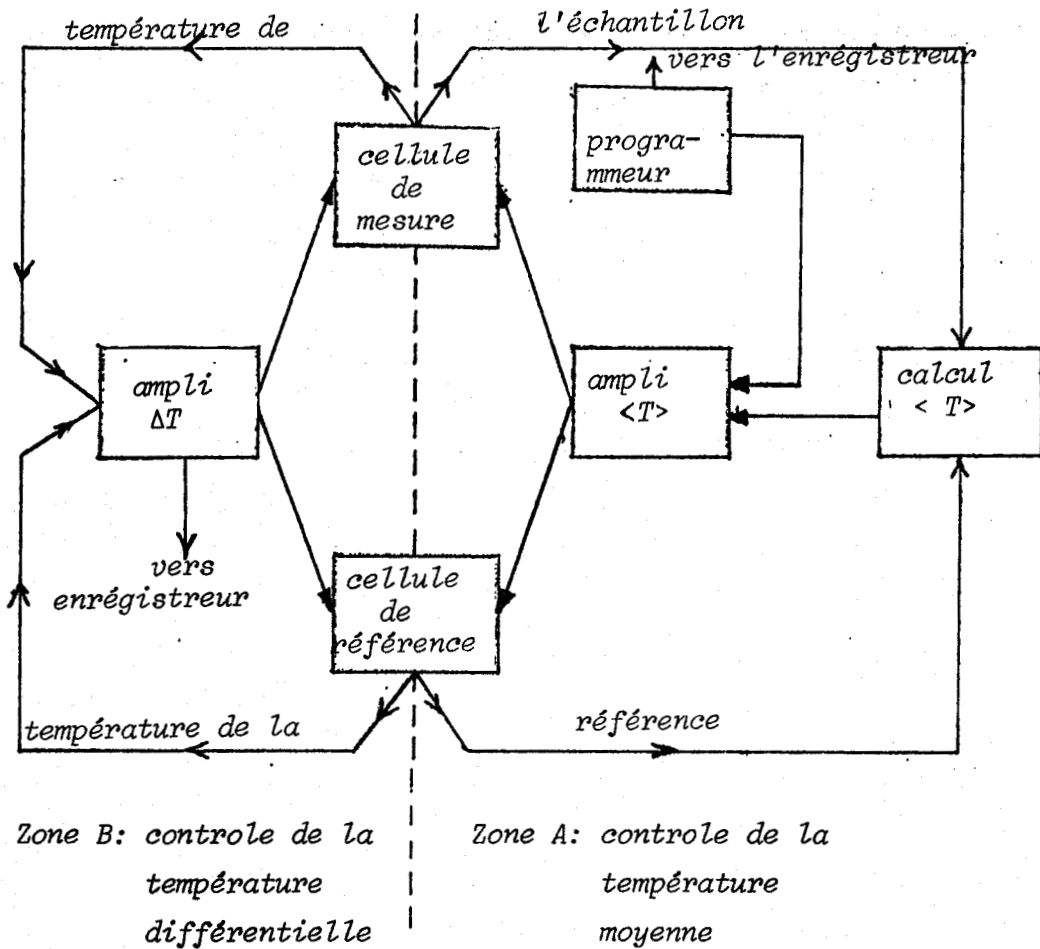


Figure 28 : Bloc Diagramme du DSC II

L'appareil enregistre, lors d'une transition du premier ou du deuxième ordre, la contribution énergétique nécessaire au maintien des deux cellules à la même température. Cette différence d'énergie est équivalente à l'énergie thermique absorbée ou dissipée, lors d'une transition, par le matériau considéré.

La figure 28 nous montre le mode de fonctionnement du DSC II de PERKIN ELMER. On distingue une première zone (Zone A) qui contrôle la température moyenne des deux cellules et une deuxième zone (Zone B) qui contrôle quant à elle la température différentielle.

Zone A

Un programmeur fournit à la sortie, un signal électrique proportionnel à la température désirée. Il fournit par ailleurs un autre signal à l'enregistreur, proportionnel au temps, en abscisse. Le signal du programmeur, qui atteint l'amplificateur de la température moyenne, est comparé aux signaux reçus par les thermocouples, par l'intermédiaire d'un calculateur de température moyenne. La loi de variation de la température avec le temps est linéaire, et programmable par paliers entre 0,31 deg/mn et 360 deg/mn.

Zone B

Les signaux représentant les deux températures sont traités dans un amplificateur différentiel de température par un circuit comparatif qui détermine laquelle des deux est la plus élevée. Cet amplificateur régule la puissance (énergie par unité de temps) à fournir aux deux cellules porte-échantillons pour maintenir celles-ci à la même température. Cette énergie, correspondant à une transition du premier ou du deuxième ordre (absorbée ou dissipée) par unité de temps, est portée en ordonnée sur l'enregistrement. Comme on travaille à pression constante (balayage d'azote à 1,4 bar), cette puissance représente la variation de la chaleur spécifique à pression constante, ΔC_p , de l'échantillon lors de la transition.

III.1.1. Etalonnages

Le thermogramme donne la puissance nécessaire à la transition en fonction de la température. L'appareil utilisé à cet effet est un enregistreur transistorisé. Une bonne interprétation quantitative de ces enregistrements nécessite un certain nombre de réglages préalables.

a - Ligne de base

Ce réglage s'effectue avec les cellules porte-échantillons vides. Il est indispensable de procéder à ce réglage pour éliminer au préalable une variation parasite de la chaleur spécifique (position et masse des deux cellules). Le but est atteint quand on réalise une ligne de base bien droite et horizontale.

b - Calibration en température

Cet étalonnage s'effectue à l'aide de produits étalons dont la température de fusion est bien connue. Dans notre cas nous avons utilisé l'indium et le zinc.

Produits	T_F (°K)	ΔH_F (cal/g)
Indium	429,78	6,80
Zinc	692,65	5,50

La température de fusion T_F , est déterminée par l'intersection de la tangente au flanc de montée, avec la ligne de base (Fig. 29).

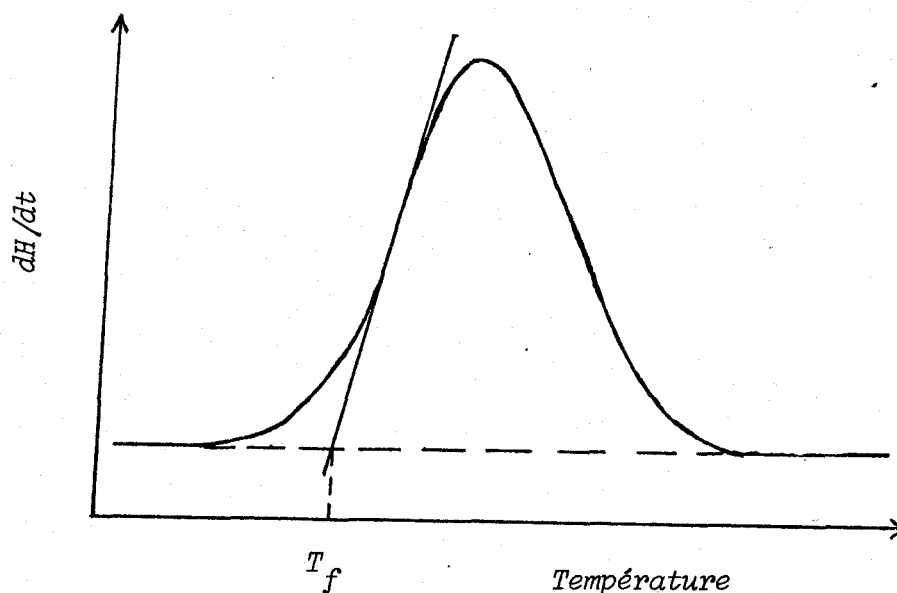


Figure 29: Fusion de l'indium

L'ajustement de la température vraie à la température lue ne peut se faire que pour une vitesse de chauffe (5 K/mn dans le cas présent). Si on travaille à une autre vitesse il est nécessaire de tenir compte de la correction en température. Ceci a été obtenu en mesurant la valeur de T_F de l'indium à différentes vitesses de chauffe. Nous sommes limités aux grandes vitesses ($>80^\circ\text{K/mn}$) par des problèmes techniques d'enregistrement et aux petites vitesses ($<2,5^\circ\text{K/mn}$) par une trop grande amplification des phénomènes parasites.

c - Calibration en énergie

Cet étalonnage est indépendant de la cinétique de mesure. On utilise un étalon de chaleur spécifique connu (le saphir synthétique) et on ajuste la vis prévue à cet effet, pour obtenir l'amplitude désirée de la transition.

La mesure doit s'effectuer en atmosphère inerte (azote U) pour éviter toute réaction parasite d'oxydation ou de dégradation du produit étudié. Cette circulation d'azote sert aussi à assurer une bonne homogénéité thermique.

III.1.2. Conditions expérimentales

L'appareil d'analyse enthalpique différentielle est conçu pour caractériser les transitions thermodynamiques selon un programme de chauffe donné. Dans ce contexte, ces transitions, et plus particulièrement la température de transition vitreuse, sont caractérisées selon un mode opératoire non conforme aux aspects fondamentaux qui régissent le protocole de détermination d'une telle transition (12). Mais dans le contexte particulier de cette étude, dont l'objectif est de trouver des corrélations entre l'histoire thermomécanique du polymère et la température de transition vitreuse, il est clair qu'une détermination de T_g ne peut se faire à partir de l'état surfondu (programme de refroidissement).

Nous avons donc pris soin d'imposer à tous nos échantillons des programmes thermiques identiques, dans le seul but de rendre comparable toutes les mesures. La vitesse de chauffe choisie (40 K/min) est volontairement assez élevée, afin de dégager au mieux dans cette analyse l'influence de tous les traitements imposés à l'échantillon (déformation, recuit...).

Pour tester les étalonnages effectués nous avons mesuré dans un premier temps, quelques températures de transitions vitreuses de produits connus et ceci à une vitesse de chauffage de 10 deg/mn (Tableau II).

Produit	Tg (K)
Polystyrène	372,7
Polyméthylméthacrylate (atactique)	341,9
Polyéthylènetéréphtalate	378

TABLEAU II

Ce qui correspond bien aux valeurs trouvées dans la littérature. Dans un deuxième temps, nous avons testé la variation de la température de transition vitreuse du polyéthylènetéréphtalate isotrope avec la cinétique de mesure (Figure 30).

Cette courbe est caractéristique d'une variation non linéaire de Tg en fonction de la vitesse de chauffe, ceci est conforme aux résultats admis (41). L'extrapolation linéaire, à cinétique nulle à partir des grandes vitesses donne un Tg de 342,9 K. Cette même extrapolation à partir des petites vitesses donne un Tg de 340,4 K. Les résultats seront donc exploités en comparant les valeurs obtenues pour une même vitesse de mesure.

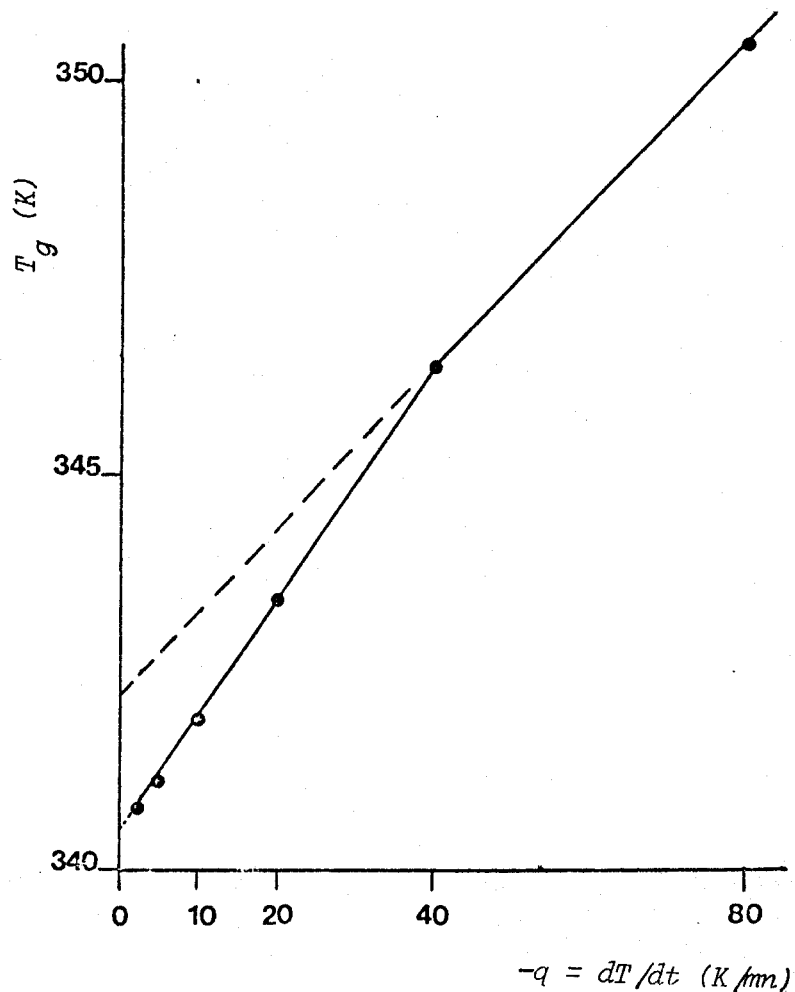


Figure 30: Variation de la température de transition vitreuse avec la vitesse de balayage

III.2. DEPOUILLEMENT DES THERMOGRAMMES

III.2.1. Thermogramme idéalisé d'un polymère semi-cristallin

Nous avons porté sur la figure 31, les principales transition thermiques observées dans le cas d'un polymère semicristallin.

avec :

T_g : température de transition vitreuse

T_C : température de cristallisation thermique

T_F : température de fusion cristalline

ΔC_p : variation de la chaleur spécifique lors de la transition vitreuse

ΔH_e : enthalpie de surchauffe

ΔH_C : énergie de cristallisation

ΔH_F : énergie de fusion cristalline.

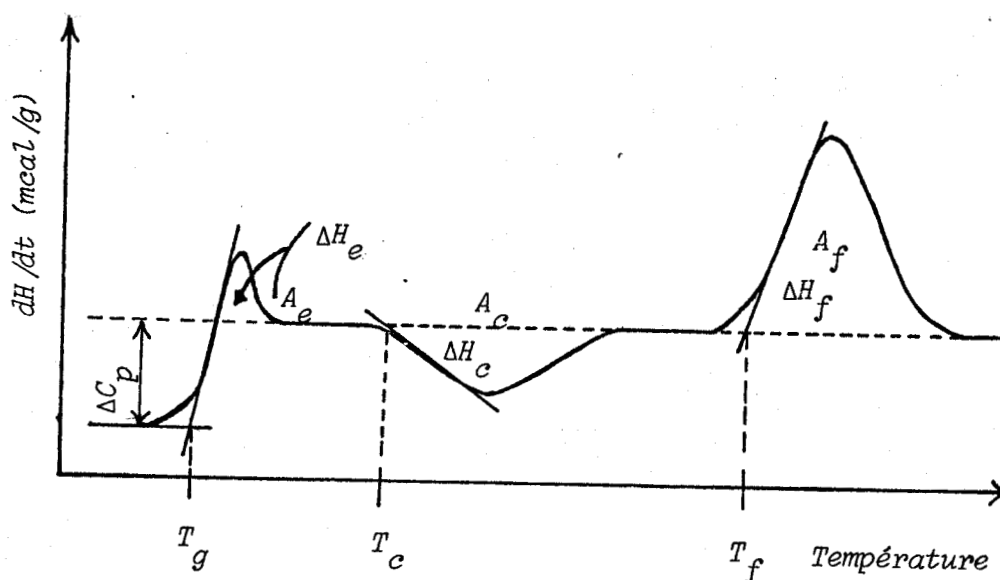


Figure 31 : Thermogramme idéalisé d'un polymère semicristallin

Les températures sont définies par l'intersection de la ligne de base avec la tangente au point d'inflexion de ladite transition.

a - Détermination de la variation de la chaleur spécifique

La variation de la chaleur spécifique, ΔC_p , est déterminée par l'amplitude de la transition vitreuse (voir figure 31).

Comme la chaleur spécifique à pression constante est définie par :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

et que le thermogramme donne $\frac{dH}{dt}$ en fonction de T

connaissant $\frac{dH}{dt}$ et $\frac{dT}{dt}$ (programme de chauffe) on peut déduire C_p :

$$\Delta C_p = \frac{dH}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} \text{ entre l'état vitreux et l'état caoutchoutique.}$$

Ainsi nous avons obtenu :

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= 15,40 \text{ cal/deg.mole} = 0,31 \text{ J/g.degré} \\ &= 64,4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Valeur conforme à celle trouvée par d'autres auteurs (42).

b - Energie de fusion " ΔH_F " du PET

L'énergie de fusion du PET a été déterminée à partir d'un échantillon traité pendant 36 heures à 130°C (cristallisation thermique). Le taux de cristallinité de cet échantillon, mesuré par densité est de 0,54. Il a été pris comme référence cristalline, pour la détermination des taux de cristallinité par DSC.

L'enthalpie de fusion cristalline, ΔH_F , représente l'énergie nécessaire pour détruire la cohésion des zones cristallines du polymère. L'énergie de fusion du polyéthylène téréphtalate est déterminée par rapport à un échantillon d'énergie de fusion connue. Dans le cas présent l'étalon est l'indium, qui a une énergie de fusion ΔH_F de 6,80 cal/g. La méthode consiste à mesurer les surfaces des pics de fusion dans les mêmes conditions expérimentales. Nous mesurons ainsi, dans le cas du PET semicristallin de taux de cristallinité 0,54, une énergie de fusion $\Delta H_F = 19,09 \text{ cal/g}$, soit $15,36 \text{ KJ.mol}^{-1}$.

Une extrapolation, à un taux de cristallinité unité, conduit à une valeur :

$$\Delta H_F^1 = 35,3 \text{ cal/g} = 28,39 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

c - Détermination du taux de cristallinité

Le taux de cristallinité X_C définit le degré d'ordre qui existe au sein de l'échantillon semicristallin.

L'analyse enthalpique différentielle permet une détermination absolue de cette grandeur, lorsqu'on connaît le taux de cristallinité X_C^R d'un échantillon de référence.

Le taux de cristallinité X_C^e d'un échantillon quelconque est alors déterminé par la relation suivante :

$$X_C^e = X_C^R \cdot \frac{A_F^e - A_C^e}{A_F^R} \cdot \frac{m_R}{m_e} \quad [34]$$

A_C et A_F sont les aires des pics de cristallisation thermique et de fusion de l'échantillon de masse m , les indices R et e indiquent que les grandeurs précédentes sont définies pour l'échantillon de référence et un échantillon quelconque analysé dans les mêmes conditions expérimentales. La différence $(A_F^e - A_C^e)$ représente, en première approximation, la contribution des zones cristallines, présentes initialement dans l'échantillon, abstraction faite de la cristallisation induite par l'analyse thermique (pic de cristallisation thermique, fig. 31).

III.2.2. Thermogramme d'un échantillon déformé à $T = 80^\circ\text{C}$

Lorsqu'un échantillon déformé est soumis à un programme de chauffe rapide à partir de l'état vitreux, il subit une rétraction permettant de libérer, au voisinage de T_g , une grande partie des contraintes accumulées dans ses divers traitements thermomécaniques antérieurs. Lors de la transition vitreuse, le retrait de l'échantillon produit d'importantes perturbations du thermogramme (Fig. 32). Celles-ci sont en grande partie liées aux variations aléatoires des contacts thermiques, entre le polymère et la cellule de mesure, lors du retrait de l'échantillon. Par suite de la cristallisation induite par déformation homogène ce

retrait atteint une valeur maximale lorsque le taux de déformation initial λ_p est de l'ordre de 2,5 à 3 (24), dans ce cas, le thermogramme présentant des perturbations maximales, qui rendent la détermination de Tg souvent incertaine. Celles-ci diminuent notablement lorsque le polymère devient fortement cristallin ($\lambda_p > 4$).

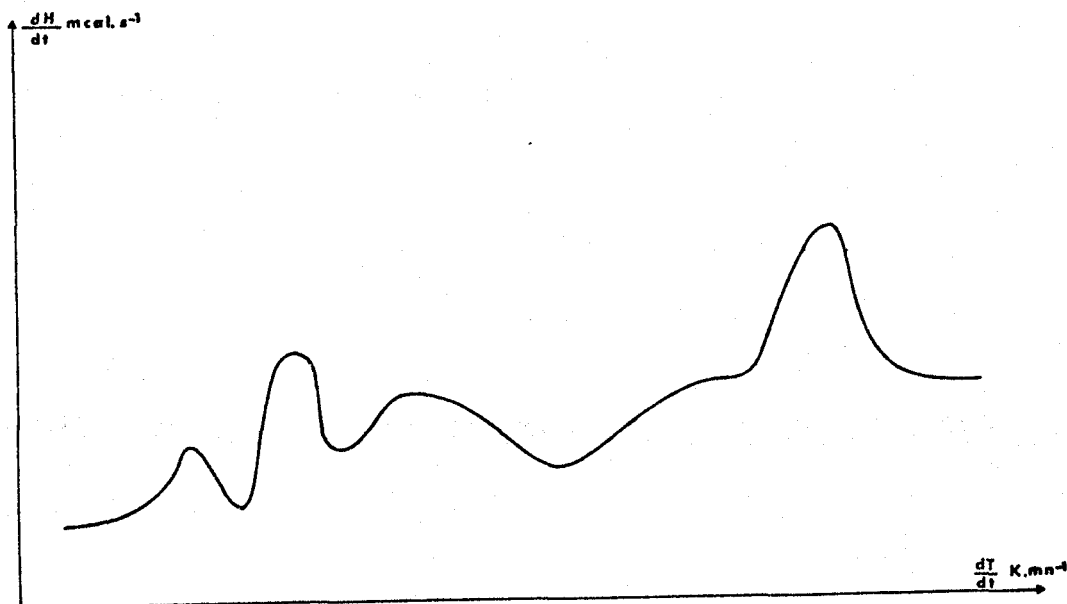
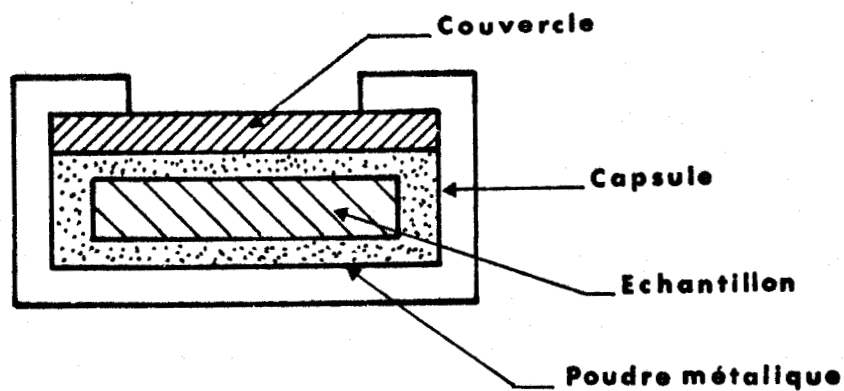


Figure 32: Thermogramme réel d'un échantillon déformé à 80 °C ($\lambda_p = 2,5$)

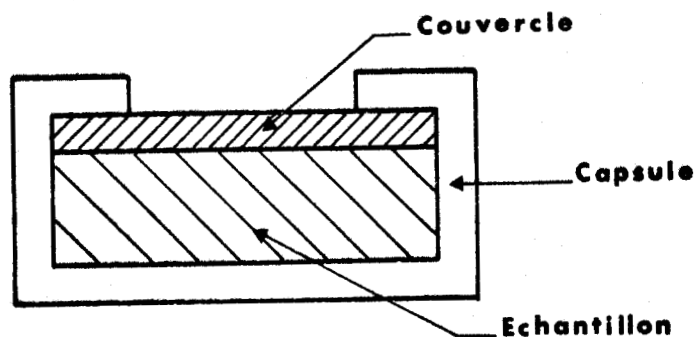
a - Encapsulage

Afin de mieux appréhender l'influence de la déformation du polymère sur la valeur de Tg, nous avons cherché à améliorer le mode d'encapsulage des échantillons, pour réduire au maximum leur retrait, et améliorer ainsi les contacts thermiques.

Dans une première démarche, nous avons noyé l'échantillon dans une poudre métallique très fine (Fig.33a).



33 a



33 b

Figure 33: Schémas d'encapsulation

Dans ce cas, nous observons un thermogramme sensiblement moins perturbé, les contacts thermiques étant mieux assurés lors de la rétraction du polymère. Cependant celle-ci produit une dispersité importante des valeurs. C'est pourquoi nous avons été conduit à utiliser des échantillons de même dimension que les capsules, de façon qu'après sertissage aucun retrait ne soit plus possible autour de la température de transition vitreuse (fig. 33 b).

La rétraction d'un échantillon déformé implique une désorientation des chaînes macromoléculaires et donc une variation de la biréfringence (anisotropie) Δn du polymère. Nous avons donc testé une éventuelle rétraction, en faisant subir aux échantillons des programmes de chauffe, de la température ambiante T_0 jusqu'aux températures $T_1 \dots T_5$ de façon à mettre en évidence d'éventuelles variations de

de biréfringence autour de la zone de transition vitreuse. Nous avons porté sur la figure 34 les variations relatives de biréfringence $\frac{\Delta n(T_0) - \Delta n(T)}{\Delta n(T_0)}$ en fonction de la température, pour des taux d'extension de 2,5 et 4 auxquels correspondent des transitions respectivement situées à 385,4 K et 350,5 K. Nous constatons qu'à ces deux températures, les variations relatives de biréfringence sont peu importantes (8 % et 2 %). Nous pouvons donc admettre que lors de la transition vitreuse et pour une vitesse de chauffe élevée ($40 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$), l'effet de désorientation des chaînes est négligeable. Enfin, il faut noter que pour des températures plus élevées, la cristallisation thermique provoque une augmentation de biréfringence (courbe en pointillés).

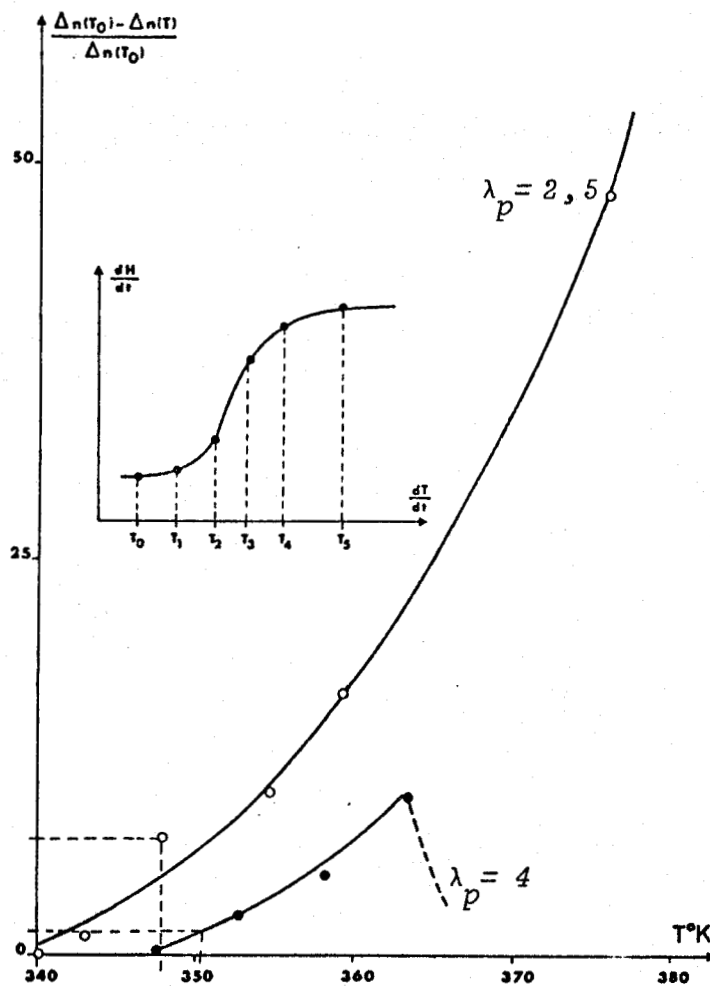


Figure 34: Variation relative de la biréfringence avec la température

b - Prise d'échantillon sur l'haltère - effet de bord

Dans le cas d'une prise d'échantillon ne distinguant pas entre les bords et le milieu de l'éprouvette (Fig. 35 a), nous observons une grande dispersion des résultats pouvant atteindre 4°C dans le cas d'échantillons déformés. Cet effet peut être attribué à la cinétique de refroidissement qui provoque un gradient thermique entre les bords et le coeur de l'échantillon. C'est pourquoi, il nous a semblé nécessaire de réduire la partie utile à la zone médiane, pouvant être considérée comme sensiblement homogène (Fig. 35 b). Dans ce cas, la dispersion des résultats est assez raisonnable, voisine de $1,5^{\circ}\text{C}$.

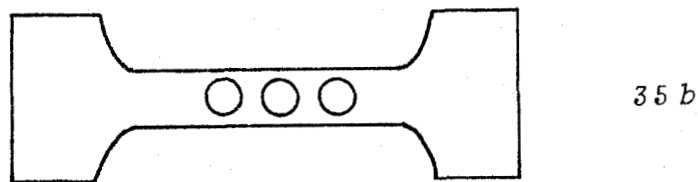
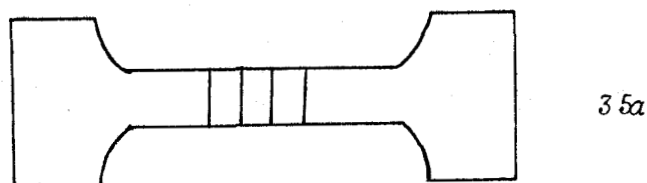


Figure 35: *Prise d'échantillon pour l'analyse calorimétrique*

On peut remarquer que les températures de transition vitreuse enregistrées près des bords d'éprouvettes sont sensiblement inférieures (environ 2 K), à celles correspondant à un prélèvement au centre ; effet pouvant éventuellement être attribué à un refroidissement plus rapide sur les bords.

IV - CARACTERISATION DE L'ORIENTATION

Nous nous sommes limités à caractériser l'orientation moléculaire d'échantillons ayant subi une déformation uniaxiale par la mesure de :

- la biréfringence d'étirement
- la spectroscopie infra-rouge par transformée de FOURIER.

a - Mesure de la biréfringence d'étirement

Les mesures de biréfringence, toutes effectuées à température ambiante, ont été réalisées à l'aide d'un microscope polarisant ZEISS équipé d'un compensateur EHRINGHAUS à lame de spath calcaire. Ce compensateur a été choisi en raison de son champ de mesure élevé qui est de l'ordre de 133 ordres en lumière blanche et de 164 ordres pour la raie verte du mercure.

En admettant une isotropie dans le plan perpendiculaire à l'axe de déformation, nous avons mesuré la biréfringence, Δn , dans le plan du film.

$$\Delta n = n_z - n_x \quad (z \text{ étant l'axe d'étirement})$$

Pour un échantillon semicristallin, la connaissance du taux de cristallinité X_c et des fonctions d'orientation de la phase cristalline f_c et de la phase amorphe f_a , nous pouvons en déduire la contribution de chaque phase. L'expression [31], dans laquelle on néglige Δf , permet alors de calculer les anisotropies des parties amorphes Δa et cristallines Δc .

$$\Delta a = (1 - X_c) \cdot f_a \cdot \Delta_a^0$$

et

$$\Delta c = X_c \cdot f_c \cdot \Delta_c^0$$

sachant que X_c est déterminé par mesures de densité et que f_c est déduit de la relation [33].

b - Mesure du taux de cristallinité par densité

Les mesures de densité ont été effectuées à l'aide d'une colonne à gradient (thermostatée à 23°C). En adoptant en première approximation un modèle à deux phases, de densités d_a et d_c , respectivement pour les phases amorphe et cristalline, le taux de cristallinité, X_c , est donné par la relation suivante :

$$X_c = \frac{d - d_a}{d_c - d_a} \quad [35]$$

d étant la densité de l'échantillon étudié

$d_a = 1,333$ (mesure expérimentale)

$d_c = 1,455$ (43)

c - Mesure de l'orientation par FTIR

La caractérisation de l'orientation moléculaire par absorption en infra-rouge a été faite à l'aide d'un NICOLET 7199 FTIR System*. Le principe de fonctionnement est schématisé par la figure 36.

La source d'infra-rouge fonctionne en continu. L'intensité de l'interférogramme fonction de la position du miroir mobile M_2 , par rapport à la séparatrice (interféromètre de MICHELSON), est donnée par :

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\nu) \cos 2\pi \nu x \cdot dx \quad [36]$$

* Ces mesures ont été effectuées à l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielle de PARIS (ESPCI) dans le Laboratoire de Physicochimie Structurale et Moléculaire (PCSM) dirigé par le Professeur MONNERIE avec l'aimable concours de M. JASSE.

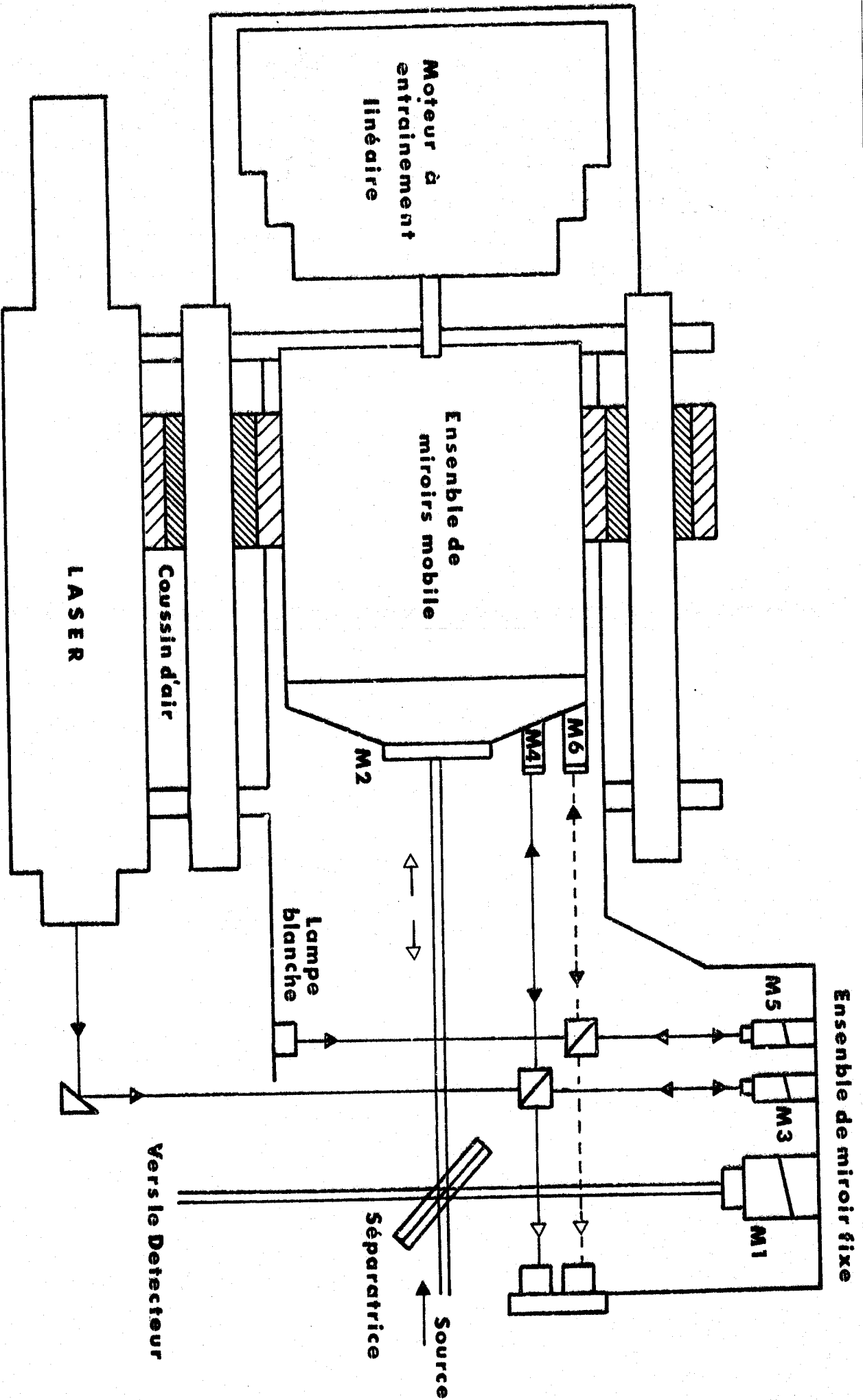


Figure 36 : SCHEMA OPTIQUE DU NICOLET



dont la transformée de FOURIER s'écrit :

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) \text{Cos } 2 \pi \nu x \, dx \quad [37]$$

où $B(\nu)$ est une fonction de la géométrie de l'appareil. La mesure précise de la distance x repose sur le réglage d'une source laser. Le traitement des spectres infra-rouge par transformée de FOURIER basée sur l'algorithme de CROLEY et TUTTEY (1965) conduit à de nombreux avantages techniques par rapport à l'infra rouge "classique" : gain d'énergie, rapidité, plus grande résolution, stockage des spectres, amélioration du rapport signal sur bruit...

Pour notre étude, nous avons exploré une plage en fréquence située entre 1022 cm^{-1} et 600 cm^{-1} qui correspond à des raies caractéristiques du processus d'isomérisation du PET (Fig. 37).

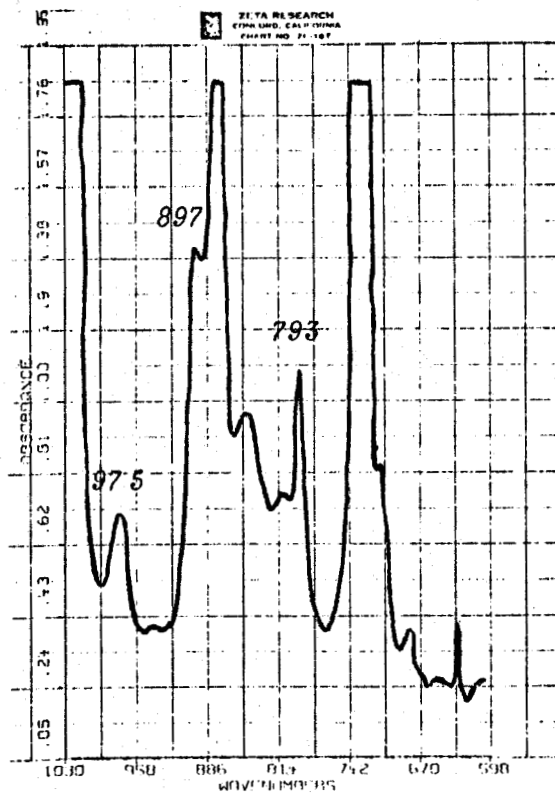


Figure 37: Spectre infra-rouge du PET déformé

Ces raies sont définies comme suit :

- $\bar{\nu} = 975 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond à une vibration C=O "Stretching" représentant les conformations trans (amorphe et cristalline) (44, 45)
- $\bar{\nu} = 897 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée à une vibration CH₂ "rocking" qui représente les conformations (amorphe (44-46)
- $\bar{\nu} = 793 \text{ cm}^{-1}$ est insensible à la conformation et sert de référence dans un but de normalisation (47).

La figure 38 représente les différents choix possibles pour la ligne de base (origine de l'absorbance).

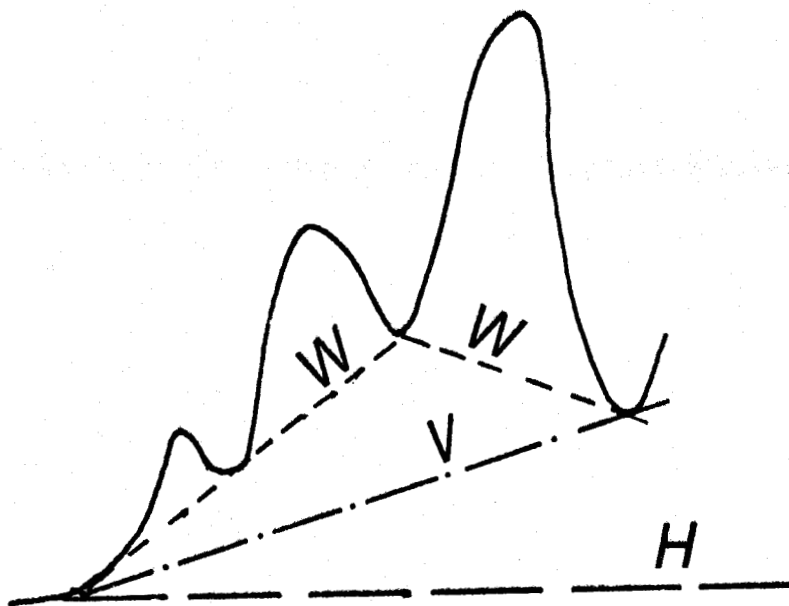
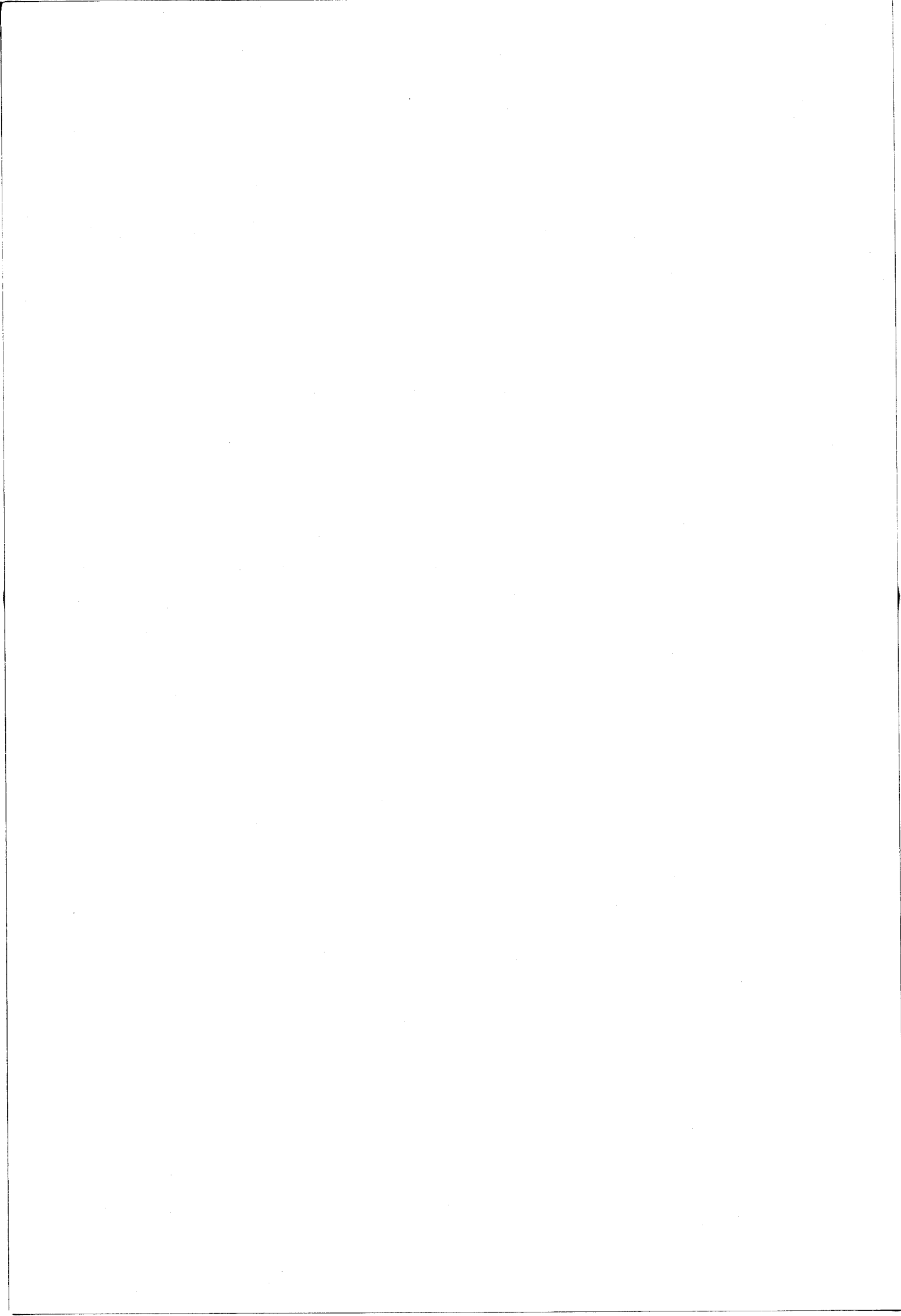


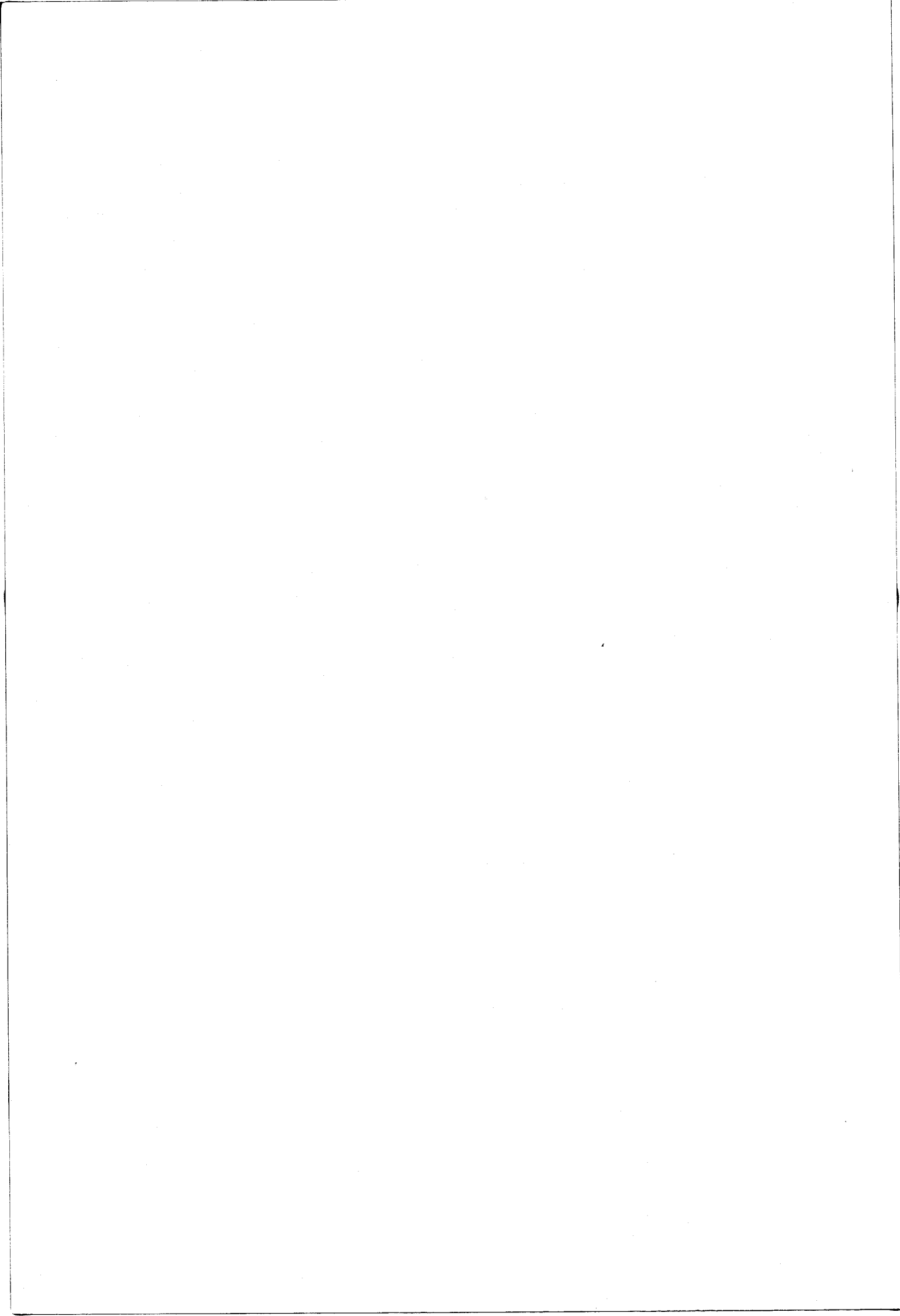
Figure 38: Choix possible de la ligne de base

Bien que certains auteurs (32) ont choisi la ligne de base W pour déterminer l'absorbance, nous avons choisi de préférence la détermination H qui a donné lieu à de meilleurs résultats (48, 49). Pour chaque échantillon nous avons fait deux spectres, (le champ électrique \vec{E} étant soit parallèle, soit perpendiculaire à l'axe d'étirement qui conduisent aux absorbances $A_{//}$ et A_{\perp}).

A partir de la relation [22] nous déduisons le rapport dichroïque ($R = A_{//} / A_{\perp}$) et la relation [23] nous permet de calculer l'absorbance totale de l'échantillon, ensuite nous déterminons la fonction d'orientation grâce à la relation [26], dans laquelle le rapport dichroïque limite R_0 , déterminé par R.X., est pris égal à 2,9 (50). Cette valeur $\overline{P_2(\cos \theta)}_{IR}$ est alors comparée à la fonction $\overline{P_2(\cos \theta)}$ calculée à partir de la relation [29], dans l'hypothèse de la déformation affine d'un réseau.



CHAPITRE III



RESULTATS ET DISCUSSION

Le polyéthylènetéréphtalate, initialement amorphe, est très sensible à la structuration induite par les traitements thermomécaniques qu'on lui fait subir (SAMUELS).

Dans cette étude nous nous sommes penchés sur les problèmes suivants :

- Influence de la déformation homogène ($T_0 = 80^\circ\text{C}$) ou plastique ($T_0 = 20^\circ\text{C}$) sur la valeur de la température de transition vitreuse
- Evolution de la température de transition vitreuse avec le temps de séjour à température ambiante, t_v , "vieillissement"

Les résultats seront interprétés en terme de volume libre (53) et de la théorie statistique de GIBBS et DI MARZIO (10-11).

I - INFLUENCE DE LA DEFORMATION

I.1. DEFORMATION HOMOGENE

Conformément à la procédure expérimentale de détermination de T_g , définie au chapitre II, nous avons suivi l'évolution de ce paramètre en fonction du taux d'élongation homogène λ_p (Fig. 38a). Pour chaque valeur de λ_p nous avons effectué trois mesures et compte tenu des incertitudes expérimentales commises sur T_g , une dispersité de l'ordre de ± 0.7 K est tout à fait raisonnable. Les résultats portés sur cette figure montrent que le comportement du PET ne peut globalement être décrit par l'analyse statistique de DI MARZIO (11) (Annexe II), qui prévoit une augmentation monotone de T_g en fonction de λ_p . Nous avons donc cherché à caractériser le module expérimental G qui permet de calculer la variation théorique de T_g dans le cas d'un modèle statistique gaussien. Pour ce faire, nous avons représenté sur la figure 39, la variation de la contrainte vraie σ , en fonction du paramètre gaussien $(\lambda_p^2 - \lambda_p^{-1})$, à partir de la courbe dynamométrique en élongation. Le module initial : $G_1 = 1,15 \cdot 10^6 \text{ Nm}^{-2}$, donne lieu à une variation théorique de T_g exprimée par la courbe 40a. Etant donnée la nature thermoplastique du PET et du cycle thermomécanique imposé lors de la déformation de l'échantillon, la courbe dynamométrique ne reflète pas fidèlement la contrainte de rétraction figée à l'état vitreux. Nous avons donc pour chaque valeur de λ_p , déterminé la contrainte de rétraction que libère le matériau, lorsque celui-ci est soumis brusquement à une température supérieure à celle de sa transition vitreuse. Ces résultats portés sur la figure 41, font apparaître un module gaussien initial $G_1' = 0,86 \cdot 10^6 \text{ Nm}^{-2}$ de valeur sensiblement inférieure à celle déterminée à partir de la courbe dynamométrique. Cet écart est vraisemblablement dû à des phénomènes de relaxation et de désenchevêtrement de chaînes, lors du refroidissement du matériau. Nous constatons que les résultats portés sur la figure 41 reflètent des mécanismes de déformation similaires à ceux d'un élastomère, comportant les

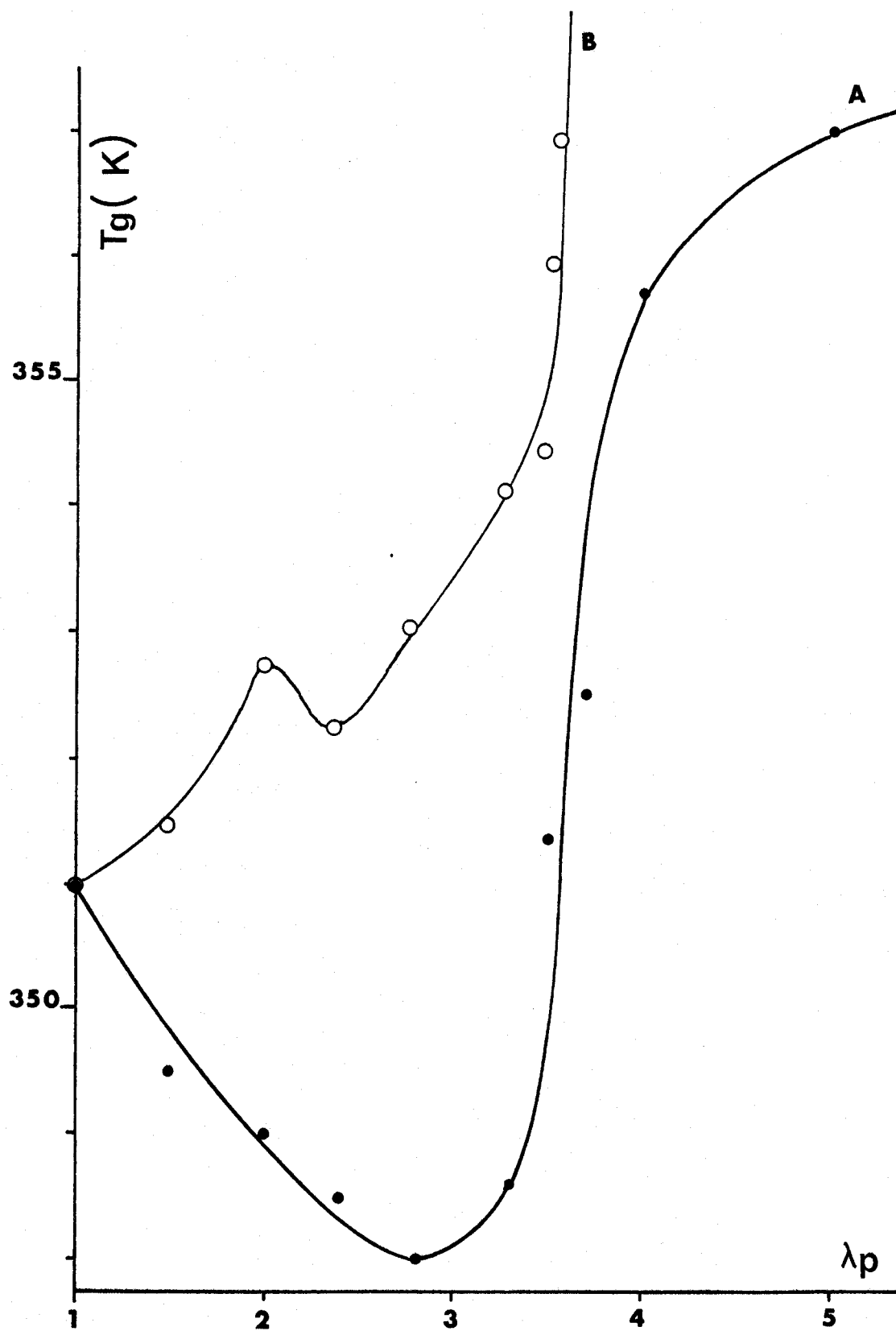


FIG 38 : VARIATION DE LA TEMPÉRATURE DE TRANSITION
VITREUSE AVEC LE TAUX D'ÉLONGATION
A) EXPÉRIMENTALE
B) THÉORIQUE AVEC G VARIABLE



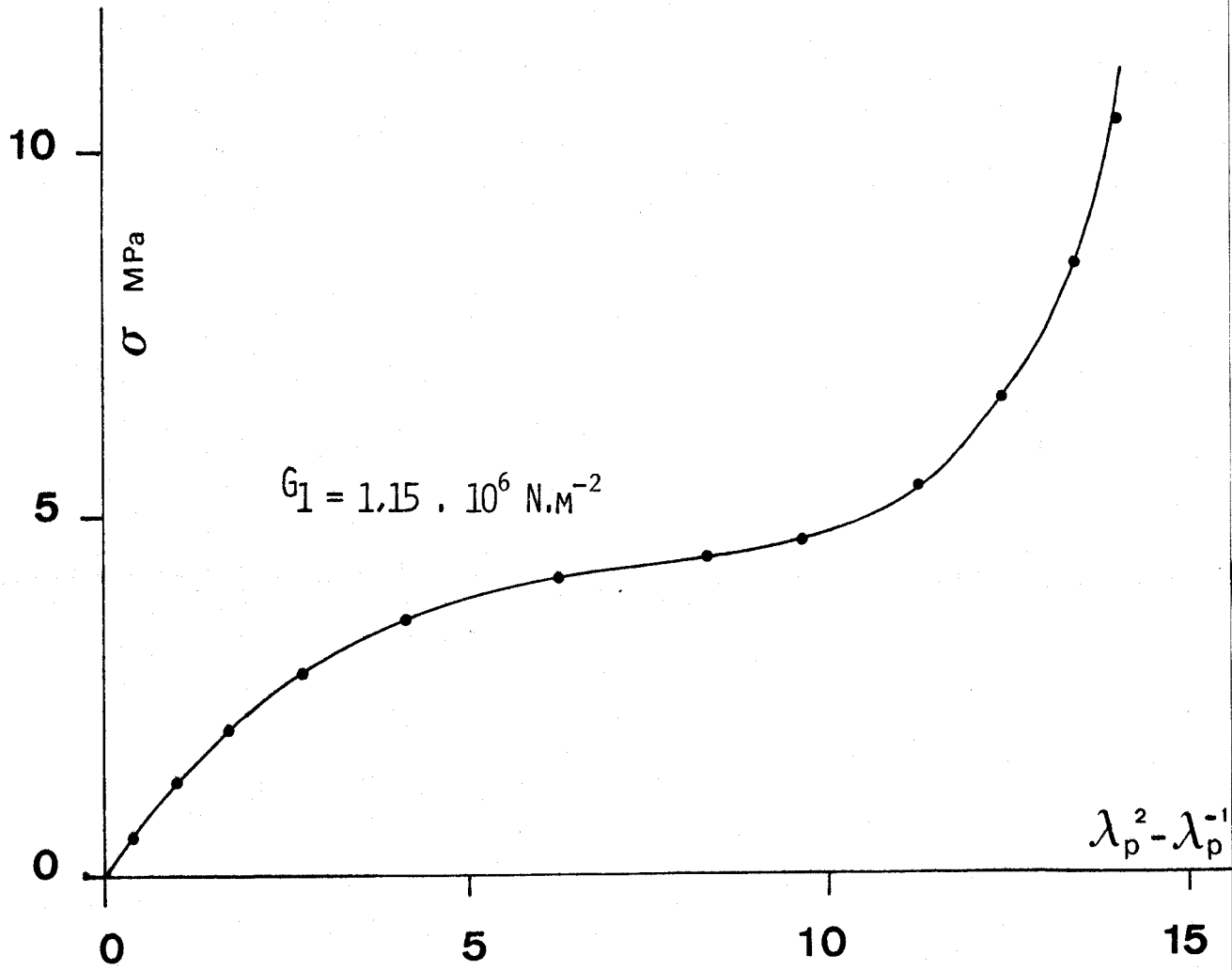


FIG 39 : VARIATION DE LA CONTRAINTE VRAIE AVEC LE PARAMÈTRE GAUSSIEN LORS DE LA TRACTION



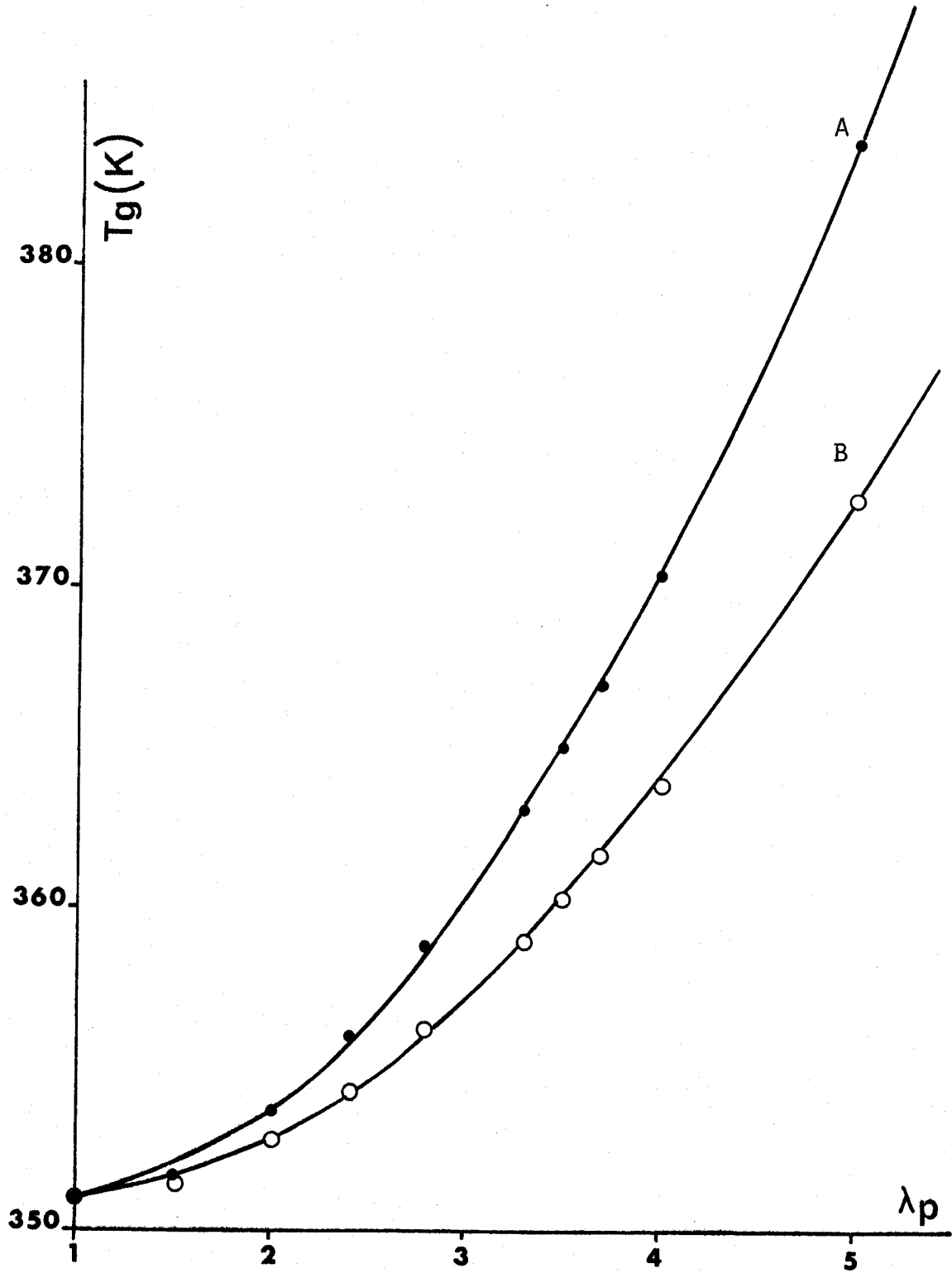


FIG 40 : VARIATION THÉORIQUE DE LA TEMPÉRATURE DE TRANSITION VITREUSE AVEC L'ÉLONGATION
A) G FIXÉ (TRACTION)
B) G' FIXÉ (RÉTRACTION)



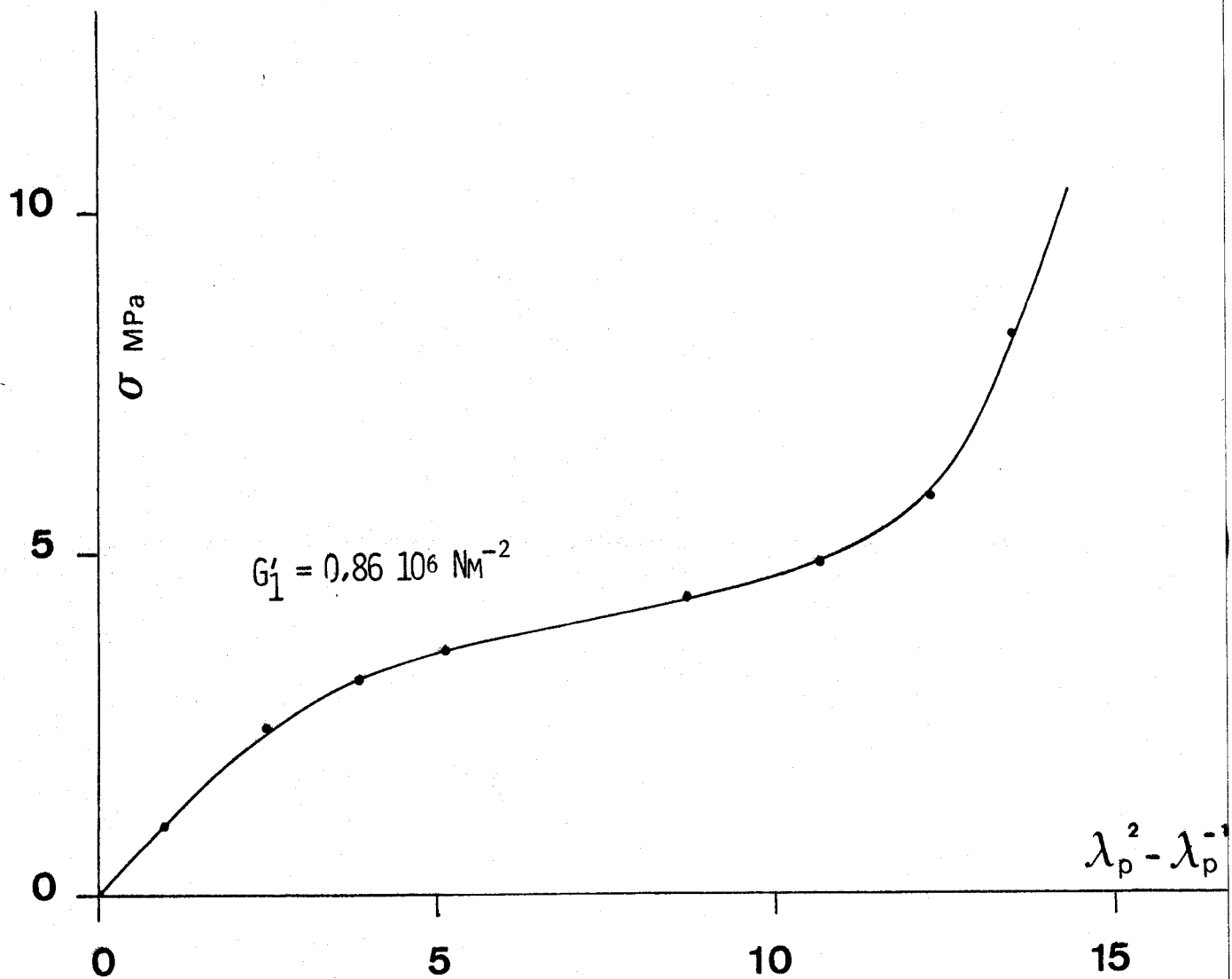


FIG 41 : VARIATION DE LA CONTRAINTE VRAIE AVEC LE PARAMÈTRE GAUSSIEN LORS DE LA RÉTRACTION

zones:gaussienne, de MOONEY-RIVLIN, et de grandes déformations (cristallisation dans le cas du PET). Le module initial G_1' donne lieu à une variation exponentielle de Tg en fonction de λ_p décrite par la figure 40b. Ainsi une déformation homogène de taux $\lambda_p = 5$, produirait une augmentation de Tg de l'ordre d'une vingtaine de degrés, largement supérieure aux résultats expérimentaux de la figure 38.

Cependant les courbes 40a et 40b sont déterminées à partir d'un module de valeur constante, conformément à la théorie gaussienne. Etant donné le caractère semi-cristallin du PET déformé, il nous a paru plus judicieux d'introduire dans la relation de DI-MARZIO les modules définissant les zones : gaussienne ($1 < \lambda_p < 1,5$), de MOONEY-RIVLIN ($1,5 < \lambda_p < 3,5$) et des grandes déformations ($\lambda_p > 3,5$). La variation théorique de la température de transition vitreuse est alors représentée par la figure 38b. Elle met en relief le comportement singulier du PET dans ce mode de déformation pour lequel il devrait y avoir une augmentation significative de Tg en fonction du taux de déformation homogène λ_p . Dans le but de compléter cette étude et de montrer qu'un tel comportement n'est pas fortuit ou lié uniquement à une structure particulière du matériau, nous avons examiné des échantillons de masses moléculaires différentes dont les résultats sont portés sur la figure 42. La similitude de comportement qui est traduite par ces courbes montre que ces variations reflètent bien des propriétés intrinsèques du PET. La position relative de chacune des courbes correspond aussi aux différences de viscosité et donc de masse moléculaire moyenne de chaque échantillon (53). De cet ensemble de résultats nous pouvons remarquer que le modèle statistique de DI-MARZIO ne permet pas de rendre compte du comportement d'un matériau thermoplastique tel que le PET, plus particulièrement dans la zone de faibles taux d'élongations ($1 < \lambda_p < 2,5$) où l'on enregistre une forte décroissance de Tg en fonction de λ_p . Une deuxième zone couvrant des taux $2,5 < \lambda_p < 4$ semble plus en accord avec la théorie statistique de DI MARZIO, alors qu'un effet asymptotique marque la zone des grandes déformations ($\lambda_p > 4$). Examinons de plus près ces trois zones caractéristiques.

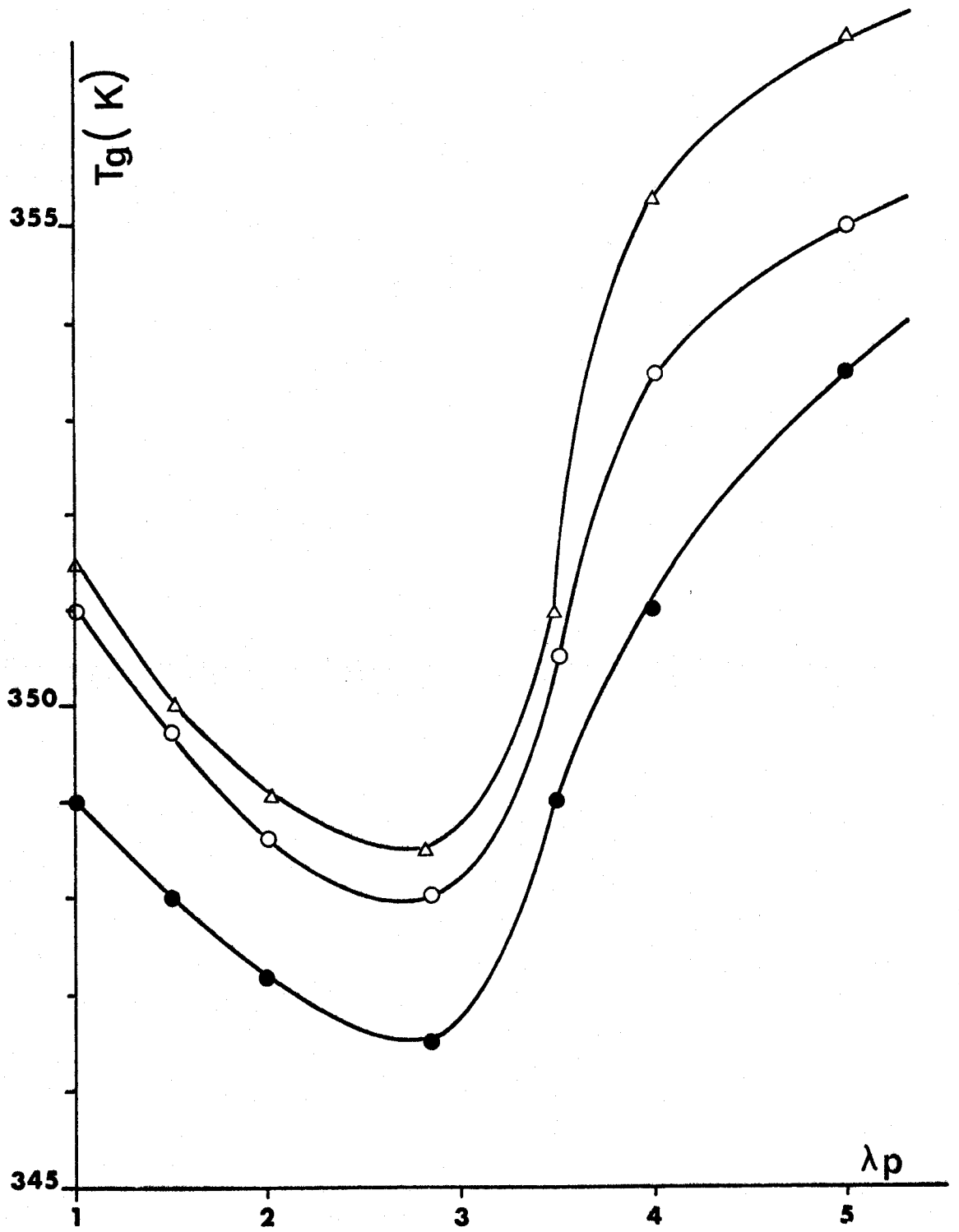


FIG 42 : VARIATION DE LA TEMPÉRATURE DE TRANSITION VITREUSE
POUR DIFFÉRENTES MASSES



I.1.1. Zone des petites déformations

La première zone ou zone des petites déformations ($\lambda_p < 2,5$) est caractérisée par une diminution de la valeur de la température de transition vitreuse. Ce résultat insolite a déjà été observé par d'autres auteurs (54). Il est couramment admis que la diminution de T_g est liée à l'augmentation de la mobilité moléculaire dans les zones amorphes.

L'augmentation de cette mobilité peut être envisagée de deux manières différentes :

- soit, dans l'hypothèse d'une déformation isovolumique, à une redistribution sélective du volume libre au sein du matériau

- ou bien, dans l'hypothèse contraire où le rapport de Poisson ν est inférieur à 0,5, l'accroissement de la mobilité est associé à l'effet de dilatation élastique liée à une déformation en traction (15).

a - Déformation isovolumique

Même aux faibles taux d'extension, l'élongation du PET a pour effet d'augmenter sensiblement le pourcentage de conformation trans au détriment des conformations gauches (Figure 43). Ces résultats ont été confirmés par les mesures de dichroïsme infra-rouge portés sur la figure 44. L'absorbance d'une espèce est proportionnelle au pourcentage, de cette espèce, présent dans le matériau. L'augmentation de l'absorbance du matériau dans la raie (975 cm^{-1}) associée à la conformation trans, montre bien une augmentation du pourcentage de cette conformation. Ce résultat est souligné par la légère diminution de l'absorbance des conformations gauches ($\bar{\nu} = 897 \text{ cm}^{-1}$).

L'augmentation des conformations trans peut ainsi s'accompagner d'une redistribution de microporosité ou volume libre dans le matériau, et il nous paraît légitime de considérer que statistiquement le volume libre moyen associé à une conformation gauche est plus grand que celui associé à une conformation trans.

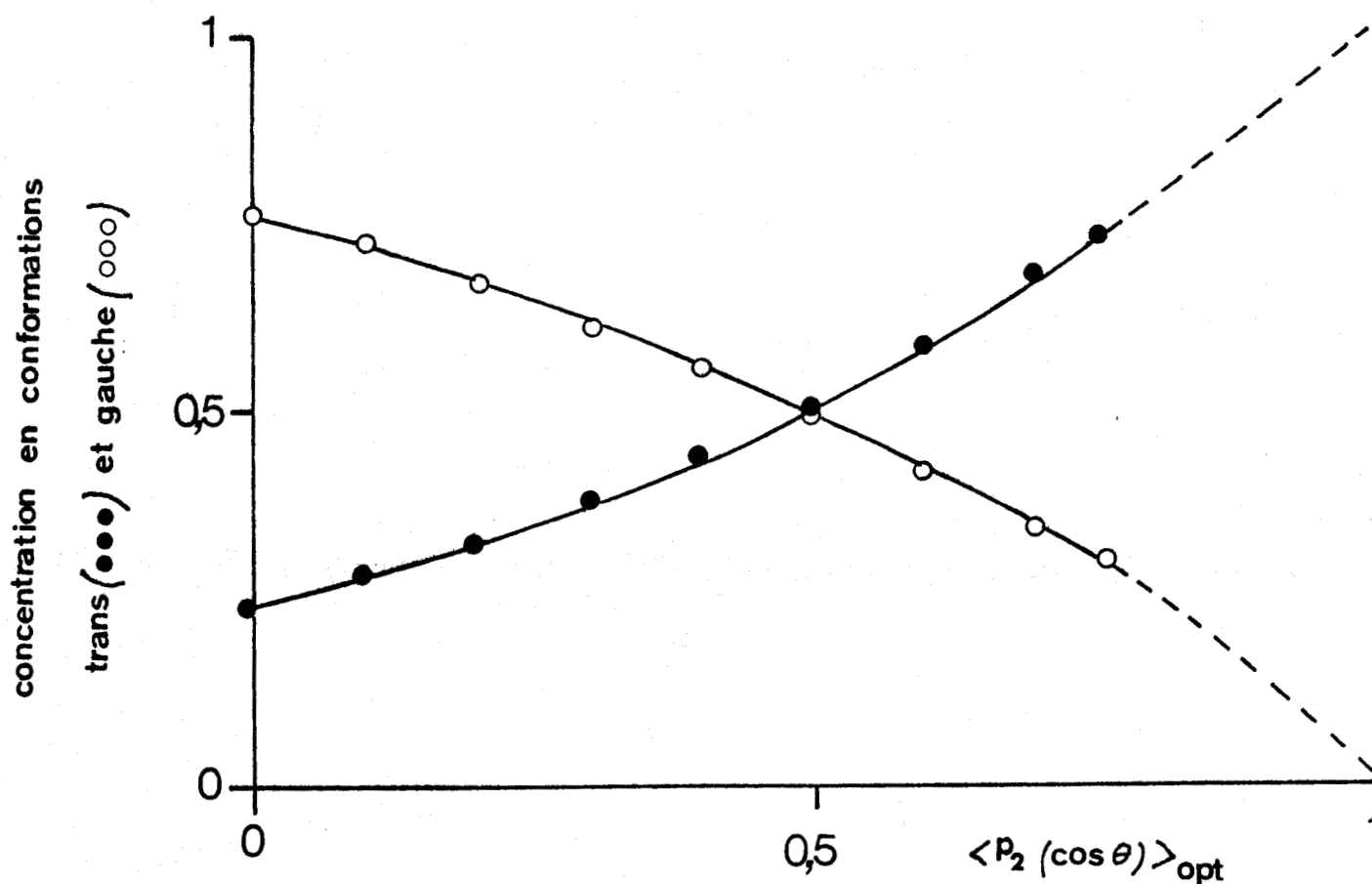


FIG 43 : ÉVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN CONFORMATIONS
TRANS ET GAUCHE EN DÉFORMATION HOMOGÈNE
(D'APRÈS CUNNINGHAM ET WARD)

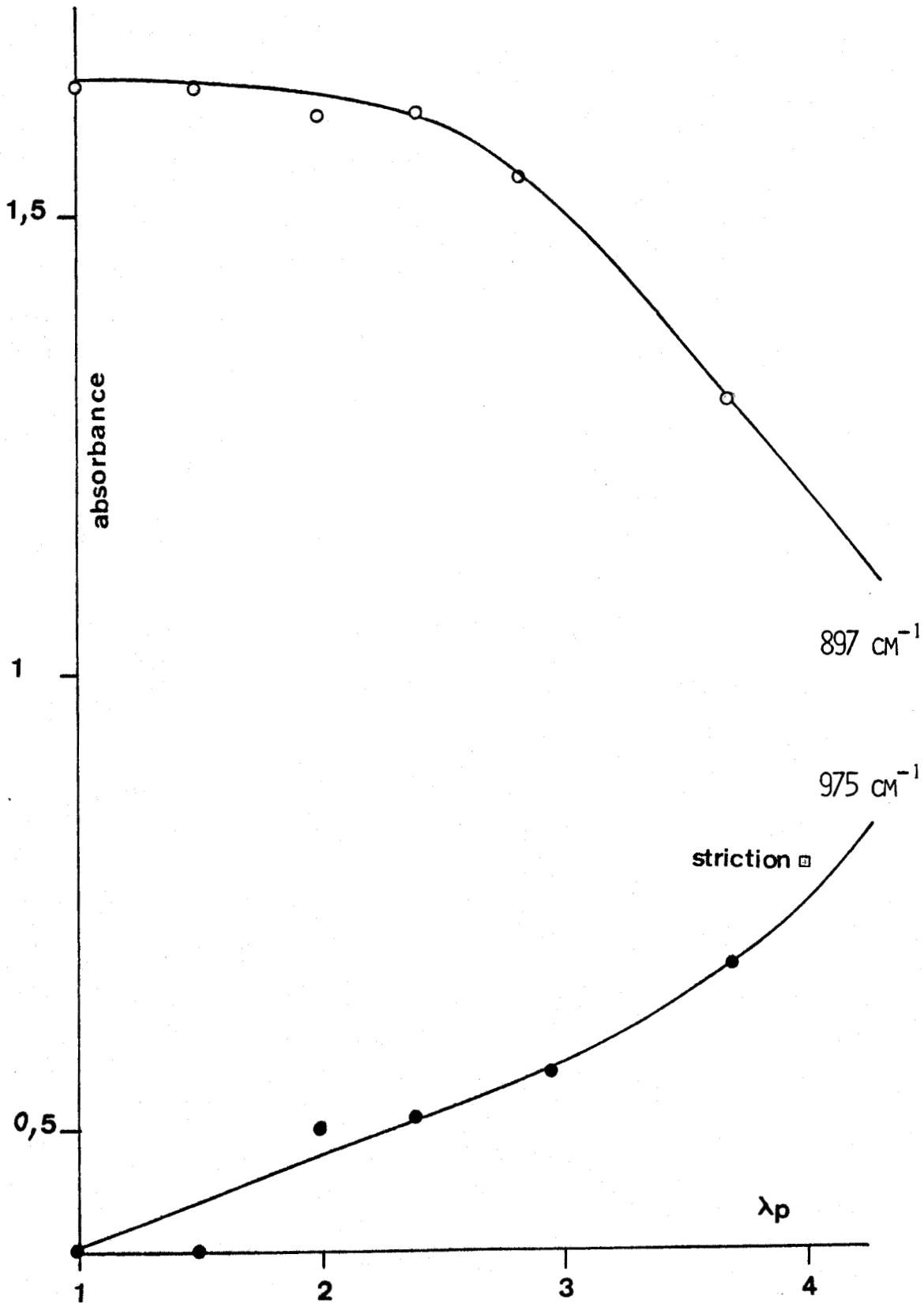


FIG 44 : VARIATION DE L'ABSORBANCE DES CONFORMATIONS
TRANS (975 cm^{-1}) ET GAUCHE (897 cm^{-1})
AVEC LE TAUX D'EXTENSION EN DÉFORMATION HOMOGENE



L'isomérisation "gauche-trans" favorise la cristallisation du PET, à une température $T > T_g$, comme cela a été montré par d'autres auteurs (20, 24, 54). Les résultats portés sur la figure 45 expriment la variation du taux de cristallinité X_c en fonction de λ_p . Cette courbe ne montre pas de variation importante ($X_c < 10\%$) et nous pouvons penser que l'anisotropie optique mesurée par biréfringence (Fig. 46) ne concerne que les zones amorphes. Cette faible biréfringence ($\Delta n \approx 0,025$) reflète probablement l'orientation des conformations trans dans le sens de l'étirement. Ceci est confirmé par les résultats obtenus en infra-rouge (Figures 47, 48). L'analyse de la figure 47, donnant la variation du rapport dichroïque R avec λ_p , montre que l'orientation dans le sens de l'étirement des conformations trans, R^{975} , augmente légèrement tandis que l'orientation des conformations gauches, R^{897} , reste sensiblement constante. Sur la figure 48 nous avons porté le rapport de ces deux rapports dichroïques en fonction de λ_p , et nous observons que dans la zone des petites déformations ($\lambda_p < 2,5$) la valeur de ce rapport augmente sensiblement avec le taux d'élongation. Ceci voudrait dire que le pourcentage de conformation trans augmente avec l'élongation d'une part et que d'autre part, l'orientation des conformations trans dans la direction de l'étirement est préférentielle.

Ces différents résultats montrent que lorsqu'on soumet un échantillon de PET amorphe à une traction uniaxiale, à une température $T_o > T_g$, il se produit pour les faibles taux d'élongation ($\lambda_p < 2,5$) :

- une isomérisation gauche-trans qui modifie la distribution du volume libre ce qui entraîne une diminution de la valeur de T_g .

- une orientation préférentielle des conformations trans dans le sens de l'étirement.

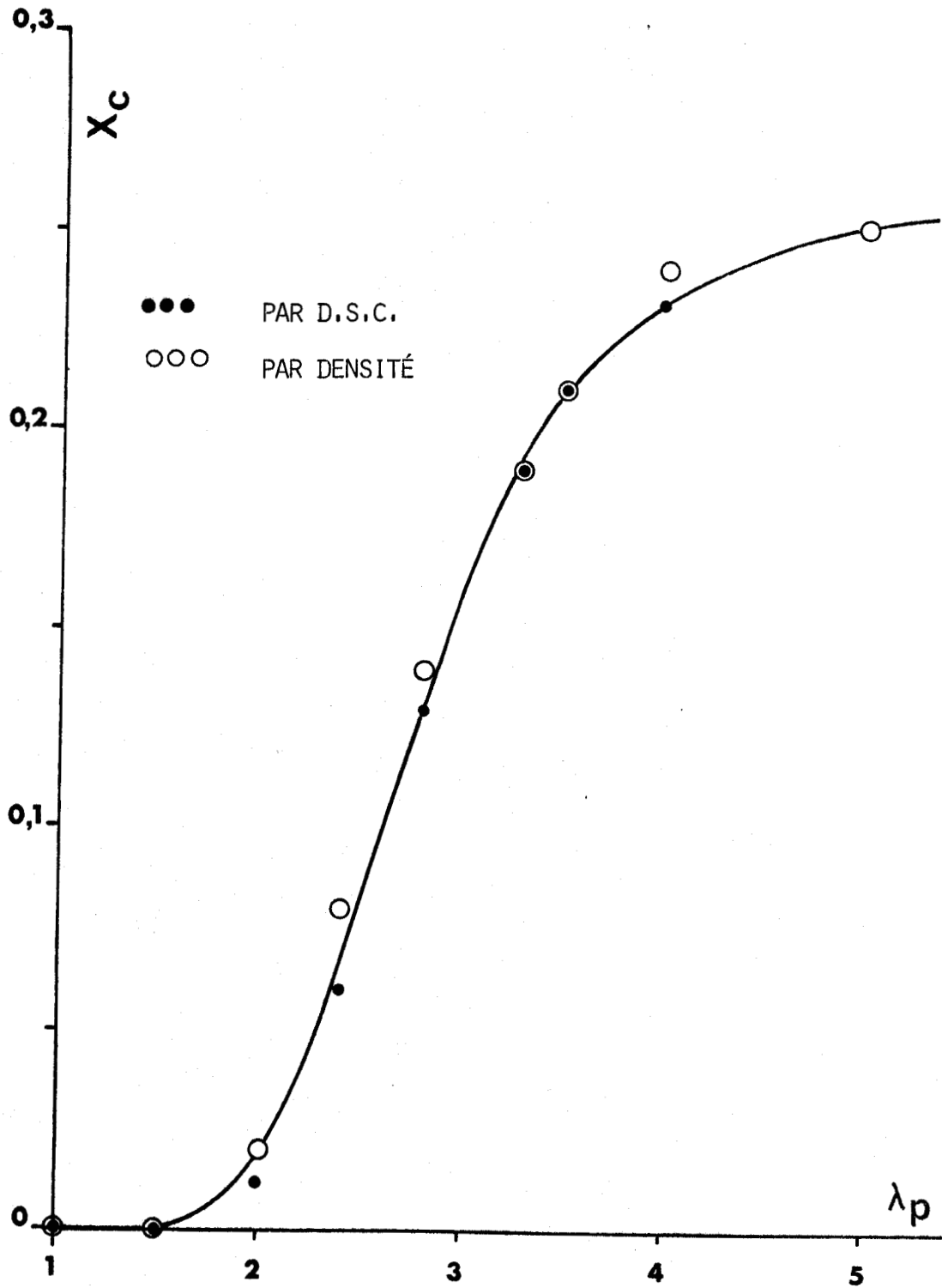


FIG 45 : VARIATION DU TAUX DE CRISTALLINITÉ
EN FONCTION DU TAUX D'ÉLONGATION



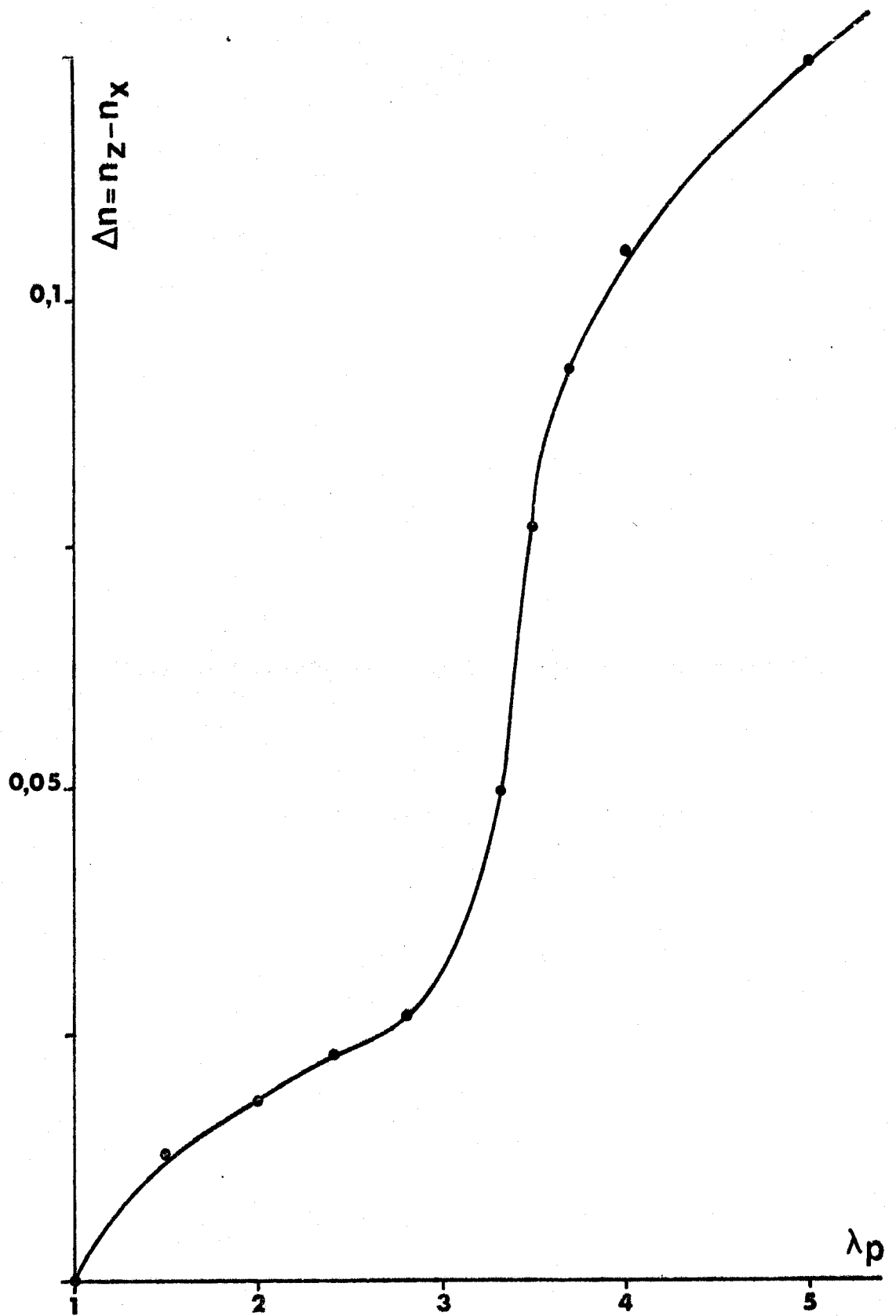


FIG 46 : VARIATION DE LA BIRÉFRINGENCE D'ÉTIREMENT
AVEC LE TAUX D'EXTENSION

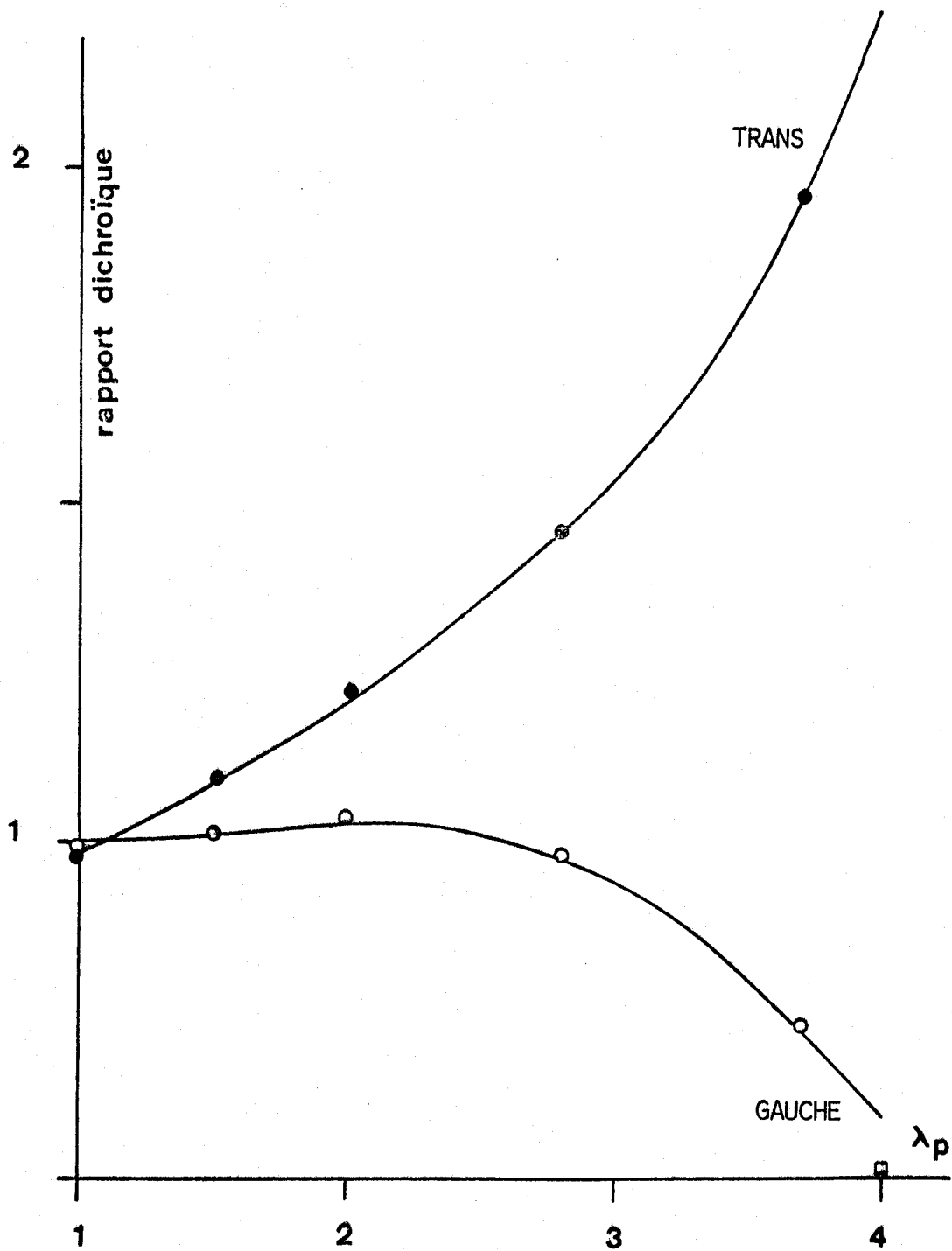


FIG 47 : VARIATION DE L'ORIENTATION DES CONFORMATIONS TRANS ET GAUCHE AVEC L'ÉLONGATION



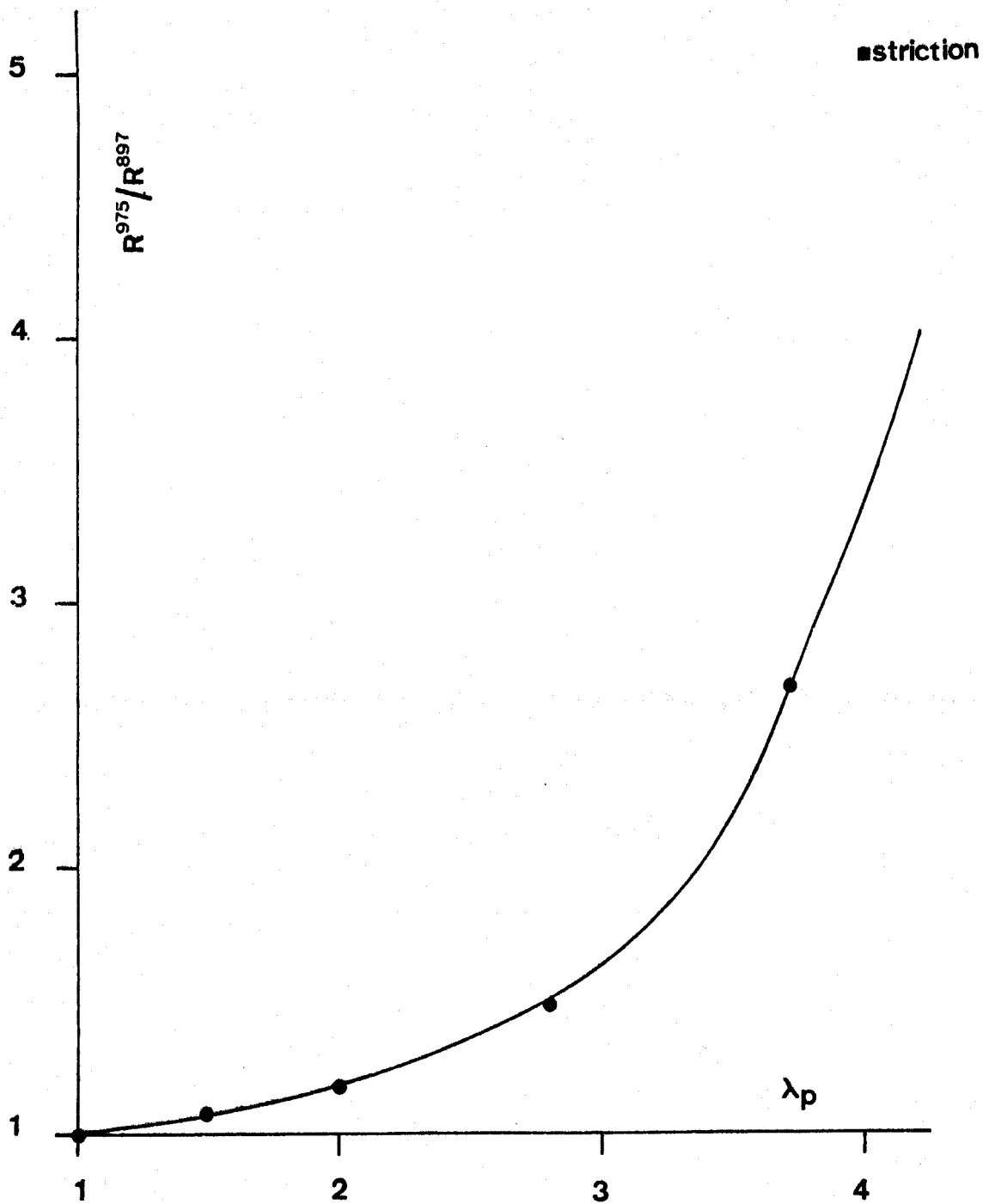


FIG 48 : EVOLUTION DE L'ORIENTATION
LORS DE LA DÉFORMATION



b - Déformation avec variation de volume

En étudiant la variation de volume produite par déformation uniaxiale de caoutchoucs vulcanisés, TRELOAR (15), observe expérimentalement une augmentation de ce volume lors de la traction. Ce résultat a été prédit théoriquement par ROTH et WOOD (55) et GEE (56). En effet si on soumet un matériau, dont le coefficient de Poisson est inférieur à 0,5, à un essai de traction uniaxiale, le tenseur de contrainte contient un terme de pression hydrostatique non nul, qui fait apparaître en déformation une augmentation de volume élastique, récupérable après la décharge de la contrainte, qui s'écrit :

$$\Delta v = \frac{K}{3} \int_{\lambda_0}^{\lambda} \lambda (\partial f / \partial \lambda)_{P,T} d\lambda \quad [38]$$

où :

K est le coefficient de compressibilité en volume et $(\partial f / \partial \lambda)$ est la pente de la courbe "force-allongement".

L'expression [38] est valable dans le cas d'une déformation d'origine entropique (la contribution énergétique étant pratiquement nulle).

Même pour des caoutchoucs vulcanisés où le coefficient de Poisson, ν , est très proche de 0,5, TRELOAR (15) observe une augmentation relative de volume $(\Delta v/v)$ de l'ordre de 10^{-4} pour une extension de 100 % ($\lambda_p = 2$).

Lors de nos expériences de déformation, nous avons imposé un refroidissement rapide de l'échantillon par soufflage d'air froid, qui produit un passage de la transition vitreuse à une vitesse de 60°C/mn, sous tension. Nous nous sommes demandé si nous n'introduisons pas une contribution de volume élastique, par cette procédure de refroidissement sous tension, qui reste figée à l'état vitreux et dont l'effet, aussi faible soit-elle, peut provoquer une importante variation de la valeur de la température de transition vitreuse, comme le montre la figure 49. En effet cette figure décrit

RTS
LILLE

$\uparrow T_g (K)$

400

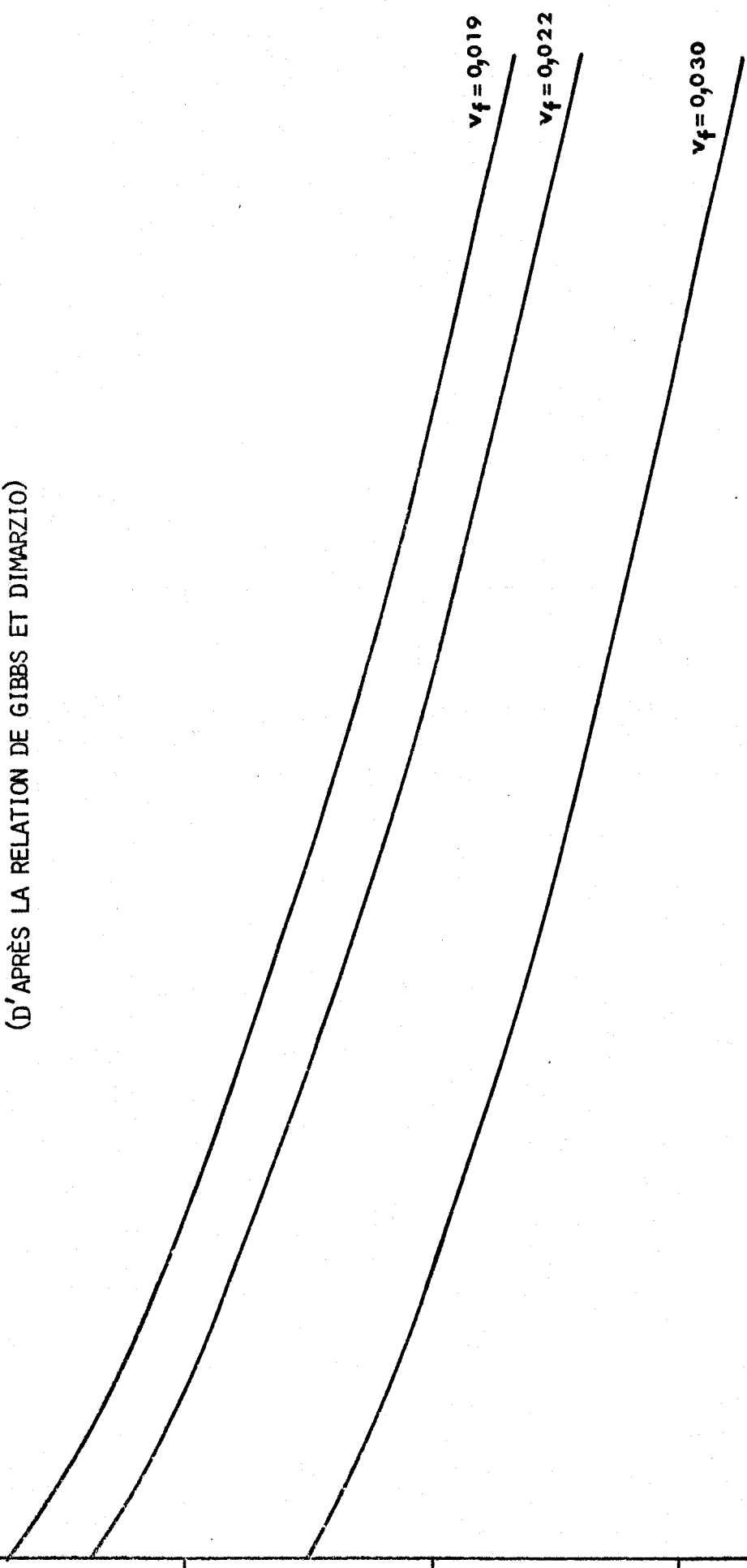
375

350

325

0

FIG 49 : VARIATION THÉORIQUE DE LA TEMPÉRATURE
DE TRANSITION VITREUSE AVEC LA MASSE
(D'APRÈS LA RELATION DE GIBBS ET DIMARZIO)



2

1

la variation de T_g en fonction de $\overline{M_n}$ selon la description de GIBBS et DI MARZIO pour différentes valeurs du volume libre V_f . Nous observons qu'une augmentation de volume de 0,003 entraîne une diminution de la valeur de T_g d'une dizaine de degrés. Ceci montre bien que le T_g est très sensible à la moindre variation de volume libre du matériau. Dans cette hypothèse, la décroissance de la valeur de T_g observée expérimentalement (Fig. 38) serait alors liée au volume élastique piégé à l'état vitreux, lors du refroidissement de l'échantillon sous tension. C'est pourquoi nous avons suivi la variation de la densité avec le taux d'élongation λ_p (Fig. 50), grâce à l'utilisation d'une colonne à gradient de densité qui conduit à une précision au millième. Dans ce contexte expérimental nous n'avons pu observer la moindre diminution de la densité, aux faibles taux d'extension ($\lambda_p < 2,5$), observée cependant par d'autres auteurs (54).

Dans le but d'éliminer cette contribution volumique parasite, nous avons procédé à une décharge de la contrainte, à la température de déformation, des échantillons avant de les refroidir. Nous avons ensuite mesurées les valeurs de T_g , Δn et λ_p résiduel pour ces échantillons. Nous avons porté sur la figure 51 la variation de T_g avec le taux d'élongation résiduel, λ_p^r , après décharge de la contrainte. Cette courbe montre bien une légère augmentation de T_g avec λ_p^r , mais ne nous permet cependant pas de conclure quant à l'observation de l'effet du volume élastique escompté. En effet, si le fait d'avoir relâché la contrainte nous a permis d'éliminer la contribution du volume élastique, nous n'avons pu garder l'état d'orientation initial (existant avant la décharge). DE VRIES (24) et KOVACS (12) ont montré que la recouvrance isobare est très grande pour ces taux d'élongation. Ceci a été confirmé par nos résultats comme en témoignent les figures 52 et 53. Sur la figure 52 nous avons porté le pourcentage de perte en extension (% perte = $\frac{\lambda_p - \lambda_p^r}{\lambda_p} \times 100$) en fonction de λ_p (taux d'élongation de l'échantillon atteint avant la décharge). L'allure de cette courbe est identique à celle de DE VRIES (24)

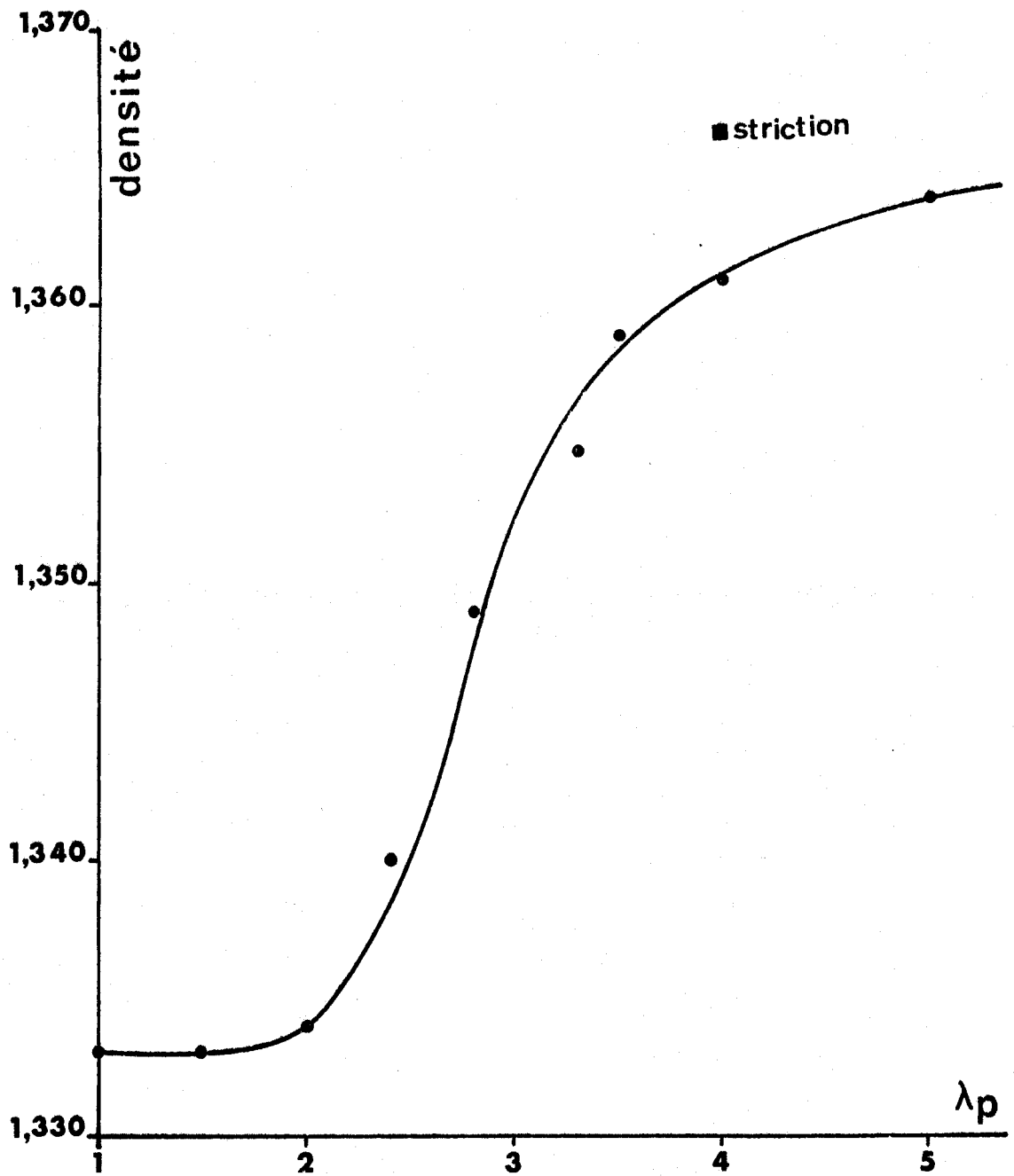


FIG 50 : VARIATION DE LA DENSITÉ
AVEC LA DÉFORMATION



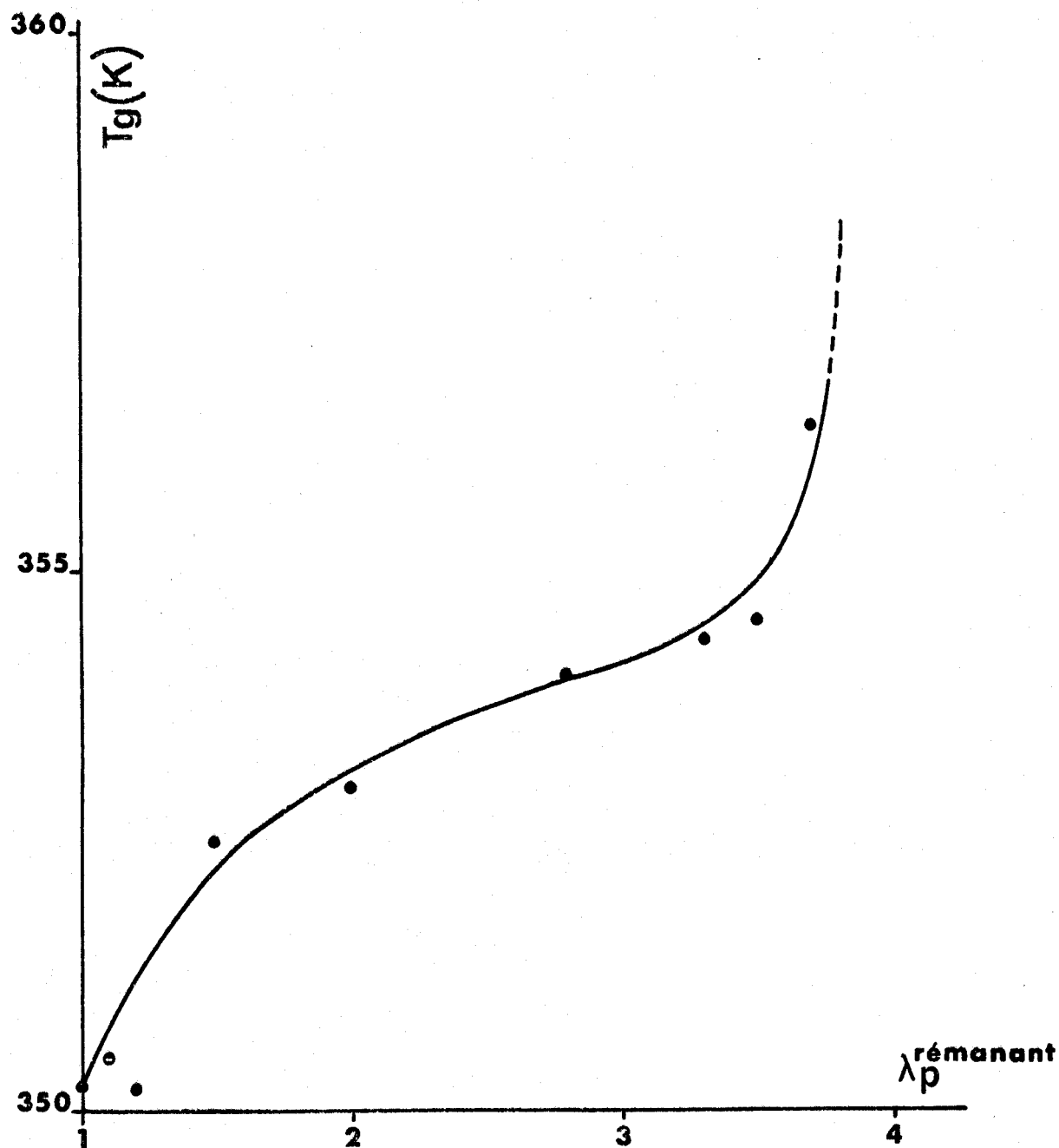


FIG 51 : VARIATION DE LA TEMPÉRATURE DE TRANSITION VITREUSE AVEC LE TAUX D'ÉLONGATION RÉSIDUEL APRÈS DÉCHARGE À CHAUD



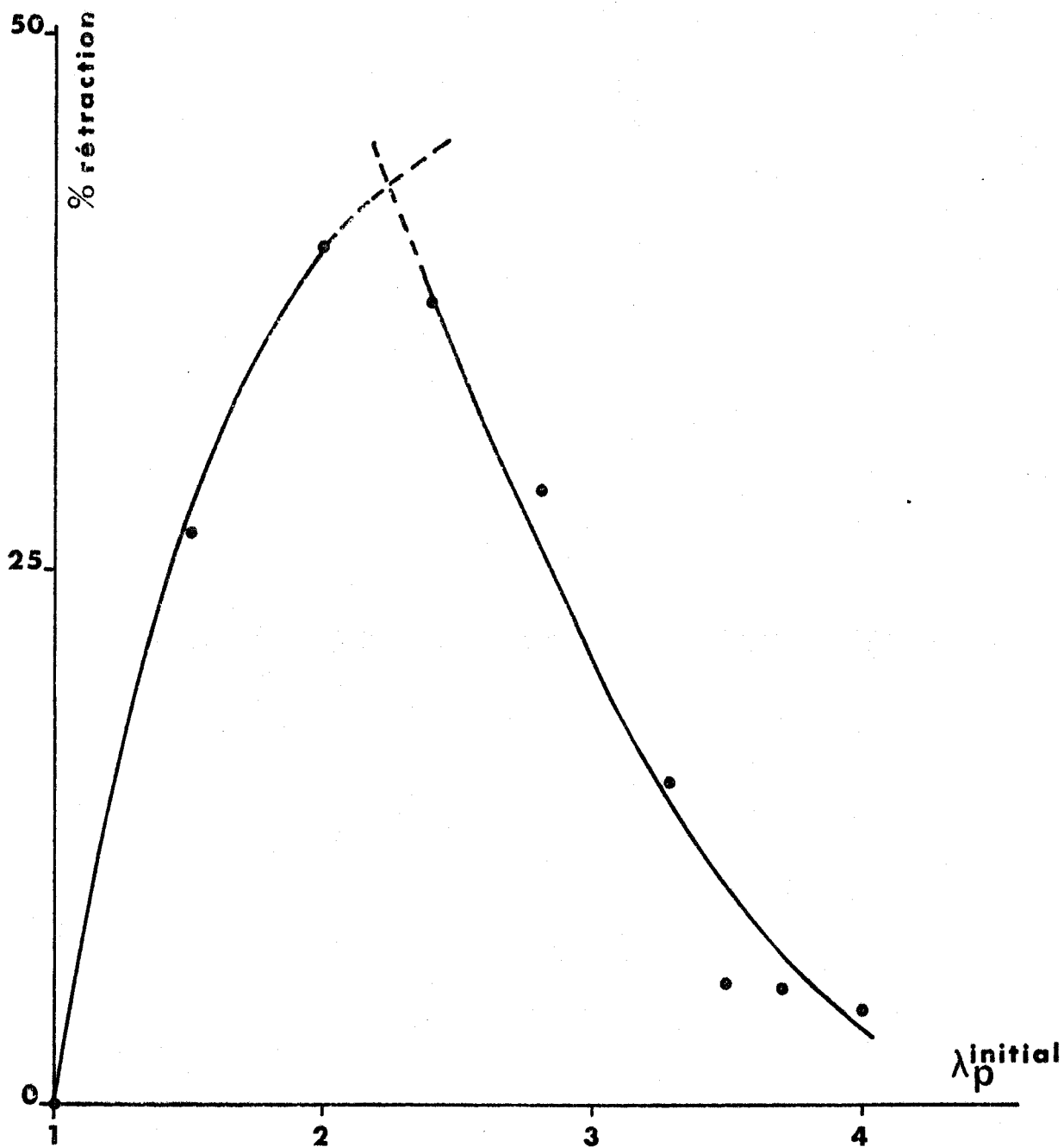


FIG 52 : POURCENTAGE DE PERTE EN EXTENSION
LORS DE LA DÉCHARGE A CHAUD



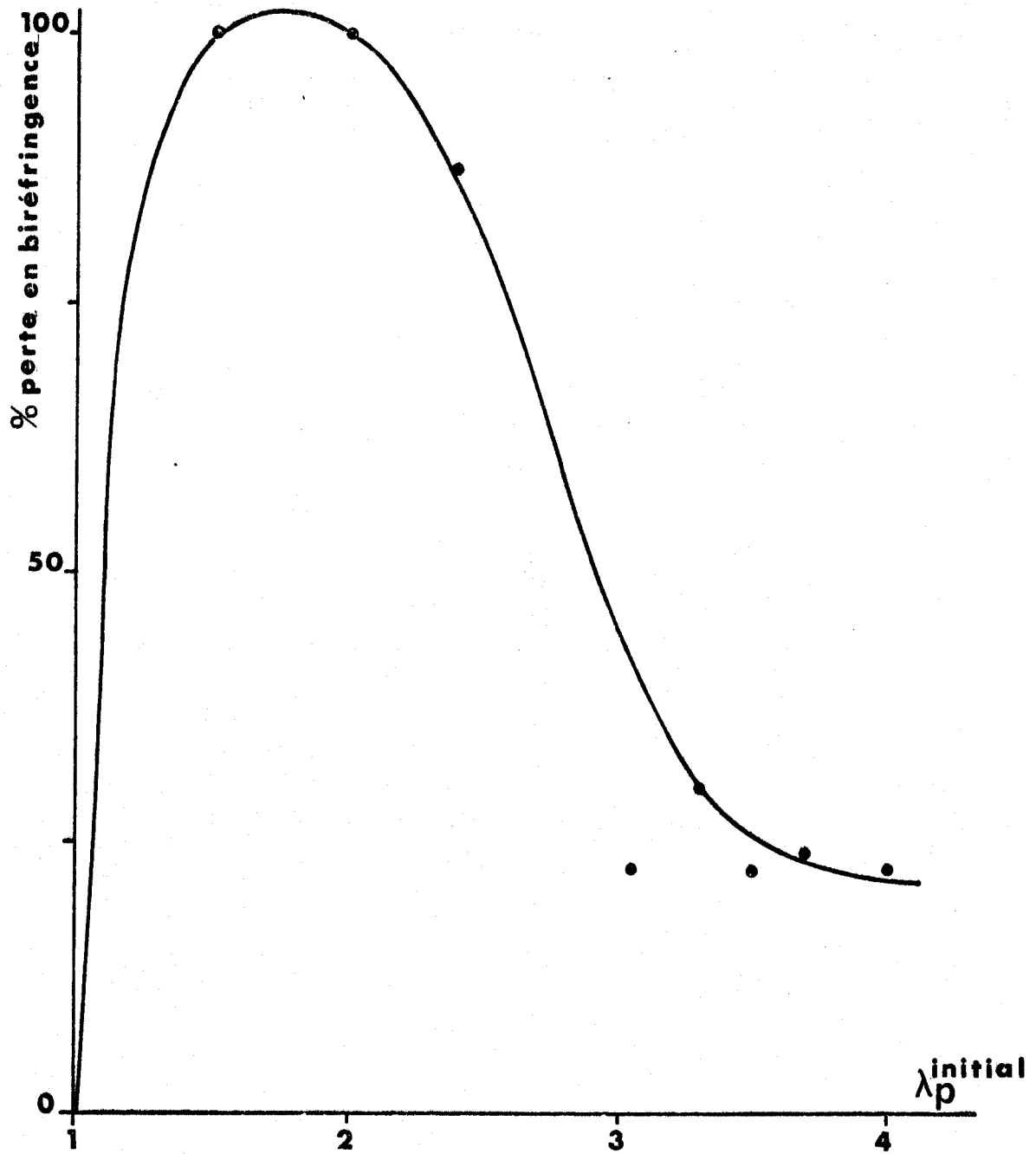


FIG 53 : PERTE EN ORIENTATION LORS DU RELACHEMENT DE LA CONTRAINTE A CHAUD

et montre bien que l'instabilité dimensionnelle en élongation est maximale pour un taux d'extension compris entre 2 et 3. Nous avons pu ainsi enregistrer une rétraction de 40 % pour un λ_p d'une valeur de 2. Sur la figure 53, nous avons porté la perte en orientation :

$$(\% \text{ perte en biréfringence} = \frac{\Delta n - \Delta n^R}{\Delta n} \times 100)$$

où Δn et Δn^R sont respectivement la biréfringence de l'échantillon avant et après la décharge, en fonction de Δn . Nous observons que, dans la zone des petites déformations ($\lambda_p < 2,5$), l'anisotropie optique disparaît entièrement dans le cas d'un relâchement de la contrainte à chaud.

Nous ne pouvons donc comparer les résultats de la courbe 38a (où l'on figeait le volume élastique à l'état vitreux) et ceux de la courbe 51 (où l'on relâche ce volume). En effet ces deux courbes ne possèdent pas le même état d'orientation pour un λ_p donné. Il ressort par contre de cette étude que c'est l'état d'orientation, caractérisé ici par l'anisotropie optique Δn , qui semble influencer sur la valeur de T_g . Dans le but d'approcher quantitativement la variation de volume libre, ΔV_f , qui serait à l'origine de la chute de T_g (courbe expérimentale de la figure 38a) nous avons tracé un faisceau de courbes théoriques (Fig. 54) à partir de la relation de DI MARZIO (relation [9]) dans laquelle nous avons fait varier la fraction de volume libre V_f . Nous constatons alors que la décroissance expérimentale de T_g correspond à une augmentation de fraction de volume libre de l'ordre de 0,003. Ce résultat montre que quelle que soit la cause qui provoque la diminution de T_g , la conséquence est équivalente à une augmentation de volume libre de l'ordre de quelques millièmes. Ceci expliquerait le fait que nous n'ayons pu déceler, aux erreurs expérimentales près, de diminution notable de la densité (Fig. 50).

Dans le cadre de ce travail, nous n'avons pu conclure quant aux deux hypothèses envisagées. Notons, cependant qu'aucune de ces hypothèses n'est à exclure et pourraient

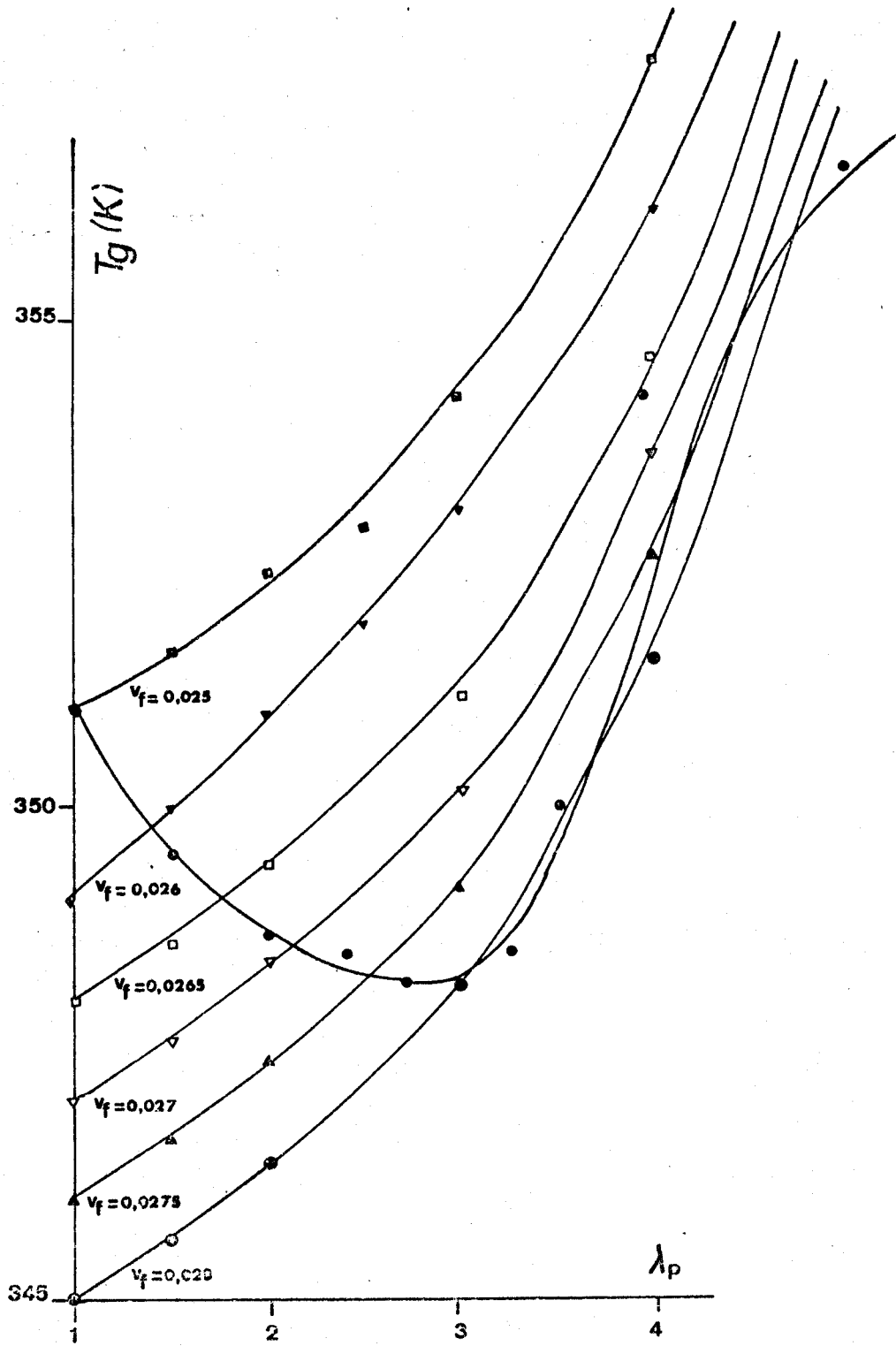


FIG 54 : VARIATION DE LA TEMPÉRATURE DE TRANSITION
POUR DIFFÉRENTS VOLUME LIBRE (CALCULÉE
A PARTIR DE LA RELATION DE DIMARZIO)



être envisageables toutes les deux. Devant de telles difficultés, il serait souhaitable de pouvoir suivre l'évolution du volume spécifique du matériau pendant sa déformation. Une telle démarche, pour autant qu'elle soit séduisante, se heurte toutefois à des difficultés expérimentales importantes et aucune mesure directe n'a à notre connaissance été réalisée à ce jour.

I.1.2. Cristallisation par étirement

La deuxième zone ($2,5 < \lambda_p < 4,5$) de la courbe expérimentale (Fig. 38a) fait apparaître une augmentation monotone de Tg en fonction de λ_p . Il semble donc que l'on soit en présence d'un processus d'origine essentiellement entropique, qui peut être décrit par la théorie statistique de DI MARZIO sur la base de la déformation d'un réseau gaussien. La fonction d'orientation mesurée par dichroïsme infra-rouge, $\langle P_2(\cos\theta) \rangle_{IR}$, se superpose parfaitement à la variation théorique, $\langle P_2(\cos\theta) \rangle$, comme l'indique la figure 55. Ces résultats montrent que dans cette zone, il y a formation d'un réseau élastique, par formation de noeuds physiques (enchevêtrements) ou de modules cristallins, lors de la déformation de la matrice amorphe. Nous nous plaçons bien dans ce cas dans le cadre des hypothèses développées par GIBBS et DI MARZIO (Annexe II) qui trouvent leur support expérimental sur les courbes 55a et 55b, confondues jusqu'à des taux d'extensions voisins de 4. Ceci concorde bien avec d'autres résultats obtenus par la mesure de force de rétraction (60).

Il semble donc que, pour les taux d'élongations allant de 2,5 à 4,5, la contribution entropique (diminution de ΔS) devienne plus importante que la contribution volumique, caractérisant la première zone ($1 < \lambda_p < 2,5$). Différents travaux ont montré que le PET cristallise sous l'action de l'étirement à partir d'un état d'orientation donné, ce qui correspond dans notre contexte expérimental à un λ_p de l'ordre de 2 à 3, ceci a été confirmé par une étude de diffraction des rayons X aux petits angles (59). Cette cristallisation est

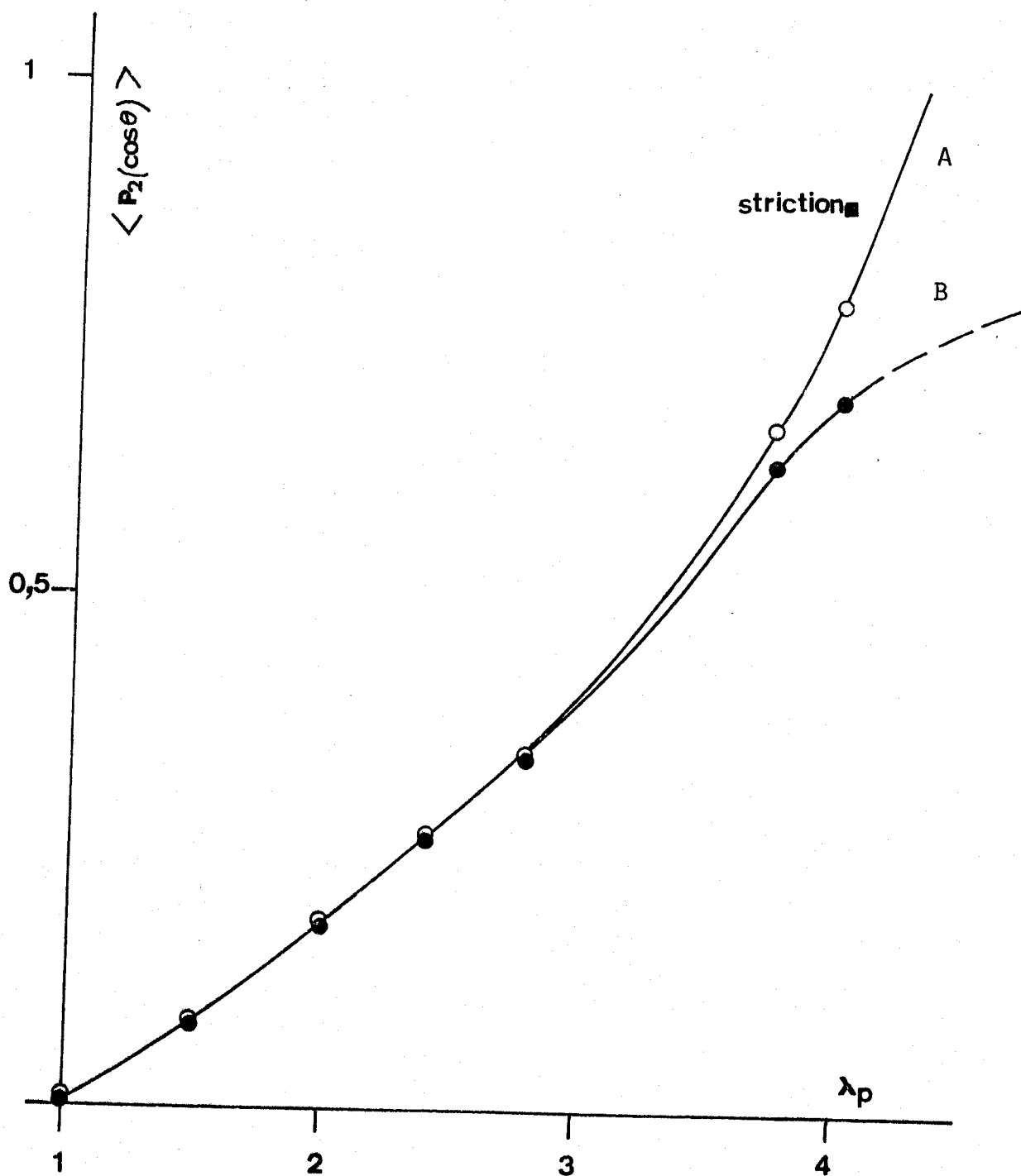


FIG 55: VARIATION DE LA FONCTION D'ORIENTATION
AVEC LE TAUX D'ÉLONGATION
A) THÉORIQUE
B) MESURÉE PAR DICHROISME INFRA-ROUGE



bien mise en évidence par la courbe donnant le X_c en fonction de λ_p (Fig. 45) où le taux de cristallinité passe de 10 % pour $\lambda_p \sim 2,5$ à 25 % pour $\lambda_p \sim 4,5$. Cette structuration par étirement (cristallisation) apparaît aussi bien par mesure de l'anisotropie optique (fig. 46) où la valeur de Δn passe brusquement de 0,025 à 0,110, qu'en densité (fig. 50) où celle-ci passe d'une valeur de 1,340 à une valeur de 1,360.

I.1.3. Zone des grandes déformations

Pour les grands taux d'extension ($\lambda_p > 4,5$) on constate l'apparition d'un palier des grandeurs mesurées (T_g , Δn , X_c). Ceci peut résulter d'un désenchevêtrement des noeuds physiques du pseudo-réseau sans provoquer une orientation plus importante. Un tel processus s'explique aisément si l'on tient compte de la faible masse moléculaire ($\overline{Mn} \sim 25\ 000$) des séquences polymères et de leur importante dispersité ($I = \overline{Mw}/\overline{Mn} \sim 2$). Il serait donc intéressant de faire subir au polymère un traitement de post condensation, dans le but d'obtenir une plus grande masse ($\overline{Mn} \sim 100\ 000$) qui puisse être à l'origine d'un réseau suffisamment enchevêtré aux grandes déformations.

L'analyse globale de la variation de la température de transition vitreuse, T_g , avec le taux d'élongation, λ_p , donnée par la figure 38 fait ressortir les résultats suivants :

i) l'existence d'un taux d'extension critique ($\lambda_p \neq 2,5$ à 3) qui définit deux réponses différentes à la déformation. De nombreux auteurs, par le biais d'autres investigations expérimentales, ont observé l'existence de cette transition singulière.

ii) en dessous de ce taux d'extension, l'orientation des chaînes macromoléculaires est relativement faible et le matériau reste sensiblement à l'état amorphe. La variation de la température de transition vitreuse est dans ce cas liée à un effet de volume.

iii) Au-delà de ce taux d'élongation, l'orientation du polymère devient importante et le taux de cristallinité augmente rapidement (structuration par étirement). La variation de la température de transition vitreuse semble être régie par un phénomène entropique (théorie statistique de GIBBS et DI MARZIO). L'hypothèse de la déformation affine d'un réseau élastique convient parfaitement.

iiii) Le palier observé en orientation et en température de transition vitreuse pour les grands taux d'extension pourrait disparaître dans le cas de la déformation d'un réseau plus stable (grande masse moléculaire).

I.2. - DEFORMATION PLASTIQUE (STRICTION)

La déformation plastique du PET à température ambiante donne naissance à une striction qui se propage tout au long de l'échantillon. Les résultats rapportés jusqu'alors montrent qu'au voisinage des épaules de propagation la striction se développe progressivement jusqu'à une valeur d'équilibre (36). Nous avons ainsi exploré les variations de T_g et du taux de cristallinité dans la zone de "maturation" de la striction. Ces résultats sont portés sur les figures 56 et 57.

Ainsi nous constatons que la déformation plastique produit une chute brutale de T_g qui atteint 25 K au taux d'extension limite $\lambda_n = 4$. Si on se réfère à la figure 49 une telle baisse équivaut à une augmentation du volume libre de 0,094, soit une diminution importante de la densité du matériau. Ce résultat est en contradiction avec les mesures de taux de cristallinité porté sur la figure 57 qui laissent apparaître une augmentation rapide de X_c en fonction de λ_n . Si, comme il est couramment admis, il existe une corrélation précise entre le taux de cristallinité et la densité de l'échantillon (modèle à deux phases) un tel résultat ne peut expliquer la diminution de T_g . D'autre

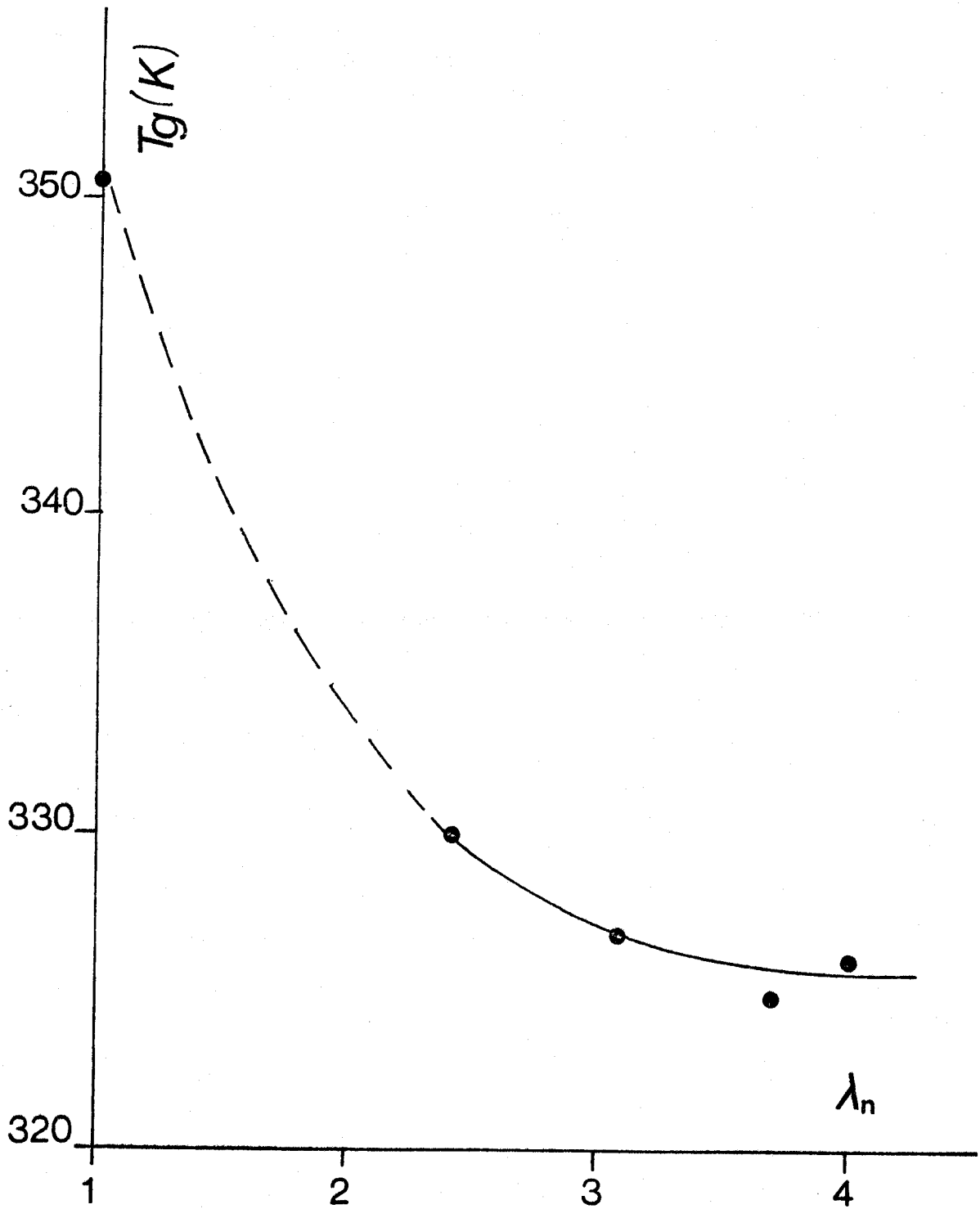


FIG 56 : VARIATION DE LA TEMPÉRATURE DE TRANSITION VITREUSE AVEC LE TAUX NATUREL D'ÉLONGATION



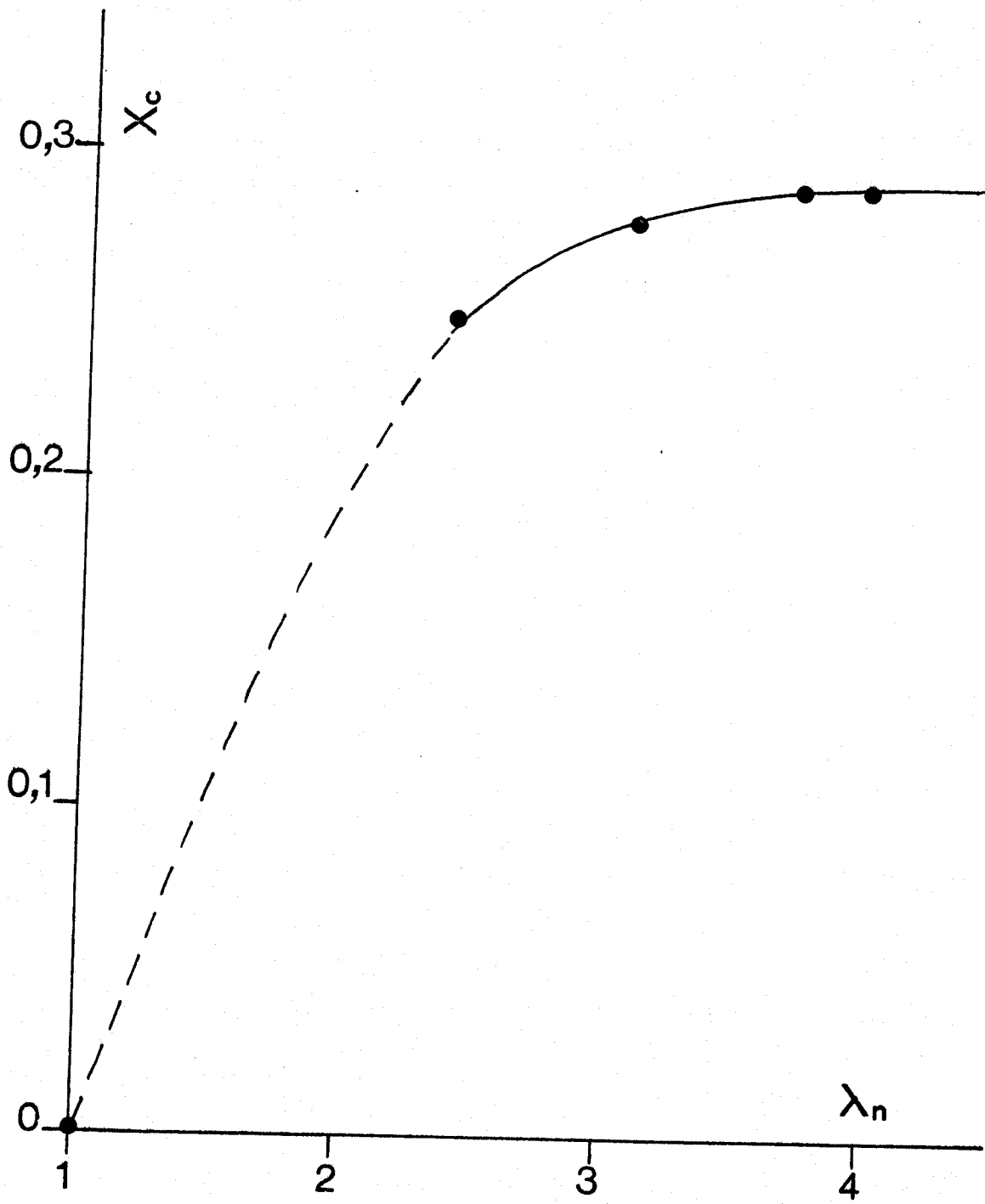


FIG 57 : ÉVOLUTION DE LA CRISTALLINITÉ AVEC
LE TAUX NATUREL D'ÉLONGATION

part la déformation plastique produit une importante isomérisation GAUCHE-TRANS du PET, comme l'indiquent les figures 44 et 47, qui corrobore bien les résultats portés sur la figure 57. Nous ne pouvons donc guère conclure à une isomérisation isovolumique comme cela se produit en déformation homogène.

Etant donné que la striction est le résultat d'une instabilité plastique initiée par des bandes de cisaillement orientées à 45° de l'axe de traction et que d'autre part le PET est de nature très hygroscopique nous avons associé cette chute importante de Tg à un effet de plastification par l'humidité de l'air, dans les microporosités induites par la striction. L'observation par microscopie optique révèle l'existence de nombreuses fissures en surface que l'on a identifiées comme étant dues au phénomène de CRAZE qui facilite la cinétique de diffusion de l'humidité de l'air dans l'échantillon.

Nous remarquons aussi que les thermogrammes de ces échantillons sont assez perturbés au voisinage de la zone de transition, ce qui rend leur exploitation assez délicate. Cependant ces mesures de Tg ont également été confirmées par mesures de la température de rétraction, qui reproduit assez fidèlement la transition du polymère déformé.

Enfin l'état d'orientation initié par déformation plastique est beaucoup plus marqué qu'à l'état caoutchoutique. Pour un même taux d'élongation, $\lambda_p = \lambda_n = 4$, la valeur de Δn est respectivement de 0,110 et 0,215. Ceci est confirmé par les mesures de dichroïsme infra-rouge (fig. 44, 47 et 48) et du taux de cristallinité X_c (25 % en déformation homogène et 30 % en striction). La même étude faite par diffraction des rayons X aux petits angles, aboutit à la même conclusion (59).

II - VIEILLISSEMENT

Le vieillissement physique des polymères (13) est un phénomène qui rend compte de l'évolution en fonction du temps du volume libre de matériaux vitreux, par effet de migration. Ceci a pour conséquence une diminution de la mobilité des séquences polymères et, donc, une augmentation de la température de transition vitreuse avec le temps de vieillissement.

Dans le cas du polyéthylènetéréphtalate nous avons observé un effet inverse. Nous constatons, en effet, que la température de transition vitreuse diminue avec le temps de séjour à température ambiante, pour se stabiliser au bout d'une semaine (Fig. 58). Ce phénomène est d'autant plus marqué que le taux d'extension λ_p est important. L'anisotropie optique caractérisée par la mesure de la biréfringence d'étiement diminue aussi avec le temps comme l'indique la figure 59. Etant donné la nature très hygroscopique du PET, un tel comportement ne peut s'expliquer que par un effet de plastification externe par des molécules d'eau qui diffusent dans l'échantillon déformé. Elles induisent ainsi une diminution des interactions entre les chaînes orientées, des zones amorphes, et augmentent la mobilité des unités polymères d'où une diminution non négligeable de la valeur de la température de transition vitreuse. PERVORSEK (57) a étudié l'impact de l'absorption en eau, pour le nylon, sur les transitions α , β et γ et il a observé que celles-ci peuvent être affectées d'une cinquantaine de degrés. VANACEK et JANACEK (58) ont comparé quant à eux les températures de transition vitreuse du PET séjournant dans l'air et dans l'eau, et ils observent un écart d'une vingtaine de degrés.

Pour confirmer cette hypothèse de plastification par l'humidité de l'air, nous avons déformé trois échantillons A, B et C au même taux d'élongation, $\lambda_p = 4$, et nous les avons

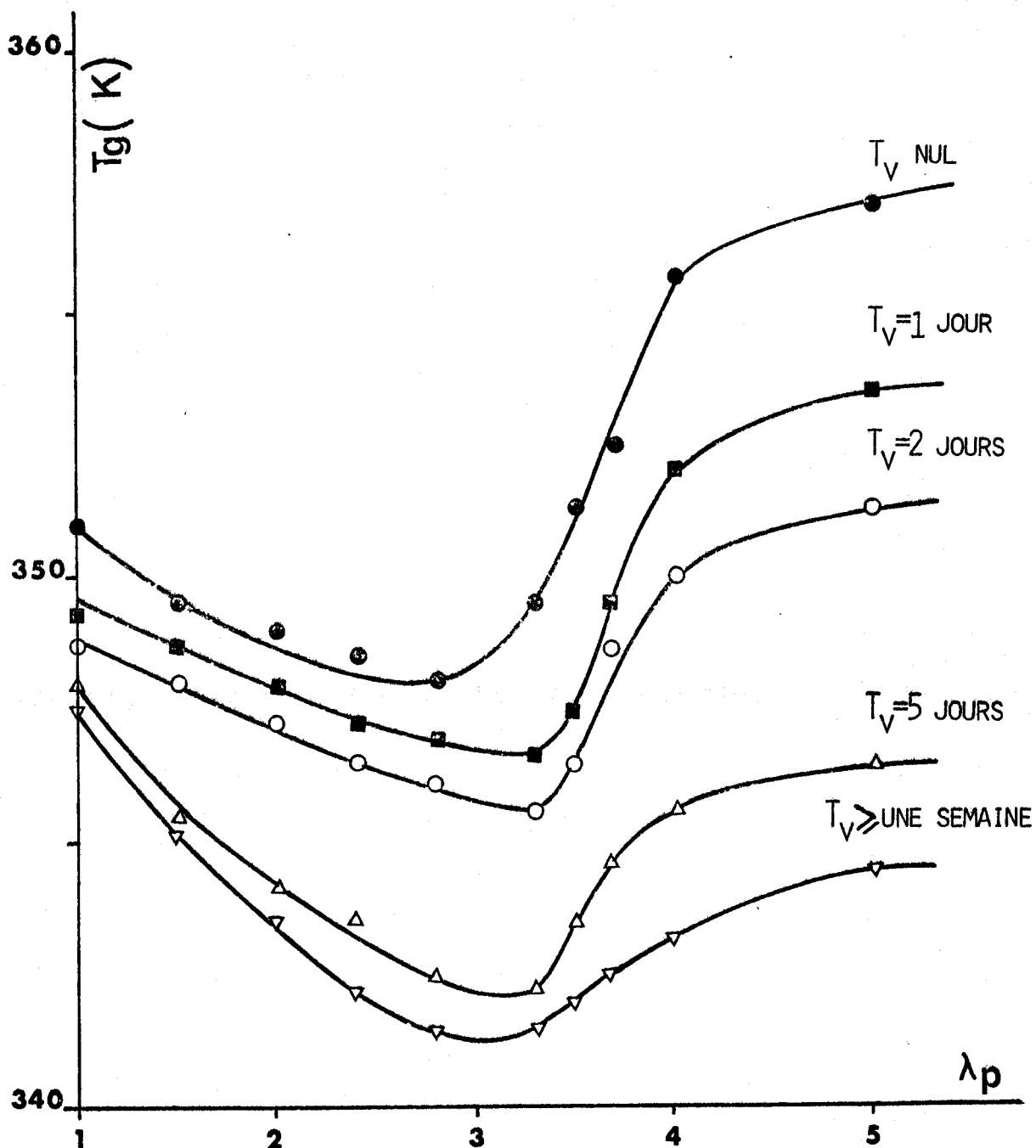


FIG 58 : ÉVOLUTION DE LA TEMPÉRATURE DE TRANSITION VITREUSE AVEC LE TEMPS DE SÉJOUR À LA TEMPÉRATURE AMBIANTE " VIEILLISSEMENT "



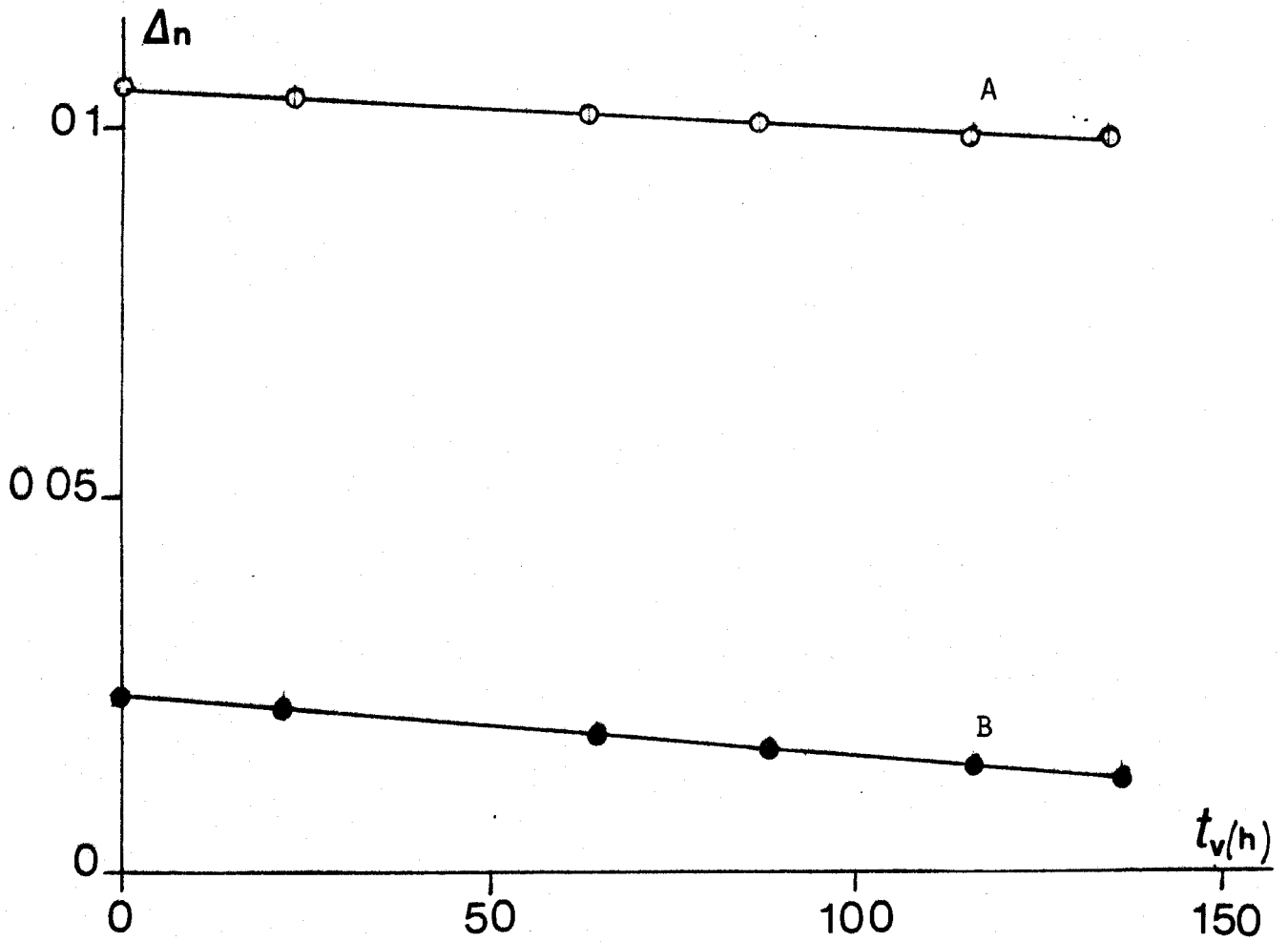
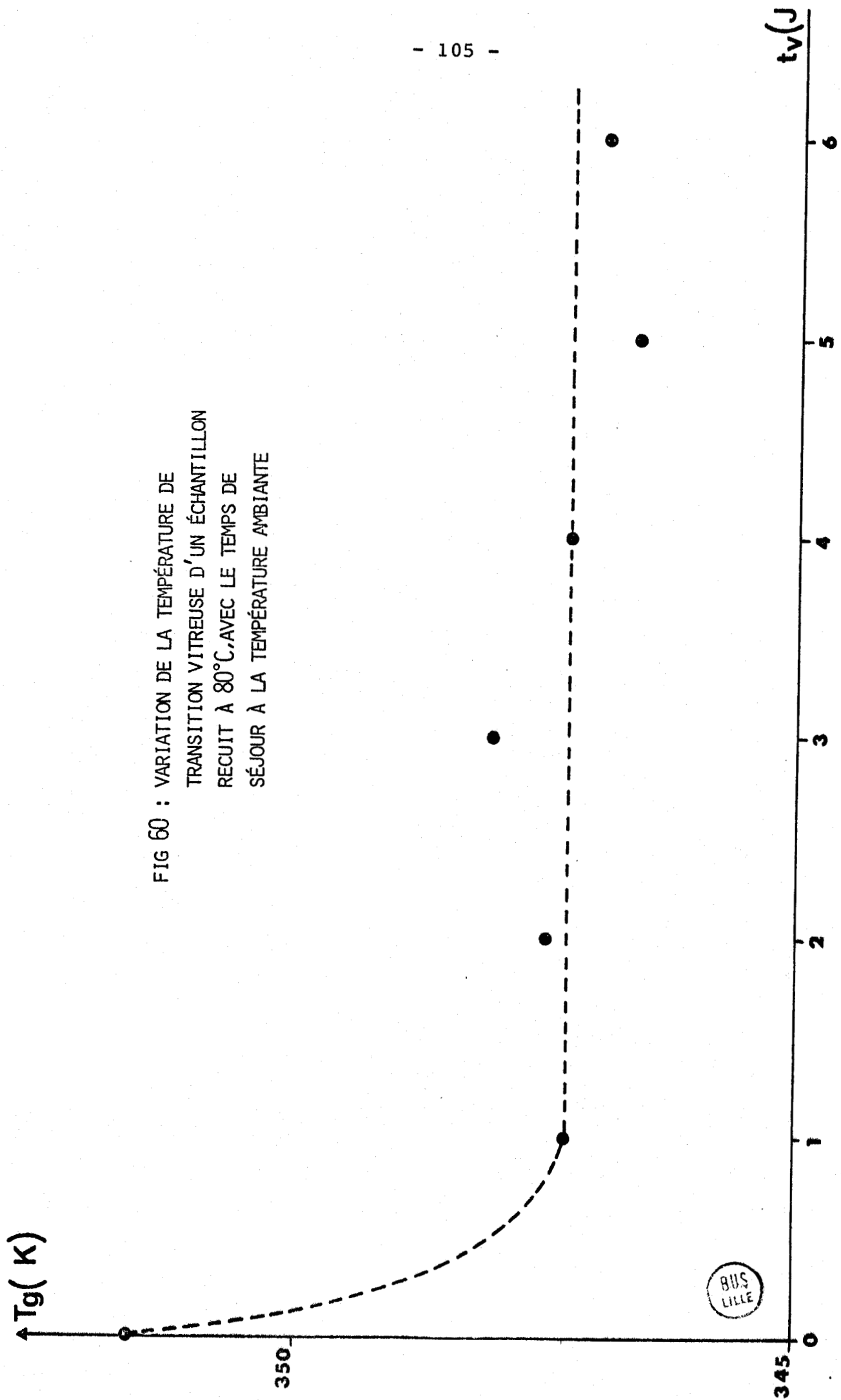


FIG 59 : EVOLUTION DE LA BIRÉFRINGENCE
D'ÉTIREMENT AVEC LE TEMPS
A) POUR UN TAUX D'ÉLONGATION DE 4
B) POUR UN TAUX D'ÉLONGATION DE 2,5

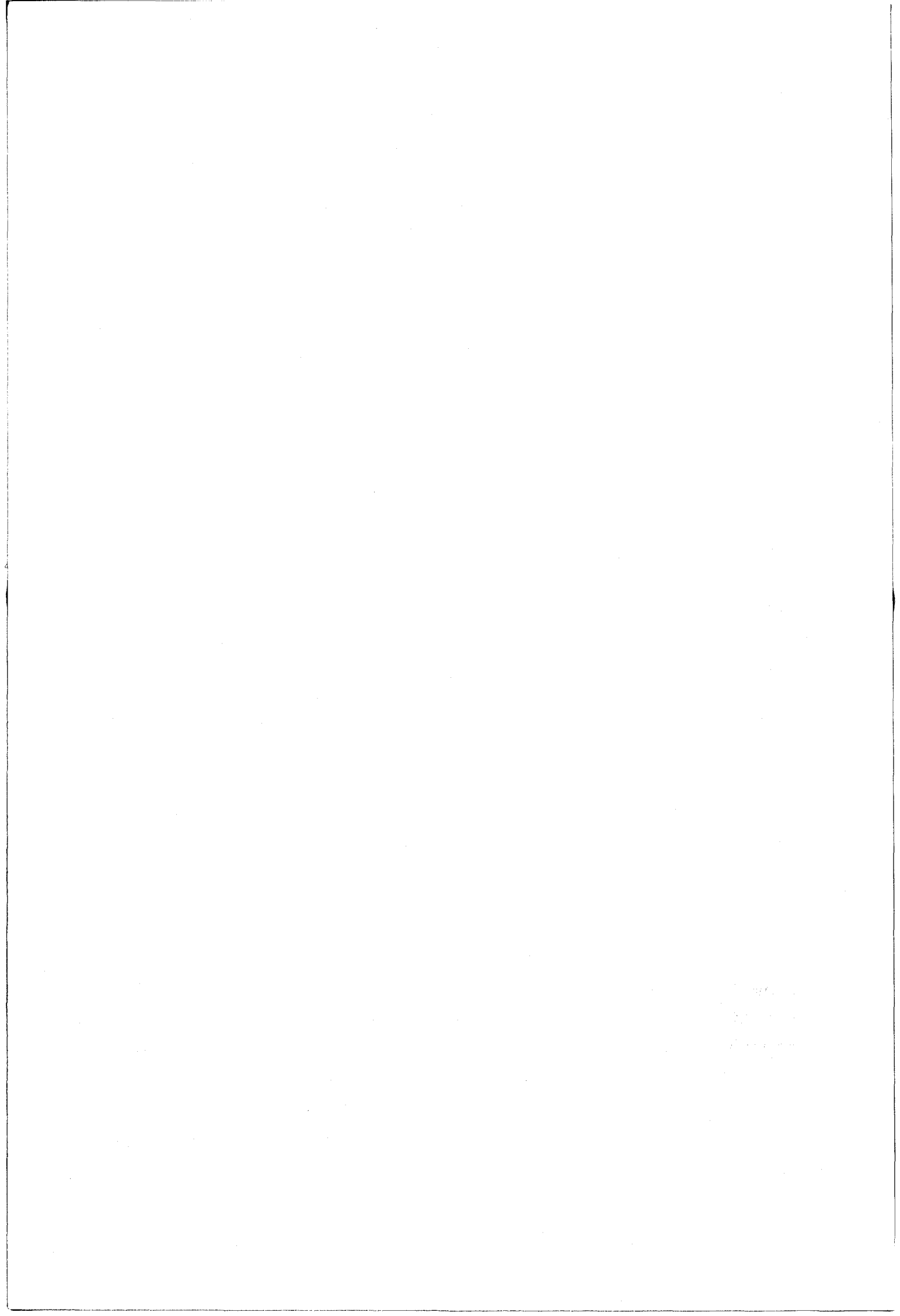
fait "vieillir" dans des conditions différentes. Dans un premier temps nous avons mesuré leur T_g et leur Δn à un temps de vieillissement nul (1 heure après la déformation). L'échantillon A a séjourné à l'air, l'échantillon B quant à lui a séjourné sous vide et l'échantillon C a été immergé dans l'eau. Au bout d'une semaine nous avons remesuré les valeurs de T_g et de Δn de ces trois échantillons. Nous avons constaté, aux erreurs expérimentales près, que la valeur de Δn et celle de T_g , de l'échantillon B, n'ont pas changé, tandis que celles des échantillons A et C ont diminué ($T_g^B > T_g^A > T_g^C$) de même que $\Delta n^B > \Delta n^A > \Delta n^C$. Ensuite nous avons laissé l'échantillon B vieillir à l'air. Au bout d'une semaine nous avons constaté un effet similaire à celui observé sur l'échantillon A. Donc la diffusion de l'humidité de l'air semble bien être la cause de la diminution de la valeur de T_g avec le temps, et la chute de la biréfringence n'est pas incompatible avec cette hypothèse (car nous avons pensé dans un premier temps que cet effet était dû à une relaxation de la déformation). Une évolution similaire a été observée pour des échantillons initialement recuits à 80°C (Figure 60).

Pour préciser les mécanismes intervenant dans ce processus de diffusion, il serait intéressant de réaliser une étude systématique dans des atmosphères à taux d'humidité contrôlée et de caractériser d'éventuelles microporosités (se propageant lors de la déformation de l'échantillon) à l'aide d'un microscope à balayage à haute résolution. Les essais qui ont été entrepris dans le cadre de cette étude n'ont, pour l'instant, apporté aucune preuve de l'existence de ces microporosités, qui pourraient cependant expliquer l'amplitude de plus en plus prononcée de ce mécanisme de plastification externe, en fonction du taux de déformation homogène λ_p .

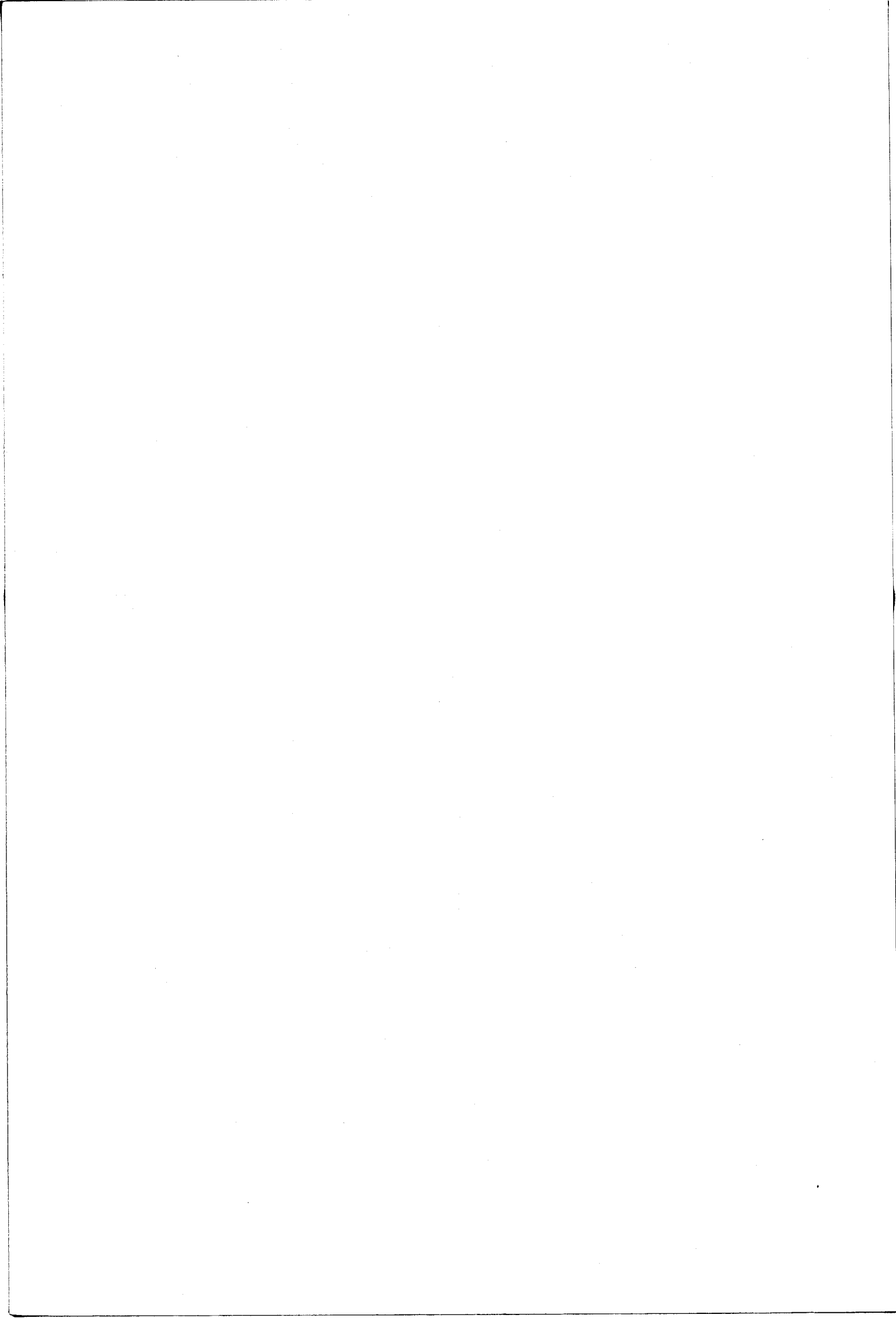
FIG 60 : VARIATION DE LA TEMPÉRATURE DE
TRANSITION VITREUSE D'UN ÉCHANTILLON
RECUIT À 80°C, AVEC LE TEMPS DE
SÉJOUR À LA TEMPÉRATURE AMBIANTE



BUS
LILLE



C O N C L U S I O N



Dans le contexte particulier de cette étude, dont l'objectif est de trouver des corrélations entre l'histoire thermomécanique du polyéthylène téréphtalate amorphe et sa température de transition vitreuse, nous avons défini un protocole expérimental permettant des mesures comparatives et limitant au maximum la rétraction de l'échantillon. Nous sommes arrivés aux conclusions suivantes :

a) l'orientation moléculaire développée en déformation plastique est bien plus importante qu'en déformation homogène. Ainsi pour un même taux d'élongation, $\lambda \sim 4$, la biréfringence d'étirement a une valeur double de celle que l'on observe en déformation homogène. Tous les paramètres mesurés (densité, taux de cristallinité, biréfringence d'étirement, rapport dichroïque, fonction d'orientation) amènent à cette constatation. Ceci a également été confirmé par d'autres études menées au laboratoire par diffraction des rayons X aux petits angles (59) et par mesure de la force de rétraction (60).

b) l'existence, en déformation homogène, d'une zone critique ($\lambda_p \sim 2,5$) qui définit deux réponses différentes à la déformation, comme le confirment d'autres travaux (22, 24, 32, 37). Certaines études portent à penser que c'est l'état d'orientation Δn , qui définit le mieux cette zone critique et non le taux d'élongation λ_p , ainsi qu'il se dégage des résultats portant sur la décharge de la contrainte à chaud.

c) en-dessous de ce point critique, le matériau reste sensiblement amorphe et la diminution de la température vitreuse semble être liée à un effet de volume. Deux hypothèses peuvent être retenues : transfert de volume libre par isomérisation gauche-trans et (ou) dilatation élastique. Les mesures de dichroïsme infra-rouge permettent de retenir l'hypothèse d'une redistribution du volume libre au sein du matériau. Cependant la perte relativement importante de

l'orientation, lors de la décharge à chaud de l'échantillon, ne nous a pas permis de se prononcer sur la deuxième hypothèse. Mais nous la retenons aussi, car il nous semble peu probable que le coefficient de Poisson, du PET à l'état caoutchoutique, soit égal à 0,5. Cet aspect de cette étude pourrait conduire à des développements ultérieurs.

d) au-delà de ce taux d'élongation, une orientation moléculaire importante, induit une cristallisation sous étirement. La valeur de la température de transition vitreuse augmente rapidement avec le taux d'extension, conformément à la théorie statistique de GIBBS et DI MARZIO. Il semble donc que c'est la contribution entropique (création d'ordre) qui soit prépondérante dans le calcul de T_g . La superposition presque parfaite de la fonction d'orientation mesurée en absorption infra-rouge et de la courbe théorique (calculée dans l'hypothèse d'une déformation affine) vérifie bien le modèle de déformation d'un réseau caoutchoutique gaussien. Ce résultat rejoint ceux obtenus par mesure de la force de rétraction (60).

Aux très grands taux de déformation ($\lambda_p > 4,5$), et étant donnée la faible vitesse de traction, nous observons un désenchevêtrement progressif des chaînes élastiques actives, qui produit un écart par rapport aux courbes théoriques. Il serait intéressant de porter notre attention sur des produits ayant subi une post-condensation plus poussée, de façon à limiter ce processus de désenchevêtrement.

e) l'humidité de l'air diffuse dans le PET déformé et le plastifie. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la déformation est importante. Cette plastification, qui produit une désorientation non négligeable des chaînes du réseau, abaisse notablement sa température de transition vitreuse. Une étude de vieillissement dans une atmosphère à taux d'humidité variable nous semble nécessaire, afin de mieux cerner cette évolution.

En conclusion nous avons, grâce à cette approche particulière, pu dégager quelques mécanismes fondamentaux intervenant dans les processus de déformation homogène et plastique. La structuration par orientation des chaînes, conduisant à un produit semi-cristallin, ne facilite pas toujours l'interprétation des résultats que nous avons pu dégager. Il semble donc utile d'étendre cette étude à d'autres polymères totalement amorphes pour confronter l'ensemble des conclusions émises dans cette étude.

1870

1871

1872

1873

1874

1875

1876

1877

1878

1879

1880

1881

1882

1883

1884

1885

1886

1887

1888

1889

1890

1891

1892

1893

1894

1895

1896

1897

1898

1899

1900

1901

1902

1903

1904

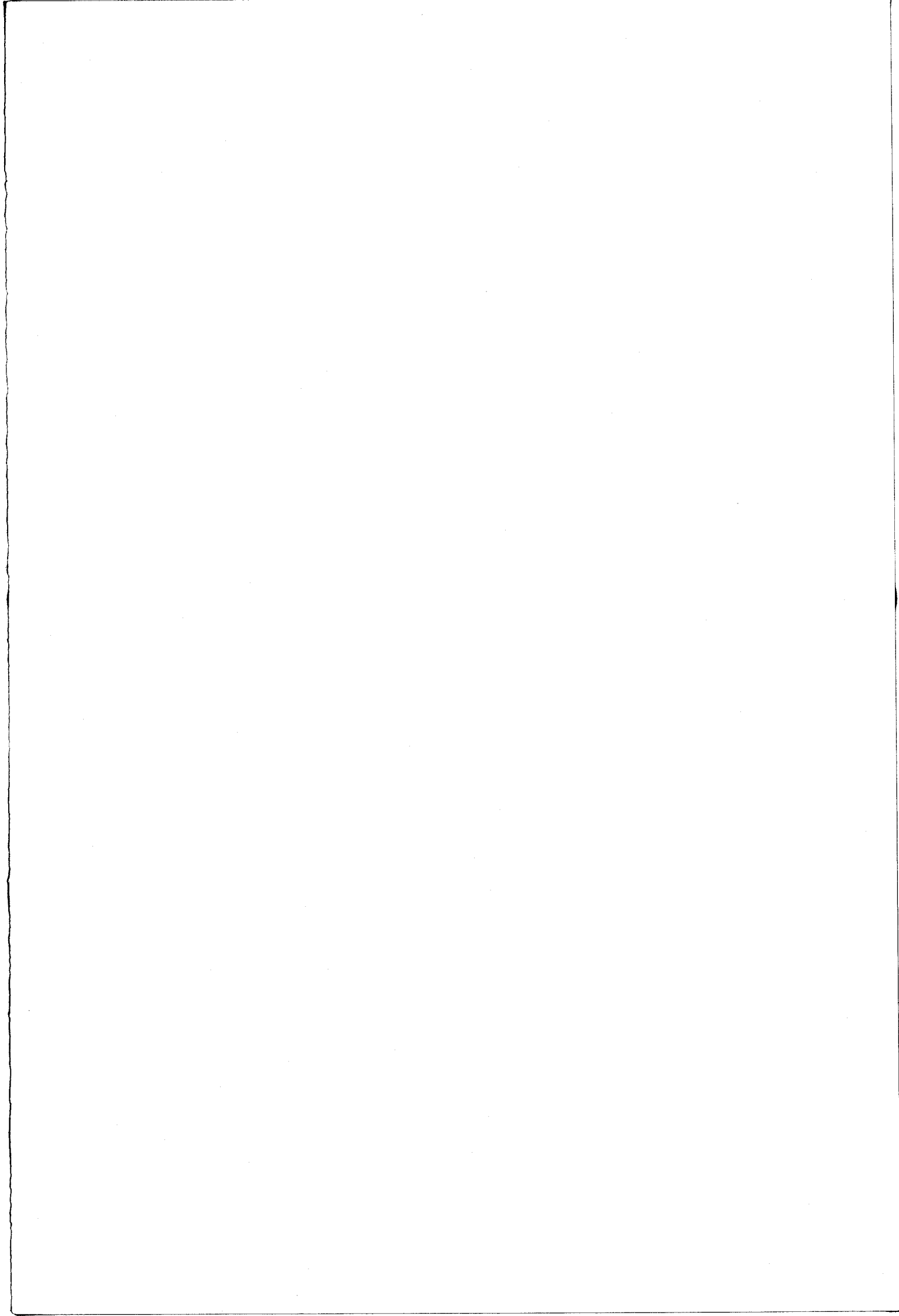
1905

ANNEXE I

NATURE DES TRANSITIONS DU LIQUIDE

Le domaine d'existence de l'état liquide est limité par l'équilibre entre les forces d'attraction moléculaire (cohésion) et les forces de dispersion thermique, les premières l'emportent sur les secondes. Le domaine d'équilibre du liquide se situe dans un intervalle de pression et de température. On peut concevoir le liquide à T et P constants, comme un milieu réactionnel en équilibre statistique $(A_i + A_j \xrightleftharpoons{k_{ij}} A_i, A_j)$. k_{ij} étant une probabilité, ou une vitesse, dont l'inverse mesure la durée de vie moyenne τ_{ij} du complexe $A_i A_j$. Une sollicitation extérieure déplace cet équilibre, et les propriétés du liquide reflèteront le changement configurationnel correspondant. Si l'excitation extérieure est plus rapide que chacune de ces réactions, les particules du liquide paraîtront immobiles. Lorsque l'échelle des temps de sollicitations extérieures est du même ordre de grandeur que celle de l'établissement de l'équilibre structural, on observera une variation singulière des propriétés reflétant une véritable transition liquide-solide.

Dans ce cas, on peut déterminer la contribution des changements de configuration à la propriété mesurée, en fonction de la fréquence d'excitation ω . Au lieu de modifier la fréquence, on peut aussi faire varier la température, ce qui entraîne une variation des temps τ_{ij} , et l'on pourra observer le même phénomène de transition lorsque $\omega \cdot \tau_{ij}$ est de l'ordre de l'unité. Le nombre et la nature de ces transitions dépendent des paramètres moléculaires du liquide.



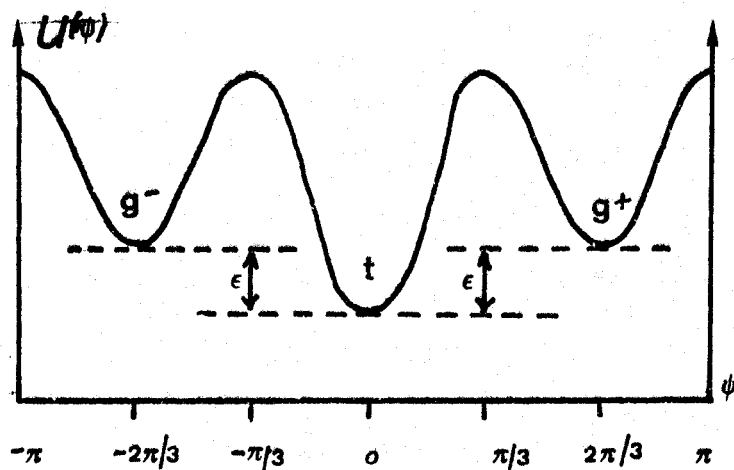
ANNEXE II

THEORIE DE GIBBS ET DI MARZIO

Soit un réseau de N sites comprenant n_1 trous et n_2x segments issus de n_2 chaînes macromoléculaires. Les fractions, en volume libre et en polymère, sont définies par les relations suivantes :

$$v_1 = \frac{n_1}{N} \quad v_2 = \frac{n_2x}{N} \quad \text{avec } N = n_1 + n_2x$$

Supposons que chaque chaîne soit positionnée dans le réseau par son premier segment, de façon à ce que tous les deuxièmes segments aient quatre positions vacantes autour du premier. Les $n_2(x-2)$ segments qui restent, sont répartis d'après le modèle tétraédrique des angles de valence du carbone à l'état cristallin. D'après ce modèle la position énergétiquement la plus favorable est celle d'un zig-zag planaire (conformation trans) conformément à la description d'une chaîne paraffinique à l'état cristallin. Les deux autres positions en coudes (gauches) nécessitent un supplément d'énergie ϵ , par rapport à la position la plus stable (trans), qui mesure la rigidité intrinsèque de la chaîne.



Fonction potentielle

II.2

L'énergie de chaque état est définie par deux paramètres :

- le nombre de trous n_1
- la fraction en coudes f

L'énergie totale du système s'écrit :

$$E(n_1, f) = K.n_1 + f(x-2).e.n_2$$

où K est une constante qui dépend de la température.

Le calcul du nombre total de conformations résultant de la distribution de $n_2 x$ segments dans un réseau de N sites se décompose comme suit :

- Ω_1 qui exprime le nombre de complexions résultant de la répartition de $fn_2(x-2)$ coudes et $(1-f)n_2(x-2)$ zig-zag planaires parmi $n_2(x-2)$ segments.

$$\Omega_1 = \frac{[n_2(x-2)]!}{[fn_2(x-2)]! [(1-f)n_2(x-2)]!}$$

- Ω_2 définit le gain d'entropie dû à la présence de deux positions iso-énergétiques pour les $fn_2(x-2)$ coudes :

$$\Omega_2 = 2^{fn_2(x-2)}$$

- Ω_3 représente le gain d'entropie lié au positionnement des n_2 premiers segments dans N cases :

$$\Omega_3 = \frac{N!}{n_2! (N-n_2)!}$$

- Ω_4 dénombre le gain d'entropie résultant de la répartition des n_2 deuxièmes segments dans les $4 n_2$ sites vacants, contigus aux n_2 premiers segments :

$$\Omega_4 = 4^{n_2}$$

- Ω_5 exprime la perte d'entropie liée au double dénombrement de chaque segment de la chaîne; l'ordre d'enchaînement des séquences d'une chaîne ne modifie en rien l'état du système :

$$\Omega_5 = 1/2^{n_2}$$

- et Ω_6 est une correction qui tient compte de l'effet du volume exclu interdisant à deux segments d'occuper le même site :

$$\Omega_6 = \frac{(N-n_2)!}{(N-n_2x)! N^{n_2(x-1)}}$$

Dans ce modèle les $n_2(x-2)$ derniers segments sont répartis au hasard dans les sites vacants du réseau, avec la seule restriction du volume exclu et de la présence des $fn_2(x-2)$ coudes. Cette description qui s'apparente à un modèle monomérique, est basée sur le fait que la fraction en volume libre à une température proche de celle de la transition vitreuse (T_g), est très faible de sorte qu'un enchaînement des séquences d'une chaîne ne modifie guère l'entropie du système.

A chaque configuration $\Omega_i = \Omega_1 \Omega_2 \Omega_3 \Omega_4 \Omega_5 \Omega_6$ du système d'énergie E_i la fonction de partition s'écrit :

$$G = - RT \text{ Log } \sum_i \Omega_i e^{-E_i/RT} \quad [\text{II.1}]$$

grandeur qui permet de calculer l'ensemble des fonctions thermodynamiques liées à la configuration du système.

Les conditions d'équilibre thermodynamique imposent que l'enthalpie libre G soit minimum, donc E maximum.

$$G = - RT \text{ Log } \left[\Omega e^{-\frac{E(n_1, f)}{RT}} \right] = - RT \text{ Log } \Omega + E(n_1, f) \quad [\text{II.2}]$$

avec :

$$\frac{\partial G}{\partial f} = 0 \quad [\text{II.3}]$$

et

$$\frac{\partial G}{\partial n_1} = 0 \quad [\text{II.4}]$$

L'application de la relation [II.3] conduit à définir la variation de f en fonction de la température, l'énergie ϵ étant fixe,

$$f = 2 \left(\frac{e^{-\epsilon/RT}}{1 + 2 e^{-\epsilon/RT}} \right) \quad [\text{II.5}]$$

qui est une fonction décroissante de la température de limite $2/3$ lorsque T tend vers l'infini.

En introduisant la relation [II.5] dans la relation [II.2], le résultat final décrit la variation de T_g en fonction du nombre de motifs constitutifs (masse moléculaire).

$$\frac{1}{x-2} \left[\frac{v_1}{xv_2} \cdot \text{Log } v_1 - \text{Log } 2x + (x-1) \right] = \frac{2e^{-\epsilon/RTg}}{1+2e^{-\epsilon/RTg}} \cdot \frac{\epsilon}{RTg} + \text{Log}(1+2e^{-\epsilon/RTg}) \quad [\text{II.6}]$$

Partant de ce résultat, DI MARZIO (11) calcule l'entropie totale d'un réseau polymère soumis à un étirement uniaxial en écrivant que l'entropie totale (S_T) pour un élastomère déformé est :

$$S_T = S_c + \Delta S_e \quad [\text{II.7}]$$

où S_c est l'entropie du système réticulé donnée par :

$$S_c = \frac{\Delta C_p}{T} \cdot dT \quad [\text{II.8}]$$

où ΔC_p est la variation de la chaleur spécifique totale par unité de volume de l'échantillon moins la valeur obtenue par extrapolation de la partie amorphe et ΔS_e la variation d'entropie configurationnelle.

Les hypothèses de base de cette théorie sont :

- le polymère est initialement amorphe
- il se trouve à l'état caoutchoutique ($T_0 > T_g$)
- on suppose le principe de la déformation affine vérifié
- la déformation se fait sans changement de volume
- le réseau créé par la réticulation est parfait (sans défauts de structure)
- le polymère obéit à la théorie statistique de GAUSS.

Or d'après TRELOAR (15) on a :

$$\Delta S_e = - \frac{1}{2} Nk (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad [\text{II.9}]$$

pour un polymère obéissant à la théorie statistique de GAUSS.

k étant la constante de BOLTZMANN

$\lambda_i = l_i / l_{i0}$ taux de déformation unidirectionnel

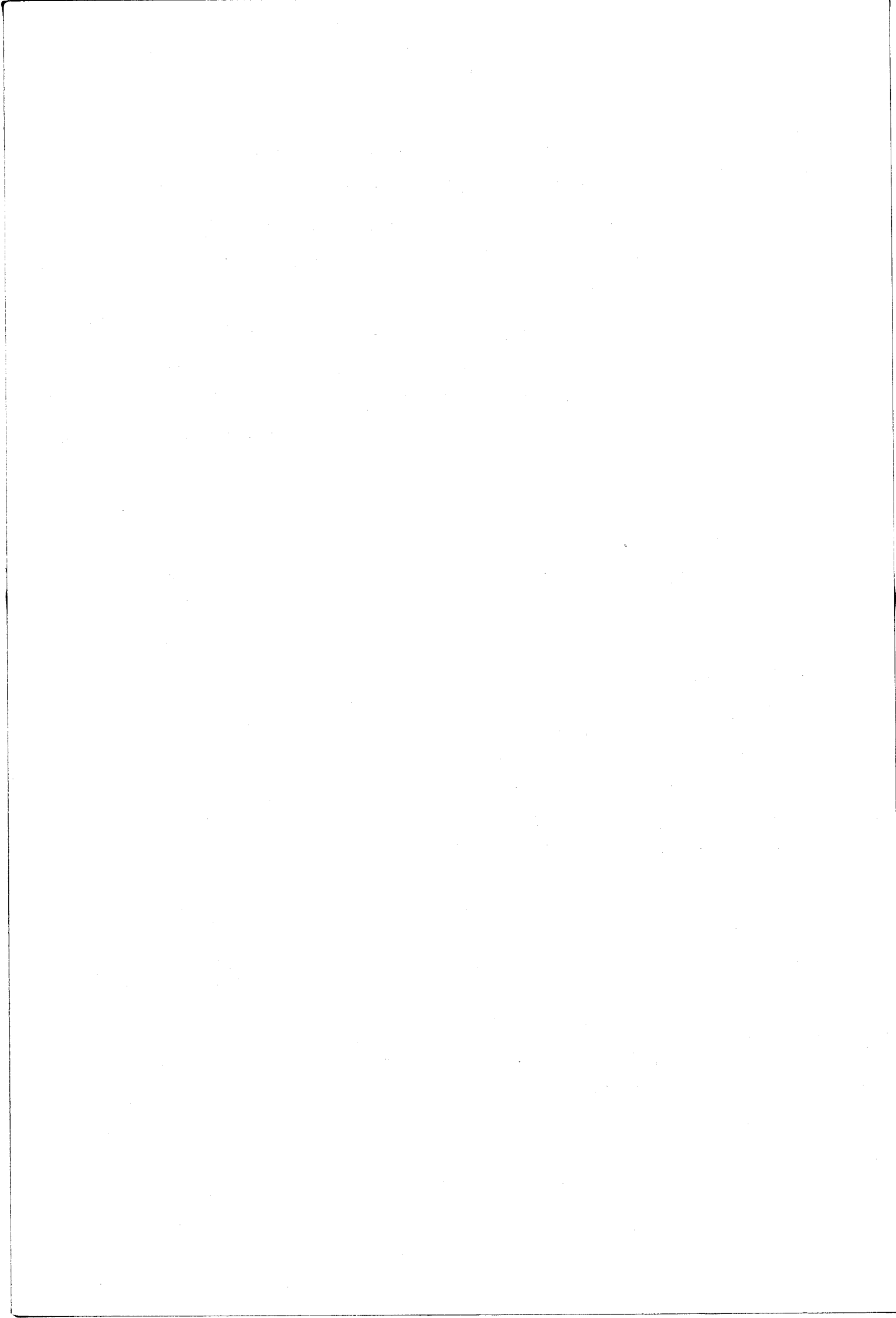
N étant le nombre de chaînes.

Comme à la température de transition vitreuse, on a une entropie configurationnelle nulle pour le système, l'équation [II.7] devient [II.10].

$$S_c + \Delta S_e = 0 \quad [\text{II.10}]$$

en remplaçant S_c et ΔS_e par leurs expressions données en [II.8] et [II.9] :

$$\Delta C_p \int_{T(1)}^{T(\lambda)} \frac{dT}{T} = \frac{1}{2} (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad [\text{II.11}]$$



d'où l'on tire les relations suivantes :

$$C_p \log \frac{T(\lambda)}{T(1)} = \frac{1}{2} Nk (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3)$$

$$\log \frac{T(\lambda)}{T(1)} = \frac{Nk}{2 \cdot \Delta C_p} (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad [\text{II.12}]$$

En supposant que la déformation se fait à volume constant ($\Delta v = 0$), ce qui revient à dire que $\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3 = 1$, pour une déformation de taux λ dans une direction (ex $\lambda_1 = \lambda$) on a :

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \lambda \\ \lambda_2 &= \lambda_3 = \lambda^{-1/2} \end{aligned}$$

et sachant que le module élastique expérimental G se met sous la forme :

$$G = N \cdot k \cdot T_0$$

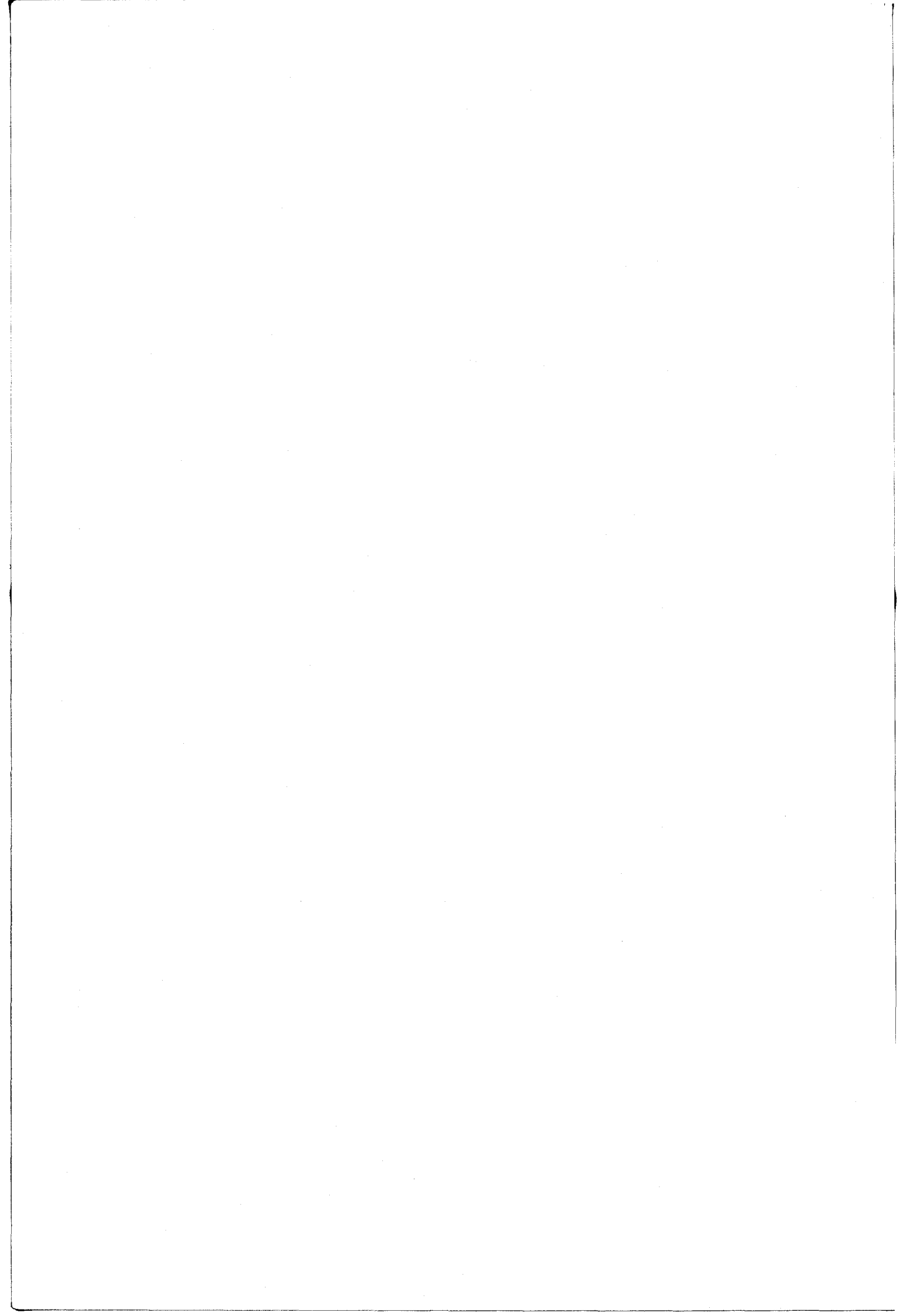
(T_0 est la température à laquelle on a mesuré G)

l'expression [II.12] devient [II.13]

$$\log \frac{T(\lambda)}{T(1)} = \frac{G}{2 T_0 \Delta C_p} (\lambda^2 + 2 \lambda^{-1} - 3) \quad [\text{II.13}]$$

d'où l'on tire l'expression finale exprimant la variation de la température de transition vitreuse T_g avec le taux de déformation λ pour un état caoutchoutique de la matière ($T_0 > T_g$).

$$T_g(\lambda) = T_g(1) \exp \frac{G}{2 T_0 \Delta C_p} (\lambda^2 + 2 \lambda^{-1} - 3)$$

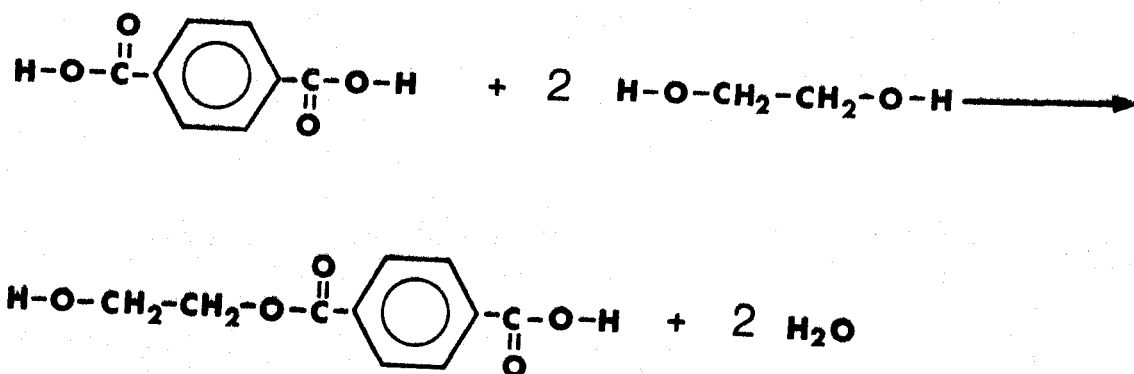


ANNEXE III

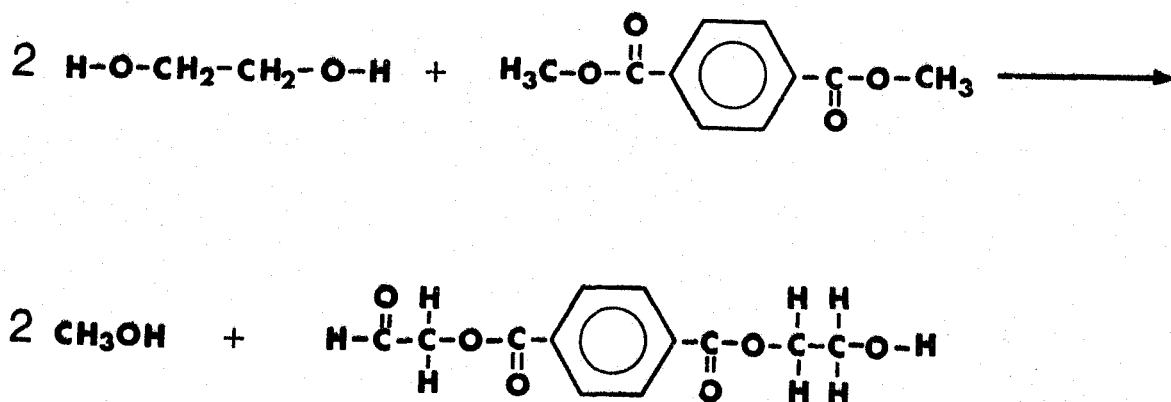
. Le polyéthylènetéréphtalate est un polyester qui est obtenu par polycondensation.

. L'ester peut être obtenu par deux voies différentes :

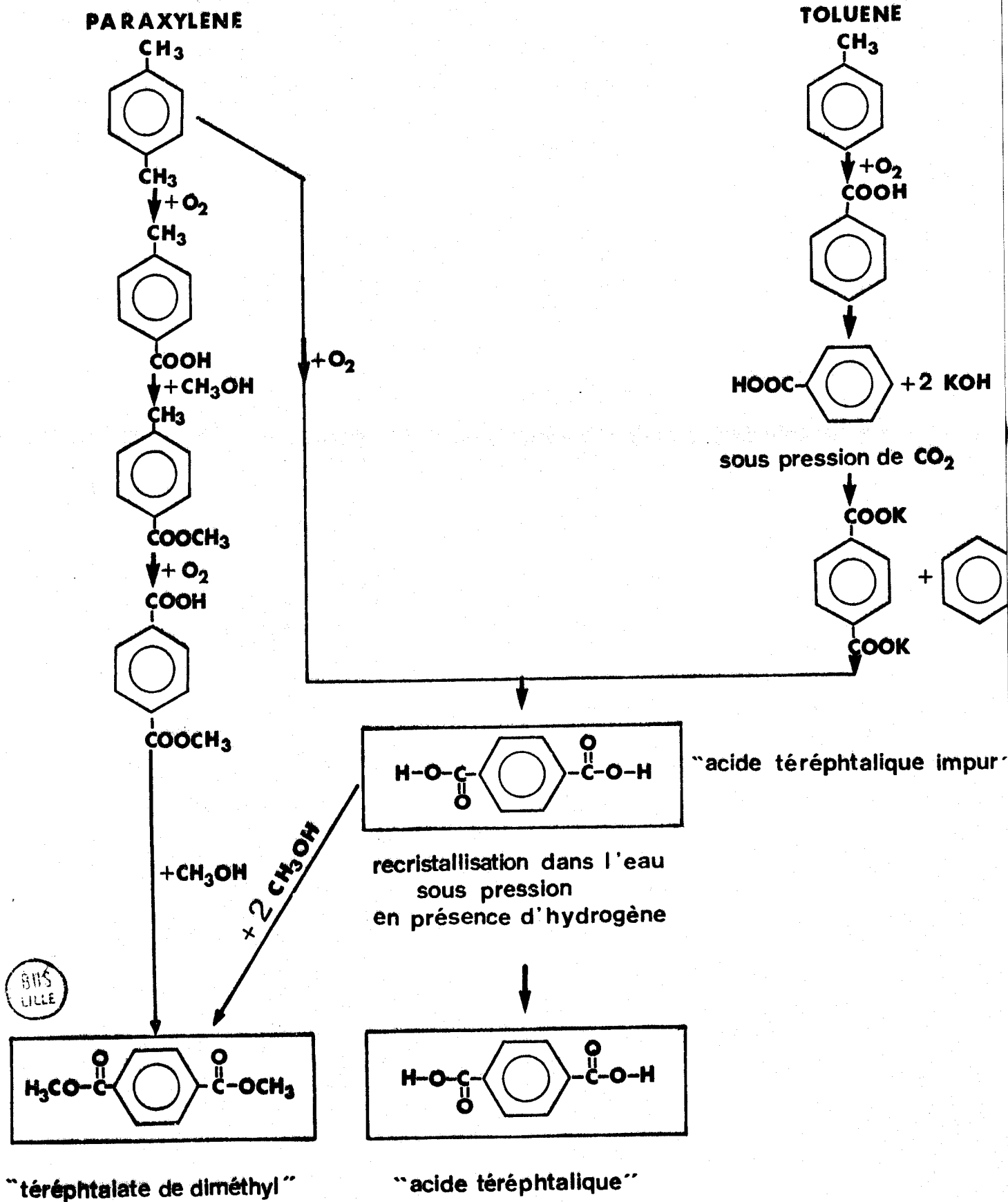
- Soit par estérification directe de l'acide téréphtalique sur l'éthylène glycol, par élimination d'eau, selon le schéma réactionnel suivant :



- Soit par réaction de l'éthylène glycol sur le téréphtalate de diméthyle, selon le schéma réactionnel suivant :



. Le second procédé est le plus utilisé
 Obtention de l'acide téréphtalique et du téréphtalate de diméthyl.

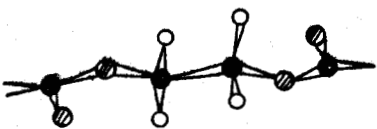
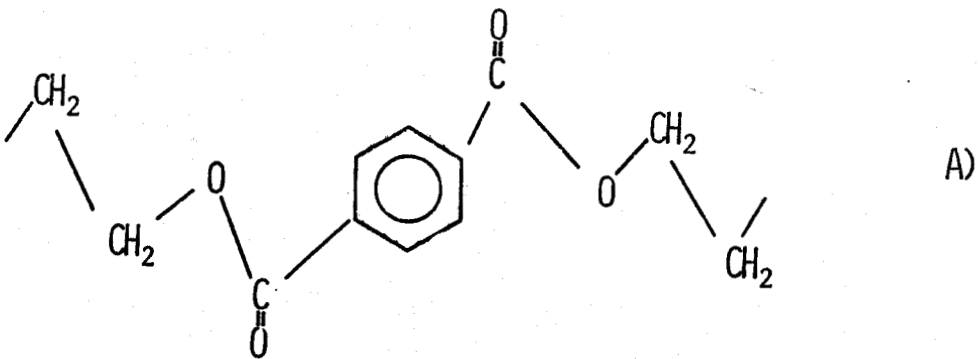


III.3

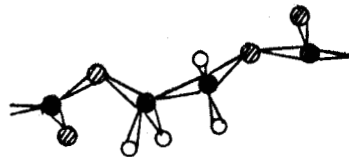
Le produit final se présente sous forme de granulés. Ceux-ci sont étuvés, afin d'éliminer l'eau dont la présence entraîne la dégradation des propriétés du polymère. Le film est obtenu par extension et se présente dans son état amorphe.

Ceci appelle trois remarques :

- i) C'est un polymère linéaire
- ii) Les chaînes polymère de motif de répétition (A) sont symétriques et il existe deux formes isomériques (B), donc elles peuvent se compacter et le polymère peut cristalliser.



conformation trans

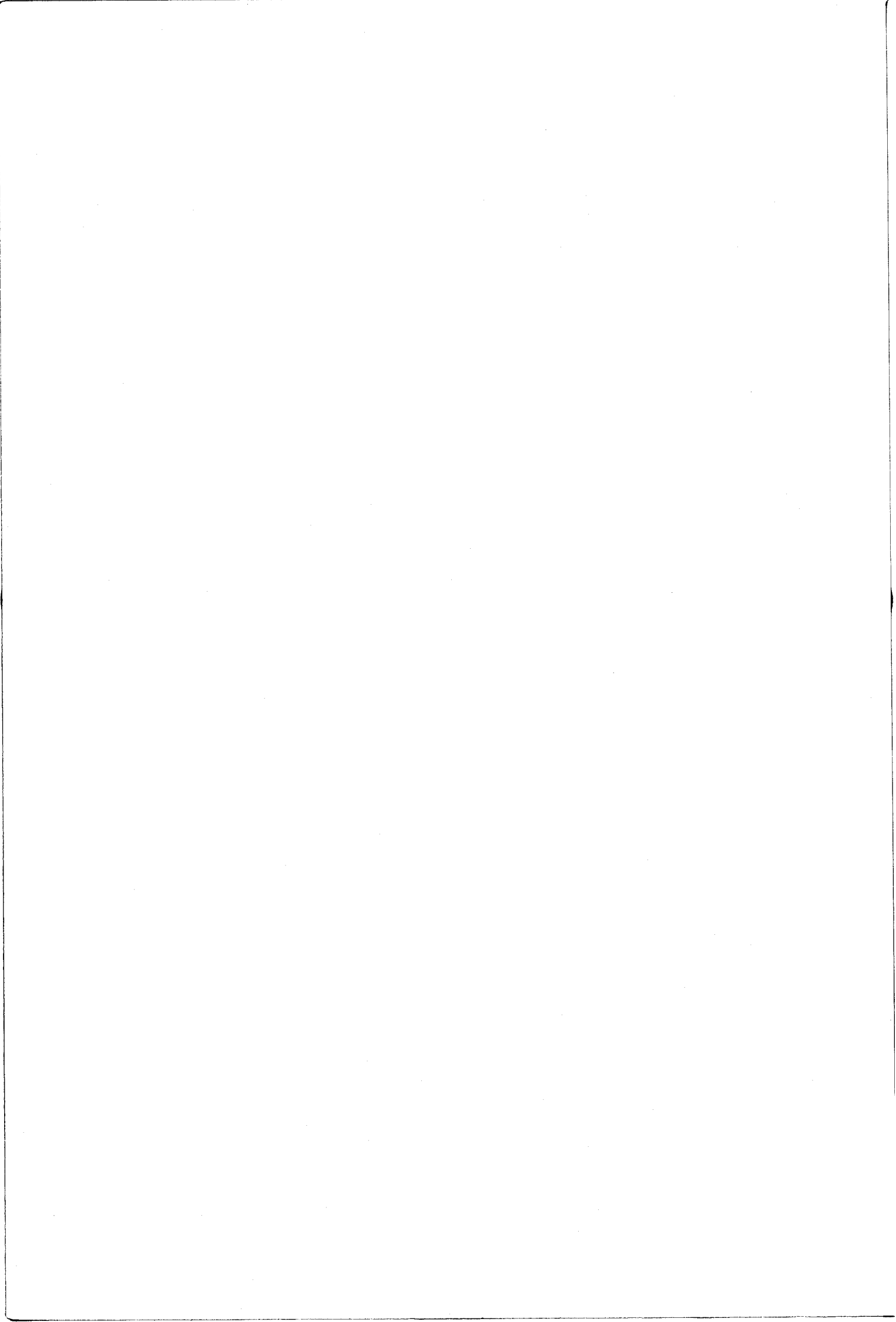


B)

conformation gauche

- carbone
- ⊙ oxygène
- hydrogène

- iii) Cet équilibre peut se déplacer, par élimination d'eau, à température élevée (traitement de post-condensation) et on peut obtenir de grandes masses ($\overline{M}_n \sim 100\ 000$). La polydispersité ($I = \overline{M}_w/\overline{M}_n$) est de l'ordre de 2.



BIBLIOGRAPHIE

- 1 - T.A. LITOVITZ, T. Lyon, *J. Acoust. Soc. Am.*, 30, 856, (1958).
- 2 - W. KAUSMANN, *Chem. Rev.*, 43, 219, (1948).
- 3 - P.J. FLORY, "Principles of Polymers Chemistry", Cornell University Press, 1953.
- 4 - J.H. GIBBS, E.A. DI MARZIO, *J. Chem. Phys.*, 28, 373, (1958).
- 5 - J.H. GIBBS, E.A. DI MARZIO, *J. Chem. Phys.*, 28, 807, (1958).
- 6 - T.G. FOX, P.J. FLORY, *J. Appl. Phys.*, 21, 581, (1950).
- 7 - R. SIMHA, R.F. BOYER, *J. Chem. Phys.*, 37, 1003, (1962).
- 8 - M.L. WILLIAMS, R.F. LANDEL, T.D. FERRY, *J. Amer. Soc.*, 77, 3701, (1955).
- 9 - A.K. DOOLITTLE, *J. Appl. Phys.*, 22, 1471, (1951).
- 10 - E.A. DI MARZIO, J.H. GIBBS, *J. Polym. Sci.*, 40, 121, (1959).
- 11 - E.A. DI MARZIO, *J. Res. Nat. Bur. Stand., Sect. A*, 68, 611, (1964).
- 12 - A.J. KOVACS, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.*, Bd.3, S.394-507, (1963).
- 13 - L.C.E. STRUIK, "Physical Aging in amorphous Polymers and other Materials", ELSEVIER, Amsterdam, 1978.
- 14 - R.N. HAWARD, "The Physics of glassy Polymers", Applied Science Publishers Ltd, London, 1973.
- 15 - L.R.G. TRELOAR, "The Physics of Rubber Elasticity", Oxford University Press, London, 1967.
- 16 - M.J. MOONEY, *J. Appl. Phys.*, 11, 582, (1940).
- 17 - R.S. RIVLIN, *J. Appl. Phys.*, 18, 444, (1947).

- 18 - W. KÜHN, G. GRÜN, *Kolloid Zeits*, 101, 248, (1942).
- 19 - A. NADAI, "Theory of Flow and Fracture of Solids",
Mc Graw-Hill, New-York, 1950.
- 20 - I.M. WARD, "Structure and Properties of oriented Polymer",
Applied Science Publishers, London, 1975.
- 21 - S.M. CRAWFORD, *Kolsky, Proc. Phys. Soc.*, B64, 119, (1951).
- 22 - P.R. PINNOCK, I.M. WARD, *Trans. Farad. Soc.*, 62, 1308,
(1966).
- 23 - R.J. SAMUELS, "Structured Polymer Properties", Wiley,
New-York, 1974.
- 24 - A.J. DE VRIES, C. BONNEBAT, J. BEAUTEMPS, *Polym. Sympos.*,
Interscience Publication, 58, 109, (1977).
- 25 - R. ZBINDEN, "Infrared Spectroscopy of Hight Polymers",
Academic Press, New-York, 1964.
- 26 - R.D.B. FROZER, *J. Opt. Soc. Am.*, 43, 929, (1953).
- 27 - R.D.B. FROZER, *J. Chem. Phys.*, 28, 1113, (1958).
- 28 - M. BEER, *Proc. Roy. Soc.*, A236, 136, (1956).
- 29 - O. KRATKY, *Kolloid Z.*, 64, 213, (1933).
- 30 - W. KUHN, F. GRÜN, *Ibid.*, 101, 248, (1942).
- 31 - R.J. ROE, W.R. KRIGBAUM, *J. Appl. Phys.*, 35, 2215,
(1964).
- 32 - A. CUNNINGHAM, I.M. WARD, H.A. WILLIS, V. ZICHY, *Polymer*,
15, 749, (1974).
- 33 - R.S. STEIN, F.H. NORRIS, *J. Polym. Sci.*, 21, 381, (1956).
- 34 - P.H. HERMANS, "Physics and Chemistry of cellulose Fibers",
Elsevier, London, 1949.
- 35 - G.R. TAYLOR, S.R. DARIN, *J. Appl. Phys.*, 26, 1075, (1955).
- 36 - S.W. ALLISON, I.M. WARD, *Brit. J. Appl. Phys.*, 18, 1151,
(1967).
- 37 - J.M. PERENA, R.A. DUCKETT, I.M. WARD, *J. Appl. Polym. Sci.*,
25, 1381, (1980).

- 38 - R. WUNDERLICH, D.M. BODILY, M.M. KAPLAN, *J. Appl. Phys.*, 35, 95, (1964).
- 39 - K.H. ILLERS, *Makromol. Chem.*, 127, 1, (1969).
- 40 - E.S. WATSON, M.J. O'NEILL, J. JUSTIN, N. BRENNER, *Analy. Chem.*, 36, 1233, (1964).
- 41 - F. RIETSCH, Thèse soutenue à l'U.S.T de Lille, N° d'ordre 342, 1976.
- 42 - R.N. HAWARD, *Colloïd and Polym. Sci.*, 258, 643, (1980).
- 43 - G. FARROW, I.M. WARD, *Polymer*, 1, 330, (1960).
- 44 - A. MIYAKE, *J. Polym. Sci.*, 38, 479, (1959).
- 45 - G. FARROW, I.M. WARD, *Polymer*, 1, 330, (1960).
- 46 - R.G.J. MILLER, N.A. WILLIS, *J. Polym. Sci.*, 19, 485, (1956).
- 47 - P.G. SHMIDT, *J. Polym. Sci., A*, 1, 1271, (1963).
- 48 - B. JASSE, J.L. KOENIG, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, 17, 61, (1979).
- 49 - Y. KOBAYASHI, S. OKAJIMA, A. NARITA, *J. Appl. Polym. Sci.*, 11, 2515, (1967).
- 50 - A. CARTON, D.J. CARLSSON, L.L. HOLMES, D.M. WILLES, *J. Appl. Polym. Sci.*, 25, 1505, (1980).
- 51 - G.M. BHATT, J.P. BELL, *J. Polym. Sci., J. Phys. Ed.*, 14, 575, (1976).
- 52 - J.L. KOENIG, S.W. CORNELL, *J. Polym. Sci.*, 22, 1019, (1969).
- 53 - A.J. CHOMPFF, S. NEWMAN, "Polymer Networks", Plenum Press, New-York, 1971.
- 54 - E. ITO, T. HATAKEYAMA, *J. of Polym. Sci.*, 12, 1477, (1974).
- 55 - ROTH, WOOD, *J. Appl. Phys.*, 15, 749, (1944).
- 56 - GEE, STERN, TRELOAR, *Ibid.*, 46, 1101, (1950).
- 57 - D.C. PERVORSEK, R.H. BUTLER, H. REIMSCHUESSEL, dans "Structure and properties of Polymer Films" de R.W. LENZ et R.S. STEIN, Plenum Press, New-York, 1973.

- 58 - J. VANACEK, J. JANACEK, *J. Polym. Sci., Symposium N° 53*,
325, (1975).
- 59 - F. JUTEAU, J.P. CAVROT, F. RIETSCH, *Polym. Bul.*, 4, 211,
(1981).
- 60 - J.C. ENGELAERE, J.P. CAVROT, F. RIETSCH, *Eur. Polym. J.*,
16, 721, (1980).

