

50376
1988
123

50376
1988
123

N° d'ordre : 263

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Spécialité : Physique du Solide

par

Raymond-Gentil ELENGA



ETUDE DE LA STRUCTURE DU POLYETHYLENETEREPHTALATE : INFLUENCE DES TRAITEMENTS THERMIQUES ET DE LA DEFORMATION

Soutenue le 23 Septembre 1988 devant la Commission d'Examen

C. LOUCHEUX
J.M. HAUDIN
B. JASSE
F. RIETSCH
R. SEGUELA

Professeur USTL Flandres Artois
Directeur de Recherches CNRS
Directeur de Recherches CNRS
Professeur USTL Flandres Artois
Chargé de Recherches CNRS

Président
Rapporteur
Rapporteur
Directeur de Thèse
Examineur

A la mémoire de mon père,

à toute ma famille.

Cette étude a été réalisée au Laboratoire "Structures et Propriétés de l'état solide" dont je remercie le Directeur, Monsieur le Professeur J.C. DOUKHAN, de m'y avoir accueilli.

Je tiens tout particulièrement à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur F. RIETSCH pour m'avoir reçu dans son groupe et dirigé dans ce travail, et à Monsieur R. SEQUELA, Chargé de Recherches au CNRS, qui a assuré l'encadrement.

Monsieur le Professeur C. LOUCHEUX a accepté de présider le jury de cette thèse, je l'en remercie vivement. Egalement, je remercie Messieurs J.M. HAUDIN et B. JASSE pour avoir accepté d'examiner ce travail et faire partie du jury.

Mes remerciements vont aussi à tous les membres du laboratoire qui m'ont aidé dans la réalisation de ce travail, et particulièrement à C. BOUCHERON.

Mesdames LAVERDISSE et SAINLEGER ont respectivement assuré la dactylographie et la reproduction de cette thèse, je les en remercie.

SOMMAIRE

	Page
<u>Introduction</u>	1
Caractéristiques physiques des films	3
I - Effet du traitement thermique sur la morphologie cristalline	4
I - 1. Analyse thermique du PET cristallisé	4
I - 2. Etude de la cristallisation et du recuit au microscope optique	10
I - 3. Etude de la cinétique de cristallisation par les lois d'Avrami-Evans et Ozawa	12
II - Analyse thermique des PET étirés	
II-1 Influence de l'étirage sur le comportement thermique du PET cristallisé	18
II-2 Influence de la température et de la vitesse d'étirage sur le comportement thermique du PET amorphe	
III - Proposition d'un modèle de transformation de morphologie au recuit	23
IV - Influence de la transformation morphologique sur les propriétés mécaniques	34
IV-1 Etirabilité	34
IV-2 Orientation	37
IV-3 Contraintes de rétraction	44
IV-4 Modules élastiques statiques et dynamiques	46
<u>Conclusion :</u>	50
Procédures et techniques expérimentales	
I - Préparation des films	53
2 - Cinétique de recristallisation - Recuit	55
3 - Densimétrie	61
4 - Déformation	63
5 - Biréfringence	64
6 - Dichroïsme infrarouge	65
7 - Essais de rétraction	68

8 - Diffraction des rayons X	71
9 - Module de Young	69
10 - Mesures viscoélastiques	70
Annexe I : Synthèses et réactions secondaires du PET	72
Annexe II : Loi d'Avrami-Evans : effet sur les paramètres n et k de l'incertitude sur la mesure du taux de cristallinité	74

INTRODUCTION

Depuis quelques années, dans le cadre de l'étude des mécanismes de déformation plastique de polymères amorphes ou semi-cristallins, le laboratoire s'est attaché à préciser l'évolution, sous déformation, de la morphologie cristalline et de la topologie de la matrice amorphe. Le caractère très versatile des polymères amène à prendre en considération l'ensemble des antécédents thermomécaniques "mémorisés" par le matériau.

Le polyéthylénétéréphtalate (PET) est un thermoplastique rigide, souvent amorphe à l'état isotrope, qui, outre son grand intérêt industriel, offre à l'expérimentateur les multiples facettes du comportement d'un polymère à l'état solide. Parmi celles-ci, on peut souligner l'isomérisation gauche-trans induite par étirement qui, à chaud ($T > T_g$) produit une consolidation topologique dont l'effet est important dans le processus de thermoformage du polyester. A froid ($T < T_g$), le taux naturel d'étirage dépend étroitement de l'état de prédéformation homogène ($T > T_g$) imposé au matériau. Cependant, l'apparition de domaines cristallins, lors de la déformation du PET, rend difficile et souvent approximative l'application d'un modèle moléculaire simple, rendant compte des lois de comportement du matériau.

Par ailleurs, quelques observations ont déjà souligné la relation étroite entre les propriétés mécaniques (particulièrement les propriétés ultimes) à la morphologie cristalline (taille et texture des domaines cristallins).

Dans le cas du PET semi-cristallin, le traitement thermique à haute température ($T > 220^{\circ}\text{C}$) a des conséquences spectaculaires (rupture fragile, déplacement du pic de fusion vers les basses températures, etc...) qui n'ont pas encore reçu d'explication satisfaisante.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à préciser l'incidence du traitement thermique imposé au matériau (température de cristallisation, traitement de recuit), notamment sur la morphologie cristalline et le comportement mécanique. C'est l'objet de cette étude qui se subdivise en deux parties :

- La première partie est consacrée à l'étude de l'effet du traitement thermique sur la morphologie cristalline. Un modèle de transformation morphologique y est proposé.
- La deuxième partie traite du comportement mécanique. Nous y étudions l'évolution du comportement mécanique en fonction du traitement thermique.

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES FILMS

Cette étude est menée sur quatre films de polyéthylèthéréphthalate (PET) fournis par la Société Rhones-Poulenc, dont les masses moléculaires moyennes en nombre (Mn) et les épaisseurs respectives sont portées dans le tableau ci-dessous. Le taux de cristallinité de chacun de ces films mesuré par analyse enthalpique différentielle est inférieure à 4%, leur biréfringence est négligeable.

	PET 1	PET 2	PET 3	PET 4
Mn	27 000	24 800	20 000	16 000
Epaisseur (μ)	250	150	150	250

I - EFFET DU TRAITEMENT THERMIQUE SUR LA MORPHOLOGIE CRISTALLINE

I-1 ANALYSE THERMIQUE DU PET CRISTALLISE

Par analyse enthalpique différentielle (A.E.D), nous avons étudié le comportement thermique en fonction du temps de recuit à 225°C des PET 1, 2 et 3 préalablement cristallisés à 170°C. Les thermogrammes de ces produits sont reportés sur les figures 1, 3 et 4. Ils présentent deux pics de fusion le pic basse température de fusion (pic BT) croît en amplitude avec le temps, tandis que le pic haute température de fusion (pic HT) s'amenuit. Après environ six heures de recuit, il ne subsiste plus que le pic BT, mais avec un profil très étroit caractéristique de la fusion d'une structure cristalline homogène. En outre, la température du pic BT augmente constamment avec le temps de recuit alors que celle du pic HT reste égale à 250°C pour le PET 3. A priori, cette augmentation de la température du pic BT peut être due à l'épaississement ou l'élargissement des cristaux, à la diminution des défauts en leur sein tout comme à la diminution de leurs énergies des surfaces.

Remarquons au passage que dans la plage des masses moléculaires étudiées ($M_n = 16\ 000$ à $27\ 000$), la cinétique des processus à l'origine de l'évolution des deux pics de fusion ne dépend pas beaucoup de la masse moléculaire : elle est légèrement plus lente pour les faibles masses moléculaires.

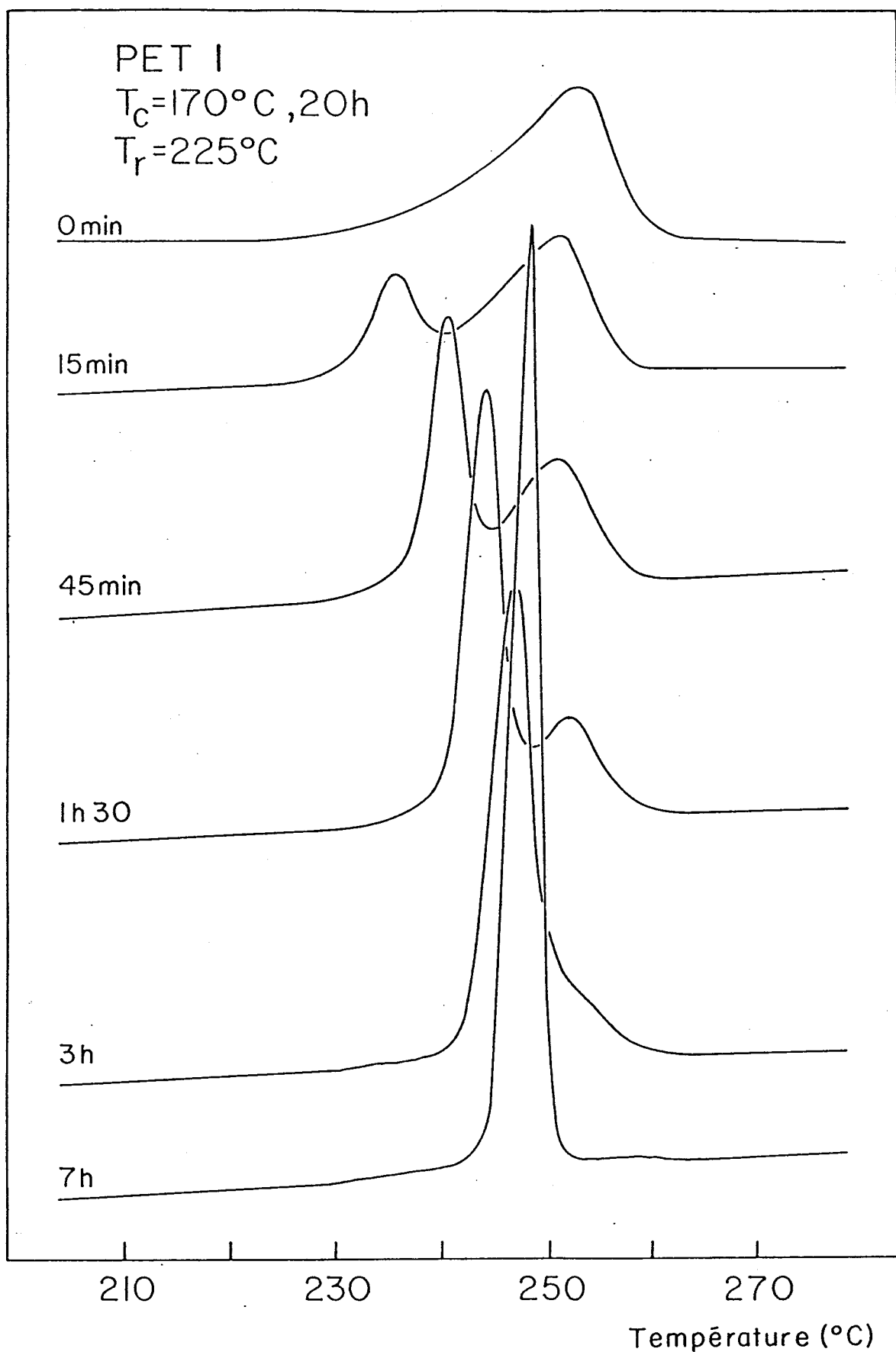


Fig 1 : Evolution des deux pics de fusion au cours du recuit à 225°C du PET I cristallisé à 170°C .

PET 1 $T_c = 170^\circ\text{C}, 20\text{ h}$ $T_r = 225^\circ\text{C}$

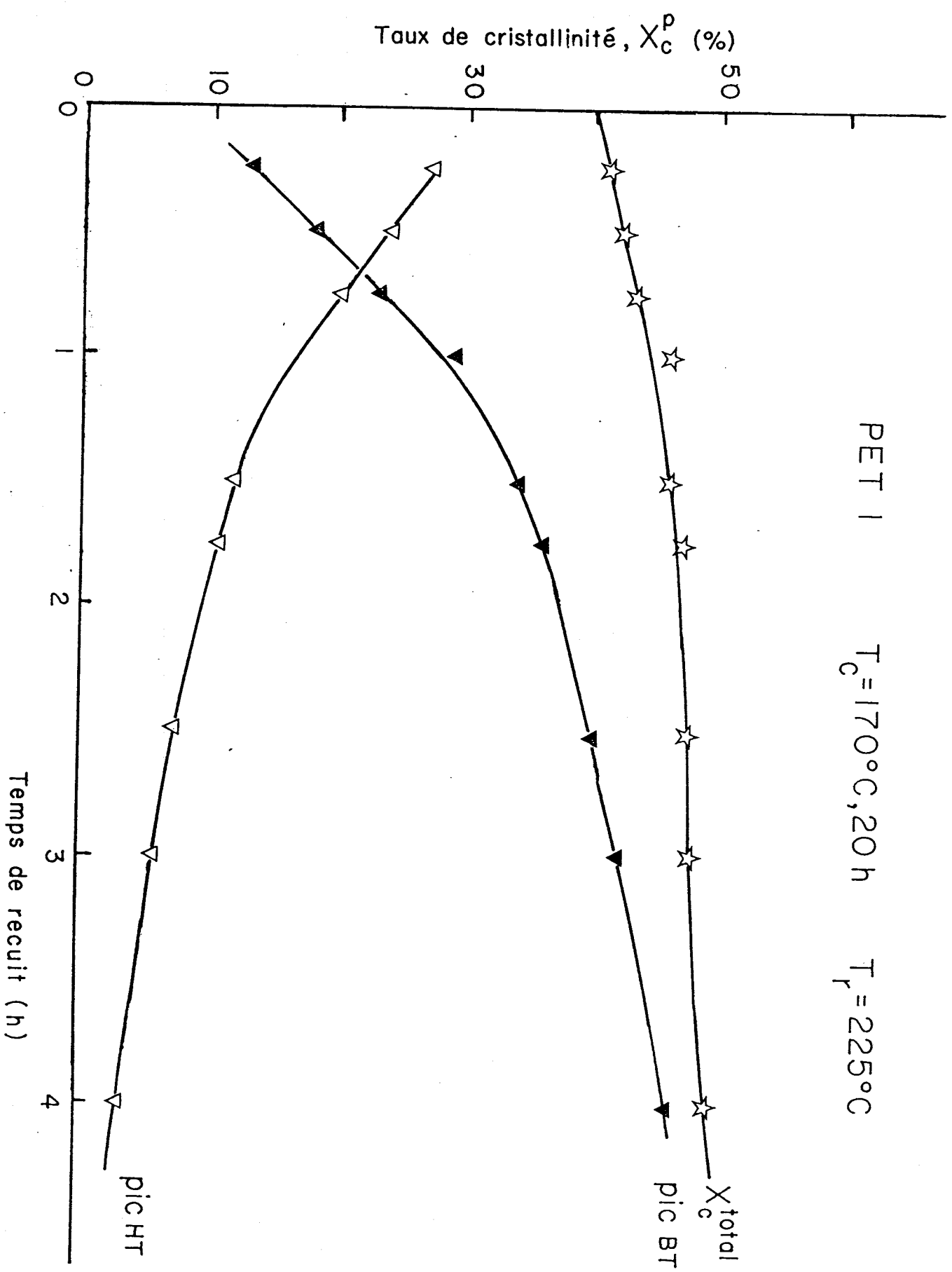


Fig. 2 : Evolution du taux de cristallinité global et des proportions pondérales des pics BT et HT au cours du recuit.

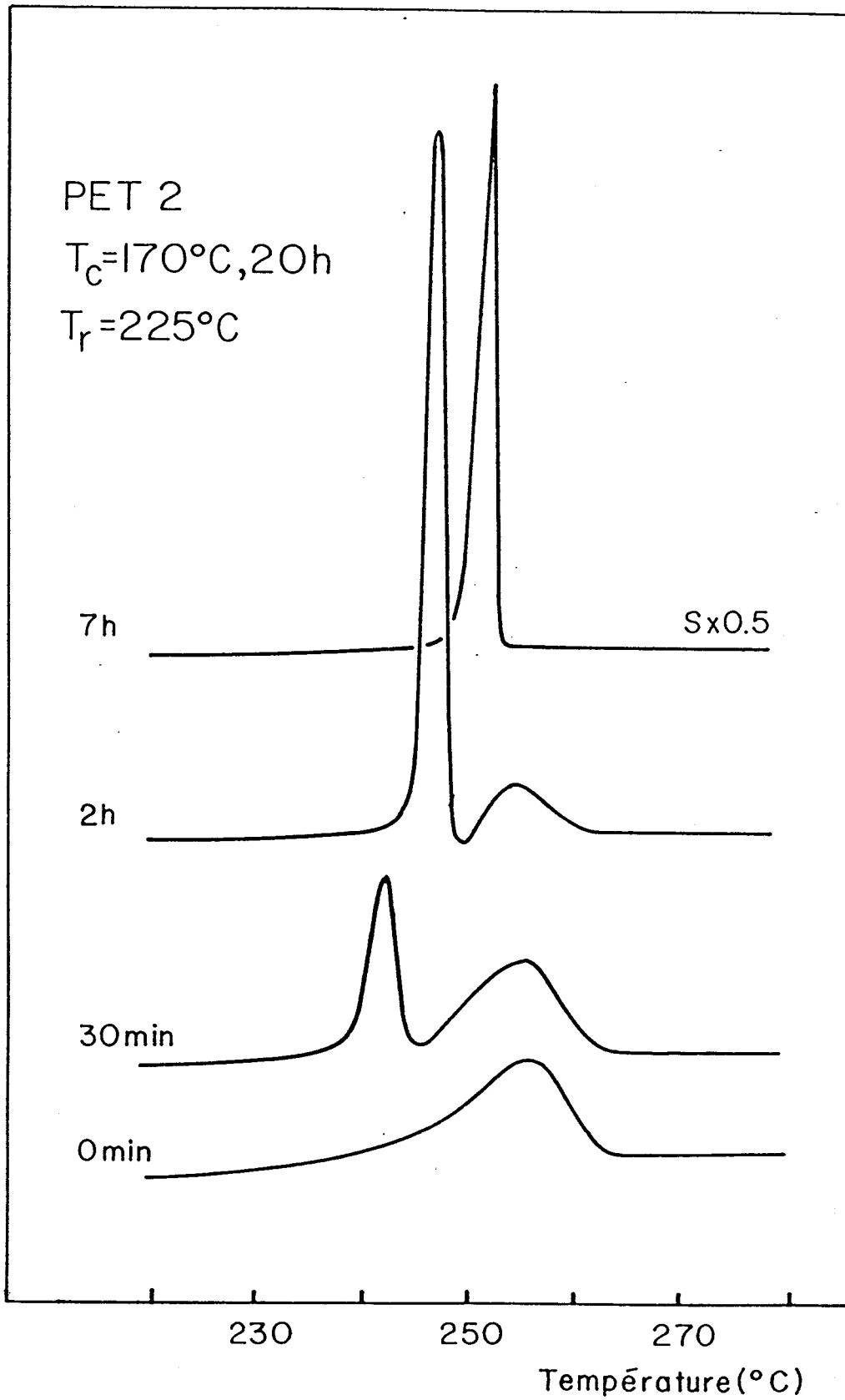


Fig. 3 : Evolution des deux pics de fusion en fonction du temps de recuit à 225°C du PET 2 cristallisé à 170°C .

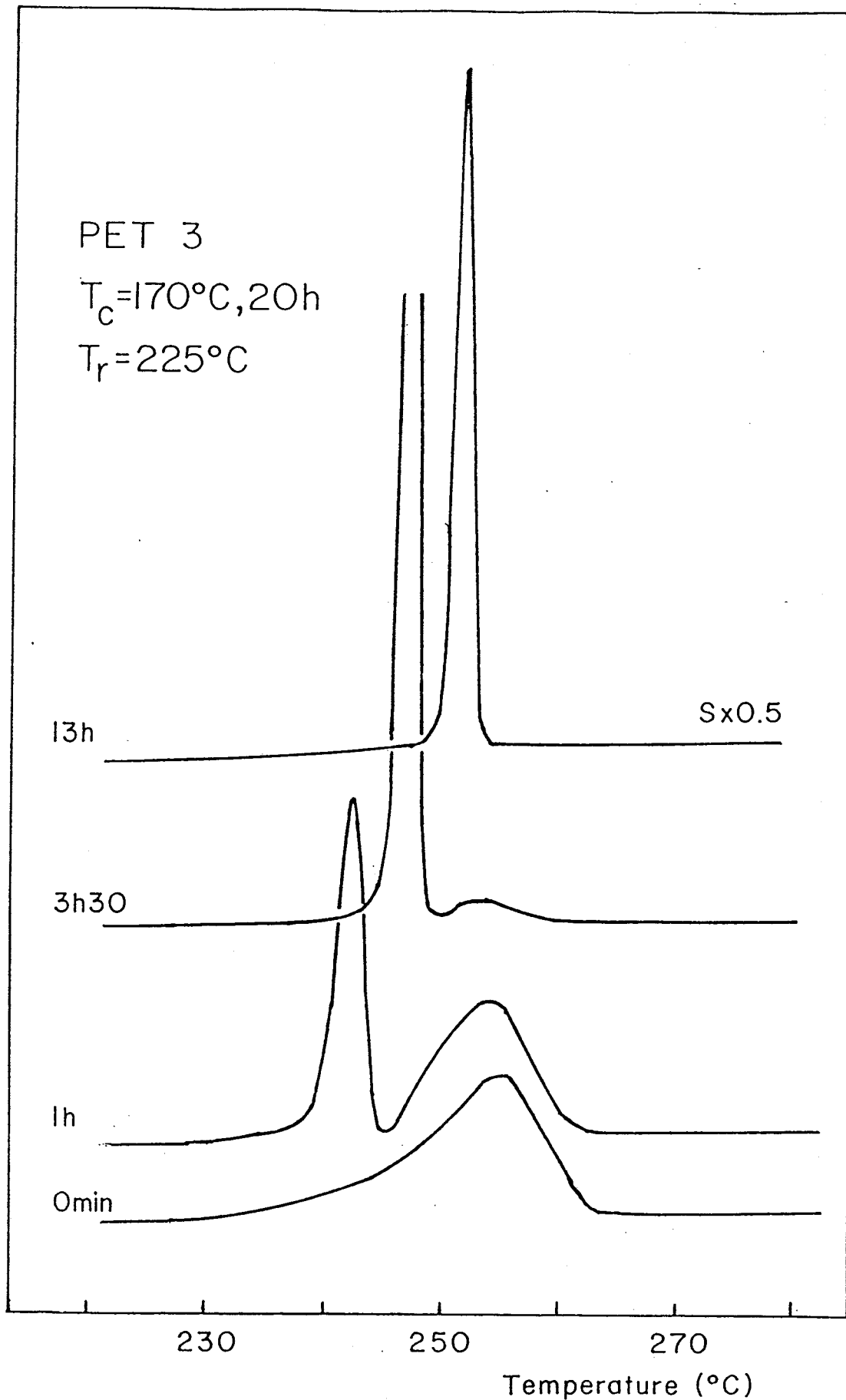


Fig. 4 : Evolution des deux pics de fusion en fonction du temps de recuit à 225°C du PET 3 cristallisé à 170°C .

Les mesures du taux de cristallinité global en fonction du temps de recuit sont portées sur la figure 2 pour le PET 1. Elles révèlent que l'évolution des deux pics de fusion avec le temps de recuit se fait avec une légère augmentation du taux de cristallinité global. Une telle augmentation n'est pas surprenante tant il est bien connu qu'un recuit à une température supérieure à celle de la cristallisation s'accompagne d'un accroissement du taux de cristallinité(1).

Cependant, il ressort de la déconvolution des deux pics de fusion que cette augmentation du taux de cristallinité global est insuffisante pour rendre compte de l'accroissement du pic BT autrement qu'en admettant une interdépendance des phénomènes à l'origine des deux pics.

Pour les autres PET, nous avons aussi relevé une faible augmentation du taux de cristallinité global au cours du recuit, de l'ordre de 15%. Dans tous les cas, elle ne suffit pas à expliquer l'augmentation du pic BT.

Nous avons également analysé le comportement thermique de différents échantillons de PET n'ayant subi qu'une cristallisation isotherme à 225°C, sans recuit ultérieur. L'évolution des thermogrammes en fonction du temps de cristallisation à 225°C est portée sur les figures 5, 6 et 7. On observe un phénomène similaire à celui observé sur les échantillons recuits. Il est toutefois moins marqué, et cela d'autant plus que la masse moléculaire est élevée.

La cristallisation isotherme à 170°C a aussi été étudiée. Les figures 8, 9 et 10 montrent que l'allure des thermogrammes des PET 1, 2 et 3 cris-

tallisés à 170°C se stabilise très rapidement contrairement au cas d'une cristallisation à 225°C. Ces thermogrammes présentent un pic principal à environ 250°C et un pic secondaire situé vers 190°C. Le pic principal est le même que le pic HT des échantillons recuits mais sa température de fusion est de 3 degrés environ inférieure à celle des échantillons uniquement cristallisés à 225°C. Généralement, cet écart des températures de fusion est interprété par un épaississement des cristaux et une diminution des défauts avec l'augmentation de la température de cristallisation (2,3). La température du pic secondaire de fusion dépend de la température de cristallisation. Pour une cristallisation à $T_C = 170^\circ\text{C}$, ce pic est à $T_F = 190^\circ\text{C}$ alors que pour $T_C = 150^\circ$ T_F décroît à 170°C. Ce pic correspond à la fusion de cristaux de petite taille et imparfaits.

Par un traitement de recuit, ce pic migre rapidement vers des températures plus élevées (fig. 11), puis fusionne avec le pic BT. Un tel pic existe aussi pour des polyéthylènes basse densité, et sa migration est expliquée par le perfectionnement des cristaux(4,5,6).

L'évolution des deux pics de fusion du PET (pic BT et pic HT) avec le temps de cristallisation ou de recuit à des températures élevées a déjà été observée par plusieurs auteurs(7-14). Cependant, comme cela a été mentionné dans l'introduction, ces auteurs ont des avis contradictoires sur son interprétation.

Bell et Dumbleton(8) établissent une analogie entre les thermogrammes de fusion des échantillons étirés et ceux des échantillons recuits, et

attribuent l'origine de ces pics de fusion à une différence des morphologies cristallines : structure micelle-frangé pour le pic BT, structure lamellaire à chaînes repliées pour le pic HT. Mais, leur interprétation reste assez vague sur les mécanismes moléculaires induisant la transformation de morphologie cristalline (le passage de la structure lamellaire à la structure micelle-frangé) au cours du recuit ou de la cristallisation à des températures élevées.

D'autres auteurs, plus nombreux⁽⁹⁻¹⁴⁾, invoquant notamment l'effet de la vitesse de chauffe sur le profil des thermogrammes (diminution de l'amplitude du pic HT quand augmente la vitesse de chauffe) pensent au contraire que le pic HT est dû aux domaines cristallins les moins stables thermiquement qui fondent d'abord à basse température puis, recristallisent pendant la chauffe pour refondre à plus haute température. Ainsi, en chauffant plus vite, les cristaux fondus à basse température n'ayant pas le temps de recristalliser, le pic HT diminue en amplitude. Par ailleurs, la diminution en amplitude du pic HT avec le temps de recuit s'expliquerait par le perfectionnement des cristaux qui augmente leur stabilité thermique. Les cristaux devenus plus stables thermiquement fondront à plus haute température, et comme à l'approche de la température de fusion d'équilibre T^0 la cristallisation est rendue plus difficile par une plus grande agitation thermique, peu de matière recristallisera.

Dans le but de vérifier cette hypothèse de la fusion-recristallisation, pour le même produit recuit ou cristallisé, nous avons enregistré des thermogrammes pour différentes vitesses de chauffe. Les résultats sont

portés sur les figures 12, 13 et 14. Ils montrent une influence peu sensible de la vitesse de chauffe contrairement aux résultats rapportés par ces auteurs. En particulier, on devrait observer une dérive importante du pic principal des produits cristallisés à 170°C, mais il n'en est rien.

Roberts⁽⁹⁾ avait observé de son côté l'existence d'un pic exothermique entre les deux pics de fusion. Pour lui, c'est la preuve que le pic HT provient de la recristallisation pendant la chauffe. Comme on peut le voir sur la figure 3 représentant les thermogrammes du PET 2 cristallisé à 170°C puis recuit à 225°C, un pic exothermique apparaît effectivement entre les deux pics de fusion. Il est inexistant pour les PET 1 et 3 (fig. 1 et 4) alors que nous l'avons aussi observé sur le PET 4. Mais son absence pour les PET 1 et 3 ne signifie pas forcément qu'il n'y a pas de recristallisation pendant la chauffe, tout comme la faible amplitude ne traduit pas forcément le caractère limité de la recristallisation. En effet, une fusion plus importante peut masquer une recristallisation qui a lieu en même temps qu'elle. Le suivi de la chauffe au microscope optique qui est l'objet du chapitre suivant nous éclairera sur ce sujet.

A ce stade de notre travail, nous avons encore trop peu d'éléments pour juger des deux interprétations des pics de fusion. Néanmoins, nous pouvons d'ores et déjà affirmer que l'origine de ces deux pics de fusion n'est pas une cristallisation secondaire avec perfectionnement des cristaux car si tel était le cas, on observerait une montée du pic BT mais sans amenuisement du pic HT. Ce n'est pas non plus une transformation allotro-

pique car la diffraction des rayons X aux grands angles n'a révélé aucun changement de structure cristalline au cours du recuit. Les clichés des PET 1, 2 et 3 cristallisés à 170°C et recuits à 225°C pendant des temps variables sont reproduits sur la figure 15. Sur ces clichés, on observe que les réflexions correspondant à la forme triclinique bien connue pour le PET(15-17).

Par ailleurs, d'autres polymères semi-cristallins présentent aussi plusieurs pics de fusion. Pour certains comme le polyéthylène(5,6), le polystyrène(18-19) et le polypropylène(20-21), la présence de plusieurs pics est due à la cristallisation secondaire ou à la distribution des tailles des cristaux. Pour d'autres tels que le nylon(22), le polypivalolactone(23), et même le polystyrène(24) dans certaines conditions, la présence de deux pics de fusion est liée à l'existence de deux formes allotropiques. Le polyéthylène cristallisé sous haute pression(42,50), présente deux morphologies cristallines : une morphologie micelle-frangé et une morphologie lamellaire. Dans ce cas aussi, on observe deux pics de fusion.

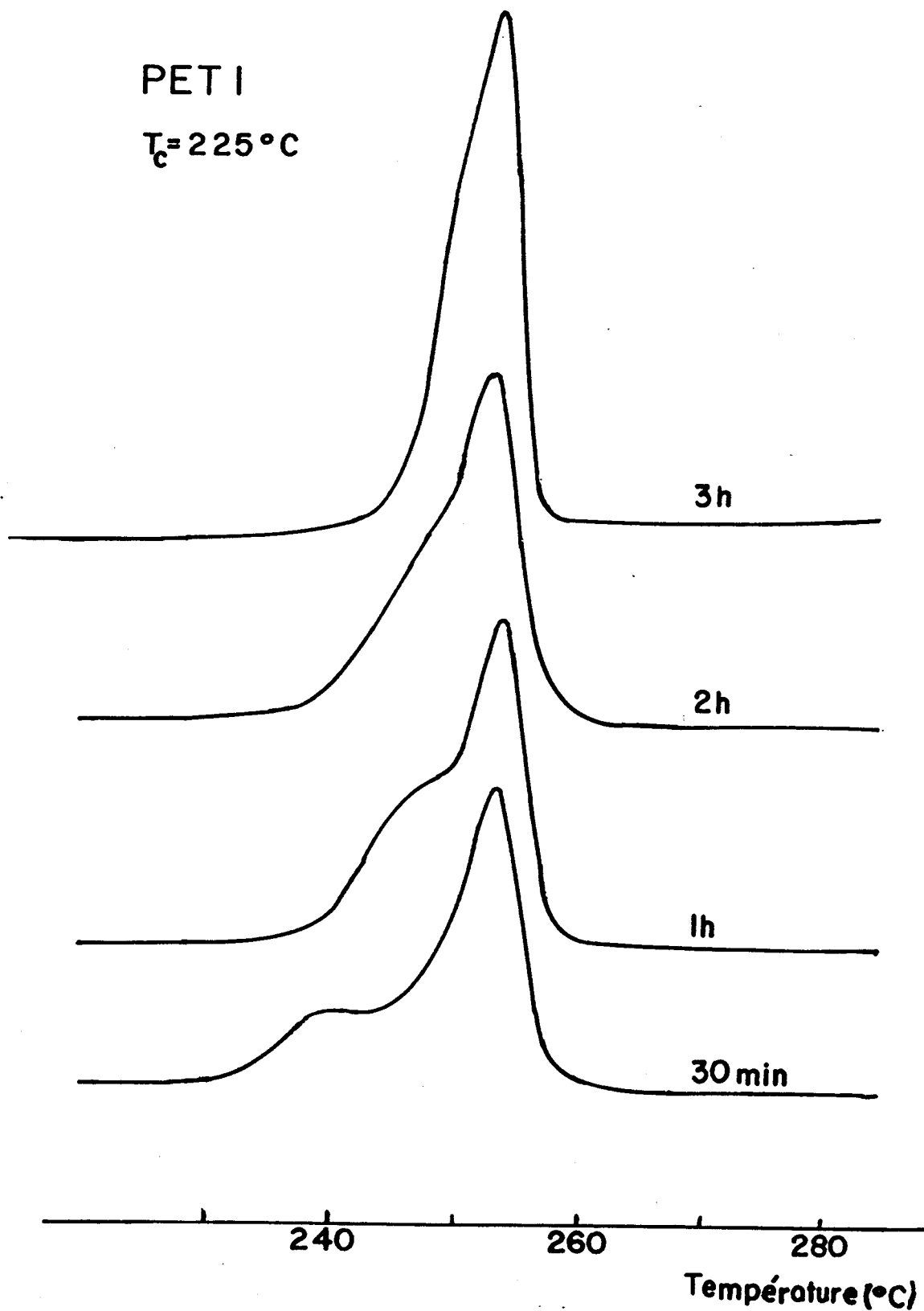


Figure 5 : Evolution des thermogrammes du PET I en fonction du temps de cristallisation à 225°C .

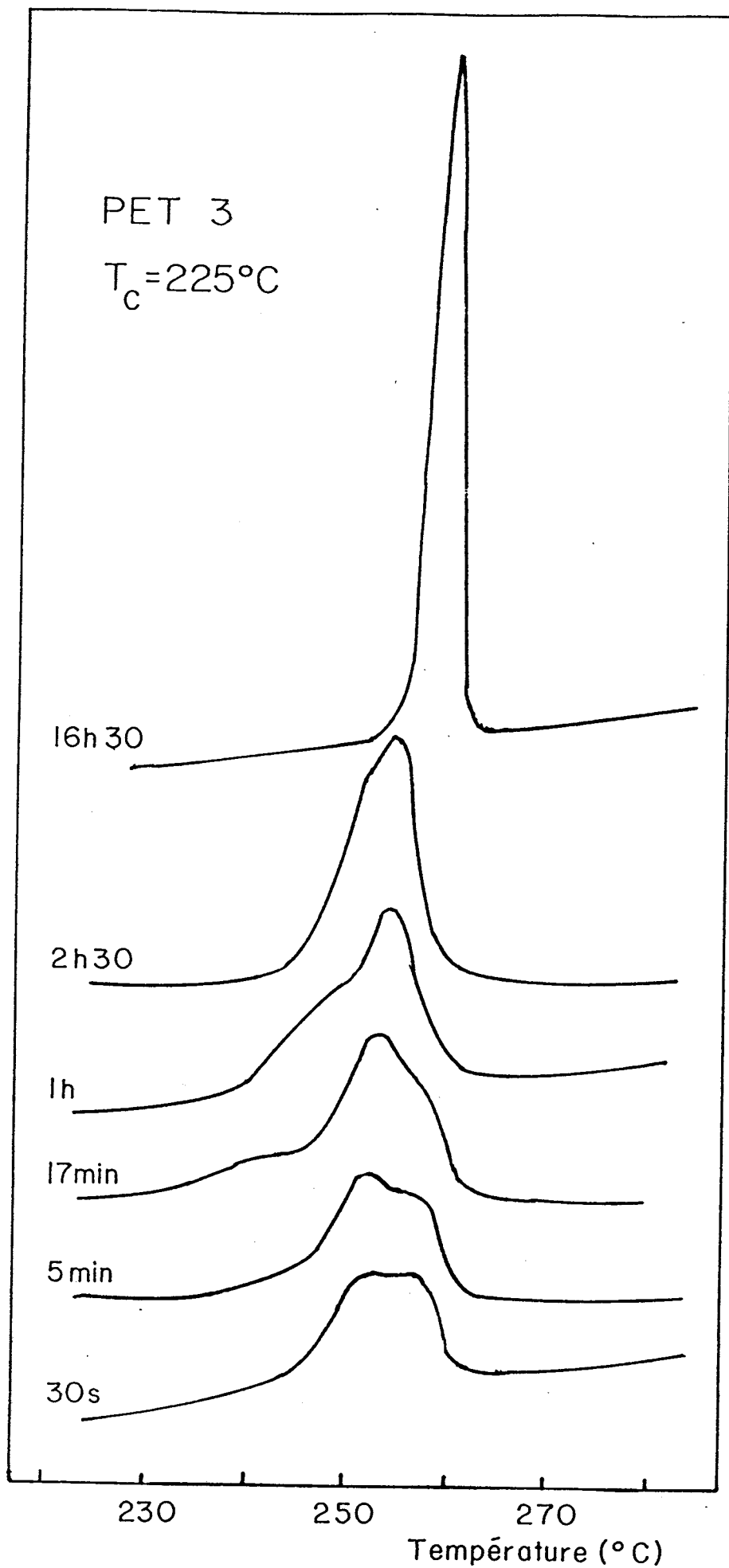


Fig. 7 : Thermogrammes de fusion pour différents temps de cristallisation à 225°C du PET 3.

PET 1 $T_c = 170^\circ\text{C}$

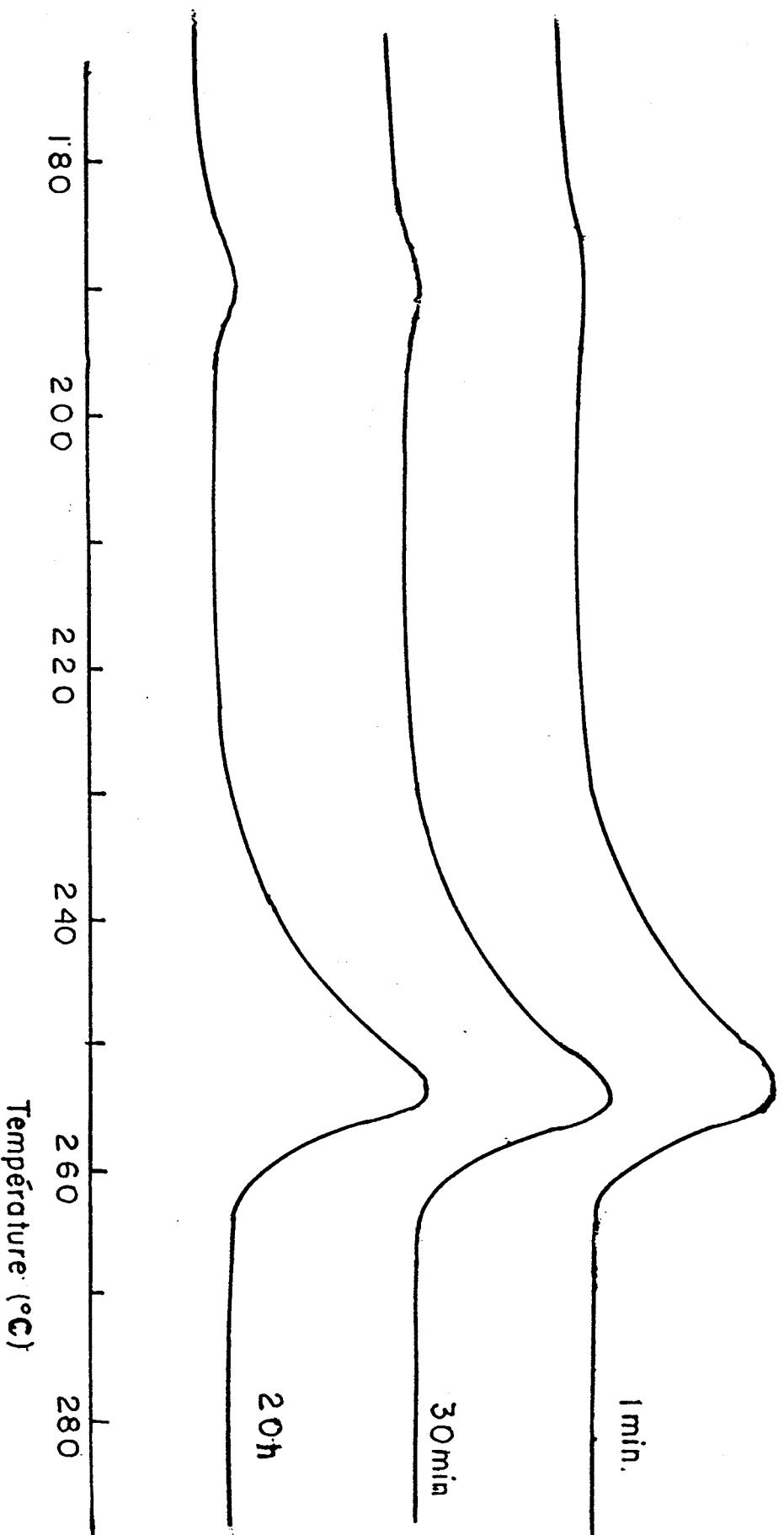


Fig. 8 : Thermogrammes du PET 1 pour différents temps de cristallisation à 170°C .

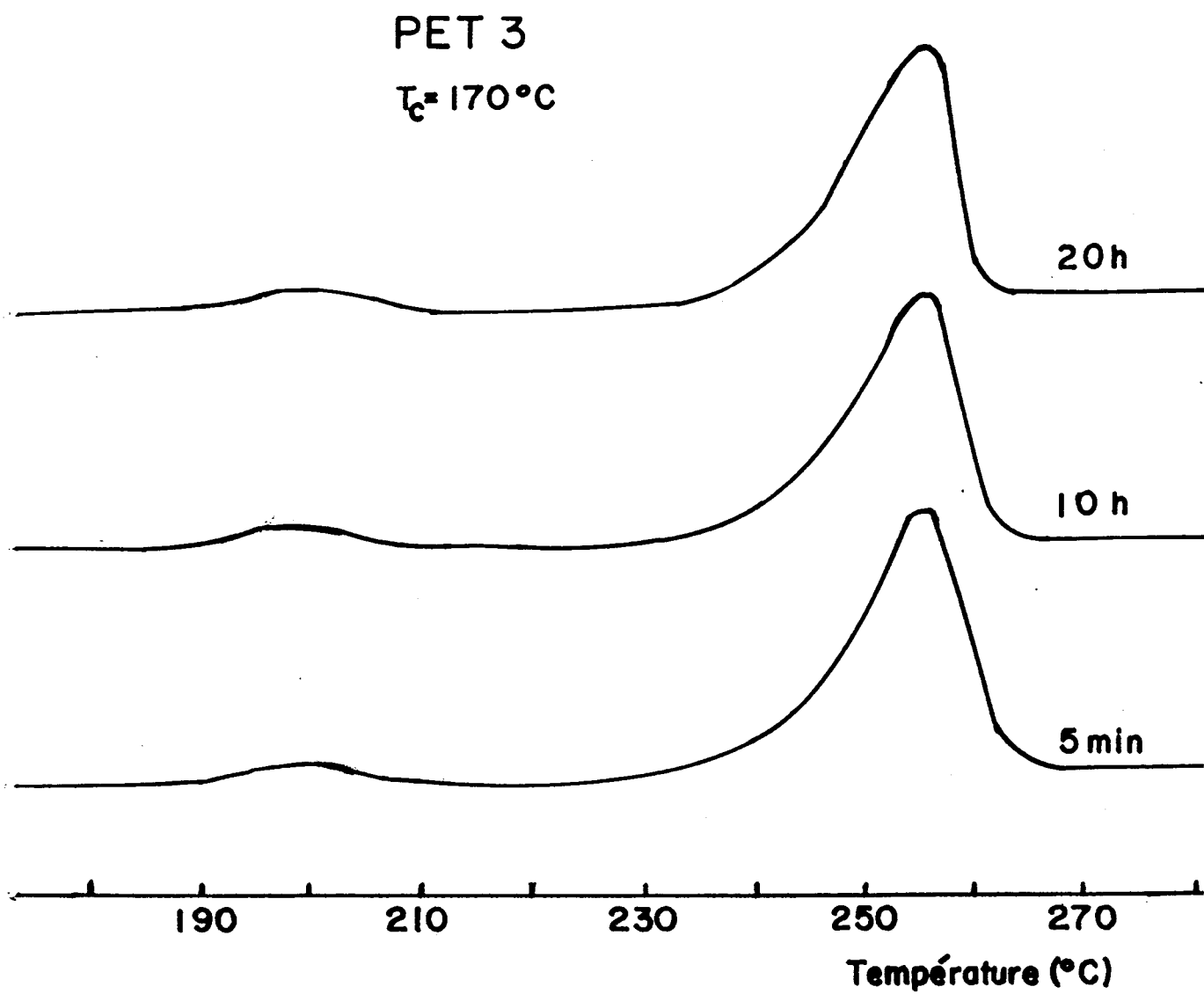


Figure 9 : Thermogrammes du PET 3 pour différents temps de cristallisation à 170°C.

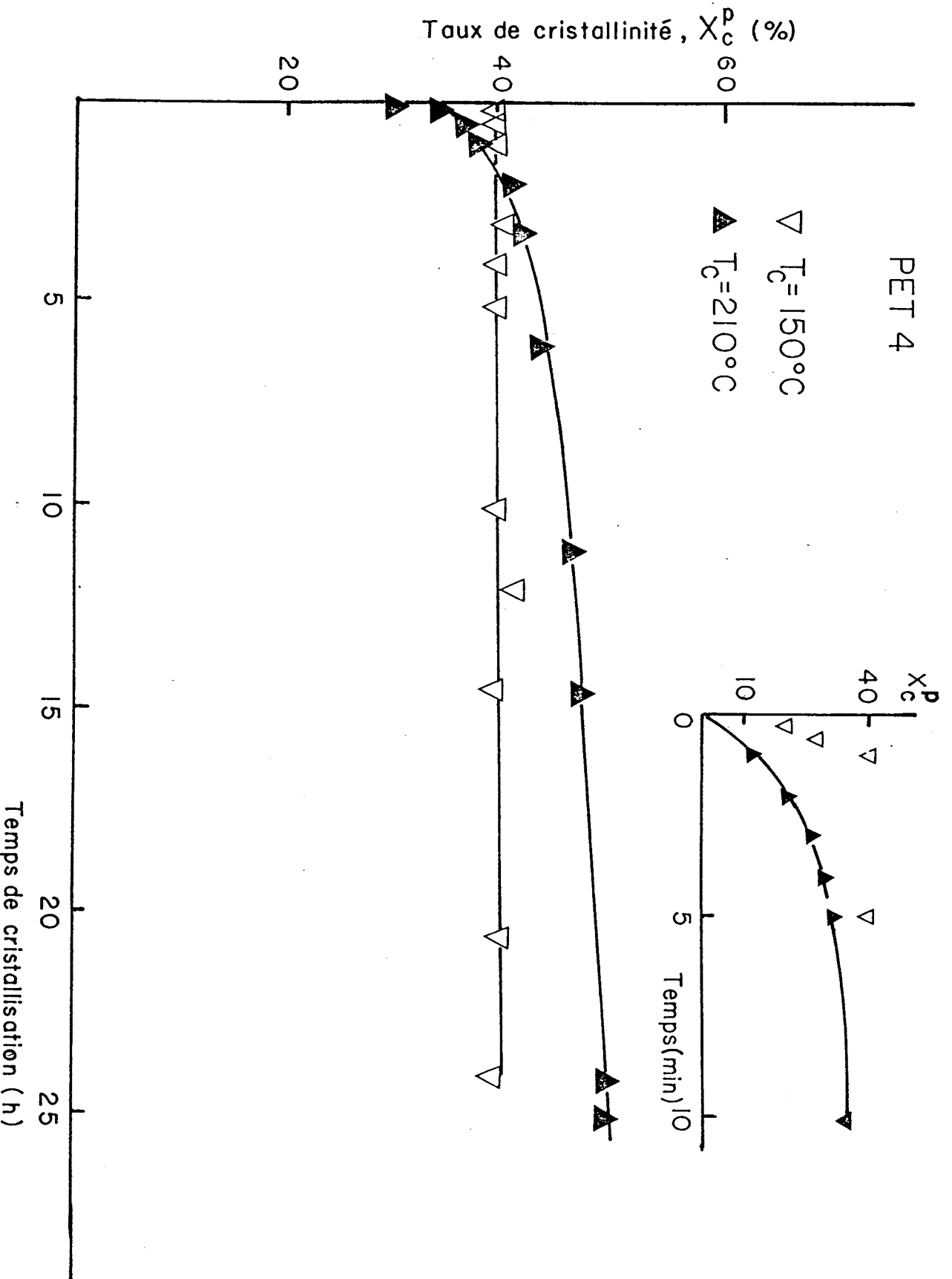


Fig. 10 : Evolution du taux de cristallinité du PET 4 en fonction de la température et du temps de cristallisation.

PET I

$T_c = 170^\circ\text{C} / 20\text{h}$

+

$T = 210^\circ\text{C} / t$

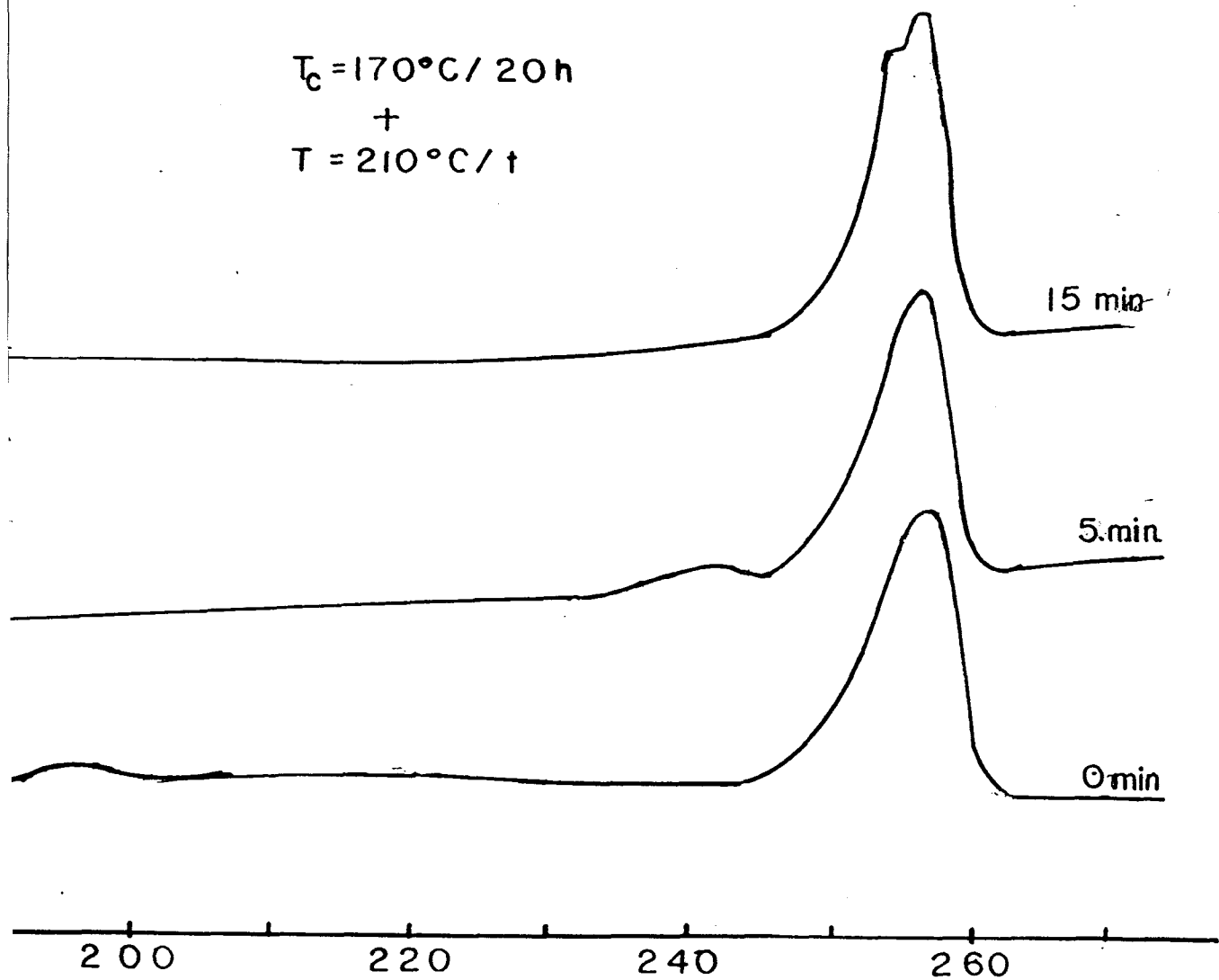


Fig. 11 : Migration du pic secondaire du PET I cristallisé à 170°C au cours d'un recuit à 210°C .

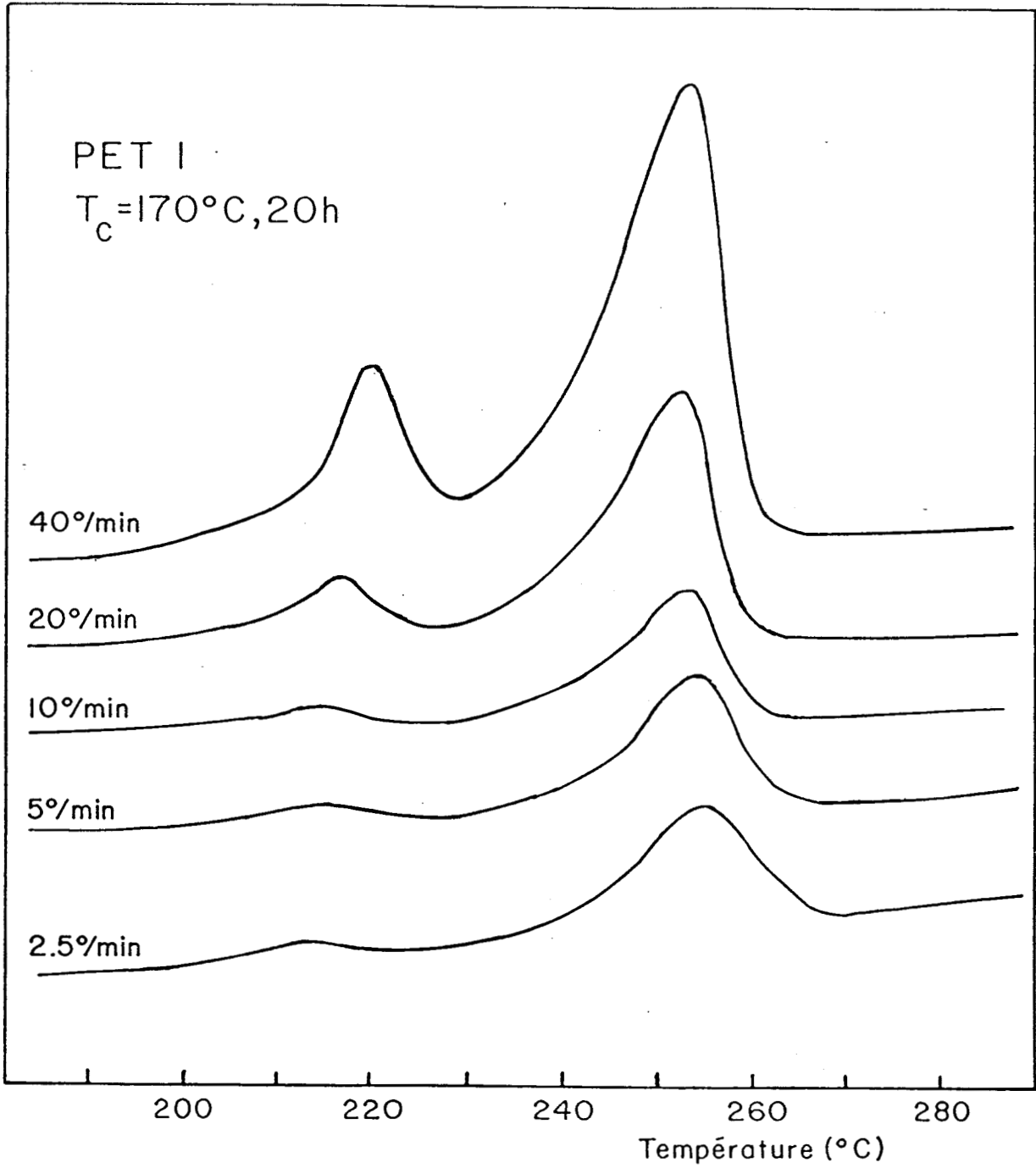


Fig. 12 : Influence de la vitesse de chauffe sur les deux pics de fusion du PET I cristallisé à 170°C .

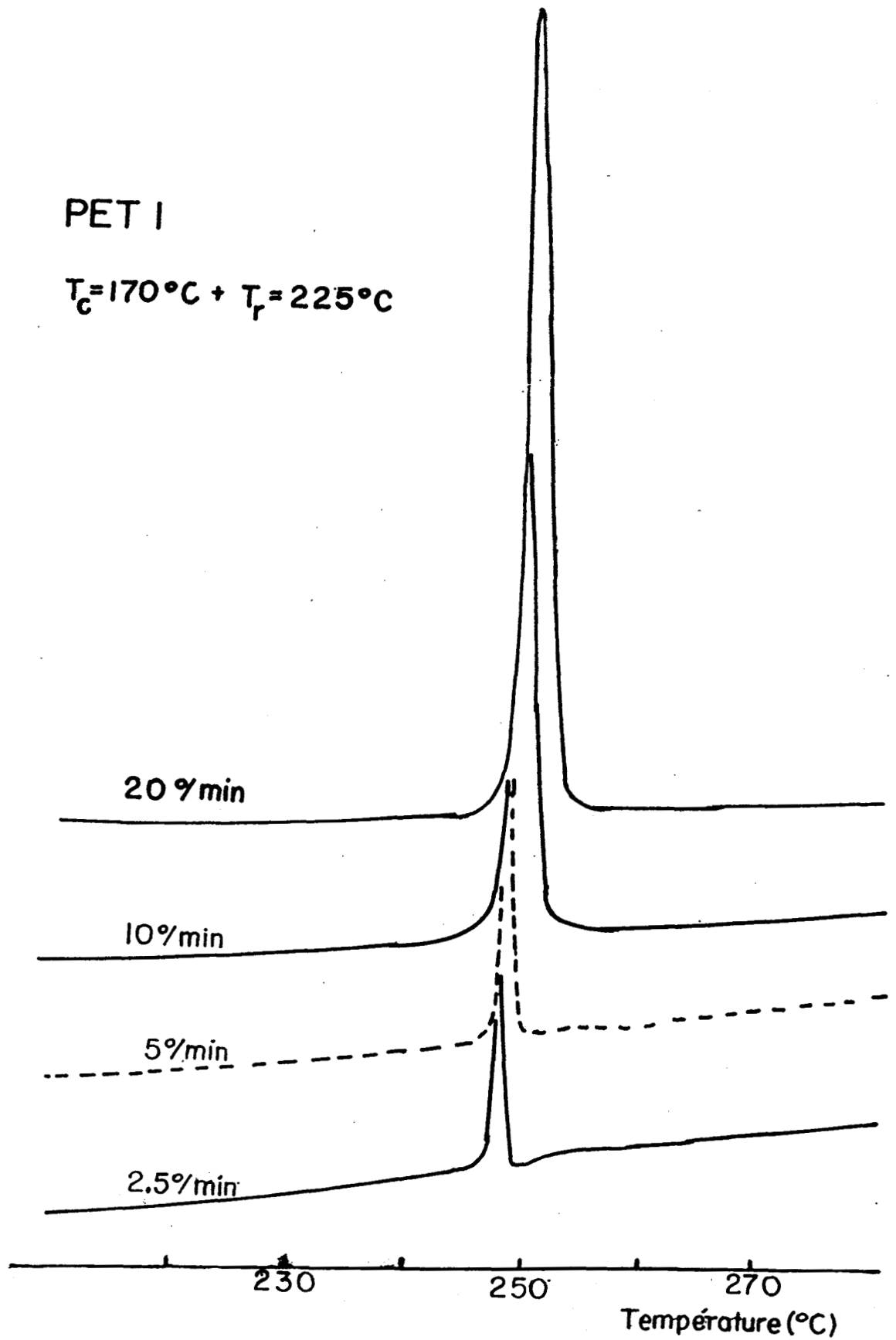


Figure 14 : Effet de la vitesse de chauffe sur les thermogrammes du PET I cristallisé à 170°C puis recuit à $225^\circ\text{C}/6\text{h}$.

I-2 ETUDE DE LA CRISTALLISATION ET DU RECUIT AU MICROSCOPE OPTIQUE.

Pour les produits à morphologie sphérolitique, l'un des moyens pour étudier leur cinétique de cristallisation est le suivi par microscopie optique de la croissance des sphérolites lorsque la vitesse s'y prête.

Nous avons observé pour tous les PET étudiés une croissance sphérolitique entre 170°C et 230°C. Mais la trop grande vitesse de croissance des sphérolites a rendu impossible l'étude de la cinétique par ce moyen.

Van Antwerpen et Van Krevelen⁽²⁶⁾ par des mesures de diffusion de la lumière avaient aussi observé une croissance sphérolite dans cette plage de températures. Ils avaient pu mesurer la vitesse de croissance qui serait de l'ordre de 80 à 120 mm/s.

Les sphérolites formés par cristallisation isotherme à 225°C sont plus gros (10μ de diamètre), mais moins nombreux que ceux formés à 170°C (2μ de diamètre). La température de fusion des sphérolites formés à 225°C est légèrement supérieure à celle de ceux formés à 170°C (environ 2 degrés de différence). Cette différence des températures de fusion est, aux incertitudes de mesure près, la même que celle relevée par D.S.C.

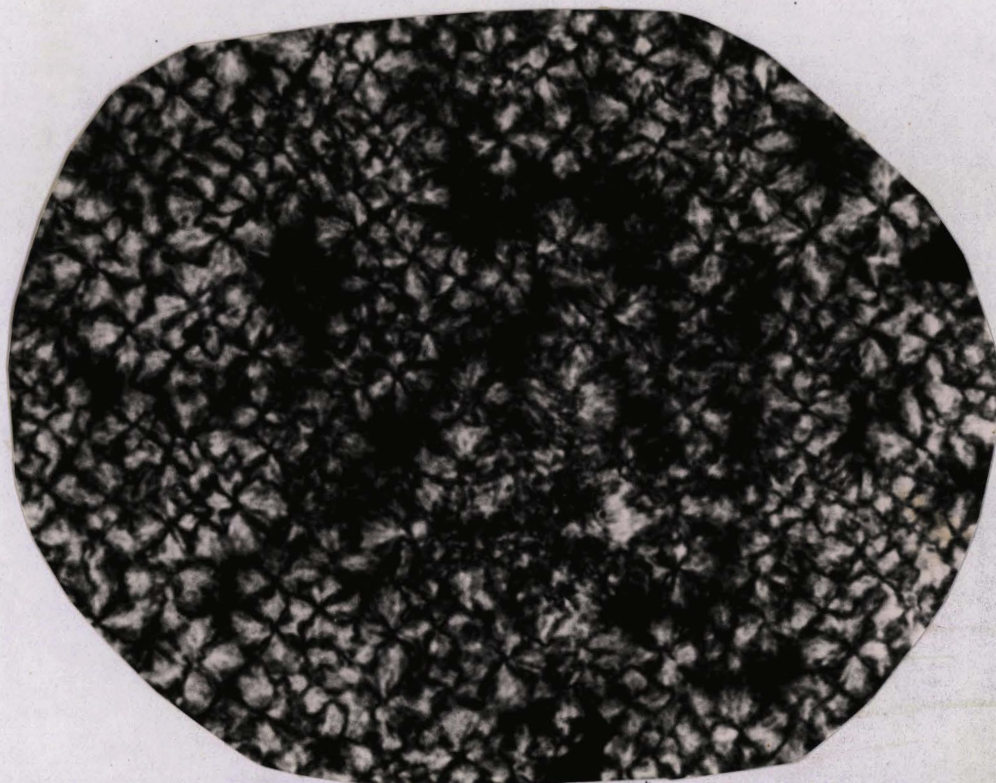
Le recuit à 225°C des échantillons préalablement cristallisés à 170°C entraîne une dégénérescence sporadique des sphérolites sans toutefois les fondre. La croix de malte, nette à 170°C, ne l'est plus après le recuit, mais le milieu reste biréfringent. Les photos prises sont reproduites sur

la figure 16.

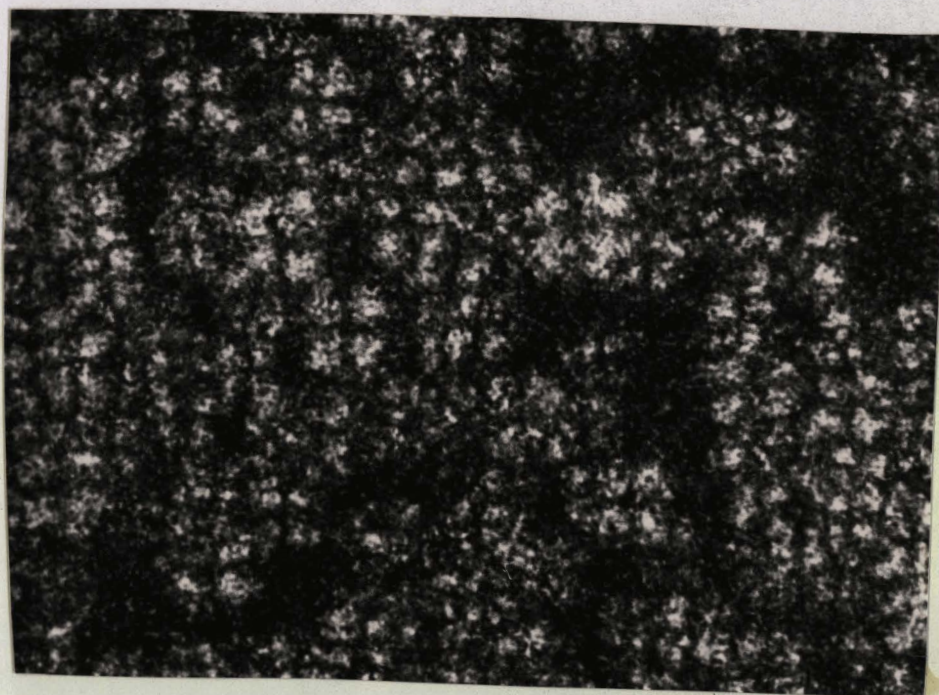
Pendant la chauffe en vue de la fusion d'un échantillon recuit, les sphérolites dégénérés fondent à des températures correspondant à celles du pic BT tandis que ceux encore intacts fondent à la température du pic HT, comme les sphérolites des échantillons non recuits. Après la fusion des sphérolites dégénérés, aucune recristallisation appréciable n'a été observée dans les domaines fondus.

Ces observations sont absolument contraires à l'hypothèse selon laquelle le pic HT serait dû à la recristallisation pendant la chauffe. Toutefois, une recristallisation pendant la chauffe, si elle existe, contribue de façon négligeable à l'apparition du pic HT, ce dernier provenant essentiellement de la fusion des sphérolites formés au cours de la cristallisation isotherme.

Nous avons vu que la cristallisation secondaire et la transformation allotropique ne sont pas à l'origine des deux pics de fusion. Nous venons de voir que la recristallisation pendant la chauffe, si elle existe, n'explique pas à elle seule, l'existence des deux pics. Reste alors l'hypothèse de la transformation de la morphologie. La dégénérescence des cristaux, alors que le taux de cristallinité global reste constant, la suggère. Dans la suite, nous chercherons à savoir si une telle transformation de morphologie est possible, et si elle a lieu.



(a)-



(b)

Fig 16 : PET 4 --(a) cristallisé à 170°C: sphérolites intacts.
--(b) cristallisé puis recuit à 225°C:
sphérolites en dégénérescence.

I-3- ETUDE DE LA CINETIQUE DE CRISTALLISATION

PAR LES LOIS D'AVRAMI-EVANS ET OZAWA.

Bien que discutées aujourd'hui, les théories d'Avrami^(28,30) et Evans⁽³¹⁾ relient l'augmentation du taux de cristallinité global à la géométrie de croissance au cours d'une cristallisation isotherme au moyen de la relation :

$$X_c^v = 1 - e^{-Kt^n},$$

où X_c^v est la fraction volumique de la phase cristalline à l'instant t , K est une constante liée à la vitesse de croissance et de germination ainsi qu'à la géométrie de croissance, n est le coefficient d'Avrami qui dépend de la géométrie de croissance et du mode de germination.

géométrie de croissance	germination initiale	germination sporadique
axiale	1	2
plane	2	3
sphérique	3	4

Dans la pratique, même si on a rarement des valeurs entières de n comme le prévoit la théorie, pour beaucoup de produits les prévisions coïncident bien avec les observations, surtout l'évolution de n avec la température de cristallisation. Mais pour quelques produits, les résultats sont totalement imprévus (des coefficients supérieurs à 4). Ces écarts sont expliqués d'une part par les hypothèses assez simplificatrices du modèle théorique, et d'autre part par des problèmes expérimentaux dont nous parlons dans l'annexe 2.

Sur les figures 17, 18 et 19 nous avons porté l'évolution du taux de cristallinité global au cours de la cristallisation isotherme à différentes températures pour les PET 1, 2 et 3. De ces figures nous avons déduit les valeurs de n et de K rapportées dans le tableau II.

Pour les températures inférieures à 200°C l'étude n'a pu être faite en raison de la trop grande vitesse de cristallisation. En effet, le maximum du pic de cristallisation est largement dépassé avant la fin du régime transitoire de la D.S.C. Pour la cristallisation à 200°C , une extrapolation du thermogramme à l'instant $t = 0$ de la cristallisation a dû être faite, ce qui ne va pas sans entacher les valeurs de n et de K .

Pour tous les PET, la valeur de n mesurée est toujours au moins égale à 3, ce qui signifie que la croissance est toujours sphérolitique. Ce résultat est corroboré par les observations au microscope optique qui ont fait l'objet du chapitre précédent. En outre, la valeur de n croît quand augmente la température de cristallisation. D'après la théorie, cette aug-

mentation de n reflète le caractère de plus en plus sporadique de la germination puisque la croissance est toujours sphérolitique. Ce fait est confirmé par l'augmentation du temps d'induction observée aussi bien sur les thermogrammes qu'au microscope, et qui avait déjà été constatée par Cobbs et Burton⁽³²⁾ en suivant la cristallisation par spectroscopie infrarouge.

Ce changement du mode de germination s'explique par l'augmentation de l'agitation thermique avec l'élévation de la température, rendant ainsi plus difficile la cristallisation. En effet, le rayon critique du germe s'accroît quand augmente la température. La germination à haute température étant plus difficile, les quelques germes qui auront atteint la taille critique croîtront plus librement. C'est pourquoi, les sphérolites des échantillons cristallisés à haute température sont plus gros.

La cinétique de cristallisation du PET a déjà été étudiée par plusieurs auteurs⁽³²⁻⁴⁰⁾, même si ce n'est pas toujours dans le domaine de températures qui nous intéresse actuellement, c'est-à-dire de 170°C à 250°C. Dans cette plage de températures, les valeurs de n rapportées dans la littérature varient de 2 à 4 avec une moyenne supérieure à 3, et ce pour différentes techniques de mesure du taux de cristallinité. Nos résultats, hormis le cas du PET 3 à 230°C où $n = 6$, sont donc en accord avec la majorité des valeurs de la littérature. Comme mentionné au début de ce chapitre, un écart aux valeurs théoriques de n tel que celui apparu pour le PET 3, peut avoir plusieurs origines dont la précision nécessite d'autres mo-

yens d'analyse.

Pour le PET 1, pour les températures de cristallisation supérieures à 220°C, les courbes d'Avrami (fig. 14) présentent un changement de pente net en plus de celui généralement observé vers la fin de la cristallisation. Nous avons caractérisé cette rupture de pente par les valeurs n et n' des deux pentes de part et d'autre du point de rupture. **Vélisarès et Seferis** (41) en étudiant la cinétique de cristallisation du polyétherétherkétone (PEEK) avaient aussi observé un tel changement de pente ($n = 2,5$ et $n' = 1,5$). En suivant la cristallisation au microscope, ils avaient alors constaté que ce changement de pente est dû à la présence de deux géométries de croissance : une croissance sphérolitique dans la masse du produit, et une croissance uniaxiale à partir des surfaces des fibres incluses dans la masse. Cependant, dans notre cas, étant donné que la valeur de n est de l'ordre de 4 et n' de l'ordre de 3, ce changement de pente pourrait plutôt être dû à une perturbation du mode de germination.

Pour chaque PET, la valeur du coefficient K décroît quand augmente la température de cristallisation (cf tableau I). Ce résultat est en accord avec ceux de la littérature(32,38). Il traduit le ralentissement de la cinétique de cristallisation à haute température observé aussi bien au microscope que par A.E.D. Cependant, pour les mêmes températures de cristallisation, nos valeurs de K sont inférieures d'environ un facteur 10^{-2} à celles de **Vilanova**(38) et son équipe. La différence des masses moléculaires ($M_n \approx 20.000$ pour nos produits, alors que $M_n = 8.000$ pour les leurs) et une

erreur dans l'estimation de l'instant initial de la cristallisation peuvent expliquer cette différence des valeurs de K. Par ailleurs, les variations de K de l'un à un autre de nos PET ne sont pas significatives, l'incertitude de mesure leur est supérieure.

En résumé, les théories d'Avrami et Evans expriment assez bien les modes de germination et de croissance du PET entre 200 et 230°C. Toutefois, ces théories ne font pas ressortir l'influence de la masse moléculaire sur la cinétique de cristallisation, influence que montre bien la diffusion de la lumière(26).

Ozawa(37) a adapté la théorie d'Evans au cas de la cristallisation lors d'un refroidissement ou d'une chauffe à vitesse constante $\frac{dt}{dt} = \dot{T}$.

Il en a déduit la relation :

$$X_c^v(T) = 1 - e^{-f(t)/\dot{T}^n}$$

où $X_c^v(T)$ est la fraction volumique de la phase cristalline au passage à la température T, $f(T)$ dépend de la géométrie de croissance et des vitesses de germination et de croissance, n est le coefficient d'Avrami.

Nous avons appliqué cette loi aux cas des PET 1 et 2. Les résultats sont portés sur les figures 20 et 21. Les valeurs de n mesurées sont inférieures à 3 contrairement aux prévisions théoriques puisque pour ces températures la cristallisation est sphérolitique. Pour les températures de cristallisation inférieures à 200°C, ces faibles valeurs de n sont dues, au

moins en partie, à la grande vitesse de cristallisation du PET. Sauf pour $40^{\circ}/\text{mn}$, pour les autres vitesses de cristallisation l'essentiel de la cristallisation se fait avant ces températures.

Pour les cristallisations aux températures supérieures à 200°C , les raisons de cet écart nous échappent.

Ce résultat aberrant met en exergue la nécessité d'interpréter avec beaucoup de prudence les résultats que l'on peut avoir en appliquant la loi d'Avrami-Evans ou celle d'Ozawa.

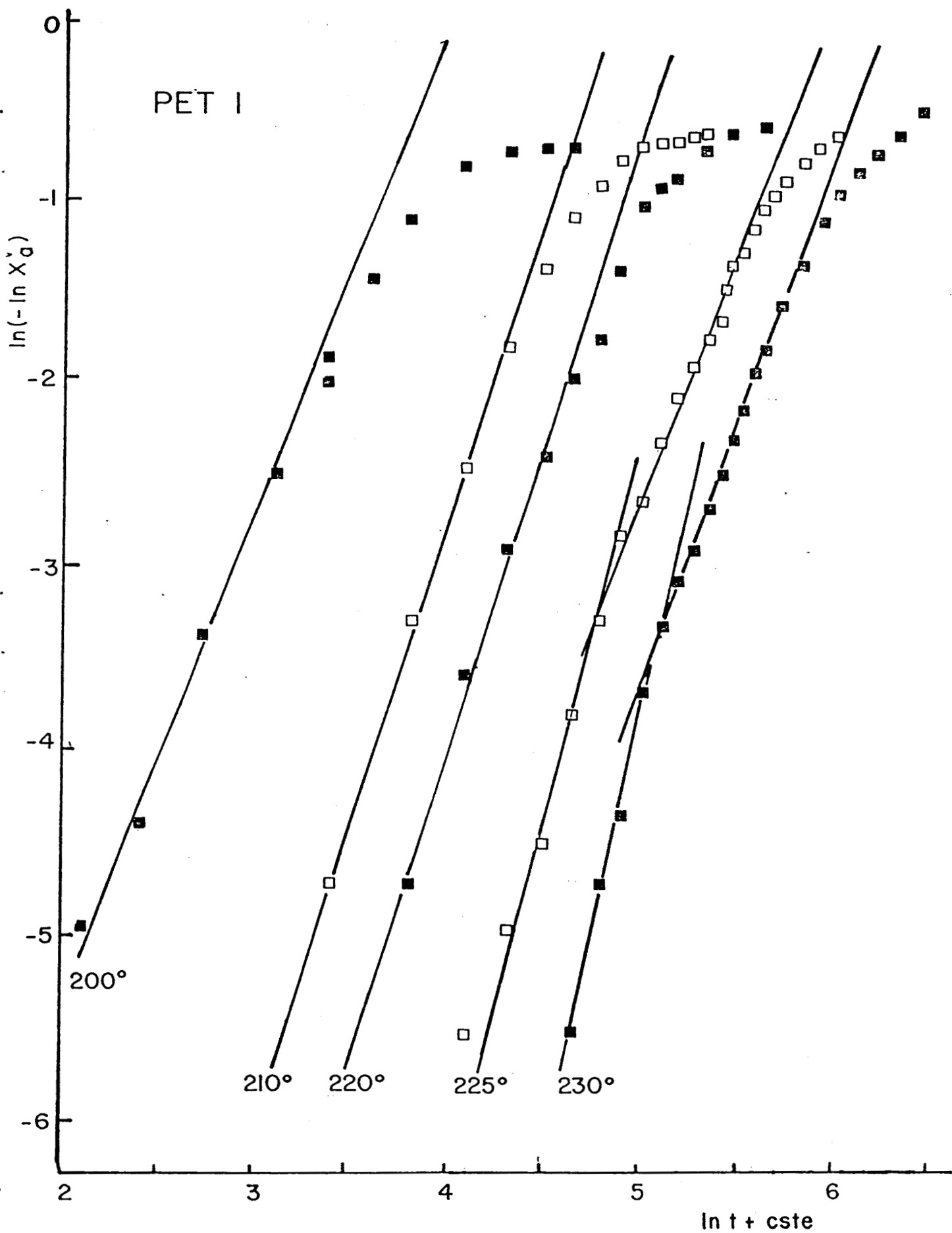


Fig. 17 : Application de la loi d'Avrami-Evans au PET I.

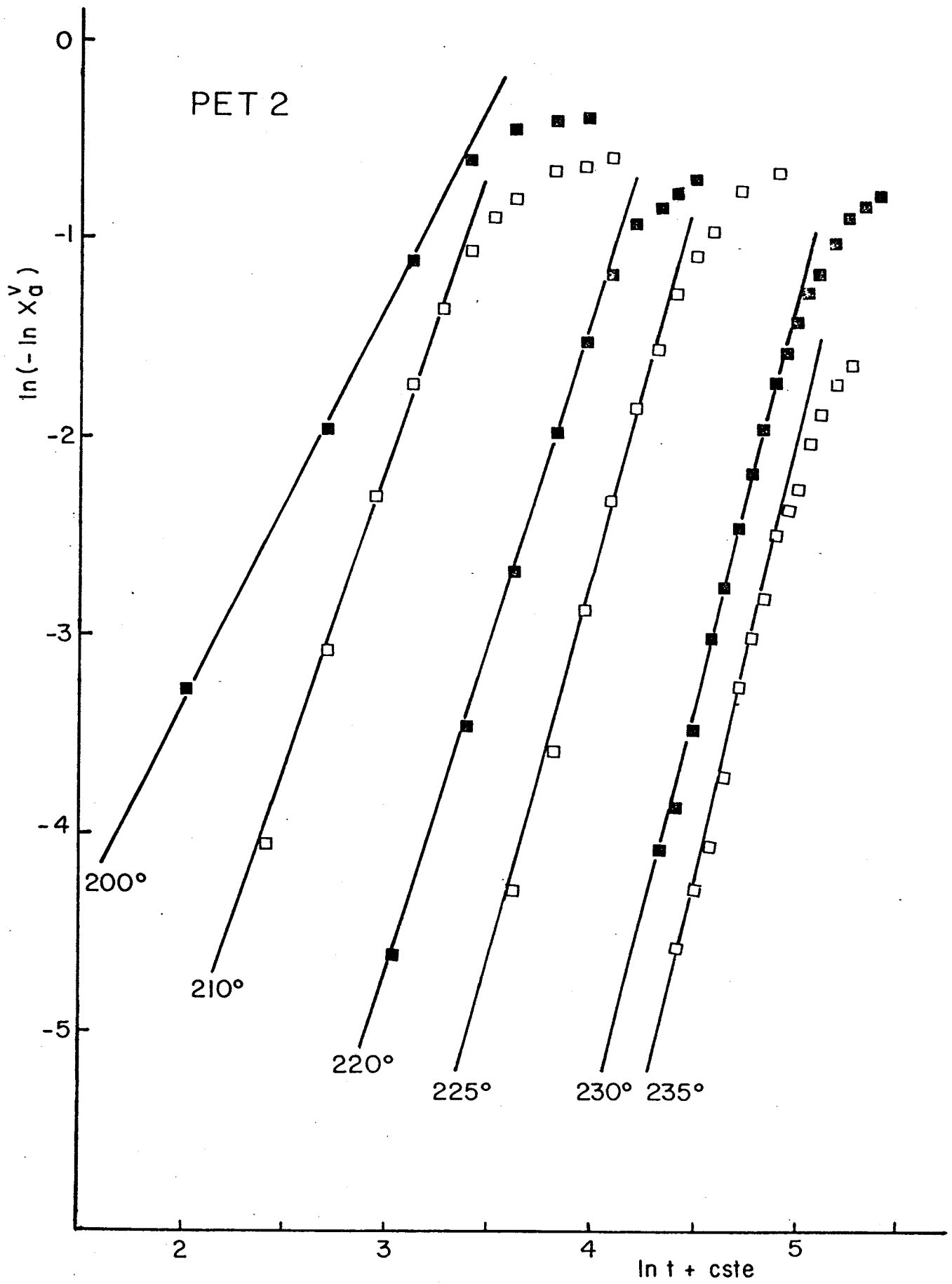


Fig. 18 : Application de la loi d'Avrami-Evans au PET 2.

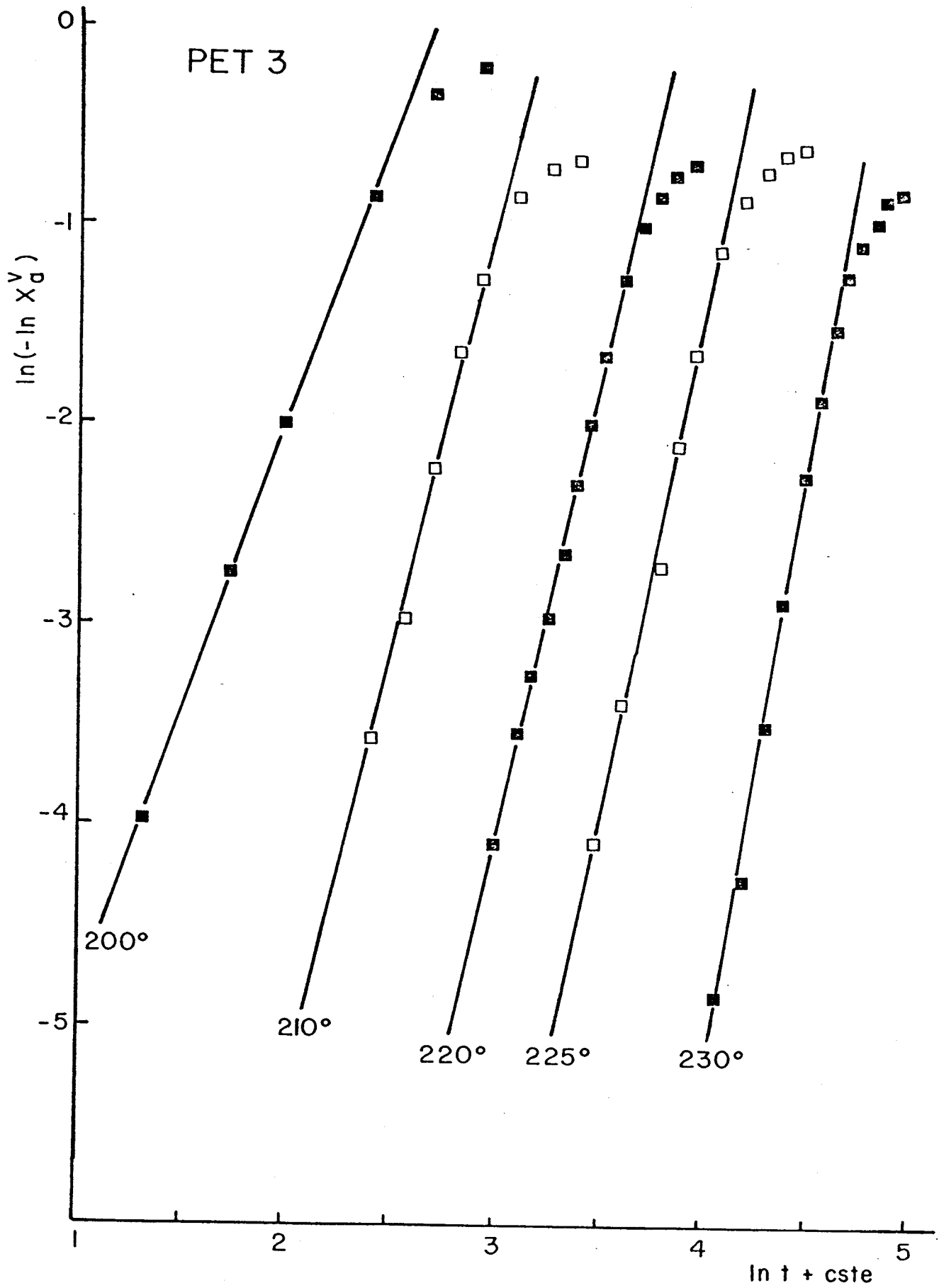


Fig. 19 : Application de la loi d'Avrami-Evans au PET 3.

n

$T_c(^{\circ}C)$	200	210	220	225	230	235
PET 1	2.6	3.2	3.3	n = 4 n' = 2.6	n = 4.6 n' = 2.8	
PET 2	2	3	3.3	3.9	4.1	4.4
PET 3	2.9	3.7	4.6	4.9	6	

k (s)

$T_c(^{\circ}C)$	200	210	220	225	230	235
PET 1	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$23 \cdot 10^{-13}$	
PET 2	$13 \cdot 10^{-3}$	$14 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$11 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-11}$
PET 3	$4 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-13}$	

Tableaux 1 et 2 : Paramètres n et k pour différentes températures de cristallisation.

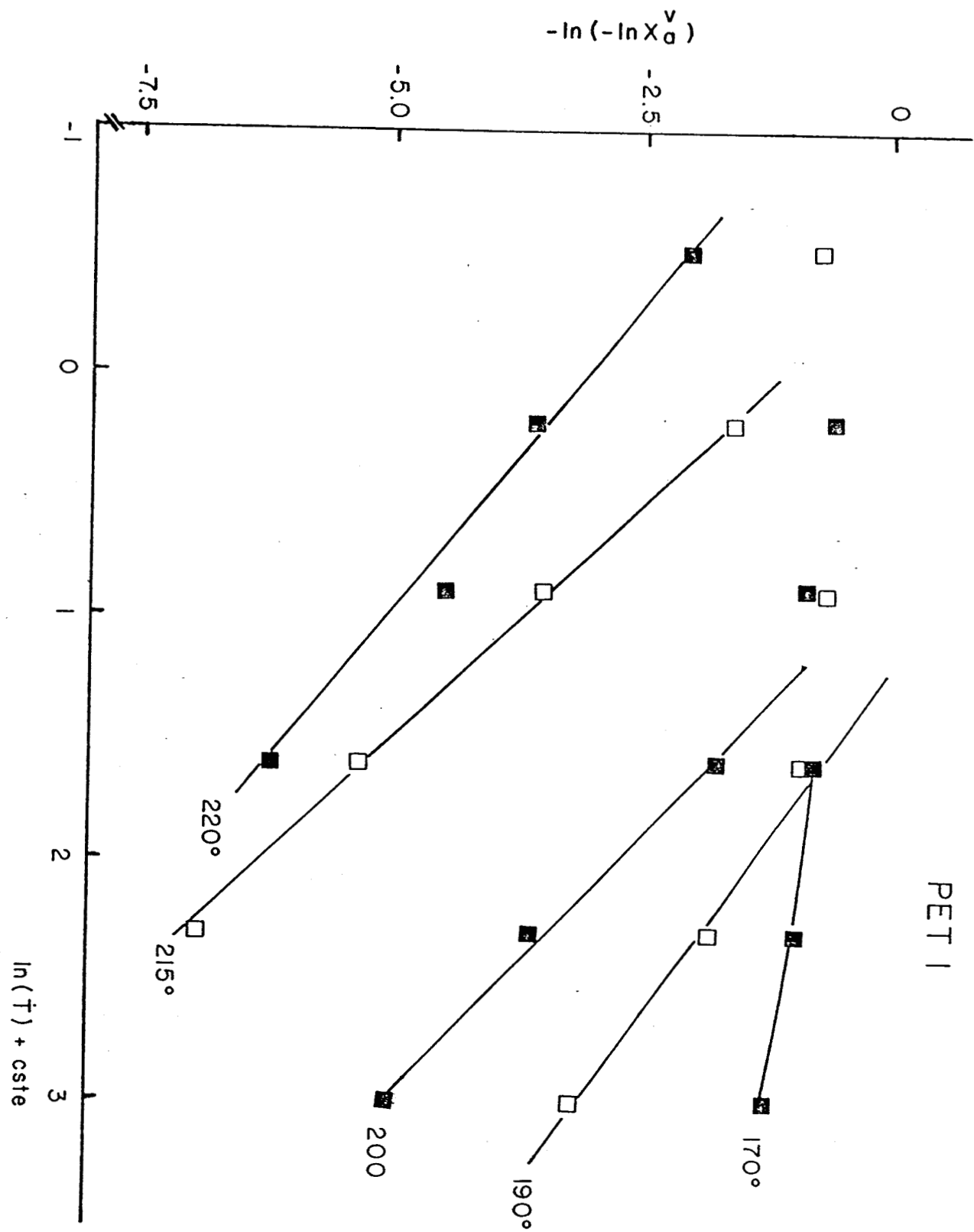


Fig. 20 : Application de la loi d'Ozawa au PET I.

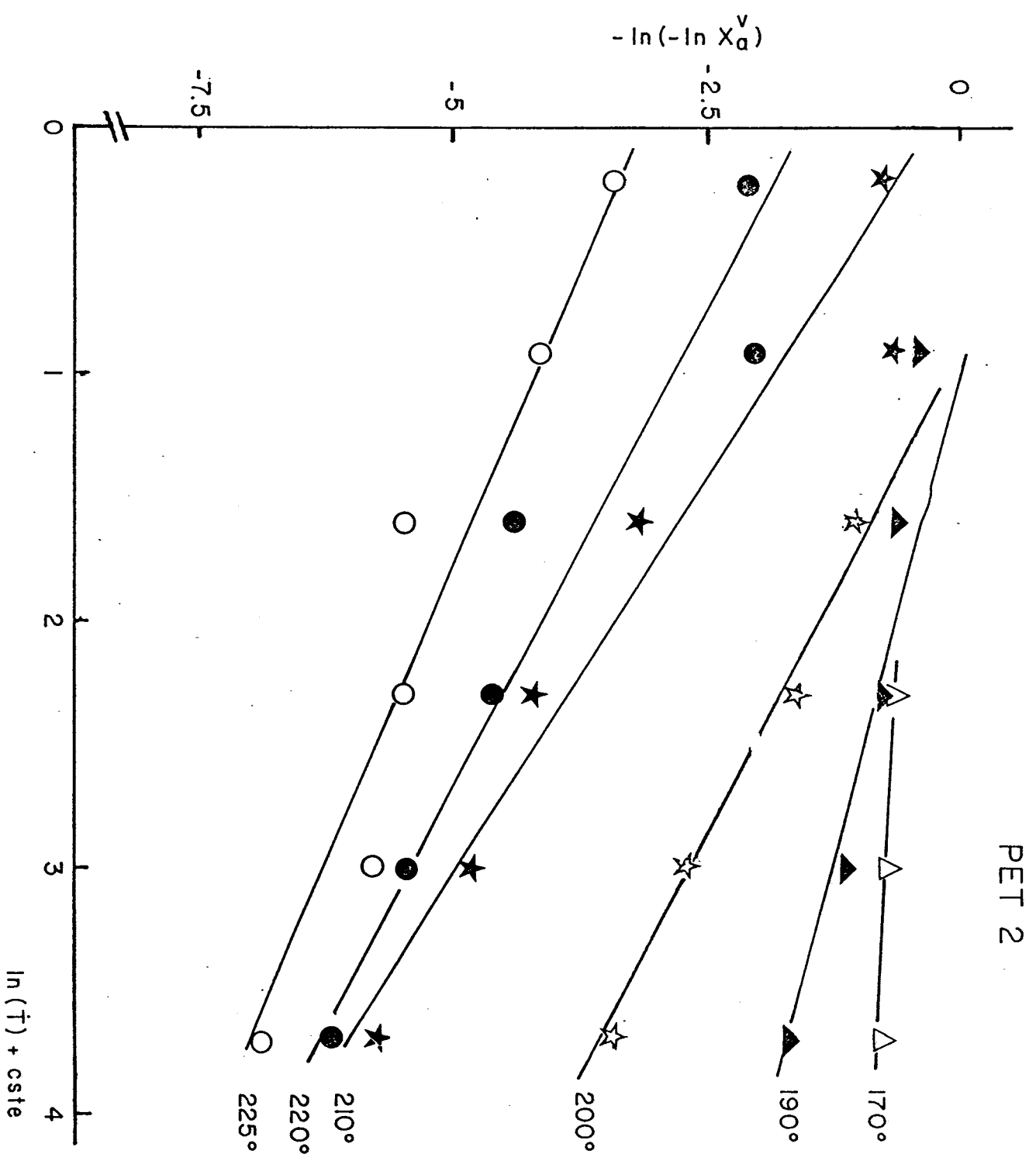


Fig. 21 : Application de la loi d'Ozawa au PET 2.

II- ANALYSE THERMIQUE DES PET ETIRES

II-1 Influence de l'étirage sur le comportement thermique du PET cristallise

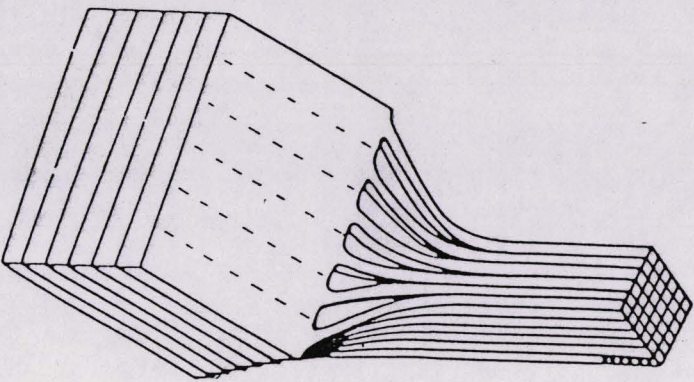
Au cours de l'étirage des produits cristallisés à morphologie sphérolitique, l'apparition de la striction s'accompagne d'une destruction partielle des domaines cristallins qui se traduit par une légère chute du taux de cristallinité⁽⁵¹⁻⁵³⁾. Si l'étirage se poursuit, les lamelles des anciens sphérolites s'organisent en fibrilles pendant que quelques chaînes amorphes cristallisent dans la direction de l'étirage, provoquant ainsi une remontée du taux de cristallinité. De toutes ces transformations, il résulte des fibres à l'intérieur desquelles il y a certes des lamelles cristallines à chaînes repliées comme dans les sphérolites, mais avec en plus des ponts cristallins entre elles et des chaînes amorphes plus ou moins tendues, ce qui confère à la structure une apparence qui tient beaucoup du modèle micelle-frangé. Sur la figure 22, nous avons reproduit le processus de cette transformation proposé par **Peterlin**⁽⁵⁴⁾.

Nous avons étudié le comportement thermique des PET cristallisés à 170°C pendant 20 heures puis étirés à 100°C à la vitesse initiale $\dot{\epsilon}_0 = 3,10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (vitesse de la traverse $V_d = 5\text{mm/mn.}$) Sur la figure 23 nous

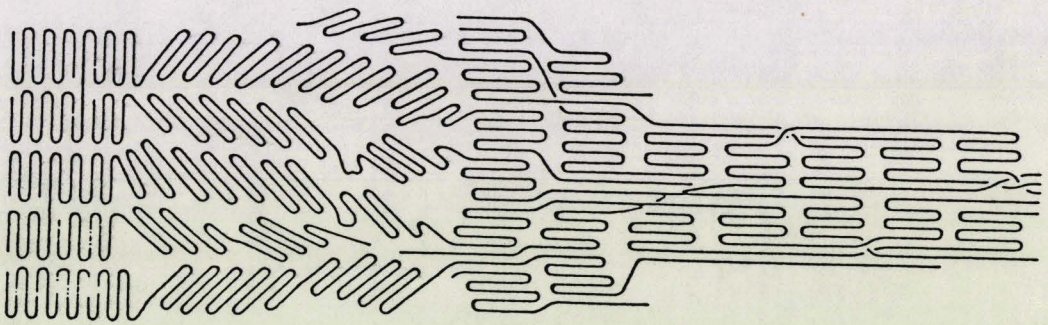
avons reporté les thermogrammes d'échantillons du PET 4 étirés à différents taux d'étirage $\lambda = L/L_0$ au-delà de la striction. L_0 et L sont les longueurs de l'échantillon avant et après la déformation. Ces thermogrammes sont caractéristiques de tous les PET cristallisés étirés.

Les mesures du taux de cristallinité en fonction du taux d'étirage rapportées sur la figure 24 montrent que l'évolution du taux de cristallinité est celle décrite ci-dessus : tout d'abord une légère diminution au début de la striction, puis une augmentation progressive. Dans la phase ultime de l'étirage, le taux de cristallinité est légèrement supérieur à celui de l'échantillon isotrope.

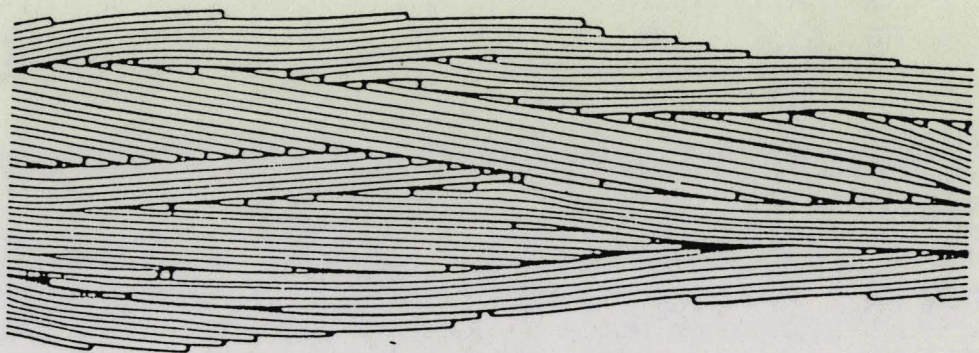
L'évolution en fonction du taux d'étirage des thermogrammes (fig. 23) et celle des taux de cristallinité relatifs aux deux pics de fusion (fig. 24) montrent qu'au cours de l'étirage, le pic BT s'accroît aux dépens du pic HT, comme au recuit. Or les observations au microscope optique nous ont montré que le pic HT est dû à la fusion des sphérolites. Nous pouvons donc associer l'évolution du pic BT à la transformation sphérolite-fibrille.



transformation fibrillaire
des lamelles cristallines



modèle moléculaire de
la transformation fibrillaire



structure de fibre

Fig. 22 : Modèle de la transformation fibrillaire de-PETERLIN

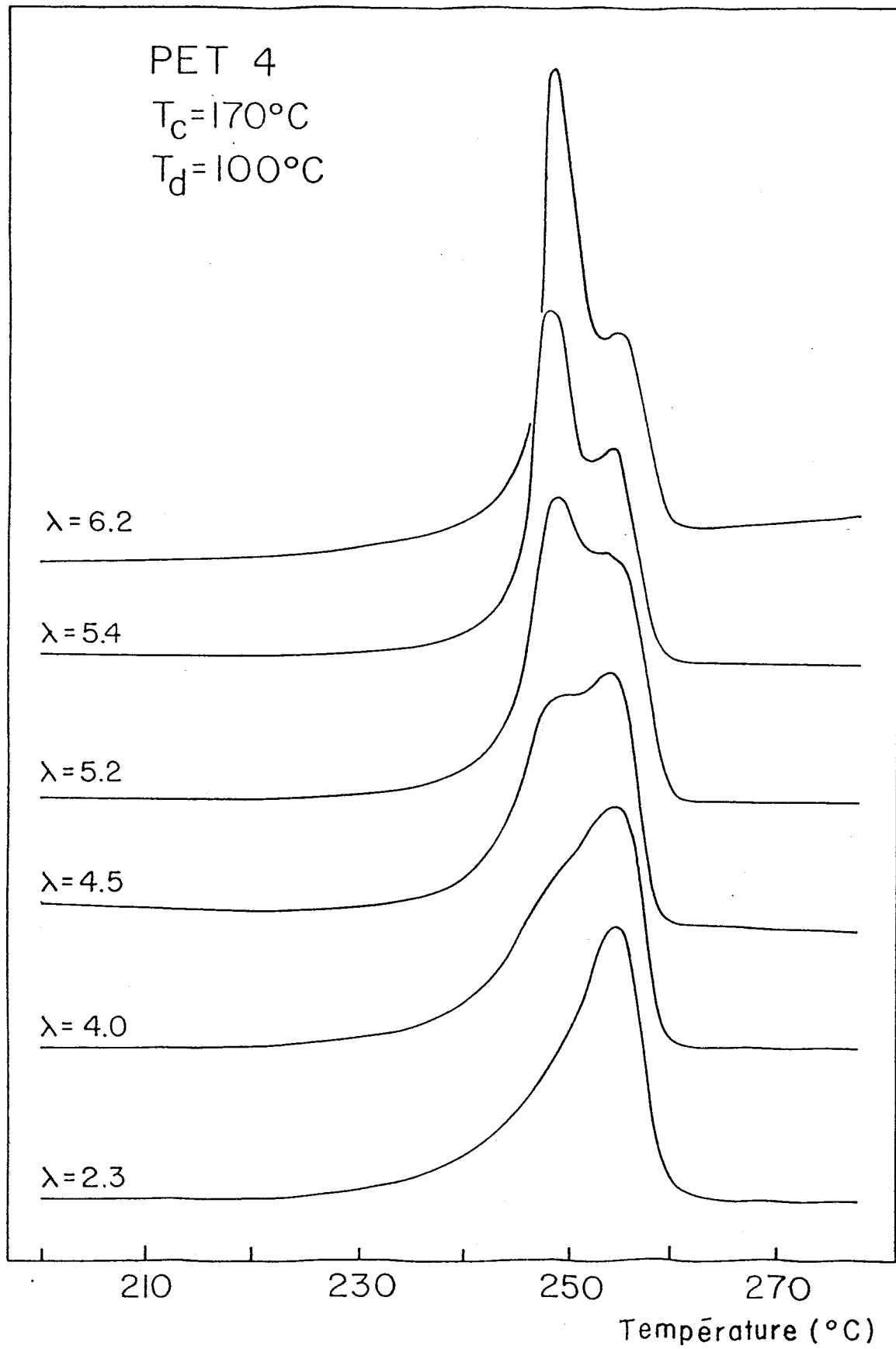


Fig. 23 : Evolution des thermogrammes du PET 4 cristallisé en fonction du taux d'étirage.

PET 4 $T_c = 170^\circ\text{C}$ $T_d = 100^\circ\text{C}$

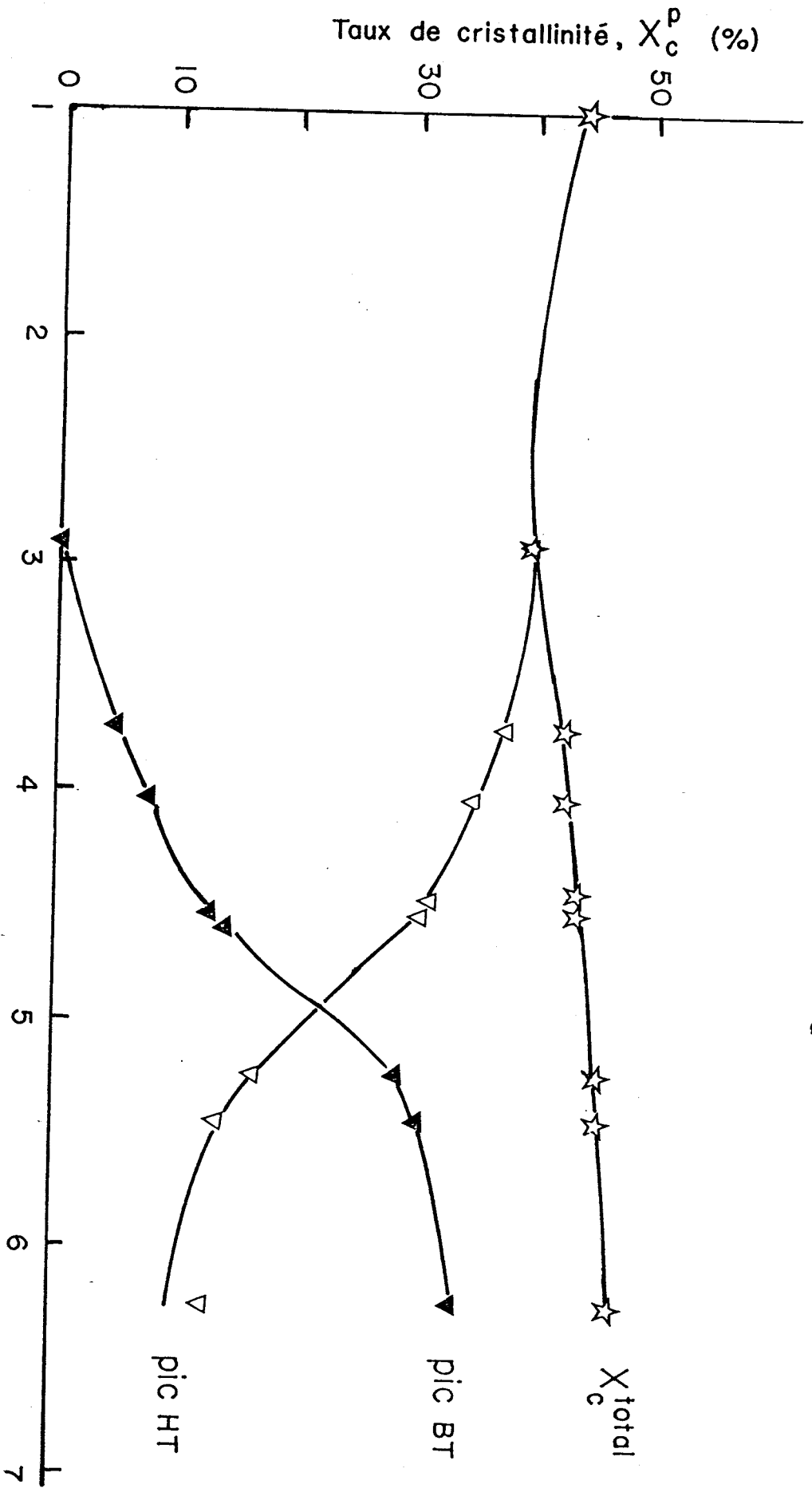


Fig. 24 : Evolution du taux de cristallinité global X_c^{total} et des proportions pondérales des pics BT et HT.

II-2 Influence de la température et de la vitesse d'étirage sur le comportement thermique du PET amorphe

L'étude de l'étirage du PET cristallisé ayant fait apparaître une modification morphologique comparable à celle induite par le recuit, il est apparu très logique d'étudier la cristallisation induite par l'étirage du PET amorphe dont on peut raisonnablement penser que le schéma est celui représenté sur la figure 25.

Les figures 26 et 27 représentent les thermogrammes des PET 2, 3 et 4 amorphes étirés à $V_d = 50 \text{ mm/mn}$ ($\dot{\epsilon}_0 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) à des températures au-dessous et dans la zone de la transition vitreuse.

Sur la figure 26, les thermogrammes du PET 4 montrent que pour un même taux d'étirage, le pic BT associé à la structure fibrillaire est prépondérant aux températures d'étirage inférieures à la transition vitreuse. Par contre, à 80°C , le pic HT devient plus important. A priori, ce dernier résultat peut paraître surprenant puisque le pic HT est associé à la structure lamellaire et qu'une cristallisation induite par étirage devrait plutôt être du type micelle-frangé (fig .25). Mais ceci s'explique très logiquement par le désenchevêtrement des chaînes au cours de l'étirage. En effet, des études menées précédemment dans le laboratoire⁽⁴⁴⁻⁴⁵⁾ ont montré que pendant l'étirage au-dessus de la transition vitreuse le réseau macromoléculaire du PET est l'objet d'un désenchevêtrement progressif.

Aux températures inférieures à la transition vitreuse, le désenchevêtrement des chaînes est rendu difficile par leur faible mobilité. Celles-ci auront alors plutôt tendance à s'orienter avec l'étirage^(46,47) et cristalliser sous forme de fibrilles ou micelle-frangé. Cette interprétation est supportée par l'étude de la diffusion de la lumière par des échantillons du PET amorphes étirés réalisée par **Misra et Stein**⁽⁴⁸⁾ qui a révélé des cristallites en forme de batonnets (rodlike).

Par contre, au voisinage de la transition vitreuse, le glissement des chaînes sous tension est rendu possible par la mobilité moléculaire, permettant ainsi une cristallisation lamellaire. **Marchella et Bell**⁽⁴⁹⁾, en étudiant la morphologie du PET amorphe étiré à 80°C, ont relevé au début de l'étirage ($\lambda = 2$) une augmentation de l'absorbance de la bande à 988 cm⁻¹ attribuée aux repliements des chaînes, ce qui étaye bien notre idée.

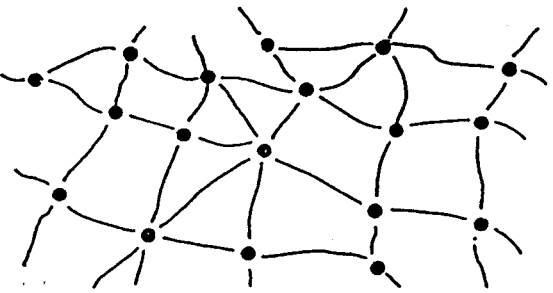
Par ailleurs, contrairement au PET 4, les PET 2 et 3 amorphes déformés à 50 mm/mn présentent une évolution peu sensible des thermogrammes en fonction de la température d'étirage (fig. 27). Ce résultat s'explique par les masses moléculaires plus élevées des PET 2 et 3 ($M_n = 24\ 600$ et $20\ 000$, respectivement) par rapport à celle des PET 4 ($M_n = 16\ 000$). En effet, l'augmentation de la masse moléculaire réduit la mobilité moléculaire à grande distance (le temps de diffusion croît comme M^3), et par conséquent la probabilité qu'a une chaîne de se désenchevêtrer pendant l'étirage, même à des températures proches de la transition vitreuse, et ceci d'autant plus que la vitesse d'étirage est élevée. Ainsi, si la mobilité moléculaire en-

gérée par l'élévation de la température n'est pas suffisante pour compenser l'effet d'augmentation de la masse moléculaire et de la vitesse, il n'y aura pas d'évolution des thermogrammes avec la température d'étirage, c'est-à-dire que la morphologie des cristaux ne changera pas.

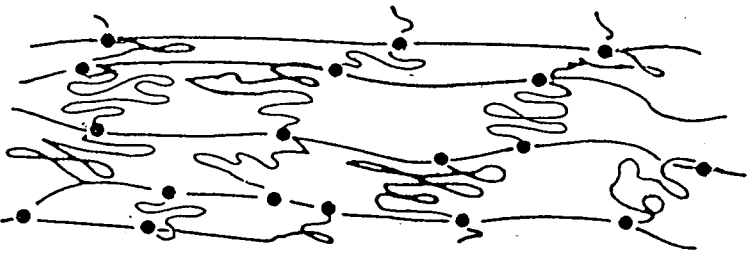
Dans ces conditions, l'étude de l'étirage des PET 2 et 3 à faible vitesse, devrait apporter des éclaircissements. Nous avons donc effectué des déformations à 5mm/mn et 1mm/mn. Les thermogrammes de ces échantillons sont reportés sur les figures 27 et 28. Il apparaît clairement qu'en diminuant la vitesse, le pic HT augmente en amplitude avec l'élévation de la température d'étirage, pour un même taux de déformation. Ainsi, même pour les PET 2 et 3 de hautes masses moléculaires, la structure lamellaire associée au pic HT est favorisée par une réduction de la vitesse de déformation permettant aux chaînes de diffuser et de s'organiser pendant l'étirage.

Le désenchevêtrement explique donc de façon cohérente l'évolution des deux pics de fusion des PET amorphes étirés.

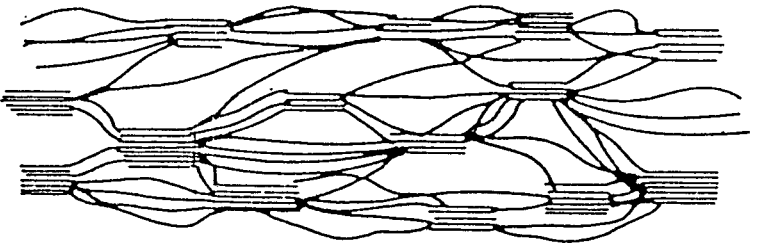
Cette étude de la cristallisation des PET amorphes induite par l'étirage confirme l'attribution des pics BT et HT respectivement à la structure micelle-frangé et à la structure lamellaire.



réseau polymère
réticulé isotrope



réseau élastomère
déformé



cristallisation de réseau
induite sous contrainte

Fig. 25 : Modèle de la cristallisation sous étirage d'un réseau élastomère.

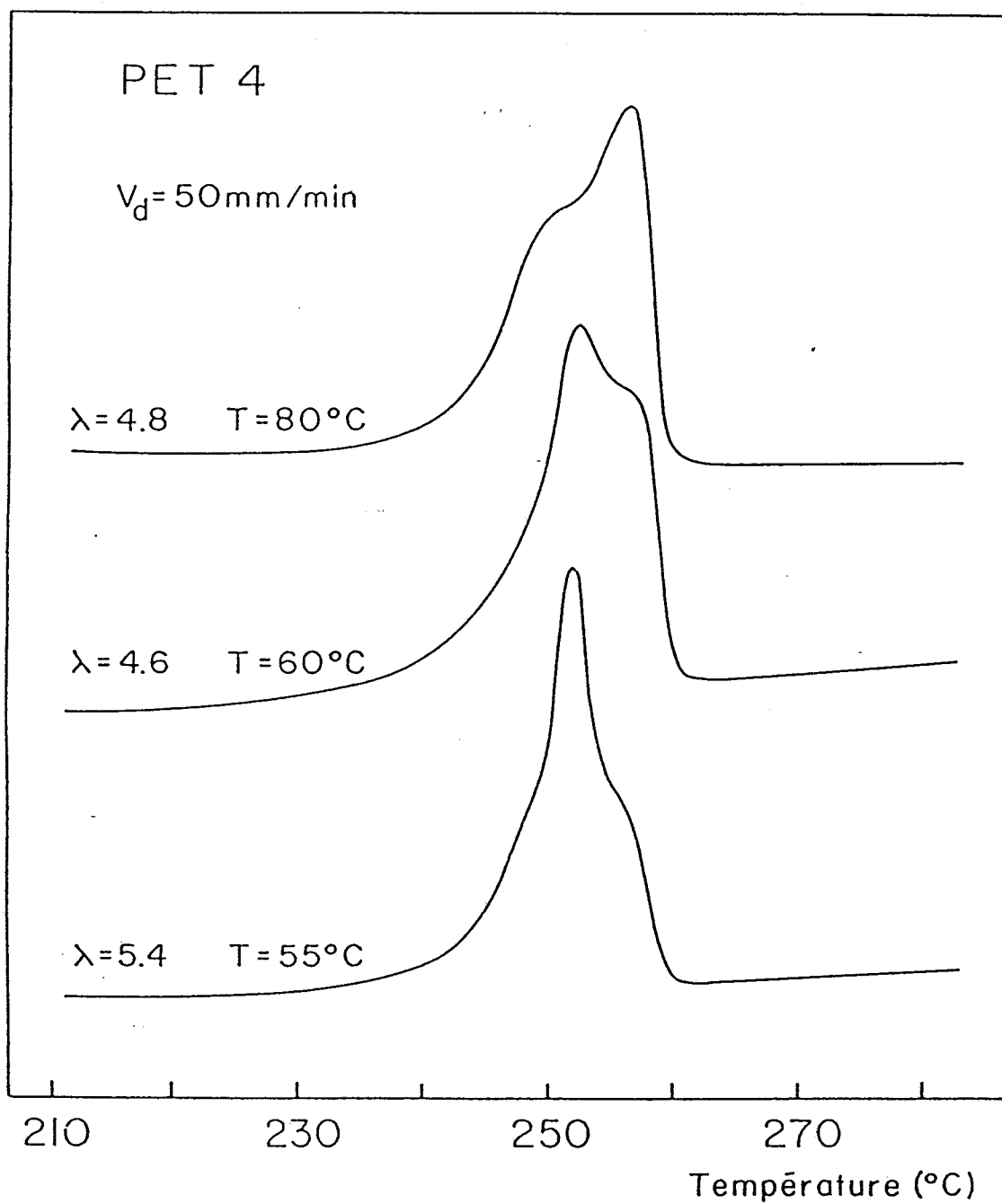
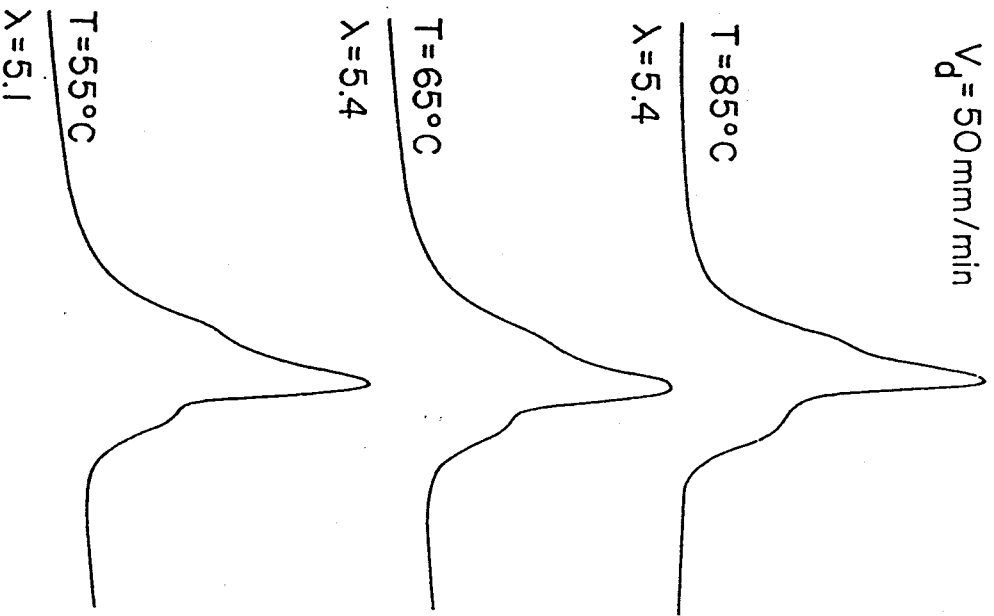


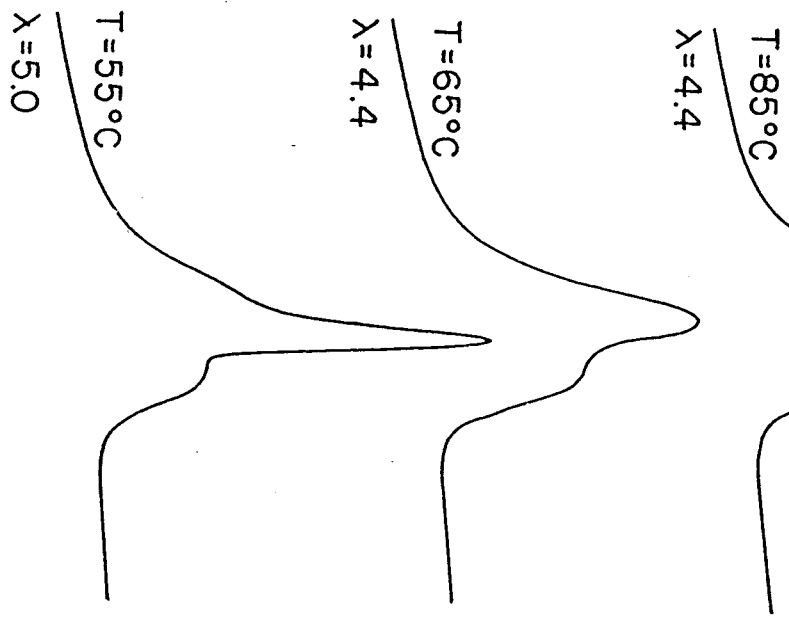
Fig. 26 : Evolution des thermogrammes du PET 4 amorphe étiré en fonction de la température d'étirage.

PET 2

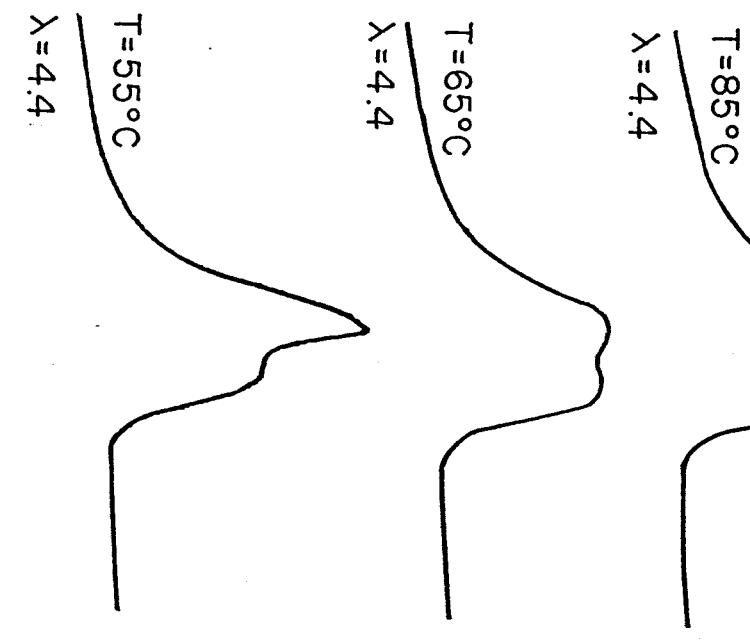
$V_d = 50 \text{ mm/min}$



$V_d = 5 \text{ mm/min}$



$V_d = 1 \text{ mm/min}$



Température ($^\circ\text{C}$)

Fig. 27 : Evolution des thermogrammes du PET 2 amorphe étiré en fonction de la vitesse de chauffe de

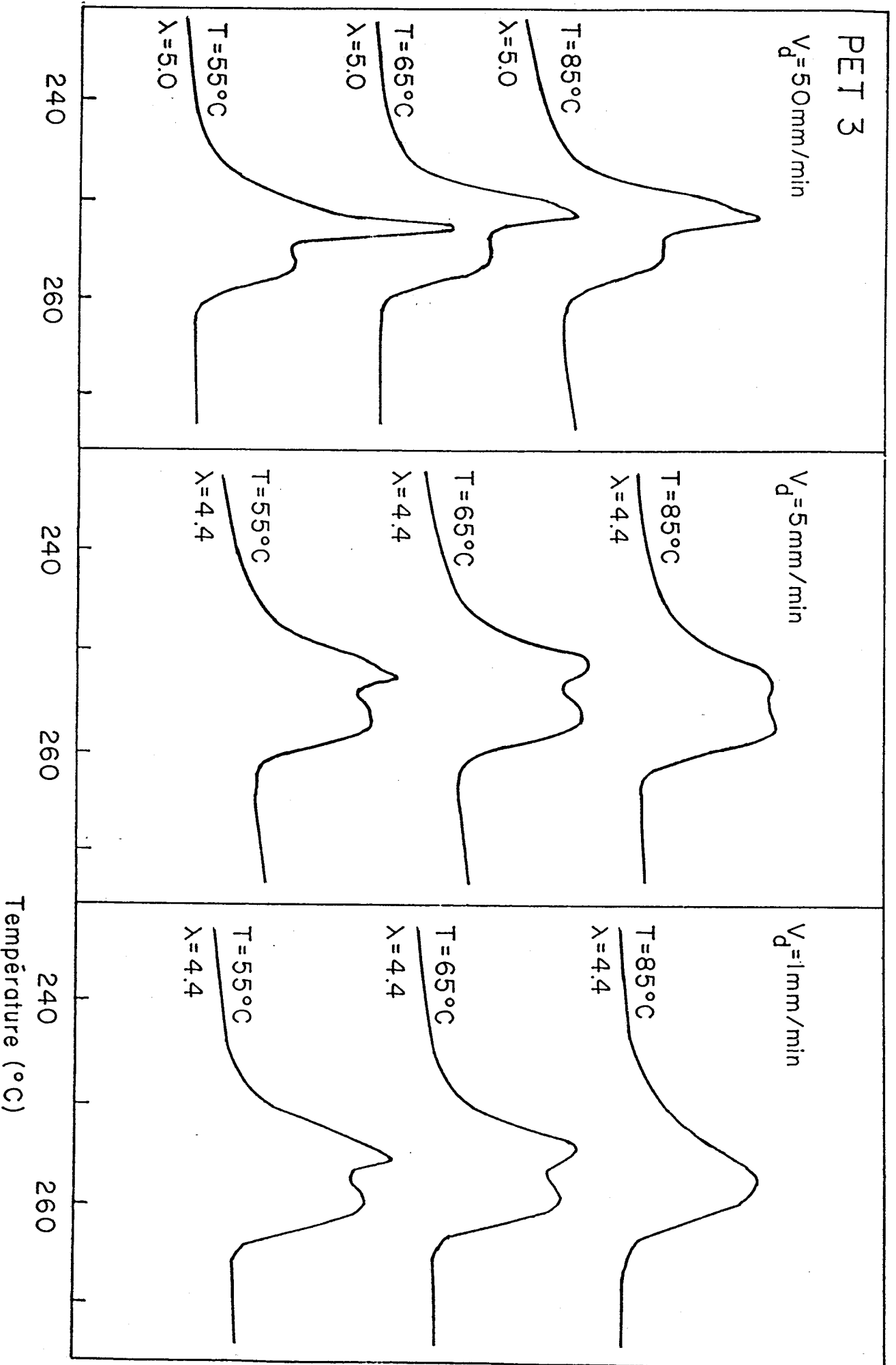


Fig. 28 : Evolution des thermogrammes du PET 3 amorphe étiré en fonction de la vitesse de chauffe et de la température

III - PROPOSITION D'UN MODELE DE TRANSFORMATION

DE MORPHOLOGIE AU RECUIT

Au chapitre I nous avons montré que des différentes hypothèses susceptibles d'expliquer l'origine des deux pics de fusion apparaissant après un recuit ou une cristallisation à haute température : cristallisation secondaire, transformation allotropique, recristallisation pendant la chauffe lors des mesures par A.E.D. et transformation de morphologie, seule la transformation de morphologie reste plausible.

Le chapitre II a confirmé ce que nous avons déjà révélé au chapitre I, à savoir que sur tout le domaine de températures étudiées, la géométrie de croissance tout au moins au début de la cristallisation, est toujours sphérolitique.

Au chapitre III traitant de l'analyse thermique des PET étirés, nous avons associé le pic BT qui apparaît au fur et à mesure de l'étirage, à la structure fibillaire ou micelle-frangé, et le pic HT à la structure lamellaire originelle, c'est-à-dire du produit cristallisé isotrope. Pour les échantillons amorphes étirés, nous avons logiquement fait les mêmes associations.

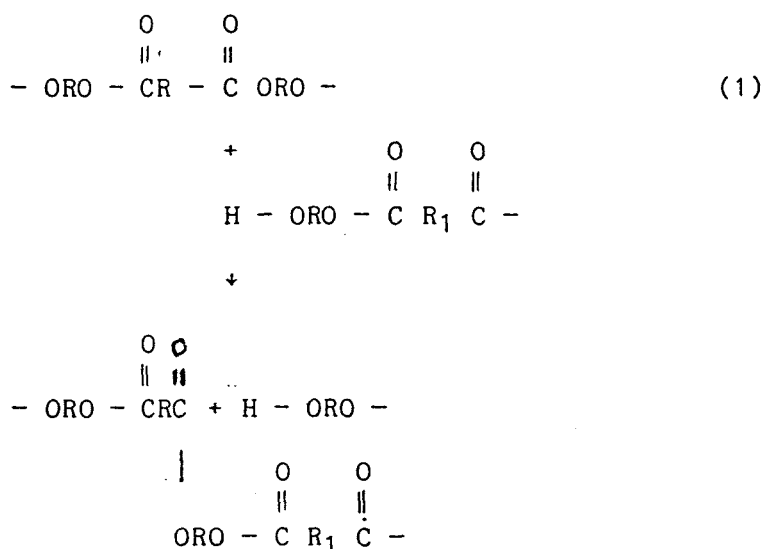
Considérant l'analogie des comportements thermiques entre les produits étirés et ceux recuits ou cristallisés à haute température, l'interprétation de l'effet du recuit en termes de transformation morphologique

lamelle --> micelle-frangé paraît tout à fait raisonnable. Reste à savoir quel phénomène peut provoquer une telle transformation. Un processus thermodynamique est peu probable, la forme induite par le recuit est moins stable (température de fusion plus basse) que la forme initiale.

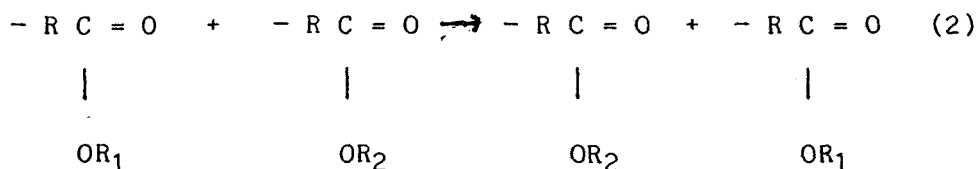
Par contre, il est bien connu que des réactions de transestérification peuvent avoir lieu même à l'état cristallisé, à des températures supérieures à Tg.

Parmi ces réactions, nous mentionnerons les deux réactions d'échange suivantes :

1) hydroxyl-ester :



Ester-Ester :



La réaction (1) a lieu entre un groupement terminal hydroxyl et un groupement ester qui peut être de la même chaîne ou d'une autre chaîne. La réaction de polyestérification d'un diacide et d'un glycol en est un cas particulier. Dans les polyesters condensés ($R = R_1$), l'existence de cette réaction fut proposée par **Flory**⁽⁵⁵⁾ en partant du fait que les alcools réagissent bien avec les polyesters, mêmes condensés. La destruction du PET par le crésol⁽⁵⁶⁾ et la formation du diméthyltéréphtalate⁽⁵⁷⁾ à partir du PET et du méthanol en sont deux des exemples les plus significatifs pour le PET.

La réaction (2) se produit entre deux groupes esters. Plusieurs études⁽⁵⁸⁻⁶⁰⁾ l'ont mise en évidence dont la formation du PET⁽⁵⁹⁾ à partir de la polymérisation à 305°C du bis (2-acetoxyéthyl) théréphtalate avec du bis (2-benzoxyéthyl).

Notons que la mise en évidence de ces réactions entre chaînes d'un même polyester linéaire tel que le PET par des moyens classiques n'est pas évidente car il est très difficile de les isoler, elles ne changent pas la masse moléculaire moyenne, et il n'est pas sûr qu'elles changent la distribution des masses. Néanmoins, dans le cas du PET, quelques travaux les ont mises en évidence dans le produit cristallisé. **Miyagi et Wunderlich**^(61,62), en étudiant le recuit des PET cristallisés ayant préalablement subi une hydrolyse (destruction de la phase amorphe) ont montré que les surfaces des lamelles cristallines sont réactives. Les lamelles cristallines au départ isolées (après hydrolyse) sont, après recuit, reliées entre elles. Plus ré-

celement, **Fakirov**⁽⁶³⁾ a montré que deux plaques de PET cristallisés à 255°C, posées l'une contre l'autre se soudent à 240°C. Comme la jonction est meilleure pour le produit de plus grande masse moléculaire que pour celui de faible masse moléculaire, il en a déduit que cette soudure se fait plus par réactions de transestérification que par post-condensation. En effet, le produit de faible masse moléculaire à la surface présente plus de bouts de chaînes que celui de haute masse moléculaire.

Selon les produits, la réaction d'échange est plus ou moins rapide comparativement à la polycondensation⁽⁶⁴⁾. Mais pour tous, l'élévation de la température accélère la cinétique de ces réactions. En particulier, **Droesher** et **Schmidt**⁽⁶⁵⁾ ont montré que la réaction d'échange entre le PET et le di(oxyéthylène)oxi a lieu entre 200 et 300°C mais qu'elle est très accélérée à partir de 225°C.

Dans une structure lamellaire, un bout de chaîne libre qui se trouverait en face d'une boucle, peut donc réagir avec celle-ci et provoquer son ouverture. Le bout libre de l'ancienne boucle peut à son tour réagir avec une autre boucle. De même, deux boucles en contact ou une boucle en contact avec un groupement ester d'une autre chaîne peuvent aussi réagir, et donc s'ouvrir. Ainsi peut se réaliser le passage d'une structure lamellaire à une structure micelle-frangé. Nous avons représenté sur la figure 30 deux cas de figure de ces réactions susceptibles d'entraîner le changement de morphologie.

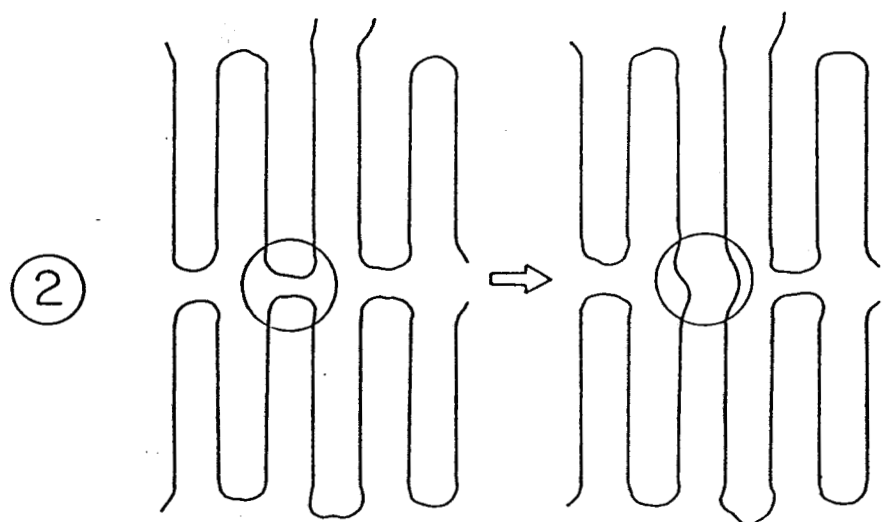
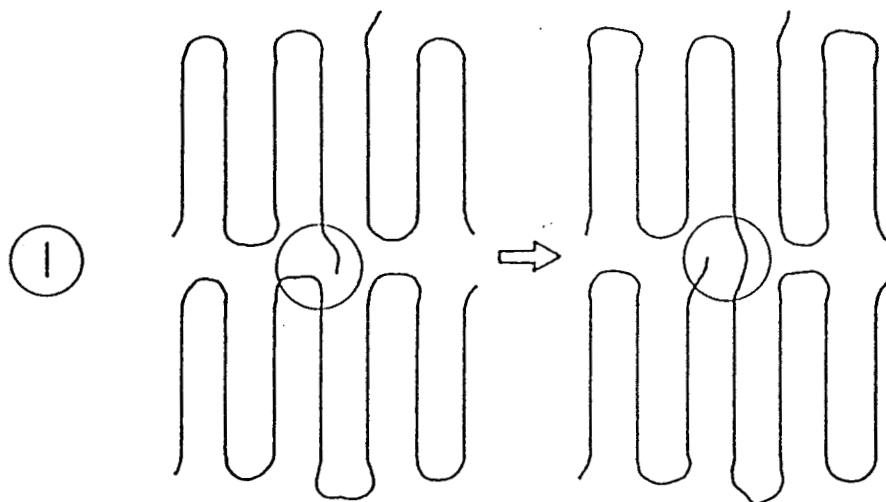


Fig. 30 : Modification de la morphologie cristalline par des réactions d'échange : 1) Par la réaction hydroxyl-ester
2) Par la réaction ester-ester

Les études de cinétique des réactions d'échange ayant montré qu'elles sont plus favorables quand augmente la température, ces réactions sont donc plus probables à 225°C qu'à 170°C.

Nous avons vu au premier chapitre que le recuit des échantillons n'entraîne pas une augmentation importante de leur taux de cristallinité (fig.2), et au chapitre II que la cristallisation est toujours lamellaire. La transformation du pic HT en pic BT par réactions d'échange pendant le recuit doit donc s'accompagner d'une chute du taux de repliements observable.

Dans ce but, nous avons entrepris des mesures du taux de repliements par spectroscopie infrarouge. **Koenig** et **Hanon**(66), en comparant les spectres infrarouges du PET cristallisé dont la phase amorphe a été détruite par attaque chimique et ceux du PET recuit ou étiré, ont attribué la bande à 988cm^{-1} aux repliements adjacents des chaînes. D'autres travaux(67,68) par la suite ont confirmé cette attribution.

Beaucoup de travaux ont été publiés sur l'attribution des autres bandes du PET. Les plus récents, et qui résument bien les précédents, sont dûs à l'équipe de **Stokr**(69).

La bande à 975cm^{-1} du PET est due à la conformation trans du groupe C-O qui se trouve surtout dans le cristal. Mais pour un échantillon orienté, quelques chaînes amorphes acquièrent cette conformation. Pour un produit isotrope, elle est caractéristique de la phase cristalline.

La bande à 795cm^{-1} est due au noyau benzénique. Elle ne dépend pas de la conformation de la chaîne, et est utilisée comme référence^(68,70).

Les rapports d'absorbance $A(988) / A(975)$ et $A(988) / A(795)$ correspondent donc respectivement à la proportion de lamelles dans la phase cristalline et aux taux de repliements dans l'échantillon.

Pour étudier l'effet du recuit sur les repliements, nous avons enregistré les spectres des échantillons cristallisés à 170°C , et cristallisés à 170°C puis recuits à 225°C pendant différents temps. Deux de ces spectres sont rapportés sur la figure 31. Les valeurs des rapports $A(988) / A(975)$ et $A(988) / A(795)$ sont rapportées dans le tableau 3. Il en ressort que le taux de repliements diminue quand diminue le pic HT.

De prime abord, trois phénomènes peuvent être à l'origine de cette chute du taux de repliements :

- l'hydrolyse des échantillons pendant le recuit,
- l'accroissement de l'épaisseur des cristaux généralement observé au cours des recuits⁽¹⁾,
- les réactions d'échange.

Comme indiqué dans l'annexe 1, la réaction d'estérification du PET est une réaction d'équilibre :

PET I

— $T_c = 170^\circ\text{C}/20\text{h}$
- - - $T_c + T_r = 225^\circ\text{C}/6\text{h}$

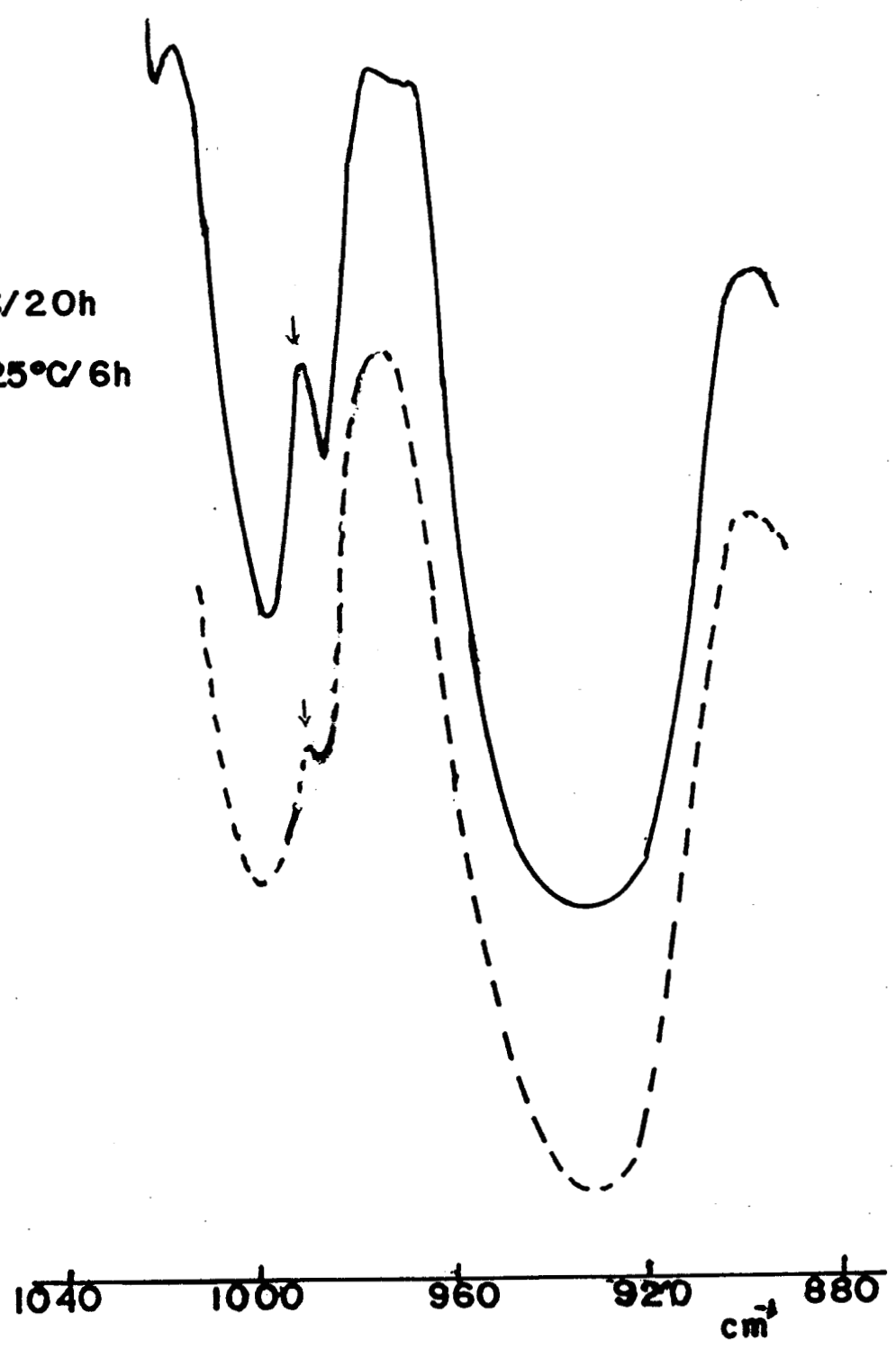


Fig. 31 : Evolution de la bande à 988 cm^{-1} en fonction du traitement thermique.

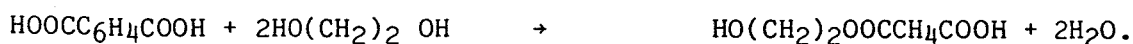
$$\frac{A_{988}}{A_{973}}$$

PET	1	2	3	4
$T_c = 170^\circ\text{C}$	0.16	0.28	0.33	0.17
$T_c = 170^\circ\text{C} + T_f = 225^\circ\text{C}$	0.08	0.25	0.19	0.11

$$\frac{A_{988}}{A_{793}}$$

PET	1	2	3	4
$T_c = 170^\circ\text{C}$	0.20	0.32	0.39	0.18
$T_c = 170^\circ\text{C} + T_f = 225^\circ\text{C}$	0.09	0.27	0.21	0.11

Tableau 3 : Evolution de la bande à 988cm^{-1} en fonction du traitement thermique.



Une teneur en eau importante ou une humidité élevée (supérieure à 100ppm d'eau), peuvent donc entraîner la cassure des chaînes. Mais nos recuits ayant été faits sous vide, l'évolution de la réaction dans ce sens n'est donc pas favorisée, bien au contraire. Cependant, les échantillons étant cristallisés, et donc les chaînes fixées, l'effet de la polycondensation est limitée. L'hydrolyse des chaînes ne peut expliquer dans ces conditions de recuit une telle chute du nombre de repliements.

Pendant le recuit de certains produits à des températures supérieures à la température de cristallisation, les lamelles cristallines s'épaississent, et certains auteurs⁽⁷¹⁾ pensent que cet épaississement s'effectue selon le schéma représenté sur la figure 32. Pour vérifier si la diminution des repliements est due à un tel épaississement, nous avons effectué des mesures de diffraction des RX aux petits angles sur les mêmes échantillons ayant servi pour l'enregistrement des spectres infrarouges. Les valeurs de la grande période pour ces différents échantillons sont rapportées dans le tableau 4. Il en ressort que la grande période reste invariable quel que soit le temps de recuit. Notons que ces valeurs sont de l'ordre de grandeurs de celles rapportées dans la littérature^(13,14). Par contre, certains auteurs ont relevé une augmentation de la grande période avec la température de recuit pour des échantillons cristallisés vers 100°C^(14,72). Par exemple, **Groenicks**⁽¹⁴⁾ a observé que la grande période d'un échantillon

crystallisé à 100°C passe de 95 Å à 113 ou 152 Å quand on le recuit à 215°C ou 245°C. En fait, cette augmentation de la grande période est due aux cristaux formés pendant le recuit. Le taux de cristallinité passe de 29% à 100°C, à 55% à 215°C et 60% à 245°C. Cette idée est confortée par le fait que pour les échantillons directement cristallisés à 200°C puis recuits, il n'a pas observé un changement de la grande période.

En faisant l'approximation généralement admise $e_c = X_c L$ où e_c est l'épaisseur des lamelles cristallines et L la grande période, nous en déduisons que l'épaisseur des cristaux ne varie pas puisque le taux de cristallinité est quasiment constant. La diminution du nombre de repliements n'est donc pas due à l'épaississement des cristaux. La seule explication plausible de la chute du taux de repliement reste donc les réactions d'échange, ce qui étaye bien notre modèle.

Dans le cas de la cristallisation directe à 225°C, les réactions d'échange étant possibles à cette température, elles doivent se faire simultanément à la cristallisation. C'est peut être la raison pour laquelle, pour des cristallisations directes à 225°C, le transfert des pics de fusion (fig.5-7) n'est pas aussi net que lors des recuits (fig. 1, 3 et 4).

L'association de la structure micelle-frangé et le pic BT peut paraître surprenante tant on est habitué à la voir fondre à plus haute température que les lamelles à chaînes repliées comme dans le cas du polyéthylène cristallisé sous pression ou étiré. De plus, récemment, une étude⁽⁷⁶⁾ de

crystallisation sous pression du PET a montré que dans ses conditions aussi le produit présente deux pics de fusion :

- un pic haute température (276°C) associé par contre aux cristaux à chaînes étendues,
- un pic basse température (258°C) associé aux sphérolites.

En fait, cette augmentation de la température de fusion des cristaux à chaînes étendues vient de leur grande épaisseur qui est de 4 à 10 fois supérieure à celle des cristaux formés à la pression atmosphérique. En effet, la température de fusion T_f et l'épaisseur L des cristaux sont approximativement liées par la relation de Hoffman-Lauritzen⁽²⁾ :

$$T_f = T_f^0 \left[1 - \frac{2\sigma_e}{L\Delta H_f^0} \right]$$

où T^0 est la température de fusion d'équilibre, σ_e l'énergie de surface des cristaux et ΔH_f^0 l'enthalpie de fusion par unité de volume. Pour le PET, $T_f^0 = 280^\circ\text{C}$ ⁽¹⁾ et $\Delta H_f^0 = 28,1 \text{ cal/g}$.

Si l'énergie de surface et les autres dimensions des lamelles ne changent pas, pour le PET ($T_f = 250^\circ\text{C}$), une augmentation de l'épaisseur d'un facteur 4 s'accompagnerait d'une augmentation de la température de fusion d'environ 22 degrés.

Par ailleurs, **Zachmann**⁽⁷²⁾ a montré que dans une structure à chaînes étendues, l'énergie de surface est supérieure à celle d'une structure à chaînes repliées. Ainsi, pour des cristaux de mêmes dimensions, la structure micelle-frangé fondra à plus basse température que la structure lamellaire. La différence d'énergie de surface vient notamment de la perte d'entropie dans la structure à chaînes étendues consécutive à la fixation des chaînes sur le cristal et à la perte du nombre de configurations. Par exemple, pour un polyéthylène comportant 2000 motifs de répétition⁽²⁵⁾ la différence d'énergie de surface entre les deux structures est d'environ 0,245 J/m² (environ un facteur 3 entre les deux).

Dans les tableaux 5 et 6 sont rapportées les valeurs des énergies de surface des pics BT et HT de nos PET calculées à partir de la relation **D'Hoffman et Lauritzen**. Deux valeurs de T_f^0 ont été utilisées : $T_f^0 = 280^\circ\text{C}$, moyenne des valeurs de la littérature⁽¹⁾ et $T_f^0 = 310^\circ\text{C}$, valeur de **Fakirov**⁽¹⁶⁾ pour comparer nos valeurs aux siennes ($\sigma_e \sim 55 \text{ erg/cm}^2$). Effectivement, en utilisant la même température d'équilibre, nous avons des énergies de surfaces du même ordre de grandeur que les siennes.

Notons que, dans ce calcul, il est normal que nous ayons des énergies de surface pour le pic BT supérieures à celles du pic HT, car l'épaisseur des cristaux est la même pour les deux pics.

Enfin, notons au passage qu'après un long recuit, on ne peut plus utiliser, sans s'entourer d'autres précautions, la loi simplifiée d'Hoffman et Lauritzen. En effet, dans cette loi, les autres dimensions du cristal sont négligées devant l'épaisseur, tout comme la contribution des défauts. Or, s'il y a augmentation du pic BT c'est peut être que l'une de ces dimensions négligées s'agrandit, ou que les cristaux éliminent leurs défauts.

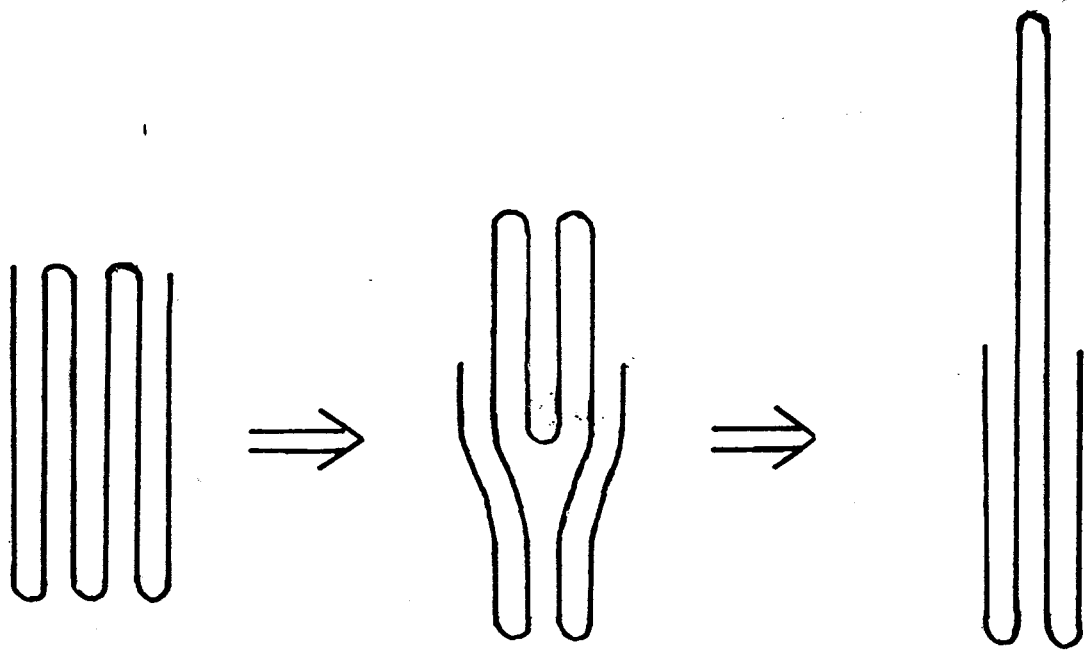


Fig. 32 : Modèle de l'épaississement des cristaux au cours du recuit de DREYFUSS et KELLER.

L (Å)

PET		1	2	3
$T_c = 170^\circ\text{C}$		117	97	90
$T_c = 170^\circ\text{C} + T_f = 225^\circ\text{C}$	2h	117	97	90
	6h	117	97	97

Tableau 4 : Evolution de la longue période en fonction du traitement thermique.

σ (erg/cm²) ; $T_f^{\circ} = 280^{\circ}\text{C}$

PET	1	2	3
Pic HT	28	27	27
Pic BT	36	34	33

σ (erg/cm²) ; $T_f^{\circ} = 310^{\circ}\text{C}$

PET	1	2	3
Pic HT	42	40	41
Pic BT	50	48	46

Tableaux 5 et 6 : Energies de surface associées aux deux pics de fusion.

IV - INFLUENCE DE LA TRANSFORMATION MORPHOLOGIQUE

SUR LES PROPRIETES MECANIQUES

La transformation morphologique et topologique du PET recuit ou cristallisé à haute température est un phénomène de nature à affecter les propriétés mécaniques. En effet, les propriétés plastiques dépendent de l'aptitude à se déplier des chaînes formant les lamelles cristallines. L'étude que nous abordons maintenant a pour but de relier les propriétés mécaniques des PET recuits cristallisés à leur morphologie.

IV-1 - ETIRABILITE

Nous avons étudié l'évolution de l'étirabilité à différentes températures, au fur et à mesure du changement de la morphologie, pour des échantillons de PET cristallisés à 170°C et recuits à 225°C.

Sur les figures 33 et 34 sont représentées les courbes de traction à 125°C des PET 1 et 4 cristallisés à 170°C, pour différents temps de recuit, c'est-à-dire à différents stades de la transformation morphologique. La proportion pondérale de la structure micelle-frangé dans l'échantillon est indiquée sur la figure par le paramètre X_{BT}

$$X_{BT} = (\text{surface du pic BT}) / (\text{surface totale du pic de fusion}).$$

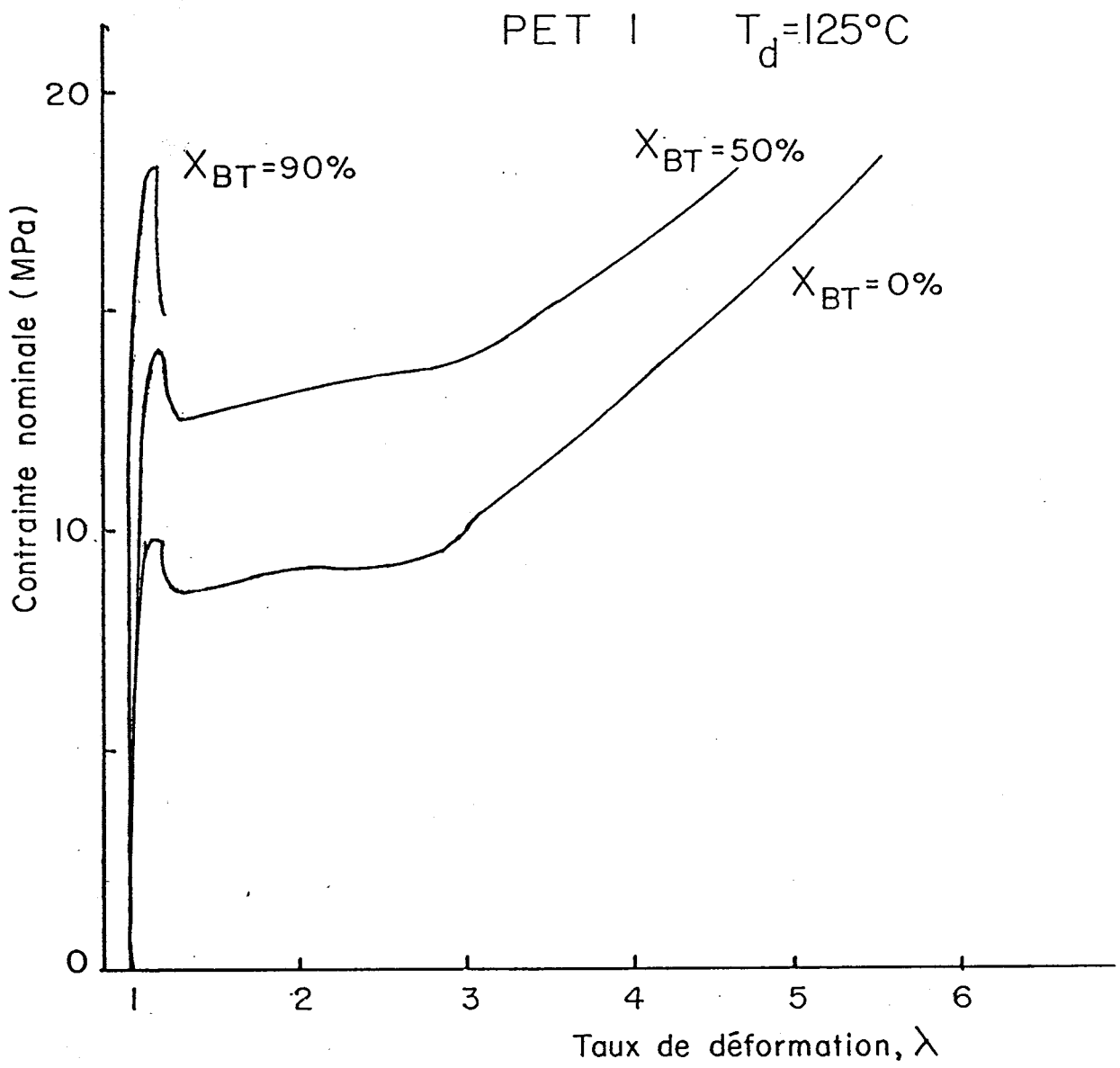


Fig. 33 : Variation de la courbe de déformation du PET I en fonction du taux X_{BT} du pic BT.

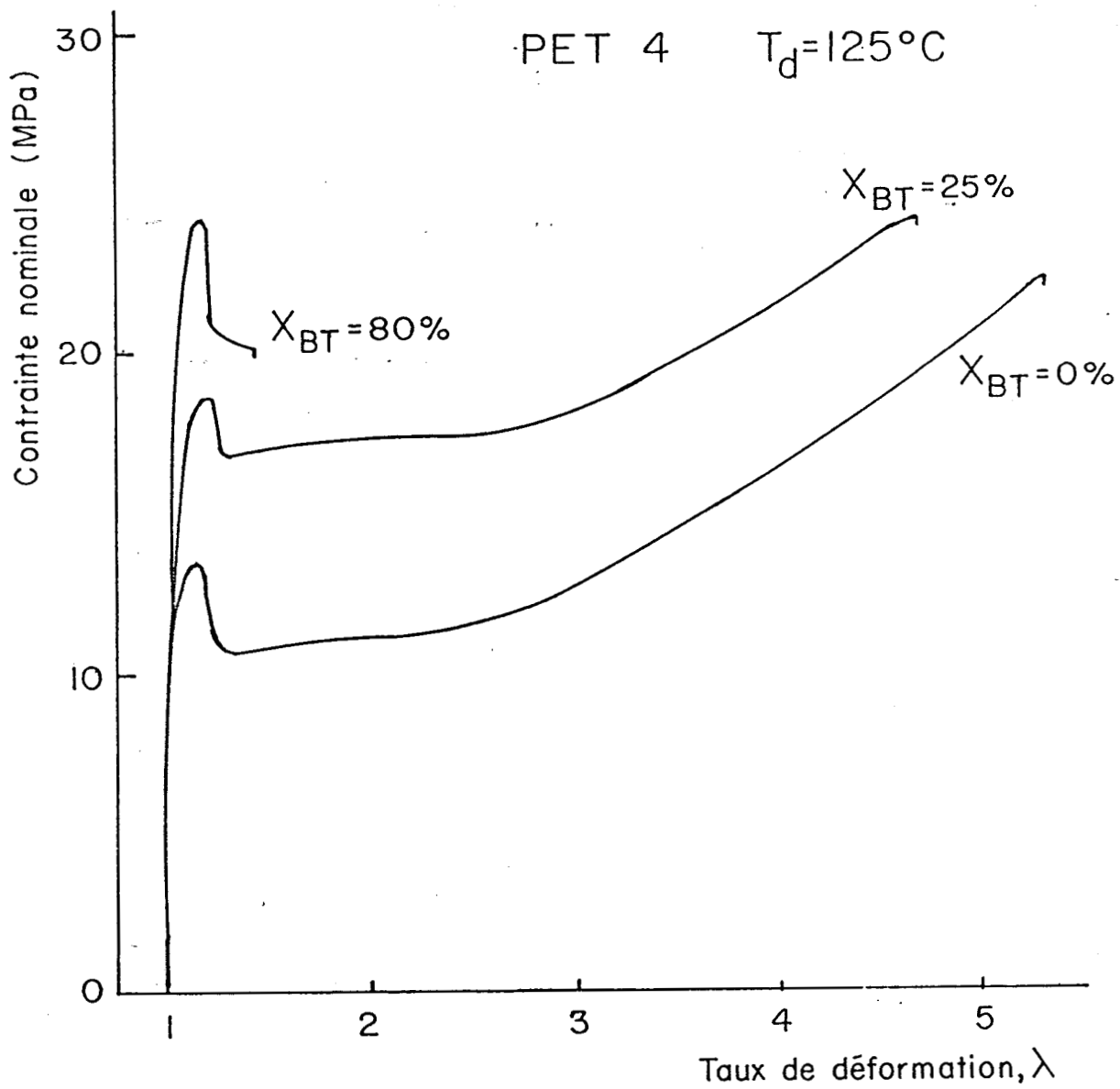


Fig. 34 : Variation de la courbe de déformation du PET 4 en fonction du taux X_{BT} du pic BT.

Il apparaît que l'étirabilité dépend étroitement de la morphologie cristalline du matériau. Les échantillons à morphologie uniquement lamellaire, soit $X_{BT} = 0$, s'étirent autant que leurs homologues amorphes étirés à 80°C (46) c'est-à-dire à l'état caoutchoritique ($\lambda_{\text{max}} = 6$). Cette étirabilité élevée des échantillons cristallisés dans la masse et n'ayant pas subi de recuit s'explique par le dépliement facile des chaînes dans la structure lamellaire.

Pour les échantillons recuits dont la morphologie lamellaire originale a été à moitié transformée en structure micelle-frangé, soit pour $X_{BT} = 50\%$, l'étirabilité est réduite d'environ 20%. Pour les échantillons dont $X_{BT} = 80\%$ ou plus, l'étirabilité devient nulle, la rupture se produit au seuil de plasticité (fig.33 et 34). La diminution de l'étirabilité au cours de la transformation morphologique n'est donc pas monotone.

A 100°C , seuls les échantillons à morphologie uniquement lamellaire s'étirent, mais toutefois, ils s'étirent moins bien qu'à 125°C . Pour des températures d'étirage supérieures à 125°C , l'étirabilité s'améliore un peu pour tous les produits mais elle est toujours nettement meilleure pour la morphologie lamellaire.

Cette diminution de l'étirabilité avec le changement de morphologie cristalline ne peut raisonnablement pas être attribuée au seul accroissement de 15% du taux de cristallinité des échantillons. En effet, les échantillons cristallisés directement à 225°C dont la proportion du pic BT, X_{BT} ,

est encore très faible, s'étirent mieux que les échantillons recuits de X_{BT} supérieur, malgré leur cristallinité supérieure. Par contre, cette évolution de l'étirabilité peut être aisément reliée à la modification topologique qui accompagne le changement de morphologie. En effet, dans une structure micelle-frangé, étant donné que chaque cristal est constitué de chaînes indépendantes parallèles à l'image d'un paquet de bâtonnets, et qui, par ailleurs, font partie d'autres cristaux, le cisaillement des cristaux entraîne la rupture de l'échantillon. Au contraire, dans la structure lamellaire, les cristaux étant constitués de chaînes qui se replient sur elles-mêmes en accordéon, le cisaillement d'un cristal n'entraînera pas inéluctablement celle de l'échantillon. Les deux parties du cristal peuvent rester reliées par des chaînes dont le dépliage permet une plus grande déformation de l'échantillon.

IV - 2. ORIENTATION

Nous avons étudié l'évolution de la biréfringence d'étirement au cours de l'étirage à 125°C des échantillons de PET 1 et 4 en fonction de leur proportion pondérale de pic BT (X_{BT}). Les résultats portés sur les figures 35 et 36 montrent qu'à taux de déformation égal, l'orientation des échantillons recuits est supérieure à celle des échantillons non recuits (structure uniquement lamellaire). Cette différence d'orientation peut aussi s'expliquer par la différence de morphologies pour une même orientation des cristaux, et à taux de déformation égal, il est logique de penser que les chaînes liantes intercrystallines de la structure micelle-frangé seront plus orientées que les chaînes amorphes de la structure lamellaire qui doivent d'abord se déplier avant de se tendre.

Cependant, juste avant la rupture, la biréfringence des échantillons à morphologie uniquement cristalline lamellaire atteint un niveau équivalent à celui des échantillons recuits (fig. 35 et 36). Ceci signifie qu'au stade ultime de la déformation, les deux types d'échantillons ont une topologie moléculaire comparable. Les chaînes amorphes de la structure lamellaire se sont suffisamment dépliées pour être aussi orientées que celles de la structure micelle-frangé.

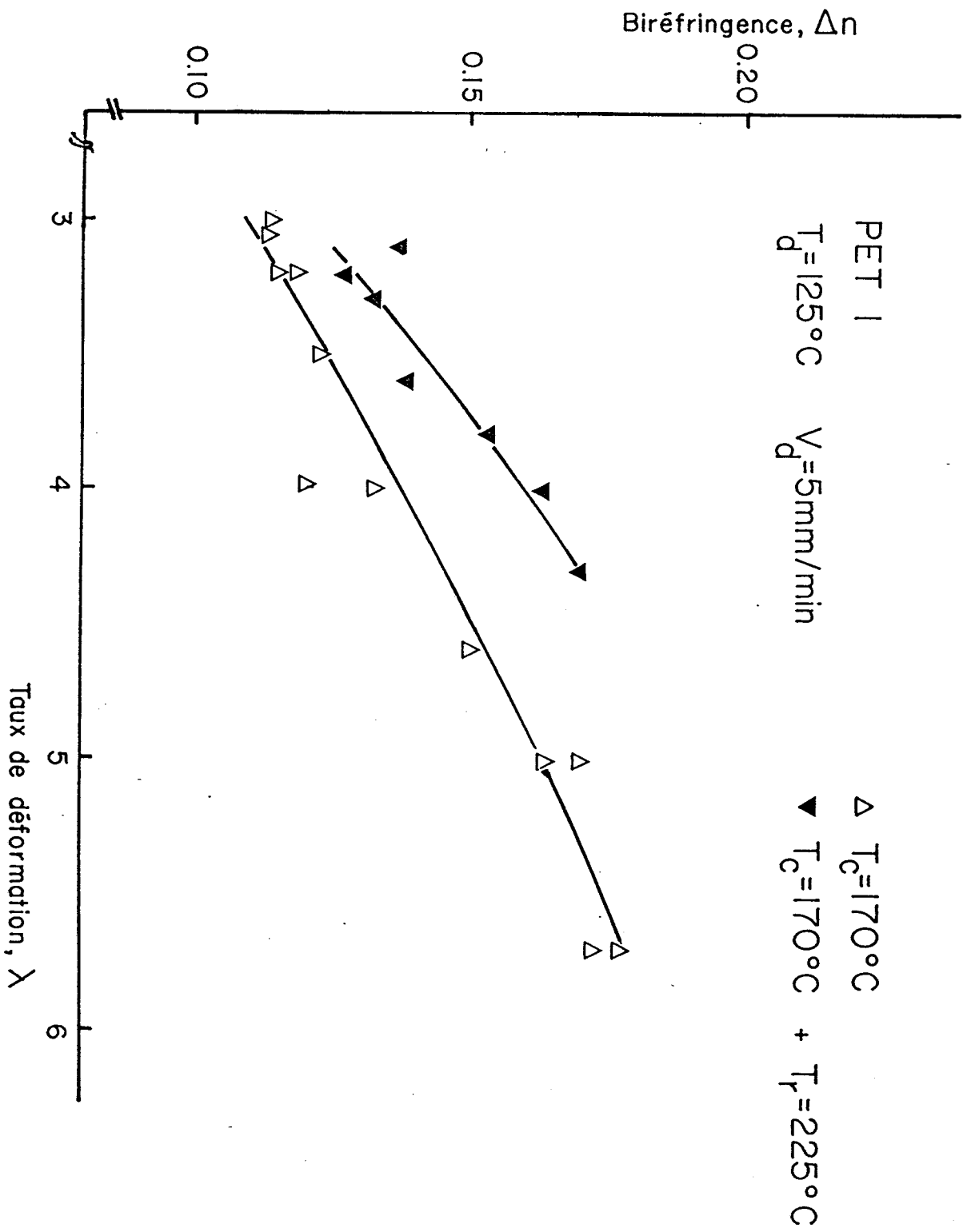


Fig. 35 : Variation de la biréfringence au cours de l'étirage en fonction du traitement

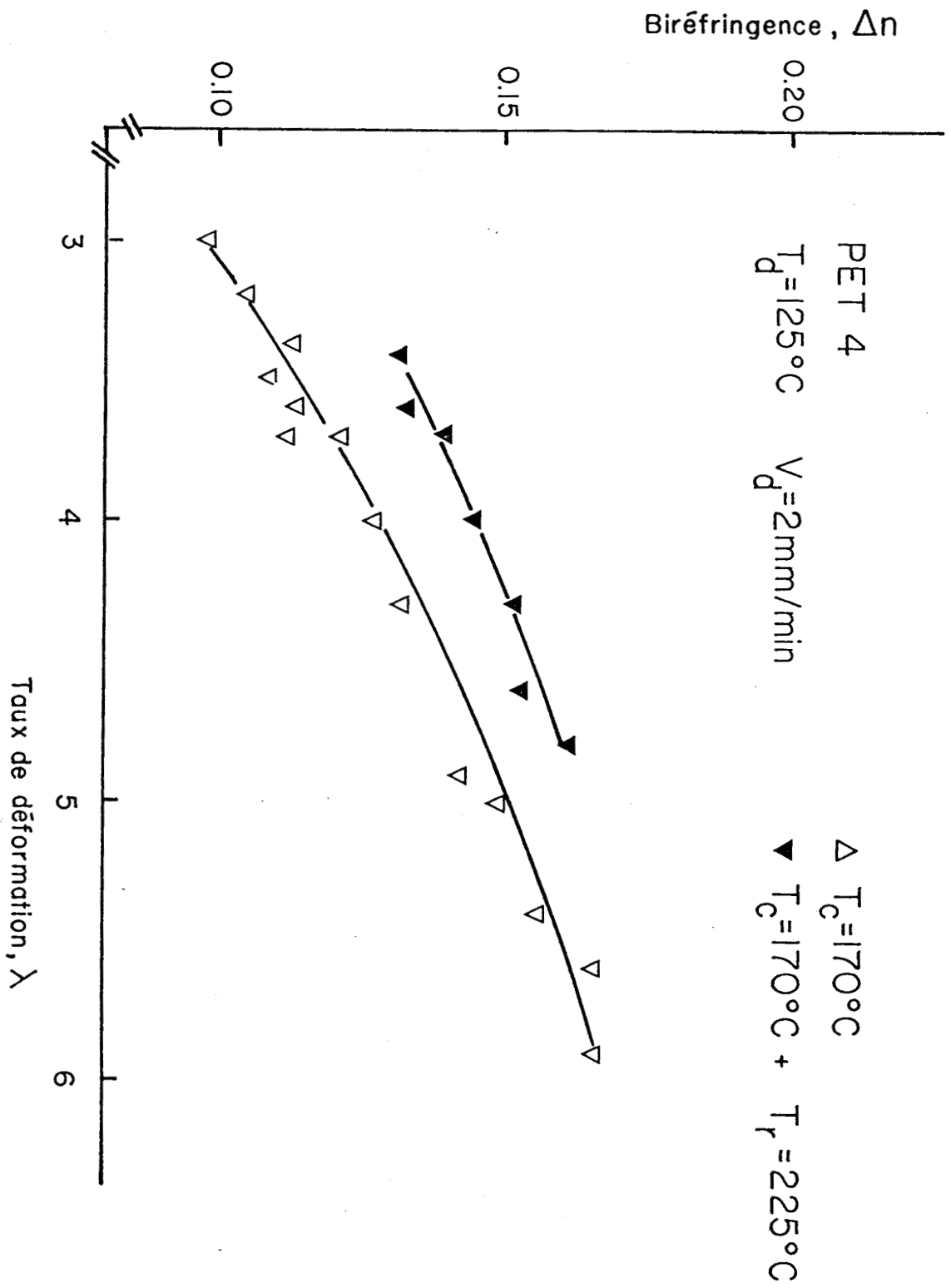


Fig. 36 : Variation de la biréfringence au cours de l'étirage en fonction du traitement thermique du PET 4.

Partant de la constatation que pour le PET amorphe étiré à l'état vitreux ainsi que pour le polyéthylène linéaire basse densité, l'orientation n'obéit pas à la loi de comportement du réseau affine, Ward⁽⁷⁷⁾ a proposé un modèle dit "pseudo-affine". Dans ce modèle, le polymère isotrope est considéré comme un agrégat d'unités structurales aléatoirement orientées dont les propriétés mécaniques et optiques sont celles du polymère à la limite d'extension (zig-zag planaire). Au cours de l'étirage, ces unités s'orientent sans se déformer, et leur degré d'orientation détermine les propriétés de la fibre. Ce modèle a traduit approximativement le comportement optique du PET amorphe étiré^(78,82) et de façon qualitative celui du nylon^(79,82), du polypropylène^(80,82), celui mécanique du polyéthylène^(81,82). De façon générale, il est apparu que le modèle pseudo-affine traduit le comportement à l'étirage à condition qu'il n'y ait pas changement de morphologie au cours de l'étirage. Mais comme pour la plupart des polymères semi-cristallins, au cours de l'étirage il se produit la transformation fibrillaire, ou une cristallisation induite, des écarts à ce modèle sont souvent observés^(43,82).

En ce qui concerne notre étude du PET cristallisé à 170°C, nous avons déjà remarqué qu'au cours de l'étirage le taux de cristallinité varie très peu (fig. 24). De plus, après apparition de la striction, au cours de la déformation à $T_d = 100^\circ\text{C}$ les échantillons s'étirent très peu, ce qui suggère une faible aptitude à se déformer des cristaux. Par ailleurs, Meichu et Wilkes⁽⁸³⁾ en étudiant la déformation des PET cristallisés, par micros-

copies optique et électronique, ont observé que la déformation des sphérolites n'est pas affine. Pour toutes ces raisons, nous avons appliqué le modèle pseudo-affine au cas du PET cristallisé à 170°C et étiré à 100°C.

D'après ce modèle, la biréfringence au cours de l'étirage est donnée par la relation suivante :

$$\Delta n = \frac{\Delta n_{\max}}{2} \left[\frac{3}{1-K^2} - \frac{3 \cos^{-1} K}{(1-K^2)^{3/2}} - 1 \right]$$

où Δn_{\max} est la biréfringence ultime de la fibre, $K = \lambda^{(-3/2)}$ λ étant le taux d'étirage de l'échantillon.

Dans le cas du PET, la biréfringence intrinsèque des chaînes amorphes (biréfringence des chaînes totalement orientées) est estimée à

$$\Delta n_a^{\circ} = 0,27(86-88) \text{ et celle des chaînes amorphes à } \Delta n_c^{\circ} = 0,22(84,85,86).$$

La différence est liée à des effets d'interaction des chaînes dans le cristal qui diminue l'anisotropie optique Δn_c° .

On peut donc raisonnablement penser que pour le PET semi-cristallin, la biréfringence maximale a une valeur intermédiaire des deux valeurs précédentes. Pour un produit dont le taux de cristallinité est de

$$X_c^V = 50\%, \text{ on a : } \Delta n_{\max} = 0,27 \times 0,5 + 0,22 \times 0,5 = 0,245$$

Nous avons porté sur la figure 37 les courbes théoriques pour différentes valeurs de Δn_{\max} et la courbe expérimentale pour le PET 1. On remarque que la courbe expérimentale est qualitativement identique à la courbe théorique mais que les valeurs expérimentales sont inférieures à celles prévues par le modèle. Ce décalage peut s'expliquer par la surestimation de Δn_{\max} .

Les biréfringences intrinsèques sont celles des chaînes complètement orientées. Or, si à la rupture on peut estimer que les cristaux sont orientés au maximum, les chaînes amorphes, en moyenne, ne le sont pas par contre. En effet, les boucles de chaînes pendantes ne peuvent s'orienter que partiellement. Pour avoir une valeur significative de Δn_{\max} , il faut donc connaître la fonction d'orientation de la phase amorphe à la rupture de l'échantillon.

Dans leur étude de l'étirage du PET amorphe, par dichroïsme infrarouge et microscopie optique, **Rietsch et Jasse**(70) ont montré qu'il y a un bon accord entre la fonction d'orientation liée à la bande à 975cm^{-1} et celle de la phase cristalline f_c déterminée par la relation de **Gaylor**(89) :

$$f_c = \frac{1}{2} \left(\frac{3 \lambda_p^3}{2 + \lambda_p^3} - 1 \right)$$

où λ_p est le taux d'étirage pour une déformation homogène.

Ils ont également montré qu'il existe une bonne corrélation entre les fonctions d'orientation des bandes à 1580cm^{-1} et 1615cm^{-1} d'une part, et d'autre part la fonction d'orientation globale de la fibre déterminée par

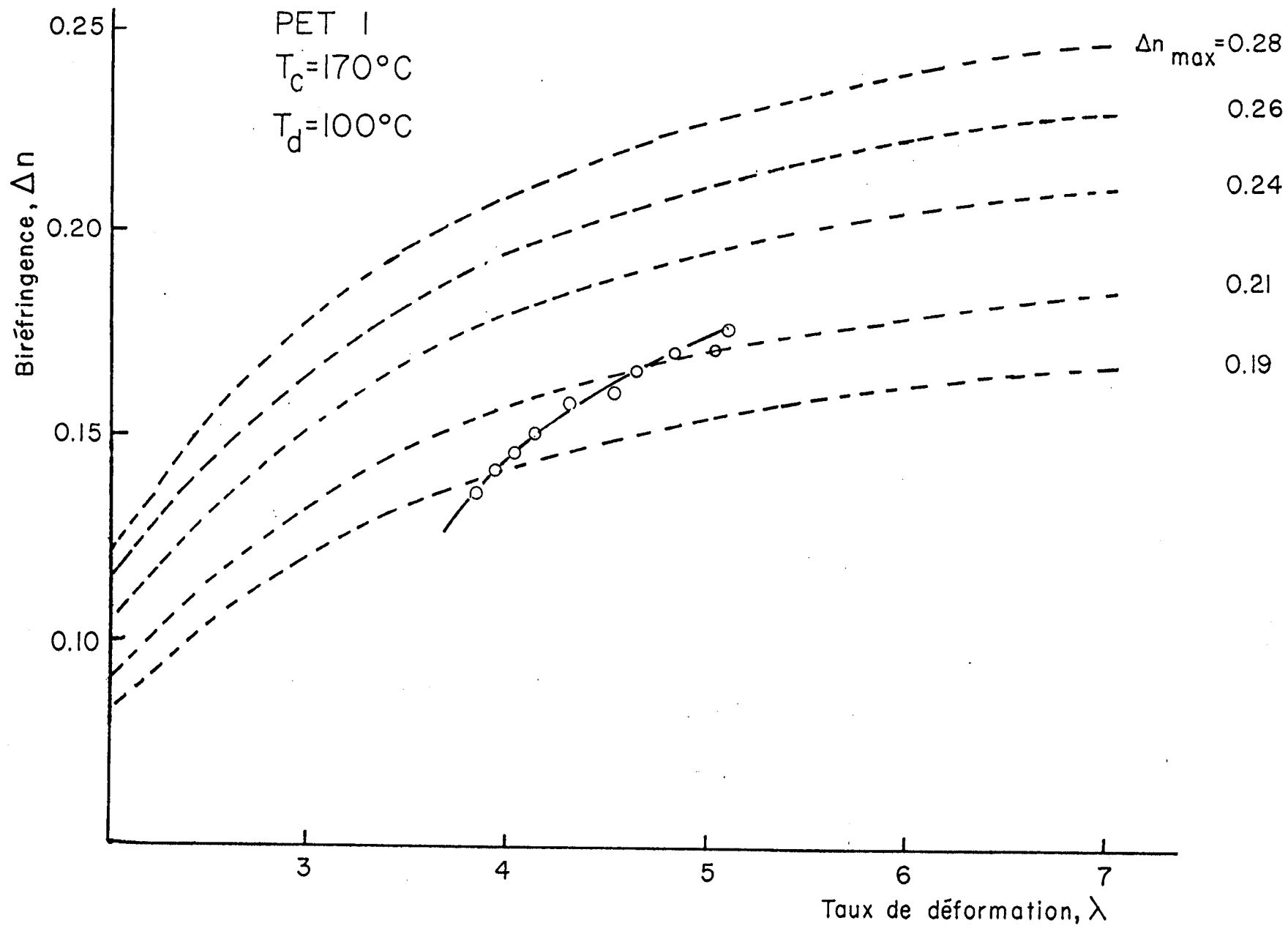


Fig. 37a : Comparaison entre l'évolution de la biréfringence d'après le modèle pseudo-affine (en pointillé) et celle du PET I cristallisé à 170°C et étiré à 100°C .

biréfringence. Malheureusement, il n'y a pas de bande qui, dans le cas du PET, caractérise l'orientation de la phase amorphe seule. Mais nous pourrions la déterminer à partir de l'analyse des trois bandes précédentes.

Dans ce but, nous avons effectué des mesures des fonctions d'orientation associées aux bandes à 975cm^{-1} , 1580cm^{-1} et 1615cm^{-1} pour le PET 1 cristallisé à 170°C et étiré à 100°C . Les valeurs obtenues sont portées sur la figure 38 pour les bandes à 1580cm^{-1} et 1615cm^{-1} . L'épaisseur trop grande de l'échantillon n'a pas permis une mesure précise de la fonction d'orientation associée à la bande à 975cm^{-1} . Néanmoins, on peut raisonnablement l'estimer très proche de 1, surtout à la rupture ($f_c = 1$).

Connaissant l'orientation globale de l'échantillon à la rupture ($f = 0,8$ sur la fig. 38), nous pouvons évaluer la fonction d'orientation f_c correspondante de la phase amorphe, au moyen de la relation :

$$f = (1 - X_c) f_a + X_c f_c.$$

On en déduit :

$$f_a = 0,6 \quad (X_c = 50\%).$$

Connaissant ainsi f_a et f_c à la rupture, nous pouvons estimer Δn_{max} à partir de la relation :

$$\Delta n = (1 - X_c^v) f_a \Delta n_a^0 + X_c^v f_c \Delta n_c^0$$

On en tire :

$$\Delta n_{\text{max}} = 0,19.$$

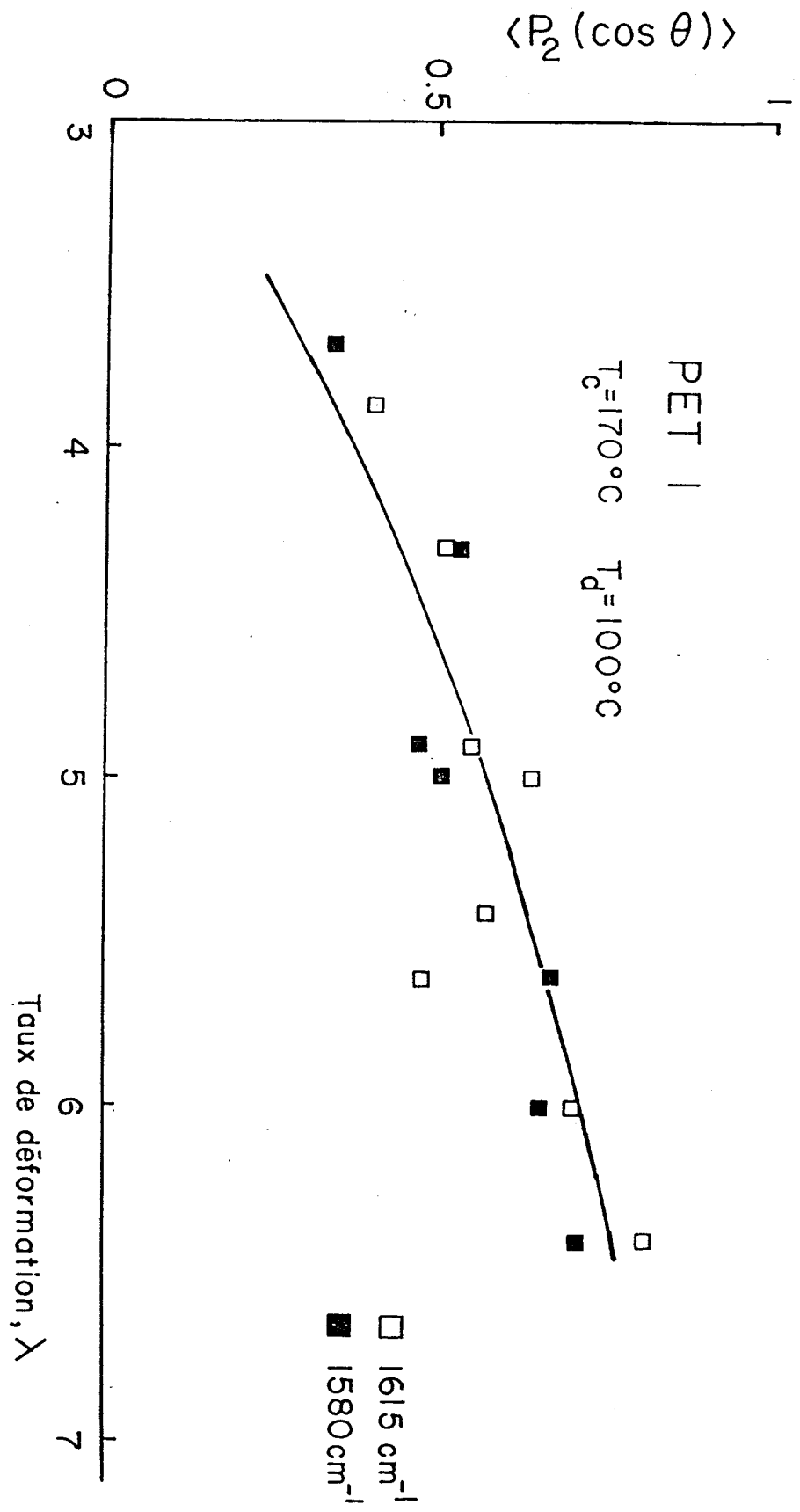


Fig. 38 : Evolutions des fonctions d'orientations associées aux bandes à 1615 et 1580 cm^{-1} en fonction du taux d'étirage à 100°C du PET I cristallisé à $T_c = 170^\circ\text{C}$.

Remarquons que Δn_{\max} ainsi déterminé n'est pas très différent de Δn_{\max} expérimental ($\Delta n_{rup} = 0,17$). En prenant donc une valeur plus réaliste de Δn_{\max} , on a des valeurs de Δn théoriques proches des valeurs expérimentales.

Cependant, il y a une dérive de la courbe expérimentale vers des courbes théoriques aux Δn_{\max} plus élevés quand augmente le taux d'étirage c'est-à-dire que la courbe expérimentale est à cheval sur des courbes théoriques. Cette dérive peut s'expliquer par l'augmentation du nombre de chaînes actives consécutive au dépliement des chaînes amorphes au cours de l'étirage. En effet, l'augmentation du nombre de chaînes actives entraîne celle de la quantité de matière orientable dans l'échantillon, et donc celle de Δn_{\max} .

Le modèle pseudo-affine traduit donc qualitativement l'orientation du PET 1 cristallisé à 170°C et étiré à 100°C à condition de prendre comme Δn_{\max} la valeur expérimentale et non la valeur théorique.

Pour les échantillons cristallisés à 170°C et étirés à 125°C, la dérive est plus importante mais plus étalée. Ceci traduit une plus grande ductilité des cristaux à cette température qui entraîne une plus grande augmentation des chaînes orientables par dépliement. Cette ductilité des cristaux explique aussi la meilleure étirabilité des échantillons à 125°C.

Par contre, les échantillons recuits à 225°C qui eux ne s'étirent pas à 100°C, ont à 125°C une courbe expérimentale qui dérive moins. Ceci prouve que le modèle pseudo-affine ne s'applique bien qu'aux produits pour lesquels il n'y a pas de changement de morphologie pendant l'étirage (dans

notre cas, augmentation de la quantité de matière orientable).

Nous avons représenté sur la figure 39, l'évolution de la biréfringence des PET 2 et 3 cristallisés à 170°C et étirés à 125°C, en fonction du taux d'étirage. On constate que le produit de plus haute masse moléculaire (PET 2) s'oriente plus vite que celui de plus faible masse. La cristallisation n'a donc pas changé les aptitudes relatives à l'orientation des produits.

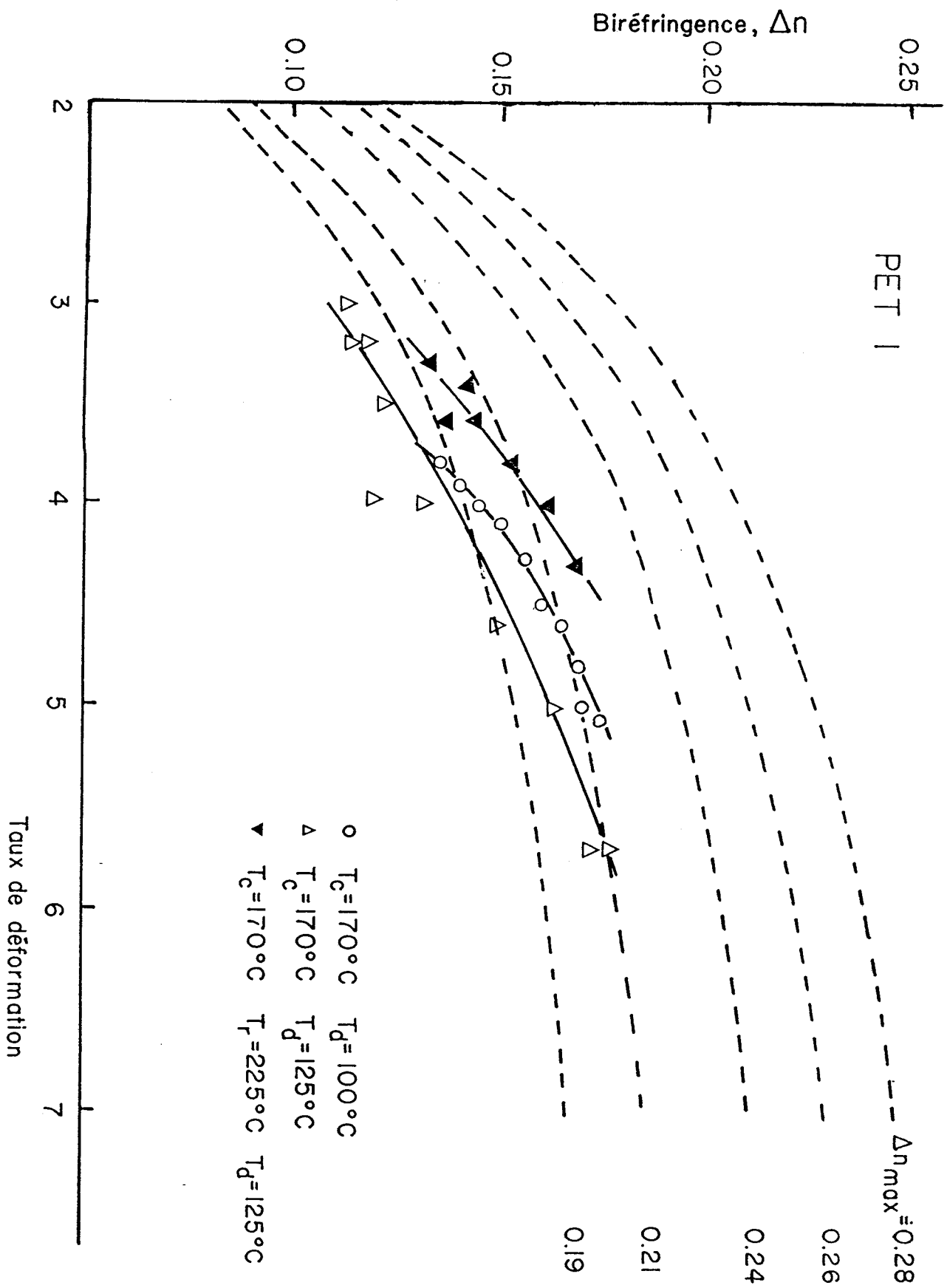


Fig. 37b : Comparaison de l'évolution de la biréfringence d'après le modèle pseudo-affine (en pointillé) pour différentes valeurs de Δn_{max} et celles du PET I ayant subi différents traitements chimiques.

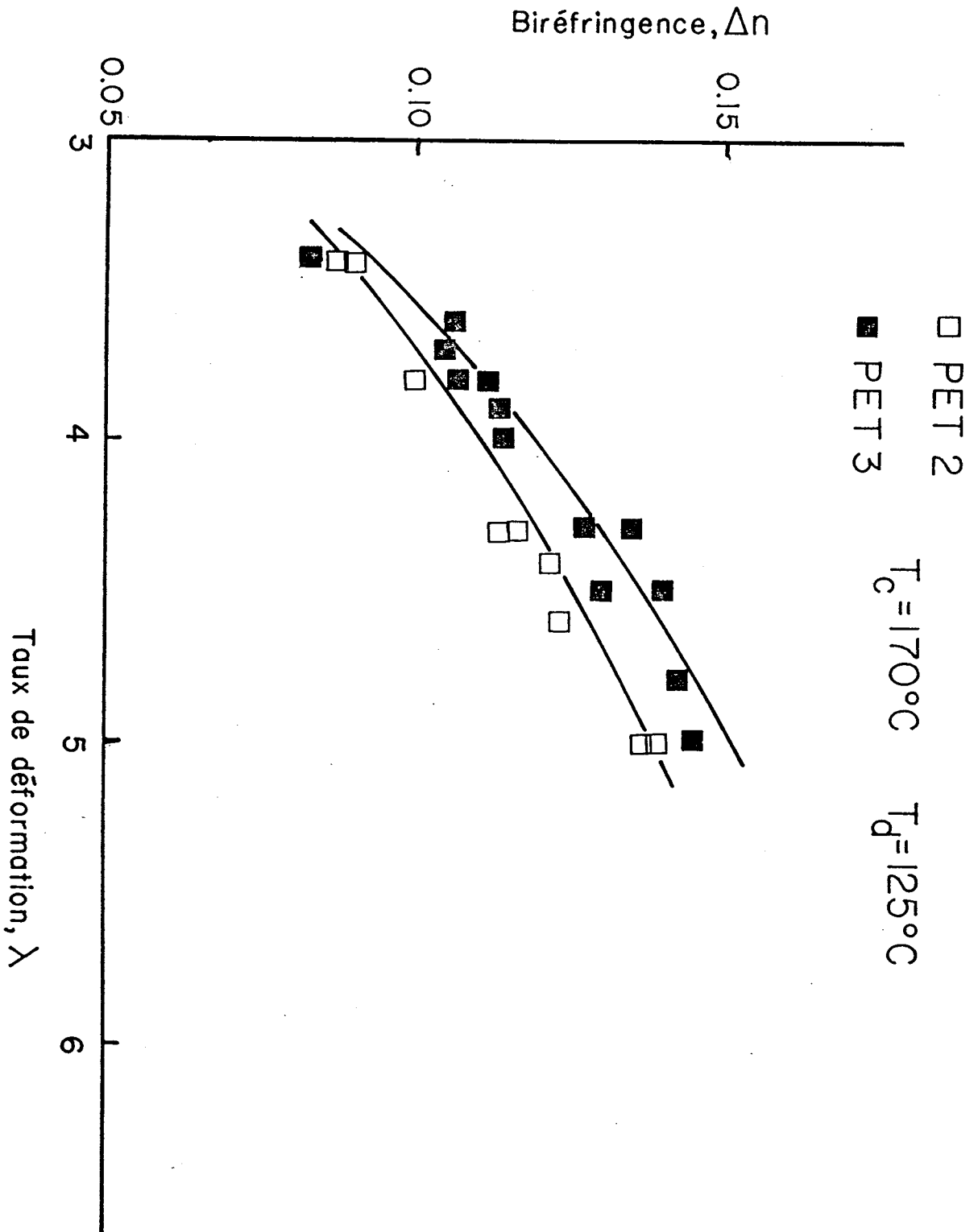


Fig. 39 : Evolution de la biréfringence en fonction du taux d'étirage à 125°C des PET 2 et 3 cristallisés à $T_c = 170^\circ\text{C}$.

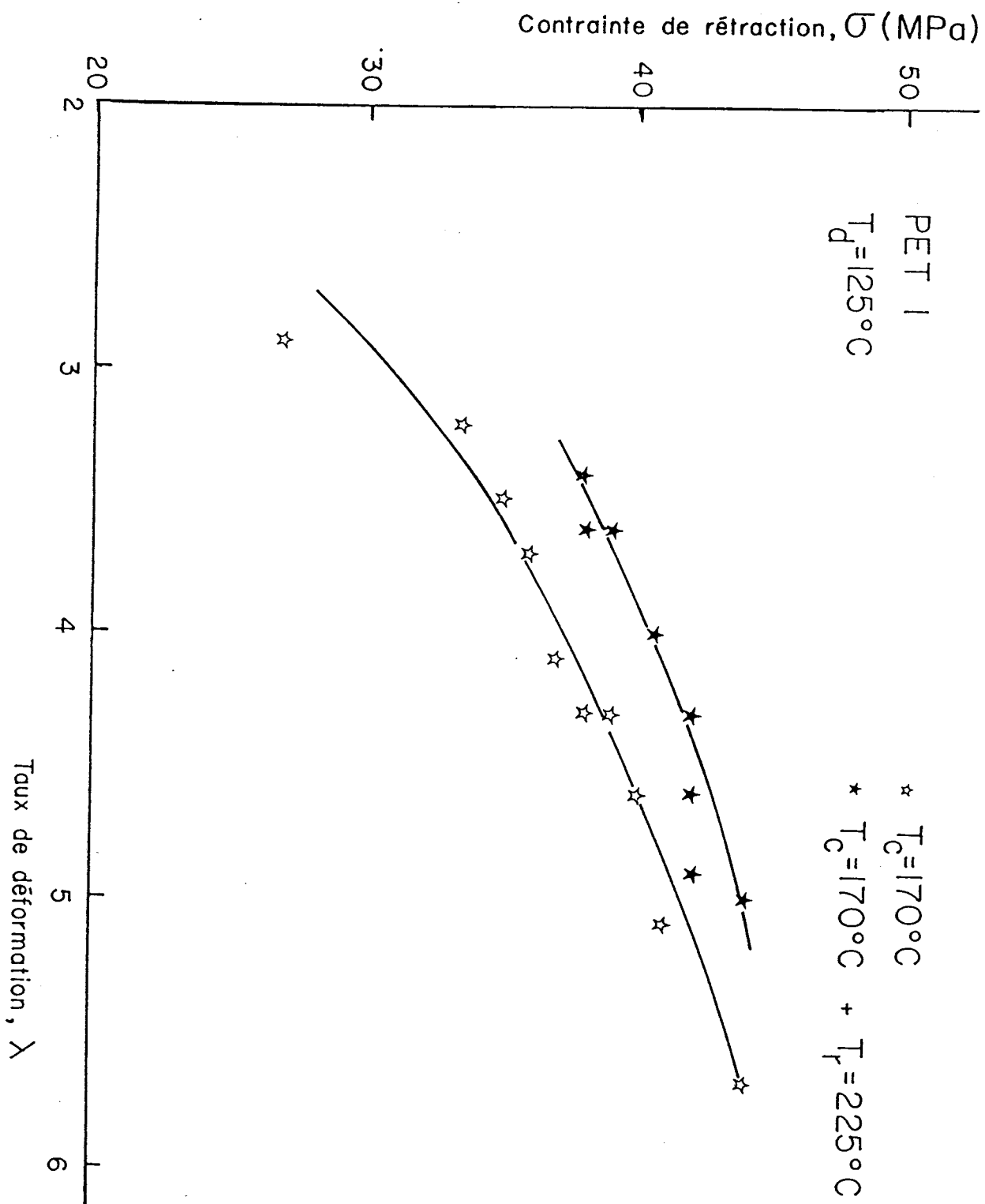
IV - 3. CONTRAINTES DE RETRACTION

Une chaîne élastomère étirée exerce une force entropique qui tend à la ramener dans une conformation en pelote. La différence principale entre la structure micelle-frangé et la structure lamellaire étant que dans le premier cas il y a plus de chaînes liantes, donc actives, que dans le second cas, on devrait s'attendre à une différence de comportement à la rétraction entre les deux structures. De ce fait, nous avons effectué des mesures de contraintes de rétraction σ dans l'air à 100°C des échantillons déformés à 125°C des PET 1 et 4 pour différents temps de recuit, c'est-à-dire à différents stades de la transformation morphologique. Les mesures sont portées sur les figures 40 et 41.

On constate qu'à taux de déformation égal, les échantillons recuits, c'est-à-dire à morphologie mixte, ont des contraintes de rétraction supérieures à celles des échantillons non recuits, c'est-à-dire à morphologie uniquement lamellaire. Mais, comme pour la biréfringence, la contrainte de rétraction juste avant la rupture est la même dans les deux cas. Ce résultat peut s'expliquer de la même manière que les phénomènes d'orientation discutés précédemment, à savoir qu'à taux de déformation égal, la structure micelle-frangé présente plus de chaînes amorphes actives que la structure lamellaire. Mais avec l'étirabilité plus grande de la structure lamellaire, l'augmentation de chaînes actives dans cette structure est plus grande que dans la structure micelle-frangé, et contribue à l'augmenta-

tion de la contrainte de rétraction σ au cours de l'étirage. Ces contraintes de rétraction des échantillons cristallisés et étirés sont du même ordre de grandeur que celles mesurées sur leurs homologues amorphes⁽⁴⁶⁾. Les taux de rétraction de ces échantillons mesurés dans les mêmes conditions que celles de la mesure des contraintes sont faibles par rapport aux taux d'étirage. Ils sont de l'ordre de 10%, et ce indépendamment du taux d'étirage des échantillons. Cette faible rétraction est certainement due aux lamelles cristallines qui limitent la relaxation des chaînes amorphes.

Notons aussi que les contraintes de rétraction des échantillons du PET 1 sont supérieures à celles des échantillons du PET 4, ce qui est normal compte tenu de la différence des masses moléculaires.



Fig; 40 : Variations en fonction du taux d'étirage et du traitement thermique de la contrainte de rétraction du PET 1.

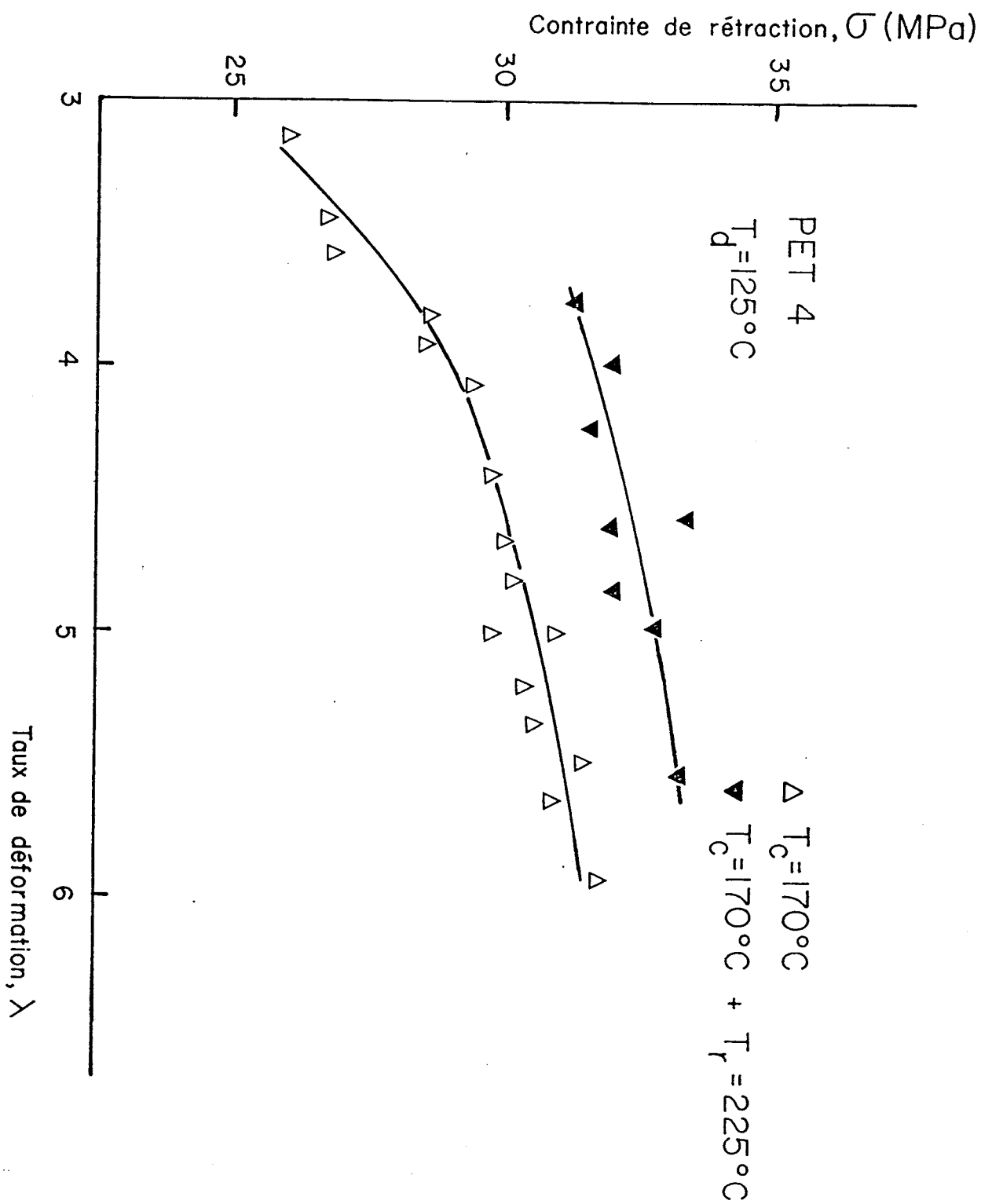


Fig. 41 : Variations en fonction du taux d'étirage et du traitement thermique de la contrainte de rétraction du PET 4.

IV - 4 MODULES ELASTIQUES STATIQUES ET DYNAMIQUES

Nous avons effectué des mesures de module de Young à 100°C sur des échantillons de PET 1 et 4 étirés à 125°C, pour différentes valeurs de X_{BT} . Ces mesures sont portées sur les figures 42 et 43. Il ressort de ces figures que les produits uniquement cristallisés, c'est-à-dire à morphologie uniquement lamellaire, et ceux recuits, c'est-à-dire avec une partie de la structure lamellaire originelle transformée en structure micelle-frangé, ont tous le même module de Young. Pourtant, à voir les contraintes au seuil d'écoulement plastique (fig. 33 et 34), on s'attendrait à voir une différence nette entre les modules des deux types d'échantillons, tout au moins pour les faibles taux d'étirage. En fait, quand on regarde la partie de la consolidation des courbes de traction (fig. 33 et 34), on s'aperçoit que dans cette partie, les pentes sont les mêmes dans les deux cas, et donc il est normal que nous ayons une même évolution des modules pour les deux types d'échantillons.

Ce résultat semble contradictoire à notre attribution de morphologies. Mais étant donné que la structure de type micelle-frangé résulte des réactions chimiques, il est fort improbable que les chaînes liantes entre lamelles cristallines soient bien tendues. Si elles ne le sont pas, le module de Young ne changera pas avec la transformation morphologique. Par contre, le fait qu'elles aient une direction préférentielle suffit à changer la biréfringence de la fibre.

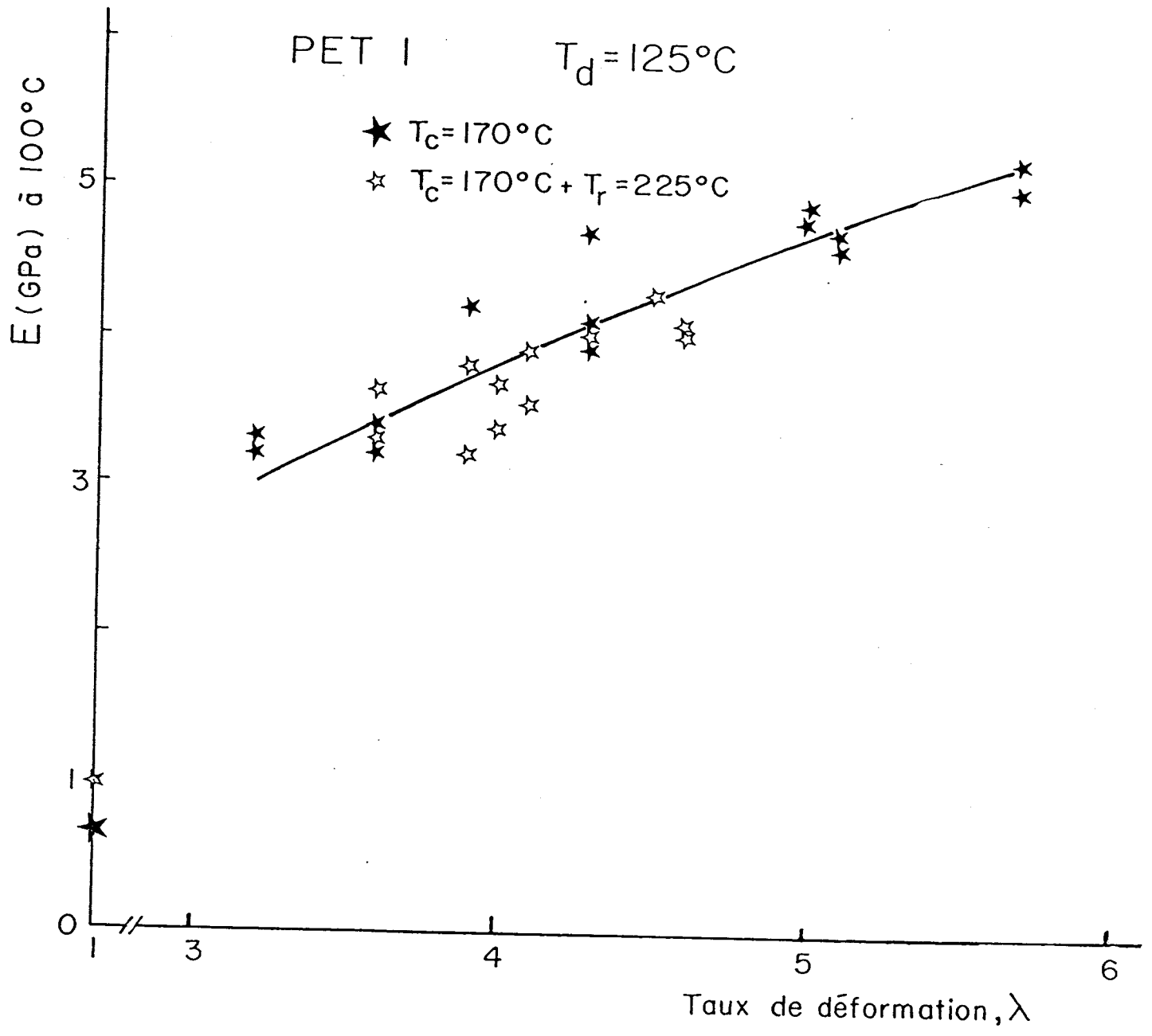


Fig. 42 : Evolution du module de Young en fonction du taux d'étirage et du traitement thermique du PET I.

Par ailleurs, il apparaît que le module augmente avec le taux d'éti-
rage comme l'avaient constaté **Pereira et Porter**(43) sur des PET cristal-
lisés extrudés à 80°C. Leurs valeurs légèrement supérieures aux notres
s'expliquent sans doute par une température de mesure plus basse (80°C).

Nous avons également développé des tests dynamiques sur ces mêmes
échantillons, de - 130°C à 220°C, à la fréquence de 11Hz. Les résultats
sont portés sur les figures 45-47

Sur la figure 45 représentant l'évolution des modules élastiques des
échantillons isotropes cristallisés à 170°C et 225°C, et celui cristallisé
à 170°C puis recuits à 225°C dont le paramètre X_{BT} est égal à 50%, on s'a-
perçoit aussi que le module élastique à 100°C de l'échantillon recuit n'est
que légèrement supérieur à celui cristallisé à 170°C, c'est-à-dire à mor-
phologie uniquement lamellaire. Par contre, l'échantillon directement cris-
tallisé à 225°C mais dont le taux de micelle-frangé est encore faible (X_{BT}
20%) a un module supérieur à celui de l'échantillon recuit. Comme l'échan-
tillon directement cristallisé à 225°C est plus cristallin que celui recuit
à 225°C, on peut donc dire que le taux de cristallinité influe plus que le
changement de morphologie sur le module des échantillons isotropes.

Groenicks et son équipe(91) avaient aussi fait une étude en sollici-
tation dynamique sur des PET cristallisés à différentes températures dont
les temps de cristallisation indiqués (17h) nous laissent croire que la
transformation morphologique devait être terminée pour les produits cris-

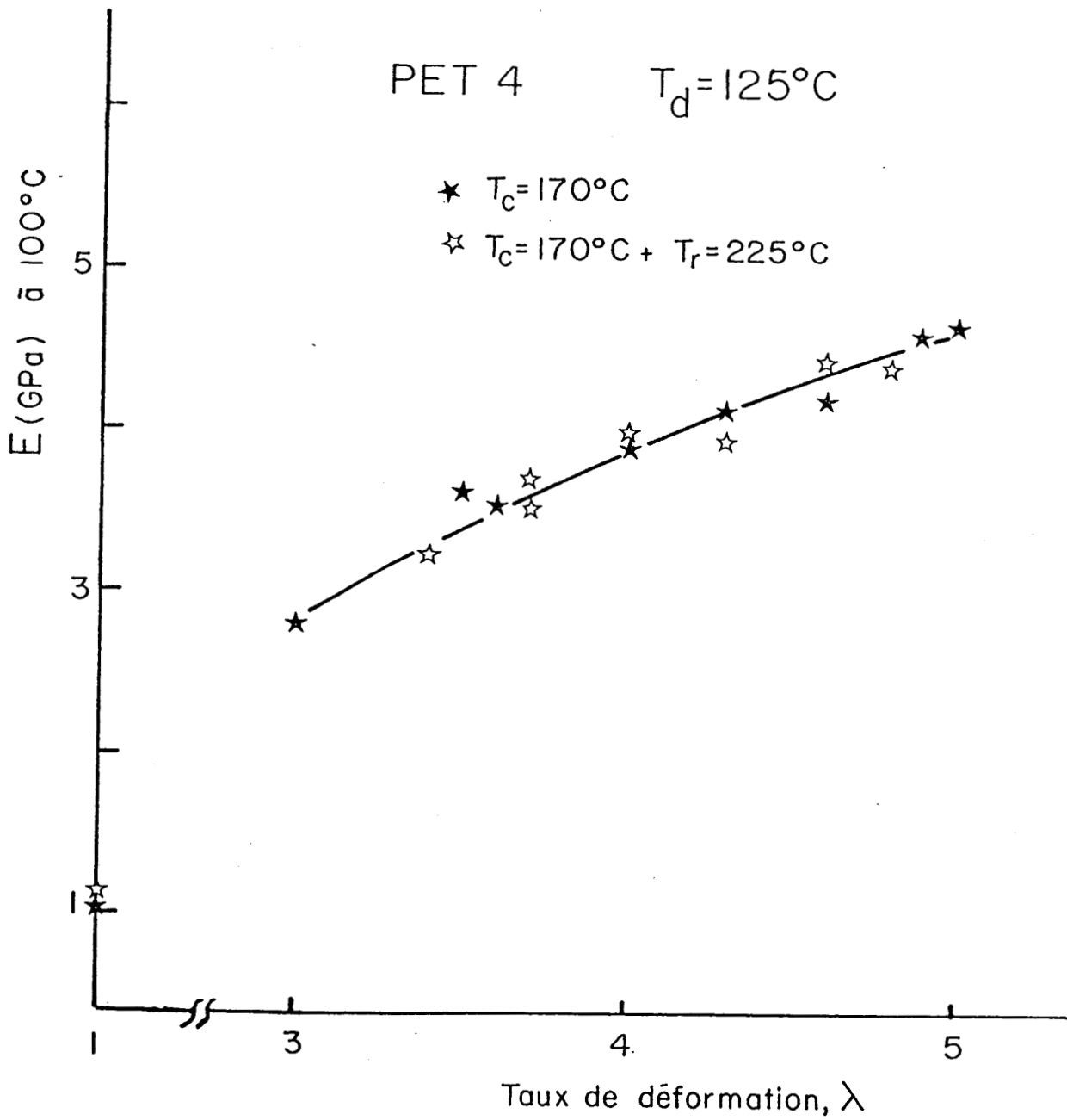


Fig. 43 : Evolution du module de Young en fonction du taux d'étirage et du traitement thermique du PET 4.

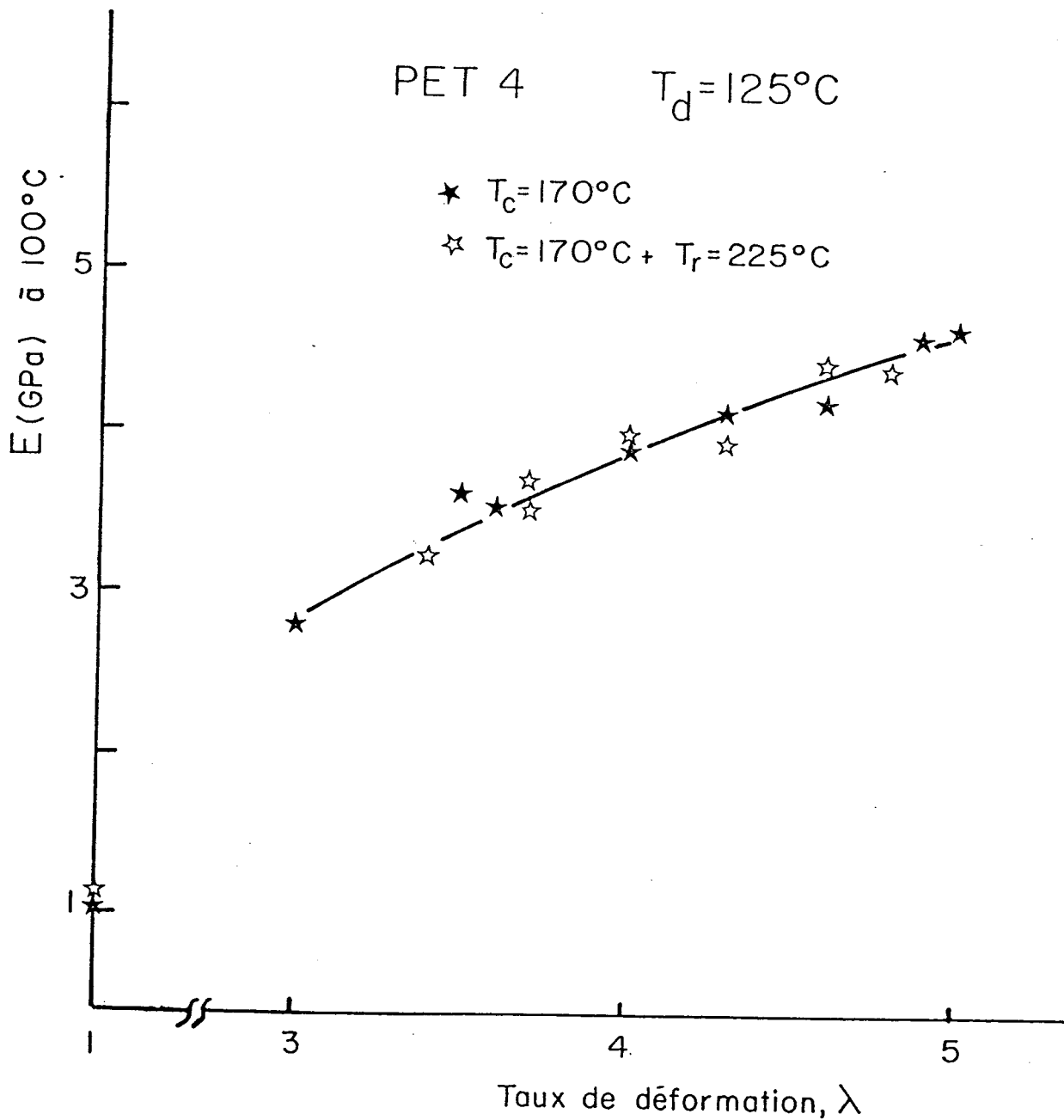


Fig. 43 : Evolution du module de Young en fonction du taux d'étirage et du traitement thermique du PET 4.

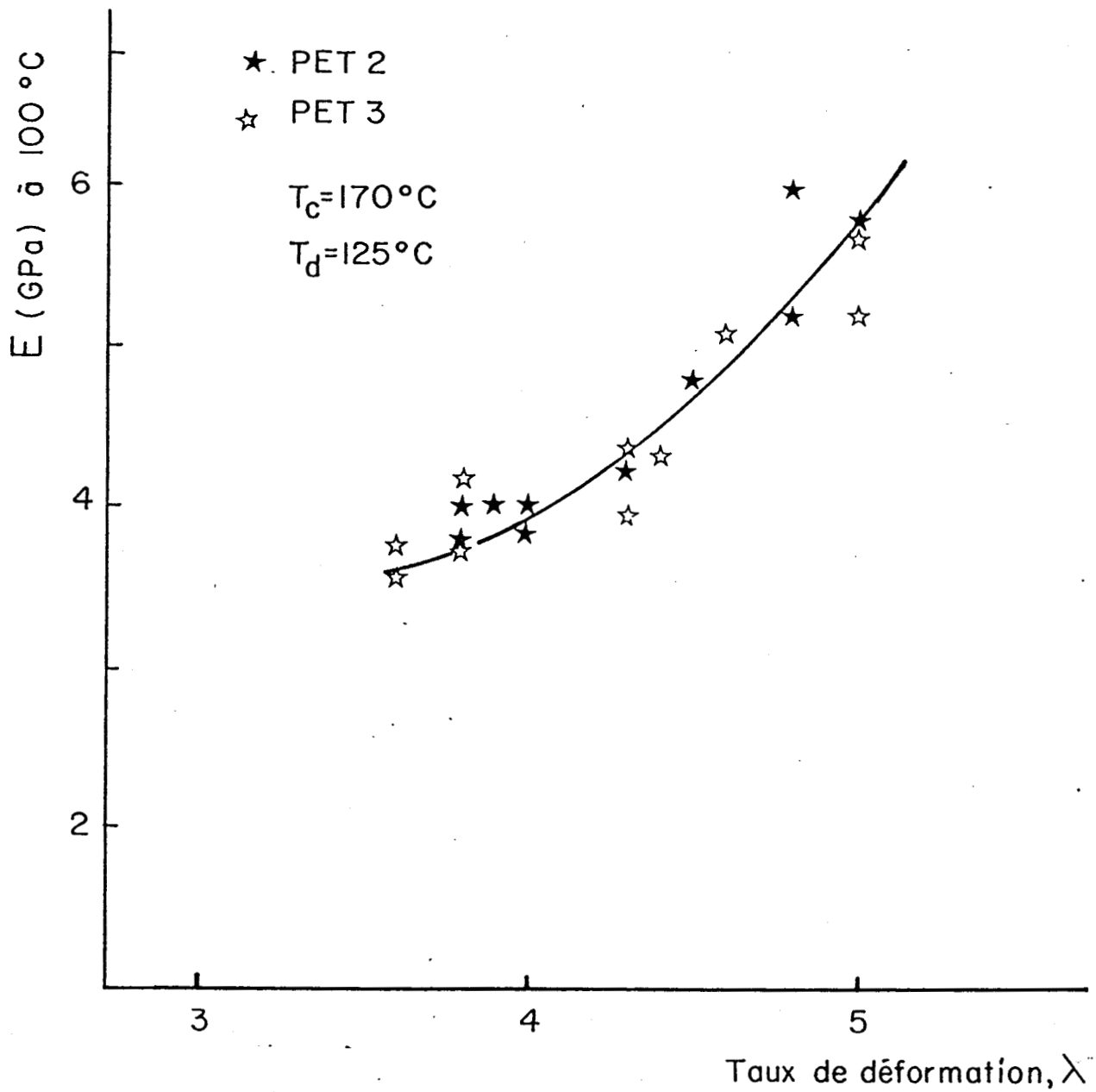


Fig. 44 : Evolution des modules de Young en fonction du taux d'étirage des PET 2 et 3 cristallisés à 170°C.

tallisés à haute température. Cette étude fut menée entre la température de transition vitreuse (60°C) et 180°C . Leurs résultats montrent également qu'il y a peu de variation du module à 100°C . En outre, nos valeurs sont du même ordre de grandeur que les leurs et, là aussi, on voit que le module est très sensible à la variation du taux de cristallinité.

Sur la figure 46 relative aux modules des échantillons cristallisés à 170°C et étirés à 125°C , il apparaît que le module augmente avec le taux d'étirage. De plus, de -30°C à -130°C on observe une augmentation du module d'autant plus prononcée que le taux d'étirage est élevé.

Pour $\lambda = 5,4$, cette variation du module est même supérieure à celle se produisant à la transition vitreuse. Cette transition a déjà été observée par plusieurs auteurs^(92,93). Elle est attribuée aux mouvements des groupes méthylènes et carboxyliques.

Sur les courbes de $\text{tg } \delta$, on observe cette transition pour des échantillons cristallisés à basse température mais elle tend à disparaître avec le recuit ou l'étirage.

Pour les échantillons amorphes, elle n'existe pas. C'est la raison pour laquelle Bell⁽⁹³⁾ l'a associée à des mouvements dans les repliements aléatoires.

Mais quand on suit la transition par les modules, on s'aperçoit qu'il y a une évolution progressive de l'intensité de la transition de l'amorphe aux produits cristallisés à haute température, en passant par les produits cristallisés à basse température. Ceci rend l'interprétation moins éviden-

te. Néanmoins, sans chercher à savoir dans quelles parties de la chaîne amorphe ces mouvements ont lieux, nous constatons qu'ils sont réduits quand augmente le taux d'étirage, c'est-à-dire quand augmente l'orientation. Nous constatons aussi qu'ils sont d'autant plus réduits que l'échantillon est recuit. Comme le recuit n'accroît pas de beaucoup le taux de cristallinité, on peut penser que cette réduction des mouvements des groupes méthylènes et carboxyliques avec le recuit, vient du changement de morphologie. Dans une structure micelle-frangé, l'orientation des chaînes amorphes entre cristaux doit limiter ces mouvements.

Remarque : Nous avons constaté qu'à cause probablement d'un début de vieillissement, les échantillons prélevés à la surface du rouleau du film de PET 4 ne présentent pas exactement les mêmes propriétés que ceux prélevés au coeur du rouleau. C'est ainsi que sur les figures 45 et 46 le module du PET 4 cristallisé à 170°C n'est pas le même. Mais pour chaque série d'essais, nous avons veillé à utiliser la même partie du film.

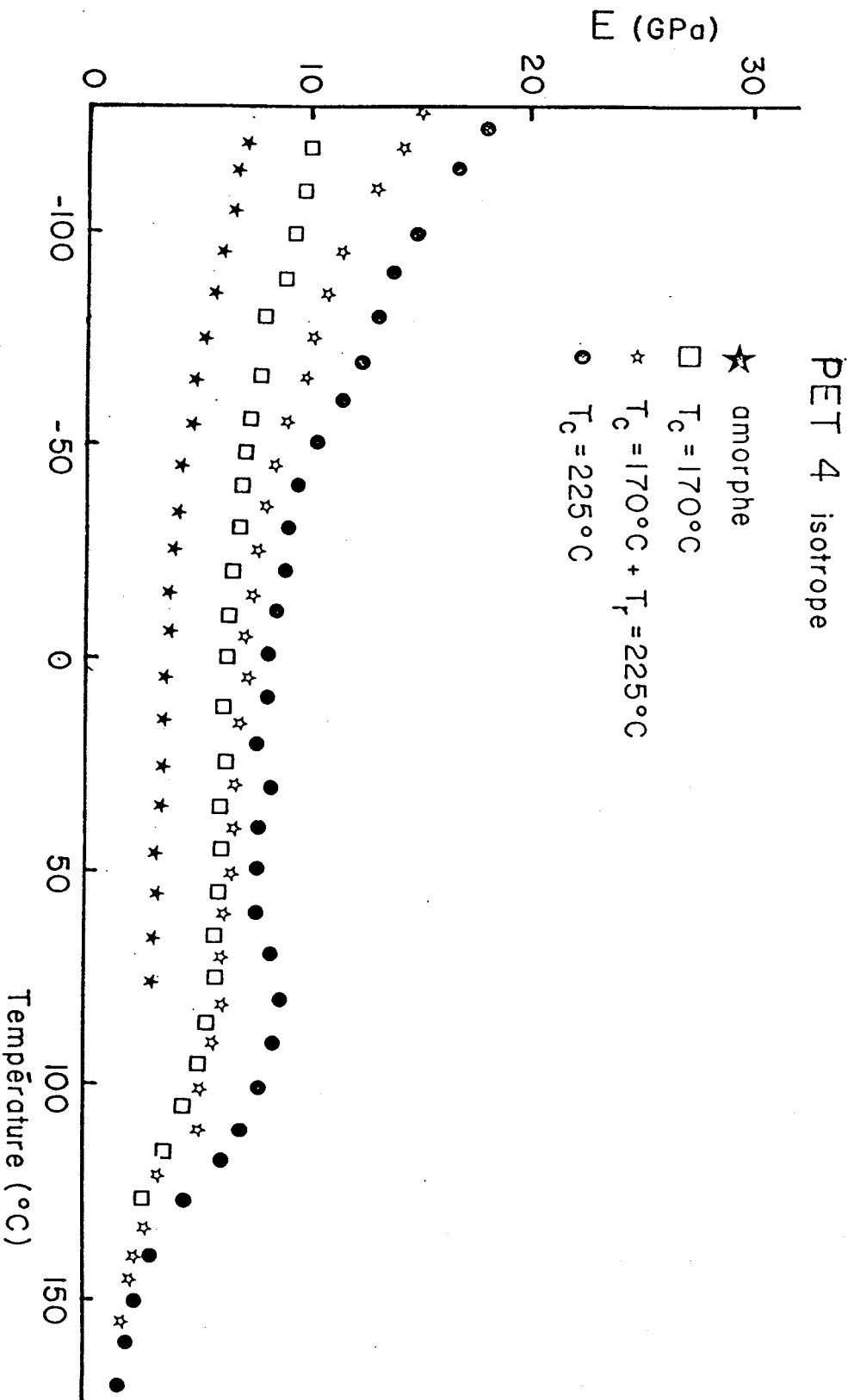


Fig. 45 : Evolution du module de conservation en fonction de la température du PET 4 isotrope.

PET 4

$T_c = 170^\circ\text{C}$ $T_d = 100^\circ\text{C}$

■ $\lambda = 1$

△ $\lambda = 3.9$

▲ $\lambda = 5.4$

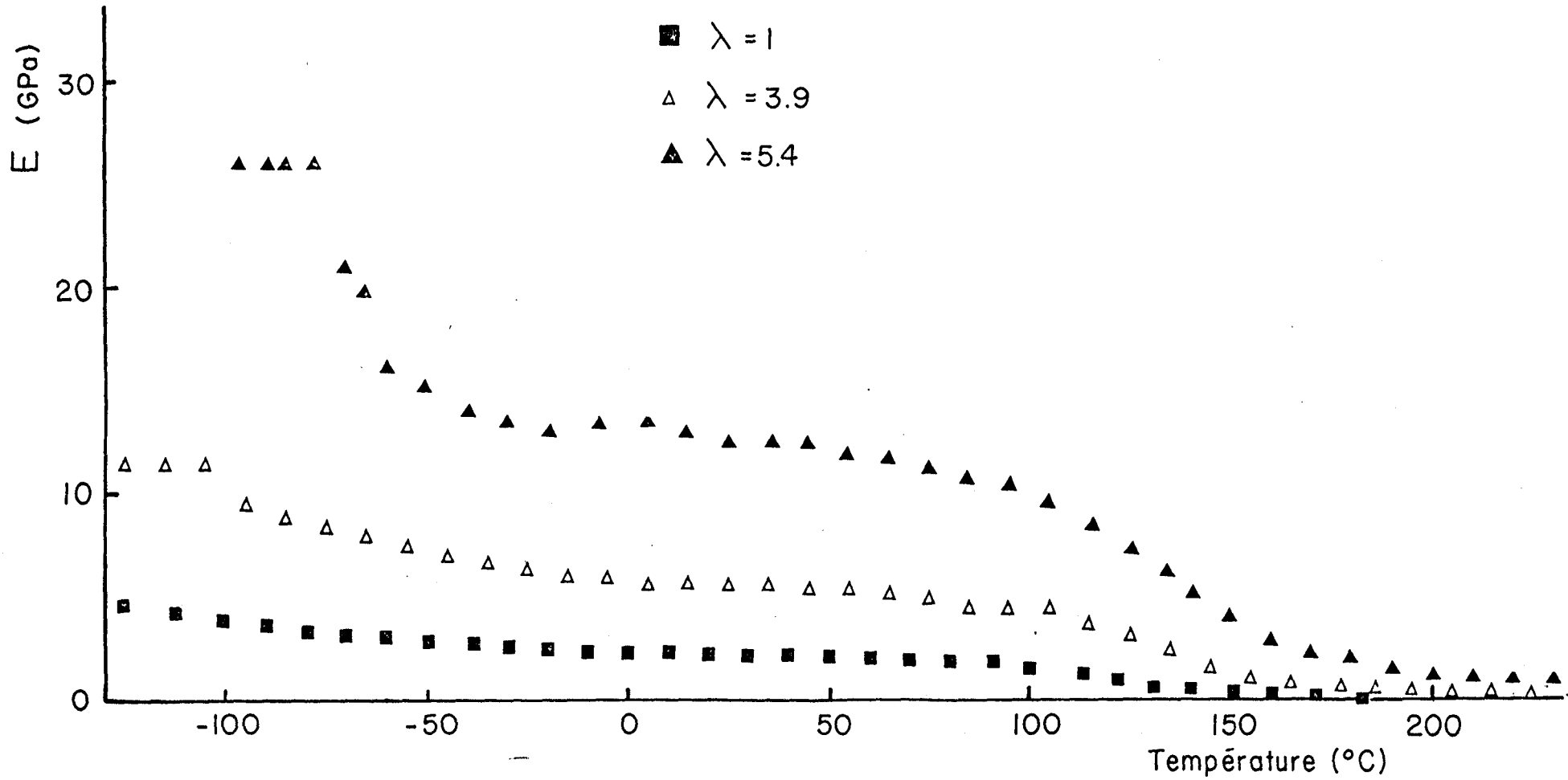


Fig. 46 : Evolution du module de conservation en fonction de la température du PET 4 cristallisé à $T_c = 170^\circ\text{C}$ puis étiré à $T_d = 100^\circ\text{C}$.

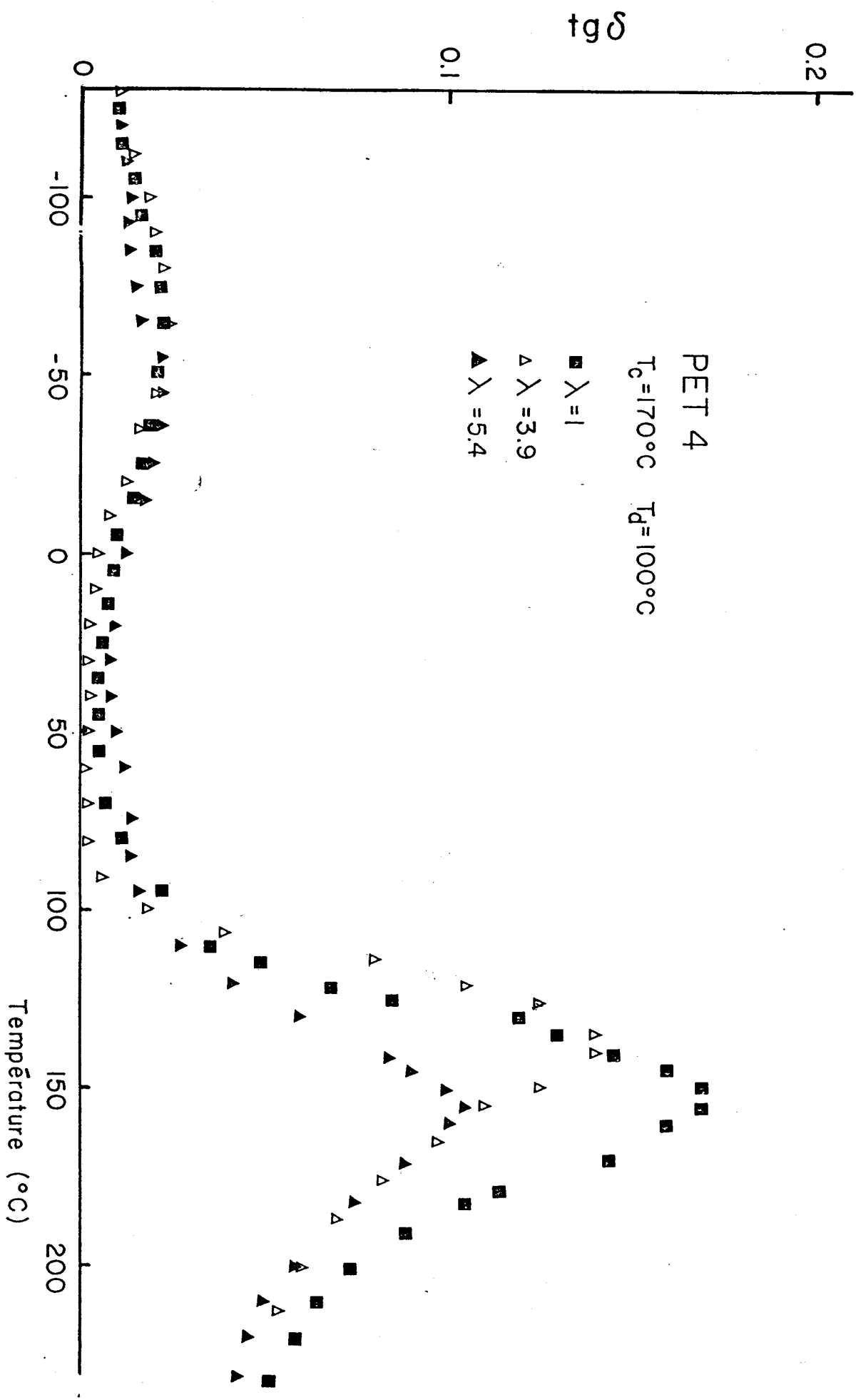


Fig. 47 : Coefficient de perte du PET 4 cristallisé à $T_c = 170^\circ\text{C}$ puis étiré à 100°C .

CONCLUSION

Dans cette étude, nous nous sommes attachés à trouver l'origine du changement spectaculaire des comportements thermique et mécanique du PET cristallisé après un traitement thermique à haute température.

En premier lieu, nous avons étudié la cinétique de cristallisation du PET au-dessus de 170°C . Il apparaît que la géométrie de croissance est toujours sphérolitique, et que la vitesse de cristallisation décroît légèrement quand augmente la température de cristallisation. Ce n'est donc pas dans la cinétique de cristallisation que se trouve l'origine du changement de comportement.

Par contre, le suivi au microscope optique du recuit à haute température a permis de voir qu'il s'y produit une dégénérescence des sphérolites qui s'accompagne d'une diminution de leur température de fusion.

Après la fusion des sphérolites dégénérés, on n'observe pas de recristallisation dans les domaines fondus. Ainsi, la dégénérescence des sphérolites permet de rendre compte de l'évolution des thermogrammes de fusion avec le temps de recuit, à savoir, l'accroissement du pic basse température aux dépens du pic haute température.

Cette dégénérescence des sphérolites peut s'expliquer par les réactions d'échange qui ont lieu entre chaînes à la surface des lamelles cristallines. Les réactions d'échange, en ouvrant les repliements, transforment

la structure lamellaire à chaînes repliées originelle en la structure de type micelle-frangé. Cette idée de la transformation topologique et morphologique est corroborée par :

- l'analyse thermique des échantillons cristallisés amorphes étirés qui montre que la structure de type "micelle-frangé" fond à plus basse température que la structure lamellaire,
- la diminution du taux de repliements avec le temps de recuit que montre l'analyse infrarouge,
- l'invariabilité de l'épaisseur des cristaux avec le temps de recuit.

La transformation topologique explique de façon cohérente les différences de comportement mécanique entre les échantillons uniquement cristallisés à basse température (170°C) et ceux cristallisés puis recuits, bien que les taux de cristallinité des deux types d'échantillons soient sensiblement égaux, et notamment :

- l'étirabilité qui, pour les produits cristallisés à 170°C est la même que celle des échantillons homologues amorphes étirés au-dessus de T_g , devient quasiment nulle pour les échantillons recuits dès que la proportion pondérale du pic atteint 80%.
- l'orientation et les contraintes de rétraction qui, à taux de déformation égal, sont plus grandes pour les échantillons recuits comparativement à ceux uniquement cristallisés.

La différence des comportements thermique et mécanique entre les produits recuits et ceux uniquement cristallisés étant expliquée par le changement topologique et morphologique engendré par les réactions d'échange, le prolongement naturel de cette thèse serait une mise en évidence plus directe de ces réactions à nos températures de recuit. Pour cela, parmi d'autres techniques éventuelles, on pourra envisager l'étude de la cicatrization comme celle réalisée par **Fakirov**.

Par ailleurs, il serait aussi intéressant d'étendre cette étude à d'autres polyesters.

PROCEDURES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - PREPARATION DES FILMS

Les films de PET auxquels ont été prélevés les échantillons à déformer ont été cristallisés ou recuits, selon le cas, dans une étuve thermostatée sous vide. L'étuve est préchauffée à la température désirée avant l'introduction du film.

Les cristallisations ont été faites à 170°C ou 225°C, selon le test envisagé. Elles ont été effectuées à partir de l'état vitreux et non pas de l'état fondu, comme c'est le cas pour les études de cinétique en raison de la grande inertie thermique de l'étuve qui ne permet pas des refroidissements rapides.

La température de cristallisation de 170°C a été choisie du fait qu'elle correspond à la vitesse optimale de cristallisation (en moins de 5 mn la cristallisation est finie), et la morphologie cristalline est toujours sphérolitique quelque soit le temps de cristallisation. Pour avoir approximativement le même taux de cristallinité dans tous les films, nous les laissons 20 heures environ dans l'étuve à 170°C. Par contre, la cristallisation à 225°C permet d'obtenir différentes morphologies selon le temps de séjour.

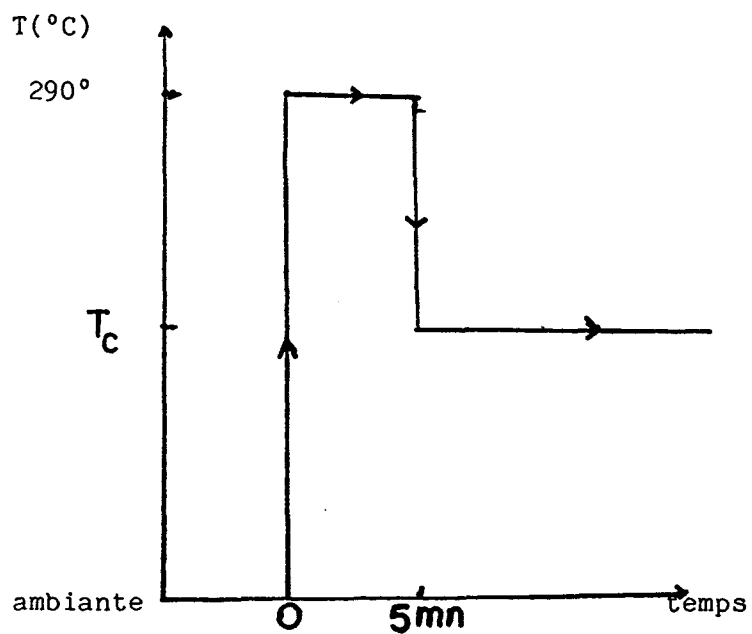
Pour tous les recuits, le film cristallisé à 170°C pendant 20 Heures est mis dans l'étuve préalablement préchauffée à 225°C, pour des temps variants de 1 heure à 12 heures. Nous avons choisi de faire les traitements à haute température à 225°C parce qu'à cette température l'évolution de la morphologie est suffisamment rapide sans toutefois entraîner de dégradation notable du film, ce qui n'est pas le cas pour des recuits à des températures encore plus élevées.

2 - CINÉTIQUE DE CRISTALLISATION-RECUIT

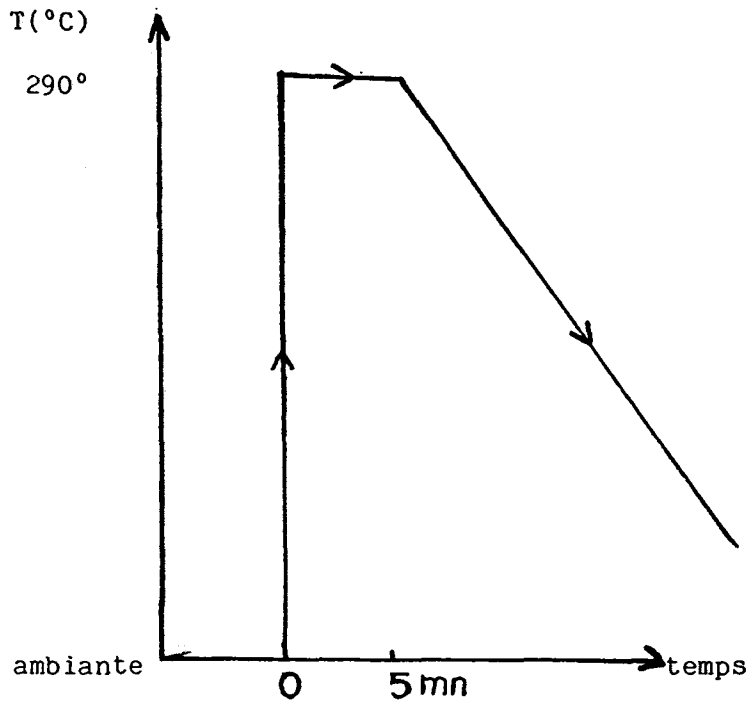
A. Par A.E.D.

Les études de cinétique de cristallisation ont été effectuées par analyse enthalpique différentielle, à l'aide de la D.S.C II Perkin-Elmer, suivant les procédures expérimentales schématisées ci-après :

- Cristallisation isotherme



- Cristallisation anisotherme



L'échantillon amorphe vitreux, serti dans une capsule d'aluminium, est porté à $360^\circ/\text{mn}$ à 290°C , c'est-à-dire dix degrés au-dessus de la température de fusion théorique⁽¹⁾. Puis, il y est laissé 5 mn, temps au bout duquel on peut admettre que les germes sont détruits puisque pour des temps de séjour supérieurs, nous avons constaté qu'il n'y a plus augmentation du temps d'induction. De plus, un temps de séjour trop long peut entraîner la dégradation de l'échantillon. Pour des températures plus basses, le temps nécessaire à la disparition des germes est plus long.

Pour une cristallisation isotherme, après destruction des germes à 290°C, l'échantillon est refroidi à 280°/mn jusqu'à la température de cristallisation. Il y est laissé jusqu'à la fin de la cristallisation, et c'est le thermogramme enregistré tout au long de son séjour à T_c qui est utilisé pour l'étude de sa cinétique de cristallisation par la loi d'Avrami-Evans.

Pour une cristallisation anisotherme, après destruction des germes à 290°C, l'échantillon est refroidi à vitesse constante \dot{T} , jusqu'à la transition vitreuse (80°C). Pour ce domaine de températures, l'appareil ne permet de faire des refroidissements à vitesse constante que pour des vitesses allant de 0,62°/mn à 40°/mn.

Un emporte-pièce permet de découper les échantillons au diamètre des capsules. La masse de l'échantillon est donc uniquement déterminée par l'épaisseur du film, ce qui permet de travailler avec des échantillons de même masse. La masse des échantillons est de 6-7mg pour les PET 2 et 3, et de 9-10mg pour les PET 1 et 4. Les mesures de masse ont été faites sur une balance au 1/100 du mg.

Pour étudier l'évolution morphologique en fonction du temps de recuit à 225°C, les échantillons prélevés d'un film préalablement cristallisés à 170°C dans l'étuve, sont portés à 225°C pendant le temps désiré. Le thermogramme est enregistré durant la chauffe effectuée immédiatement après le traitement thermique, à 10°/mn entre 225°C et la fusion.

L'étalonnage de l'appareil en température a été fait avec des échantillons d'indium ($T_f = 157^\circ\text{C}$) et d'étain ($T_f = 237^\circ\text{C}$). Pour l'étalonnage en énergie, nous avons toujours utilisé l'indium ($\Delta H_f = 6,79 \text{ cal/g}$).

Le taux de cristallinité en poids X_c^P est déterminé à partir de la relation :

$$X_c^P = \frac{\Delta H_{\text{éch}}}{\Delta H_f^0}$$

où $\Delta H_{\text{éch}}$ est l'enthalpie de fusion mesurée de l'échantillon. ΔH_f^0 est l'enthalpie de fusion du cristal supposé parfait et infini. Le choix de ΔH_f^0 est important car il influe sur les paramètres d'Avrami (cf. annexe 2). Nous avons choisi la valeur utilisée par **Groenicks**, $\Delta H_f^0 = 28,1 \text{ cal/g}$ car il a aussi étudié la cristallisation et le recuit du PET dans la plage de températures qui nous intéresse. Cette valeur est inférieure de 5 cal/g à la moyenne des valeurs proposées dans la littérature⁽¹⁾ ($\Delta H_f^0 = 33,5 \text{ cal/g}$).

Dans la loi d'Avrami-Evans, c'est le taux de cristallinité en volume X_c^V qui est utilisé. Connaissant le taux de cristallinité en poids, on peut calculer celui en volume en utilisant la relation :

$$X_c^V = \frac{d_a}{d_c - X_c^d (d_c - d_a)} X_c^d$$

où d_a est la densité de la phase amorphe, $d_a = 1,335$ (1) à 25°C , et d_c est la densité du cristal. Nous avons utilisé la valeur de Daubery, $d_c = 1,455$, calculée à partir de la maille du PET et de son taux de remplissage. Cette valeur est la plus utilisée dans la littérature. Nous pourrions ainsi comparer nos résultats à beaucoup d'autres.

B. PAR MICROSCOPIE OPTIQUE

L'observation de la cristallisation par microscopie optique a été faite à l'aide d'une platine chauffante Mettler montée sur un microscope polarisant leitz. Un bout de film amorphe est placé entre une lame et une lamelle puis chauffé à 290°C pendant 5 mn. Pour avoir une épaisseur de l'échantillon permettant d'observer les sphérolites (10 μ m), on applique un poids sur la lamelle pour étaler le film fondu.

La platine ne contrôle les refroidissements que jusqu'à 20°/mn, ce qui est insuffisant pour éviter la cristallisation pendant le refroidissement. Néanmoins, on arrive à 170°C avant que la cristallisation ne soit terminée, si bien qu'on peut observer des sphérolites se formant à cette température.

Pour les recuits, après cristallisation complète à 170°C, l'échantillon est porté à 225°C à une vitesse de chauffe de 10°/mn pour y rester le temps voulu.

Pour les fondre, les échantillons sont chauffés à 10°/mn pour rester dans les mêmes conditions que les études réalisées en D.S.C. En fait, à cette vitesse, l'écart de température entre la plaque chauffante et l'échantillon est de l'ordre de 1°(24), ce qui reste dans l'ordre de grandeur de la précision de mesure.

3. DENSIMETRIE

Les mesures du taux de cristallinité par densimétrie ont été effectuées à l'aide d'une colonne de gradient de densité $1,25 - 1,50\text{g/cm}^3$, constitué à l'aide de deux solutions aqueuses de nitrate de calcium de concentrations différentes. La colonne est thermostatée à 23°C , et son étalonnage est réalisé avec des billes de verre de densités connues.

Pour favoriser leur immersion, les échantillons sont rincés à l'alcool avant d'être introduits dans la colonne. Leur position est relevée 36 heures environ après leur introduction, temps au bout duquel on observe plus de fluctuations notables dans la position des échantillons.

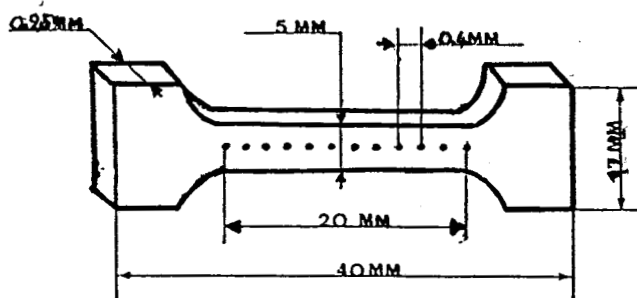
Connaissant sa densité d , le taux de cristallinité en volume de l'échantillon est déterminé par la relation :

$$X_C^V = \frac{d - d_a}{d_c - d_a}$$

ou d_a et d_c sont les densités des phases amorphes et cristallines données au chapitre précédent.

4- DEFORMATION

Les éprouvettes en forme d'haltères sont découpées dans des films amorphes ou cristallisés avec un emporte-pièce prévu à cet effet. Leurs mensurations sont indiquées sur le schéma ci-après :



Un marquage à l'encre fait sur l'échantillon isotrope permet de mesurer son taux de déformation $\lambda = \frac{L}{L_0}$, où L_0 et L sont les distances

L_0

entre deux marques avant et après la déformation.

Deux machines de déformation équipées d'une chambre thermostatée ont été utilisées pour l'étirage des échantillons : une Instron 1026 et une Lloyd T22K

Pour les échantillons cristallisés et isotropes, les valeurs du taux de cristallinité mesurées, aux incertitudes de mesure près, sont les mêmes que celles déterminées par D.S.C.

Par contre, pour les échantillons étirés, la dispersion trop grande des valeurs mesurées nous a conduit à abandonner cette technique. Cette dispersion est certainement due aux micro-vides formés dans les échantillons par suite de leurs difficultés à se déformer.

5. BIREFRINGENCE D'ETIREMENT

Pour un polymère, l'indice de réfraction dans une direction donnée dépend de l'orientation des chaînes dans cette direction. Pour une fibre, la biréfringence d'étirement qui est la différence entre les indices de réfraction dans la direction d'étirage et l'une quelconque des directions perpendiculaires (en raison de la symétrie de révolution des fibres) caractérise donc l'orientation des chaînes.

Les mesures de biréfringence ont été effectuées à l'ambiante, en lumière blanche polarisée à l'aide d'un microscope Leitz. Un compensateur de type Ehringhaus à la lame de calcite permet la mesure de la différence δ entre les deux directions qui est proportionnelle à la différence des indices de réfraction et à l'épaisseur de l'échantillon. La biréfringence est alors déterminée par la relation :

$$\Delta n = \frac{\delta}{e} \text{ où } e \text{ est l'épaisseur de l'échantillon.}$$

Pour les échantillons amorphes étirés, et cristallisés très étirés ($\lambda > 4,5$), les spectres d'interférences sont si nets que l'incertitude de mesure est de l'ordre de 1%. Par contre, les spectres des échantillons cristallisés et faiblement étirés ($\lambda < 4,5$) le sont moins, et l'incertitude dans certains cas atteint 10%

6 DICHROISME INFRAROUGE

Quand un polymère est traversé par une radiation électromagnétique, par exemple infrarouge, de même fréquence qu'un mode normal de vibration d'une molécule de ce polymère, la radiation est partiellement absorbée. L'absorbance dépend de l'orientation du champ électrique E de la radiation par rapport au moment dipolaire M de la molécule. On définit l'absorbance comme étant l'expression suivante :

$$A = \log \frac{I_0}{I} (M.E)^2$$

où I_0 et I sont les intensités incidente et transmise de la radiation.

On comprend donc qu'on puisse caractériser l'orientation des molécules, et donc les chaînes par ce biais, en utilisant une lumière polarisée.

Pour un échantillon déformé uniaxial, on définit la fonction d'orientation comme étant le rapport suivant :

$$f = \frac{(R_0 + 2)(R-1)}{(R_0 - 1)(R+2)}$$

$$A_{||}$$

où $R = \frac{A_{||}}{A_{\perp}}$ est le rapport dichroïque, $A_{||}$ et A_{\perp} sont respectivement l'ab-

sorbance quand l'échantillon est parallèle et perpendiculaire au champ électrique de la radiation polarisée. R_0 est le rapport dichroïque quand la chaîne est parfaitement orientée. On montre que $R_0 = 2 \cos^2 \alpha$, où α est l'angle entre le moment dipolaire M de la molécule et la direction de la chaîne.

- 1/2 quand la chaîne est perpendiculaire à l'axe d'étirage

$f = 0$ quand l'orientation est isotrope

1 quand la chaîne est parallèle à l'axe d'étirage.

Pour les mesures des fonctions d'orientation, les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre IR à transformée de Fourier Nicolet 7199 muni d'un polariseur à grille d'or. Ces expériences ont été effectuées dans le laboratoire du Professeur **Monnerie** à l'ESPCI avec la collaboration de **M. JASSE**.

Les échantillons utilisés, d'épaisseur 100 - 150 μ , ont été déformés à 100°C comme indiqué au chapitre 5.

En raison de la variation de la largeur des échantillons déformés, le faisceau était diaphragmé à la largeur des échantillons les plus étroits, soit 2 mm

La bande à 976 cm^{-1} du PET est attribuée (69) à la conformation trans de C.O dans le groupe ester- entre le moment dipolaire et l'axe cristallographique C choisi comme direction de la chaîne est $\alpha = 32^\circ$ (34). Elle caractérise l'orientation de la phase cristalline ; mais les épaisseurs utilisées sont prohibitives pour cette bande.

La bande à 1580 cm^{-1} est attribuée à la liaison C-C tout comme la bande à 1615 cm^{-1} . $\alpha = 30^\circ$ pour la bande à 1580 cm^{-1} et $\alpha = 60^\circ$ pour la bande à 1615 cm^{-1} . Ces deux bandes caractérisent l'orientation globale. Pour ces deux bandes, les absorbances mesurées à partir de la ligne de base sont inférieures à 1. Les spectres sont enregistrés avec une résolution de 2 cm^{-1} après une accumulation de 200 interférogrammes.

L'évolution du taux de repliements des chaînes au cours des traitements thermiques est suivie à l'aide de la bande à 988 cm^{-1} . Mais nous avons utilisé à cet effet, un spectromètre Perkin-Elmer 882 à double faisceau que le Professeur Loucheux a mis à notre disposition. Ces mesures ont été effectuées sur des échantillons isotropes, cristallisés ou recuits dans l'étuve comme décrit au paragraphe 2. Les spectres ont été aussi mesurés avec une résolution de 2 cm^{-1} .

7. ESSAIS DE RETRACTION

Les essais de rétraction ont été réalisés à l'aide d'un appareillage conçu et construit au laboratoire.

L'échantillon d'environ 5cm de long est fixé entre deux mors verticaux, celui du bas étant relié à une cellule de mesure de force de 50N. Il est placé de profil dans un jet d'air à 100°C, c'est-à-dire au-dessus de Tg de manière à mesurer la force de rétraction de la phase amorphe devenue élastomère.

Le jet d'air est chauffé à l'aide d'une résistance dont la puissance est ajustée au moyen d'un système de régulation PID. Pour réduire au minimum le temps de montée en température, l'air est chauffé continuellement et, par simple ouverture de la vanne, il est amené sur l'échantillon.

Avant chaque nouvelle mesure, les mors sont refroidis pour éviter toute rétraction prématurée de l'échantillon. Le signal de sortie de la cellule est étalonné à l'aide des masses marquées.

Les mesures du taux de rétraction ont été effectuées en chauffant les échantillons avec un bout libre, un marquage préalable à l'encre permet, après rétraction, la mesure du taux de rétraction au microscope.

e. DIFFRACTION DES RX

Les clichés de diffraction aux petits et aux grands angles ont été enregistrés sous vide, sur des films plans placés respectivement à 38cm et 5cm de l'échantillon. Pour compenser le faible pouvoir diffractant du PET, 3 films isotropes sont superposés. Le tube à anticathode de cuivre fonctionnait sous 40 KV et 20-25 mA. L'exposition durait 3 jours.

En raison de la largeur des raies de diffraction, les longues périodes déterminées ont une précision d'environ 6% (5A).

9. MODULE DE YOUNG

Les modules de Young des échantillons étirés aussi bien que ceux des échantillons isotropes ont été mesurés à 100°C. Pour les échantillons étirés, c'est la partie de l'échantillon dont la déformation est la plus homogène qui est utilisée pour la mesure. Afin de garder la même longueur pour tous les échantillons, nous avons dû prendre comme longueur 5cm.

L'échantillon est étiré à 1mm/mn, et le module de Young E est déduit de la pente à l'origine de la courbe de traction.

10 MESURES VISCOELASTIQUES

Les essais mécaniques dynamiques ont été effectués sur un Rhéovibron AD-11 entre - 130°C et 220°C. Les essais ont été faits à la fréquence de 11 Hz. Pour un meilleur suivi des transitions, les mesures ont été faites tous les 5 degrés.

Les échantillons étirés et isotropes ont une épaisseur de 0,1 à 0,25 mm et une longueur de 3 à 4cm. Leurs largeurs étaient choisies en fonction de leur module, de sorte que les mesures se fassent dans la plage optimale de mesure^{de} l'appareil.

Le coefficient de perte $Tg\delta$ est directement lu sur l'appareil. Le module élastique dynamique E' est donné par la relation :

$$E' = \frac{2 \times 10}{A(D-K)} \frac{L}{S} \cos\delta \quad \text{en MPa}$$

A et D sont des paramètres instrumentaux respectivement proportionnels à l'amplitude de la déformation et à l'inverse de l'amplitude de la force, L et S sont la longueur et la surface de l'échantillon.

K est un facteur de correction pour l'effet de cisaillement qui se produit dans les pinces. Il a été chaque fois mesuré sur un échantillon analogue à l'échantillon utilisé, mais de très courte longueur (<1 mm).

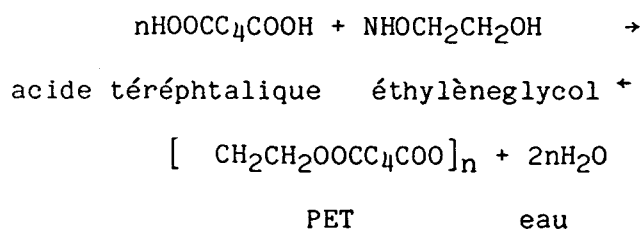
ANNEXE I :

SYNTHESE ET REACTIONS SECONDAIRES DU PET(95-97)

I - SYNTHESE

Généralement, la préparation industrielle du PET se fait selon l'un des deux procédés suivants :

1) Polyestérification du dihydroxyéthane (éthylène-glycol) par l'acide téréphtalique.

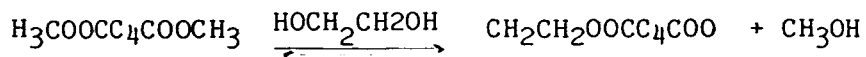


La réaction acide téréphtalique éthylèneglycol a lieu à 260°C sous pression pour distiller l'eau sans éliminer le glycol dans une première phase. Il en résulte un mélange de diester, d'éthylèneglycol (parce qu'introduit en excès), d'un peu d'oligomères et des traces d'eau. Ensuite, le glycol en excès est éliminé en portant le mélange à 280°C et en augmentant la pression. Se fait ensuite la polycondensation, sous vide et toujours à haute température.

La réaction de polyestérification étant équilibrée, le degré de poly-

mérisation dépendra pour beaucoup de l'élimination d'eau. En revanche, un apport d'eau dans le produit entraînera son hydrolyse, c'est-à-dire la coupure des chaînes.

2) Polytransestérification du thérephthalate de diméthyle par l'éthylène glycol :

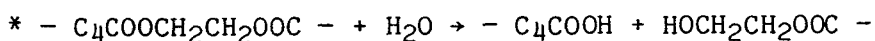
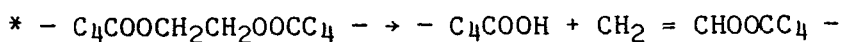


La différence principale avec le premier procédé vient de ce qu'au début de ce dernier, il y a la réaction d'échange méthanol-glycol. Le reste du cheminement chimique est sensiblement le même. Ce dernier procédé dure un peu plus longtemps que le premier.

II - REACTIONS SECONDAIRES

Beaucoup d'entre elles dépendent des conditions expérimentales. Nous ne retiendrons que celles susceptibles de provoquer ou contribuer au changement de morphologie des cristaux qui est le propos de cette thèse.

a) Rupture des chaînes



b) Réactions d'échange

Elles sont données au chapitre IV.

ANNEXE II :

LOI D'AVRAMI-EVANS : EFFET SUR LES PARAMETRES n et k DE L'INCERTITUDE SUR LA MESURE DU TAUX DE CRISTALLINITE

La loi de cinétique de cristallisation qui relie la fraction de matière cristallisée X_c^V au temps de cristallisation t s'écrit dans sa forme usuelle :

$$X_c^V = 1 - e^{-kt^n}$$

K est une constante dépendant de la vitesse de germination, la vitesse de croissance et de la géométrie de croissance des cristaux, n est le coefficient d'Avrami qui dépend du mode de germination^{et} de la géométrie de croissance, $1 \leq n \leq 4$, n entier.

Dans le cas des polymères, les valeurs de n calculées sont souvent non entières, et quelquefois supérieures à 4. Généralement, ce fait est attribué à un écart aux hypothèses utilisées :

- distribution aléatoire des germes
- un mode de germination intermédiaire entre le mode sporadique et la germination.

- changement de la vitesse de croissance
- une cristallisation en deux étapes
- une géométrie de croissance non prévue.
- influence de l'épaisseur, etc...

Par contre, on ne tient pas compte en général de l'effet sur les valeurs de n et k de l'incertitude sur la mesure de X_c^v . Nous avons constaté qu'une petite erreur, même de 1%, sur la détermination de X_c^v peut changer de près d'une unité la valeur de n , comme le montre les calculs ci-dessous faits sur des valeurs expérimentales du PET 3.

$$X_c^v = 1 - e^{-kt^n} \Rightarrow X_a^v = \bar{e}kt^n$$

X_a^v = fraction volumique de la phase amorphe

$$\Rightarrow \ln(-\ln X^v) = \ln K + n \ln t -$$

Pour simplifier, nous calculerons n à partir de deux points 1 et 2.

$$\frac{\ln(-\ln X_{a_1}^v) - \ln(-\ln X_{a_2}^v)}{\ln(t_1) - \ln(t_2)}$$

$$\ln(t_1) - \ln(t_2).$$

- cas de la cristallisation à $T_c = 230^\circ\text{C}$:

$$t_1 = 1\text{mn}30\text{s}, \chi_{a_1}^v = 98,9\% \text{ et } t_2 = 2\text{mn}, \chi_{a_2}^v = 95,1\%$$

On trouve : $n = 5,2$ et $K = 7,7 \cdot 10^{-13}$.

Changeons à présent les valeurs de χ_a^v de 0,03% (ce qui est négligeable

devant l'incertitude de mesure)

On a :

$$t_1 = 1\text{mn}30\text{s}, \chi_{a_1}^v = 98,5\% \quad n = 4,4$$

et \Rightarrow

$$t_2 = 2\text{mn}, \chi_{a_2}^v = 94,8\% \quad k = 3,8 \cdot 10^{-11}$$

On a donc une variation de n de $\Delta n = 0,8$ et un facteur 200 entre les deux valeurs de k .

* Cas de la cristallisation à 225°C

$$t_1 = 45\text{s}, \chi_{a_1}^v = 97,8\% \quad n = 5,1$$

et \Rightarrow

$$t_2 = 1\text{mn}, \chi_{a_2}^v = 90,7\% \quad k = 8,3 \cdot 10^{-11}$$

Faisons varier X_a^V de 0,8%, on a :

$$t_1 = 45s, X_{a_1}^V = 97,0\% \quad n = 4,4$$

et \Rightarrow

$$t_2 = 1mn \quad X_{a_2}^V = 89,9\% \quad k = 1,6 \cdot 10^{-9}$$

On a donc une variation de n de 0,7.

Considérons le cas où les deux instants sont plus éloignés :

$$t_1 = 45s ; X_{a_1}^V = 97,8\% \quad n = 4,0$$

et \Rightarrow

$$t_2 = 1mn30s ; X_{a_2}^V = 70,1\% \quad k = 5,4 \cdot 10^{-9}$$

Faisons aussi varier X_a^V de 0,8% :

$$t_1 = 45s ; X_{a_1}^V = 97,0\% \quad n = 3,6$$

et \Rightarrow

$$t_2 = 1mn30 ; X_{a_2}^V = 69,3\% \quad k = 3,4 \cdot 10^{-8}$$

On trouve dans ce cas une variation $\Delta n = 0,4$ moitié du 1er cas. Mais remarquons que dans ce 2ème cas, t_2 se situe après la moitié de la cristallisation.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - B. WUNDERLICH Macromolecular Physics Vol. 2
Ed. Academic Press. New York (1976)
- 2 - J.D. HOFFMAN et J.I LAURITZEN J. Res. Nat. Bur. Stand 2,
65 A, (1961)
- 3 - B. WUNDERLICH : Macromolecular Physics. Vol. 3
Ed. Academic Press. New York (1980)
- 4 - L. MANDELKERN, J.A. PRICE, M. GOPALAN et J.G. FATOU
J. Polym. Sci. Polym. Letter. Ed. 3, 803 (1965)
- 5 - W. HARLAND. MM. KHADRR, et R.H. PETERS, Polymer 13, 13 (1972)
- 6 - R. HOASHI et T. MOCHIZUCKI. Makromol. Chem. 100, 78 (1967)
- 7 - G.H. ZACHMANN et H.A. STUART. Macromol. Chem. 8, 131 (1960)
- 8 - J.P. BELL et J.H. DUMBLETON. J. Polym. Sci. A-2, 7, 1033 (1969)
- 9 - R.C. ROBERTS. Polymers Letters, 8, 381 (1970)
- 10 - R.J. HOLDSWORTH et A. TURNER-JONES. Polymer, 12, 195 (1976)

- 11 - S. FAKIROV, E.W. FISHER, R. HOFFMANN et G.F. SCHMIDT
Polymer, 18, 1121 (1977)
- 12 - G.C. ALFONSO, E. PADEMONTE et L. PONZETTI.
Polymer, 20, 104 (1979)
- 13 - G. GROENINCKX, H. REYNAERS, H. BERGHMANS et G. SMETS
J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 18, 1311, (1980)
- 14 - G. GROENINCKX et H. REYNAERS. J. Polym. Sci. Polym. Phys.
Ed. 18, 1325 (1980)
- 15 - R.P. DAUBENEY et C.W. BUNN, Proc. Roy. Soc. A 226, 531 (1954)
- 16 - S. FAKIROV, E.W. FISHER et G.F. SCHIMIDT. Makromol. Chem. 176,
2459, (1975)
- 17 - A.M. JOLY, G. MAMOZ, A. DOUILLARD et G. VALLET.
Makromol. Chem. 176, 479 (1977)
- 18 - 19 R.J.LEMSTRA, T. KOOISTRA et G. CHALLA.
J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 10, 823 (1972)
et 12, 1565 (1974)
- 20 - K. KAMIDA et K. YAMAGUCHI. Makromol. Chem. 162, 219, (1972)

- 21 - R.J. SAMUELS, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 13, 1417 (1975)
- 22 - K.H. HILLERS et H. HABERKORN. Makromol. Chem. 142, 31 (1971)
- 23 - R.E. PRUD'HOMME et R.H. MARCHESSAULT. Makromol. Chem. 175,
205 (1974)
- 24 - A.J. LOVINGER, O.J. CHUA et C.C. GRYTE. J. Polym. Sci. Polym.
Phys. Ed. 15, 641 (1977)
- 25 - B. MONASSE, Thèse soutenue à LYON I - 8 Janvier 1987
- 26 - F. VAN ANTWERPEN et D.W. VAN KREVELEN, J. Polym. Sci. Polym.
Phys. Ed. 10, 2423 (1972)
- 27 - B. WUNDERLICH. ibd Réf. 3 Page 69.
- 28 - 31 - M. AVRAMI, J. Chem. Phys. 7, 1103 (1939) ; 8, 212 (1940) ;
9, 177 (1941)
- 32 - W.H COBBS et R.L. BURTON, J. Polym. Sci. Vol.X. n° 23, 275 (1953)
- 33 - K.G. MAYAN, W.J JONES et W. BOSCH. J. Appl. Polym. Sci. 9,
3605 (1965)

- 34 - B. MILLER. J. Appl. Polym. Sci, 11, 2343 (1967)
- 35 - M. GILBERT et F. HYBART Polymer 15, 327 (1972)
- 36 - W. PRZYGOCKI et A. WLOCHOWICZ. J. Appl. Polym. Sci. 19,
2683 (1975)
- 37 - T. OZAWA, Polymer 12, 150 (1971)
- 38 - P.C. VILANOVA, S.M. RIBAS et G.M. GUZMAN Polymer, 26, 423
(1985)
- 39 - G.S. SMITH et R.D. STEWARD Polymer 15, 283 (1974)
- 40 - G. GROENINCKX, H. BERGHMENS, M. OVERBEGH et G.SMETS
J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 12, 203 (1974)
- 41 - G.N. VELISARIS et J.C. SEFERIS. Polym. Eng. Sci. 26, 1575
(1986)
- 42 - D.C. BASSET. Polymer 17, 460 (1976)
- 43 - J.R.C. PEIRERA et R.S. PORTER J. Polym. Sci. Polym. Phys.
Ed. 21, 1147, (1983)

- 44 - J.P. CAVROT et F. RIETSCH. Eur. Polym. J. 21, 787, (1985)
- 45 - F. RIETSCH. Eur. Polym. J. 21, 793 (1985)
- 46 - J.C. ENGELEARE, Thèse n° 920. Octobre 1980. Lille
- 47 - J.C. ENGELEARE, J.P. CAVROT et F. RIETSCH. Eur. Polym. J. 16,
721 (1980)
- 48 - A. MISRA et R.S. STEIN. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 17,
235 (1979)
- 49 - K.K. MOCHERLA et S.P. BELL. J. Polym. Sci, Polym. Ed. 11,
1779 (1973)
- 50 - B. WUNDERLICH et DAVIDSON, T. J. Polym. Sci, A-2, 7, 2043
(1969)
- 51 - G. MEINEL et A. PETERLIN. A. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 9,
67 (1971)
- 52 - W. GLENZ et A. PETERLIN. A.J. Macromom. Sci. Phys. B4, 473
(1970)
- 53 - R. SEGUELA et F. RIETSCH Polymer. 27, 532 (1986)

- 54 - A. PETERLIN. Colloid. Polym. Sci. 253, 809 (1975)
- 55 - P.J. FLORY. Principles of Polymer Chemistry (page 86)
Cornell University Press. Ithaca. New York (1967)
- 56 - V.V. KORSHAK, N.I. BEKASSOVA et V.A. ZAMYATIME
17 vest. Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel. Khim. Neuk (1958)
614-17 ; Chem. Abstr. 52, 20028 d (1958)
- 57 - A.G. VEREINIGTE GLANZSTOFF Fabriken. British Patent 755, 071
Aug 15. 1956 ; Chem abstr. 51, 7057 a (1957)
- 58 - V.N. KURSANOV. V.V KORSHAK et S.V. VINOGRADOVA,
Izvest Akad. Nauk. SSS.R. Std. Khim. Nauk. SSSR. 1953, 140
Chem. Abstr. 48, 3912g (1954)
- 59 - W.R. BURTON et D.S. DAVIAS - British Patent 760, 125
Chem. Abstr. 51, 7733a (1957)
- 60 - I. GOODMAN et B.F. NESBITT. Polym. 1, 384 (1980)
- 61 - 62 - A. MIYAGI et B. WUNDERLICH. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed
10, 2073 (1972) ; ibd 10, 2085 (1972)
- 63 - G. FAKIROV, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 22. 2095 (1984)

- 64 - D.H. SOLOMON. Reviews in macromolecular chemistry, 2, 203.
Ed. G.B. Butler et K.F. O'Duscoll New York. Marcel. Deck (1967)
- 65 - H. DROSER et F.G. SCHMIDT. Polym. Bulletin 4, 261 (1981)
- 66 - J.L. KOENIG et M.J. HANNON ; J. Macromol. Sci. Phys. B1 (1)
119 (1967)
- 67 - R.E. MEHTA et J. L BELL. J. Polym. Sci. Polym. Ed. 11, 1793
(1973)
- 68 - J.L. KOENIG et M.J. HANNON ; J. Appl. Phys. 41, 4290 (1976)
- 69 - J. STOKR, B. SCHNEIDER et D. DROSKOCILOVA et J. LOVY.
Polymer 23, 714 (1982)
- 70 - F. RIETSCH et B. JASSE. Polymer Bulletin 11, 287 (1984)
- 71 - P. DREYFUSS et A. KELLER. J. Polym. Sci. Part B.8, 253 (1970)
- 72 - ZACHMANN et STUART. Macromol. Chem. 41, 148 (1960)
- 73 - D.C. BASSET et B.A. KHALIFA. Polymer, 14, 390 (1973)
- 74 - A. SIEGMANN et P.J. HERGET. J. Polym. Sci. Phys. Ed. 18, 2781
(1980)

- 75 - I.M. WARD Proc. Phys. Soc. 80, 1176 (1962)
- 76 - S. ALLISON, M. WARD, Brit. J. Appl. Phys. 18, 1151 (1967)
- 77 - G. CANNON et F.P. CHAPPEL Brit. J. Appl. Phys. 10, 68 (1967)
- 78 - P.R. PINNOCK et M. WARD, Brit. J. Appl. Phys. 15, 1559
- 79 - M. CRAWFORD et H. HOLOKY. Proc. Phys. Soc. B 64, 119 (1951)
- 80 - I.M. WARD "Structure and Properties of oriented Polymers"
Applied Science Publishers CRD (1975)
- 81 - CHUEN-MEI-CHU et G.L. WIKES. J. Macromol. Sci. Phys. B 10 (2)
231 (1974)
- 82 - R.J. SAMUELS ; "Structured Polymer Properties"
John Wiley et Sons, New York (1974)
- 83 - A.J. DEVRILS, C. BONNEBAT, J. BEAUTEMPS : J. Polym. Symp.
Interscience publication, 58, 109 (1977)
- 84 - J.H. DUMBLETON, J. Polym. Sci, A-2, 6, 765 (1968)

- 85 - J.P. CAVROT, J.C. ENGELAERE, F. RIETSCH. Polym. Bull 8, 479
(1982)
- 86 - H.J. BIENGARDI, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 18, 903 (1980)
- 87 - R.J. GAYLOR, Polymer Letters, 13, 337 (1975)
- 88 - G. GROENINCKX, H. BERGHMANS et G. SMETS
J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 14, 591 (1976)
- 89 - H.J. HANNON et J.L. KOENIG. J. Polym. Sci. Part A-2. 7, 1085
(1969)
- 90 - R.E. MEHTA et J.P. BELL. J. Polym. Phys. Ed. 11, 1793 (1973)
- 91 - A. CUNNIGHAM, I.M. WARD, H.A. WILLISET, V. ZICHY. Polymer 15,
749, (1974).



RESUME

Après un traitement thermique à haute température (225°C) le polyéthylène téréphtalate présente un changement spectaculaire des comportements thermique et mécanique, notamment l'accroissement du pic de fusion à basse température (pic BT) aux dépens de celui à haute température (pic HT). L'objectif de cette thèse est de trouver l'origine de ce changement.

Nous nous sommes d'abord intéressés à l'effet du traitement thermique sur la morphologie cristalline. Les examens par microscopie optique ont révélé que le recuit à haute température conduit à une dégénérescence de la morphologie spherulitique initiale, les spherulites dégénérées fondent dans la plage de températures du pic BT tandis que ceux encore intacts fondent à la température du pic HT. L'étude du comportement thermique des PET étirés montre que les cristaux à morphologie lamellaire fondent à haute température et ceux à morphologie fibillaire à basse température. De tous ces résultats, il ressort que le recuit a pour effet de transformer la morphologie spherulitique originelle en une morphologie de type "micelle-frangé" par le jeu des réactions d'échange entre chaînes à la surface des lamelles cristallines.

Nous nous sommes ensuite intéressés au changement des propriétés mécaniques. Après le recuit, la chute de l'étirabilité et l'augmentation de la capacité à s'orienter alors que le module et le taux de cristallinité restent constants, sont interprétés parfaitement par la transformation de morphologie. L'interprétation des phénomènes d'orientation à l'aide du modèle "pseudo-affine" a donné un accord qualitatif entre la théorie et les résultats expérimentaux.

MOTS CLES

- | | |
|-----------------------------|-------------------|
| - Polyéthylène téréphtalate | - Morphologie |
| - Transestérification | - Cristallisation |
| - Recuit | - Pseudo-affine |
| - Etirage | |