

# Etude du vieillissement thermique à long terme du PET : application à l'isolation électrique dans des disjoncteurs haute tension

Salima Bouti

▶ **To cite this version:**

Salima Bouti. Etude du vieillissement thermique à long terme du PET : application à l'isolation électrique dans des disjoncteurs haute tension. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2011. Français. NNT : 2011INPL017N . tel-01754518

**HAL Id: tel-01754518**
**https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01754518**

Submitted on 7 Sep 2021

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

**INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

**Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy**

# THESE DE DOCTORAT

**Pour le grade de**

## DOCTEUR DE L'INPL

**(Sciences et Ingénierie des Matériaux)**

**Présentée par**

**Salima BOUTI**

# ETUDE DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE A LONG TERME DU PET :

# APPLICATION A L'ISOLATION ELECTRIQUE DANS DES DISJONCTEURS HAUTE TENSION

**Date de soutenance : 29/03/2011**

**Composition du Jury**

| | |
|---|---|
| **Xavier COLIN** | **rapporteur** |
| **Laurent DAVID** | **rapporteur** |
| **Patrice BOURSON** | **examinateur** |
| **David RUCH** | **examinateur** |
| **Roland SEGUELA** | **examinateur** |
| **Abdesselam DAHOUN** | **co-directeur de thèse** |
| **Serge ETIENNE** | **directeur de thèse** |
| **Yannick KIEFFEL** | **responsable recherche et développement, Areva** |

RESUME

Les isolateurs diélectriques utilisés dans les disjoncteurs haute tension développés par Areva, sont fabriqués à partir du PET (polyéthylène téréphtalate). Ce polymère semi-cristallin a remplacé, depuis quelques années, les résines époxy. Il a été choisi pour ses propriétés mécaniques et diélectriques, mais surtout pour sa recyclabilité. Le souci dans cette application, concerne l'évolution dans le temps de ses caractéristiques sachant les contraintes d'application. En effet, dans les conditions de travail, les isolateurs maintiennent des conducteurs électriques. Les pertes thermiques affectent certaines zones pouvant atteindre, voire dépasser, la température de transition vitreuse du matériau [70-80°C]. Par conséquence, les pièces isolatrices subissent un phénomène de vieillissement qui nécessite un suivi dans le temps afin d'étudier l'évolution de leur caractéristiques

Dans ce contexte, nous avons étudié le vieillissement thermique du PET. Ainsi des échantillons ont été mis dans des étuves sous vide, chacune réglée à une température : 60, 80, 115 et 125°C pendant différentes durées (jusqu'à 12 mois de vieillissement), puis retirés et testés au fur et à mesure du vieillissement. Différentes techniques ont été employées pour analyser les propriétés du semi-cristallin en question, i.e. l'étude calorimétrique différentielle (DSC), les diffractions aux rayons X aux grands et petits angles (WAXS/SAXS). L'analyse thermomécanique (DMA) et finalement les essais de traction.

Les résultats de DSC révèlent une augmentation du taux de cristallinité. Les analyses thermomécaniques ont montré une faible augmentation du module de Young qui pourrait être le résultat d'une évolution de la cristallisation. Les températures de fusion sont restées quasiment stables, par contre une augmentation des températures de transition vitreuse a été remarquée. Les analyses des spectres de diffraction aux rayons X aux grands angles, ont confirmé la croissance du taux de cristallinité. En outre les longues périodes calculées, diminuent. Nous avons ainsi vérifié l'apparition de cristallites dans phase amorphe. Par ailleurs un comportement de fragilité continue en fonction du temps et de la température du vieillissement, a été constaté. Les observations au MEB ont révélé la présence d'une importante quantité de particules supposées être des agents nucléants (talc, $SiO_2$, MgO…).

Mots clés : Polyéthylène téréphtalate, le temps de vieillissement, Taux de cristallinité, semi-cristallin, température de transition vitreuse, fragilité, agents nucléants.

ABSTRACT

For insulating application, AREVA has chosen PET (polyethylene terephthalate) to substitute the epoxy resin as material for insulators in High Voltage Gas Insulated Substation. The main problem of this application is the fact that in operating conditions, the temperature of the PET plates would reach even exceed its glass transition [70°C-80°C]. The material undergoes aging phenomena which affect the temperature-dependent properties. The current investigation aims at observing and analyzing the gradual evolution of the mechanical, morphological and dielectric properties during thermal aging.

To reach this goal, semi crystalline PET samples have been aged under vacuum at different temperatures i.e. 60°C, 80°C, 115°C and 125°C for various periods of time (until 12 months). The characterizations have been performed using several techniques: Differential scanning calorimetric (DSC), wide and small angle X-ray scattering (WAXS/SAXS), thermo-mechanical analysis (DMA), tensile test and morphological observation.

The DSC measurements show that the crystallinity ratio increases with temperature and time of aging. The glass transition has increased. However no significant changes have been seen on the melting temperature. The DMA results agree with the DSC measurement in so far as it has revealed an expected increase of the Young modulus for all the samples studied. Significant differences have been observed using X-ray scattering: while the crystallinity ratio did increase, the long period has decreased specially for the case of aging at 115 and 125°C. The DMA measurements showed an almost stable glass transition around 80°C but an increase for samples aged at 125°C. When the samples have been subjected to the tensile test, a significant brittleness rise has been noticed. In addition, the SEM has revealed the presence of important amount of nucleant agent (talc, $SiO_2$, MgO …).

Key Words: Polyethylene terephthalate, aging time, crystallinity ratio, semicrystalline polymers, glass transition, brittleness, nucleant agent.

# REMERCIEMENTS

J'exprime mes profonds remerciements à mon directeur de thèse, le professeur Serge Etienne d'abord pour son encouragement d'entamer un projet de thèse, et ensuite pour son soutien moral et professionnel ainsi que pour sa patience pour mener à terme un travail de bonne qualité, qu'il m'a souvent exigée sur tous les niveaux.

Ensuite je tiens à remercier le professeur Abdesselam Dahoun pour m'avoir guidé le long de cette thèse. Ses conseils m'ont été de très grande importance notamment dans les moments difficiles où il n'a pas manqué de m'encourager. Je le remercie également d'avoir répondu présent à chaque fois que j'ai sollicité son aide.

J'ouvre une parenthèse particulière pour remercier Mr Jean-Marie Hiver, qui m'a formée sur toutes les techniques utilisées, qui m'a éclaircit le chemin grâce aux longues discussions que nous avons échangées sur mon sujet de thèse. Plusieurs pistes qu'il m'a soigneusement conseillée de suivre et que j'ai explorées durant ma thèse ont été fructueuses. Je le remercie également pour son écoute et ses aides innombrables

J'adresse ma reconnaissance à mon tuteur industriel Mr Yannick Kieffel, de m'avoir accompagnée durant ces trois dernières années, ainsi que pour l'échange qu'on a pu avoir. J'adresse mes remerciements à Mr Falco Meyer, Mr Pohlink Karsten, et Mr Stefan Burger pour l'échange et le chaleureux accueil que j'ai eu à Areva-Oberentfelden/Suisse.

J'exprime aussi ma gratitude à toute l'équipe 304 de l'IJL, pour leur disponibilité, leurs bonnes humeurs. Je remercie Mr Alain Jacques pour son soutien. L'aboutissement de cette thèse a aussi été encouragé par de nombreuses discussions avec des collègues. Je remercie Olivier Godard pour l'aide qu'il m'a portée durant les essais. Je remercie également Pascal Martin et Mme Silviane Tranchant.

Je remercie, de manière particulière des personnes qui m'ont adressé une attention lorsque c'était difficile d'avancer : Mme Petra de Ronseray.

J'adresse mes remerciements à toute ma famille de m'avoir soutenue durant mes études.

Je remercie du fond de mon cœur toute la famille NGO de m'avoir chaleureusement accueillie et permis de partager leur vie. J'inclus également tous les amis.

Pour remercier mon cher et précieux Pien, je ne trouve plus de mots. Merci mon Pien de m'avoir supportée durant les long mois de rédaction, merci pour ton encouragement matin et soir, et ta générosité inépuisable d'avoir partagé avec moi, ta famille tes amis et même Gamine.

**TABLE DES MATIERES**


**Introduction générale** ..... 9

1. Présentation du projet de thèse ..... 9

2. Le choix du matériau ..... 9

3. La problématique ..... 10

4. L'objectif et le plan du travail ..... 11

**Chapitre I : revue bibliographique autour du PET** ..... 12

I. Définition et caractéristiques du PET ..... 13

1.1 Synthèse et morphologie ..... 13

1.2 Configuration et conformation ..... 15

1.3 La structure cristalline : de la chaine macromoléculaire au sphérolite ..... 16

1.4 La structure amorphe ..... 20

1.5 Les propriétés physiques ..... 21

2. Rappel de la cinétique de cristallisation des polymères ..... 22

2.1 Les cinétiques de la cristallisation ..... 22

2.2 La fusion des polymères semi-cristallins ..... 25

2.3 Etude de l'influence des agents nucléants ..... 26

3. L'effet des traitements thermiques ..... 27

4. Le vieillissement des thermoplastiques semicristallins ..... 29

4.1 Le vieillissement physique ..... 29

4.1.1 Le vieillissement physique de la phase amorphe ..... 30

4.1.2 Le vieillissement physique de la phase cristalline ..... 32

4.2 Le vieillissement chimique ..... 32

**Chapitre II : matériau et protocoles expérimentaux** ..... 44

1. Le matériau ..... 45

1.1 Le polyéthylène téréphtalate (PET) ..... 45
2.1 Propriétés mécaniques et microstructurales ..... 46
2. Techniques expérimentales et résultats ..... 49
2.1 Le protocole expérimental global ..... 49
2.2 Analyse microstructurale ..... 50
2.2.1 Etudes microscopiques ..... 50
2.2.1.1 Microscope optique ..... 50
2.2.1.2 Microscope électronique à balayage (MEB) ..... 50
2.2.1.3 Analyse au microscope à force atomique (AFM) ..... 51
2.2.2 Analyse thermique différentielle (DSC) ..... 52
2.2.3 Analyse thermomécanique (DMA) ..... 56
2.2.4 Etude de diffraction aux rayons X en transmission (SAXS/WAXS) ..... 60
2.2.4.1 Principe ..... 60
2.2.4.2 Calculs des grandeurs physiques ..... 62
2.2.5 Tomographie X ..... 65
2.2.6 Analyse par chromatographie d'extrusion stérique (SEC) ..... 66
2.3 Etude du comportement mécanique du PET ..... 67
2.3.1 Etude de traction ..... 67
2.3.1.1 Préparation des éprouvettes ..... 67
2.3.1.2 Principe de l'essai ..... 69
2.3.2 Etude de résilience ..... 70
**Chapitre III : Résultats et discussions** ..... 78
Introduction ..... 80
I. Le PET initial : Caractérisation du PET à l'état initial ..... 81
1. Etude préliminaire : amorphisation et cristallisation ..... 81
2. Etude de la cristallinité du PET : résultats et discussion ..... 82
2.1 Résultats de la calorimétrie différentielle (DSC) ..... 82

2.2 Résultats de la diffraction des rayons X en transmission ..... 84
2.2.1 Résultats de diffraction aux grands angles (WAXS) ..... 84
2.2.2 Résultats de diffraction aux petits angles (SAXS) ..... 86
2.2.3 Application des modèles théoriques ..... 89
2.3 La morphologie cristalline : observations au microscope optique ..... 92
3. Le comportement mécanique du PET à l'état initial ..... 96
3.1 Influence de la vitesse ..... 96
3.2 Influence de la température ..... 105
3.3 Etude de la viscoélasticité ..... 107
3.4 Etude du chargement/déchargement ..... 107
II. Le PET vieilli : Evolution des propriétés au cours du vieillissement ..... 110
1. L'Evolution des propriétés microstructurales durant le vieillissement ..... 110
1.1 Etude microscopique ..... 110
1.1.1 Microscopie optique ..... 110
1.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) ..... 111
1.1.3 Analyse au microscope à force atomique (AFM) ..... 115
1.1.4 Conclusion ..... 116
1.2 Résultats des mesures DSC sur le PET ..... 116
1.2.1 Présentation et discussions des résultats (DSC) ..... 117
1.2.2 Présentation et discussion des résultats (MDSC) ..... 124
1.2.3 Conclusion ..... 125
1.3 Résultats des analyses dynamiques mécaniques (DMA). ..... 126
1.3.1 Présentation et discussion des résultats ..... 128
1.3.2 Discussion ..... 133
1.4 Résultats de la diffraction des rayons X (SAXS/WAXS) ..... 135
1.4.1 Présentation du principe et résultats des mesures DRX ..... 135
1.4.2 Les résultats SAXS ..... 138

1.4.3 Les résultats WAXS ..... 147
1.4.4 Conclusion ..... 1
1.5 Résultats SEC ..... 155
2. Etude du comportement mécanique du PET durant le vieillissement ..... 156
2.1 Résultats des essais mécaniques ..... 156
2.1.1 Traction uniaxiale : influence de la température du vieillissement ..... 156
2.1.2 Traction uniaxiale : influence du temps de vieillissement ..... 165
2.1.3 Etude de la déformation volumique ..... 165
2.1.4 Analyse de la fragilité du matériau durant le vieillissement ..... 169
2.1.5 Etude des faciès de rupture ..... 170
2.2 Conclusion ..... 175
3. L'évolution des espèces chimiques du PET durant le vieillissement (Raman) ..... 175
**Conclusion générale et perspective** ..... 190
1. L'analyse microstructurale du PET ..... 190
1.1 Avant vieillissement ..... 190
1.2 Après vieillissement à 60, 80, 115 et 125°C ..... 190
2. L'analyse du comportement mécanique du PET ..... 192
2.1 Avant vieillissement ..... 192
2.2 Après vieillissement à 60, 80, 115, et 125°C. ..... 193
3. Perspectives ..... 193

# Introduction générale

## 1. Présentation du projet de thèse

Parmi les utilisations les plus fréquentes des polyesters dans l'industrie électrotechnique, on trouve l'isolation électrique. La maitrise de l'évolution des propriétés de ces matériaux dans le temps est un des enjeux majeurs de l'industrie de la production et du transport de l'énergie électrique. C'est également un sujet qui est au cœur des recherches actuelles.

Dans notre étude nous nous intéressons au cas particulier des isolateurs diélectriques utilisés dans les disjoncteurs Haute Tension à isolation gazeuse chez Areva T&D (figure1). Ceux-ci sont fabriqués à partir du polyéthylène téréphtalate (PET) dont nous étudions l'évolution des propriétés mécaniques et physicochimiques dans le temps et dans les conditions de fonctionnement.



**Figure 1** : image d'un disjoncteur Haute Tension (Areva T&D).

## 2. Le choix du matériau

Le PET employé pour cette nouvelle fonction, a remplacé, depuis quelques années, les résines époxy. Il a été choisi pour ses propriétés mécaniques et diélectriques avantageuses. La fabrication de ce thermoplastique semi-cristallin est moins contraignante, ce qui répond au cahier de charge établi pour ce travail de recherche. Le PET offre également une possibilité de recyclage largement mise en question pour s'inscrire dans un cadre de développement durable.

## 3. La problématique

L'atmosphère d'isolation présente dans les disjoncteurs haute tension utilisés dans les sites d'Areva T&D, est à base d'hexafluorure de soufre ($SF_6$). Ce gaz a été choisi du fait de son excellente rigidité diélectrique (2,5 fois meilleure que celle de l'air). C'est également un gaz qui permet de limiter les surtensions à la coupure. La principale fonction de l'isolation dans ces disjoncteurs est le maintien des conducteurs électriques ainsi que la séparation des mailles du réseau pour faciliter l'entretien ou l'intervention en cas de défaillance. Les conducteurs électriques qu'on y trouve sont maintenus par des supports qui ont été fabriqués à partir de plaques en PET extrudées puis usinées (figure 2).



**Figure 2** : image d'un support en PET, de conducteurs électriques présents dans les disjoncteurs Haute Tension (Areva T&D).

Dans les conditions de travail, les isolateurs maintiennent des conducteurs électriques en cuivre destinés à transporter un courant de quelques milliers d'ampères, sous haute tension. Les pertes thermiques qui peuvent être conséquentes (effet Joule), affectent certaines zones (figure 3) qui peuvent atteindre, voire dépasser la température de transition vitreuse du PET [70-80°C]. Ainsi, nous nous trouvons devant la problématique de l'évolution du matériau dans le temps, car en conséquence à ceci, le PET subit un phénomène de vieillissement, ce qui a justifié de mettre au point ce projet de recherche dont l'objectif est de mener un suivi dans le temps du PET en question, afin de prévoir l'évolution de son comportement.

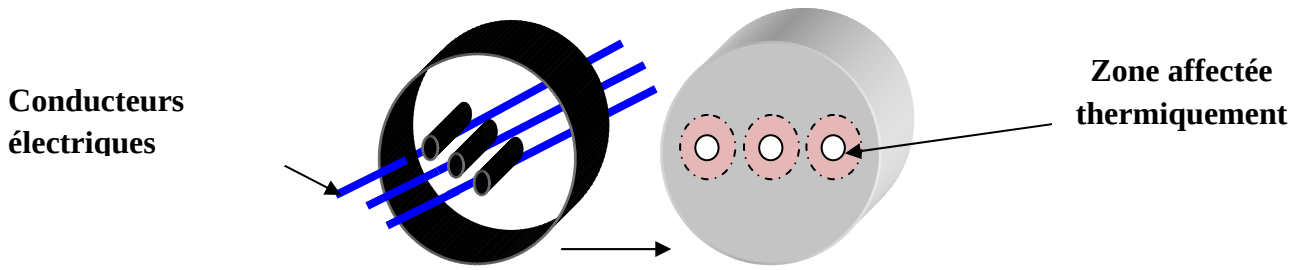



**Figure 3** : illustration des zones directement affectées par effet Joule lors du transfert électrique.

## 4. L’objectif et le plan du travail

A la lumière des données présentées, notre travail consiste à étudier le vieillissement thermique à long terme du PET. A la différence des nombreux travaux publiés sur le vieillissement et la dégradation thermique du PET, nous avons travaillé sur deux nouvelles contraintes : i) des plaques épaisses (1mm-4mm), car le PET a souvent été étudié sous forme de films minces ou de fibres, ii) la seconde particularité est le large intervalle du temps considéré (0 à 12 mois de vieillissement).

Ainsi, pour notre étude, des séries d’échantillons ont été mises dans des étuves sous vide chacune réglée à une température : 60°C, 80°C, 115, et 125°C pendant différentes durées (jusqu’à 12mois de vieillissement). Les échantillons ont été retirés au fur et à mesure du vieillissement. Le déroulement du travail sera présenté sous quatre chapitres. Dans un premier chapitre, nous présentons une recherche bibliographique dont le but est d’introduire les principaux phénomènes mis en jeux dans ce projet. Le second volet s’articule sur les techniques et protocoles expérimentaux mis en place pour caractériser notre PET durant le vieillissement. Par la suite nous présentons et discutons les résultats expérimentaux sous un troisième chapitre. Une première partie de celui-ci sera consacrée aux résultats obtenus sur l’analyse du PET avant vieillissement, et la dernière sera consacrée au PET durant son vieillissement thermique.

# Chapitre I : revue bibliographique autours du PET

I. Définition et caractéristique du PET ..... 13
1.1 Synthèse et morphologie ..... 13
1.2 Configuration et conformation ..... 15
1.3 La structure cristalline : de la chaine macromoléculaire au sphérolite ..... 16
1.4 La structure amorphe ..... 20
1.5 Les propriétés physiques ..... 21
2. Rappel de la cinétique de cristallisation des polymères ..... 22
2.1 Les cinétiques de la cristallisation ..... 22
2.2 La fusion des polymères semi-cristallins ..... 25
2.3 Etude de l'influence des agents nucléants ..... 26
3. L'effet des traitements thermiques ..... 27
4. Le vieillissement des thermoplastiques semicristallins ..... 29
4.1 Le vieillissement physique ..... 29
4.1.1 Le vieillissement physique de la phase amorphe ..... 30
4.1.2 Le vieillissement physique de la phase cristalline ..... 32
4.2 Le vieillissement chimique ..... 32

# I. Définition et caractéristique du PET

Le polyéthylène téréphtalate, fait partie de la famille des polyesters saturés. C'est un polymère thermoplastique, transformé à partir de granulés par différentes méthodes : injection, soufflage, extrusion, étirage, thermoformage. Certains polymères comme le PET peuvent se trouver aussi bien à l'état amorphe qu'à l'état semi-cristallin selon la vitesse de refroidissement depuis l'état liquide. Ce sont des matériaux organiques qui offrent une vaste gamme de propriétés intéressantes: légèreté, haute résistance mécanique, résistance aux effets de l'environnement...etc. Leur utilisation reste limitée à cause de la contrainte thermique mais qui demeure tout de même intéressante par rapport à d'autres polymères. La nature semi-cristalline du PET rend sa caractérisation complexe. Nous détaillerons dans une partie ultérieure les phases composantes du PET, à savoir les zones amorphe et cristalline chacune séparément.

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est un polyester linéaire, semi aromatique, à enchaînements *para*. Sa large utilisation s'explique principalement par sa bonne stabilité thermique (Karasiak, 1997), sa bonne résistance aux solvants, également son aptitude à être recyclé, et le bon rapport qualités physico-chimiques/prix. Sa structure chimique (figure I.4) lui offre une rigidité importante.

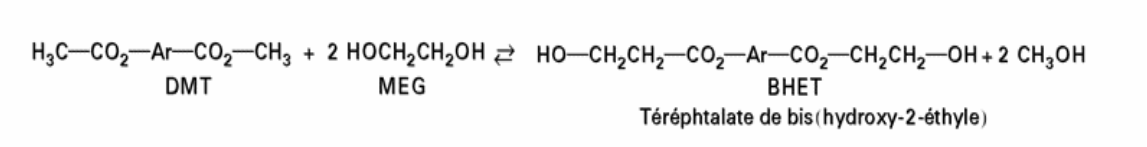
Le PET s'est d'abord développé dans le domaine du textile (fils et fibres) et du film (emballage, arts graphiques, photos, audio et vidéocassettes, floppy disc), puis dans les fibres industrielles (bandes transporteuses, renforts pour pneumatiques, tissus pour sérigraphie) et aujourd'hui, de plus en plus, dans les corps creux (emballages) grâce à la maîtrise de la mise en forme et de la cristallisation (cinétique et morphologie cristalline) qui permet de concilier transparence et propriétés thermomécaniques. Le PET a de nombreuses applications dans le génie civil. Il est aussi de nos jours employé dans l'isolation électrique à haute tension comme c'est le cas de l'application que nous étudions. Le degré de polymérisation du polymère et son indice de viscosité, *i.e.* sa masse molaire, seront plus ou moins élevés en fonction du type d'applications visées.

## 1.1 Synthèse et morphologie

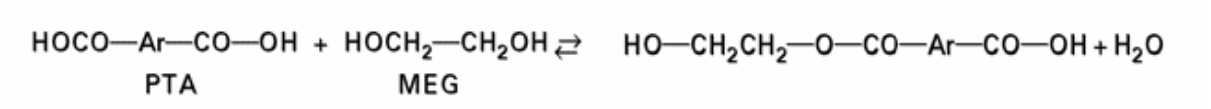
La synthèse peut être opérée en phase liquide suivie éventuellement, d'une post condensation en phase solide. Le polymère peut être également issu du recyclage (régénération des monomères ou refusions).

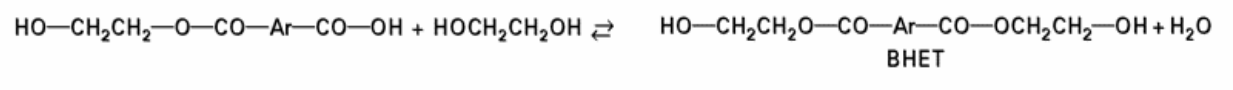
Le PET peut être préparé par réaction du 1,2-éthanediol ou monoéthylèneglycol (MEG) selon trois voies : *i)* la voie d'estérification directe (avec de l'acide téréphtalique) *ii)* par la voie dite d'interéchange d'esters (réaction avec diméthylique ou téréphtalate de diméthyle (DMT)) ou bien *iii)* par polycondensation. Ces voies sont décrites dans les schémas réactionnels suivants (avec Ar=$C_6H_4$) (Quentin, 2004):

- <u>Interéchange-Voie ex-DMT</u>




- <u>Estérification-Voie ex-PTA</u>



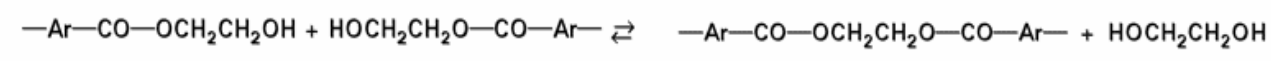




- <u>Polycondensation</u>

✓ Réaction d'estérification




✓ Réaction de trans-estérification




À côté de ces réactions principales qui conduisent au polymère, se développent d'autres réactions dites secondaires qui aboutissent à la formation de motifs non conformes ou à des impuretés libres indésirables. Dans certains travaux (Benson et Choi, 1989), on cite : *i*) les réactions avec les groupements vinyles qui peuvent engendrer une coloration sous dégradation thermique, *ii)* les formations d'oligomères cycliques qui influencent la cristallisation *iii)* la formation du dyéthylène glycol (DEG) qui se comporte comme un copolymère et influence fortement la température de transition vitreuse entre autres (Nait-Ali, 2008).

## 1.2 Configuration et conformation

La chaine macromoléculaire du PET est de conformation plane. Il existe deux isomères: une conformation *gauche* et une conformation *trans* donnant une structure en *zig-zag* (figure I.2, a). Une troisième conformation *gauche-trans* peut exister lorsque le matériau est à l'état mésomorphe (Bowden 1974). C'est une phase partiellement ordonnée dans la phase amorphe. Son importance est significative lorsque le matériau est mis en forme par étirage (Auriemma et al. 1992).

Les configurations varient selon les positions des liaisons par rapport aux atomes de carbone dans les chaines moléculaires. Dans la configuration du PET, on peut dire que les molécules sont pratiquement planes (Sasanuma, 2009). Une légère inclinaison peut apparaitre pour le groupe (O=C-O-) de l'ordre de 12° par rapport au plan contenant l'anneau du benzène. Normalement le groupe (O=C-Ar-C=O) est supposé être plan. Dans la majorité des cas, les pertes de planéité concernent le groupe glycol qui peut être expliqué par la rotation de la liaison $CH_2$—$CH_2$ (par rapport à l'axe de la liaison O—$CH_2$) car cette rotation nécessite une faible énergie. Nous rappelons la structure chimique du PET dans la figure I.1 afin de mieux lire le tableau I.1 où les distances interatomiques sont regroupées.

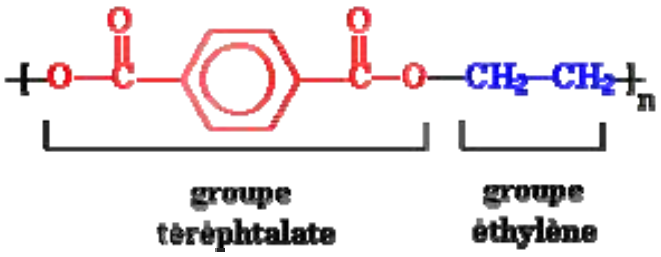



**Figure I.1** : le polyéthylène téréphtalate (PET).

Les liaisons intramoléculaires du PET sont présentées dans le tableau I.1 (Bailey 1949) (Daubeny, 1954). Ce sont des valeurs caractéristiques des liaisons intramoléculaires justifiant la forte stabilité dimensionnelle du polymère étudié. Entre atomes de molécules voisines, les interactions concernées sont de type van der Waals. Il en résulte d'importantes propriétés physiques du matériau, en particulier un point de fusion élevé (255°C), dû principalement à la rigidité des chaines induite par la présence des noyaux aromatiques.

**Tableau I.1**: les distances interatomiques dans le PET (Daubeny, 1954)

| Les liaisons dans le PET | Distance en nm |
|---|---|
| C de l'anneau du benzène à C de la liaison (C=O) | 0,149 |
| C---C, l'anneau du benzène | 0,134 |
| C---C, l'anneau du benzène | 0,136 |
| C=O | 0,127 |
| C---O | 0,134 |
| C---O | 0,144 |
| C---C, aliphatique | 0,149 |

## 1.3 La structure cristalline : de la chaine macromoléculaire au sphérolite

La germination et la croissance sont les deux étapes clés de la cristallisation. Successivement ayant lieu, elles suivent des lois cinétiques tributaires de plusieurs facteurs. Lorsque les germes potentiels se transforment en entités cristallines, leurs formes se développent à une certaine vitesse jusqu'à une collision avec les entités voisines (Wunderlich, 1976). Les morphologies cristallines, selon certaines conditions, peuvent être des sphères dans l'espace tridimensionnel, des disques dans les plans ou bien des bâtonnets parallèles en unidimensionnel.

Contrairement à la conformation de l'état amorphe, et dans le cas où les chaines moléculaires sont suffisamment mobiles et d'une conformité régulière (dans l'état fondu), une phase cristalline peut se former. Le matériau devient semi cristallin constitué alternativement d'une phase amorphe et d'une phase cristalline dont nous pouvons quantifier la proportion en déterminant le taux de cristallinité. Certains auteurs ont introduit une troisième phase intermédiaire « amorphe liée » (Struik 1987).

Les chaînes macromoléculaires du PET s'organisent dans un cristal de structure triclinique. La position des atomes dans le cristal a été déduite de l'intensité relative des pics (figure I.2, a) du spectre de diffraction des rayons X aux grands angles (Daubeny, 1954). La figure I.2 (c) montre la position des chaînes macromoléculaires dans la maille triclinique. Les paramètres de cette dernière sont résumés dans le tableau I.2. Dans le cas de structures fibrillaires, il est important de mentionner aussi que les axes ne sont pas parfaitement parallèles à l'axe de la fibre du PET, mais légèrement orientés suivant une direction cristallographique bien précise (figure I.2, d).

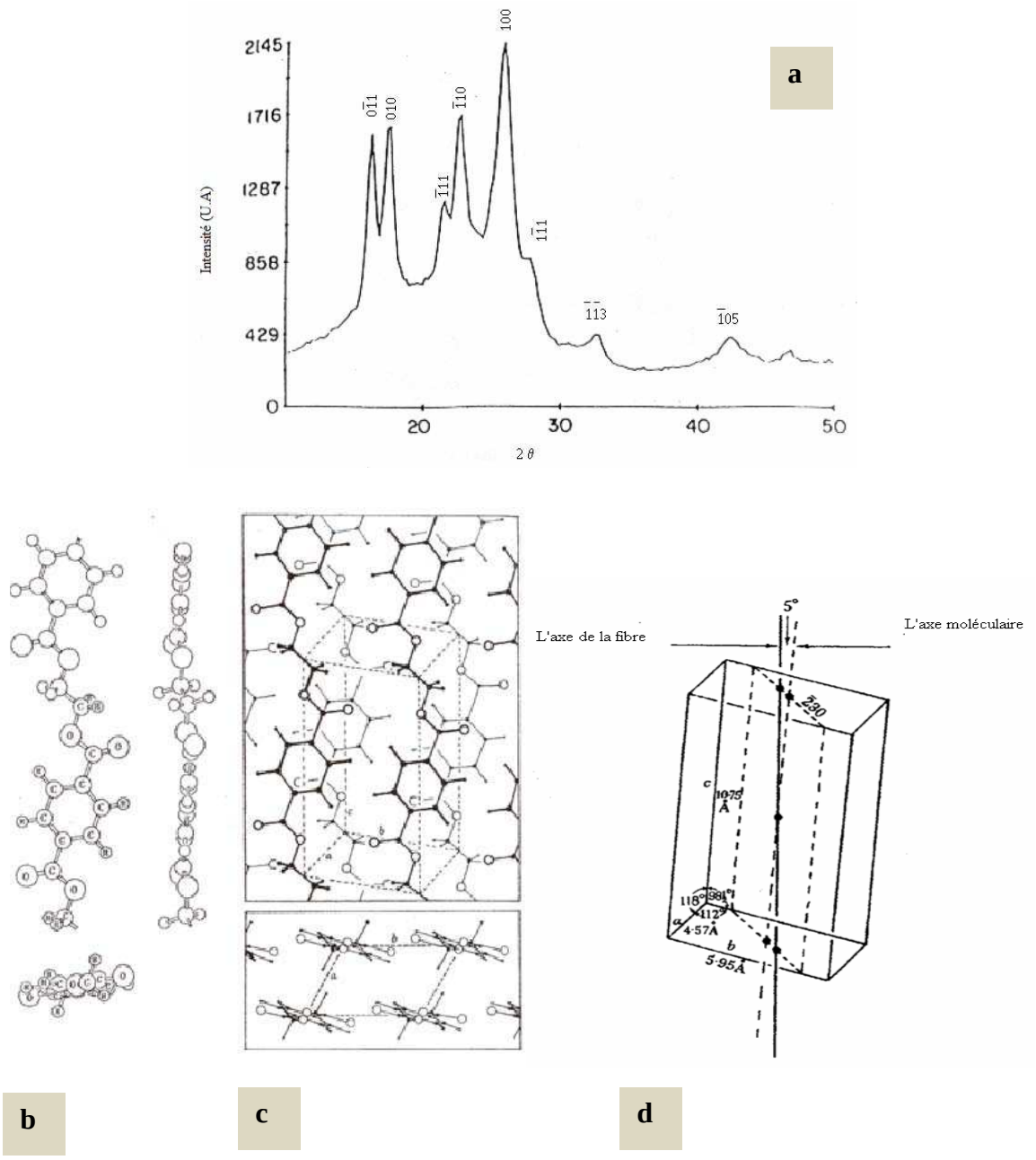



**Figure I.2**: la maille cristalline du PET.

a : diffractogramme du PET semi-cristallin (Bellare, 1993).

b : la configuration de la molécule.

c : arrangement des molécules dans la maille triclinique

d: axe d'orientation de la maille du PET (Daubeny, 1954)

**Tableau I.2:** les paramètres de maille triclinique du PET (Daubeny, 1954)

| | La maille | α(a,b) | β(b,c) | γ(a,c) | a(nm) | b (nm) | c (nm) | $\rho_c$(kg/m$^3$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Daubeny (1954)<br>Bai et *al*(2000) | Triclinique | 98,5° | 118° | 112° | 0,456 | 0,594 | 1,075 | 1455 |

Les chaines macromoléculaires peuvent se trouver sous forme de pelote statique, elles font partie, dans ce cas de la phase amorphe. A contrario, lorsqu'elles s'organisent sous forme de maille cristalline (0,1-1nm), puis de lamelles, elles constituent ainsi la phase cristalline. Les cristallites ainsi formées peuvent atteindre une épaisseur de l'ordre de 10 nm.

Plusieurs modèles d'arrangement des lamelles ont été proposés en fonction de l'application des matériaux (Young, 1981), comme le modèle de micelles frangées illustrés dans la figure I.3 (a). De nos jours, on admet le schéma illustré dans la figure I.3 (b), où on note qu'une même chaine peut appartenir à plusieurs phases comme elle peut être repliée sur elle-même dans une zone cristalline.

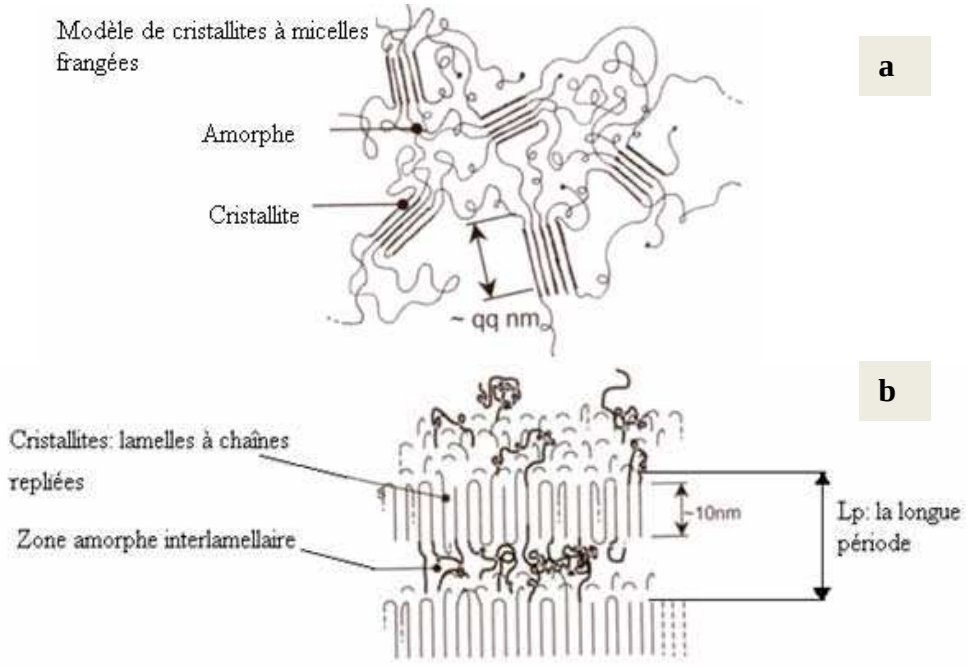



**Figure I.3** : arrangement lamellaire dans un polymère semi cristallin (Etienne et David, 2002).

Dans des cas particuliers comme la cristallisation sous une très haute pression ou sous étirement (figure I.4), le modèle des lamelles à chaines étirées est plus admis que celui des micelles frangées (Hermann *et al.* 1930).

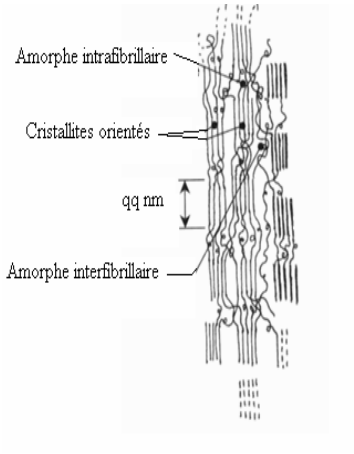



**Figure I.4**: le modèle de lamelles à chaines étirées (Etienne et David, 2002)

Lorsque la phase cristalline est formée, la structure continue à se développer pour former les sphérolites (figure I.5, a). En effet, la cristallisation commence à partir d'un site de germination, et la croissance est généralement radiale de façon à former les sphérolites. Pour le PET, les diamètres varient de 1 à 100µm voire plus. Ceci dépend du type de polymère, de son histoire thermique, ainsi que du processus de cristallisation. A titre d'exemple, nous présentons dans la figure I.5 (b), une image de cristallisation d'un polybutène, où nous avons observé des sphérolites formés par maintien isotherme à 90°C, et des sphérolites formés vers 60°C pendant un refroidissement rapide.

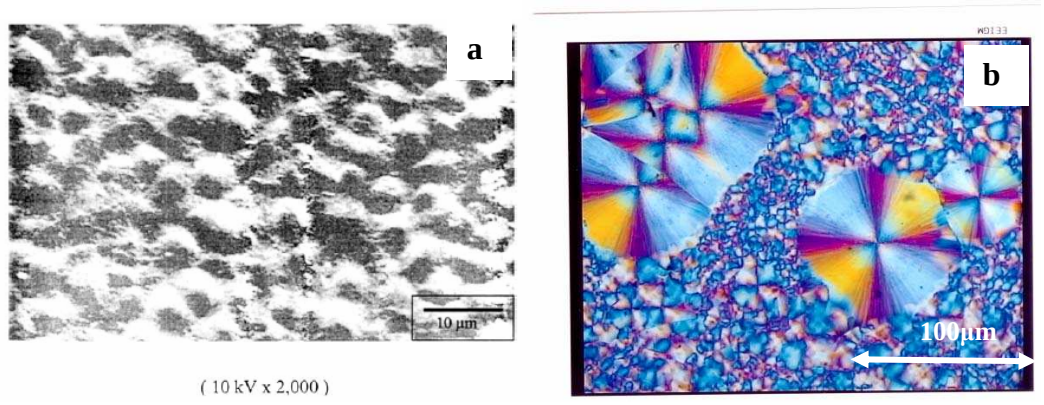



**Figure I.5**: **a** : microstructure du PET après cristallisation à 120°C (Lu et Hay, 2001)
**b** : image par microscope optique polarisé de sphérolites de polybutène (10µm<d<100µm) cristallisé à 90°C (les gros sphérolites), puis refroidi depuis cette température (formation de petits sphérolites).

## 1.4 La structure amorphe

Les polymères sont dit amorphes lorsque les chaines moléculaires s'y trouvent dans un état désordonné avec une conformation de pelotes statistiques. L'aptitude à cristalliser, c'est-à-dire à s'ordonner, est possible dès que la température est inférieure à la température de fusion. Certains polymères amorphes ne se trouvent que dans l'état amorphe : PS, PMMA, PC, …etc. En effet, la cristallisation peut être bloquée si la structure chimique se trouve très désordonnée comme pour le cas des polymères attactiques (PS, PMMA) et les copolymères aléatoires (Styrène – butadiène).

La phase amorphe existe soit sous forme d'une phase indépendante, soit sous forme de phase réduite entre les lamelles. Certains travaux ont parlé de l'existence de deux phases amorphes distinctes : intersphérolitique et intrasphérolitique (Benatmane, 1991). De manière générale, les caractéristiques de la phase amorphe peuvent être citées en cinq point principaux (Verdu,1995): *i*) absence d'ordre structural, *ii*) faible compacité, souvent on trouve $\mathbf{1{,}05 < \rho_c/\rho_a < 1{,}25}$, pour le cas du PET $\mathbf{\rho_c/\rho_a = 1{,}074\ g/cm^3}$ avec $\mathbf{\rho_c = 1{,}455\ g/cm^3}$ et $\mathbf{\rho_a = 1{,}355\ g/cm^3}$ selon Daubeny (1954)), *iii*) la transparence qui traduit l'absence de fluctuation d'indice de réfraction, *iv*) Au-dessus de la température de transition vitreuse, il existe un état caoutchoutique, *v*) l'existence d'une mobilité résiduelle au-dessous de la température de transition vitreuse, et finalement *vi*) l'existence d'un état vitreux pour des température inférieure à la température de transition vitreuse. A ce niveau, le polymère se trouve hors équilibre thermodynamique.

Plusieurs théories ont été avancées dans la physique des polymères amorphes. La plus connue, et qui reste très critiquée, est la théorie du volume libre, avancée par Cohen et Turnbull (1959), selon laquelle la cinétique du réarrangement des unités structurales (atome ou segment de chaines) dans la phase liquide est conditionnée, au niveau microscopique, par la présence de places vacantes de tailles suffisantes.

L'étude de la phase amorphe implique une prise en considération de plusieurs facteurs liés principalement aux chaines macromoléculaires. La configuration globale dépend de l'état conformationnel, et les chaines sont dans la plupart des cas regroupées sous des conformations désordonnées (en pelote statique). Ainsi, pour modéliser la phase amorphe il est nécessaire de bien schématiser la chaine macromoléculaire et ses éventuelles conformations et à ce sujet, plusieurs modèles ont vu le jour (quasi réseau, orthogonal/plan…)

(Verdu, 1995). Il faut également considérer la nature de la tortuosité de la chaine, la concentration en extrémités, et les enchevêtrements (masse molaire).

## 1.5 Les propriétés physiques

Dans le cas d'un polymère semi-cristallin, le volume spécifique diminue brutalement au moment de la cristallisation. Ceci se traduit par un phénomène de contraction qui correspond à une organisation de la matière selon une structure semi-cristalline plus dense que la phase amorphe. Le taux de retrait du PET varie entre 1 à 2%. Le coefficient de dilatation linéaire, est de $7{,}1.10^{-5}\,K^{-1}$ à 23°C (selon la norme ASTME 831).

Nous rappelons que le PET est largement utilisé pour ses propriétés d'isolation diélectrique. On note une résistivité transversale élevée (une grandeur qui caractérise le pouvoir isolant des matériaux) de $10^{16}\Omega$cm. Il est également utilisé pour sa particularité de posséder une haute température de fusion (255°C) qui est proche de celle du PA6-6 (265°C). Des températures de fusion de cet ordre sont caractéristiques des polyesters aromatiques (Hill, Walker, 1948). Quant aux propriétés mécaniques, on peut dire qu'elles sont généralement tributaires de plusieurs facteurs : la température de l'essai, la vitesse de déformation, le taux de cristallinité et le poids moléculaire. Nous résumons quelques propriétés physiques dans le tableau I.3:

**Tableau I.3**: les propriétés physiques, du PET semi-cristallin (Quadrant Engineering)

| Propriétés | | Normes d'essais | valeurs | Unités |
|---|---|---|---|---|
| Propriétés physico thermiques | Masse volumique | ASTM D792 | 1410 | $kg/m^3$ |
| | Température de fusion. | ASTM D3418 | 255 | °C |
| | Température de transition vitreuse | ASTM D3418 | 70 | °C |
| | Conductivité thermique | ASTM F433 | 0,288 | W/m. K |
| | La transition vitreuse | ASTM D3418 | [70-80] | °C |
| | La température maximale du service | | 98,9 | °C |
| Propriétés mécaniques | Traction | ASTM D638 | | |
| | La limite élastique | ASTM D638 | 85,5 | MPa |
| | Allongement à la rupture | ASTM D638 | 20 | % |
| | Module d'Young | ASTM D638 | 3170 | MPa |
| Propriétés Diélectriques | Constante diélectrique (1MHz) | ASTM D150 | 3,4 | |
| | Facteur de dissipation (1MHz) | ASTM D150 | 0,04(1MHz)/0,01(1Hz) | |

## 2. Rappel de la cinétique de cristallisation des polymères

La germination et la croissance sont les deux étapes clés de la cristallisation. Successivement ayant lieu, elles suivent des lois cinétiques tributaires de plusieurs paramètres. En effet, ces théories partent du fait que dans le liquide surfondu existent préalablement des sites propices à la cristallisation : les germes potentiels. Ils sont quantifiés par une densité $N_0$ déterminée essentiellement par la fusion précédant la cristallisation.

Il serait, donc, complémentaire de rappeler d'abord les lois de la cinétique de cristallisation, et ensuite faire appel aux principales théories de fusion relatives aux tailles des cristaux.

### 2.1 Les cinétiques de la cristallisation

Nous rappelons qu'une fois constitués, les cristallites se développent à une vitesse ***g(T)*** jusqu'au contact avec les entités cristallines proches. Au final, les morphologies cristallines obtenues qui varient selon les conditions de cristallisation, peuvent être: *i*) sphères dans l'espace ; *ii*) disques dans les plans ; ou *iii*) bâtonnets parallèles en unidimensionnel.

La transformation est supposée être isovolumique dans une gamme de température où le rapport ***g(T)/q(T)*** est constant, avec ***q(T)***, la fréquence d'activation, définie comme la probabilité par unité de temps qu'un germe quelconque soit activé. On suppose qu'elle ne dépend que de la température de cristallisation T.

La forme la plus utilisée de l'équation d'Avrami-Evans, pour traiter les cinétiques de cristallisation isotherme, est la suivante :

$$\alpha(t)/\alpha(t_\infty)=1-\exp(-kt^n) \qquad (1)$$

Le paramètre n qui est le coefficient d'Avrami (Avrami, 1939) dépend du type de germination. Nous résumons les divers cas connus dans le tableau I.4

**Tableau I.4**: valeurs du coefficient d'Avrami *n*

| Géométrie de croissance | Germination sporadique (homogène) | Germination instantanée (hétérogène) |
|---|---|---|
| Sphères | 4 | 3 |
| Disques | 3 | 2 |
| Bâtonnets | 2 | 1 |

Il est important à signaler que dans le cas des polymères, la théorie ne calcule pas la fraction volumique cristallisée, mais la fraction volumique α transformée en sphérolites qui elle, varie bien entre 0 et 1.

Ainsi, pour adapter les valeurs de α(t), il faut déduire les valeurs mesurée en réalité : pour la DSC par exemple :

$$\alpha(t) = \frac{v_c}{v_{c\infty}} = \frac{x_c}{x_{c\infty}} \cdot \frac{\rho(t)}{\rho\infty} \qquad \textbf{(2)}$$

Où $v_c(t)$, $x_c(t)$ sont respectivement les taux de cristallinité en volume est en masse. $\rho(t)$, $\rho_\infty$, sont respectivement les masses volumiques de l'échantillon à l'instant $t$ et pour $t \to \infty$.

Masse volumique et taux de cristallinité sont reliés par l'expression suivante :

$$\frac{1}{\rho} = \frac{x_c}{\rho_c} + \frac{1 - x_c}{\rho_c} \qquad \textbf{(3)}$$

Tel que ρ est la masse volumique du polymère, $\rho_a$ est la masse volumique de la phase amorphe, et $\rho_c$ est celle de la phase cristalline. Dans le cas du PET, $\boldsymbol{\rho_c}$ **= 1,455 g/cm$^3$**, $\boldsymbol{\rho_a}$ **= 1,355 g/cm$^3$**, (Daubeny, 1954).

Ozawa (Ozawa, 1971) a repris l'équation d'Avrami-Evans pour le cas de la cristallisation anisotherme. L'équation est alors une fonction de la température et de la vitesse de refroidissement.

Dans notre étude nous avons mis point une expérience de cristallisation isotherme dans le but d'étudier notre PET. Nous nous sommes donc limités au premier cas où nous avons exploité l'équation d'Avrami-Evans en cristallisation isotherme. La détermination des

coefficients d'Avrami –Evans passera donc par le traçage des droites dont l'équation est extraite des formules précédentes:

$$\ln[-\ln(1-\alpha(t))]=\ln k+n\ln t \qquad (4)$$

Donc à température fixée, on constitue une courbe de pente n. Il faut en tracer pour plusieurs températures afin de moyenner. Ci-dessous, l'exemple d'un PET dont la cristallisation a fait l'objet d'étude d'un travail récent (Lu et *al*. 2001):

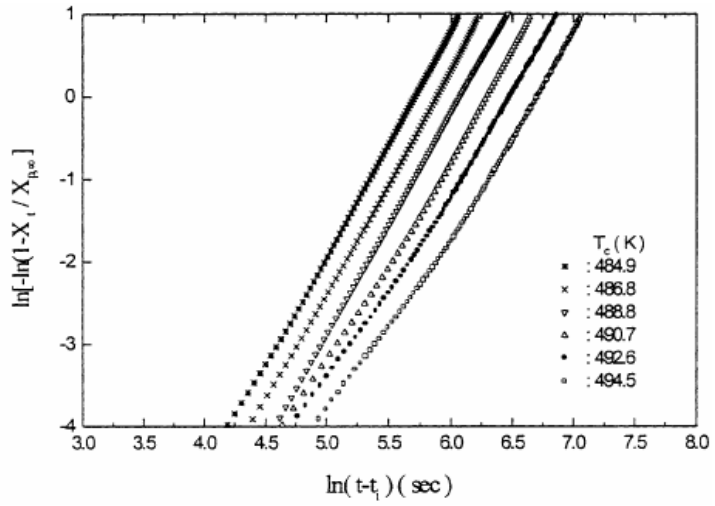



**Figure I.6**: détermination du coefficient d'Avrami pour un PET (Lu et Hay, 2001)

Dans l'étude de Lu et Hay, un PET amorphe a été porté à des températures entre 207 et 227°C pour en étudier la cristallisation. La pente des courbes illustrées dans la figure I.6 représente le coefficient d'Avrami calculé dans ce cas. On trouve un coefficient n = 2,6±0,2, ce qui correspond à une formation de disque en cas de germination homogène et de sphère en cas germination hétérogène. Une observation par MEB dans cette même étudié a confirmé la formation de formes sphériques (figure I.5, a).

Globalement, les modèles proposés par Ozawa et Avrami-Evans, restent l'objet de nombreuses critiques malgré leur large utilisation dans les expériences de cristallisation des polymères.

Selon (Wunderlich, 1976) on résume les quatre points les plus significatifs dans cette critique.

- L'hypothèse isovolumique : à la différence de ce qui est considéré par Avrami-Evans, le phénomène de cristallisation se traduit par un changement de volume. En outre ce

qu'il faut plutôt considérer, notamment pour les semi cristallins, ce n'est pas la différence entre la densité des lamelles et celle du polymère liquide, mais plutôt entre celle des sphérolites et le polymère. L'expérience a montré une différence qui n'excède pas les 10%, ce qui ne fausse pas énormément les résultats. Par ailleurs on se pose également la question sur l'utilité d'introduire certains termes correctifs si l'on part de l'hypothèse isovolumique.

- La cristallinité partielle : dans les équations proposées dans la théorie des cinétiques globales de cristallisation des polymères, il s'agit uniquement de la transformation du polymère en sphérolites et l'on n'évoque pas l'éventuelle cristallisation au sein des sphérolites même, car, dans ce cas le problème n'est pas évident, et n'a pas de solution jusqu'à nos jours. Il faut souligner également la confusion fréquente entre le taux de cristallinité et le taux de conversion, les expériences n'ont pas révélé des corrections considérables à apporter ce qui n'errone pas les résultats dans la plupart des cas.

- Le volume infini : Avrami-Evans supposent que la cristallisation se produit dans des volumes infinis, ou dans certains cas que l'une des dimensions est plus grande ou du même ordre de grandeurs que la taille finale des entités (N.Billon, 1987) (J.M Haudin, 1989).

- La cristallisation secondaire : dans la plus part des cas on ne considère qu'un seul processus de cristallisation, ce qui a été modifié par (Price, 1965), (Hiller, 1965) pour prendre en compte la cristallisation secondaire.

## 2.2 La fusion des polymères semi-cristallins

Les cristaux formés possèdent une épaisseur finie, que l'on va noter (l). Leur fusion peut avoir lieu quand la température à laquelle ils ont cristallisé *Tc* est dépassée.

Soit $T_f$ leur température de fusion. Il est important de noter que la présence de l'interface conditionnera la température de fusion des cristaux. Il en résulte que $T_f$ est inférieure à la valeur d'équilibre $T_f^0$ mais supérieure à la température de cristallisation $T_c$ ($T_c<T_f<T_f^0$). La principale relation liant la température de fusion en fonction l'épaisseur des lamelles est celle de Gibbs-Thomson:

$$T_f = T_f^0\left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta h_f^0 Lc}\right) \quad \textbf{(5)}$$

- $L_c$ : l'épaisseur des lamelles cristallines ;
- $T_f$ : la température de fusion du polymère ;
- $T_f^0$ : la température de fusion du cristal parfait de taille infinie;
- $\Delta h_f^0$ : enthalpie de fusion par unité de volume du cristal;
- $\sigma_e$ : énergie de surface des faces perpendiculaires à l'épaisseur $L_c$. Cette grandeur est particulièrement difficile à obtenir.

## 2.3 Etude de l'influence des agents nucléants

La fabrication des polymères industriels actuelle, requiert nécessairement l'application d'adjuvants pour obtenir ou améliorer les propriétés, comme les plastifiants pour gagner en souplesse, les stabilisants, les lubrifiants …, et les agents nucléants que nous abordons particulièrement dans cette partie.

En effet, l'ajout des agents nuléants peut paraître dans certains cas nécessaire surtout lorsque la vitesse de cristallisation est faible et le volume de matière. L'exemple parfait pour ce cas est le PET. Les agents nucléants sont utilisés également afin de combiner des propriétés spécifiques pour des applications précises comme c'est le cas du polypropylène isostactique (iPP). On trouve également divers exemples parmi les polymères le polybutylène téréphtalate (PBT) et les polyamides. Dans le cas du PET, et malgré sa large utilisation dans la production industrielle des matériaux, ses caractéristiques restent limitées si son taux de cristallinité reste faible. Parmi les agents nucléants souvent employés pour pallier cet inconvénient, on trouve des oxydes ($TiO_2$, CaO, MgO, $SiO_2$, $Al_2O_3$, talc…). De larges études ont été effectuées pour prouver que ces derniers participent à l'augmentation du taux de cristallinité (Chen et al, 1999), (Liu et al, 1999), (Guo et al, 2003). Les agents nucléants peuvent modifier également la géométrie de la cristallisation ainsi que la taille des sphérolites (Wladyslaw et al, 2003).

Pour mieux illustrer cet effet, nous discutons l'exemple du travail de Jiang (Jiang et al, 2007) dont le sujet se portait sur l'effet du talc (entre autre: sodium benzoate (SB) et un ionomer ($Na^+$)) sur la cristallisation du PET. Nous rappelons uniquement le cas de la cristallisation isotherme étudiée selon la cinétique d'Avrami-Evans. La pente des droites

tracées dans la figure I.7 représente le coefficient d'Avrami qui a bien diminué dans le cas du PET/talc cristallisé à 220°C on trouve n=1,85, un coefficient proche de 2 qui signifie bien qu'il s'agit du seul cas de la cristallisation sous forme de disque car la présence d'agents nucléants favorise la germination hétérogène. Pour le PET vierge cristallisé à 210°C, on trouve n=2,57 qui correspond plutôt à une cristallisation sphérolitique en cas de présence d'impuretés, et à une cristallisation en disque dans le cas d'une germination homogène. Des résultats similaires ont été trouvés par Ye (Ye et al, 1996).

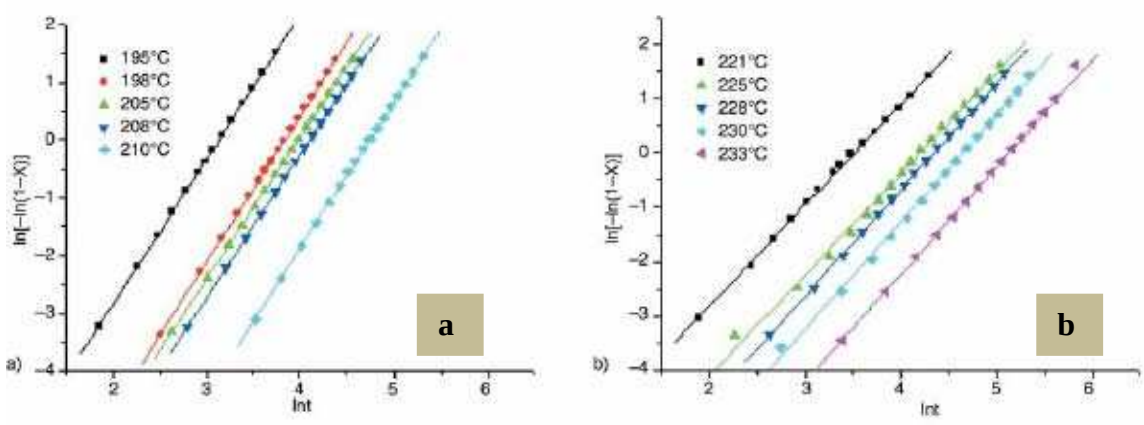



**Figure I.7** : les droites *ln (-ln (1-X))* en fonction de *lnt* pour une cristallisation isotherme du PET et PET/agent nucléant :

a**:**PET vierge.
b: PET/talc.

## 3. L'effet des traitements thermiques

Dans la littérature, plusieurs auteurs s'intéressent à l'impact de la température de recuit sur les propriétés et la microstructure des semi cristallins, comme le cas des polyesters par exemple. Les travaux de Greener, Tshou, et Blanton (1999) , à ce sujet, montrent des modifications considérables au niveau de la fraction cristalline, de la taille des cristallites ainsi que de la température de transition vitreuse. Leur étude a permis d'examiner cet effet effectuant des essais à température de maintien controlés. L'essai d'analyse thermomécanique (TMA: thermomechanical analysis) a permis de tracer le changement dimensionnel (rétrécissement et expansion) de l'échantillon. Les valeurs notées par TMA ont été prises à différentes températures où l'échantillon était maintenu (HS : heat-setting) pendant le même intervalle de temps ($t_{HS}$=30s) (figure I.8).

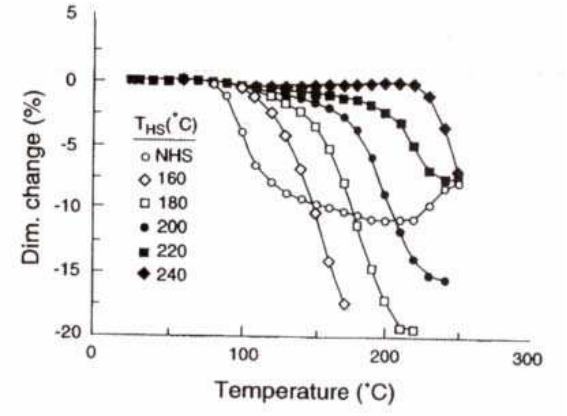



**Figure I.8**: évolution du pourcentage du changement de la dimension d'un film PET en fonction de température de recuit (Greener, Tshou, et Blanton , 1999).

Le fait marquant de cette étude est que le changement dimensionnel (mesuré par TMA) a lieu à des températures voisines de la température du recuit. Ces résultats sur le PET et le PEN laissent entendre que la structure des cristallites secondaires formées pendant le recuit a un effet « d'emboitement » qui protège la phase amorphe de l'échantillon de tout rétrécissement ou désorientation en dessous de la température de fusion des cristallites secondaires. Néanmoins, dès que ces cristallites sont fondus ($T>T_{HS}$), la partie amorphe trouve la liberté de se désorienter (rétrécir).

Le recuit influence également la taille des cristaux (Woo, 1996). Des résultats dans le même cadre d'étude on mis en évidence la croissance des tailles de lamelles cristallines en fonction de la température de recuit (Verdu, 1994) comme l'illustre la figure I.9. Cette croissance est due à l'augmentation de la mobilité dans la fraction de la phase amorphe qui devient suffisante pour participer au processus de la cristallisation secondaire, ce qui implique la formation de chaines repliées.

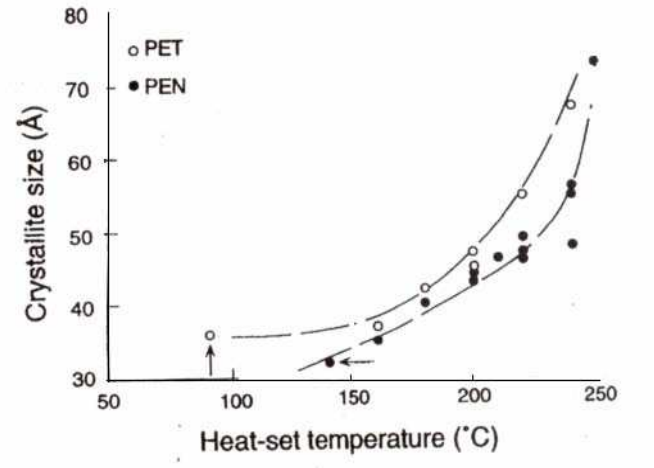


**Figure I.9**: évolution de l'épaisseur des cristallites du PET en fonction de la température de maintien. Le recuit est d'une durée de 30s (Verdu, 1994).

## 4. Le vieillissement des thermoplastiques semi-cristallins

Le vieillissement peut être défini comme étant un phénomène d'évolution lente et de la structure et/ou de la composition d'un matériau sous l'effet de son instabilité propre, de l'interaction avec l'environnement, de sollicitations mécaniques, ou de la combinaison de plusieurs de ces causes qu'on appelle couplage. Le vieillissement des polymères affecte généralement leurs propriétés mécaniques et en particulier les propriétés à la rupture. D'autres propriétés sont également affectées comme les propriétés d'aspect : la couleur, le brillant de surface.... En général, on distingue deux types de vieillissement des polymères : *i*) le vieillissement physique; *ii*) et le vieillissement chimique.

Dans le cas du vieillissement physique, les modifications n'atteignent que la morphologie, alors que structure des macromolécules ne change pas. En revanche, dans le cas du vieillissement chimique, c'est la structure chimique des macromolécules qui change, déclenchant la dégradation du matériau par une rupture des chaines et éventuellement des réticulations.

### 4.1 Le vieillissement physique

Le vieillissement physique des polymères est classé dans deux catégories selon le phénomène responsable. Ainsi, on trouve la dégradation par : *i*) absorption ou désorption de petites molécules et implique, donc, un transfert de matière, ou par *ii*) mécanisme de relaxation structurale qui se produit sans transfert de matière. Dans ce cas le vieillissement concerne un matériau hors équilibre qui tend à évoluer au cours du temps vers sa microstructure d'équilibre. La cinétique de ce type de vieillissement ne dépend que de paramètres thermodynamiques, comme la température ou la contrainte appliquée.

Le vieillissement physique affecte les propriétés mécaniques des matériaux. Le comportement mécanique ainsi que les propriétés physiques des polymères semicristallins changent en fonction du temps. Ce sont des polymères qui ne sont pas en équilibre thermodynamique avec leur environnement. L'impact direct observé se traduit par une augmentation de la limite élastique, la diminution de l'allongement à la rupture (Ferry, 1982) et le matériau devient fragile (Struik, 1978).

### 4.1.1 Le vieillissement physique de la phase amorphe

Dans la phase amorphe, lorsqu'on est à une température inférieure à Tg le système évolue vers un état de moindre énergie : le liquide surfondu. Si on maintient, l'évolution suit le trajet AB (figure I.10), et tend, ainsi, à joindre le liquide surfondu. C'est le vieillissement physique direct. Si le polymère est porté à une température supérieure à Tg, on relève une relaxation inverse qui se produit dans le chemin CD (figure I.10) et qui conduit à la diminution de la compacité au cours du temps. Le vieillissement est dit thermoréversible.

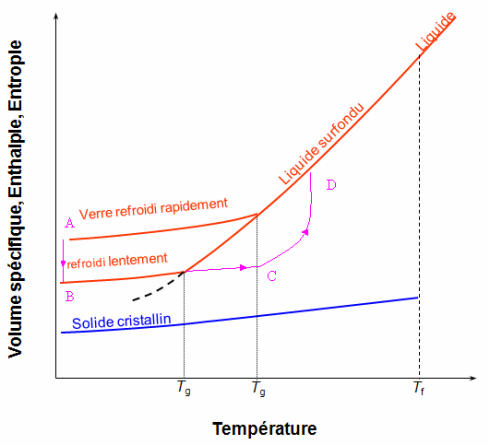



**Figure I.10**: évolution des propriétés physiques en fonction de la température

(S.Etienne, 2002) : A---B : relaxation structurale directe (vieillissement physique direct).

C---D : relaxation structurale indirecte.

L'évolution du vieillissement physique du PET a fait l'objet de plusieurs recherches, nous citons ci-dessous l'exemple de l'étude de Canadas *et al.* (1997): Le PET analysé par DSC (figure I.11), a été porté à fusion puis trempé immédiatement dans de l'eau froide afin d'obtenir du PET amorphe. L'échantillon est ensuite vieilli à 60°C. En fait, le taux de cristallinité initial de ce PET est estimé à X=3% qu'on considère amorphe. Les courbes montrent une apparition d'un pic endothermique aux alentours de la température de transition vitreuse (80°C). Plus l'échantillon est vieilli et plus l'aire du pic ainsi que son maximum augmentent. Ces pics sont le résultat de la relaxation structurale qui traduit le vieillissement physique de la phase amorphe que le polymère subit. Ce phénomène (l'aire des pics apparus) augmente au début du vieillissement, mais a une tendance à diminuer après un certain temps.

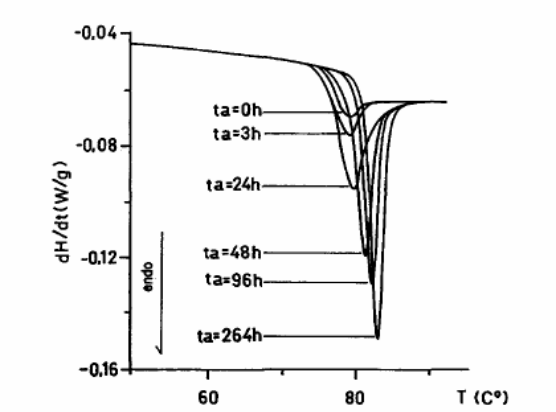



**Figure I.11**: évolution des pics endothermiques du PET mesuré par DSC, (X=3%) maintenu à 60°C pendant différents temps ta. La vitesse de chauffe est 2,5K/min (McGonile *et al.*1999).

Le vieillissement physique de la phase amorphe, affecte également la température de transition vitreuse qui a tendance à augmenter avec le temps du vieillissement (McGonile *et al.*1999) (figure I.12).

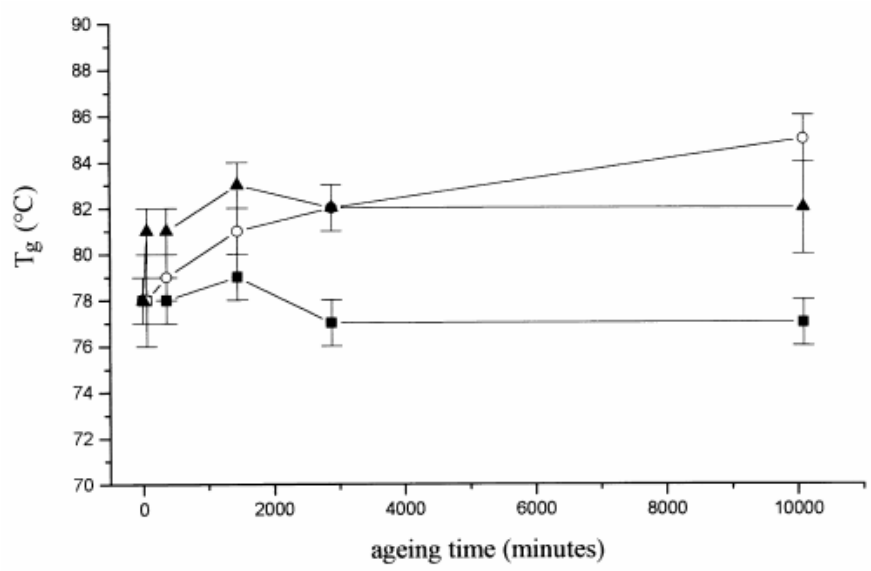



**Figure 1.12**: évolution de la Tg du PET vieilli à (■) 40°C, (○) 60°C, (▲) 70°C (McGonile *et al.* 1999).

La courbe (figure I.12) représente l'évolution de la température de transition vitreuse d'un PET totalement amorphe vieilli respectivement à 40, 60 et 70 °C. Ainsi, dans l'intervalle du temps de vieillissement considéré, aucun changement n'a eu lieu pour le PET vieilli à 40°C, mais l'augmentation de la Tg a été observée pour l'échantillon vieilli à 60 et 70°C. Cette augmentation a été expliquée par une augmentation de la mobilité moléculaire durant le vieillissement prouvée plus tard dans cette étude (McGonigle et al, 1999).

### 4.1.2 Le vieillissement physique du polymère semi-cristallin

Généralement attribué à la phase amorphe, le vieillissement physique est lié aussi bien à la phase amorphe qu'à la phase cristalline. Nous rappelons à titre d'exemple, dans les mêmes types d'étude discutées précédemment, Lu et Hay qui ont étudié le vieillissement du PET vieilli à 60°C, où une augmentation du taux de cristallinité a été observée. Cette augmentation avec le temps du vieillissement thermique montre bien que la phase cristalline est également influencée par le processus du vieillissement même à température relativement basse. Il est plus simple de voir ceci à partir de la figure I.9, où le maintien à des températures croissantes fait augmenter la taille des cristaux. En effet l'augmentation de la mobilité dans la phase amorphe facilite la participation des chaines dans le mécanisme de cristallisation, ce qui augmente la taille des cristallites et éventuellement celles des sphérolites. Cette croissance peut être largement réduite par la présence d'additifs comme les agents nucléants.

Dans le cas du PET vieilli thermiquement, des études ont montré que sa phase amorphe contient des microcristallites (Yeh, 1972)) dû à l'alignement de molécules qui est lui-même facilité par le caractère plan de l'anneau aromatique. En revanche, Hay *et al.* (1982), ont avancé qu'il n'existe aucune preuve que des cristallites peuvent apparaitre durant le vieillissement, mais en plus, le vieillissement physique n'affecte pas le taux de cristallinité au-delà de Tg car tout recuit à des températures T>Tg éliminerait tout effet de vieillissement physique pour un polymère 100% amorphe. D'autres travaux rejoignent plutôt l'idée que le vieillissement physique des semi-cristallins favorise la formation de domaines cristallins au sein de la phase amorphe (Lambert, 1972). Dans le même sens, quelques années après, Baltà-Calleja *et al.* (1993) ont entamé une analyse du PET par microdureté. Ils ont observé une augmentation de la dureté après vieillissement thermique, qui a été attribuée à l'existence d'une mobilité locale due au réarrangement des chaines. McGonigle *et al.* (1998) ont également favorisé l'hypothèse de l'existence de domaines ordonnés après vieillissement comme beaucoup de recherches récentes. Lu et Hay ont mis en évidence une augmentation du taux de cristallinité du PET en montrant par MEB comment les sphérolites du PET ont augmenté de taille durant le vieillissement physique (Lu et Hay, 2001).

## 4.2 Le vieillissement chimique

Une grande diversité de phénomènes est mise en jeu pour ce type de vieillissement ce qui a mené à définir une large variété de dégradation chimique :

- La dégradation thermique : elle peut se faire en l'absence d'oxygène (thermolyse), ou en présence de celui-ci (la dégradation thermique oxydante).

- La thermolyse des polymères concerne leurs dégradations à des températures généralement très élevées (≈300°C) qui ne sont pas rencontrés dans les conditions habituelles mais dans le cas de feu par exemple.

- La dégradation thermique oxydante intervient fréquemment lors de l'étape de mise en œuvre du polymère à l'état fondu. C'est l'une des causes principales de dégradation des polymères à température modérée. C'est le mécanisme de (Bolland and Gee, 1946) qui permet de décrire ce genre de dégradation où les peroxydes et hydroperoxydes jouent un rôle majeur.

- La dégradation sous l'effet d'un rayonnement (UV, etc…) ;

- La dégradation hydrolytique ;

- La biodégradation ;

- …

De nombreux travaux ont été publiés sur la dégradation du PET (Darwin *et al*., 2002) (Holland *et al*. 2001) (Colin e*t al*., 2006). Les paramètres internes interviennent de manière importante dans ce type de vieillissement chimique. Nous citons la structure du polymère, la distribution des masses molaires et la morphologie. Dans ce contexte, nous abordons un exemple de résultats obtenu sur la dégradation hydrolytique (figure I.13).

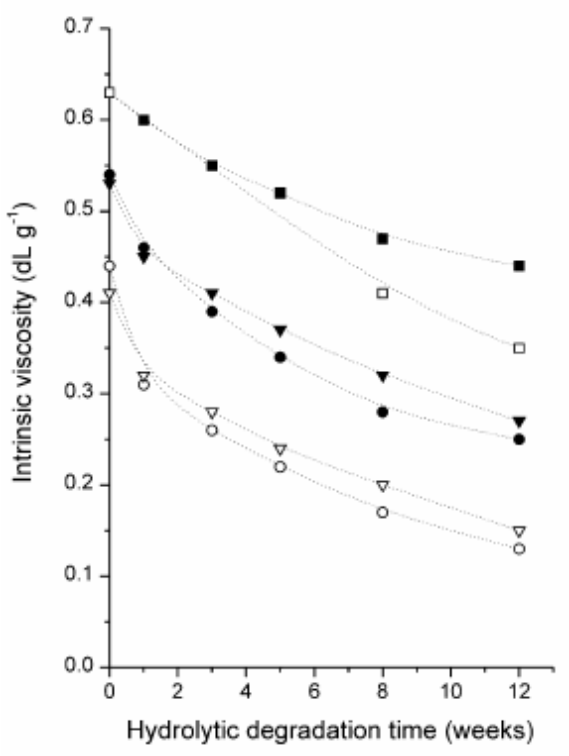



**Figure I.13**: évolution de la viscosité intrinsèque en fonction du temps de l'hydrolyse du PET à 25°C: (■) amorphe, (□) semi cristallin. (Les autres symboles concernent des PET à différents pourcentage de nitrate) (Darwin P.R *et al.*, 2002)

Sur cet exemple d'étude, la viscosité intrinsèque du PET diminue lorsque le temps du vieillissement sous hydrolyse augmente quelque soit le PET étudié. La dégradation est beaucoup plus rapide pour les PET auxquels on a ajouté des nitrates. En effet, la diminution des viscosités implique une diminution des masses molaires selon la relation de Berkivitz (1982) reprise plus tard par (Paci, 1999) tel que $[\eta]=6{,}31.10^{-4}.M_v^{0{,}658}$ , où $[\eta]$ est la viscosité intrinsèque, et $M_v$ est la masse molaire viscosimétrique. La masse molaire diminue en conséquence des coupures des liaisons provoquées par l'hydrolyse.

D'un autre côté, nous signalons que la mise en œuvre des polymères s'accompagne d'une première dégradation (Colin, 2006) qui est la dégradation thermique oxydante. Elle se traduit par des émissions de monomères résiduels, des éléments les plus volatils, de nombreux additifs et gaz vapeurs. Ces constituants proviennent de tout ce qui a été ajouté à la matière organique lors du procédé de mise en forme : les antioxydants, les anti-UV, les anti-ozonant, les stabilisants, les plastifiants, les ignifugeants…

Ainsi, sous l'effet de la chaleur, les macromolécules se scindent en fragment d'autant plus petits que la température est élevée. La masse molaire des polymères diminue ce qui engendre la diminution de la température de transition vitreuse du polymère.

Dans l'exemple du PET (Colin et al., 2006), on s'aperçoit que lors de l'extrusion, plusieurs changements structuraux se produisent dès que simultanément se produisent :

- l'hydrolyse et la condensation (le processus prédominant dépend de l'eau) ;
- la transestérification, formation de cycles ;
- la dégradation thermique par décomposition de liaison faible (diéthylène glycol) ;
- la scission de chaines résultantes de l'oxydation sous haute concentration d'oxygène;
- la réticulation due à l'oxydation à basse concentration de l'oxygène

Les premières modifications au niveau structural subies par la matière lors de la mise en forme doivent être, également, prises en compte lors de l'étude du vieillissement des matériaux organiques.

# A-B-C

**Adam G., Gibbs J. H.**

*On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids,* Journal of Chemical Physics, 43, (1965), 139.

**Auriemma F. Corradini P., De Rosa C., Guerra G., Patraccone V., Di Dino G.**
*On the mesomorphic form of poly (ethyleneterephthalate),* Macromolecules, 25, (1992), 2490-2497.

**Avrami M.**
*Kinetics of Phase Change. I General Theory,* Journal of chemical physics, 7/8 (1939), 1103.

**Bailey M.**

*The crystal structure of diethyl terephthalate***,** Acta crystallographica, 2, (1949), 120-126.

**Balta-Calleja F.J., Santa Cruz C., Asano T.**

*Physical transitions and crystallization phenomena in PET studied by microhardness,* Journal of polymer Sciences, Physics, 31, (1993), 557-565.

**Bellare A., Cohen R.E., Argon A.S.**

*Deformation induced texture development in PET.* These, Massachusetts Institute Technique, (1992).

**Benson J.M., Choi K.Y.**

*Identification and caractérization of reaction byproducts in the polymerization of poly (ethylene terephthalate).* Journal of Macromolecular Sciences-Reviews in macromolecular physics, C29, (1989), 55-81.

**Bowden P.B., Young R.J.,**

*Deformation mechanisms in crystalline polymers*, Journal of material sciences, 9, (1974), 2034-2051.

**Bolland J.L, Gee G.**

*Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins.* Trans. Faraday Soc, 42, (1946), 236 – 243

**Bunn C.W.**

*Fiber from synthetic polymers.*Ed. R. Hill, Elsevier, 12, Chapitre 10, (1953), 111.

**Cañadas J. C., Diego J. A., Mudarra M., Belana J.**

*Comparative TSPC, TSDC and DSC physical ageing studies on PET-a,* Polymer, 39(13), (1998), 2795-2801.

**Chen Y. Xu M., Li Y. He J.S.**

*Effects of nucleating agent and nucleation promoter on the crystallization of polyethylene terephtalate*. Acta Polymerica Sinica, 20, (1999), 8-14.

***Cohen* M.H.*, Turnbull* D.**

*Free-Volume Model of the Amorphous Phase: Glass Transition,* Journal of chemical physics.

31, *(1959),* 1164.

**Colin X., Verdu J.**

*Polymer degradation during processing*, Compte Rendu Chimie, 9, (2006), 1380-1395.

## D-E-F

**Dahoun A.**

Thèse de doctorat*: comportement plastique et textures de déformation des polymères semi-cristallins en traction uniaxiale et en cisaillement.* Nancy: Institut National Polythechnique de Lorraine, Science des matériaux. (1992).

**Darwin P.R. Kint, Ilarduya A.M, Munoz-Guerra S.**
*Hydrolytic degradation of poly (ethylene therephthalae) copolymers containing nitrated units,* Polymer degradation and stability 79, (2003), 353-358.

**Daubeny R. de P., Bunn C. W.**

*The crystal structure of polyethylène terephtalate. Proc. R. Soc. London. A* 226. (1954), 531-542.

**Etienne S., David L.**

*Introduction à la physique des polymères* DUNOD (sciences sup), Paris, (2002),173-182.

**Ferry J. D.**

*Viscoelastic properties of polymers*. -3rd edition, New-York: Wiley, (1982).641.

## G-H-I

**Guo R.Y., Wei D.F., Lu. H.**
*Effects of nucleating and nucleation promoter on the crystallization of poly (ethylene terephthalate)*. Polymer Material Science and Engineering, 19, (2003), 121-124.

**Holland B.J., Hay J.N.**
*Analysis of copomonomer content and cyclic oligomers of poly (ethylene terephthalate).* Polymer, 43, (2002), 1797-1804.

**Hill R., Walker E. E.**

Journal of Polymer Sciences, 3, (1948), 609.

**Hermann K., Gerngos W., abitz O.**

*X ray studies of the structure of gelatin micelles.* Z. Phys. Chem., 10, (1930), 371-94.

## J-K

**Jiang X.L., Luo S.J., Sun K., Chen X. D.**

*Effect of nucleating agents on crystallization kinetics of PET*, Express polymer letter, 1 (4), (2007), 245-251.

**Keller. A.**

*Single crystal in polymer: evidence of a folded-chain configuration*. Phil. A. Mag., 2 (1957), 1171-5.

**Keith A.H.D**

*The spherolitic structure of crystalline polymers.* Part 1. Investigations with the polarizing microscope. Journal of Polymer Sciences, 17, (1955), 291-308.

## L-M-N

**Lambert, S. Yeh, G. S. Y.**

*Crystallization kinetics of isotactic polystyrene from isotactic-atactic polystyrene blend.* Journal of Polymer Sciences. Part A-2: Polymer physics.10 (7), (1972), 1183-1191.

**Liu S.L., Ma J.H., Liang B.R.**

*Study of the activity of nucleating agent and promoters for PET*. Synthetic Technology and application, 14, (1999), 6-9.

**Lu X.F., Hay J.N.**

Isothermal crystallization and melting behavior of poly (ethylene terephthalate), Polymer, 42, (2001), 9423-9431.

**McGonile E.A., Daly J.H, Gallagher S., Jenkins S.D., Liggat J.J, Olsson I. Pethrick R.A.**

*Physical aging in poly (ethylene terephtalate) - its influence on cold crystallization*. Polymer, 40, (1999), 4977-4982.

**Nait-Ali K-L.**

*Le PET recyclé en emballages alimentaires : Approche expérimentale et caractérisation,* Montpellier. Thèse de l'université de Montpellier II, Chimie des matériaux. (2008).

## O-P-Q

**Ponçot M.**

Thèse de doctorat *: comportement thermomécanique de polymères chargés selon différents chemins de formation et traitement thermique*, Nancy. Institut National Polythechnique de Lorraine, (2009).

**Quentin J-P.**

*PET ou polyéthylène téréphtalate*, technique d'ingénieur, Réf : J6488, (2004).

## R-S-T

**Sasanuma Y.**
*Conformational Characteristics, Configurational Properties, and Thermodynamic Characteristics of Poly (ethylene terephthalate) and Poly (ethylene-2,6-naphthalate, Macromolecules, 42 (7), (2009,) 2854–2862.*

**Struik L.C.E.**

*The mechanical and physical aging of semicrystallin polymer*: 1. Polymer, 28, (1989), 1521-33.

**Schmidt G. F.**

Angew. Chemical International. Ed. Eng., 1, (1962), 488.

**Struik L.C.E.**

*Physical aging in amorphous polymers and other materials*, Elsevier Scientific Publication Company, (1978).

**Struik L.C.E.**

*Effects of thermal history on secondary relaxation process in amorphous polymer*, Polymer, 28, (1978), 57-68.

## U-V-W

**Vosa R.**

*Crystallization of poly (ethylene terephthalate) (PET) from the oriented mesomorphic form*, Journal of material sciences, 52, (1994), 875-885.

**Verdu J.**

*Vieillissement physique des matériaux polymères.* techniques d'ingénieur, *Art COR 108* (2005).

**Verdu J.**

*Structure et morphologie des polymères à l'état amorphe*, Introduction à la mécanique des polymères, INPL, (1995).77-96.

**Wladyslaw P., Andrzej W.**

Effect of nucleating agents upon the kinetics of poly (ethylene terephthalate). Journal of applied polymer science, 19, (2003), 2683-2697.

**Woo.E.M., Ko T.Y.**

*A differential scanning calorimetry study on PET isothermally crystallized at a stepwise temperature: multiple melting behavior re-investigated.* Colloid Polymer Science.274, (1996), 309-315.

**Wu. S.**

*Chain structure and entanglement*. Journal of polymer physics .ED. 27, (1989), 723

**Wunderlich. B.**

*Macromolecular physics.*1, Crystal structure, Academic Press. New York: (1976).

## X-Y-Z

**Young R.J.**
*Introduction to Polymers,* Chapman and Hall, New York, (1981).

**Yeh, G. S. Y.; Lambert, S. L.**

*Crystallization kinetics of isotactic polystyrene from isotactic-atactic polystyrene blend.* Journal of polymer Sciences. Part A-2: Polymer physics.10 (7), (1972), 1183-1191.

# Chapitre II : matériau et protocoles expérimentaux

1. Le matériau ..... 45
1.1 Le polyéthylène téréphtalate (PET) ..... 45
2.1 Propriétés mécaniques et microstructurales ..... 46
2. Techniques expérimentales et résultats ..... 49
2.1 Le protocole expérimental global ..... 49
2.2 Analyse microstructurale ..... 50
2.2.1 Etudes microscopiques ..... 50
2.2.1.1 Microscopie optique ..... 50
2.2.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) ..... 50
2.2.1.3 Microscopie à force atomique (AFM) ..... 51
2.2.2 Analyse thermique différentielle (DSC) ..... 52
2.2.3 Analyse thermomécanique (DMA) ..... 56
2.2.4 Diffraction aux rayons X en transmission (SAXS/WAXS) ..... 60
2.2.4.1 Principe ..... 60
2.2.4.2 Calculs des grandeurs physiques ..... 62
2.2.5 Tomographie X ..... 65
2.2.6 Chromatographie d'extrusion stérique (SEC) ..... 66
2.3 Etude du comportement mécanique du PET ..... 67
2.3.1 Etude de traction ..... 67
2.3.1.1 Préparation des éprouvettes ..... 67
2.3.1.2 Principe de l'essai ..... 69
2.3.2 Etude de résilience ..... 70

**Introduction**

Dans ce chapitre nous allons définir puis décrire l'ensemble des techniques employées pour étudier les propriétés et caractéristiques du PET, dont nous souhaitons observer l'évolution durant le vieillissement à différentes température. Nous rappelons que le matériau que nous analysons est soumis à des contraintes thermiques, mécaniques et diélectriques durant sa mise en service, comme nous l'avons détaillé dans l'introduction générale de ce mémoire. Les températures de vieillissement ont été choisies en tenant compte des conditions de fonctionnement de l'appareil. Les techniques d'expériences ont été soigneusement sélectionnées pour répondre à toutes les questions en termes d'évolution microstructurale et le comportement du matériau à l'échelle macroscopique, car le but principal de cette étude est d'analyser le comportement du matériau dans le temps afin de déduire l'impact des changements qui ont lieu à l'échelle nanométriques sur ses propriétés physiques.

Dans un premier lieu, nous introduisons le PET sujet de la présente étude, en rappelons ses propriétés mécanique et structurale tel qu'il est reçu du fournisseur. Dans la seconde partie, nous présentons les différents appareillages et techniques utilisées pour ce projet, les principes théoriques ainsi que les calculs des grandeurs physiques sont également rappelés.

# 1. Le matériau

## 1.1 Le polyéthylène téréphtalate (PET)

Le PET étudié dans ce travail a été choisi pour les divers avantages d'applications qu'il peut offrir : sa stabilité dimensionnelle, son  importante résistance chimique et abrasive, ses propriétés d'isolation électrique et notamment sa recyclabilité (Japon et al. ,2000) (Nadkarni, 2002). Le polymère étudié dans ce projet de thèse est l'Ertalyte ® PET qui est un PET non-renforcé, commercialisé par la société Quadrant EPP (Belgique). La matière a été reçue sous forme de plaques usinées à partir de plaques épaisses (10cm) extrudées.

La première catégorie des plaques est d'une longueur L=297mm, d'une largeur l=150mm et d'une épaisseur e=4mm. De ces dernières nous avons usiné les éprouvettes destinées aux essais thermomécaniques (DMA) et mécaniques (traction sous caméra (vidéotraction®) et résiliences). La deuxième catégorie est d'une longueur L=100mm, d'une largeur l=100mm et d'une épaisseur e=1mm. Elles ont permis d'usiner des éprouvettes pour les essais de

diffraction des rayons X aux grands et petits angles (WAXS/SAXS), d'enthalpie différentielle, ainsi que pour des observations microscopiques (MEB, AFM).

Nous résumons ci-dessous quelques propriétés données par le fournisseur concernant ce grade de PET :

**Tableau II.1**: résumé des propriétés physique du PET d'après le fournisseur.

| | Unité | valeurs |
|---|---|---|
| La masse volumique | $g/cm^3$ | 1,41 |
| Limite élastique | MPa | 85,5 |
| Le module de Young | MPa | 3170 |
| L'allongement à rupture | % | 20 |
| La température de transition vitreuse | °C | [70-80] |
| La température de fusion | °C | 255 |
| La température maximale de service | °C | 98,9 |
| Rigidité diélectrique | kV/mm | 21 |

De notre côté, nous avons approfondi l'étude des propriétés du PET reçu en le soumettant à différents essais, d'une part pour vérifier les données ci-dessus et d'autre part pour une meilleure compréhension de ses spécificités, comme sa cristallisation en fonction de la température et du temps de maintien. Ce volet consiste également à étudier le comportement mécanique selon la température de la sollicitation. Par ailleurs, nous n'avons pas manqué de soumettre les échantillons à des observations microscopiques dans le but de révéler une éventuelle organisation cristalline ainsi que les éléments présents dans le semi cristallin en question. Nous détaillons les résultats dans la première partie du chapitre III.

## 2.1 Propriétés mécaniques et microstructurales

Les mesures de taux de cristallinité ont été effectuées par DSC modulée. Nous notons une température de transition vitreuse $T_g$ entre 70 et 80°C (figure II.1). Un premier pic dû au traitement thermique a été observé. Il correspond à la température Tc à laquelle un recuit a été effectué pour stabiliser le polymère extrudé.

Le recuit est un traitement thermique qui permet de porter les semi cristallins, initialement hors équilibre, à l'équilibre thermodynamique. A basse température (T<Tg), ce processus est touche essentiellement la phase amorphe (Heymans *et al.*, 2001). Il consiste à porter le polymère à une température précise où il est maintenu pour un temps donné. Le choix de la température dépend des résultats souhaités : augmenter le taux de cristallinité du matériau, améliorer les propriétés d'usinage...etc.

Le plus souvent, le recuit s'accompagne d'une augmentation du module et de la limite d'écoulement qui est directement responsable de sa fragilisation. Des illustrations ont été présentées dans la partie consacrée aux traitements thermiques (Chapitre I-§3).

Pour notre PET nous déduisons que ce recuit, effectué par le fournisseur, a eu lieu aux alentours de $Tc$=170°C. Le taux de cristallinité calculé est entre 34 et 37 %. La température de fusion est aux alentours de $T_f$=250°C (Figure II.1).

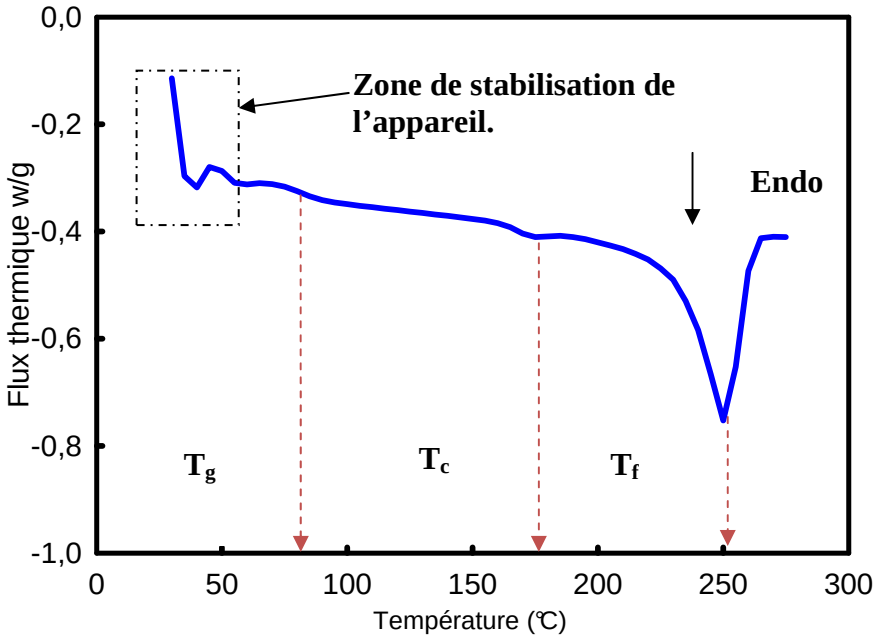



**Figure II.1**: courbe d'enthalpie différentielle : résultats des essais sur le PET reçu. La vitesse de chauffe est de 10°C/min.

Afin d'analyser le comportement mécanique du PET reçu, nous l'avons soumis à un essai de traction uniaxiale en utilisant un appareil de Vidéotraction® dont le principe est décrit dans ce chapitre (§2.3.1.1). A partir de la courbe (figure II.2), nous observons un premier stade viscoélastique jusqu'à la limite où on note un seuil de plasticité de 85 MPa.

Juste après avoir atteint cette valeur, nous constatons un début de chute des contraintes traduites par un crochet de faible amplitude où le comportement du matériau devient transitoire. A ce stade, la striction apparait. En dernier lieu nous observons un plateau plastique jusqu'à rupture. La déformation vraie à la rupture est de 0,45 (figure II.2).

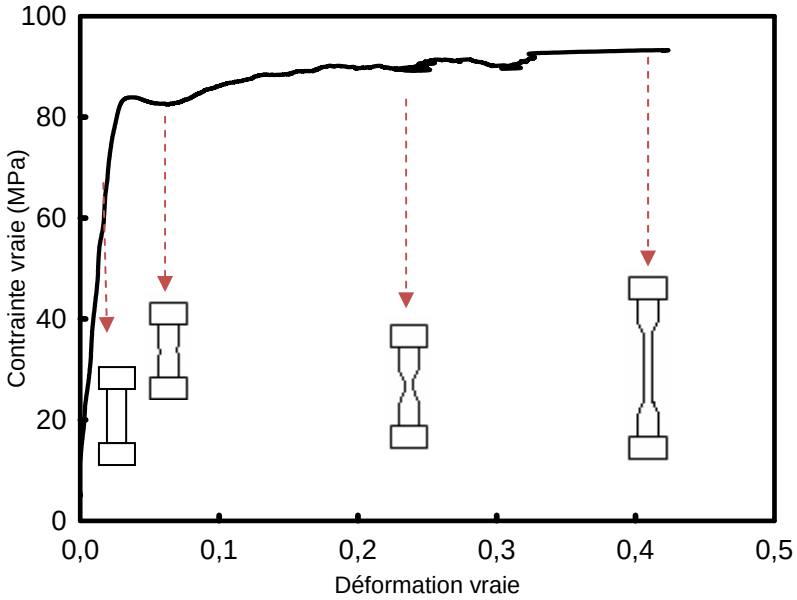



**Figure II.2**: résultats des essais sur le PET non vieilli : la courbe de traction à une vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}=5.10^{-4}s^{-1}$.

Nous résumons dans le tableau II.2 les mesures retenues. Les données concernent le PET à l'état de référence.

**Tableau II.2**: récapitulatifs des caractéristiques du PET mesurées dans cette étude

| | | PET (Nos mesures) |
|---|---|---|
| DSC | Tg (°C) | 80 |
| | Taux de cristallinité en masse (%) | 34 |
| | Température du pic de fusion (°C) | 250 |
| | ΔH (J/g) | 36,7 |
| DRX | Taux de cristallinité (%) en masse | 35 |
| | La longue période (nm) | 12,8 |
| Propriété Mécaniques | Seuil de plasticité (MPa)<br>La déformation vraie à la rupture (%)<br>Le module de Young (MPa) | 85<br>45<br>3200 |

## 2. Techniques expérimentales et résultats

### 2.1 Le protocole expérimental

Le travail de ce mémoire de thèse porte sur l'observation de l'évolution des propriétés microstructurales et mécaniques dans le temps, sous vieillissement thermique et l'influence de chaque température de vieillissement sur les propriétés macroscopique du matériau. Pour atteindre cet objectif, nous avons introduit des plaques de différentes dimensions dans trois étuves portées à 60°C, 80°C, et 125 °C sous vide assuré par une pompe à membrane à laquelle sont liées les trois étuves . Celles-ci sont placées dans nos locaux, tandis qu'une 4$^{ième}$ étuve, portée à 115°C a été mise en route, plus tard, chez Areva T&D à Lyon.

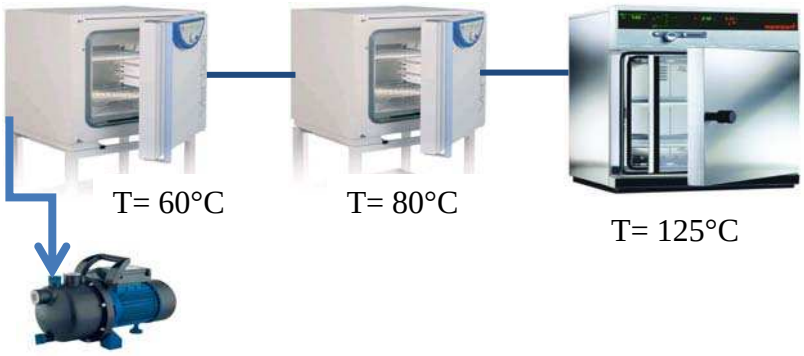



**Figure II.3**: schéma de l'installation du vieillissement du PET

Le principe consiste à extraire les éprouvettes après différentes périodes de vieillissement : 1, 2, 3, 5, 8, 11, 12 mois afin d'examiner la matière selon le schéma de la

figure II.4. L'étude que nous discutons dans ce travail concerne des temps de vieillissement thermique allant jusqu'à 12 mois pour le vieillissement à 60 et 80°C, 4 mois à 115°C, et finalement 8 mois pour le cas du 125°C.

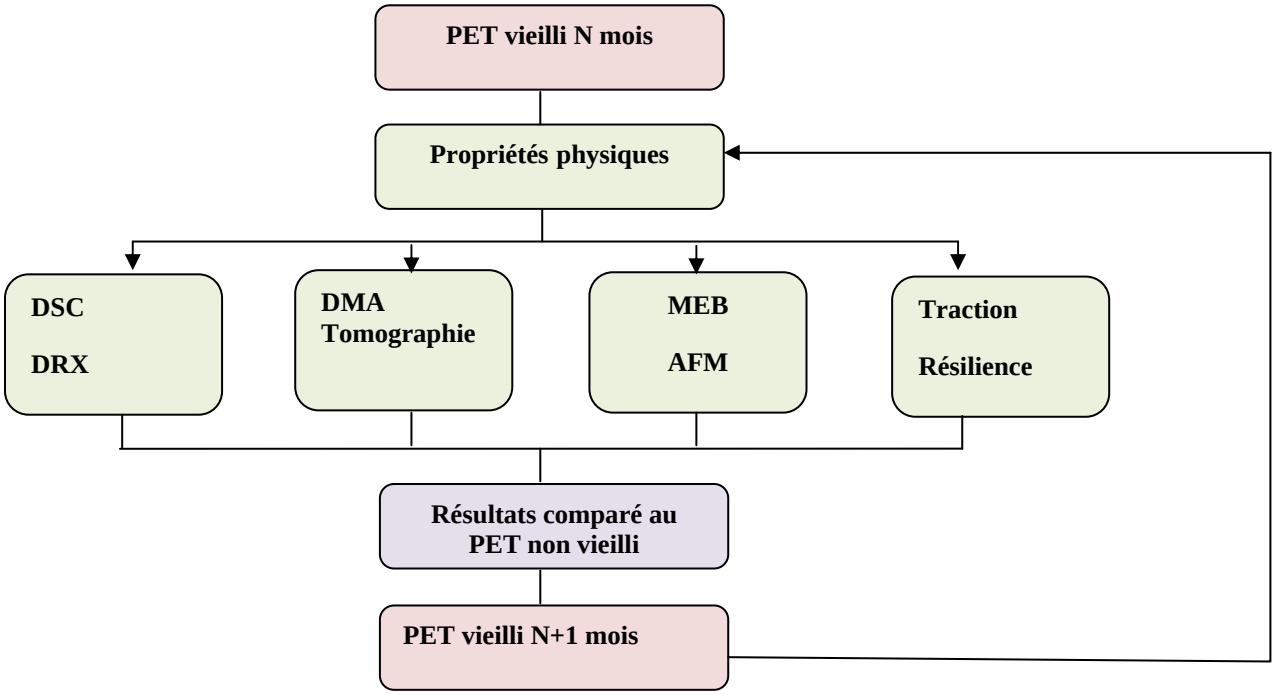



**Figure II.4** : schéma global de l'étude du sujet.

## 2.2 Analyse microstructurale

### 2.2.1 Etudes microscopiques

#### 2.2.1.1 Microscopie optique

Dans le but de mettre en évidence les structures sphérolitiques éventuellement présentes dans le PET, nous avons effectué une série d'observations via un microscope optique en transmission (modèle Olympus AX70) à différents grossissements (x30, x40,…). Les résultats obtenus seront détaillés dans le chapitre III.

#### 2.2.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les observations au MEB ont été réalisées dans deux perspectives distinctes : visualiser les sphérolites du polymère étudié, à l'état initial et après divers traitement thermiques : les observations ont été faites en mode basse tension sur le microscope FEI XL-30 ESEM. Les expériences ont été effectuées sous une pression de 120 Pa et avec une tension

de 3kV. Une première série a été traitée sans attaque chimique, une deuxième avec attaque au K-OH et $MnO_4$, et une dernière après métallisation et attaques chimiques. La métallisation consiste à déposer une fine couche d'or (quelques nm) sur la facette à observer, par le biais d'un métalliseur de type ENSCOP, modèle SC-500. Le recours à la métallisation a été réalisé dans le but d'éviter l'endommagement du semi-cristallin sous contraste élevé, et deuxièmement, pour observer et analyser les faciès de rupture après traction des éprouvettes dans un objectif d'étudier la ductilité/fragilité durant le vieillissement thermique.

### 2.2.1.3 Microscopie à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique a été mis au point par Bennig et Rohrer (prix Nobel en 1986). C'est un microscope à sonde locale dont le principe consiste à balayer la surface de l'échantillon à l'aide d'une pointe fixée sur une pastille piézo-électrique. L'ensemble situé à l'extrémité d'un ressort-lame (cantilever) encastré d'une extrémité (figure II.5). La pointe placée sur l'échantillon, permet de construire une image 3D, en balayant la surface de l'échantillon. Soit une cartographie de la grandeur mesurée.

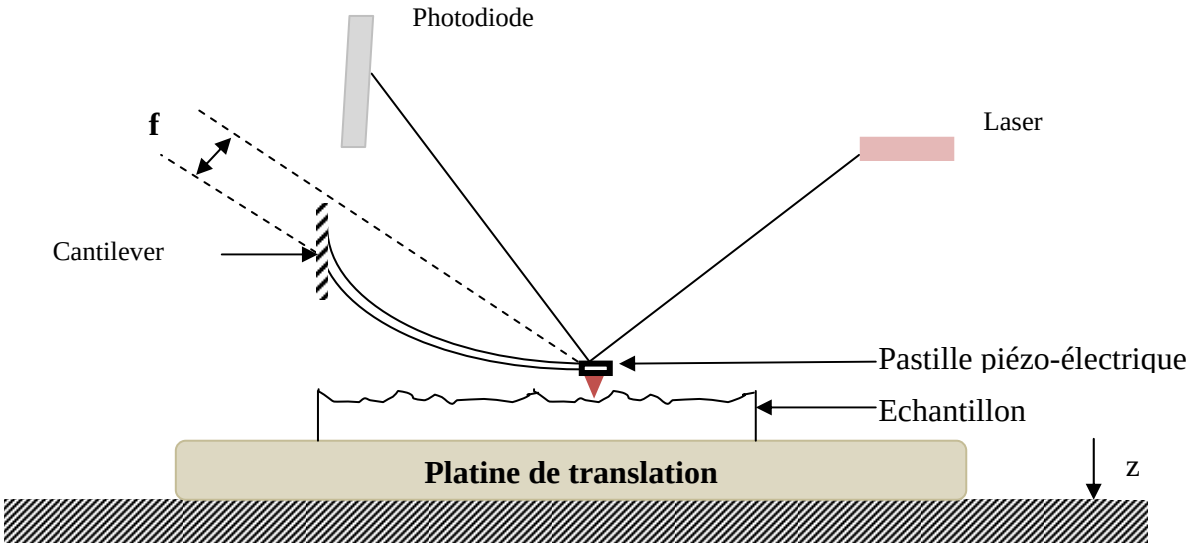



**Figure II.5** : principe du microscope à force atomique d'après Detrez (2007).

Le principe se base sur l'existence de forces d'interaction avec la surface étudiée lors d'un contact avec la pointe. Principalement, on cite : la tension de surface, les forces de van der Waals, des forces de frottement, des processus magnétique ou électrostatique, selon que le matériau est couvert ou pas d'un matériau magnétique…etc.

Les forces d'interaction avec la surface modifient la déflexion f (la torsion du ressort), ce qui permet de mesurer la déformation. La déflexion est mesurée à partir de la déviation du

faisceau laser qui est réfléchi par l'extrémité du levier, ensuite par un miroir. La position du faisceau laser réfléchi est déterminée par une photodiode (Aigouy *et al.*, 2006).

L'AFM peut fonctionner selon trois modes, en fonction de la configuration adoptée : statique (continu), dynamiques (oscillant : grâce à une pastille piézo-électrique (Figure II.5) ou thermique (Fretugny *et al.*, 2005). Une modification chimique de la pointe permet également de mesurer diverses propriétés de la surface de l'échantillon. L'AFM a été également adaptée à différents environnements physiques tels que le vide, les fluides, les champs magnétiques…etc.

On résume les divers modes de fonctionnement de l'AFM : i) le mode contact : ce mode permet un fonctionnement au voisinage du mur répulsif du potentiel. La pointe touche la surface. Malgré la perturbation de la qualité d'images obtenues à cause de l'usure de la pointe pour certains échantillons, ce mode reste abordable, rapide et souvent couplé à des mesures simultanées (frottement, adhérence, raideur de contact), ii) le mode résonnant : dans ce cas on fait osciller le cantilever à sa fréquence de résonance loin de la surface. Ce mode n'est généralement pas utilisé dans le cas de mesure de topographie mais souvent, il est nécessaire de l'utiliser en ligne par ligne un balayage en mode tapping, iii) le mode tapping : ou contact intermittent. Dans ce mode, les amplitudes d'oscillations sont plus grandes et la position moyenne de la pointe est plus proche de la surface. Ce cas est très utilisé pour connaître la topographie des échantillons. Les forces appliquées sur l'échantillon peuvent être très réduites, et le temps de contact très cours. Ce qui n'endommage pas la surface étudiée, iv) le mode frottement : en mode contact, il est possible d'effectuer un balayage de la surface perpendiculairement à l'axe du cantilever. Ceci permet aux forces de frottement d'introduire une torsion de l'extrémité du levier et déplace ainsi les taches laser dans le plan horizontal ce qui permet de mesurer les forces de frottement, v) le mode élasticité : utilisé pour mesurer la raideur du contact. Ce cas est possible si on impose, en mode contact, une modulation périodique de la hauteur de l'échantillon. La raideur sera la réponse en déflexion à la fréquence de modulation. Et finalement vi) le mode pulsé: de même, il est possible d'imposer une modulation périodique qui permet le passage par le pic négatif caractéristique de l'adhérence.

### 2.2.2 Analyse thermique différentielle (DSC)

L'analyse thermique des échantillons est effectuée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Cette technique permet de mesurer les caractéristiques thermiques du

polymère: la transition vitreuse (Boyer *et al.*, 1975), la température et enthalpie de fusion, la température de cristallisation s'il existe. Cela permet également étudier l'évolution de la structure durant la chauffe. Ainsi, une réponse endothermique informe sur la fusion du matériau, alors qu'une réponse exothermique traduira une cristallisation. La transition vitreuse ($T_g$) se manifeste par une variation de la capacité calorifique. Elle peut être définie en quatre points (figure II.6) à partir d'un thermogamme DSC (Perez, 1992).

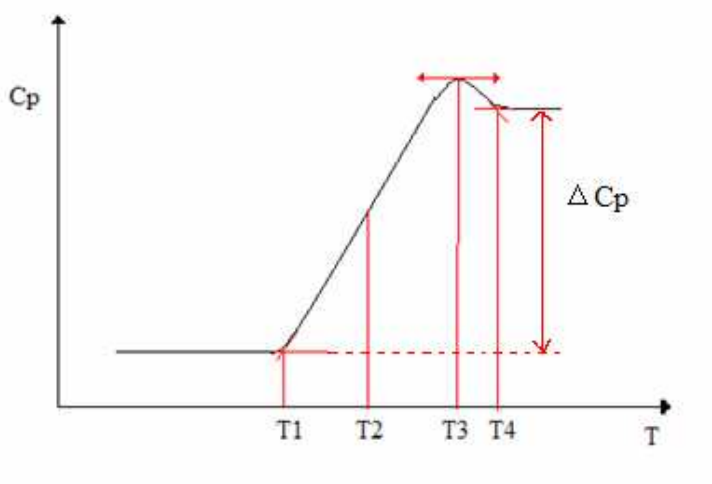



**Figure II.6** : les différentes localisations de la transition vitreuse

- T1 : est la température du début du changement structural, qui correspond au début de la variation du flux thermique lorsqu'on chauffe ;
- T2 : est le point d'inflexion de la courbe Cp(T) ; (c'est la température que nous considérons dans notre étude
- T3 : est la température où la vitesse de modification structurale est maximale ;
- T4 : c'est la température où l'équilibre métastable est atteint.

Pour nos mesures, nous avons considéré Tg=T2. La détermination des aires des pics de fusion $\Delta H_f$ et de cristallisation $\Delta H_c$ rapportées à l'enthalpie du cristal parfait $\Delta H_f^0$ (140J/g) permettent de calculer le taux de cristallinité (Wunderlich, 1979) :

$$X = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \qquad (6)$$

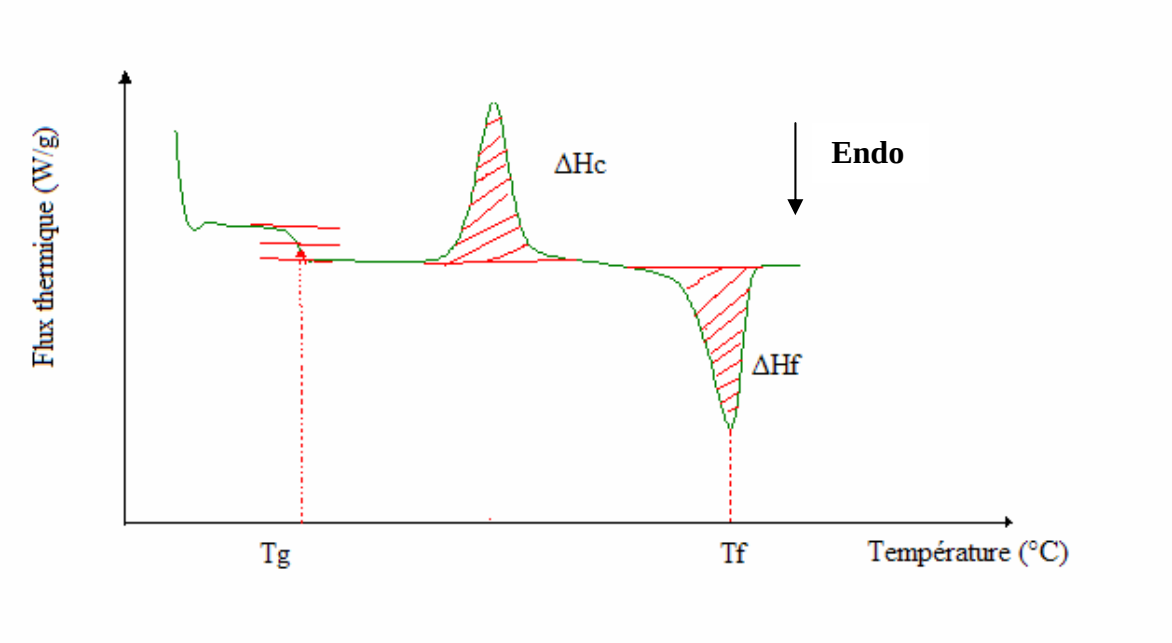



**Figure II.7** : thermogramme DSC d'un polymère semi-cristallin

Le sommet du pic de fusion permet de relever la température de fusion qui est fonction de l'épaisseur des lamelles cristallines. La relation est donnée par l'équation de Gibbs-Thomson qui suppose que l'échantillon est dans un état microstructural constant au cours des mesures (équation (5)):

Le principe de la DSC se base essentiellement sur le système schématisé dans la figure II.8 :

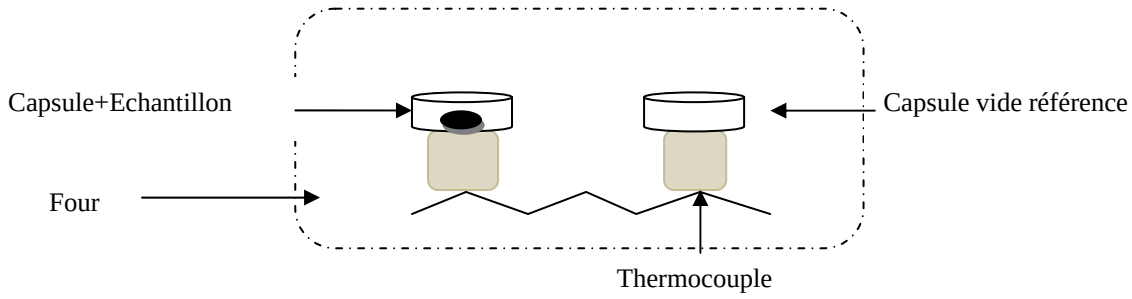



**Figure II.8:** principe de l'enthalpie différentielle

En effet, l'appareil est composé d'un four où l'échantillon est placé à l'intérieur d'une capsule en aluminium. Une deuxième (figure II.8) capsule vide est considérée comme la référence. La technique consiste à relever la différence de chaleur entre les deux capsules qui n'est autre que l'enthalpie nécessaire pour maintenir ces deux dernières à la même

température. L'apparition d'une différence d'enthalpie traduit la présence d'une transition structurale.

Les mesures prises au premier volet de nos expériences ont été mises au point via un équipement DSC Perkin Elmer DSC 7 calibré à l'indium. Cet appareil a été employé pour étudier l'évolution du comportement cristallin aussi bien du PET à l'état de référence (voir la partie : 2 le matériau), que du PET après vieillissement à différents temps et températures.

En revanche, pour le deuxième volet de mesures nous avons fait appel à un autre dispositif DSCM, l'enthalpie différentielle modulée, de référence DSC série Q (TA-Instruments). Le choix du gaz de balayage est vaste (air sec, azote, hélium…), et dépend du type du matériau étudié. Pour nos expériences, nous utilisons l'azote. La particularité de ce dernier appareil, est sa capacité à séparer les phénomènes réversibles et irréversibles : réversibles comme la transition vitreuse, ce qui permet de mesurer $\Delta C_p$ à Tg, et irréversibles concerne des phénomènes comme la cristallisation ou fusion d'une population particulière figée suite à des traitements thermiques ultérieurs ou, dans notre cas, suite à l'effet du vieillissement physique (fusion de cristaux susceptible d'être apparus durant le vieillissement thermique).

La plage de température du système de travail varie de -150°C à 300°C à choisir selon la matière étudiée. La vitesse de progression varie de 0,01à 50°C/min. Pour nos mesures, nous avons travaillé dans les conditions résumées dans le tableau suivant :

**Tableau II.3**: les données expérimentales pour les essais DSC

| Domaine de température | La vitesse de chauffe | Le gaz du balayage de l'essai | La masse de l'échantillon | Volume du creuset d'aluminium |
|---|---|---|---|---|
| 30°C-300°C | 10°C/min | azote | [8mg à12mg] | 30µl |

L'échantillon est maintenu 1min à 30°C, puis porté à 300°C, pour assurer le passage par la température de fusion (270°C). A ce stade, on maintient 1 minute puis on refroidit jusqu'à 30 °C où on le maintien de nouveau pendant une minute. La dernière partie consiste à remonter la température jusqu'à 300°C afin de voir s'il y a eu effectivement fusion complète du matériau. Le schéma de la figure II.9 résume ceci.

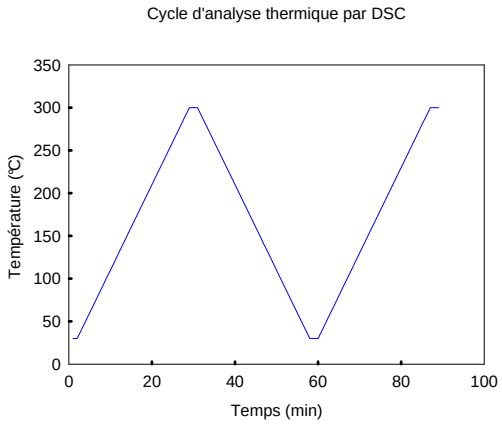



**Figure II.9**: le cycle thermique choisi pour les analyses par DSC

Le calcul du taux de cristallinité est déduit de la relation (6).

### 2.2.3 Analyse thermomécanique (DMA)

L'analyse thermomécanique dynamique est une technique qui permet d'étudier l'évolution du comportement viscoélastique du matériau, sous faibles déformations, en fonction de la température et de la fréquence.

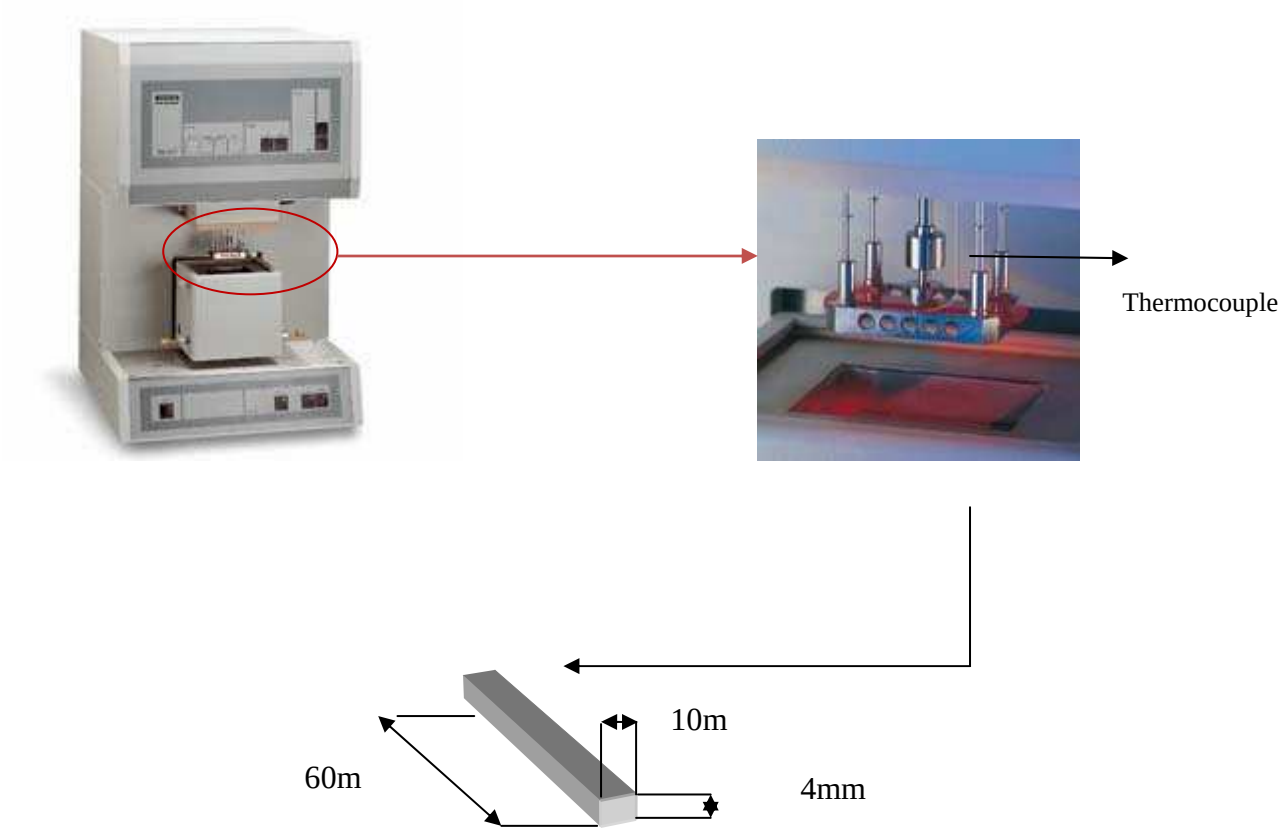



**Figure II.10**: l'équipement de mesure thermomécanique dynamique en flexion 3 points

La DMA consiste à appliquer une contrainte dynamique sinusoïdale, ce qui permet d'enregistrer une réponse cyclique également. Ainsi, à partir des courbes enregistrées nous pouvons déduire l'évolution du coefficient de perte tanδ, du module élastique d'où on détermine la température de transition vitreuse.

Le module de Young dans ce cas de sollicitation sinusoïdale est donné par :

$$E=E'+iE''=E'(1+i\tan\delta) \qquad (7)$$

Tel que:

- E' : est le module élastique qui représente le rapport entre la contrainte et la déformation selon la loi de Hooke. Il représente l'énergie conservée, puis récupérée pendant le cycle de chargement.
- E'' : est la partie imaginaire du module qui représente l'énergie dissipée sous forme de chaleur.

Le rapport entre les deux modules définit une grandeur physique appelée coefficient de perte tanδ tel que :

$$\tan\delta = E''/E' \qquad (8)$$

C'est un facteur indépendant des variations de la géométrie de l'échantillon L'évolution du coefficient tanδ ainsi que la partie réelle du module complexe E' en fonction de la température et à une fréquence donnée, permettent de tracer l'ensemble des relaxations qui ont lieu dans la matière et dont nous allons suivre le changement le long du vieillissement du matériau.

Il est également possible par cette technique de déterminer la position de la température de transition vitreuse. Plusieurs propositions sont disponibles et diffèrent de chaque auteur selon la méthode choisie. Elle peut être définie comme étant *i)* le point d'inflexion de la courbe du logarithme de E en fonction de la température, *ii)* la température correspondante au sommet du pic de la dérivée de la courbe E en fonction du temps *iii)* ou la température au pic α de la courbe tanδ (T).

Plusieurs modes de sollicitation sont possibles avec l'équipement DMA. Le plus approprié pour un matériau massif est une flexion trois points comme illustré dans la figure

II.10. L'éprouvette est encastrée aux deux extrémités, et au milieu où l'oscillateur est fixé. Un thermocouple permet de relever la température de l'échantillon au cours de l'essai.

L'analyse mécanique dynamique est une deuxième technique de mesure de la température de transition vitreuse. Ceci est possible en exploitant les courbes du module de Young (E(T)), ainsi que celles du module de frottement (coefficient de perte tanδ(T)). Parallèlement, ces deux dernières mesures permettent de discerner les mécanismes de mobilité moléculaire (Perez *et al*. 1983).

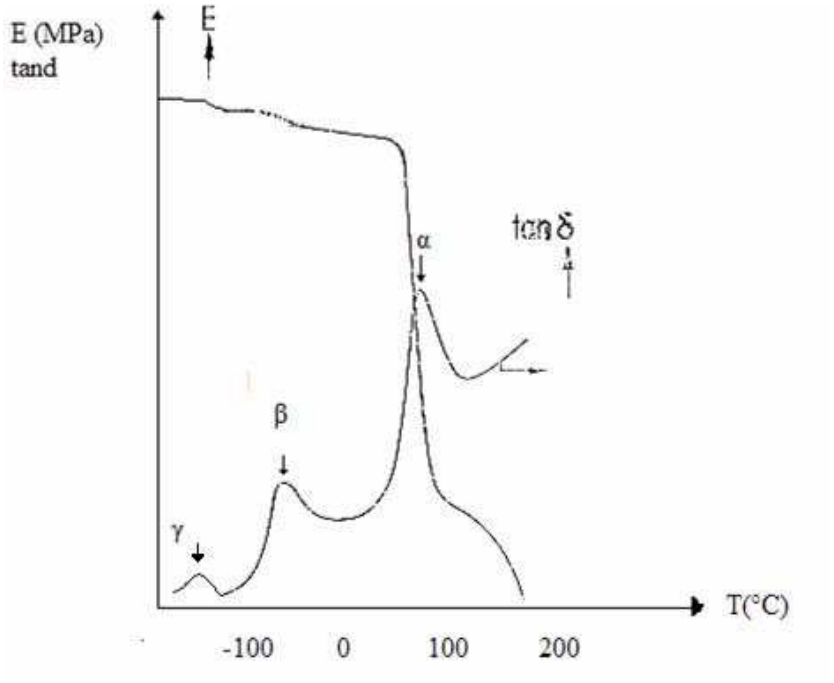



**Figure II.11** : allure générale des thermogrammes DMA d'un matériau polymère à l'état amorphe.

La figure II.11 résume schématiquement l'évolution du module de Young ainsi que celle du coefficient de perte en fonction de la température. Le thermogramme met en évidence des phénomènes de relaxation (Tool, 1946) dus aux degrés de liberté moléculaire (Perez *et al*, 1977) (Johari, 1976). Généralement, on distingue, dans ce cas d'un polymère amorphe :

- la relaxation α, dite relaxation principale : c'est une manifestation des mobilités qui caractérise la transition vitreuse ;
- la relaxation β, dite relaxation secondaire : elle traduit les mécanismes précurseur de la relaxation principale.

- d'autres relaxations peuvent apparaitre pour certains polymères (polyesters, polyoléfines…) et à des températures T<Tg, on note une relaxation dite γ. Ce type de relaxation est lié à des éléments cinétiques de courtes longueurs (Nemoz, 1977).

Les relaxations observées, sont marquées, dans chaque apparition, par une diminution du module de Young. Cette chute est très accentuée au voisinage de la transition vitreuse.

Nous citons l'exemple du PMMA dont nous représentons l'évolution de l'angle de phase en fonction de la température dans la figure II.12.

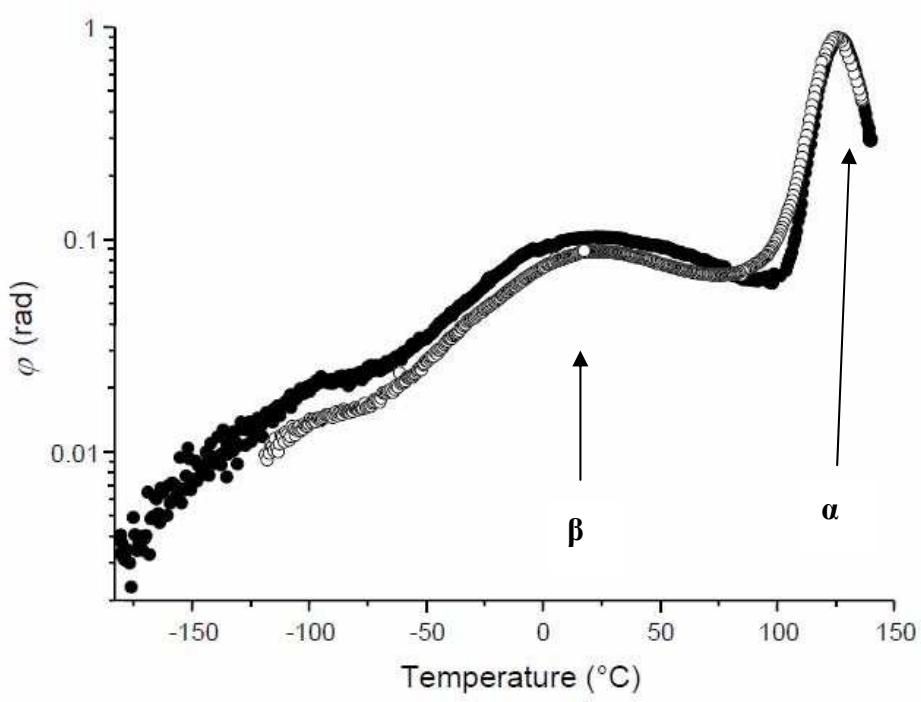



**Figure II.12** : thermogramme DMA du PMMA enregistré à une fréquence de 0,316 Hz. La vitesse de chauffe est de 1K/min, (Etienne et *al.*2006).

(●) : PMMA recuit à 80°C pendant 23 jours.

(○) : PMMA trempé (recuit à 140°C puis refroidi à 1K/min).

Pour ce polymère amorphe, la relaxation principale est relevée vers 120°C, la relaxation β est aux alentours de 20°C. Par contre, ce que nous observons vers -100°C, n'est une relaxation γ, mais c'est un pic lié à la présence de molécules étrangères (eau) dans le PMMA.

### 2.2.4 Diffraction aux rayons X en transmission (SAXS/WAXS)

#### 2.2.4.1 Principe

La diffraction des rayons X permet de déterminer la structure cristalline des matériaux. Le principe s'appuie sur le fait que lorsque la longueur d'onde est voisine de l'Angström, les plans réticulaires réfléchissent les rayons X envoyés. Lorsque la différence de marche (2dsinθ) est un multiple de la longueur d'onde, on observe une interférence constructive. C'est la loi de Bragg :

$$2.dhkl.sin\theta = n\lambda \qquad (9)$$

Le diffractogramme obtenu par rayons X représente l'intensité I diffractée en fonction de 2θ. Celle-ci est corrigée par la relation de Beer-Lambert qui tient compte du volume de matière absorbant en fonction de la position angulaire 2θ :

$$I = I_0 \exp\left(\frac{\mu.e}{\cos(2\theta)}\right) \qquad (10)$$

Tel que $\mu$ est le coefficient d'absorption ($cm^{-1}$), e est l'épaisseur de l'échantillon. $I_0$ est l'intensité du faisceau incident.

Le dispositif utilisé dans l'analyse par rayon X (figure II.12, (a)), est un système commercialisé par la société INEL. La détection se fait selon deux modes, via un compteur courbe 1D INEL, ou un film plan 2D FUJIFILM de résolution 25 microns :

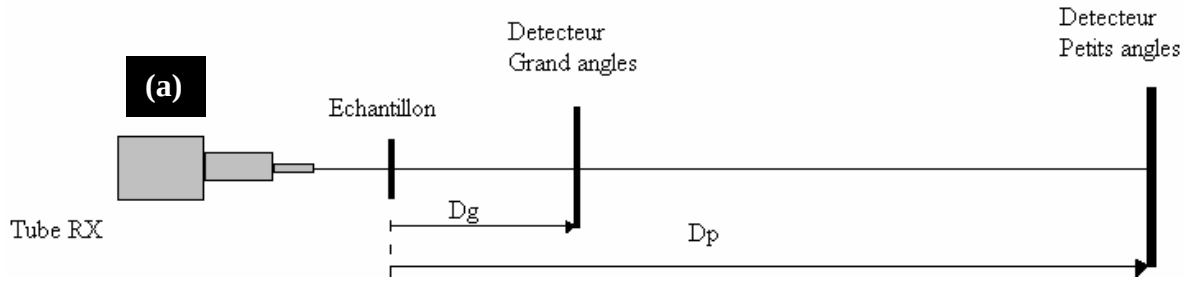
- Un dispositif de détection aux grands angles (WAXS) où le film plan est situé à *Dg*=75mm de l'échantillon ;
- un dispositif de détection aux petits angles (SAXS) où le film est positionné à *Dp*=835 mm de l'échantillon.

L'intensité du générateur produisant le rayonnement X est 30mA, sa tension est de 40 kV. Nous avons mis en route les essais à température ambiante, sous rayonnement de la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda$=0.1542 nm). La raie est reçue par un miroir parabolique de marque OSMIC puis réglée à l'aide d'un collimateur de 350µm de diamètre (figure II.12, (b)). Les rayons X

arrivent normalement à la surface de l'échantillon (d'épaisseur ≈1mm). Un système de visée laser permet d'ajuster le point d'impact des rayons X sur l'échantillon.

L'échantillon, étant en rotation lors de l'incidence du faisceau, l'analyse des clichés de diffraction, permet la construction d'une courbe représentative d'une moyenne de la diffraction des cristaux. Les plans films sont numérisés à l'aide d'un scanner (FUJIFILM, modèle BAS 5000) et sont exploités par le logiciel TINA (Raytest). Les diffractogrammes relevés par celui-ci sont analysés à l'aide du logiciel PEAKFIT.

L'exploitation de la courbe SAXS permet de déterminer la longue période et les épaisseurs des cristallites parmi d'autres possibilités. A partir des courbes WAXS, on peut calculer le taux de cristallinité en exploitant les courbes de déconvolution (Figure II.14)), la taille des cristaux ainsi que de révéler une éventuelle orientation des cristaux.



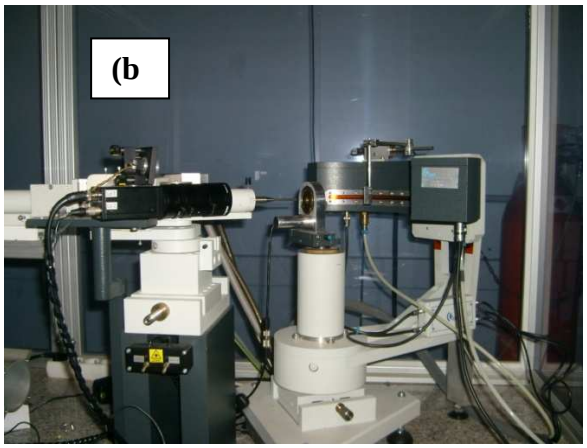







**Figure II.12:** illustration de l'équipement du rayon X:

a) schéma des détecteur SAXS et WAXS.

b) le compteur courbe grand angle INEL .

c) le Tube à rayon X.

### 2.2.4.2 Calculs des grandeurs physiques

#### A. Analyse de la diffraction des rayons aux grands angles (WAXS)

A partir des diffractogrammes relevés du logiciel TINA, le calcul du taux de cristallinité est possible grâce à la méthode de (Hermans *et al*, 1948) qui permet la déconvolution du diffractogramme (WAXS) en décomposant le signal en fonctions gaussiennes (figure II.13, (a)). Le signal de base balayant tout l'intervalle angulaire, représente la phase amorphe. On insère par la suite les signaux correspondants aux pics cristallins (figure II.13). Le logiciel prend en compte la correction donnée par l'équation Beer-Lambert.

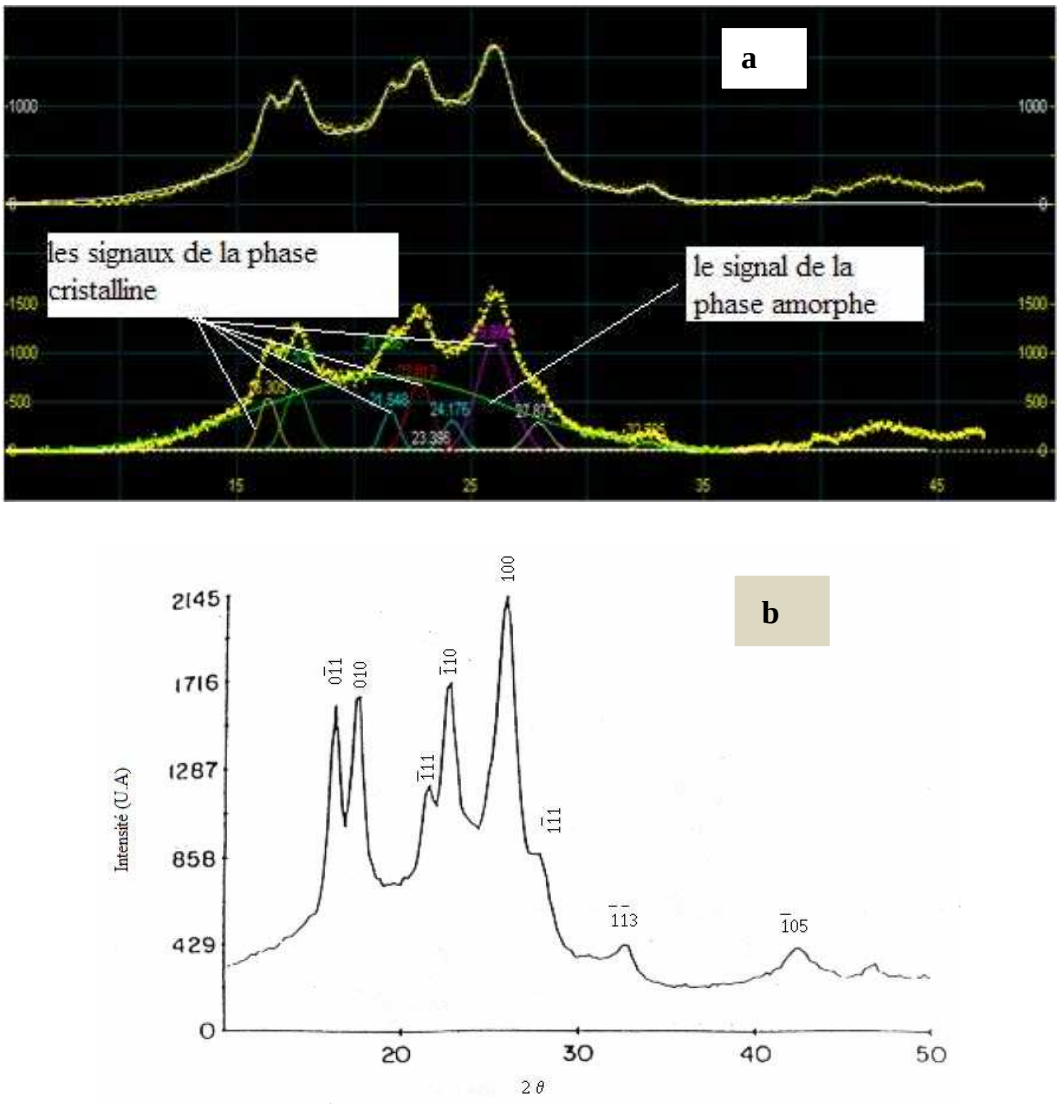



**Figure II.13:** a) exemple de pic de convolution traité par le logiciel PEAKFIT,

b) indexation des pics de cristallisation du PET (Bellare, 1993), (Langroudi, 1999).

Le calcul du taux de cristallinité sera donné par la formule suivante :

$$X = \frac{Ac}{Ac + K.Aa} \quad \textbf{(11)}$$

Tel que *i) Ac* est l'aire des pics des signaux de la phase cristallines *ii) Aa* est l'aire de la phase amorphe en les modélisant par des équations gaussiennes. *K* est voisin de1.

Par ailleurs, la loi de Bragg étant appliquée sur les angles correspondants aux pics du diffractogramme WAXS, il est possible de déterminer les plans liés à chaque pic en calculant les indices de diffraction *h, k,* et *l.* Ceci est faisable connaissant les distances entre les atomes de la maille triclinique du PET. Les résultats sont illustrés dans la figure II.13, (b).

**B. Analyse de la diffraction des rayons aux petits angles (SAXS)**

La diffraction des rayons X aux petits angles permet de déterminer la longue période, qui représente la distance moyenne entre une zone amorphe et cristalline voisine. C'est la grandeur *Lp* représentée sur (Figure I.3).

En effet, les rayons X diffractent ou diffusent en présence d'une seconde phase dans le matériau du fait de la différence de densité électronique. Ainsi, l'intensité des radiations diffractées est donnée par la relation suivante, qui la définie comme la transformée de Fourrier de toutes les densités en question (Guinier, 1939), (Kratky1966), (Porod, 1951):

$$I(q) = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho^2(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (12)$$

Tel que :

- $\rho$ : la densité électronique.
- $r$ : le vecteur d'onde dans l'espace réel.
- $q$ : le vecteur d'onde dans l'espace réciproque donné par :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad (13)$$

Avec :

- $2\theta$ est l'angle de diffusion/diffraction ;
- $\lambda$ la longueur d'onde des rayons X.

Le signal collecté par diffraction aux petits angles (SAXS), donne une image en 2D de l'intensité. Deux exploitations sont possibles à réaliser grâce au logiciel PEAKFIT : *i)* lorsqu'on on procède par une intégration radiale, il est possible de déterminer les plans diffractés en fonction de 2θ, de mesurer la périodicité des empilements des lamelles cristallines et de la zone amorphe en calculant *Lp* qui est donné selon la loi de Bragg par :

$$d = L_p \frac{2\pi}{q^*} \sin(\theta) \qquad (14)$$

Où $q^*$ représente le vecteur d'onde au maximum d'intensité diffractée dans une représentation de Lorentz [I(*q*).$q^2$=f(*q*)]. *ii)* lorsque l'intégration est azimutale, nous pouvons déterminer les orientations des lamelles cristallines, ou des renforts.

Finalement, à partir de la longue période mesurée, nous pouvons déduire l'épaisseur de chaque phase après avoir déterminé le taux de cristallinité *X*. Ainsi :

- L'épaisseur de la phase cristalline *Lc*, est :

$$\mathbf{Lc = X.L_p} \qquad (15)$$

- L'épaisseur de la phase amorphe *La*, est :

$$\mathbf{La = L_p - Lc} \qquad (16)$$

La taille des cristallites et en particulier les épaisseurs des lamelles peuvent également être déterminées à partir de la mi-hauteur du pic de diffraction aux grands angles. La taille du cristallite $L_{hkl}$, mesurée par rapport à la normale au plan cristallin est donnée par la relation de Debye-Scherrer (Alexandre, 1969) :

$$L_{hkl} = \frac{K.\lambda}{\Delta 2\theta . \cos\theta} \qquad (17)$$

Où ;

- $\lambda$: la longueur d'onde ;
- $\Delta 2\theta$ : la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (*hkl*) ;
- $\theta$ : est le demi angle de diffraction.
- K : est appelée constante de Scherrer et qui vaut 0,9.

### 2.2.5 Tomographie X

La tomographie est une méthode d'analyse qui permet la reconstruction en 3 dimensions de l'objet examiné. Le principe se base sur l'exploration par coupe de l'échantillon ce qui informe sur les structures internes de l'objet, leur position dans l'espace, les porosités, les dimensions et distribution des cavités, et la présence de défauts éventuels. La technique permet également de détecter les différentes phases présentes dans la matière du fait de la différence de densité de celle-ci.

L'expérience consiste à envoyer des rayonnements X sur un échantillon de polymère tournant en continu. Il y aura plus de rayonnement absorbé par une phase dense que par la moins dense. Un cliché est pris à chaque pas de rotation. Le système peut effectuer jusqu'à 1440 clichés. L'intensité de chaque voxel (le nombre de niveau de gris) de l'échantillon est enregistrée pour être traité par un système informatique selon un algorithme de reconstruction. Le calcul permet de remonter à une distribution tridimensionnelle de l'intensité.

Dans notre contexte, nous avons eu recours à la tomographie afin de voir l'évolution de l'aspect de déformation volumique après vieillissement thermique, et surtout après un essai de déformation

Le laboratoire dispose d'un appareil Nanotom, commercialisé par Phoenix-X-Ray qui est équipé d'un détecteur de marque Photonics. Ce dernier est un capteur de type CCD de $50\times50\mu m^2$ et d'une résolution de 2300×2300 pixels. La source se compose d'une superposition de feuilles (béryllium (e=400µm) et tungstène de 200µm d'épaisseur. Pour les matériaux massifs (notre cas), la tension est de 90kV et l'intensité est de 90µA. La taille du foyer est de 1,9µm. la distance entre l'échantillon et l'accélérateur est de 15mm. La précision de mesure est de 3,75µm par voxel, ce qui correspond à une résolution en taille d'une unité de $5\mu m^3$.

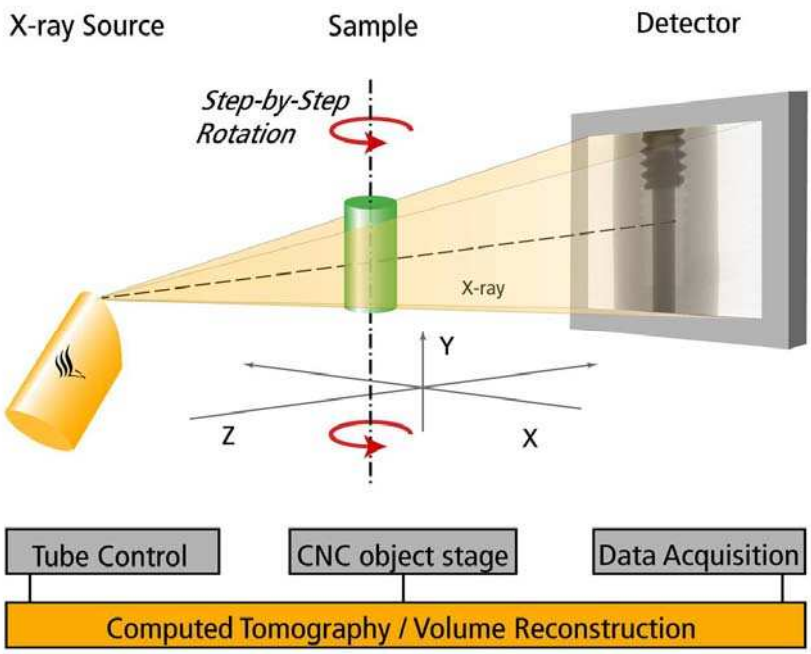



**Figure II.14** : illustration schématique du tomographe

### 2.2.6 Analyse par chromatographie d'extrusion stérique (SEC)

L'analyse chromatographique d'exclusion stérique a été effectuée par un organisme de recherche (Rescoll). La technique de mesure employée est basée sur un système 4 colonnes Polymer Laboratories PLGel, 300x7.5 mm, où les particules sont de 5 µm, de porosité de 10 à 10,5 nm, et l'ensemble est thermostaté à 40°C. L'éluant Dichlorométhane de qualité pour

l'analyse a été filtré et employé avec un débit de 0,5 $ml.mn^{-1}$. La préfiltration de l'échantillon

a eu lieu sur filtre PTFE d'une épaisseur de 0,22 µm. Le système opère sous une double détection RI et UV (254 nm). La calibration a été faite par du polystyrène dans le même mois où les mesures ont été mises au point. Dans le rapport reçu, seule la détection UV a été interprétée.

## 2.3 Etude du comportement mécanique du PET

Pour notre étude, nous avons soumis des éprouvettes vieillies aux différentes températures choisies (60°C, 80°C ,115°C, 125°C) à des essais de traction uniaxiale par système vidéotraction® décrit un plus loin dans ce chapitre.

Après un même temps de vieillissement et un taux d'allongement précis, nous avons comparé l'effet du vieillissement sur la déformation volumique. Le tableau II.4 résume les expériences mises en routes :

**Tableau II.4** : récapitulatif des conditions du vieillissement

| Les conditions du PET analysé | La déformation vraie atteinte juste avant la rupture |
|---|---|
| PET non vieilli | 0,45 |
| Vieilli à 60°C pendant 5 mois | 0,22 |
| Vieilli à 80°C pendant 5 mois | 0,20 |
| Vieilli à125°C pendant 5 mois | 0,12 |

### 2.3.1 Essai de traction

#### 2.3.1.1 Préparation des éprouvettes

Pour les essais mécaniques en traction, nous avons usiné des éprouvettes plates de 4mm d'épaisseur à partir de PET extrudé et découpée sous forme de plaques (210mm x 150 mm x 4mm).

Les pièces ont été usinées par le biais d'une fraiseuse de marque CHARLYROBOT (modèle CR.A4) assistée par ordinateur. Selon la géométrie présentée dans la figure II.15, nous notons la présence d'un défaut géométrique, volontairement introduit, au centre de l'éprouvettes d'un rayon de courbure Rc=15 mm. Cette partie permet de localiser la striction. On y note une largeur est de l= 9.56mm La zone centrale est d'une longueur de L1=9mm.

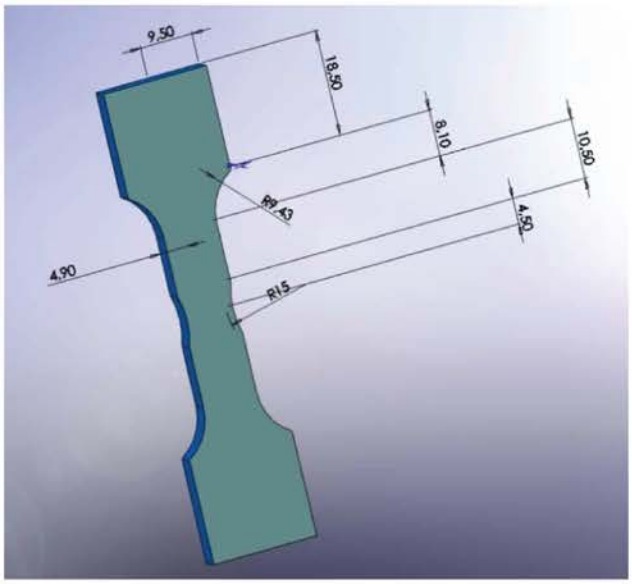



**Figure II.15**: schéma de l'éprouvette usinée pour les mesures Vidéotraction®

Avant d'installer les éprouvettes dans la machine de vidéotraction ®, deux étapes de préparation sont nécessaires : d'abord un traitement par polissage afin d'éliminer les stries dues à l'usinage, ensuite le marquage de la zone centrale qui consiste à y déposer des points (on a choisi pour nos essais, 7 taches). Ces dernières permettront de suivre l'évolution des déformations durant l'essai ainsi que de préciser la zone exacte où la striction a lieu. L'application du marqueur s'effectue manuellement sous une loupe binoculaire. Cinq points équidistants sont placés sur la longueur de l'entaille, selon la direction y, et trois selon la direction x. Le schéma de la figure II.16 illustre le marquage établi.

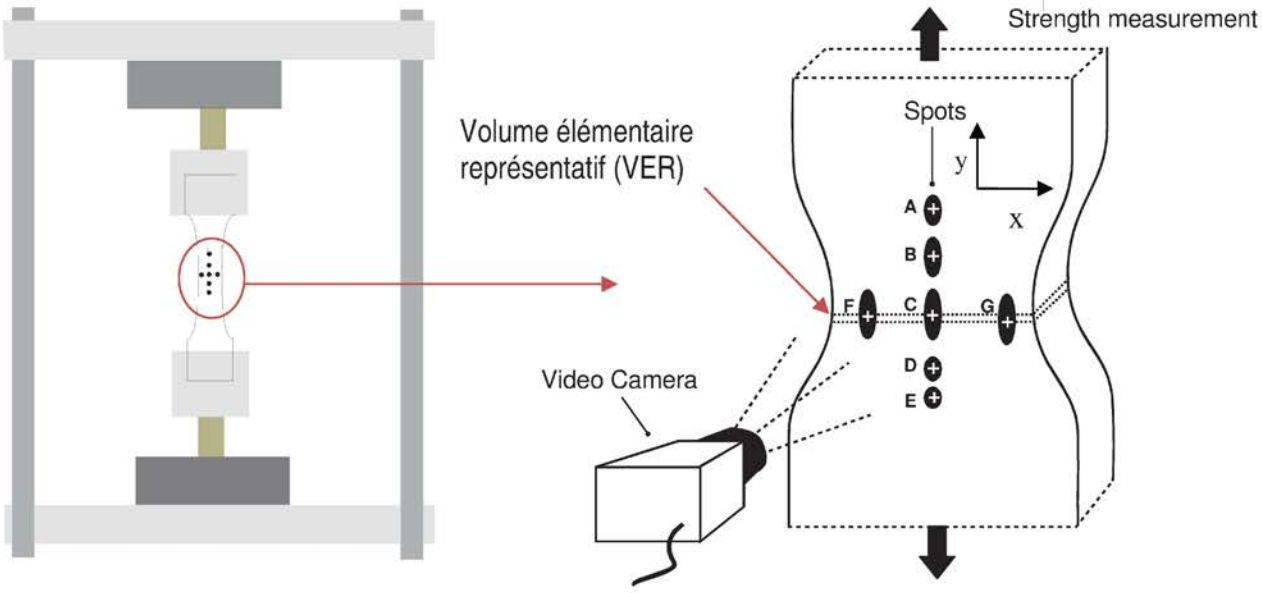



**Figure II.16**: description de l'essai de Vidéotraction®

Les taches soigneusement déposées sur la zone de striction permettent de suivre constamment les barycentres des points A, B, C, D, E, F, G. Le système mesure ainsi les déplacements des points et également la valeur de la force axiale. Le (VER) (figure II.16) représente le plus petit volume élémentaire contenant le barycentre des points F, C, et G.

#### 2.3.1.2 Principe de l'essai

Les essais de traction sont effectués sous pilotage vidéométrique grâce à un dispositif mis au point et développé par (G'sell et Hiver, 2001). Le schéma de la figure II.16 montre la composition du système.

Au cours des mesures, l'éprouvette est placée entre deux mors d'une machine de traction universelle hydraulique MTS 810, de manière à ce que la partie marquée reste visible pour l'enregistrement vidéométrique. Celle-ci est reliée à un ordinateur de traitement de données où l'on enregistre les courbes contrainte vraie-déformation vraie.

En effet, dans le cas des polymères, les déformations plastiques deviennent hétérogènes après la limite élastique. Dans ce cas, les mesures par essai de traction normalisé (EN10 002, ISO527, ISO3268) ne traduisent pas la réponse réelle du matériau, car elles négligent les variations locales de déformation. C'est pour cette raison qu'un volume élémentaire représentatif (VER) situé au niveau de la striction a été défini de manière à ce que les instabilités microscopiques soient négligeables, mais qu'il soit en même temps représentatif des mécanismes élémentaires microstructuraux.

Le système de traction est piloté par un programme qui mesure les contraintes–déformations vraies à partir d'images vidéo obtenues en temps réel via une caméra LCD fixée sur une tour hydraulique permettant de suivre le mouvement des tâches. Le dispositif permet également de relever les courbes de déformation volumique de l'éprouvette en fonction de la déformation vraie. L'analyse tomographique viendra compléter les mesures de déformations volumiques enregistrées, en ajoutant une interprétation de l'évolution des cavités dans le matériau en fonction du taux de déformation.

Les taches sont des points mis par un marqueur classique. Le barycentre de chacune est suivi en temps réel par une camera CCD de résolution 800×600pixels. Les images sont ensuite traitées par un micro-ordinateur. Les paramètres enregistrés sont principalement la force axiale est les déplacements des sept barycentres.

Des hypothèses sont considérées dans le calcul de déformation en fonction du mode de sollicitation (Pukansky et al, 1998). Ainsi, dans le cas de la traction uniaxiale, la déformation selon la largeur est égale à celle selon l'épaisseur :

$$\varepsilon_{22} = \varepsilon_{33} \tag{18}$$

Donc, selon le calcul de la trace du tenseur de la déformation vraie. La déformation volumique est donnée par :

$$\varepsilon_v = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} \tag{19}$$

Et la contrainte est donnée par :

$$\sigma_{33} = \frac{F}{S_0}\exp(-2\varepsilon_{11}) \tag{20}$$

Pour nos mesures, nous avons pris une vitesse de déformation de $\dot{\varepsilon}_{33} = 5.10^{-4}.s^{-1}$ $\dot{\varepsilon_{33}} = 5.\dot{1}0^{-4}s^{-1}$, et une température de 30°C.

### 2.3.2 Etude de résilience

L'essai de résilience est une technique qui permet de déterminer la résistance des matériaux à la rupture sous un choc mécanique. Il est connu que l'essai de traction peut également donner une réponse à cette question, néanmoins la résistance mesurée n'est pas la même. Dans l'essai de traction, la déformation imposée agit graduellement, donc la matière prend le temps nécessaire pour réagir, tandis que dans la pratique, le choc est souvent un phénomène brutal. Ainsi, les valeurs données par l'essai de traction ne doivent pas être prise comme référence.

La résilience est définie comme l'énergie de rupture sous choc ramenée à la section S de l'éprouvette :

$$\alpha_k = \frac{W}{S\left(\frac{J}{cm^2}\right)} \tag{21}$$

Nous avons pris des éprouvettes entaillées en V dont les dimensions sont détaillées dans la figure II.17;

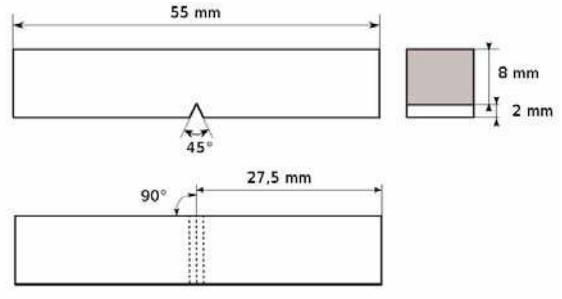



**Figure II.17:** les dimensions des éprouvettes pour les mesures de résilience selon la Norme EN10045-1.

L'entaille doit être placée sur le côté opposé à celui où le marteau viendra frapper. La norme utilisée pour les études de résilience sur les polymères est : EN10045-1. Nous avons gardé la forme de l'éprouvette entaillée, mais nous avons pris des démentions plus petites mais proportionnelles aux valeurs normalisées. Le but est d'exploiter la matière présente dont l'épaisseur n'excède pas 4mm.

L'essai a été fait par un pendule CHARPY (figure II.18) est composé d'un marteau de masse m=3kg. Nous plaçons l'échantillon dans le point le plus bas de la machine. A une hauteur initiale h, l'énergie cinétique du marteau est égale à son énergie potentielle. C'est-à-dire E1=mgh de même à une hauteur h' finale E2=mgh'. Ainsi l'énergie E dépensée pour rompre l'éprouvette vaut :

$$E = mg(h - h') \qquad (22)$$

Cette énergie rapportée à la section des éprouvettes donnera la résilience du matériau, et sera exprimé en ($J/cm^2$).



**Figure II.18:** image du pendule CHARPY utilisé. L'énergie de rupture est obtenue par lecture directe. .

**A-B-C**

**Aigouy L., De Wilde Y., Frétigny C.**
*Les nouvelles microscopies : A la découverte du nanomonde*. Belin, (2006).

**Bellare A.**

*Deformation induced texture development in PET*. These, Massachusetts Institute Technique, (1993).

**Boyer R.**

*The glassy transition in semicristallin polymer*s, Journal of polymer Sciences, C(50), (1975), 189-242.

**D-E-F**

**Detrez F.**
*Microscopie à force atomique*, (2008).

**Frétigny C., Rivoal J-C.**

*Microscopie à force atomique*, Technique de l'ingénieur, R1394, (2005).

**G-H-I**

**Guinier C.**

*La diffraction aux rayons X aux très faibles angles : Application à l'étude des phénomènes ultramicroscopique*, Annales de la physique, Paris, 12, (1939), 161-236.

**G'sell C., Hiver J-M, Dahoun A.**

*Experimental characterization of deformation damage in solid polymers under tension and its interrelation with necking*, Internationnal Journal of Solids and Structures, 39, (2002), 3857-3872.

**Hermans P.H., Weidinger A.**
*Quantitative X-ray investigation on the crystallinity of cellulose fiber* , Journal of Applied Physics, 19(5), (1948), 491-506.

**J-K-L**

**Japon, S.; Boogh, L.; Leterrier Y.; Månson; J.-A. E.**

*Reactive processing of poly(ethylene terephthalate) modified with multifunctional epoxy based additives, In. Polymer, 41, num. 15, (2000), p. 5809-5818.*

**Johari G.P.**

*The glass transition and the nature of the glassy state,* The New-York academy of science. (1976), 117-1

**Kaunsh H., Heymans N., Plummer J., Decroly P.**

*Matériaux polymères: Propriétés mécaniques et physiques*, Collection : le traité des matériaux, 14, (2001), 301-306.

**Kratky O.,**

*Possibilities of X-ray small angle analysis in the investigation of dissolved and solid high polymer substances.* Pure Applied Chemistry, 12(1-4), (1966), 483-524.

**Langroudi A.E.**

*Etude de la deformation viscoélastique et plastique du PET amorphe et semicristallin autour de la transition vitreuse*, Institut National des Sciences appliqués de LYON, Génie des matériaux, (1999).

**M-N-O**

**Nadkarni V. M.**
*Recycling of polyesters.* In: Fakirov S, editor. Handbook of thermoplastic polyesters, Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2, (2002), 1223–49.

**Nemoz G.**
*Propriétés mécaniques dynamiques des polymères semi-cristallins, rôle de la phase amorphe*. Revue de physique appliquée, 12, (1977), 849-854.

**P-Q-R-**

**Pegoretti A., Penati A.**
*Recycled poly (ethylene terephthalate) and its short glass fibres composites: effects of hygrothermal aging on the thermo-mechanical behavior*, University of Trento, Italy 77, (2004).

**Perez J., Cavaille J. Y., Etienne S., Fouquet F., Guyot F.**
*Frottement intérieur dans les solides vers la transition vitreuse,* Annales de physique, 8, (1983), 417-467.

**Perez J., Gobin P.**
*Frottement interieur –Application à la métallurgie physique.* Revue de la physique appliquée. 12, (1977), 819-836.

**Porod G.**
*The X-ray low angle scattering of dense colloid systems*. Part I, Kolloid-Zeitscrift, 124, (1951), 83-114.

**Pukansky V., Van Es M., Mauer F.H.J et Voros G.**
*Micromechanical deformations in particulate filled thermoplastics : volume strain measurement*, Journal of Material Sciences, 29(9), (1994), 2350-2358.

**S-T-U-V**

**Spychaj T.**
*Chemical recycling of PET: methods and products*.In:Fakirov S, editor. Handbook of thermoplastic polyesters, Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2, ( 2002), 1251–90.

**Tool, A.**

*Structural relaxation in glassy state*, J.Am.Cer.Soc, 29, (1946), 240-253.

**V-W-X-Y-Z**

**Wunderlich B.**

Polymer Engineering and Science, 18, (1978), 431.

**Vonk C. C.**
*Small X-ray scattering*, Kolloid-Zeitscrift, Polymer, 220, (1967), 19-24.

# Chapitre III : Résultats et discussions

Introduction ..... 80

I. Le PET initial : Caractérisation du PET à l'état initial ..... 81

1. Etude préliminaire : amorphisation et cristallisation ..... 81

2. Etude de la cristallinité du PET : résultats et discussion ..... 82

2.1 Résultats de la calorimétrie différentielle (DSC) ..... 82

2.2 Résultats de la diffraction des rayons X en transmission ..... 84

2.2.1 Résultats de diffraction aux grands angles (WAXS) ..... 84

2.2.2 Résultats de diffraction aux petits angles (SAXS) ..... 86

2.2.3 Application des modèles théoriques ..... 89

2.3 La morphologie cristalline : observations au microscope optique ..... 92

3. Le comportement mécanique du PET à l'état initial ..... 96

3.1 Influence de la vitesse ..... 96

3.2 Influence de la température ..... 105

3.3 Etude de la viscoélasticité ..... 107

3.4 Etude du chargement/déchargement ..... 107

II. Le PET vieilli : Evolution des propriétés au cours du vieillissement ..... 110

1. L'Evolution des propriétés microstructurales durant le vieillissement ..... 110

1.1 Etude microscopique ..... 110

1.1.1 Microscopie optique ..... 110

1.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) ..... 111

1.1.3 Analyse au microscope à force atomique (AFM) ..... 115

1.1.4 Conclusion ..... 116

1.2 Résultats des mesures DSC sur le PET ..... 116

1.2.1 Présentation et discussions des résultats (DSC) ..... 117

1.2.2 Présentation et discussion des résultats (MDSC) ..... 124

1.2.3 Conclusion..... 125
1.3 Résultats des analyses dynamiques mécaniques (DMA). ..... 126
1.3.1 Présentation et discussion des résultats..... 128
1.3.2 Discussion ..... 133
1.4 Résultats de la diffraction des rayons X (SAXS/WAXS)..... 135
1.4.1 Présentation du principe et résultats des mesures DRX..... 135
1.4.2 Les résultats SAXS ..... 138
1.4.3 Les résultats WAXS..... 147
1.4.4 Conclusion..... 1
1.5 Résultats SEC..... 155
2. Etude du comportement mécanique du PET durant le vieillissement..... 156
2.1 Résultats des essais mécaniques..... 156
2.1.1 Traction uniaxiale : influence de la température du vieillissement..... 156
2.1.2 Traction uniaxiale : influence du temps de vieillissement ..... 165
2.1.3 Etude de la déformation volumique ..... 165
2.1.4 Analyse de la fragilité du matériau durant le vieillissement ..... 169
2.1.5 Etude des faciès de rupture ..... 170
2.2 Conclusion..... 175
3. L'évolution des espèces chimiques du PET durant le vieillissement (Raman)..... 175
Conclusion générale et perspective..... 190
1. L'analyse microstructurale du PET..... 190
1.1 Avant vieillissement..... 190
1.2 Après vieillissement à 60, 80, 115 et 125°C ..... 190
2. L'analyse du comportement mécanique du PET..... 192
2.1 Avant vieillissement..... 192
2.2 Après vieillissement à 60, 80, 115, et 125°C. ..... 193
3. Perspectives..... 193

## Introduction

A la différence des autres polymères semi cristallins et malgré la densité des recherches faites sur les thermoplastiques pendant ces quatre dernières décennies, les propriétés des polyesters aromatiques et notamment la microstructure du PET, restent insuffisamment connues ou plutôt loin de faire l'unanimité si l'on souhaite établir une norme de ses caractéristiques. Dans le cas du PET, elles restent tributaires d'une multitude de paramètres, en l'occurrence: les charges, les additifs, le procédé de fabrication, le type de polymérisation, présence ou non de comonomères…etc. Ainsi, nous avons jugé indispensable de débuter par une analyse du polymère avant de lancer tout essai de vieillissement, afin de mieux cerner ses spécificités.

Le chemin du travail sera détaillé, sous deux parties :

- Partie 1 : étude des caractéristiques physico-chimiques du PET avant vieillissement, où nous avons visé d'analyser l'évolution de ses propriétés pendant une cristallisation isotherme après des temps de maintien à différentes températures. Nous présentons et discutons les résultats de calcul des taux de cristallinités déterminés par la calorimétrie différentielle et la diffraction des rayons X. A l'issu de cette étude, nous discutons également l'évolution de la morphologie cristalline lors de la cristallisation. L'application des modèles théoriques relatifs à la cinétique de cristallisation isotherme nous a permis de connaitre la géométrie de croissance des cristaux.

- Partie 2 : présentation et discussion de l'évolution des propriétés du PET vieilli, où nous détaillons les résultats de l'analyse microscopique, de l'étude thermomécanique, de la calorimétrie différentielle, et finalement de la diffraction aux rayons X. Les techniques employées ont permis de suivre l'impact de la température et du temps de vieillissement sur les caractéristiques du PET. Nous allons également discuter l'évolution du comportement mécanique dans les conditions imposées (température et temps de vieillissement). Dans un dernier point, nous avons estimé nécessaire de vérifier l'hypothèse d'absence de vieillissement chimique que nous avons adoptée durant cette étude.

# I. Le PET initial : Caractérisation du PET à l'état initial

## 1. Etude préliminaire : amorphisation et cristallisation

L'importance d'introduire cette partie dans notre étude s'est avérée lorsque nous avions rencontré des difficultés à observer les sphérolites dans notre matériau. La description détaillée de cette recherche sera présentée plus loin (chapitre III- II.1.1 Etude microscopique). Devant la difficulté de distinguer la morphologie cristalline de celui-ci nous nous sommes posé la question : existent-t-il des sphérolites ou quelconque autre organisation cristalline dans le PET choisi ? Existe-t-il des additifs particuliers (agents nucléants) qui peuvent être à l'origine de cette difficulté, et de taille suffisamment visible pour être détectés ?

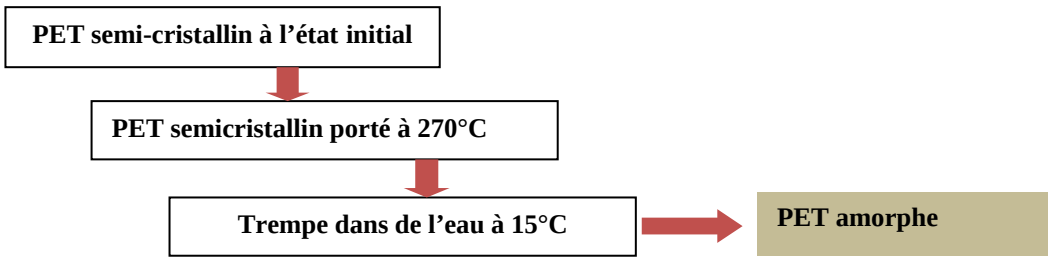



**Figure III.1**: schéma de l'obtention du PET amorphe à partir du PET semicristallin initial.

C'est ainsi que nous avons estimé nécessaire de procéder à une cristallisation isotherme que nous avons observée sous microscope optique afin de voir l'évolution de la cristallisation. Nous avons préparé des échantillons à l'état amorphe en portant des échantillons semi cristallins jusqu'à la fusion (260°C), puis en les refroidissant rapidement par trempe dans l'eau à 15°C (figure III.1). Dans cette partie, les résultats de cette expérience seront détaillés et discutés tout en rappelant succinctement les théories concernant les mécanismes de la cinétique de cristallisation des polymères.

Le dispositif expérimental mis en place pour cet objectif est composé d'une plaque chauffante réglée préalablement à 270°C (les 10°C en plus pour rattraper les pertes thermique dues au contact avec l'air ambiant). Les échantillons de PET sont ensuite posés sur des supports en aluminium (pour éviter la fusion du polymère directement sur la plaque). Les températures des échantillons sont contrôlées au fur et à mesure de la chauffe via un thermocouple. Aussitôt que la température de fusion est atteinte, les échantillons sont trempés dans l'eau. L'étape suivante consiste à porter une première série d'échantillons à 120°C, une deuxième série à 140°C, et finalement une troisième à 160°C où ils sont maintenus pendant différents temps. Des mesures de calorimétrie différentielle ainsi que des tests de diffraction

des rayons X aux grands angles seront faits afin de comparer les évolutions des taux de cristallinités. Les comparaisons avec les modèles de cristallisation existant feront partie de la discussion. Nous résumons dans la figure III.2, les temps ainsi que les températures de maintien des échantillons.

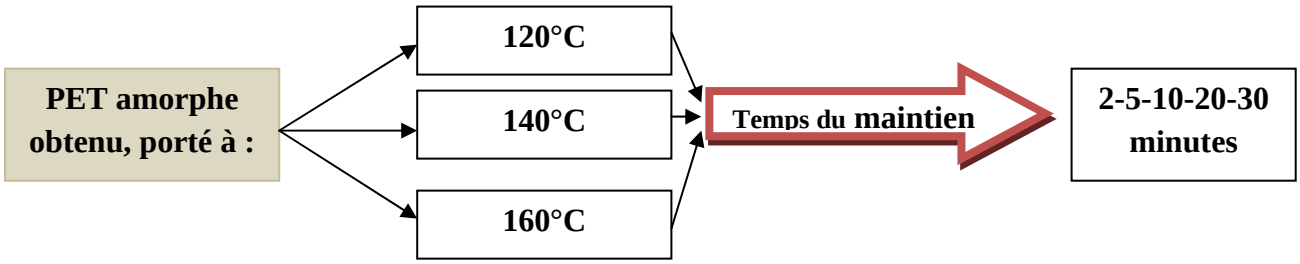



**Figure III.2**: schéma du protocole expérimental

Nous soulignons que cette étude introductive a été mise en route dans la perspective d'observer et de décrire les mécanismes et la cinétique de cristallisation afin de mieux cerner les propriétés du PET étudié avant de lancer les vieillissements thermiques. Cependant toute tentative de modélisation ne fera pas objet de notre recherche. Ce travail préliminaire pourra révéler les éventuelles particularités du PET étudié qui peuvent le distinguer des autres gammes de PET industriels.

## 2. Etude de la cristallinité du PET : résultats et discussion

### 2.1 Résultats de la calorimétrie différentielle (DSC)

Afin de mesurer les taux de cristallinité, nous avons utilisé, parmi d'autres, la technique la calorimétrie différentielle. Le calcul de la fraction cristallisée passe par la détermination des aires des pics (endo et exothermique). Nous avons pris en considération les marges d'erreurs estimées à ±5%. Ces erreurs sont relatives aux fluctuations qui peuvent modifier la ligne de base.

Les thermogrammes de fusion des différents échantillons PET portés de l'état amorphe (fusion puis trempe) à 120°C (figure III.2), sont représentés dans la figure III.3. Les courbes sont représentées avec une translation afin de mieux voir séparément l'histoire thermique de chaque échantillon. Pour tous les cas observés, l'allure des courbes ne change pas dans sa globalité, *i.e.* nous constatons le passage par la transition vitreuse qui apparait aux entre 70°C et 80°C, la température du recuit aux alentours de 120°C qui est effectivement la

température à laquelle nous avons maintenu le PET, et finalement la température de fusion vers 250°C. Nous notons que pour le cas de la courbe correspondant à l'échantillon maintenu 30minutes à 120°C, l'inclinaison diffère du fait des perturbations dues au déréglage de la ligne de base.

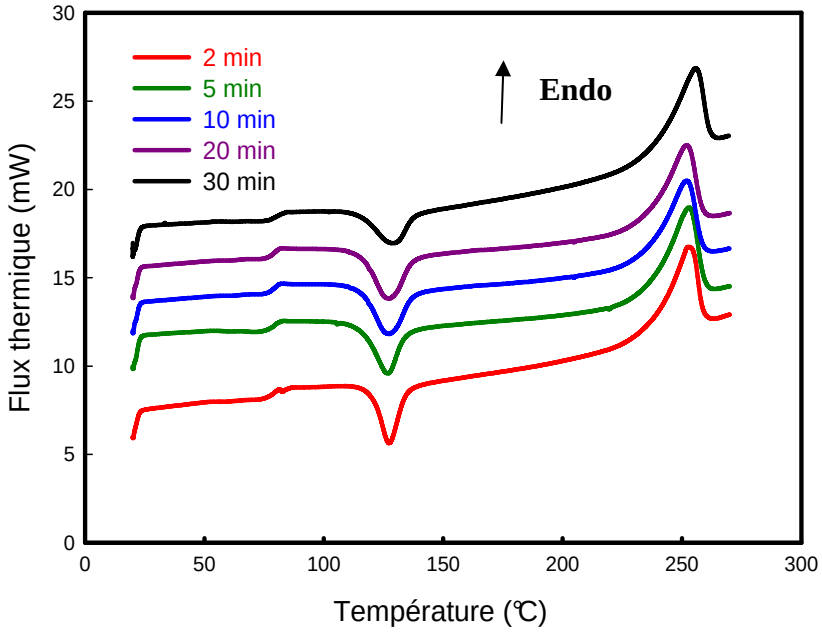



**Figure III.3** : évolution des courbes de fusion des échantillons PET amorphe obtenu, maintenu à 120°C pendant des durée de maintien de 2, 3, 5, 10, 20, 30 minutes. La masse testée est m=10mg, la vitesse de chauffe est 10°C/min.

Les différences relevées sont au niveau des aires des pics de fusion des populations cristallisées lors du recuit à 120°C. Ces aires diminuent au fur et à mesure que le temps de maintien augmente. Ainsi le taux de cristallinité augmente (figure III.3) selon l'équation (6). Les courbes enregistrées par DSC à 120°C, 140°C et 160°C ne différent que par les valeurs des taux de cristallinité calculés et que nous représenterons dans la partie qui suit. L'allure des thermogrammes est similaire, et pour éviter une redondance des interprétations proposées nous avons discuté uniquement le cas du maintien à 120°C. L'ensemble des résultats est illustré dans la figure III.4.

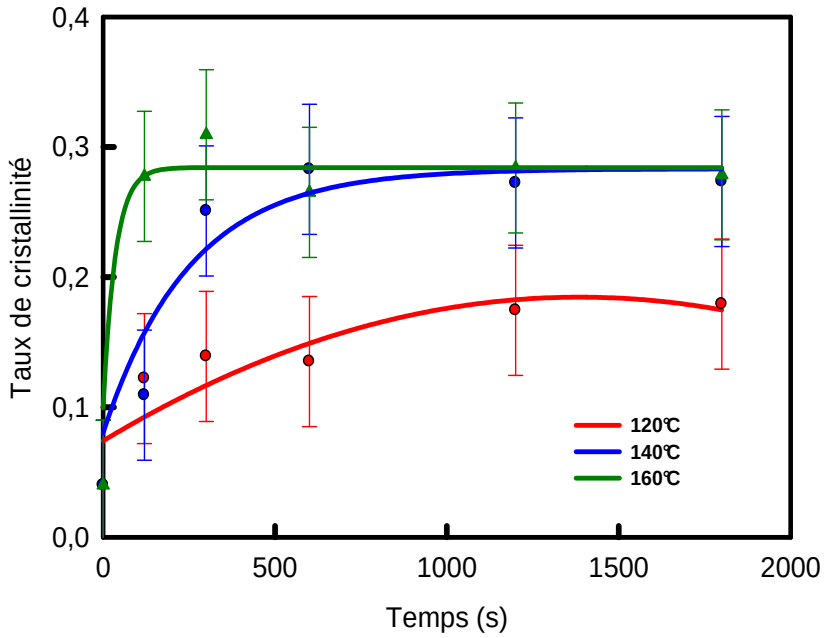



**Figure III.4**: évolution des taux de cristallinité des échantillons PET mesuré par DSC.

Dans cette courbe (figure III.4), nous présentons l'évolution des taux de cristallinité calculés pour les températures de recuit 120°C, 140°C, 160°C. Pour des temps de maintien résumés dans le tableau 3.1. A 120°C, le taux de cristallinité calculé varie de $X$=4% à l'état initial, arrive à 12% après 2 minutes de maintien, puis continue jusqu'à 16% (après 30 minutes de maintien). A 140°C la cinétique évolue à une vitesse plus importante, et les taux augmentent de 4% pour atteindre rapidement 16%. Ensuite la cristallisation continue jusqu'à atteindre 27% (après 30 minutes de maintien). Naturellement, la vitesse de la cristallisation a tendance à augmenter avec la température de recuit, et on note ainsi les plus grandes valeurs à 160°C où le taux enregistré passe de 4% à 28% pour garder cette valeur même après 30 minutes de maintien. Nous notons que le PET à l'état initial (après trempe) n'avait pas un aspect entièrement transparente, nous nous attendions à ne pas trouver un PET complètement amorphe d'où les 4% du taux calculé pour un PET à l'état initial (juste après la trempe).

## 2.2 Résultats de la diffraction des rayons X en transmission

### 2.2.1 Résultats de diffraction aux grands angles (WAXS)

La calorimétrie différentielle n'est pas la seule technique que nous avons utilisée pour valider les mesures obtenues et vérifier les taux de cristallinité calculés. Nous avons fait appel, en parallèle, aux diffractions des rayons X aux grands et petits angles (Boller, Wunderlich, 1994). Le diffractogramme aux grands angles est illustré dans la figure III.5 qui

représente une comparaison entre le PET amorphe, et le PET maintenu à 120°C pendant 2, et 30 minutes. L'apparition de deux pics ($\bar{1}11$,$\bar{1}10$), informe sur l'apparition de la phase cristalline. Naturellement, plus le temps de maintien est grand, plus le taux de cristallinité augmente. Et ceci est valable pour aussi bien pour un maintien à 120, 140 et 160°C.

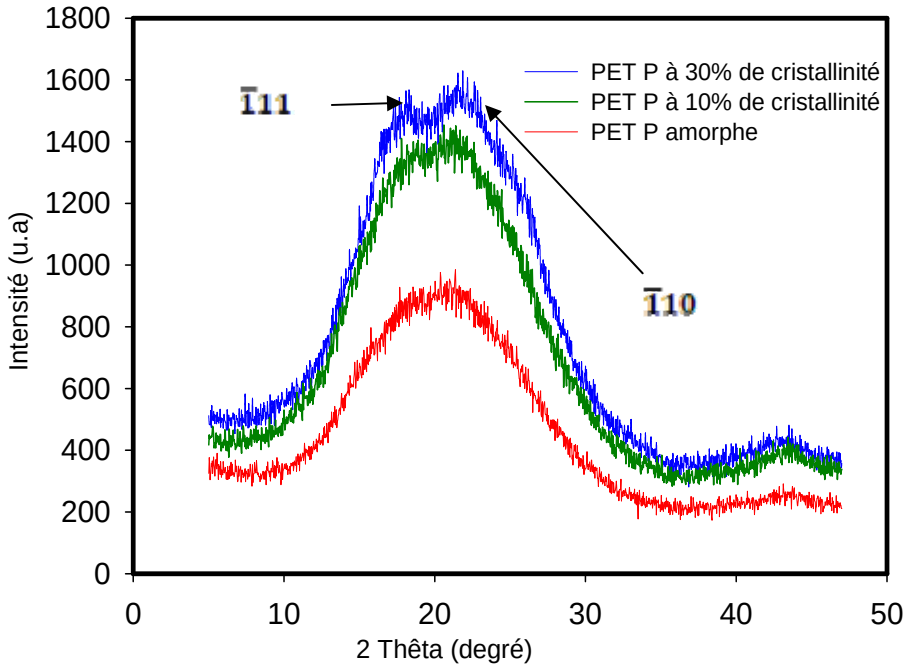



**Figure III.5** : comparaison des spectres de diffraction des rayons X aux grands angles des échantillons recuits à 120°C par rapport au PET amorphe

Le spectre de diffraction des rayons X nous a permis de mesurer les taux de cristallinité (Herman *et al*, 1948), de mesurer les longues périodes et ainsi de déterminer les épaisseurs des phases cristalline et amorphe. Les mesures des taux de cristallinité calculés sont représentées dans la figure III.6.

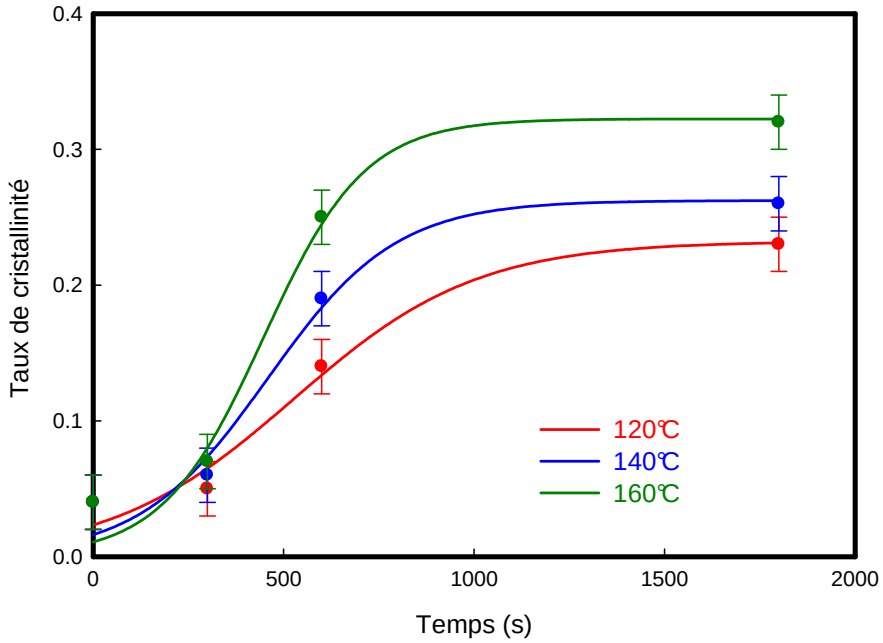



**Figure III.6**: évolution des taux de cristallinité des échantillons PET mesuré par DRX aux grands angles.

La tendance générale de l'évolution des taux de cristallinité est similaire également, et rejoint les mesures de DSC. Nous constatons bien une croissance des taux de cristallinité aussi bien en fonction du temps de maintien qu'en fonction de la température du recuit.

### 2.2.2 Résultats de diffraction aux petits angles (SAXS)

- Mesures de la longue période

Devant la croissance du taux de cristallinité obtenue par mesures DSC et DRX, nous nous interrogeons sur l'évolution de la longue période (voir figure I.3, b) ainsi que celle des épaisseurs des phases présentes. La figure III.7 montre les résultats obtenus.

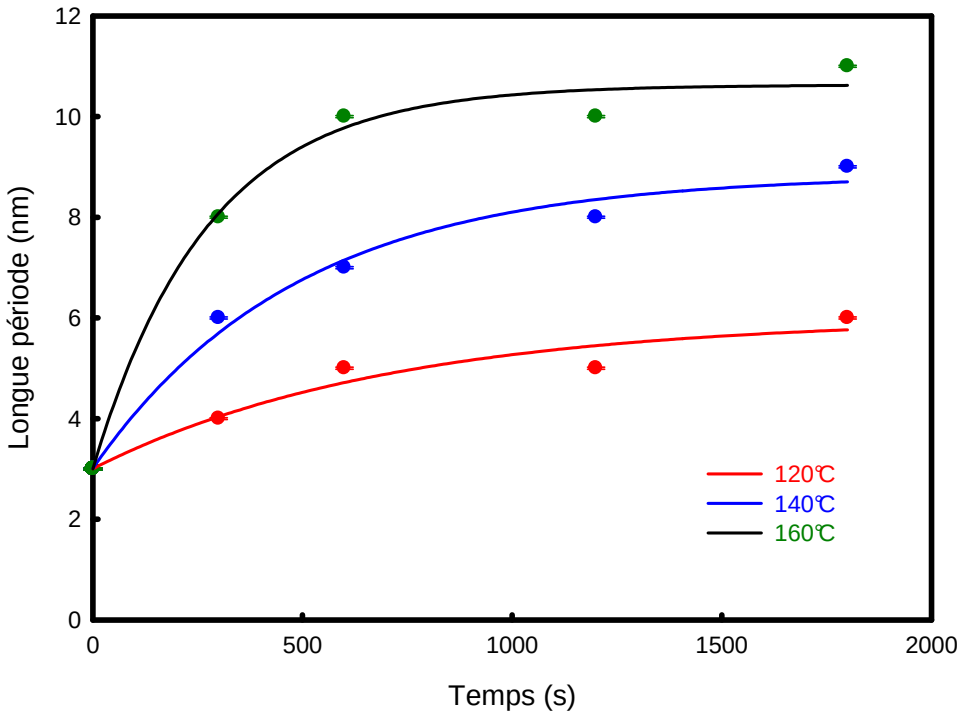



**Figure III.7** : évolution des longues périodes

La détermination des longues périodes a été effectuée par la loi de Bragg (chapitre II§2.1.4) appliquée aux données de diffraction des rayons X aux petits angles. Les valeurs mesurées concernent les échantillons maintenus 5 minutes à la température de recuit. Ce sont des échantillons ayant un taux de cristallinité supérieur à 10%. C'est dire qu'ils permettent de donner une diffusion suffisamment élevée pour conduire à des temps de pause raisonnables. Les incertitudes expérimentales relatives aux mesures par DRX sont estimées à 3%. La longue période augmente rapidement après 500 secondes pour atteindre 4nm , 6nm, et 8nm respectivement pour des températures de maintien de 120, 140, et 160°C.

D'une autre part, puisque le matériau cristallise (figure III.6). Plusieurs possibilités sont discutables dans ce cas de figure : i) la formation de cristallites dans la phase amorphe indépendamment de la phase cristalline déjà présente, ii) présence d'un des processus de cristallisation secondaire comme nous le discuterons plus tard dans ce chapitre, iii) ou simplement une croissance des épaisseurs des lamelles cristallines existantes, et dans ce dernier cas, nous nous attendons à trouver une diminution de l'épaisseur de la phase amorphe accompagnée d'une augmentation de l'épaisseur de la phase cristalline.

- Mesures des épaisseurs des phases présentes

La densité de la phase amorphe étant très proche de celle de la phase cristalline, nous considérons $\rho_c/\rho_a$**=1,09**. Ainsi, le calcul des épaisseurs a été est déterminé par les relations (15) et (16).

D'après la figure III.8, nous voyons bien une augmentation des épaisseurs de la phase cristalline, mais plus loin (figure III.9), nous constatons une phase amorphe qui ne bouge pas quelle que soit la température de cristallisation considérée parmi les choix discutés dans cette expérience. A l'issue de ce résultat, nous gardons plutôt les deux premières possibilités, discutées dans le paragraphe précédent, mais une croissance des épaisseurs des lamelles cristallines existantes n'est pas vérifiée dans ce cas.

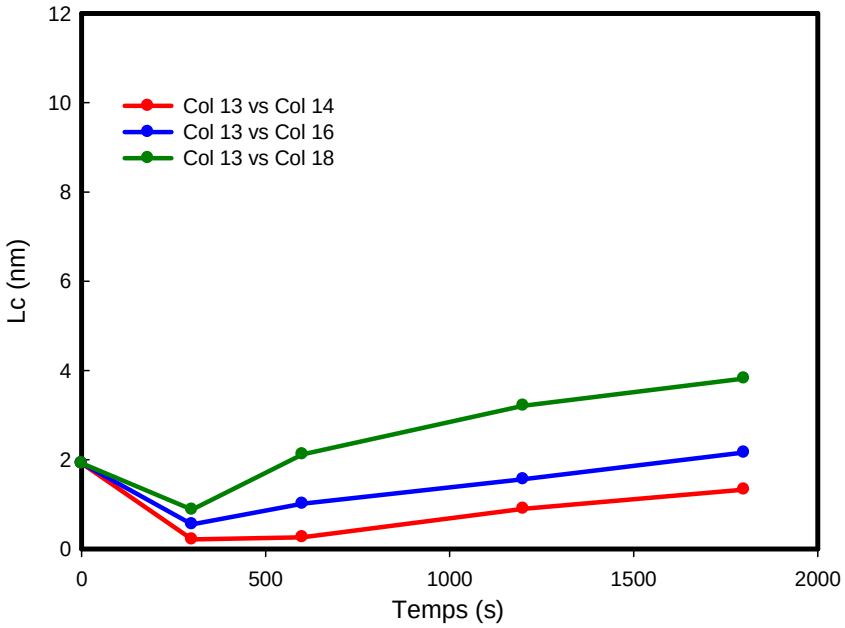



**Figure III.8** : évolution des épaisseurs des phases cristallines dans le PET dans le cas des températures étudiées *i.e.*120°C, 140°C, 160°C.

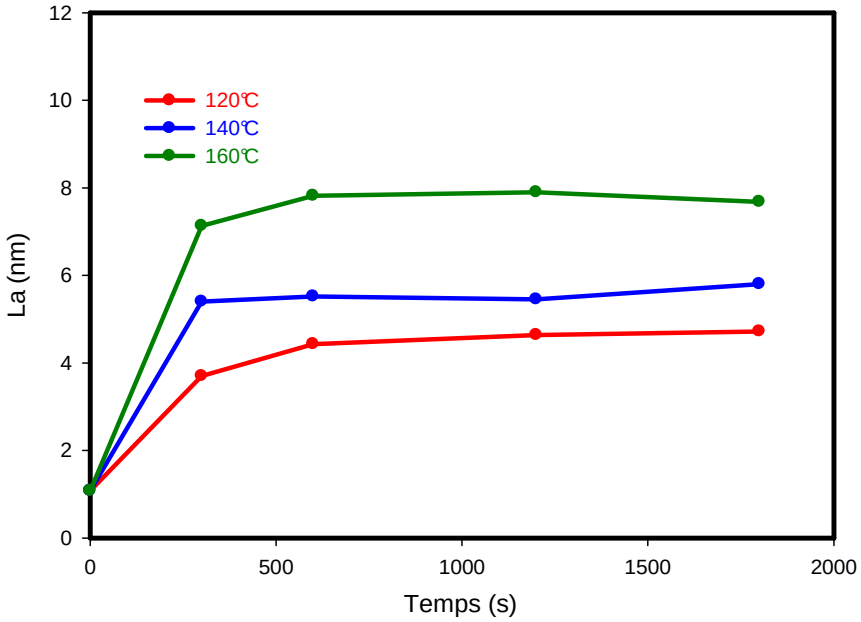



**Figure III.9**: évolution des épaisseurs des phases amorphes pour le PET dans le cas des températures étudiées *i.e.*120°C, 140°C, 160°C.

### 2.2.3 Application des modèles théoriques

Selon les résultats illustrés dans les figures III.8, et III.10, et en tenant en compte l'hypothèse de cristallisation isotherme, nous retenons que au-dessus de 120°C, les cinétiques deviennent rapides. Des valeurs élevées du taux de cristallinité sont atteintes dès 5 minutes de maintien à 140 et 160°C : respectivement, 22% et 26%. On note également, de manière globale que les taux de cristallinité sont d'autant plus élevés que la température et le temps de maintien sont grands. Néanmoins, nous nous trouvons devant la question suivante : de quelle manière le PET étudié cristallise-t-il ? Afin de tenter de répondre à ceci, nous avons entamé un calcul des coefficients d'Avrami afin de situer la morphologie de cristallisation. La détermination des coefficients d'Avrami–Evans passe par le traçage des droites dont l'équation est extraite des formules D'Avrami-Evans. Ainsi, nous rappelons, pour la cristallisation isotherme, la loi donnée par l'équation (4):

Nous rappelons que c'est une équation dont la pente donne les coefficients d'Avrami. Donc à température fixée, on constitue une courbe de pente *n* qu'il faut en tracer pour plusieurs températures afin de moyenner.

En comparant les résultats expérimentaux aux théories rappelées dans le paragraphe (Chapitre I, §2.1). Les droites de l'équation 25 pour chaque température, sont représentées dans la figure III.10.

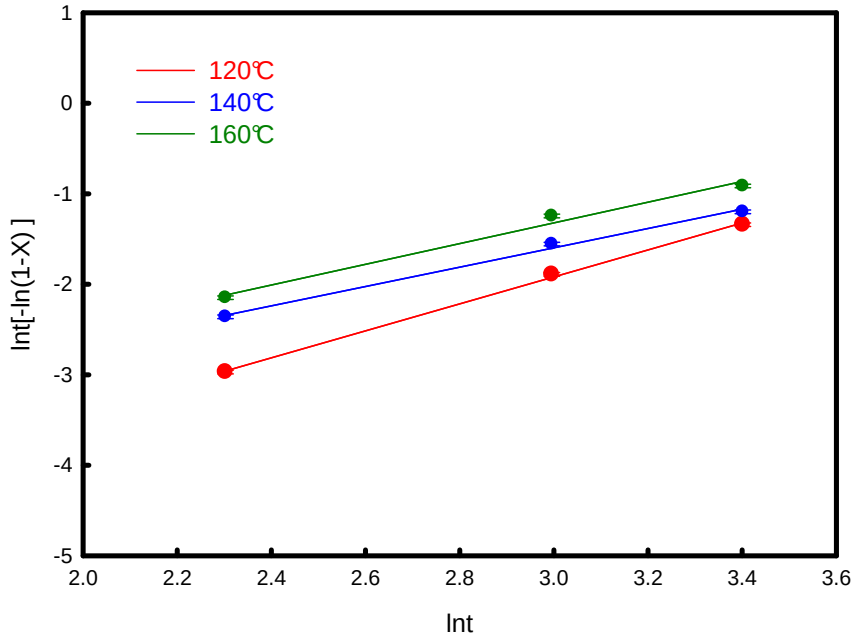



**Figure III.10** : détermination du coefficient d'Avrami pour le PET dans le cas des températures étudiées *i.e.*120°C, 140°C, 160°C.

L'intersection des droites avec l'axe des ordonnées permet de déterminer la constante de vitesse *k*. La pente représente le coefficient d'Avarmi *n* recherché. Nous résumons le résultat dans le tableau III.1.

**Tableau III.1** : récapitulatif des coefficients d'Avrami calculés et les valeurs de la constante *k*.

| | 120°C | 140°C | 160°C |
|---|---|---|---|
| Le coefficient d'Avrami (*n*) | 1.5 | 1.07 | 1.14 |
| La constante de vitesse (*k*) | 1,66 $10^{-3}$ | 8,23 $10^{-3}$ | 8,65 $10^{-3}$ |

Le coefficient d'Avrami est d'une valeur proche de *n*=1. Ce qui est défini, selon Avrami-Evans, dans le cas d'une cristallisation hétérogène, que la croissance est sous forme

de fibrilles (bâtonnets). Nous considérons le cas hétérogène car nous avons pu voir la présence d'impuretés dans le polymère dont nous avons vérifié la composition. Il s'est avéré que le polymère contient une quantité considérable d'agent nucléants (voir plus loin dans ce chapitre, §II.1.1.1). Plusieurs travaux ont montré l'impact des agents nucléants sur la géométrie de la cristallisation qui se traduit par une diminution du coefficient d'Avrami on cite Jiang *et al.* (2007) qui ont trouvé pour un PET vierge cristallisé à 210°C, n=2,57±0,1, alors que pour un PET/talc n=1,81±0,1. Cependant, ce n'est pas l'unique explication de la diminution observée dans notre cas. La morphologie déduite du calcul du coefficient d'Avrami ne tient pas compte de la cristallisation secondaire, entre autre, comme nous l'avons signalé dans le paragraphe (Chapitre I, § 2.1).

En effet, la structure cristalline partiellement formée dans un polymère semicristallin, change selon les conditions de cristallisation (la température initiale, la vitesse de refroidissement, les traitements thermiques…). De manière générale, lorsque la cristallisation primaire est achevée, le processus de formation de cristaux continue (la cristallisation secondaire). Ce genre de cristallisation apparait selon deux mécanismes: par « mode d'insertion » ou par « cristallisation de surface » (Strobl, 1997).

Dans le mode d'insertion, et durant le grossissement des sphérolites, les chaines non cristallisables (des parties de chaines) se regroupent dans certaines zones dans la phase amorphe. Leur rapprochement conduit à une cristallisation qui commence à la fin de la cristallisation primaire ($T_0$). Au cours du refroidissement à $T_1 < T_0$, des lamelles cristallines apparaissent avec des épaisseurs qui diminuent en fonction de la température (figure III.11). Ainsi des lamelles cristallines s'insèrent au sein de la phase amorphe.

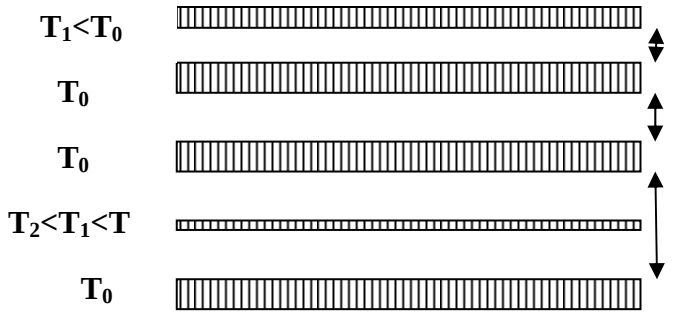



**Figure III.11**: apparition de lamelles cristallites dans la phase amorphe la plus épaisse suite à a la cristallisation secondaire

Un autre mécanisme de cristallisation a été proposé, lorsque dans certain cas on observe une augmentation du taux de cristallinité sans extraire aucune apparition des cristaux au sein de la phase amorphe la plus épaisse. Il s'agit une croissance de lamelles cristallines en longueur avec des épaisseurs toujours décroissantes en fonction de la température (figure III.12). Ce cas de figure est dû à la position non horizontale des lamelles (légèrement inclinées).

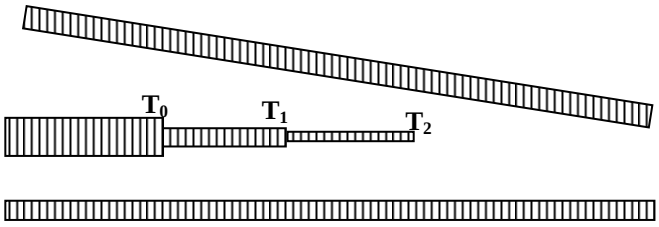



**Figure III.12** : développement des lamelles cristallines entre lamelles inclinés. T0 : fin de la cristallisation primaire, et continuation de la cristallisation secondaire avec l'apparition des épaisseurs décroissantes (Strobl, 1997).

Par contre, le mode : « cristallisation de surface » représente un cas très particulier à l'opposé du premier mode qui est la règle dans ce cas.

D'autre part, l'homogénéité des matériaux n'est pas souvent vérifiée, et nous considérons que les données illustrées sont uniquement à titre indicatif de l'allure des évolutions. Quant à la précision des valeurs, elle est tributaire aussi bien des hypothèses prédéfinies que des erreurs liées aux matériels techniques employés. Ainsi, bien que la DSC reste l'une des techniques les plus utilisées pour l'étude des cristallinités, l'interprétation des thermogrammes n'est pas encore entièrement maitrisée par les logiciels commerciaux. La détermination de la ligne de base manque de précision à cause de plusieurs perturbations qui peuvent avoir lieu (le problème de fusion et recristallisation). De même pour la ligne de base déterminée par le logiciel de traitement des données des mesures aux diffractions des rayons X. elle est définit comme une fonction d'une gaussienne représentant la diffraction du matériau 100% amorphe. Or, le PET, même après fusion et trempe n'était pas entièrement amorphe, puisque nous avons calculé un taux de cristallinité entre 3 et 4%.

### 2.3 La morphologie cristalline : observations au microscope optique

Par ailleurs, et dans le cas du PET, la structure développée au cours de la cristallisation thermique, c'est-à-dire au cours du recuit ou d'un refroidissement lent, est comparable aux

autres polymères semi-cristallins. Elle est constituée de lamelles cristallines en alternance avec la phase amorphe (Ward, 1985). En ce qui concerne les polymères, il est primordial de prendre en compte les aspects spécifiques de la structure particulière imposée par les chaines macromoléculaires (Strobl, 1997) (Etienne et *al*. 2002). Ainsi une même chaine peut appartenir à la phase amorphe et à plusieurs cristallines. Les cristallites sont formées de chaines repliées et présentent des propriétés anisotropes, elles sont également cristallines sont orientées radialement et constituent des sphérolites.

La vitesse de refroidissement de l'état liquide est également un des paramètres influençant directement la morphologie cristalline. Ainsi à une vitesse suffisamment lente des sphérolites d'une moyenne de diamètre de 10μm peuvent se développer. Si l'on refroidi à des vitesses très grandes, le polymère n'a pas le temps de cristalliser. Dans ce qui précède, nous avons choisi un refroidissement immédiat juste après fusion des échantillons en PET pour obtenir un état amorphe.

Dans ce qui suit, nous nous sommes intéressés à l'étude de la morphologie du PET à l'été initial (avant vieillissement thermique) et allons présenter les résultats d'une cristallisation isothermes que nous avons effectué dans l'objectif d'observer la formation des sphérolites. Les observations microscopiques visant l'évolution de la morphologie du PET durant son vieillissement (MEB, AFM) seront abordées ultérieurement dans ce manuscrit (Chapitre III, §II.1.1).

Le principe consiste à porter un échantillon de PET jusqu'à fusion, puis le tremper immédiatement afin d'obtenir un PET amorphe. Ensuite l'échantillon est porté jusqu'à des températures proche de la température de fusion (220 et 235°C) afin d'obtenir des tailles suffisamment grande lors de la cristallisation. Dans un premier lieu, nous avons porté un film du PET étudié jusqu'à 220°C. Les images ont ensuite été prises à faible grossissement successivement après : 2, 5, et 10 minutes de cristallisation. Nous présentons dans la figure III.13 les résultats obtenus. Dans un second temps, la cristallisation a été lancée à 235°C pendant 1h30min (figure III.14).

Pour le premier cas, et à la vue des images (figure III.13), nous constatons un début de cristallisation par l'apparition de particules à faible taille (<1μm) qui semblent êtres des sites de germination (figure III.13-a)). Après 2 minutes de maintien à 220°C, les particules se multiplient rapidement pour atteindre une large surface (à 10min de maintien : figure III.13-c). À ce stade, il est possible de dire que la cristallisation agit essentiellement par la nucléation

plutôt que par la croissance des nucleus initiaux. En revanche, après 1h30min de maintien à 235°C (figure III.14), nous avons observé l'apparition des particules mais images observées ne ressemblent pas aux formes classiques reconnues pour les sphérolites (les croix de Malte), il s'agit plutôt d'agrégats anisotropes qui pourraient être des accumulations de cristaux. La taille des agrégats n'excède pas les 10µm.

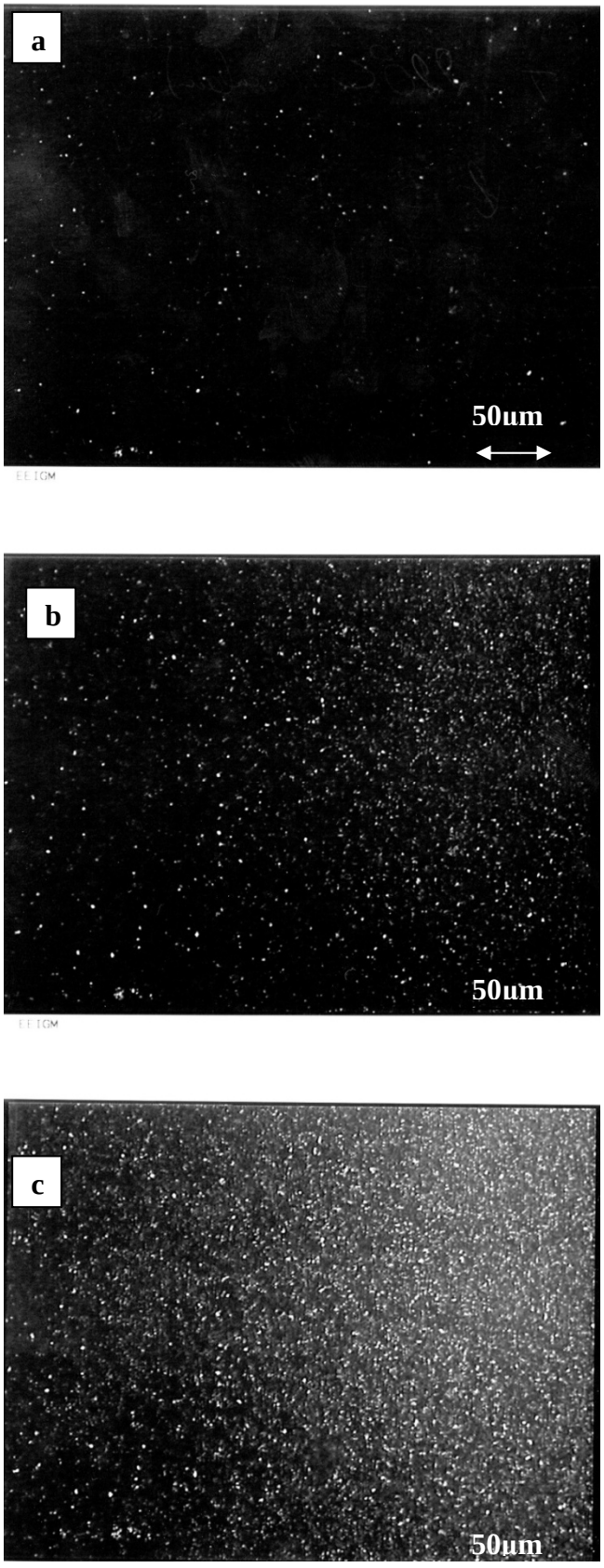



**Figure III.13** : cristallisation isotherme du PET sous microscope polariseurs croisées à 220°C.a) maintien pendant 2min, b) maintien pendant 5min, c) maintien pendant 10min

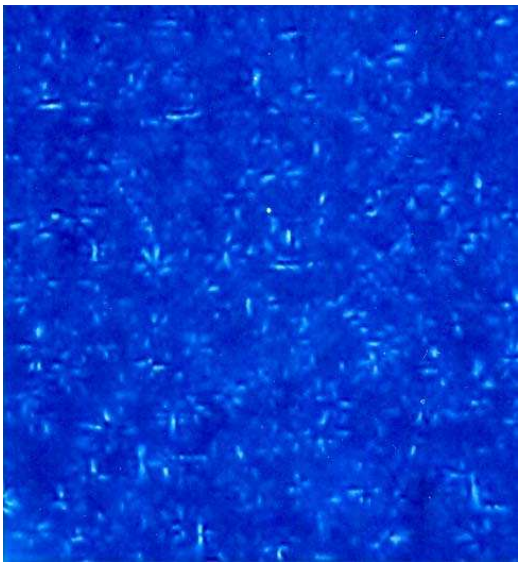


**Figure III. 14** : cristallisation isotherme d'un film PET d'épaisseur 100µ à 235°C pendant t=1h30min.

## 3. Le comportement mécanique du PET à l'état initial

Dans cette partie nous abordons les propriétés mécaniques du PET étudié à l'état initial non vieilli en traction uniaxiale. Dans un premier paragraphe nous étudions l'influence de la vitesse de traction sur le comportement mécanique. Dans cet essai, le choix de la température a été fixé à 30°C afin d'exclure l'influence de la transition vitreuse. Cette première expérience a permis de faire le choix d'une vitesse de déformation que nous allons retenir pour le reste des essais dans cette synthèse. La vitesse choisie permet de mettre en évidence toutes les étapes connues dans la littérature lors de la traction uniaxiale sur le PET. Ainsi, nous allons garder la valeur sélectionnée comme vitesse de traction dans le but d'étudier cette fois l'effet de la température de l'essai. Les températures sont choisies de manière à avoir l'influence à une température en dessous, aux alentours et au-dessus de la transition vitreuse (Tg).

### 3.1 Influence de la vitesse de déformation

Les courbes de la figure III.15 représentent le comportement plastique du PET en traction uniaxiale à trois températures différentes : 30°C, 80°C, 100°C, pour chaque cas trois vitesses de déformation sont exploitées : $\dot{\varepsilon}=5.10^{-3}s^{-1}$, $\dot{\varepsilon}= 10^{-3}s^{-1}$, $\dot{\varepsilon}=5.10^{-4}s^{-1}$.

Le premier résultat (figure III.15 (a)), correspond à l'essai effectué à 30°C. La courbe fait apparaître trois stades distincts : un premier stade qui correspond au comportement viscoélastique initial (Schultz, 1974) (Liu et Harrison, 1988). La limite élastique atteint 84 MPa lorsque la vitesse de déformation est de $\dot{\varepsilon}=5.10^{-4}s^{-1}$, et atteint 82 MPa quand la vitesse de déformation est de $\dot{\varepsilon}=5.10^{-3}s^{-1}$. Au cours de cette phase, en absence de contrainte, le matériau reprend son état initial après suppression de contrainte.

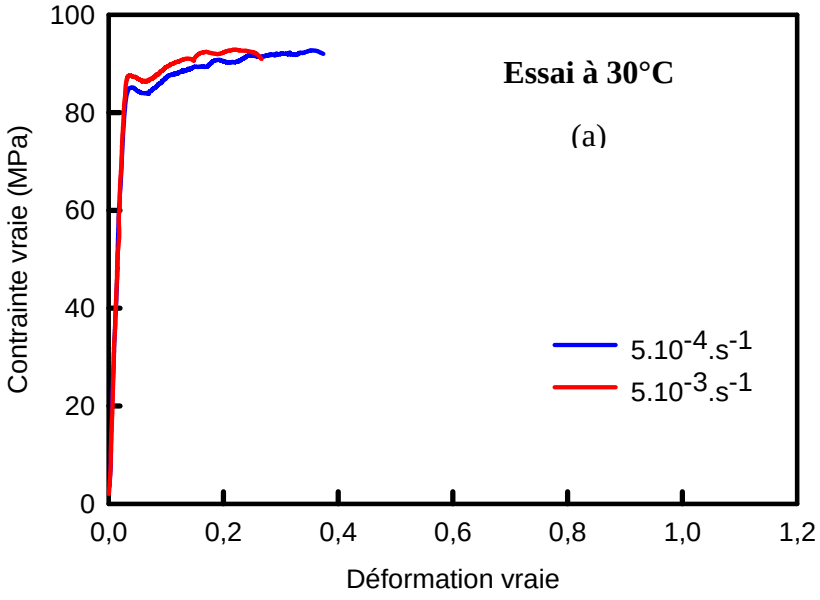
La seconde partie de la courbe (a) se caractérise par un comportement transitoire qui apparait juste après la limite élastique (ε=0,05) et qui se traduit par l'apparition d'un « crochet » ou un maximum local de contrainte. Juste après ce maximum, la contrainte chute brusquement pour atteindre une valeur minimale après laquelle commence une évolution stable.

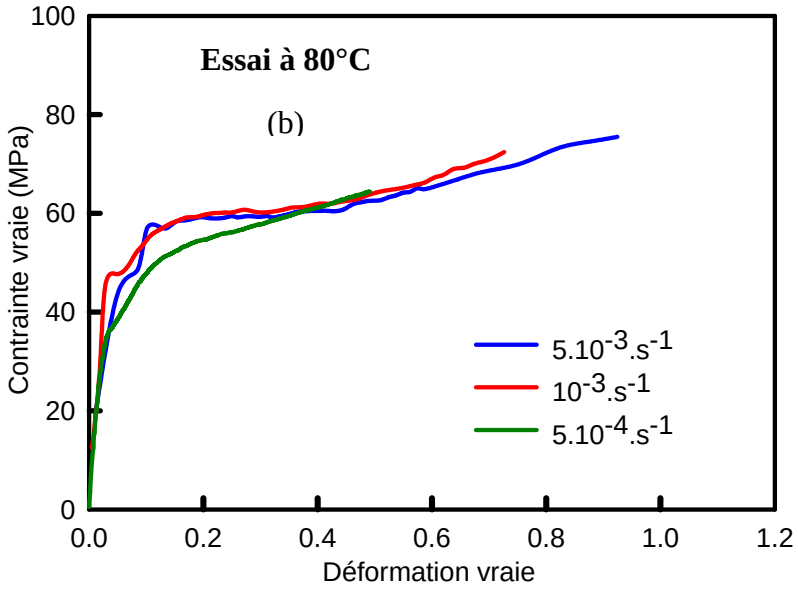
Finalement, apparaît un stade constant sous forme de plateau horizontal avec une variation très faible des contraintes (à partir de ε=0,1) qui continue jusqu'à la rupture. La vitesse de traction uniaxiale influence visiblement le comportement mécanique (G'sell & Jonas, 1981) (Ouali et *al*, 1993). L'ensemble des essais effectués à différentes températures met en évidence ce résultat. Ainsi, à 30°C (figure III.15, (a)), et à une vitesse de déformation élevée ($\dot{\varepsilon}=10^{-3}s^{-1}$), le matériau casse immédiatement se limitant au stade élastique. Les chaines macromoléculaires n'ont pas suffisamment de temps pour répondre à la contrainte appliquée. Par contre à une vitesse de déformation de $\dot{\varepsilon}=5.10^{-3}s^{-1}$, nous avons pu enregistrer la courbe contrainte vraie-déformation vraie dépassant le stade du crochet. La limite élastique ainsi que la valeur maximale atteinte au niveau du plateau final, sont légèrement plus élevées que ce qui est enregistré pour une vitesse de déformation de $\dot{\varepsilon}=5.10^{-4}s^{-1}$. On note un écart de 2,5%.

En ce qui concerne l'essai effectué aux alentours de la transition vitreuse (figure III.15, (b)), nous notons que même à vitesse élevée l'essai est fait jusqu'à rupture. La limité élastique est quasiment la même pour $\dot{\varepsilon}=5.10^{-3}s^{-1}$ et $\dot{\varepsilon}=10^{-3}s^{-1}$. En revanche, on remarque que l'amplitude du « crochet » presque disparaît pour $\dot{\varepsilon}=5.10^{-4}s^{-1}$. La limite élastique pour ces mesures a largement diminué (42%) par rapport à une traction à 30°C : on note (50 MPa à $\dot{\varepsilon}=5.10^{-3}s^{-1}$ et presque 40MPa à $\dot{\varepsilon}=5.10^{-4}s^{-1}$). Cette zone est très sensible aux fluctuations de la température dues à l'appareillage, ainsi qu'à la vitesse de déformation. Ainsi, les courbes à grande vitesse de déformation sont semblables à celle effectué au dessous de la Tg (30°C),

alors qu'à $\dot{\varepsilon}$=5.10$^{-4}$s$^{-1}$, on constate une disparition du crochet qui s'accompagne d'une diminution du module de Young.

A 100°C (figure III.15, (c)), l'influence de la vitesse est complètement effacée. Ainsi les courbes se présentent de manière similaire, commençant par un stade viscoélastique suivi immédiatement d'un domaine plastique sans la présence du crochet qui apparait au seuil de plasticité à des essais en dessous de la Tg (Figure III.15 (a)). On note également que le module de Young a largement diminué : 475 MPa pour une traction à 100°C à $\dot{\varepsilon}$=5.10$^{-4}$s$^{-1}$par rapport à 2300 MPa calculé pour un essai à 30°C pour la même vitesse de déformation.



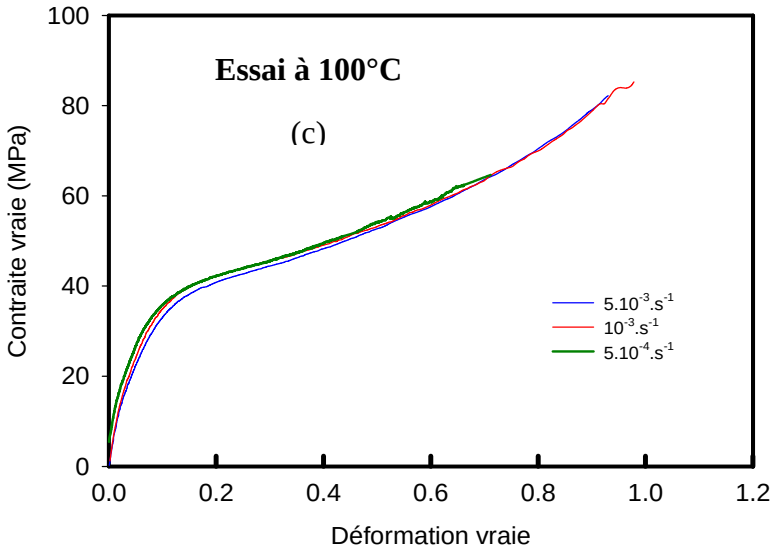



**Figure III.15** : influence de la vitesse de déformation vraie sur le comportement mécanique du PET étudié en traction uniaxiale :

a) à 30°C.

b) à 80°C.

c) à 100°C.

Quelques soient la température et la vitesse de l'essai, les courbes enregistrées (figures III.15), permettent de distinguer trois domaines caractérisant l'état du matériau. Le passage par chacun des stades traduit un processus de séparation qui diffère selon l'échelle considérée : au niveau de la phase amorphe, de la phase cristalline, des sphérolites (Shultz, 1979) (Nitta *et al.*, 2000).

En effet, pour un polymère semi-cristallin sollicité mécaniquement, l'évolution de la microstructure peut mettre en cause plusieurs processus élémentaires impliquant chaque phase mais également chaque interface. Ainsi, le comportement macroscopique devient largement sensible aux modes de sollicitation (traction, compression cisaillement,…), mais également aux conditions de l'essai (température, vitesse, pression, histoire thermique, l'environnement …). Pour mieux expliquer les mécanismes qui opèrent durant la traction uniaxiale, nous analysons dans cette partie les déformations plastiques des polymères semi-cristallins et considérons la complexité des interactions mécaniques qui peuvent avoir lieu dans un milieu hétérogène où il faut considérer la contribution des deux phases existantes : amorphe et cristalline.

### ❖ La déformation plastique dans la phase cristalline

Les recherches effectuées à ce sujet ont globalement montré qu'un polymère semi-cristallin, sous une traction uniaxiale, peut se déformer selon le glissement des plans cristallographiques (Peterlin, 1971). On évoque également dans la littérature certains mécanismes rarement observés comme le maclage ou la transformation martensitique (Bowden, 1974) (Lin, 1994). Nous rappelons principalement, dans cette partie, le mécanisme du glissement des lamelles cristallines.

Un système de glissement est défini par le plan de glissement (hkl) et la direction de glissement (Kelly, 1979). Ce mécanisme de déformation est le plus important du fait qu'il permet d'aboutir à des déformations plastiques plus grandes. Les plans et les directions de glissement sont souvent ceux les plus denses. On appelle « système de glissement facile » le système qui permet de déclencher un glissement à plus faible cission résolue dans le plan et la direction du glissement. La contrainte nécessaire pour ceci, qu'on appelle la contrainte résolue s'exprime selon la relation suivante :

$$\tau = \sigma . \cos\alpha . \cos\beta \qquad (23)$$

Tel que $\sigma$ est la contrainte appliquée $\alpha$ est l'angle entre une force appliquée et la direction du glissement, et $\beta$ représente l'angle entre la force et le plan normal du glissement.

Le glissement a lieu lorsque cette contrainte atteint une valeur critique. On définit cette valeur comme la « contrainte résolue critique » CRSS (critical resolved shear stress) (Haudin, 1982), (Dahoun, 1992). Dans cette condition, le processus de déformation plastique opère selon deux cas : i) un glissement parallèle aux chaînes (chain slip). Dans ce mode, l'axe des hélices est toujours l'axe du réseau cristallin. Ce système de glissement est de type {hkl}<001>. Dans l'exemple du PE, Young et al. (1973) ont donné des CRSS entre 10 et 15MPa respectivement pour des systèmes {100}<001> et {010}<(001), ii) un glissement perpendiculaire aux chaînes (transverse slip) où le glissement suit une direction perpendiculaire à l'axe des cristaux. Ce dernier est de type {hk0} <uv0>. Nous citons le même exemple du PE où, dans le cas de glissement perpendiculaire, deux systèmes entrent en compétition. Par ailleurs, il faut savoir que dans le cas de matériaux isotropes, plusieurs systèmes de glissement entre en jeu. Dans le cas des polymères semi-cristallins, le mécanisme préférentiel reste le glissement dans la direction des chaines (Young 1973).

Sur le PET, Bellare (1993) a effectué des mesures de bi poinçonnement sur des échantillons de PET semi-cristallins. Il a constaté que le mécanisme de glissement de chaînes {100} <001> est le plus dominant du fait de la faible CRSS. Le mécanisme de glissement transverse a été observé pour des taux de compression supérieur à 2,6, et on note pour le PET le système {100} <010> qui contrôle l'orientation de la structure du cristal.

❖ **La déformation plastique dans la phase amorphe**

L'évolution des tailles de cristallites sollicitées thermiquement ou mécaniquement, avait fait l'objet de multiples études visant à caractériser le comportement mécanique dans un semi-cristallin. Le but est de voir et d'analyser les processus qui s'enchainent lors d'une déformation à l'échelle sphérolitique voire lamellaire. Quelques unes de ces études (Schultz, 1974),(Friedrich., 1983), ont mit en place des mécanismes de déformation des polymères semi cristallins. Dans le cas de ce dernier, il faut tenir en compte que la phase cristalline ainsi que la phase amorphe se déforment simultanément et en interagissant pendant la modification de la morphologie. Etudier chaque phase à part est un moyen de simplification de la modélisation.

La phase amorphe est une partie du polymère qui permet la transmission de la contrainte d'une cristallite à une autre. Elle est constituée d'une proportion libre sous forme d'enchevêtrement, et d'une autre liée aux lamelles des cristallites. Quant à sa déformation, il existe deux modes: le glissement interlaméllaire (cisaillement parallèles de deux lamelles cristalline (figure III.16, a), (Haudin *et al*, 1995)), et la séparation interlamellaire (augmentation de la longue période (figure III.17, b), les lamelles se déplacent dans un sens perpendiculaire (Peterlin (1970)). Ce type de déformation au sein de la phase amorphe engendre une diminution de la densité et une création de microcavités (Friederich (1983), Thijssens et al 2000).

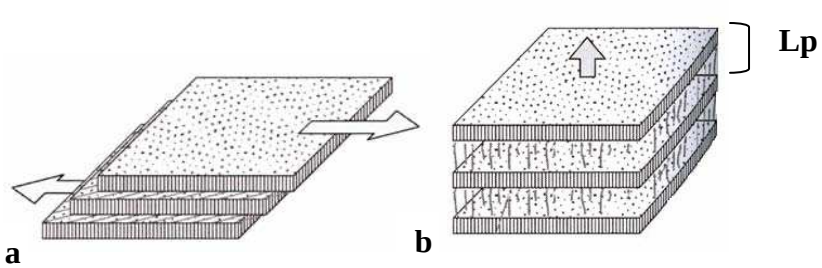



**Figure III.16**: le mécanisme de déformation interlamellaire.(Haudin,G'sell,1995).

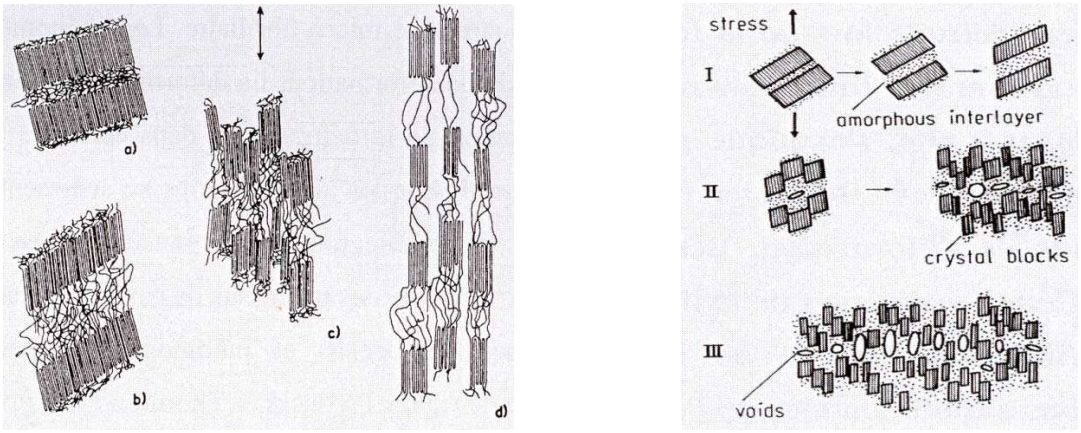
a: glissement interlamellaire.

b : séparation interlamellaire

Dans la phase cristalline, seuls sont actifs les systèmes de glissement dont le plan contient l'axe des chaînes (Peterlin, 1971), et le processus de glissement peut être parallèle ou perpendiculaire au chaînes des lamelles cristallines.

En ce qui concerne la fragmentation des lamelles cristallines, deux possibilités peuvent représenter la séparation des lamelles: (Friedrich., 1983) et (Schultz, 1974) .

La figure III.17 illustre les modèles de séparation proposés par Friedrich., 1983) et (Schultz, 1974) :




**a** **b**

**Figure III.17**: mécanisme de fragmentation des lamelles cristallines :
a : modèles de Schultz (1974) sans cavitaion.
b : Friedrich (1983) avec cavitation.

Nitta et Takayanagi (2000) ont, eux, proposé un mécanisme montrant le processus de déformation possible lorsque les lamelles cristallines possèdent une orientation défavorisant les mécanismes de types cristallographiques (figure III.18).

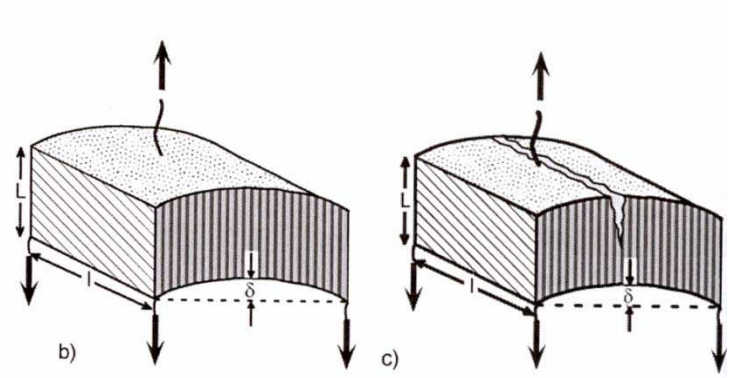



**Figure III.18**: b : flexion des lamelles.

c : rupture des lamelles Nitta et Takayanagi (2000).

Quant aux sphérolites, elles se déforment par une combinaison de deux processus. Une déformation homogène qui se caractérise par une déformation simultanée de toutes les régions des sphérolites qui évoluent vers une forme ellipsoïdale avant destruction totale. Une déformation hétérogène qui se différencie par une localisation de la déformation dans certaines régions qui subissent une déformation intersphérolitique/intrasphérolitique alors que d'autres n'en subissent aucune (Hay, et al. 1965) (Zhou et al. 1982), les sphérolites y sont ensuite transformés en microfibres. L'intensité des déformations homogène et hétérogène dépend des conditions expérimentales de l'essai mécanique.

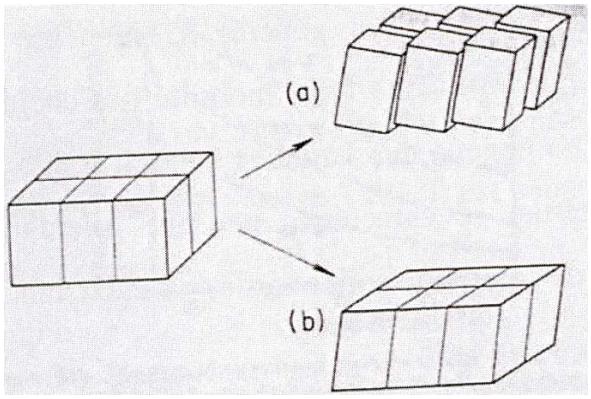



**Figure III.19**: mécanisme de déformation homogéne et inhomogène (a) et homogène (b) des lamelles cristallines (Gaucher-Miri, Séguéla 1997).

Par ailleurs, à l'intérieur des sphérolites, la déformation des lamelles dépend de l'orientation de chaines cristallisées par rapport à l'axe des sollicitations, ainsi on distingue (Aboulfraj et al, (1995)).

- Une région équatoriale ;
- Une région diagonale ;
- Une région polaire.

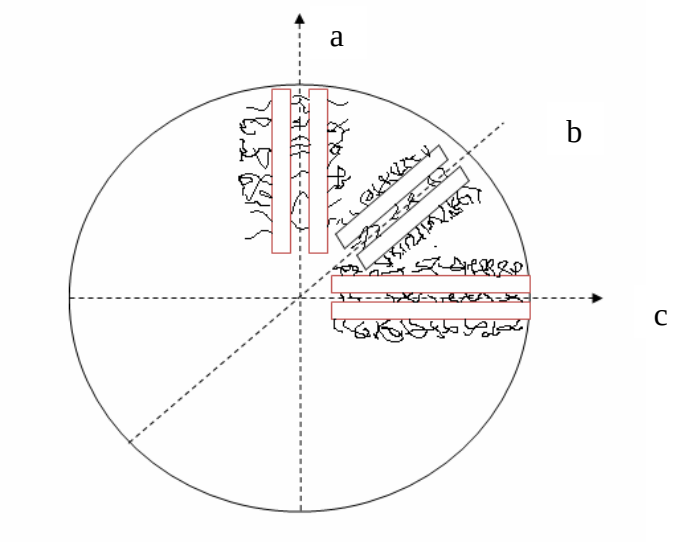



**Figure III.20** : déformation des régions : a : polaires, b : diagonales, c : équatoriales.

A la lumière de ce qui a été rappelé dans ce chapitre, et en considérant nos résultats (figure III.15), nous notons que la contrainte au seuil de plasticité $\sigma_y$ se montre sensible à la variation de la vitesse de traction uniaxiale (figure III.15 a), b)), ce changement, bien que faible, est plus marqué à T≤Tg. L'effet de la vitesse est quasiment supprimé pour T>Tg figure III.16 c). La déformation $\varepsilon_y$ correspondante au seuil de plasticité $\sigma_y$est quasiment constante ($\varepsilon_y = 0{,}04$ ). A l'échelle microscopique, plusieurs mécanismes ont lieu selon le domaine considéré.

Ainsi, dans le domaine viscoélastique, si la contrainte est supprimée, le matériau reprend son état initial. À l'échelle lamellaire, ceci est piloté par un processus de déformation de la phase amorphe : glissement et séparation interlamellaire. A la frontière de la limite élastique, les chaines amorphes sont sujettes à un phénomène d'écoulement visqueux (Castagnet *et al.* 2000) qui continue à opérer jusqu'à ce que les molécules atteignent leur maximum d'étirement. A ce stade nous parlons du seuil de plasticité. Au niveau du « crochet » que nous observons pour T≤Tg, une brusque diminution des contraintes est enregistrée. Cette zone transitoire caractérise la striction (située au niveau du défaut usiné à

l'avance) et informe sur le déclenchement du domaine plastique par glissement des chaines macromoléculaires qui continue jusqu'à la rupture de l'éprouvette.

A partir des courbes illustrées dans la figure III.15, l'effet de la vitesse est bien visible notamment pour des T=30°C et T=80°C. À l'échelle microscopique, lorsque la vitesse de déformation est faible, les chaines macromoléculaires prennent le temps nécessaires pour se réorganiser dans l'espace. Ainsi, il ne faut pas une contrainte élevée pour déformer l'échantillon. Par contre à grande vitesse c'est le contraire qui a lieu, d'où les valeurs élevées des contraintes vraies.

### 3.2 Influence de la température

Nous observons dans la figure III.21 l'effet de la température sur le comportement mécanique en traction uniaxiale du PET, à une vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}=5.10^{-4}.s^{-1}$ $\dot{\varepsilon} = 5.10^{-4}s^{-1}$. A une température d'essai de 30°C (largement en dessous de la Tg), on note une contrainte au seuil de plasticité de $\boldsymbol{\sigma_y}$=82 MP pour laquelle on note également un module de Young de 2100MPa. A 70°C (aux alentours de la Tg), nous remarquons une diminution considérable de la contrainte au seuil de plasticité qui prend la valeur de $\boldsymbol{\sigma_y}$ =64 MPa, pour laquelle coresspond un module de Young similaire. (E= 2100 MPa). Par contre aux delà de la Tg, c'est à dire pour un essai à 100°C, $\boldsymbol{\sigma_y}$ =35 MPa. Cette diminution brutale s'accompagne de la disparition du crochet constaté au seuil de la plasticité. Ainsi, le domaine viscoélastique est immédiatement suivi d'un plateau plastique qui tend vers les grandes valeurs des contraintes.

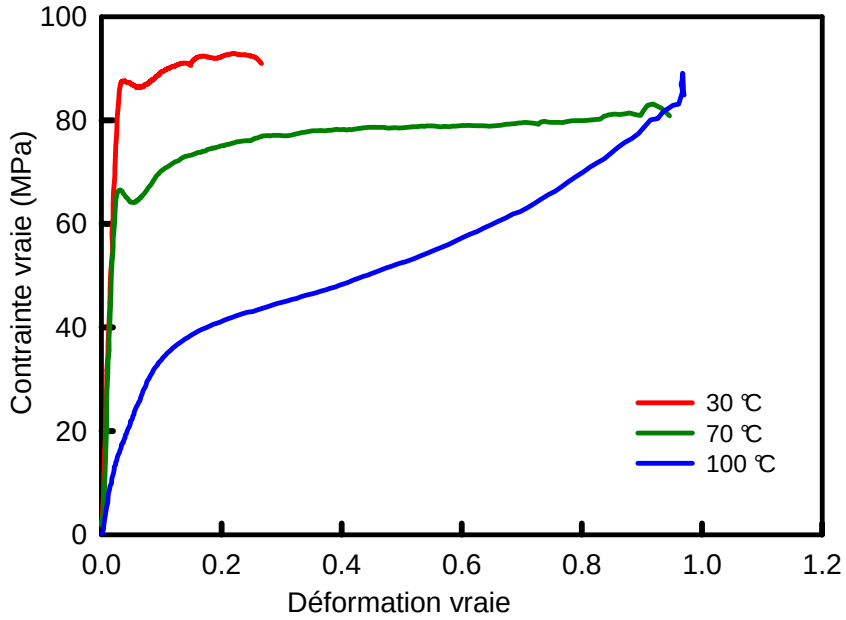



**Figure III.21**: influence de la température sur la courbe contrainte vraie-déformation vraie du PET à l'état initial déformé à $\dot{\varepsilon}=5.10^{-4}.s^{-1}$.

$$\dot{\varepsilon} = 5.10^{-4}s^{-1}$$

Dans ce cadre, plusieurs travaux soulignent l'influence de la température sur le comportement mécanique des polymères semi cristallins (Séguéla et al 1999), (Zhou et al 2005).

L'effet de l'augmentation de la température sur le comportement mécanique est équivalent à l'effet de diminution de la vitesse de déformation. En effet, les polymères sont siège de transition liés aux différentes relaxations moléculaires, ce qui est susceptible d'activer les conformations locales. Au-dessus de Tg, les chaines dans la phase amorphe acquièrent assez de mobilité et deviennent siège de changement de conformation globale.

### 3.3 Etude de la viscoélasticité

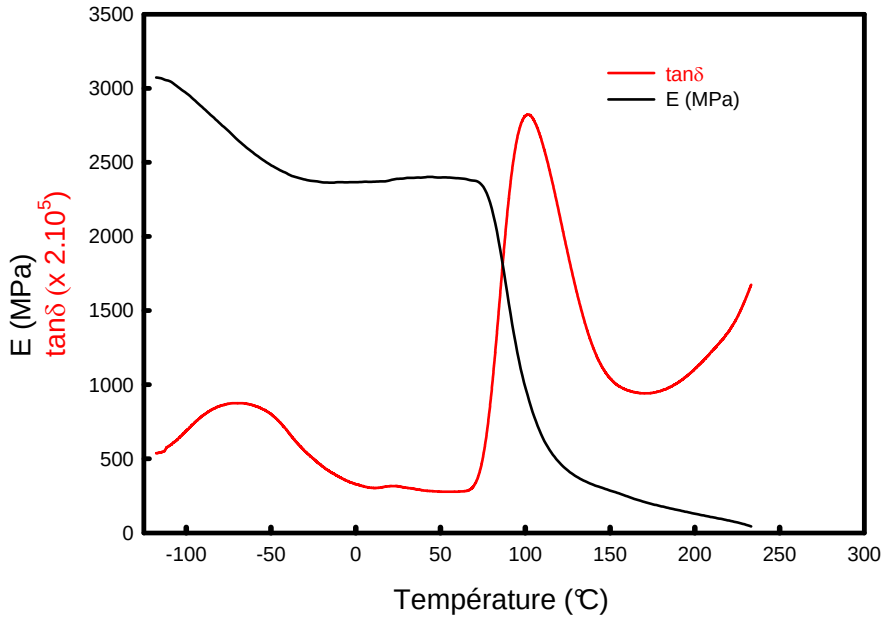



**Figure III.22** : évolution du module de Young E ainsi que du coefficient de perte tanδ du PET étudié à l'état initial en fonction de la température.

L'effet de la température sur le PET étudié peut être mis en évidence avec une étude dynamique mécanique (DMA) comme nous le montrons dans la figure III.22. Les courbes DMA permettent de mettre en évidence les mécanismes de relaxation provoqués par l'éventuelle mobilité située essentiellement au niveau de la phase amorphe (la relaxation α) pour la plupart des semi-cristallins. Nous remarquons l'effet thermique principalement au niveau de la courbe du module du module de Young où, une chute brutale (de 2500MPa à 200MPa) a lieu vers la température de transition vitreuse.

### 3.4 Etude du chargement/déchargement

Dans la suite l'étude du comportement mécanique du PET, nous complétons l'analyse par un essai mis en place afin d'étudier le comportement viscoélastique du matériau. Dans ce contexte, nous avons procédé à un essai de chargement/déchargement utilisant le système Vidéotraction décrit dans le chapitre II, §2.2.1. En effet, le test consiste à effectuer des déchargements (annuler la contrainte) après un intervalle de déformation fixe (Δε=0,1) à

vitesse constante $\dot{\varepsilon} = 5.10^{-4}s^{-1}$ lors de l'essai de traction uniaxale. L'objectif est d'étudier le comportement viscoélastique au début de chaque nouvelle déformation.

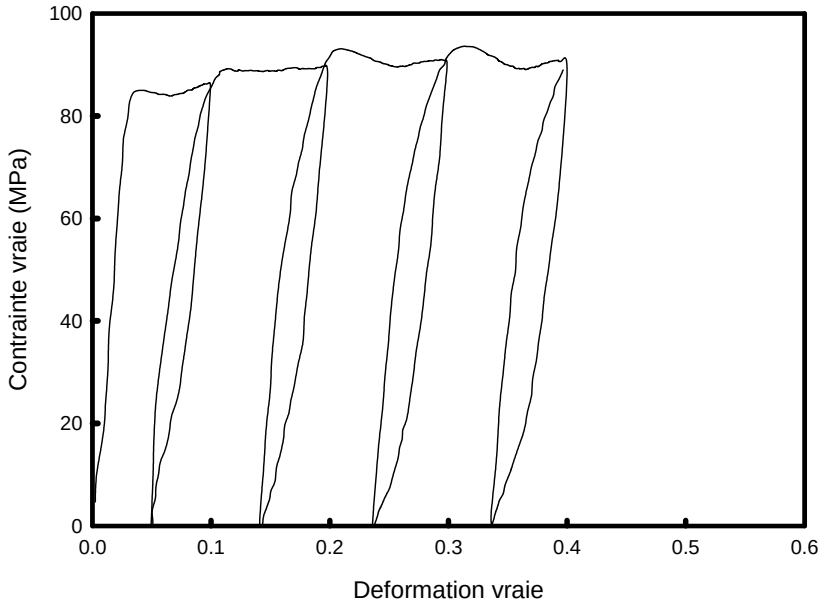



**Figure III.23**: Cycle de chargement-déchargement du PET à 30°C, à Δε=0,1 selon $\dot{\varepsilon}=5.10^{-4}.s^{-1}$.

En effet, savoir la nature du comportement mécanique peut être obtenu, en fonction de l'information recherchée à partir des courbes de traction, compression ou cisaillement, à des températures et vitesses données. Pour le PET étudié, comme nous le verrons plus loin dans ce paragraphe, nous sommes curieux par rapport à l'évolution du domaine viscoélastique. Existe- t-il un processus d'endommagement ? À partir de quel stade opère-t-il ? Quelle est la réponse viscoélastique du polymère étudié ? Pour répondre à ces questions nous analysons les résultats de l'essai de chargement/déchargement illustrés dans la figure III.23.

Après regroupement des courbes des premières déformations que nous avons décalées vers l'origine (figure III.24), puis normalisées nous constatons une diminution de la pente à l'origine qui traduit la décroissance du module d'Young. A partir d'une déformation de ε=0.15, le PET a un comportement quasiment similaire au début de chaque cycle.

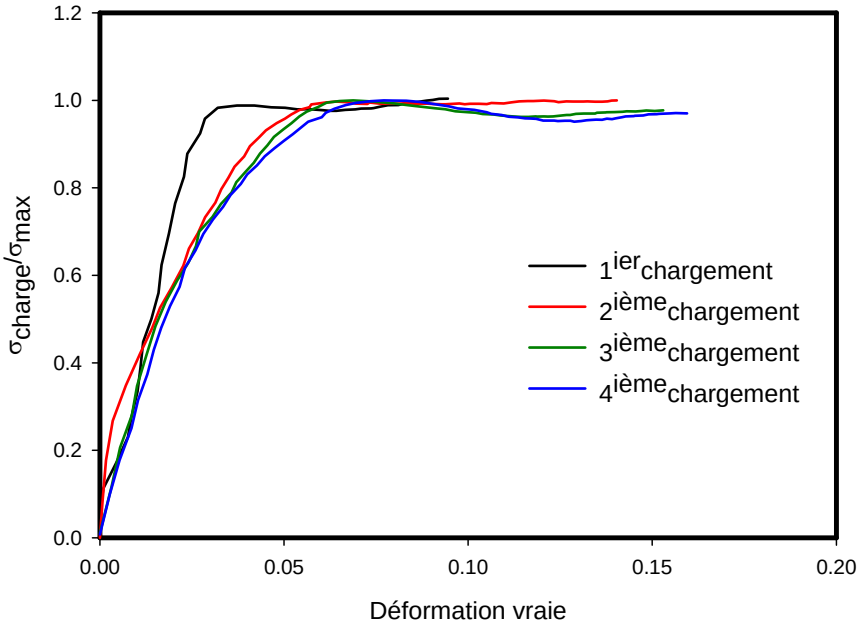



**Figure III.24**: les courbes du chargement successives du PET, rapportées à l'origine et normalisée.

Les hystérésis de la courbe charge-décharge sur le PET ont mis en évidence une sensible diminution de la rigidité (III.24), qui reste quasiment stable après une certaine déformation. La largeur des boucles au cours d'un cycle est restée identique, le crochet du début de la plasticité démarre brutalement après chaque chargement et de manière bien marquée (figure III.23). Ce qui traduit l'absence d'endommagement dans ces conditions d'essai.

# II. Le PET vieilli : Evolution des propriétés au cours du vieillissement

Cette partie regroupe l'ensemble des résultats obtenus sur l'évolution des propriétés thermiques, mécaniques et microscopiques du PET après vieillissement thermique. Ainsi nous présenterons *i)* les observations microscopiques que nous avons prévu comme moyen de révéler les sphérolites éventuellement présents dans notre polymère, *ii)* les résultats des analyses calorimétriques différentielles dont l'objectif principale est d'estimer l'évolution de la cristallinité du PET durant le vieillissement, *iii)* l'analyse des résultats de diffraction aux rayons X pour mesurer les paramètres cristallins, *iv)* l'analyse thermomécaniques pour étudier les phénomènes de relaxation durant le vieillissement thermique, et finalement *iv)* l'étude du comportement mécanique au cours du vieillissement physique.

## 1. L'Evolution des propriétés microstructurales durant le vieillissement

### 1.1 Etude microscopique

#### 1.1.1 Microscopie optique

Les observations au microscope optique ont été réalisées au début de cette partie, comme une première tentative pour révéler les éventuels sphérolites présents. Pour ceci nous avons observé des échantillons de PET non vieilli de différentes épaisseurs. Nous montrons dans la figure III.25 une image au microscope d'un film PET (100 μm). A ce niveau, nous n'avons pu voir qu'un regroupement de points de diverses intensités, mais sans distinguer de forme cristalline.

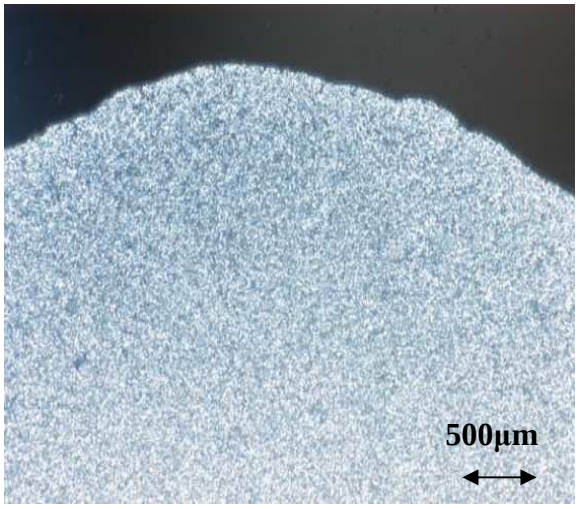



**Figure III.25**: image au microscope optique (polariseur croisé) d'un film PET.

Dans certains cas d'étude du PET semi cristallin, il a été possible de visualiser les sphérolites via le microscope optique uniquement. Pour notre travail, ce n'est pas le cas, nous avons donc entamé une série d'observation au microscope optique à balayage après avoir soumis le PET à des différentes attaques.

### 1.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Suite aux résultats détaillés dans le paragraphe précédent, il a été nécessaire de procéder à la microscopie électronique à balayage (MEB). Les observations ont été faites après différentes attaques chimiques appliquées dans le but d'éliminer préférentiellement la phase amorphe. La première attaque est avec une solution de KOH mélangée au méthanol (Lu et Hay, 2001). La seconde a été souvent employée pour révéler les sphérolites dans les polyoléfines et que nous avons essayé sur notre PET. C'est une solution de $H_2SO_4$, $H_3PO_4$, et $KMnO_4$ (Olley et Basset, 1982), et finalement une attaque à l'eau ($H_2O$).

**Tableau III.2** : composition chimique de la solution d'attaque

| Les composants | $\rho(g/cm^3)$ | Volume ($g/cm^3$) pour 60ml | Masse pour 60ml | Le temps de l'attaque |
|---|---|---|---|---|
| $H_2SO_4$ (98%) | 1,84 | 35 | - | 1h30 à température ambiante |
| $H_3PO_4$ (85%) | 1,53 | 19 | - | |
| $KMnO_4$ | - | - | 3g | |
| KOH | 2,04 | - | 5g | 30s-3min<br>5min-10min à température ambiante |
| $H_2O$ | 1 | | | 5min-2h-8h<br>A 75°C |

Les images obtenues après l'attaque au KOH ne permettent, à priori, pas de voir la structure sphérolitique du PET étudié (figure III.26). On observe uniquement une importante quantité de particules brillantes dont l'analyse confirme qu'il s'agit de charges ajoutées afin de jouer le rôle d'agents nucléants lors de l'extrusion du PET. La figure III.27 illustre les résultats de l'analyse EDX par MEB sur les points observés. Il s'agit (en plus du polymère) de particules de magnésium (Mg), de l'aluminium (Al), et de silicium (Si). C'est

Probablement le talc, qui peut contenir l'aluminium et silicium, et dans certain cas du calcium, ou les silicates de magnésium

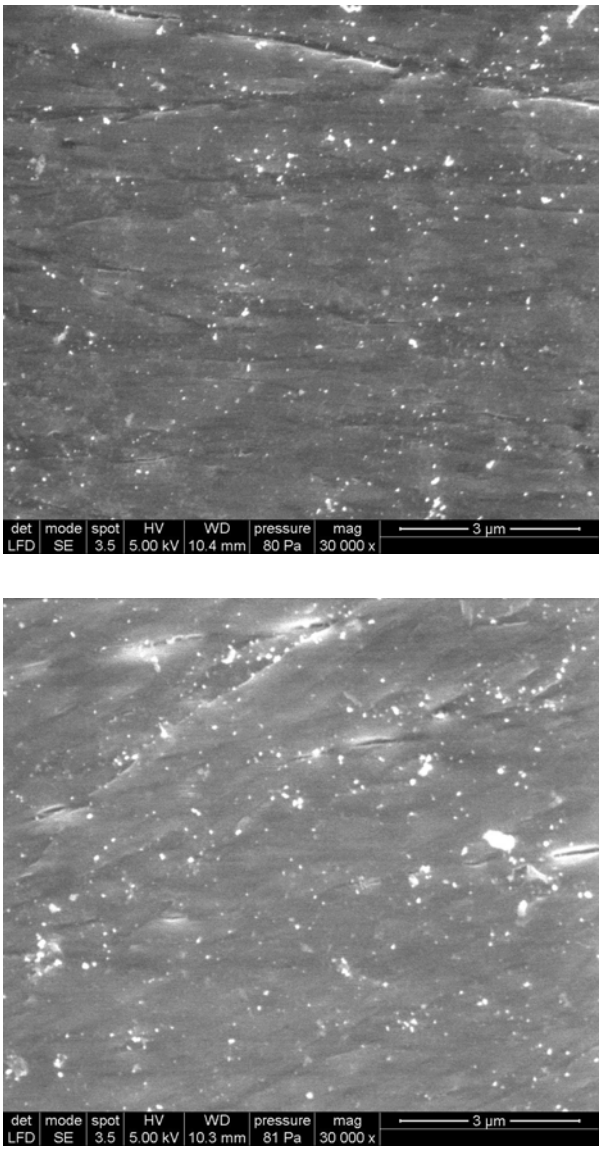



**Figure III.26**: clichés MEB du PET à l'état initial après attaque au KOH pendant 10min.

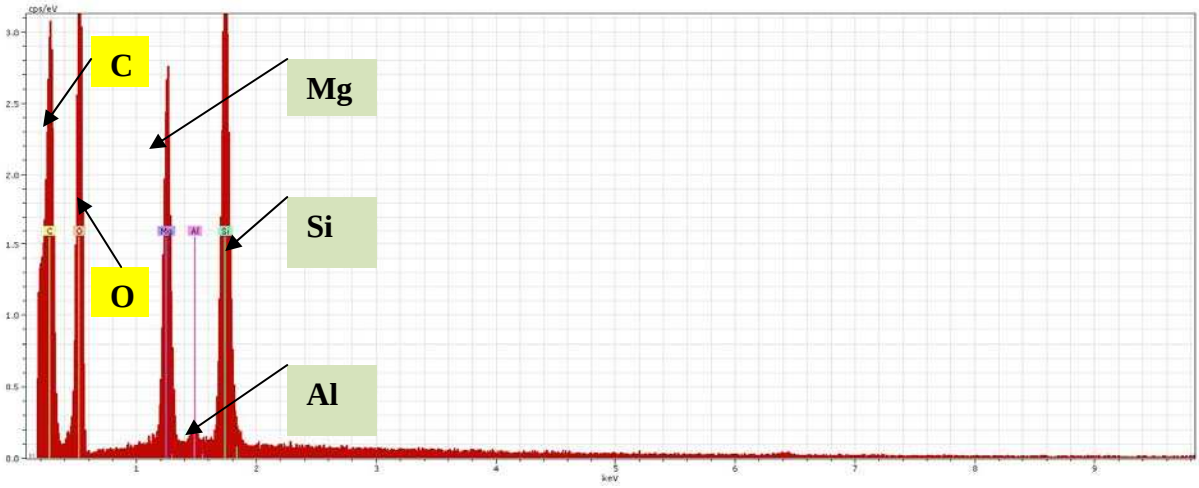



**Figure III.27** : analyse EDX des points observés au MEB sur le PET après attaque au KOH.

Après attaque au $KMnO_4$ (figure III.28), la surface du matériau apparait comme une agglomération de formes demi-circulaires (écailles). Les particules observées avec l'attaque au KOH ne figurent pas ici. Certaines formes semblent faisant partie d'un sphérolite d'environ 5µm, mais lorsqu'on observe à plus grand grossissement du même échantillon (x 30000), nous constatons une présence de reliefs irréguliers sur la surface observée. Il est probable que l'attaque soit trop agressive pour des polyesters comme le PET. Nous avons essayé plusieurs possibilités de dilution de la solution d'attaque, mais aucun des tests n'a abouti.

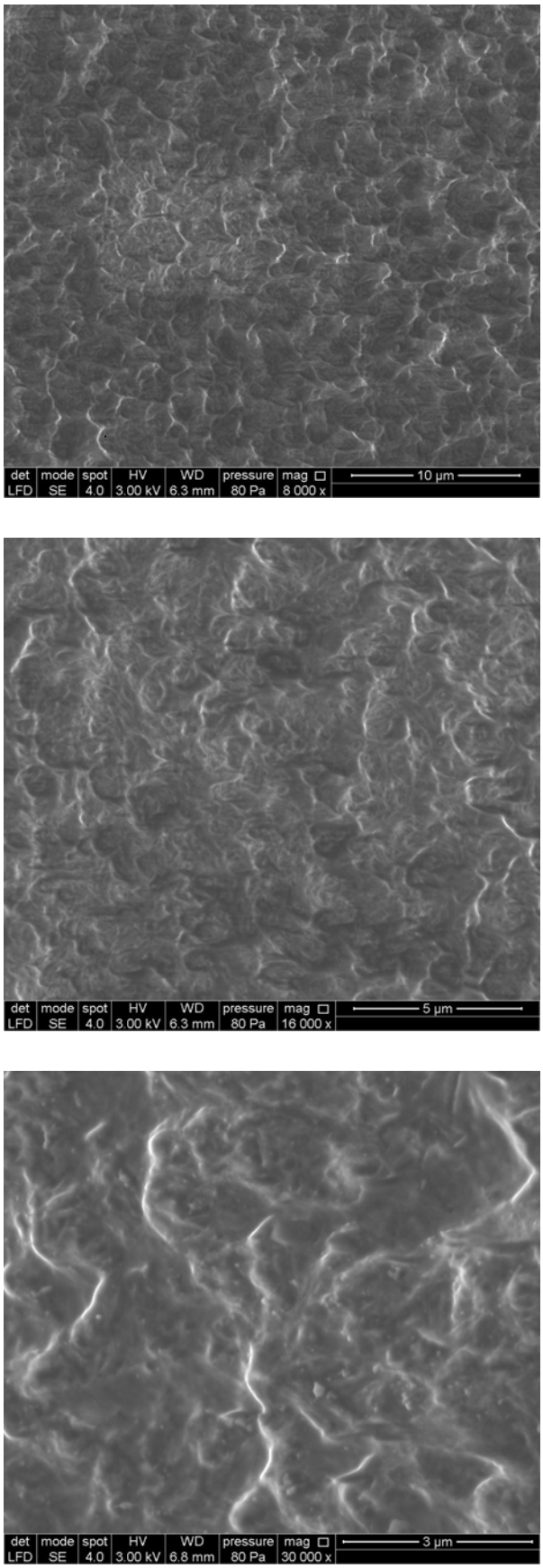



**Figure III.28**: clichés MEB sur du PET attaques au ($H_2SO_4$, $H_3PO_4$, et $KMnO_4$/1h30).

### 1.1.3 Analyse au microscope à force atomique (AFM)

Les analyses au microscope à force atomique en mode tapping, ont donné les images illustrées dans la figure III.29.comme les observations au MEB n'ont pas de morphologie particulière à l'échelle du micromètre, nous avons essayé de voir la structure des lamelles à l'échelle nanométrique.

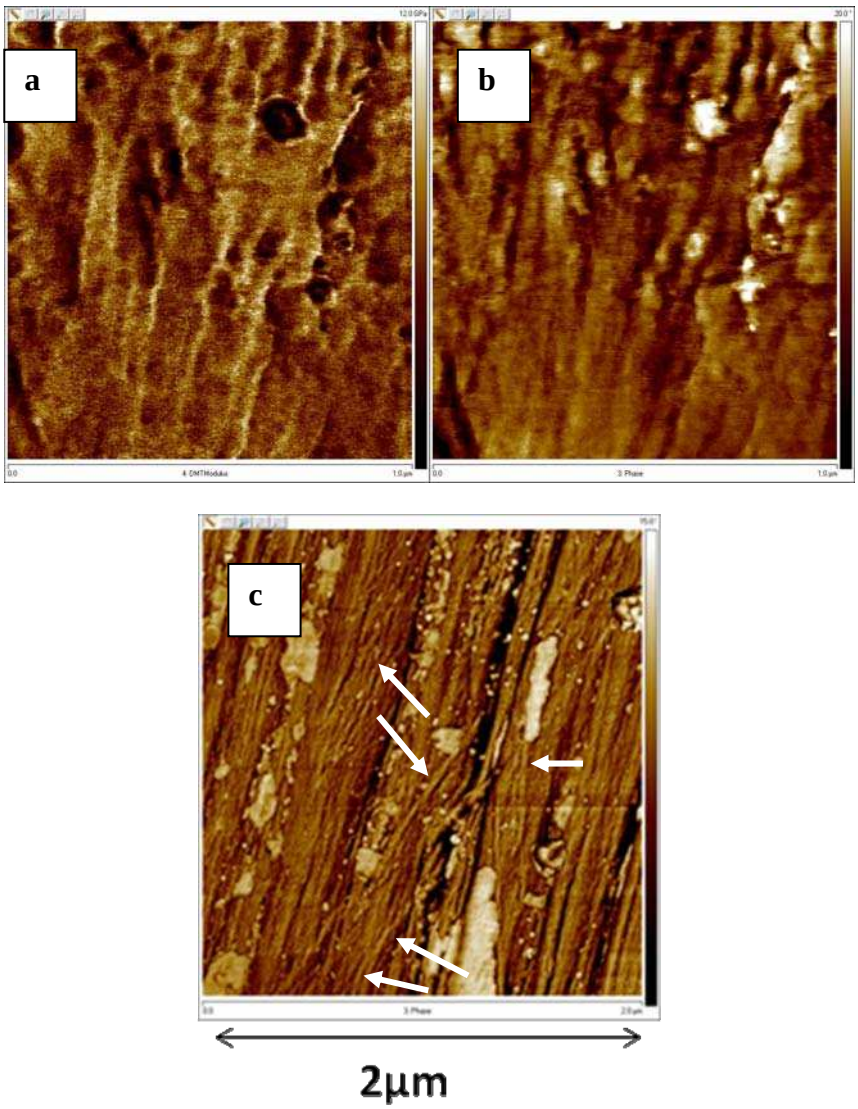



**Figure III.29** : image réalisée par AFM en mode 'tapping' sur le PET à l'état initial

Les images a) et b) ne montrent pas une structure clairement organisée. L'image c) permet de voir, par contre, la présence de structure fibrillaire qui laisse penser à des lamelles cristallines. On note des épaisseurs des lamelles de l'ordre de *e*=20nm.

### 1.1.4 Conclusion

Révéler les sphérolites dans les polymères en général a fait l'objet d'une multitude de recherches depuis leurs découvertes par Hess, lorsque celui-ci les a observés avec un microscope à lumière polarisée, lors de la cristallisation du triacétate de cellulose. Nous citons l'exemple des travaux de Baily qui a mis en évidences les sphérolites du PE et du PP en utilisant une attaque chimique rapide au xylène (Baily, 1962), Watkin et Henson pour une tentative de révéler les sphérolites du PET semicristallins en employant une révélation au tétraoxyde d'osmium, (Watkin et Henson, 1968). D'autres études ont été publiées dans la même thématique (Wunderlich, 1973), (Basset, 1994), (Lu et Hay, 2001), (Imai et Kaji, 2005).

Dans notre cas, il est primordial à ce stade de rappeler que le PET que nous analysons a été vraisemblablement élaboré en présence d'une importante concentration d'agents nucléants (talc, sodium benzoate…) ceci explique en grande partie l'absence de sphérolites de taille observable. Il faut également prendre en compte qu'il existe d'autres attaques qui peuvent être utilisées pour obtenir de meilleures observations. Pour ceci, plusieurs tests restent à reproduire sur la base de précédents travaux comme ceux de Tucker et Murray qui ont révélé des disques de PET en utilisant une attaque à 42% pendant 1h au n-propylamine (Scott, 1959) ou à l'acide dichloroacétique (Tucker et Murray, 1974).

## 1.2 Résultats des mesures DSC sur le PET

Dans l'étude des propriétés du PET durant son vieillissement thermique, nous avons fait appel à plusieurs techniques de caractérisation. Les échantillons étudiés ont été vieillis à 60°C, 80°C, 115°C, 125°C, pendant des temps allant de 1 à 12 mois sous vide que nous comparons au PET non vieilli. Nous détaillons dans ce premier paragraphe, les mesures obtenues par calorimétrie différentielle que nous discutons selon trois angles : *i*) en comparant les courbes obtenues pour les 4 températures de vieillissement *ii*) en étudiant l'évolution du taux de cristallinité *iii*) en suivant l'évolution des températures caractéristiques : la température de transition vitreuse ($T_g$), la température de fusion ($T_f$), et la température correspondante au pic de recuit observé pour le PET initial ($T_r$). Nous présentons également quelques résultats sur les courbes des flux réversibles et irréversibles que la MDSC a permis d'obtenir.

### 1.2.1 Présentation et discussions des résultats (DSC)

Les figures III.30/31/32/33 rassemblent les résultats obtenus par mesure DSC pour les 4 températures et pour les mêmes temps de vieillissement. La comparaison globale entre échantillons vieillis et celui de référence ne montrent pas d'apparition de pics au niveau de la transition vitreuse. Les études précédentes sur le vieillissement du PET, témoignent de la présence d'un pic endothermique aux alentours de la Tg (figure I.9), dû aux relaxations structurales (Canadas *et al*, 1997) (Lu et al, 2001) (Karagiannidis, 2008). Certaines ajoutent que pour un PET semi cristallin, les relaxations s'affaiblissent au fur et à mesure que la température du vieillissement augmente comparé à un PET amorphe (Benatmane, 1991).

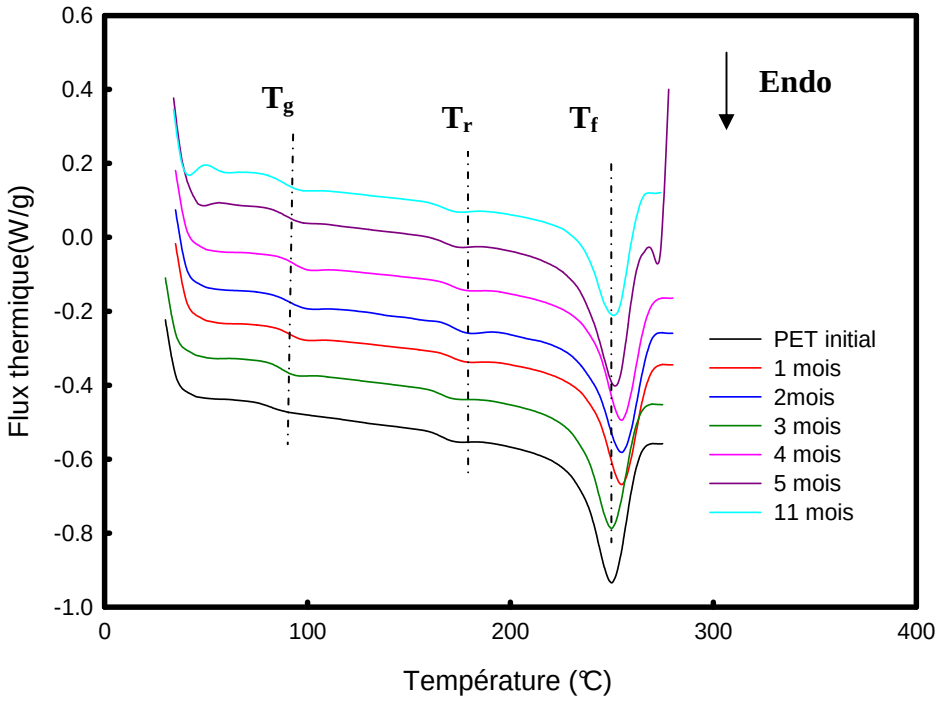



**Figure III.30** : courbes DSC de PET vieillis à 60°C

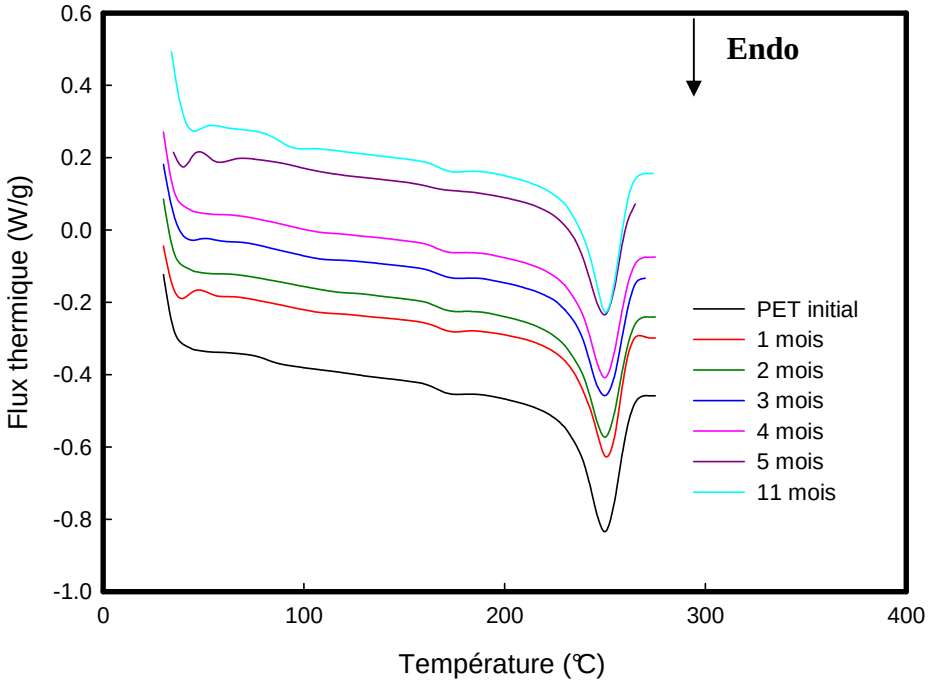



**Figure III.31** : courbes DSC de PET vieillis à 80°C.

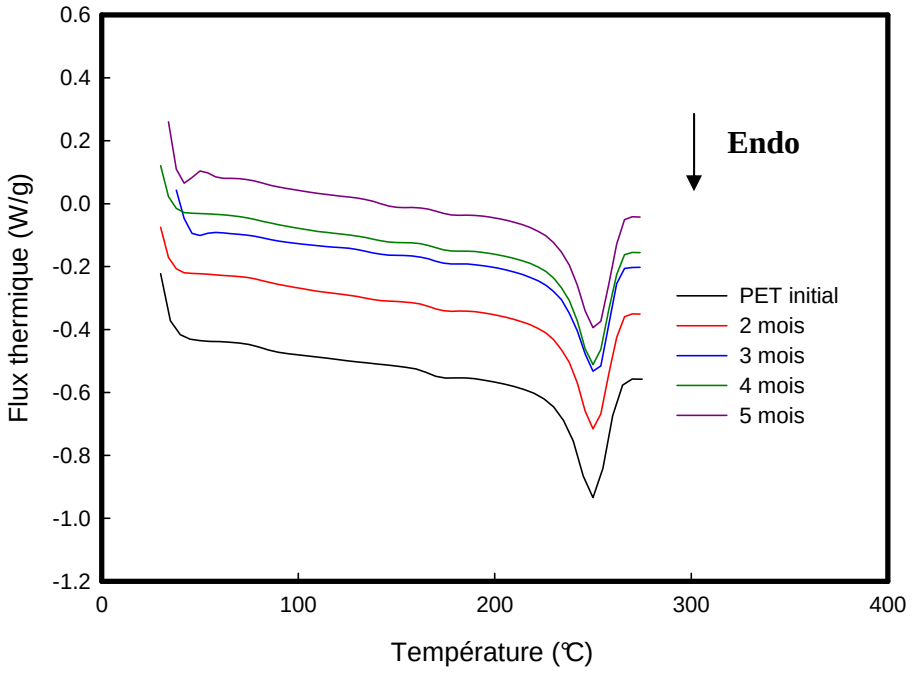



**Figure III.32** : courbes DSC de PET vieillis à 115°C

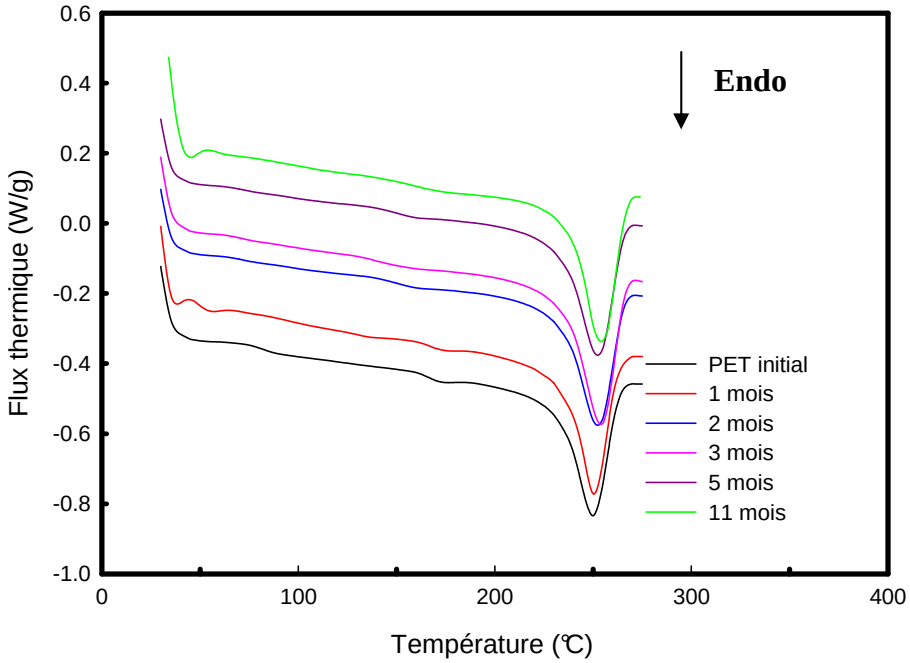



**Figure III.33**: courbes DSC de PET vieilli à 125°C.

A partir de nos courbes, nous ne constatons aucune variation de la Tg pour un vieillissement à 60°C, alors que pour 80 et 115°C, nous relevons un léger décalage vers les hautes températures. A 125°C le domaine de la transition vitreuse devient si large qu'il est difficile de distinguer un quelconque changement de pente qui pourrait positionner la Tg. Pour mieux voir l'évolution de celle-ci, nous avons relevé les températures de transition vitreuse où chaque point représente une moyenne de cinq mesures, c'est à dire pour chaque température et durée de vieillissement. Les résultats sont illustrés dans la figure III.34, et montrent bien cette augmentation de la température de transition vitreuse qui atteint ses plus grandes valeurs (≈95°C), pour le vieillissement à 125°C.

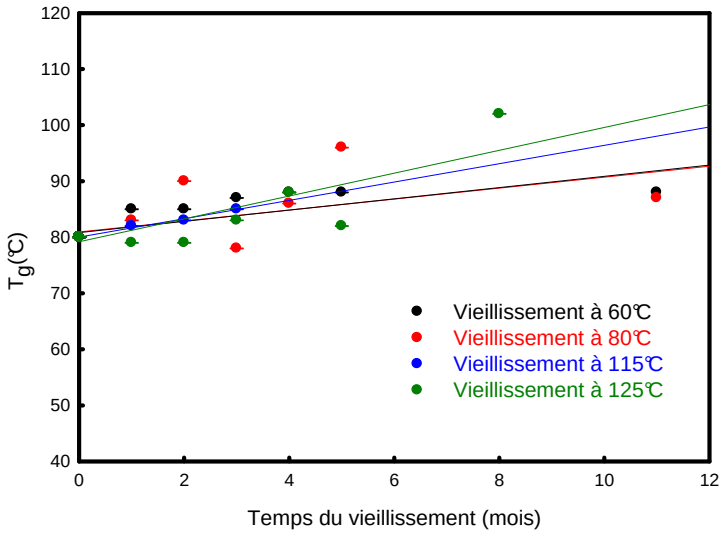



**Figure III.34**: influence du vieillissement du PET sur la température de transition vitreuse (Tg)

Nos résultats rejoignent de précédentes études faites sur des films de PET vieilli à 40, 60, et 70°C, où une augmentation de la température de transition vitreuse a été observée en fonction du temps de vieillissement (McGonigle et al, 1999).

Pour la température Tr, qui correspond au pic de l'endotherme défini à 170°C pour le PET à l'état initial, nous avons relevé les courbes figure III.35. Nous déduisons que jusqu'à un vieillissement à 115°C, le pic en question apparait avant la fusion, est quasiment identique. Par contre nous constatons une chute dès le deuxième mois de vieillissement à 125°C. A priori les températures de recuit se décalent vers les basses températures traduisant le changement de l'histoire thermique de notre polymère.

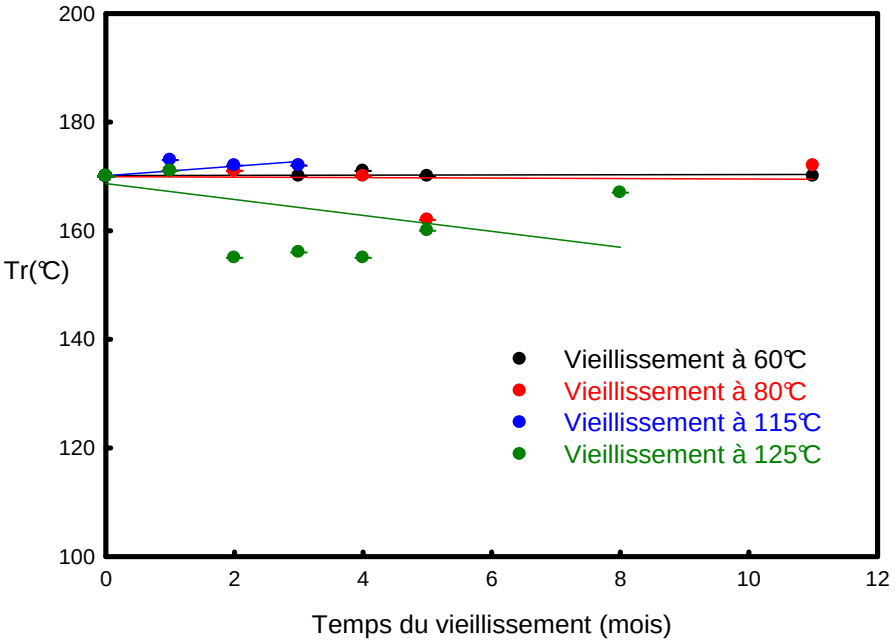



**Figure III.35**: influence du vieillissement du PET sur le pic de l'endotherme qui, à l'état initial, apparait vers 170°C et correspondant au recuit.

En effet, la température ($T_r$) que nous représentons dans la figure III.35 représente la température des pics observés avant la fusion et qui correspond, pour un PET initial, à la température à laquelle un recuit a été effectué chez le fournisseur. En effet, pour pouvoir expliquer ce que nous observons sur la figure III.35, nous définissons le pic exothermique apparu avant la fusion à Tr comme un pic auquel une agglomération de cristallites a été fondue. Ainsi, Tr que nous étudions serait la température de fusion de ces cristallites préalablement formés. Donc, si l'on applique la relation de Gibbs-Thomson pour cette agglomération, cette diminution traduirait probablement une diminution des épaisseurs de ces cristallites, mais selon quel mécanisme ceci est-il possible ? Pour répondre à ceci, nous supposons l'hypothèse d'une cristallisation secondaire, qui a eu lors du maintien à la température du vieillissement choisie, et qui a dû conduire à la formation de lamelle de faible épaisseur dans la phase amorphe, selon la modèle décrit dans le chapitre III.1 (§2.2.3) (Strobl, 1982).

Quant à l'évolution de la température de fusion, nous relevons depuis les thermogrammes, un très faible décalage des pics de fusion vers les hautes températures comme le montre la figure III.36 où des échantillons vieillis sont comparés pour les quatre températures après cinq mois de vieillissement. Les points représentés sont les moyennes de cinq mesures prises des

températures de fusion durant le vieillissement thermique. Les courbes d'évolution illustrées dans la figure III.37 résume les résultats. Les températures de fusion restent stables à 60, 80, et 115°C de maintien, mais une faible augmentation est remarquée pour le vieillissement à 125°C. Il serait probable que des cristaux ont commencé à apparaître dans la phase amorphe. Certaines études ont parlé de la présence de branchements cristallins confinés dans les zones interlamellaires des sphérolites (Chen, 95).

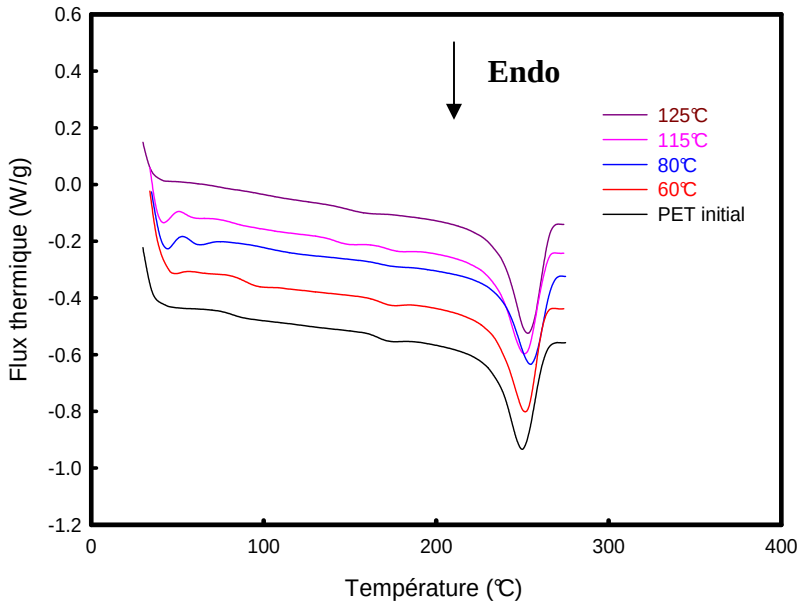



**Figure III.36**: comparaisons des courbes DSC du PET vieilli 5 mois chauffés à une vitesse de 10°C/min.

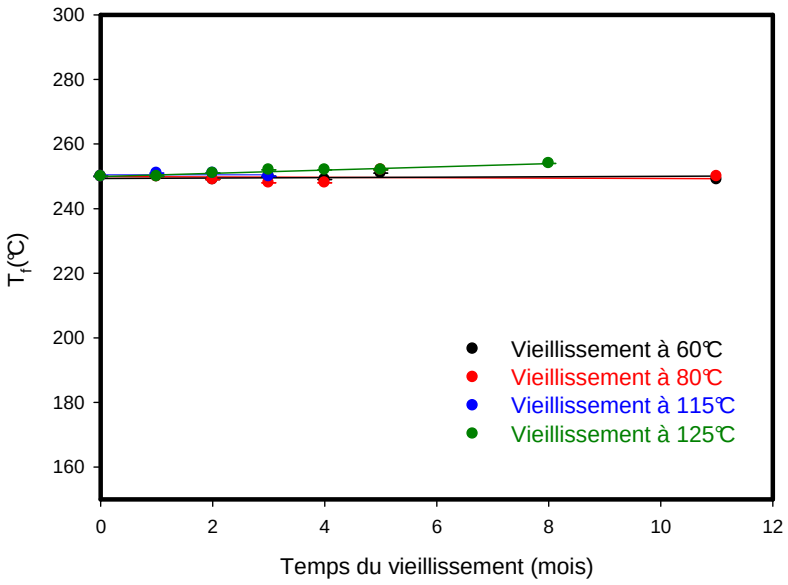



**Figure III.37**: influence du vieillissement du PET sur la température de fusion ($T_f$)

L'autre constat que nous extrayons des thermogrammes DSC, est l'augmentation des aires des pics de fusion. Le calcul des taux de cristallinité selon l'équation donnée dans le chapitre II (§2.2.2) le met en évidence. D'après la figure III.38, le taux de cristallinité ne varie quasiment pas pour les échantillons vieillis à 60 et 80°C. La croissance apparaît rapidement après le premier mois de vieillissement à 115°C. Les données à cette température s'arrêtent à 5mois de vieillissement, ce qui ne permet pas de voir l'allure de l'évolution à 11mois de vieillissement. La vitesse d'augmentation est plus importante à 125°C. Le taux de cristallinité continue à augmenter jusqu'à un seuil de 48% après 5mois de maintien à 125°C, puis reste stable jusqu'à 11 mois de vieillissement.

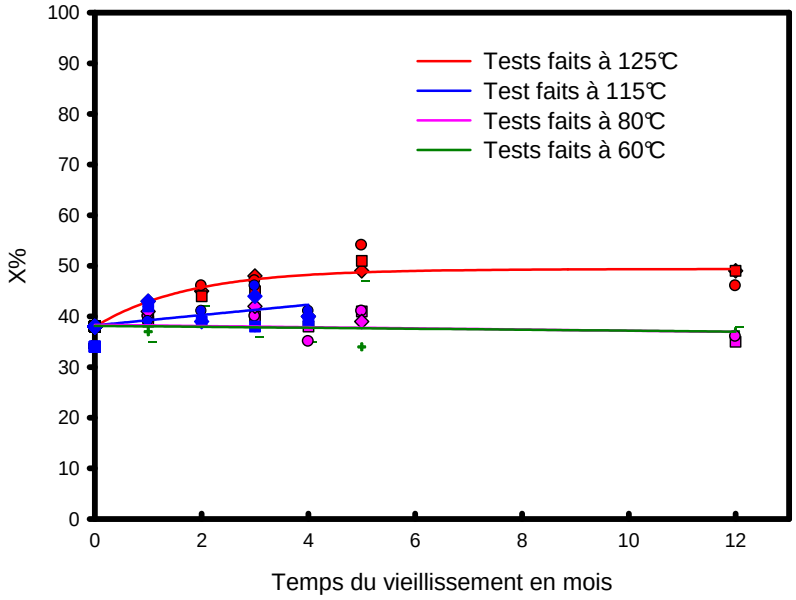



**Figure III.38** : évolution du taux de cristallinité durant le vieillissement

Cette augmentation du taux de cristallinité, laisse croire qu'il y a formation de nouvelles cristallites. La quasi stabilité de la température de fusion laisse plutôt place à l'idée que les cristaux n'ont pas changé d'épaisseur à ce stade de vieillissement selon Gibbs Thomson. Dans ce cas nous retenons l'hypothèse que des cristaux se sont formés entre les lamelles cristallines, avec de faible épaisseur de quantité insuffisante pour se traduire par un pic cristallin facilement observable sur les thermogrammes DSC.

D'autre part, l'augmentation de température de transition vitreuse avec la température et le temps de vieillissement, peut être le résultat de mobilité moléculaire microscopique qu'on associe aux relaxations structurales. Ceci peut être vérifié par analyse dynamique mécanique DMA, et c'est ce que nous allons présenter et discuter dans la partie I.3.

### 1.2.2 Présentation et discussion des résultats (MDSC)

Les figures III.39 et III.40 illustrent quelques résultats obtenus de la séparation des phénomènes réversibles et non réversibles. Les thermogrammes représentés sont les réponses d'échantillons PET vieilli 5 mois à 60°C, 80°C et 125°C comparés au PET non vieilli.

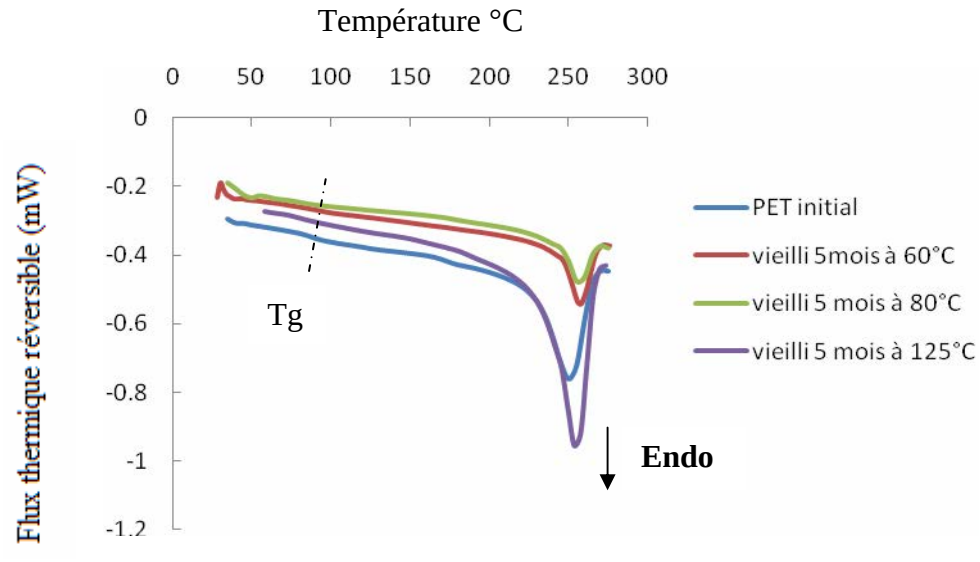



**Figure III.39** : thermogramme MDSC du flux thermique réversible

Le résultat du flux thermique réversible illustré dans la figure III.39 montre une légère augmentation de la température de transition vitreuse en fonction de la température du maintien après 5 mois du vieillissement. Un travail récent a porté sur l'étude de fibre de polylactide (PLA) détaille une constatation identique en comparant des échantillons à faible taux de cristallinités (échantillons 1 et 3) a ceux cristallisés (échantillons 2, 4 et 5) comme nous le voyons dans la figure III.40.

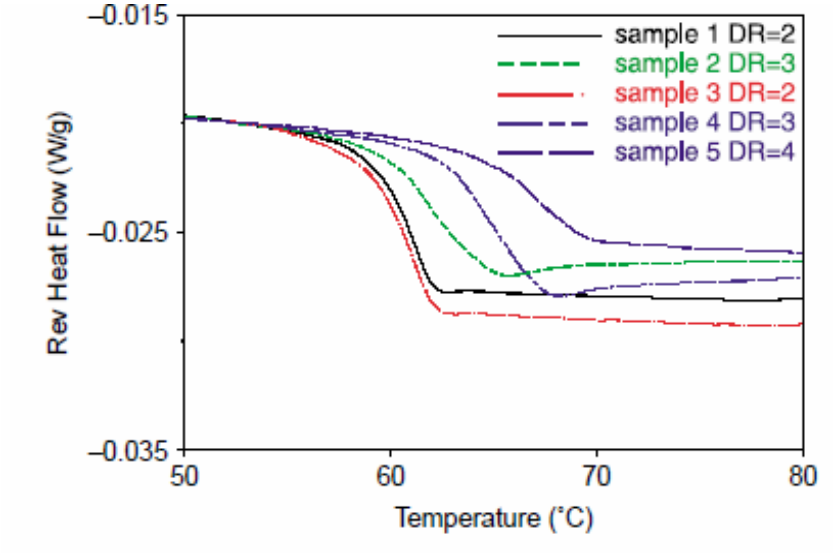



**Figure III.40** : température de transition vitreuse des fibres PLA (courbes réversibles).

En ce qui concerne l'analyse du flux irréversible, nous constatons principalement des thermogrammes où pics des fusions apparaissent tantôt endothermique tantôt exothermique ! et ceci ne permet, évidemment, pas de tirer une conclusion. Pour interpréter les mécanismes microstructuraux intervenant dans ce cas, il est nécessaire de refaire les mesures, et cette fois–ci, en prenant une vitesse de chauffe beaucoup plus faible (1°C/min au lieu de 10°C/min). Les auteurs des travaux effectués par MDSC insistent sur le choix de la vitesse de chauffe car c'est indispensable pour obtenir une meilleure séparation des flux. Autrement, comme dans notre cas, les résultats ne sont pas fiables et nous ne pouvons en tirer des conclusions.

### 1.2.3 Conclusion

Ce que nous venons de présenter et discuter dans cette partie sont les résultats de la calorimétrie différentielle (DSC) appliqués aux échantillons de PET vieillis thermiquement à 60°C, 80°C, 115°C, 125°C, pendant des temps allant de 1 à 12 mois sous vide que nous avons comparés au PET non vieilli.

Pour le vieillissement à 60 et 80°C, et en terme de cristallinité, nous n'avons pas constaté de différences entre le PET à l'état initial, et ceux vieillis (X=35%). Le taux de cristallinité n'a pas changé. A partir du premier mois de vieillissement thermique sous 115°C, le taux de cristallinité commence à croitre. A 125°C il atteint les plus grandes valeurs (48%) à partir du $5^{ième}$ mois de vieillissement et reste quasiment stable jusqu'au $12^{ième}$ mois. De vieillissement

La température de transition vitreuse a légèrement augmenté durant le vieillissement, et d'une vitesse d'autant plus grande que la température du vieillissement est élevée. L'évolution de la transition vitreuse peut être le résultat de mobilité moléculaire microscopique qu'on associe aux relaxations structurale. Ceci peut être vérifié par analyse dynamique mécanique DMA, et c'est ce que nous allons présenter et discuter dans la partie suivante. La température de fusion, elle, n'a pas changé de façon significative durant le vieillissement, sauf pour le vieillissement à 125°C.

Selon cette dernière remarque, et en tenant en compte la relation de Gibbs-Thomson, l'épaisseur des lamelles cristallines ne varie pas durant le vieillissement, mais l'augmentation du taux de cristallinité, notamment à 125°C, laisse penser à l'hypothèse de formation de cristallites au sein de la phase amorphe.

### 1.3 Résultats des analyses dynamiques mécaniques (DMA).

L'étude des relaxations structurales dans les polymères a suscité l'intérêt de plusieurs chercheurs depuis les cinquante dernières années (Iller et al, 1963), (Boyer, 1973), (Leung et all, 1988), (Apostolove al, 2000), (Fukao et al, 2005), (Etienne et al, 2007). Ils ont tenté de mieux comprendre ce phénomène et d'en expliquer les mécanismes selon le polymère étudié.

En effet, pour des températures inférieures à la température de transition vitreuse, certaines partie des chaines polymères peuvent se mettre en mouvement. On les classe principalement, sous trois catégories (figure III.41) : i) le type A, qui correspond au mouvement d'une courte séquence de chaine, ii) le type B, où le mouvement concerne le mouvement de la chaine latérale par rapport à la principale, et finalement, iii) le type C, qui est limité au mouvement d'un groupe dans la chaine latérale. Ces mouvements à l'état solide sont d'un ordre beaucoup plus faible qu'au niveau de la transition vitreuse. Ils peuvent apparaître en viscoélasticité, en relaxation diélectrique et engendrent ce qu'on appelle les « transitions secondaires ».

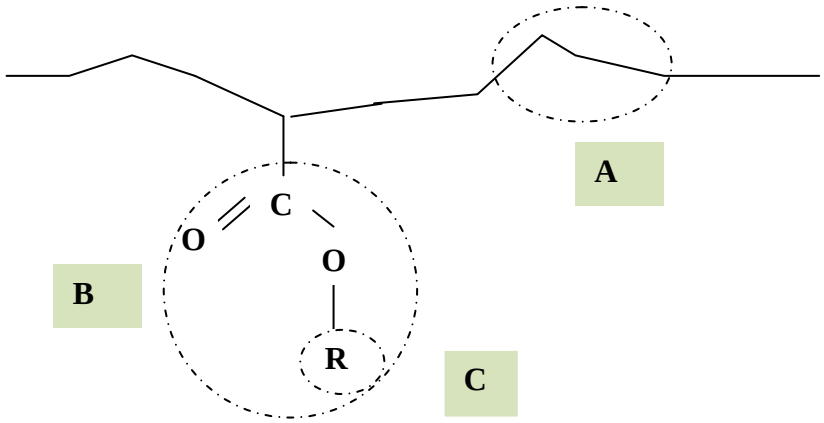



**Figure III.41** : schéma des mouvements possibles dans une chaine principale de polymère.

De manière générale, on définit pour un polymère semi-cristallin, quatre zones de relaxation structurale, toutes définies par rapport à la température de transition vitreuse (Tg) et celle de fusion ($T_f$). Ainsi on trouve (Boyer, 1973):

- T<<Tg : pour des températures très basses, nous parlons de la relaxation γ. Cette relaxation peut traduire les différents processus pouvant avoir lieu dans chacune des phases présentes. Elle peut révéler les mouvements des fins de chaine macromoléculaire, les défauts des cristaux, des impuretés ou la présence de phases incompatibles.

- T<Tg : à ce stade, apparait la relaxation communément appelée : la transition β. Ce pic est attribué à d'éventuels mouvements locaux des chaines macromoléculaires.

- T=Tg : c'est la relaxation dite α. Cette relaxation à lieu dans la phase amorphe Elle correspond à la température de transition vitreuse.

- Tg<T< Tf commence à apparaitre de pic de relaxation α attribué à des mouvements moléculaires dans les cristaux

Parmi les toutes premières recherches faites sur les processus de relaxation dans le PET, on cite le travail de Reddish (1950), qui a effectué des mesures diélectriques. Reddish a observé la présence de deux pics : l'un aux alentours de 100°C, appelé le pic α, lié à la température de transition vitreuse, et attribué aux mouvements micro-browniens des chaines. Le second à -50°C qui correspond au pic β, attribué aux mouvements des groupes –OH. Thomson et Woods (1956), ont plutôt attribué ce pic aux mouvements de la partie aliphatique

des chaines. Dans des travaux récents (Maxwell et al. 1998), on a remarqué que le pic β, serait constitué de deux types de relaxation : vers le côté situé sur les températures élevées, supposé dû à au cycle phényle, et un deuxième situé vers les basses températures du pic β, qui serait lié selon cette étude, aux mouvements du groupe carbonyle.

L'impact du vieillissement thermique sur les relaxations, est l'une des questions auxquelles nous souhaitons répondre dans cette partie.

### 1.3.1 Présentation et discussion des résultats

Pour étudier le processus de relaxation, on fait souvent appel à la spectroscopie diélectrique, ou bien à l'analyse mécanique dynamique (DMA) où l'échantillon est soumis à des déformations alternatives. Pour notre cas, nous avons effectué des analyses dynamiques mécaniques dont nous présentons et discutons les résultats dans ce volet.

Nous rappelons que l'essai DMA a été mis en route pour des températures allant de -150 à 245°C. Les fréquences choisies sont 1, 2, 5, 10 Hz. La vitesse de chauffe est de 1°C/min, sous balayage d'azote. Nous avons validé chaque courbe après trois tests, pour les trois températures de vieillissement : 60, 80, 125°C, et pendant tous les temps de vieillissement étudiés jusqu'à présents. Les courbes seront présentées dans la suite, et pour chaque cas, la courbe du PET initial (sans vieillissement) est rappelée. La mesure DMA permet de déterminer en même temps l'évolution du module d'Young en fonction de la température.

Le coefficient de perte tanδ, est donné dans la figure III.42, et figure III.43, en fonction de la température pour les échantillons vieillis à 60 et 80°C. La courbe DMA du PET référence (sans vieillissement) est présentée en parallèle avec la courbe correspondante au PET vieilli 5 mois puis celui vieilli 11 mois. Nous constatons pour les trois courbes la présence d'un pic aux alentours de -70°C, qui est le pic β, et vers 100°C le pic α. Après 5mois de vieillissement, nous remarquons une courbe quasiment identique à celle du PET à l'état initial, à l'exception du pic α dont l'amplitude diminue. Nous constatons ceci aussi bien pour les courbes des échantillons vieillis à 60°C, qu'à ceux vieillis à 80°C. Par contre nous pouvons constater qu'après 11 mois de vieillissement (à 60 et 80°C), la courbe est translatée vers les basses valeurs du coefficient de perte tanδ. L'amplitude du pic diminue aussi bien au niveau du pic β, que par rapport à la transition α.

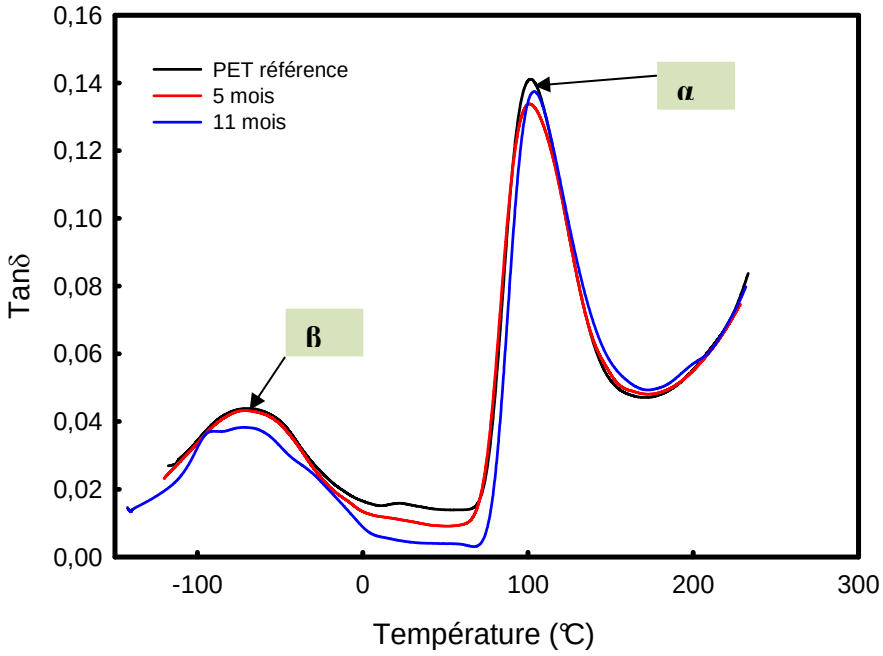



**Figure III.42** : évolution du coefficient de perte (tanδ) pour un PET vieilli à 60°C, (1Hz, 1°C/min)

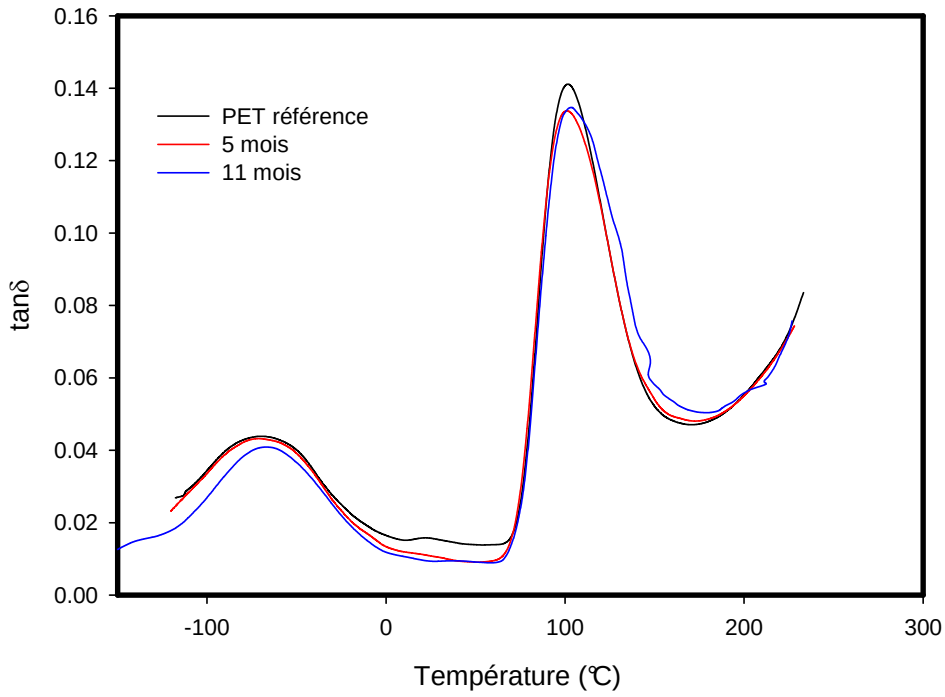



**Figure III.43** : évolution du coefficient de perte (tanδ) pour le PET vieilli à 80°C, (1Hz, 1°C/min)

Quant à l'évolution du module d'Young (figure III.44 et III.45) dans ces mêmes conditions, et avant d'atteindre la température de transition vitreuse, il ya une augmentation du module après 11 mois de vieillissement (3400MPa pour les deux cas de température ( 60 et 80°C) par rapport au PET initial (3200MPa) mesuré à 100°C.

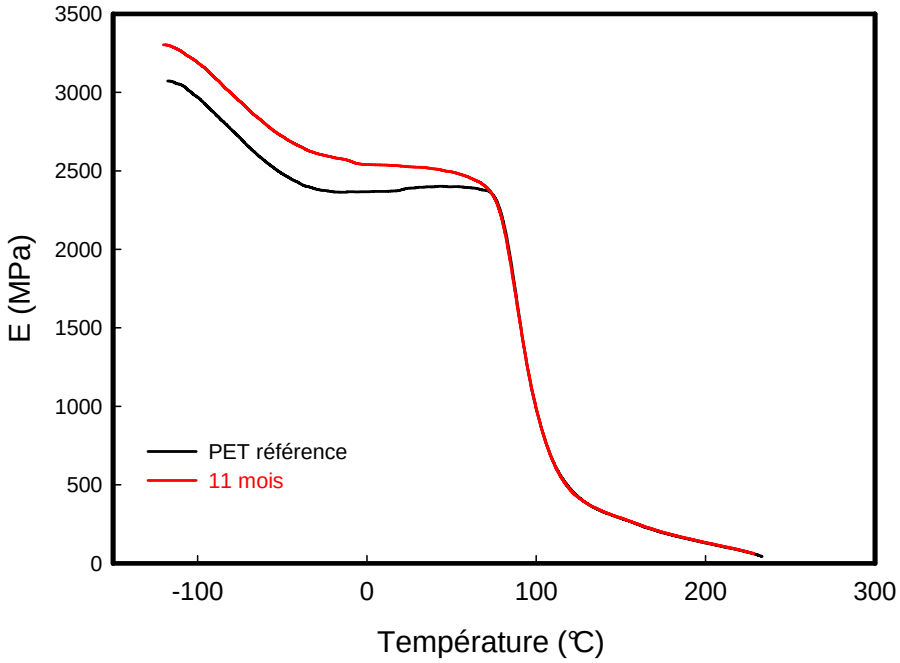



**Figure III.44** : évolution du module de Young (E) pour le PET vieilli à 60°C à 1Hz.

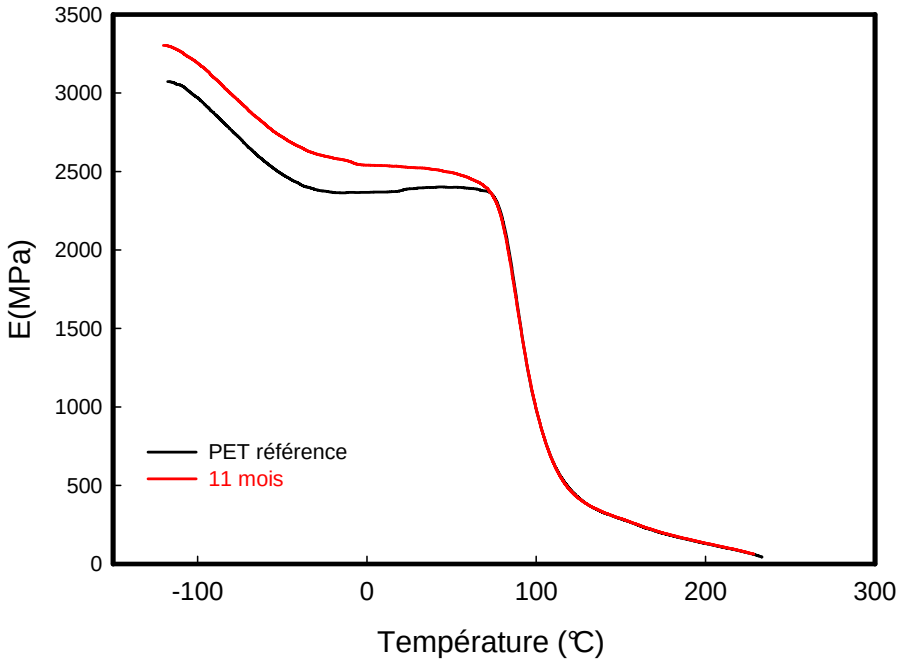



**Figure III.45** : évolution du module de Young (E) pour le PET vieilli à 80°C. à 1Hz.

Le résultat du vieillissement à 125°C est illustré dans la figure III.46, nous représentons de même le coefficient de pertes tanδ ainsi que le module de Young (figure III.47), en fonction de la température. Les thermogrammes représentés concernent les échantillons vieillis à 5 mois puis 11 mois comparés au PET à l'état initial. Les courbes représentent plusieurs points de distinction en comparaison avec le PET non vieilli. Dans un premier lieu, remarque le décalage des pics de relaxation des échantillons vieillis respectivement, 5 et 8 mois, vers les basses amplitudes qui diminuent avec le temps de vieillissement. L'écart et plus marqué dans ce cas de vieillissement à 125°C, par rapport aux constats relevés pour le vieillissement à 60°C, et 80°C (figure III 44/45). En second point, nous remarquons au niveau du pic des relaxations β, une translation du sommet du pic vers les hautes températures qui n'apparaît que pour l'échantillon vieilli 11 mois.

En ce qui concerne les modules de Young, les courbes des échantillons vieillis ont un module de Young de 3500MPa après 8 mois de vieillissement à 125°C, et 3400Mpa après 5 mois de vieillissement comparés à 3000MPa pour le PET non vieilli. L'écart par rapport à ce dernier est observé tout au longs de l'essai, et se manifeste par une faible translation vers la haute température (10°C). La température de transition vitreuse étant définie comme le point d'inflexion de la courbe du module de Young, nous constatons une légère augmentation de la température de transition vitreuse confirmée également par cette technique de mesure.

La température de transition vitreuse du PET défini entre 70 et 80°C, est une valeur relativement élevée pour un polymère, qui s'explique en grande partie comme une conséquence directe de la présence de l'anneau benzène, ainsi que des configurations coplanaires des chaines du polymère. L'arrangement parallèle du groupe phényle conduit à la formation de forces van der Waals entre ces groupes à l'échelle intermoléculaires. Les mouvements micro-Browniens des segments des chaines ne commencent qu'aux alentours de 90-100°C, pas loin de la température de transition vitreuse à laquelle est liée l'apparition des pics de relaxations α.

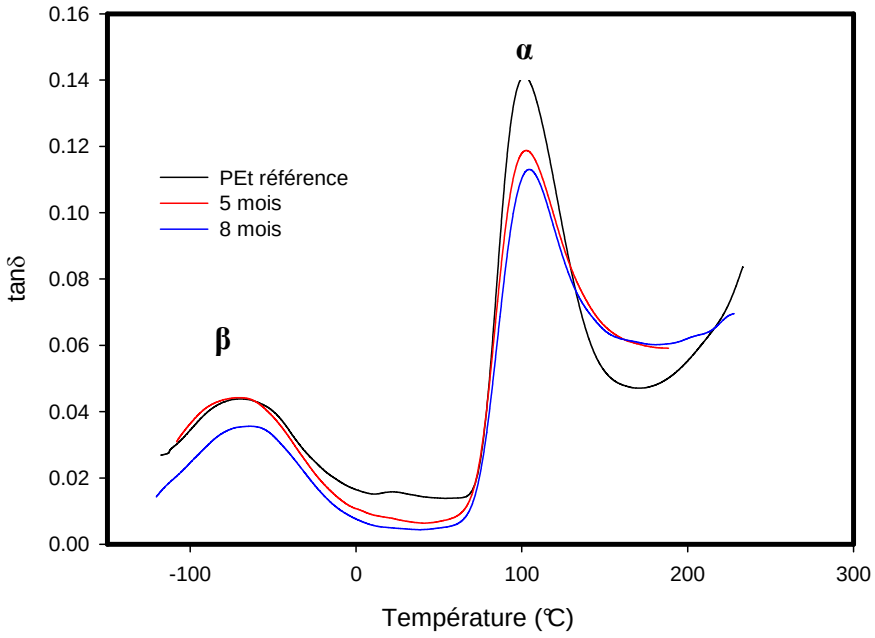



**Figure III.46** : évolution du coefficient de perte (tanδ) pour le PET vieilli à 125°C à 1Hz.

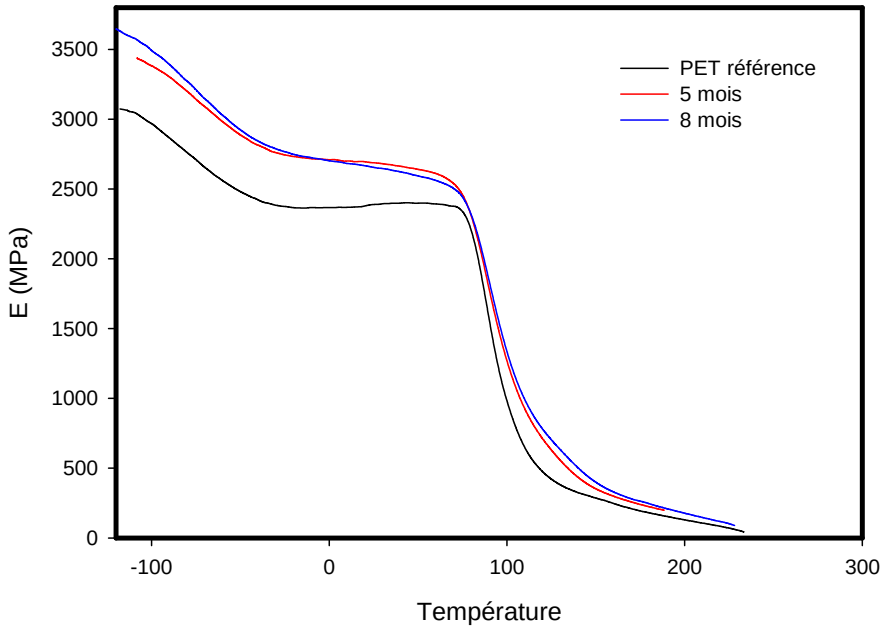



**Figure III.47** : évolution du module de Young (E) pour le PET vieilli à 125°C à 1 Hz.

### 1.3.2 Discussion

Nous avons présenté et discuté les résultats des analyses thermomécaniques sur le PET durant le vieillissement thermiques à 60, 80, et 125°C. La diminution de l'amplitude des pics de la relaxation β accompagnerait selon certaines études faites sur un PET semi-cristallin (Illers et *al*, 1962) une croissance du taux de cristallinité. Ceci rejoint les résultats retrouvés par DSC. La diminution des amplitudes des pics de la relaxation α serait probablement liée à la limitation de mouvement au sein de la phase amorphe, et donc apparition de cristaux dans celle-ci et rejoint l'hypothèse que nous avons introduite dans la partie précédente. Les constatations que nous avons relevées ont été étudiées dans plusieurs travaux récents (Etienne et *al.*, 2003) (Gasmi, 2006) (Etienne et *al*., 2002). L'hypothèse de la cristallisation peut être vérifiée en étudiant le cas du PEEK dont le thermogramme DMA a été tracé à l'état amorphe puis à l'état semicristallin (figure III.48).

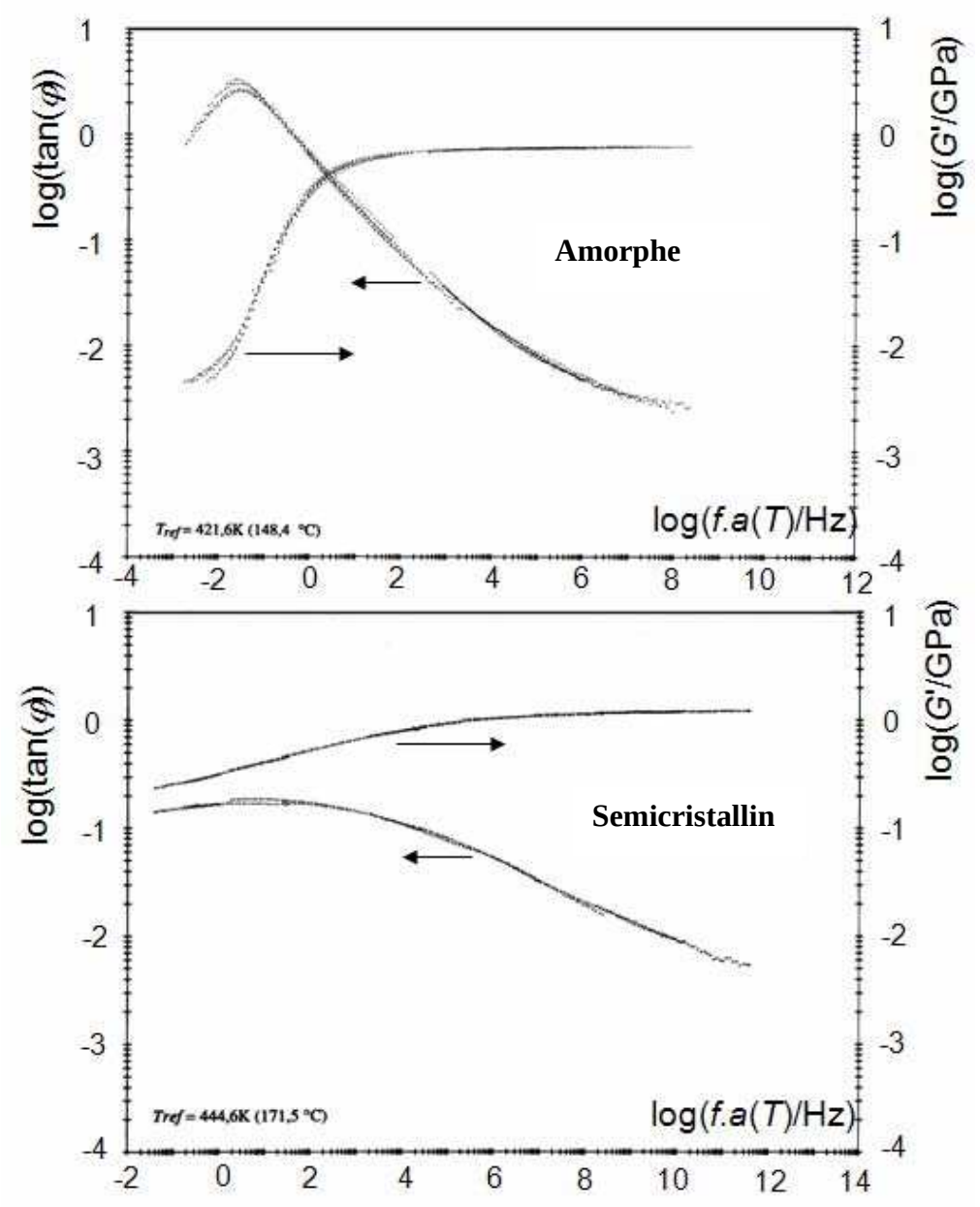



**Figure III.48** : Evolution du coefficient de perte ainsi que du module de Young du PEEK, en fonction de la fréquence à l'état amorphe puis à l'état semi-cristallin (Etienne et David, 2002).

Le PEEK étant un polymère initialement amorphe, mais susceptible de cristalliser, il a été possible d'observer les différences entre les thermogrammes du PEEK dans les deux états, amorphes et semi-cristallin (figure III.48). Ainsi, nous remarquons le pic correspondant la relaxation principale α, apparait à des températures supérieures pour le cas du polymère semi-cristallins. Par contre son amplitude est plus faible par rapport au PEEK amorphe. Quant au module de Young, on constate une chute plus faible dans le cas du PEEK semi-cristallin

expliquée principalement par la présence de cristaux qui jouent le rôle de « point de réticulation physique » au sein de la phase amorphe restante.

Pour notre cas d'étude à 125°C, nous avons constaté d'une part une augmentation du module de Young qui est certainement une conséquence d'une croissance du taux de cristallinité, et d'autre part une légère croissance de la transition vitreuse durant le vieillissement comme le confirment quelques travaux récents (McGonigle et al, 1999).

### 1.4 Résultats de la diffraction des rayons X (SAXS/WAXS)

#### 1.4.1 Présentation du principe et résultats des mesures DRX

La suite des mesures de diffraction des rayons X a été réalisée avec l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) (Grenoble). Nous avons fait appel au rayonnement synchrotron compte tenu du grand nombre de mesures que nous étions appelés à faire où le gain de temps était nécessaire (8h de temps d'exposition dans nos locaux par rapport à 1 seconde au synchrotron). L'utilisation de l'équipement de rayons X du laboratoire a été restreinte à l'étude préliminaire présentée et discutée dans le chapitre III, §I. L'analyse de résultats détaillée dans cette partie a été faite grâce à l'aide du Professeur Laurent DAVID que nous remercions pour son aide. Les échantillons analysés à ce jour ont subi 5 mois de vieillissement aux différentes températures étudiées.

Dans le synchrotron, les électrons sont dans un premier temps accélérés dans un accélérateur linéaire (LINAC) puis transmis vers un accélérateur circulaire (Booster) afin d'atteindre l'énergie suffisante et pouvoir générer les radiations souhaitées. Dans l'anneau circulaire (anneau de stockage) les électrons tournent plusieurs heures, leurs trajectoire étant maintenue à par des aimants situés le long de l'anneau de stockage. Lors des déviations par ces aimants, les radiations sont émises, collectées et dirigées vers diverses lignes de lumière (beamline).

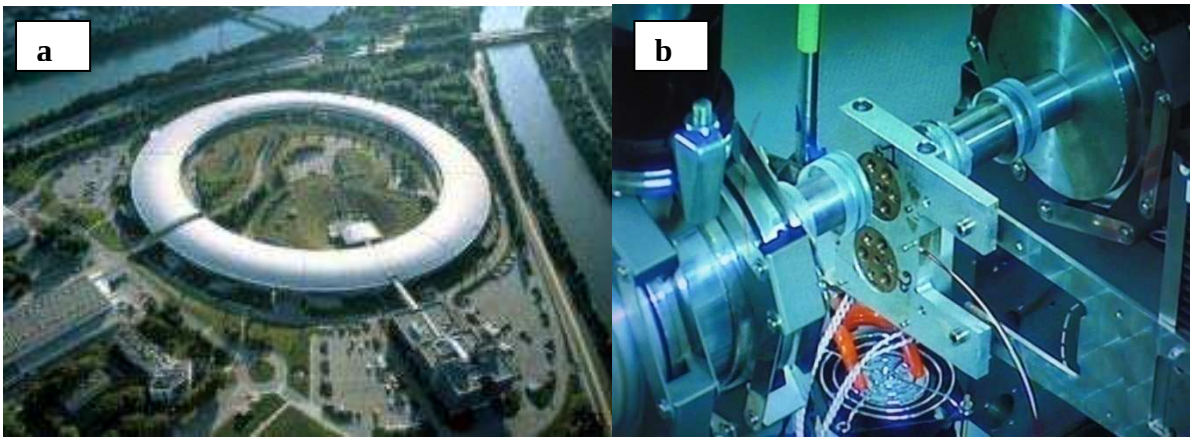



**Figure III.49** : a) photo aérienne l'ERSF (Grenoble) (Denis Morel, IRAMIS 2010).
b) Emplacement des échantillons en ligne D2AM.

Les essais ont été réalisés sur la ligne D2AM. La longueur d'onde choisie λ était de 0,77Å. La distance entre l'échantillon et le détecteur bidimensionnel étant environ Dp=1,87 m pour le SAXS et Dg ≈10 cm pour le WAXS.
Les données recueillies sont les intensités I, en fonction du numéro du canal *r* du détecteur. Le calcul du vecteur d'onde est déterminé par la relation :

$$q = \frac{4.\pi}{\lambda}.\sin\left(\frac{1}{2}\operatorname{atan}(r.\alpha)\right) \approx \frac{4.\pi}{\lambda}.\sin\theta \qquad (24)$$

Tel que :

r : un paramètre lié au canal qui représente le nombre de pixel par rapport au pixel central ;
α : calculé à partir de la longueur d'onde ainsi que du facteur de linéarité entre le vecteur d'onde et le paramètre r. on trouve :

- α : $2{,}7265.10^{-5}$ pour le SAXS ;
- α : $4{,}7338.10^{-4}$ pour le WAXS.

Les données obtenues sont ensuite corrigées en tenant en compte le bruit de fond (cellule vide) et l'intensité du faisceau direct est enregistrée en même temps que les échantillons étudiés.

L'intensité diffusée des échantillons qui sera prise en considération est :

$$I = \frac{I_1}{T_1} - \frac{I_2}{T_2} \qquad (25)$$

Tel que :

$I_1$: l'intensité diffusée avec l'échantillon, $I_2$ : l'intensité diffusée sans l'échantillon (cellule vide); $T_1$ : intensité du faisceau transmis avec échantillon ; et $T_2$ : intensité du faisceau transmis sans échantillon.

L'analyse des courbes SAXS dans notre étude, est basée sur la fonction de corrélation monodimensionnelle $\gamma(r)$. Selon la loi de Porod généralisée, les courbes $I(q)$ sont extrapolées dans la zone des plus grandes valeurs des q :

$$\lim_{q \to \infty} I(q) \sim \frac{C}{q^4} - \frac{B}{q^2} \qquad (26)$$

où C est la constante de Porod. Et $\sigma = (12\ B/C)^{0,5}$ est l'épaisseur de la zone interfaciale entre cristal et amorphe. La fonction de corrélation à une dimension est la partie réelle de la transformée de Fourier de la courbe SAXS :

$$\gamma(r) = Re\left\{\int_0^\infty I(q).q^2 \exp(iqr)\,dq\right\} \qquad (27)$$

Lorsqu'on trace ensuite les courbes des vecteurs d'onde en fonction des intensités, et après les traitements de données, il nous est donc possible de déterminer la longue période ainsi que les épaisseurs des phases présentes.

La longue période est calculée avec la relation : $\boldsymbol{L_p = (2.\pi/q_{max})}$, où $q_{max}$ est la valeur du vecteur d'onde qui correspond au maximum des intensités enregistrées par chaque échantillon.

Les épaisseurs des phases amorphe $L_a$ et cristalline $L_c$ sont déterminées ensuite selon les équations suivantes : $\boldsymbol{L_c = L_p.X_c\ (\rho/\rho_c)}$ **et** $\boldsymbol{L_a = L_p.\ (\rho/\rho_c)\ (1-X_c)}$ . Pour le PET, $\rho_a$=1,335g/cm$^3$, et $\rho_c$=1,455 g/cm$^3$.

Dans cette partie nous présentons et discutons les résultats obtenus de la diffraction des rayons X respectivement aux petits et grands angles (SAXS/WAXS). En premier, nous détaillons les résultats, en analysant les spectres obtenus. En second, nous interprétons puis discutons les conclusions à retenir. Nous rappelons que le but de cette partie est l'étude de l'évolution de la microstructure semi-cristalline du PET durant le vieillissement en la comparant à celle du PET à l'état initial aux conclusions tirées des autres techniques employées. La diffraction des rayons X va nous permettre, en plus, de déterminer des grandeurs caractéristiques des semi-cristallins, comme la longue période, et les épaisseurs des phases cristalline et amorphe (SAXS). La diffraction aux grands angles sera un autre moyen

que la DSC, de calculer le taux de cristallinité après traitement des données par la macro « PeakFit ».

Les résultats discutés dans ce volet sont relatifs aux échantillons vieillis aux quatre températures étudiées dans ce projet à 60, 80, 115 et 125°C pendant 5 mois de vieillissement thermique. Nous discuterons l'effet du temps de vieillissement à chaque température, puis on analysera l'influence de la température de vieillissement, et ceci pour les résultats SAXS et WAXS. Par ailleurs, l'exploitation de ces résultats nous permettra également de déterminer les grandeurs microstructurales de notre polymère. En l'occurrence, la longue période, l'épaisseur de la phase amorphe et de la phase cristalline. Nous allons par la suite discuter l'évolution de ces grandeurs aussi bien en fonction de temps de vieillissement que de la température.

Ainsi, selon les courbes obtenues (figure III.50/51/52/53), nous séparerons l'analyse en trois parties : i) le vieillissement à 60 et 80°C qui semble avoir la même influence sur les échantillons testés) le vieillissement à 115°C, iii) et finalement, le vieillissement à 125°C. Les courbes sont représentées de manière décalée pour une meilleure comparaison.

### 1.4.2 Les résultats SAXS

- **l'effet du vieillissement thermique à 60 et 80°C**

Dans le premier cas (figure III.50/51), les spectres représentent les intensités corrigées des échantillons en fonction du vecteur d'onde. Le vieillissement thermique à 60 et 80°C ne semble pas modifier le matériau puisque les spectres observés sont quasiment identiques. La comparaison avec le PET initial non vieilli ne révèle pas de différence à ce stade de vieillissement, par conséquence, au niveau du changement de la longue période initiale (Lp~11,1nm), Nous ne nous attendons pas à voir des modifications.

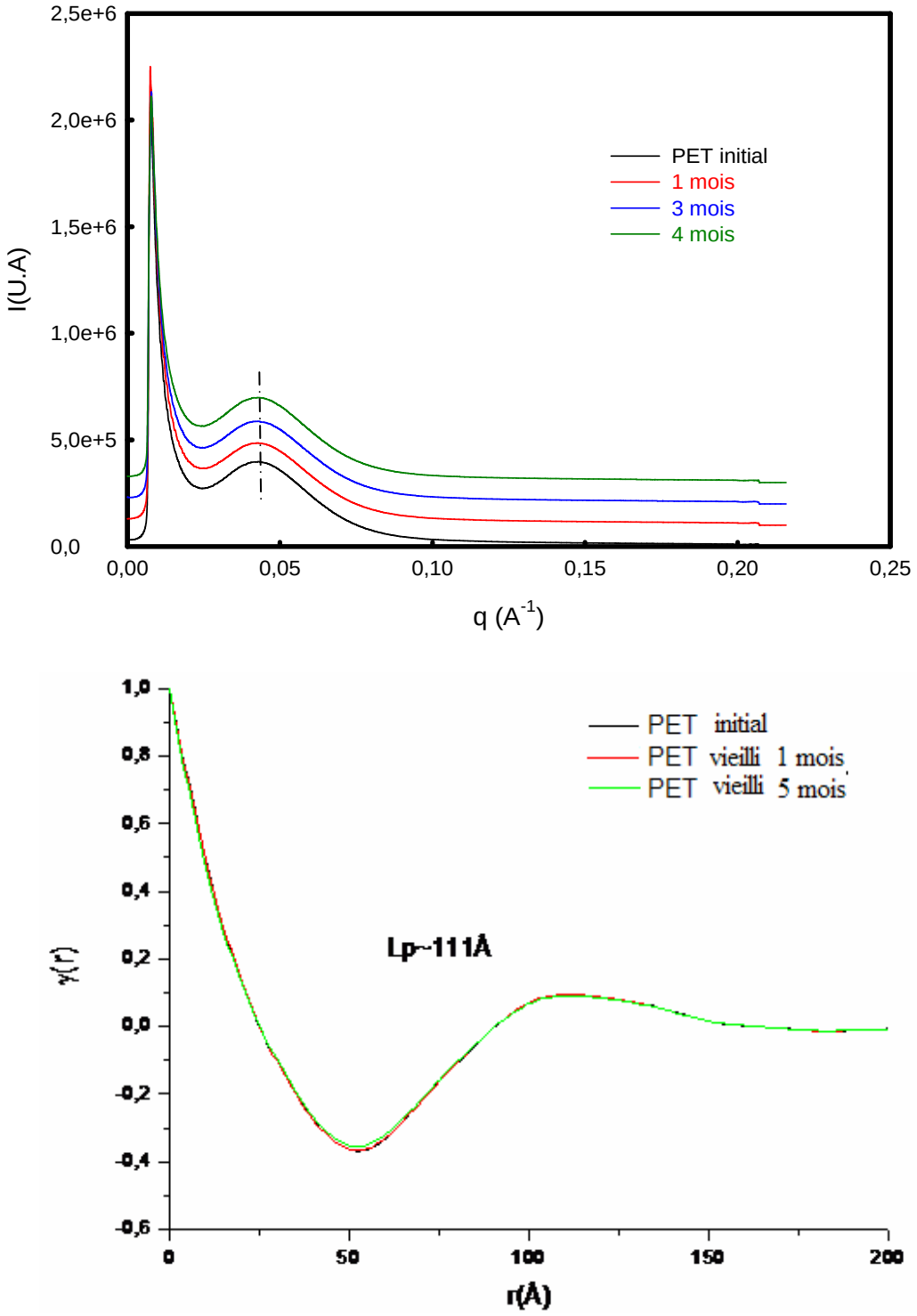



**Figure III.50** : diffractogrammes SAXS et les fonctions de corrélation γ(r) des échantillons vieillis à 60°C

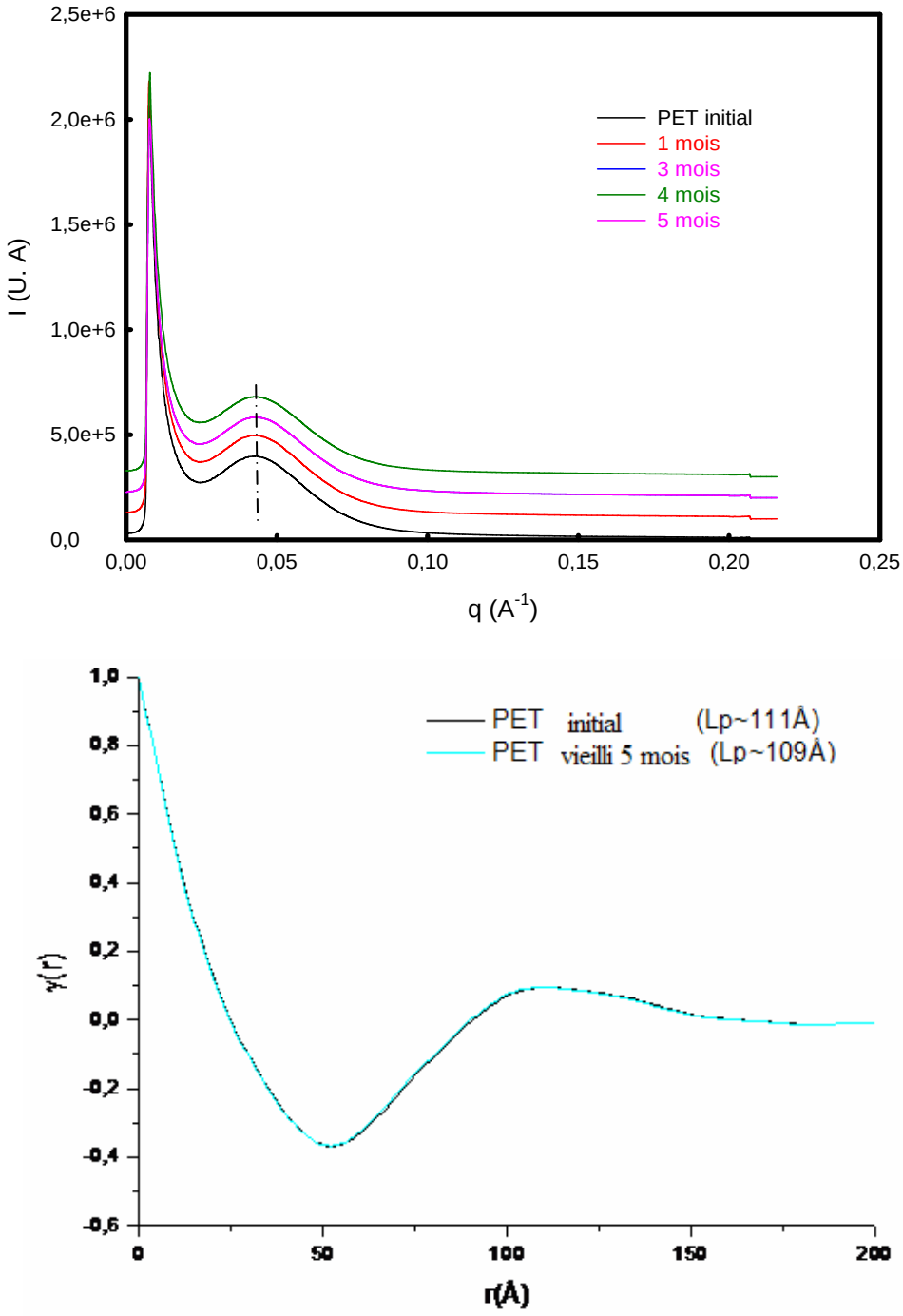



**Figure III.51**: diffractogrammes SAXS et les fonctions de corrélations γ(r) des échantillons vieillis à 80°C.

- **l'effet du vieillissement thermique à 115°C**

Contrairement aux résultats présentés dans le paragraphe précédent, nous constatons que pour les PET vieillis à 115°C (figure III.52), une légère différence au niveau des sommets des pics situés à q=0,04$A^{-1}$. En effet, à partir du deuxième mois de vieillissement à 115°C, le

sommet a tendance à se décaler vers les grandes valeurs du vecteur d'onde. Ceci montre qu'il y a un début de modification des longues périodes, donc des épaisseurs des phases présentes.

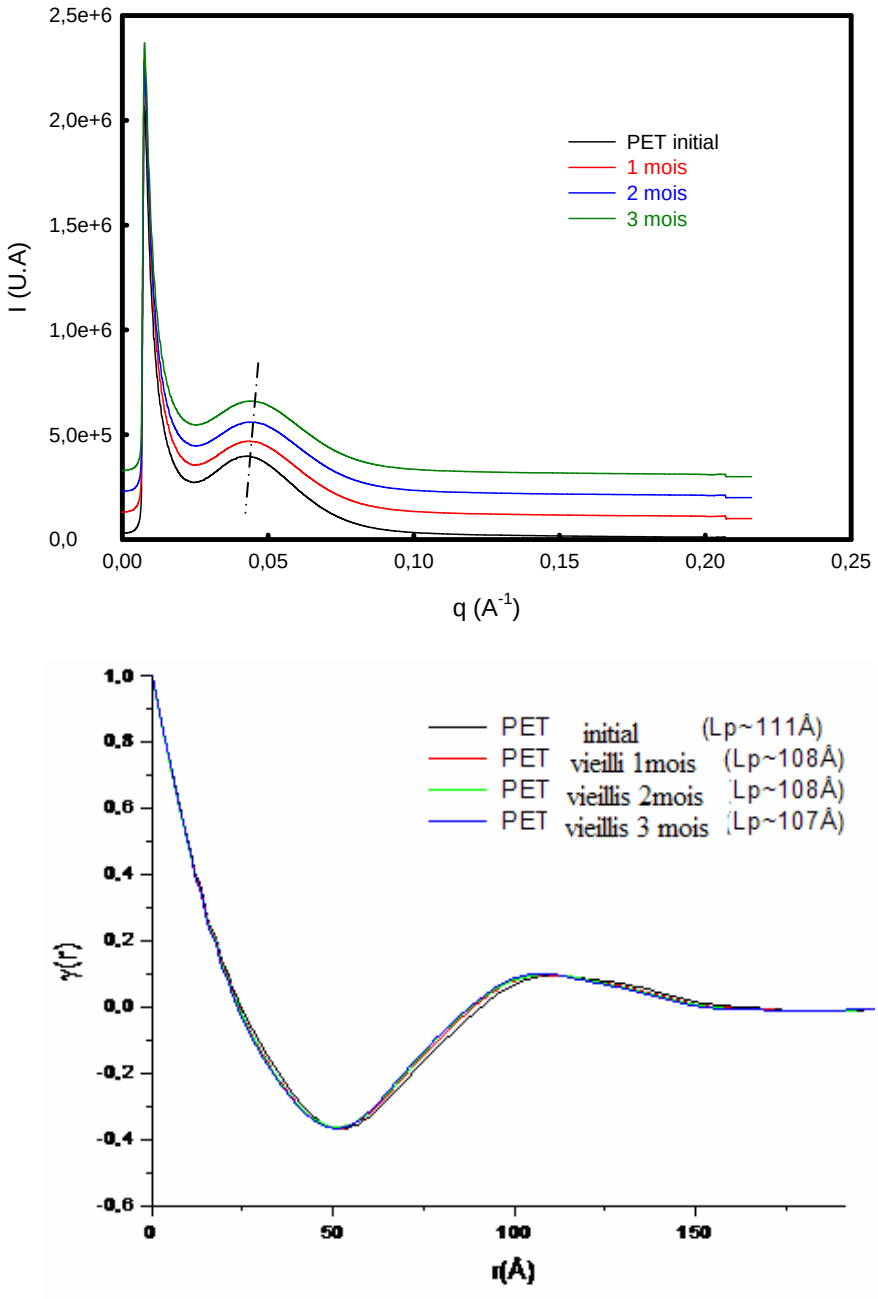



**Figure III.52**: diffractogrammes SAXS et les fonctions de corrélations γ(r) des échantillons vieillis à 115°C

- **l'effet du vieillissement thermique à 125°C**

Les diffractogrammes SAXS des PET vieillis à 125°C pendant des durées allant de 2 à 5 mois de vieillissement, sont représentés dans les figures III.53/54. Sur la première, nous

présentons les données sans modification comparés au PET non vieilli. La figure III.44 illustre les mêmes spectres que les précédents, mais décalés verticalement afin de mieux les comparer. Les diffractogrammes sont dans ce cas de plus en plus décalés vers la droite en fonction du temps de vieillissement. Nous notons également que leurs amplitudes diminuent. En revanche leurs largeurs augmentent avec le temps du vieillissement des échantillons PET.

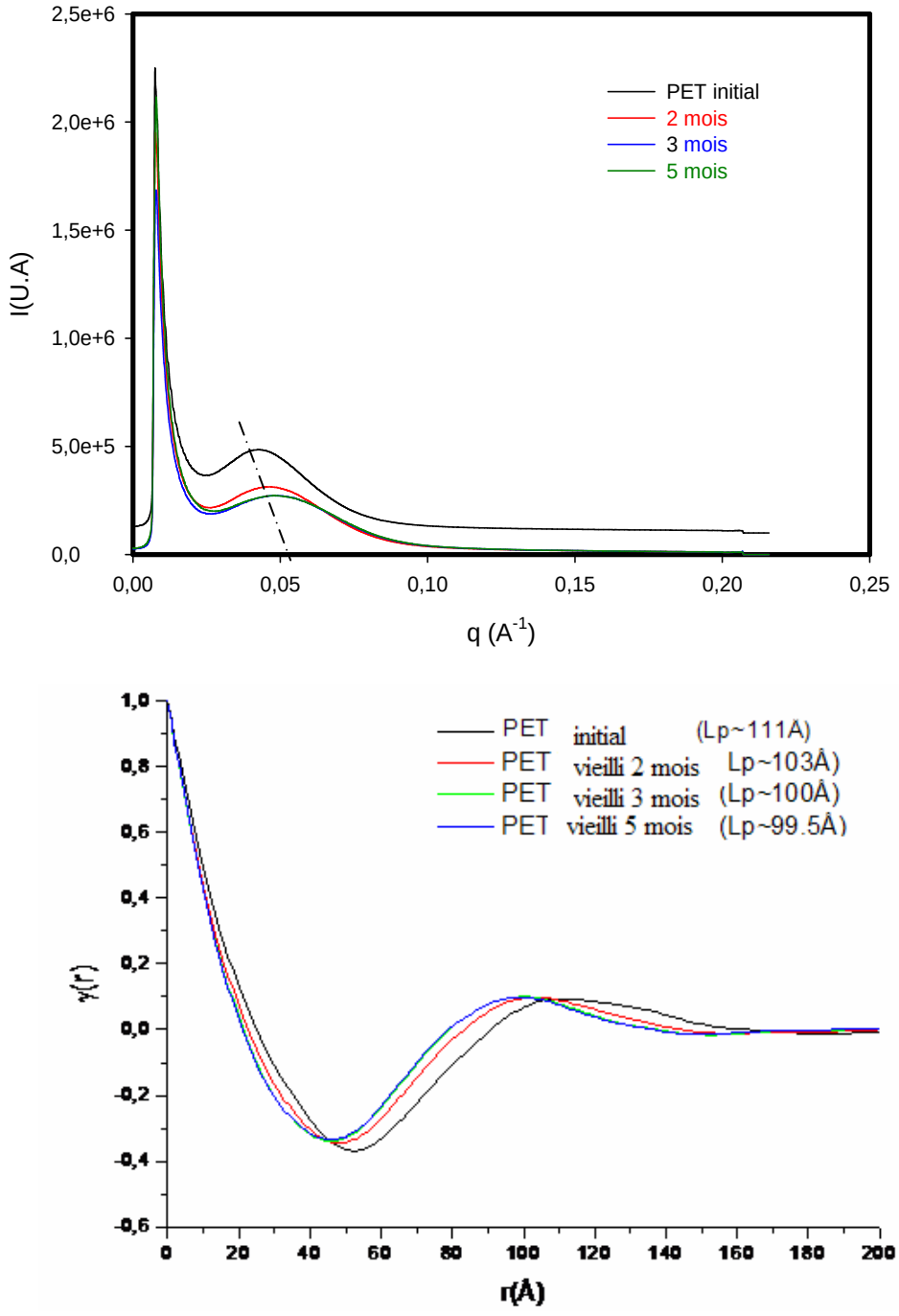



**Figure III.53** : diffractogrammes SAXS et les fonctions de corrélation γ(r) des échantillons vieillis à 125°C.

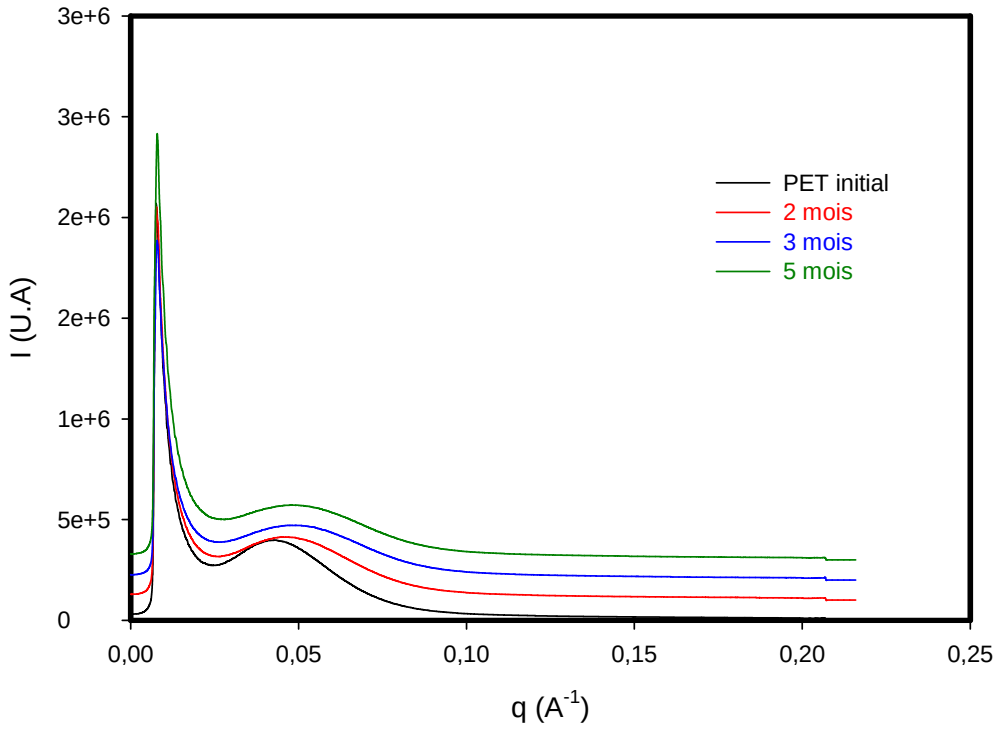



**Figure III.54:** les diffractogrammes SAXS des échantillons vieillis à 125°C, représentés séparément

- **l'effet de la température de vieillissement**

Le diffractogramme illustré dans la figure III.50, représente les pics SAXS des PET vieillis pendant 3 mois aux quatre températures étudiées. L'objectif est de mettre en évidence de manière plus lisible, influence de la température du vieillissement en comparant des échantillons avec le PET de référence (non vieilli). En effet, à partir des résultats précédents, nous avons constaté que les différences commencent à apparaître au niveau des échantillons maintenus à 115°C. Cette différence est plus accentuée à partir du 3$^{ième}$ mois de vieillissement à 125°C.

Ceci est résumé dans la figure III.55. Après 3 mois à 60 et 80°C, aucun changement n'a été remarqué par rapport au PET initial. A 125°C, un léger décalage des pics des spectres commence à apparaître. Le vieillissement à 125°C est le plus marqué par rapport aux cas précédents, car le décalage est beaucoup plus important. La diminution de l'amplitude du diffractogramme est également considérable.

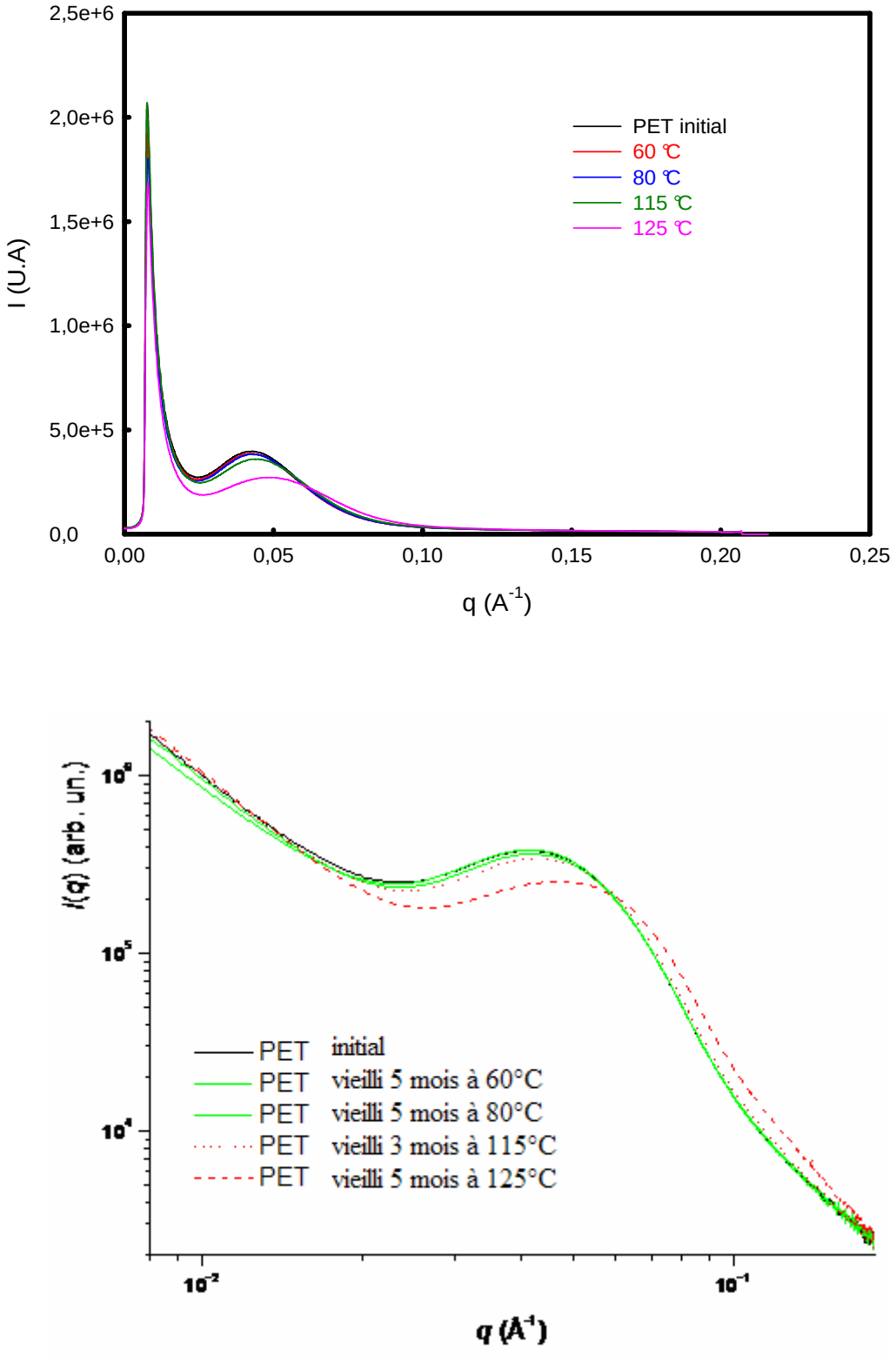



**Figure III.55**: les diffractogrammes SAXS et les fonctions de corrélation γ(r) des échantillons vieillis pendant 5mois à 60, 80 ,125°C et 3 mois à 115°C comparés au PET initial

- **L'évolution de la longue période**

La longue période calculé pour le PET non vieilli (0 mois) a été estimé à Lp=11,1 nm. Elle n'a pas subi de variation durant le vieillissement à 60°C. À 80 et 115°C les valeurs diminuent pour atteindre Lp=10,9 nm après 5 mois à 80°C et Lp= 10,7nm après 3 mois à 115°C. À 125°C, la longue période a tendance à diminuer avec le temps du vieillissement et arrive à une valeur de 10,7nm après 5 mois de vieillissement.

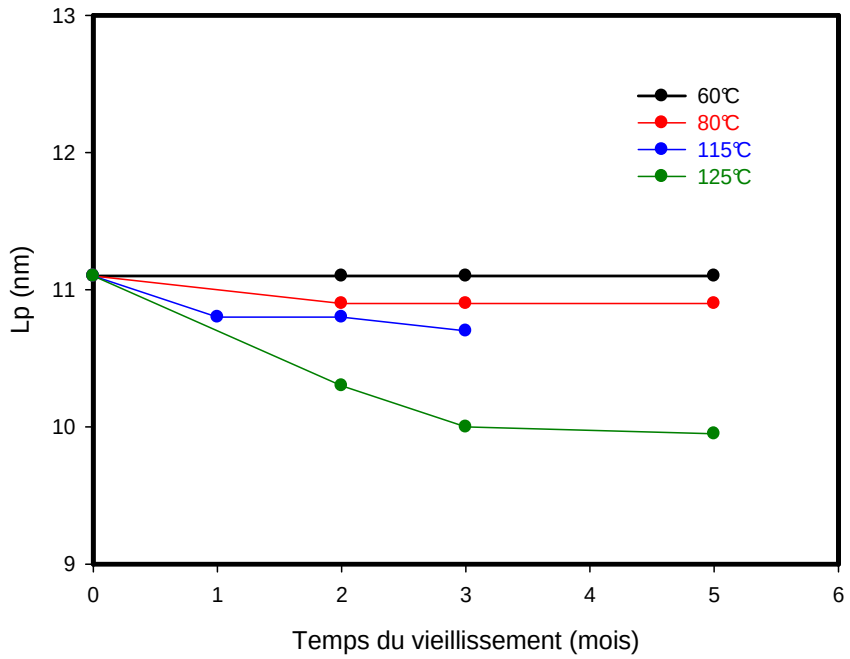



**Figure III.56 :** évolution de la longue période du PET durant le vieillissement

- **L'évolution des épaisseurs des phases amorphe et cristalline**

Les épaisseurs des phases cristallines et amorphes ont été calculées suivant les formules (15) et (16). Dans ce qui est présenté sur les courbes III.57/58, les taux de cristallinités massiques correspondent à ceux calculés après chaque mois de vieillissement et ceci pour chacune des températures. Les résultats de l'évolution de la phase cristalline indiquent qu'il n'y pas eu de modifications considérables à ce stade du vieillissement (figure III.57). Par contre, selon l'évolution de la phase amorphe, il y a une tendance de celle-ci à diminuer à 125°C, mais rien n'est observé après vieillissement à 60°C.

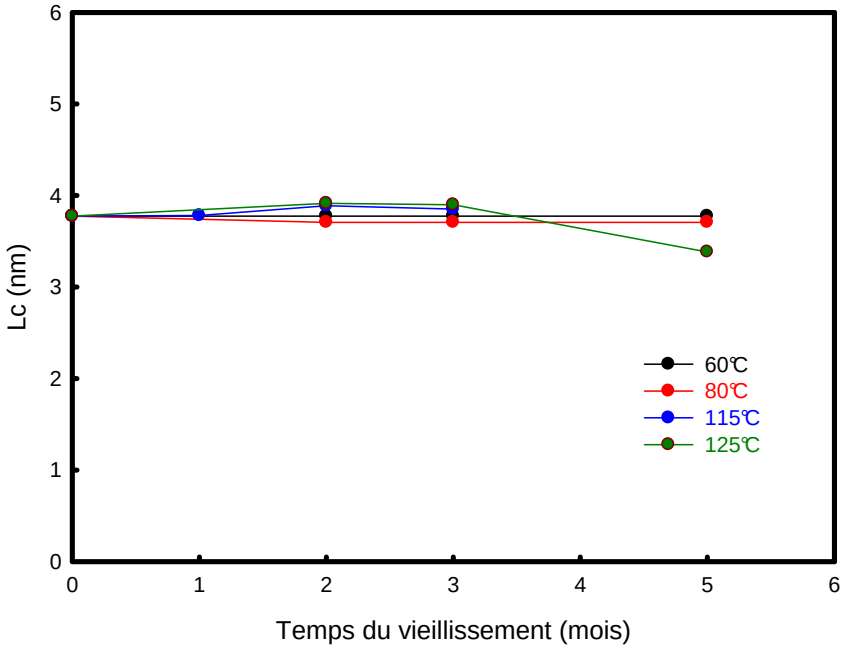



**Figure III.57** : évolution de Lc durant le vieillissement thermique à 5 mois

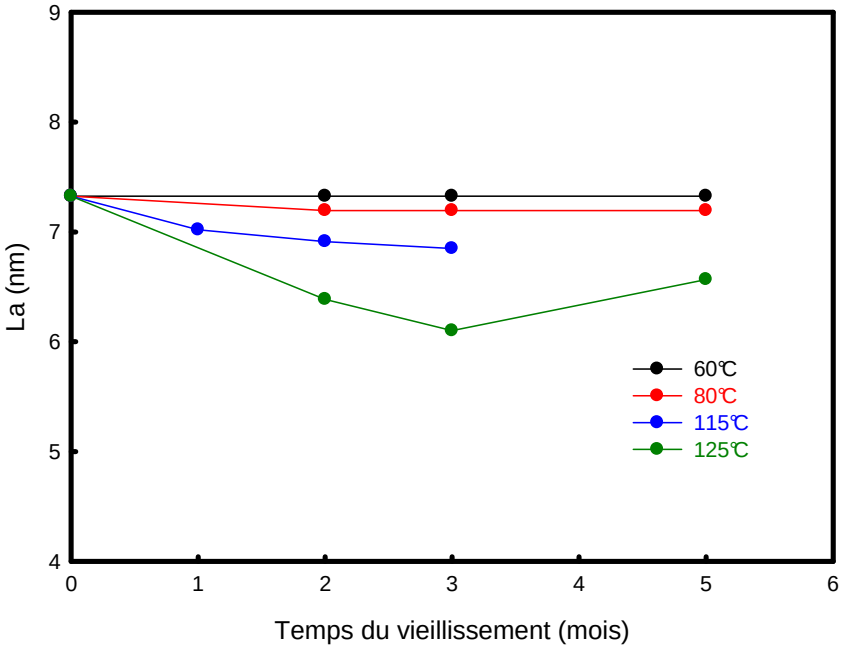



**Figure III.58** : évolution de l'épaisseur de la phase amorphe (La) durant le vieillissement thermique à 5 mois.

De larges difficultés ont été rencontrées lors des traitements des données attribuées principalement à une large présence d'agent nucléant, perturbant le comportement des spectres.

L'allure des courbes γ(r) du PET à l'état initial est assymétrique avec un pic assez large vers les grandes valeurs du vecteur d'onde q. Pour le PET vieilli à 115 et 125°C, on remarque une tendance vers la symétrie. D'un point de vue statistique, ceci voudrait dire que la distribution des longues périodes, dans ce cas, est plus symétrique. Devant la constance de la distribution même après maintien à 115 et 125°C, on soupçonne le développement d'un processus de cristallisation secondaire. En revanche, l'impact direct du vieillissement est la cristallisation comme le montre la diminution remarquable de la longue période (Figure III.56). Nous calculerons plus tard dans ce chapitre, les taux relevés.

### 1.4.3 Les résultats WAXS

Les figures III.59/60/61/62, illustrent les diffractogrammes obtenus par la diffraction aux grands angles (WAXS). Les résultats représentent la réponse des échantillons vieillis respectivement à 60, 80, 115 et 125°C durant 5 mois. Chaque diffractogramme correspond à une des températures étudiées. Nous rappelons que les pics de diffraction peuvent être indexés selon les indices de Miller {hkl} en calculant la distance interréticulaire selon la loi de Bragg comme expliqué dans le paragraphe du chapitre II, §2.2.4.2.

Les spectres WAXS sont illustrés séparément. A partir des allures, nous ne constatons aucune apparition visible de nouveaux pics comme nous le soupçonnions. Ceci est valable pour les quatre températures de vieillissement. Il est probable que les modifications ne soit soient pas détectables vu leur faible présence.

Le traitement des données WAXS par la maco « PeakFit » ont permit de calculer les taux de cristallinité pour les cas étudiés. Ainsi la figure III.60 montre les résultats obtenus.

- **les clichés de diffraction WAXS**

La figure III.59 représente l'allure des clichés WAXS du PET après 3 mois de vieillissement aux différentes températures étudiées. Nous constatons la présence d'anneaux co-centriques d'intensité homogène, ce qui confirme que le matériau a une morphologie semi-cristalline isotrope. Aucune différence visible ne distingue les échantillons quelle que soit la température de vieillissement. En revanche, les diffractogrammes WAXS constitués à partir

de ces clichés nous ont permis de déterminer les positions des pics cristallins ainsi que de l'amorphe afin de pouvoir en calculer les taux de cristallinité.

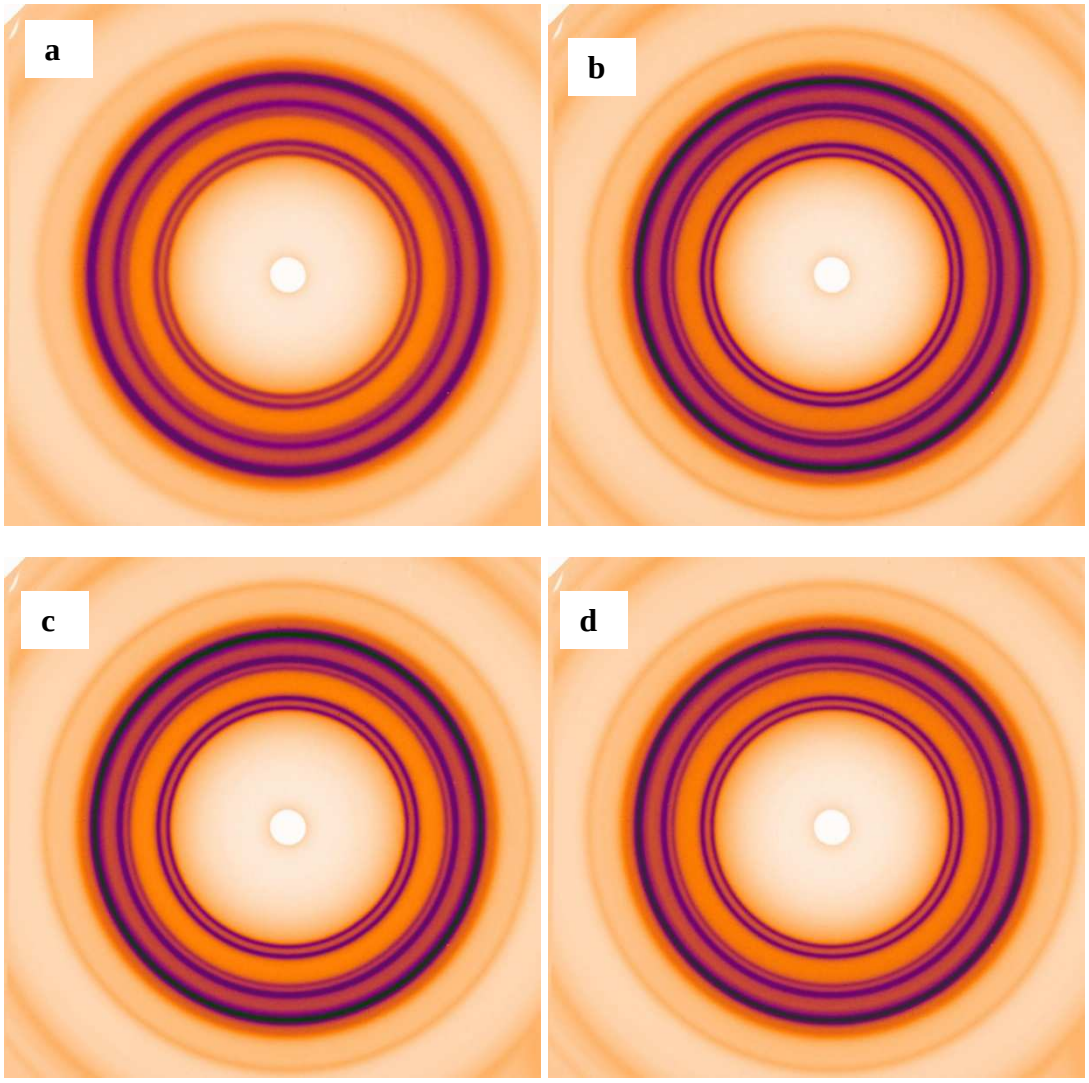



**Figure III. 59**: clichés WAXS pour des échantillons vieillis 3 mois à : a) 60°C, b) 80°C c) 115°C, 125°C

- **l'effet des températures du vieillissement**

Dans les figures III.60, nous illustrons les résultats des analyses des clichés WAXS. On étudie ainsi les différences entre le diffractogrammes du PET initial et les PET vieillis à 60°C.

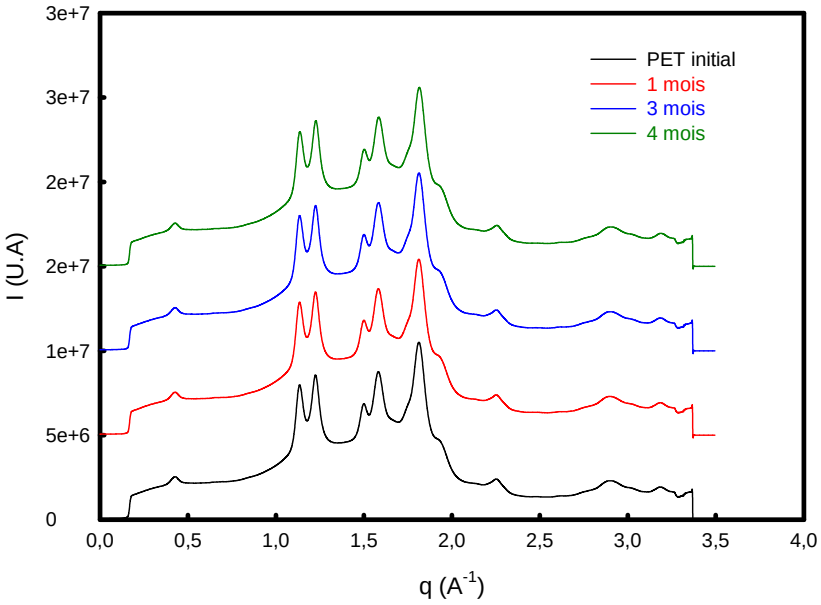



**Figure III. 60**: spectres WAXS des échantillons vieillis à 60°C

Les diffractogrammes correspondants aux échantillons vieillis 80, 115, et 125°C ont la même allure. Les résultats sont représentés de manière à ce que les spectres soient décalés verticalement pour une meilleure lisibilité. Pour les quatre températures de vieillissement les diffractogrammes sont quasiment identiques. Par contre, pour vérifier s'il y a eu un élargissement, ou une augmentation et/ou, diminution des intensités des pics, nous avons illustré dans les courbes III.61/62/63/64, une comparaison entre le spectre du PET non vieilli et les plus vieillis à chaque température étudiée. C'est-à-dire à 60°C vieilli quatre mois, à 80°C vieilli 5 mois, à 115°C vieilli 3 mois et finalement à 125°C vieilli 5mois.

- **l'effet du vieillissement thermique à 60 et 80°C**

La superposition entre les deux spectres celui du PET non vieilli et le PET vieilli à 60 et 80°C, sont illustrés dans les figure III.61 et la figure III.62. Globalement, aucune variation n'a été observée. Nous ne nous attendions pas à une modification concernant le taux de cristallinité.

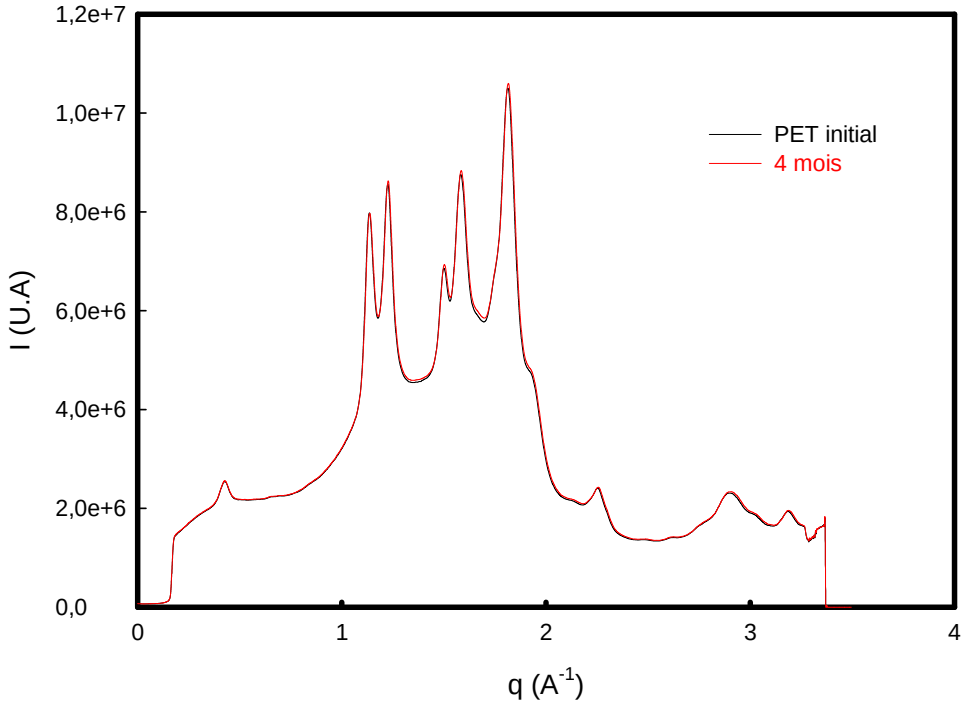



**Figure III.61**: diffractogrammes WAXS du PET vieilli à 60°C

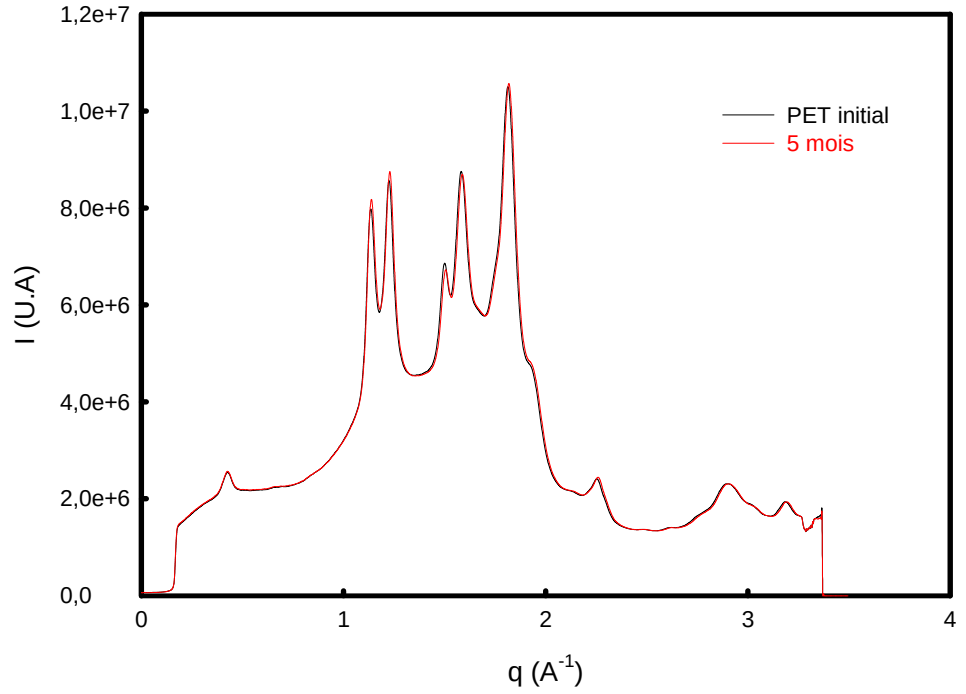



**Figure III.62** : diffractogrammes WAXS du PET vieilli à 80°C

- **l'effet du vieillissement thermique à 115°C**

Le vieillissement à 115°C pendant 3 mois a révélé, pour certaines valeurs du vecteur d'onde q, une faible augmentation de l'intensité des pics cristallins. Il s'agit des pics (010), (110) et ($\bar{1}\bar{1}3$).

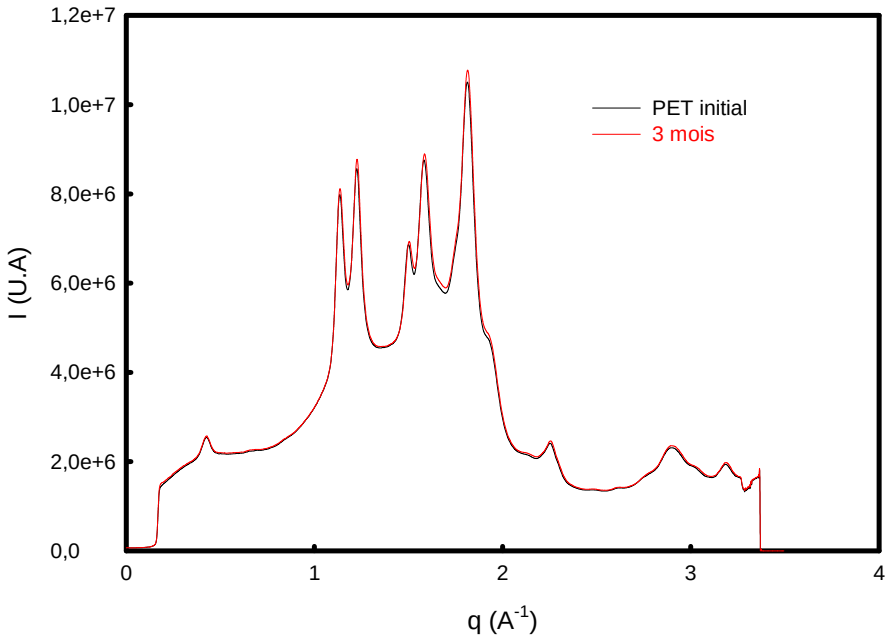



**Figure III.63** : diffractogrammes WAXS du PET vieilli à 115°C

- **l'effet du vieillissement thermique à 125°C**

De même pour le cas des échantillons vieillis à 125°C (figure II.64), les différences des intensités relevées apparaissent plus importantes sur les mêmes pics cités dans le paragraphe précédent, mais en plus au niveau des plans ($\bar{1}10$), ($\bar{1}\bar{1}3$) et ($\bar{1}05$).

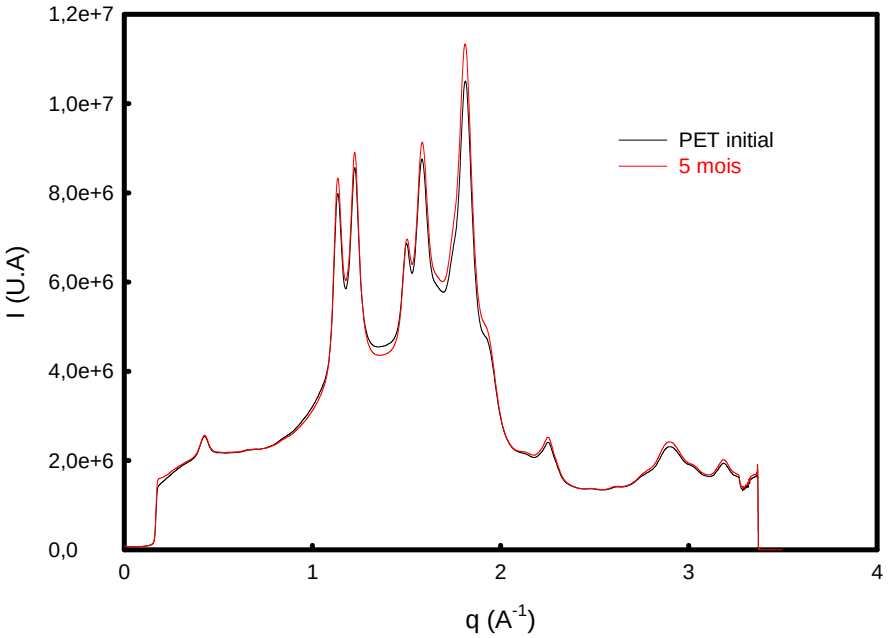



**Figure III.64** : diffractogrammes WAXS du PET vieilli à 125°C

- **Evolution du taux de cristallinité**

Le taux de cristallinité calculé pour le PET non vieilli est de 34%. On constate un début d'augmentation du taux de cristallinité à partir du vieillissement à 115°C qui atteint 36% après trois mois de vieillissement thermique. Cette augmentation est plus marquée à partir de 125°C dont le taux de cristallinité arrive à 39%. Les vieillissements à 60 et 80°C n'ont pas affecté le taux de cristallinité qui reste constant même après le cinquième mois du vieillissement (figure III.65).

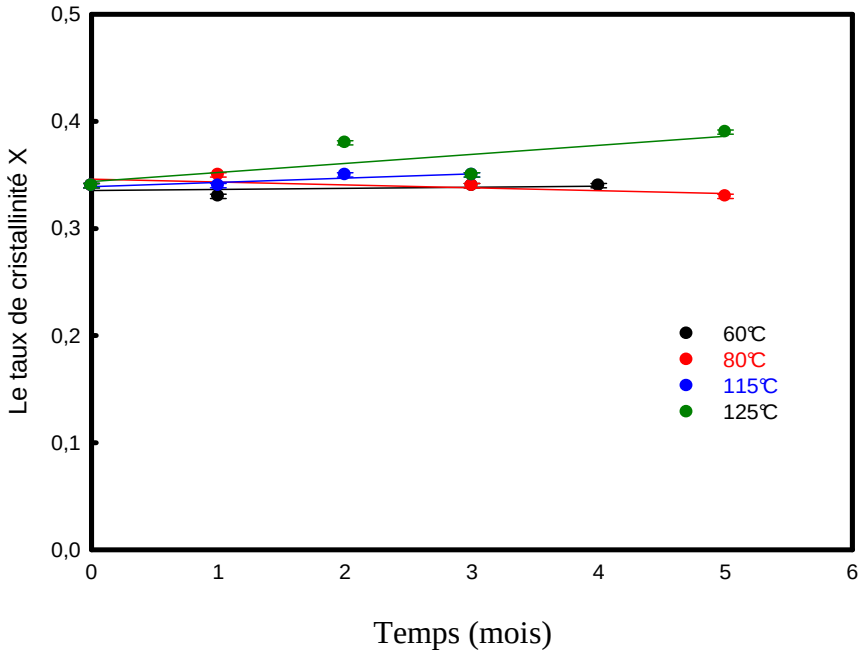



**Figure III.65**: évolution du taux de cristallinité durant le vieillissement thermique du PET calculé à partir des résultats WAXS.

### 1.4.4 Conclusion

Les expériences de diffraction des rayons X était un autre moyen auquel nous avons fait appel durant notre étude afin d'étudier l'effet du vieillissement physique sur les propriétés microstructurales du PET. Il nous a été permis ainsi d'analyser les diffractogrammes enregistrés aux petits angles (SAXS) pour les comparer en notant l'effet du temps et la température du maintien, et ainsi en déduire l'évolution des longues périodes, ainsi que des épaisseurs des phases présentes. La diffraction des grands angles (WAXS) nous a permis de déterminer les taux de cristallinité.

A l'issue des résultats présentés dans les paragraphes précédents, nous retenons que l'effet du vieillissement à 60 et 80°C après cinq mois de vieillissement thermique, ne modifie pas de manière significative les propriétés microstructurales du PET. A partir du deuxième mois de vieillissement à 115°C, le taux de cristallinité tend à augmenter. Nous remarquons ceci de manière plus importante à 125°C où le taux atteint les plus grandes valeurs. Comme attendu, le taux de cristallinité augmente en fonction de la température et le temps de vieillissement. L'explication des mécanismes qui a pu avoir lieu a été détaillée dans des travaux précédents. En effet, les pics SAXS ne traduisent la présence de cristaux que si ceux-ci sont de tailles suffisamment grandes pour pouvoir engendrer des intensités détectables. (Rules et al, (1995),

(Rober *et al.*, 1994), (Abou Kandil *et al.*, 2007). Nous pouvons comparer l'effet de la température aux travaux qui ont été fait sur le PET durant le l'étude de sa cristallisation (Kawakami, 2006) où l'on observe des effets similaires.

Par ailleurs, nous nous arrêtons sur la tendance de la longue période à diminuer notamment après le vieillissement à 125°C. La phase amorphe montre la même attitude à la même température tandis que la phase cristalline reste quasiment constante. L'ensemble de ces éléments, confirment l'hypothèse de formation de cristaux de faibles tailles au sein de la phase amorphe.

A ce stade nous trouvons une bonne cohérence de l'ensemble des résultats rassemblés par les autres techniques. Le comportement est vérifié, en ajoutant le résultat de l'évolution stable des épaisseurs de la phase cristalline. En effet, à partir des résultats DSC, nous avions constaté la stabilité de la température de fusion en fonction du vieillissement. Selon la relation de Gibbs-Thomson, ceci ne traduirait pas de variation au niveau de l'épaisseur de phase cristalline, chose qui a été confirmé par les résultats de la diffraction des rayons X. Pour tenter d'expliquer ceci nous pensons que le mécanisme de cristallisation peut se dérouler selon le schéma illustré dans la figure III.66. En effet, après vieillissement, des lamelles cristallines se forment dans la phase amorphe réduisant ainsi l'épaisseur de celle-ci et par la suite celle de la longue période.

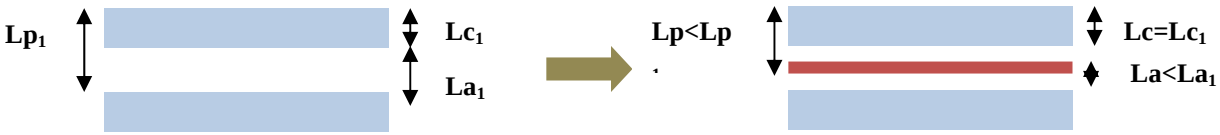



**Figure III.66**: schéma du mécanisme de cristallisation du PET

A ce sujet, une multitude de travaux a été effectuée sur l'analyse de l'évolution de la microstructure des semicristallins par SAXS et WAXS (Zuchmann *et al.*, 1995) (Wang et al, 1998) (Marand *et al.*, 2000). Pour le PET on trouve les travaux de (Kruger *et al.*, 1993) (Alizadeh *et al.*, 1999) (Yeh *et al.*, 1999). Le point commun entre ces recherches est la confirmation du fait que la longue période a toujours tendance à diminuer lorsque le polymère cristallise. L'explication donnée consiste à dire que les lamelles cristallines se perfectionnent durant la cristallisation. En conséquence, la phase amorphe se rétrécit causant ainsi une diminution de la longue période. Selon l'ensemble de nos résultats obtenus, nous rejoignons

en partie certains de ces travaux, notamment par rapport à la diminution de la phase amorphe ainsi que de la longue période. En revanche, la quasi stabilité de l'épaisseur de la phase cristalline on écarte l'idée de perfectionnement des cristaux.

Il est également primordial de tenir compte de l'ensemble des erreurs liées aux techniques et aux limites de leur utilisation qui peuvent influencer les résultats d'autant plus qu'il s'agit de très faibles variations. Examinons le cas de la diffraction WAXS : un des principaux points à mettre en question est le halo amorphe sur lequel se superposent les pics cristallins. L'aire de ce halo ne correspond pas parfaitement au PET 100% amorphe. Nous rappelons que dans la partie I, §2 du courant chapitre, nous avons tenté d'extraire notre PET dans son état amorphe après fusion et trempe dans l'eau froide. Les analyses de diffraction aux rayons X ont permis de calculer un taux de 3% qui prouve que notre PET n'est pas complètement amorphe. A ceci s'ajoute la déconvolution des pics par le logiciel « PeakFit » qui ne permet pas de créer un diffractogramme complètement superposé à celui analysé (Annexe, figure A). De manière générale, les erreurs estimées après prise en considération de ces paramètres, sont de l'ordre de 2%.

### 1.5 Résultats SEC

Les échantillons testés sont du PET non vieilli, du PET vieilli sous vide à 60°C pendant 11 mois à 80°C pendant 11 mois, à 115°C pendant 5 mois, et à 125°C sous vide pendant 10 mois. La première difficulté rencontrée durant cette expérience est de dissoudre les échantillons PET dans le solvant choisi (dichlorométhane). En effet, la solubilité des échantillons est faible ; plus de 48 heures sous agitation et léger chauffage ont été nécessaires pour solubiliser une partie de l'échantillon. C'est pourquoi la détection réfractométrique, moins sensible que la détection UV, n'a pas donné de résultats exploitables. D'autres solvants ont été évalués (n-méthylpyrrolidone, THF et diméthylformamide) ; ils n'ont pas conduit à une solubilisation du PET.

Devant ces difficultés, les résultats n'étaient pas fiables. En moyenne la masse molaire moyenne en nombre du PET est estimée entre 25000 et 30000 g/mol. Les valeurs détectées sont très élevées (994564 g/mol), ce qui ne nous a pas permis d'entamer les interprétations

possibles. Par ailleurs, et dans les conditions de l'essai, la comparaison entre les différents échantillons testés ne montre pas de variation significative

## 2. Etude du comportement mécanique du PET durant le vieillissement

Dans cette partie, nous détaillons l'aspect comportement mécanique du PET choisi pour ce projet. Ainsi, nous présentons en premier lieu l'effet des températures fixées pour faire vieillir notre polymère (60, 80, 115, 125°C), l'évolution du comportement du matériau en traction uniaxiale. Nous mettons en évidence, ensuite, la présence de la déformation volumique. Plus loin on analyse les résultats de l'essai de résilience en fonction du temps et de la température du vieillissement. En dernier point, nous analysons et discutons les résultats des observations MEB des faciès de rupture aussi bien des éprouvettes testée en traction uniaxiale que celles test CHARPY.

Les résultats sont obtenus par essai de traction uniaxiale sur des éprouvettes de PET vieillies aux températures mentionnées auparavant. La température de l'essai est de 30°C. La vitesse choisie est $5.10^{-4}s^{-1}$, car à cette vitesse il nous est possible de suivre en continu les différents stades de l'évolution du comportement mécanique.

### 2.1 Résultats des essais mécaniques

#### 2.1.1 Traction uniaxiale : influence de la température de vieillissement

- **le vieillissement à 60°C**

La figure III.67 représente les résultats de traction uniaxiale effectuée sur des éprouvettes vieillies à 60°C pendant 1 mois. Ce résultat donne une moyenne du comportement général dans les conditions de l'essai pour le cas du vieillissement à 60°C. Ainsi, nous retrouvons que les courbes tracées après un mois se superposent sans atteindre le même allongement à la rupture. Nous retenons que globalement cet allongement à la rupture est plus faible par rapport au PET non vieilli. Cependant, le seuil de plasticité est beaucoup plus important après vieillissement. On note une augmentation de 10MPa.

La dispersion des valeurs de déformation à la rupture peut être attribuée à plusieurs paramètres : les erreurs de l'essai (estimés à 5%), et surtout la présence de défauts d'usinage et probablement les rugosités de la surface latérale de l'éprouvette au niveau de la striction et même après polissage.

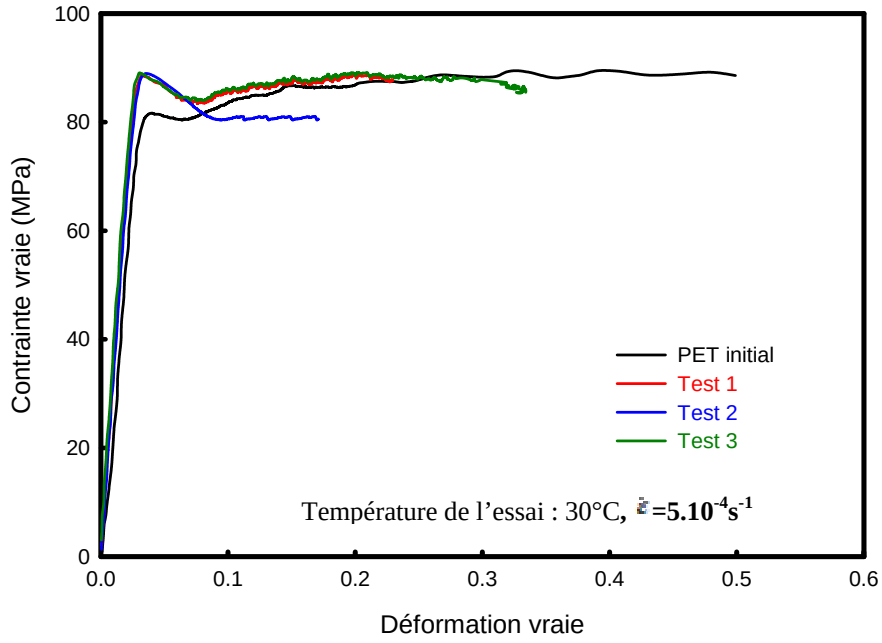



**Figure III.67** : évolution du comportement mécanique en traction uniaxiale pour un PET vieilli à 60°C pendant 1 mois

Dans la figure III.68, nous présentons une comparaison des courbes des contraintes vraie en fonction des déformations vraies, et ceci pour des échantillons vieilli pendant 1, 5 et 11 mois dans l'étuve réglée à 60°C.

Nous constatons que l'impact du temps de vieillissement se manifeste d'abord par une augmentation du seuil de plasticité (12,5%), qui s'accompagne d'une diminution de l'allongement à la rupture. La déformation vraie atteint 10% après 5 mois de vieillissement. Autrement dit, la ductilité du PET diminue, et nous remarquons qu'aprés11 mois de vieillissement, le polymère devient extrêmement fragile. L'éprouvette se casse dès le début de l'essai ($\varepsilon$<0,1%).

Quant au module de Young (figure III.69), il y a eu une importante augmentation dès le premier mois du vieillissement (3300MPa) comparé au PET non vieilli (2800MPa). Après 1, 5 et 11 mois de vieillissement le module de Young n'a pas varié de façon significative.

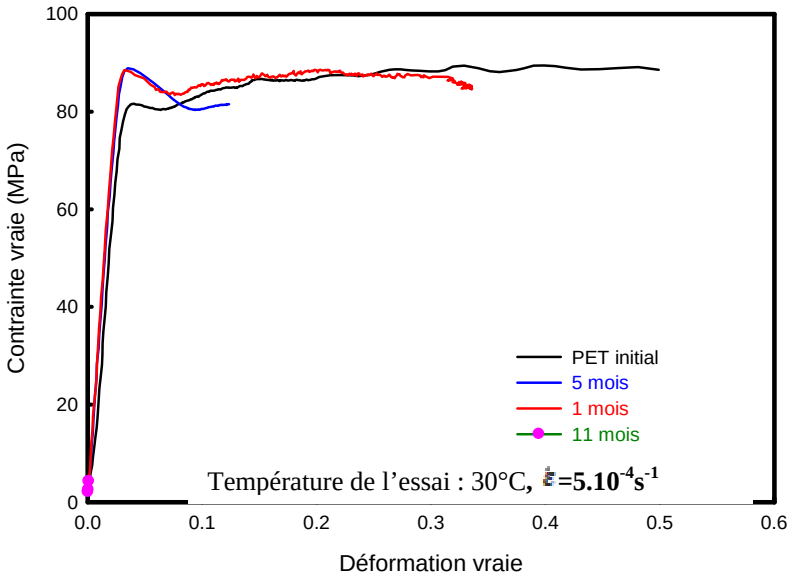



**Figure III.68**: évolution du comportement mécanique en traction uniaxiale pour un PET vieilli à 60°C.

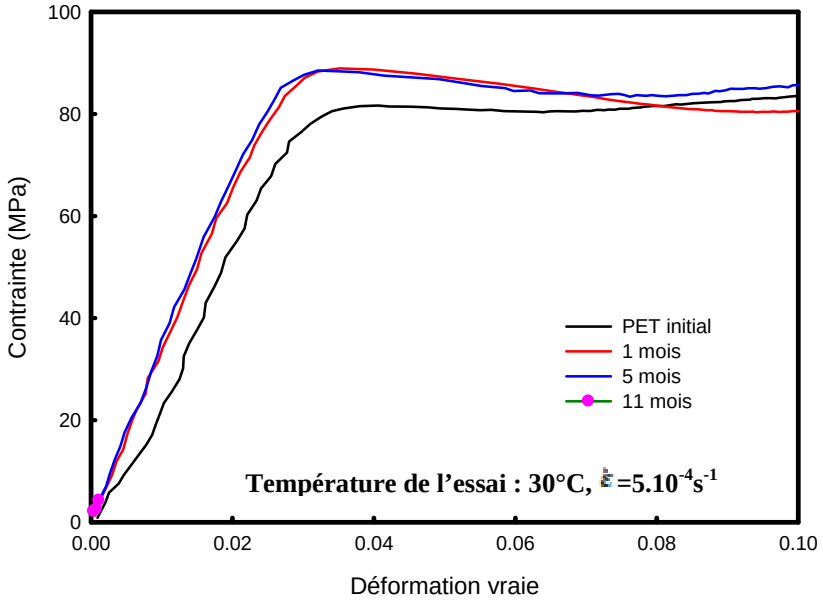



**Figure III.69**: zone de faible déformation pour le PET vieilli à 60°C

- **le vieillissement à 80°C**

Pour le cas du vieillissement à 80°C (figure III.70), le comportement après 1mois de vieillissement est d'une allure homogène. Les courbes des essais répétées sont quasiment identiques. Nous reconnaissons bien les trois stades préalablement décrits, à savoir le stade viscoélastique, le crochet (zone d'adoucissement structurale), et le plateau de plasticité qui s'achève par la rupture. L'allongement à la rupture est aux alentours de 22% pour les trois tests.

En ce qui concerne les résultats de l'évolution du comportement mécanique en fonction du vieillissement à cette température (80°C), nous résumons les résultats dans la figure III.71. Nous constatons une légère augmentation du seuil de plasticité (85MPa). Au fur et à mesure que le matériau vieilli, sa fragilité augmente et on assiste à une rupture de plus en plus précoce. A 11 mois de vieillissement, le PET étudié se casse à des déformations très faibles ($\varepsilon$ <<0.1%) Le module de Young évolue de la même manière que dans le cas précédent (figure III.72).

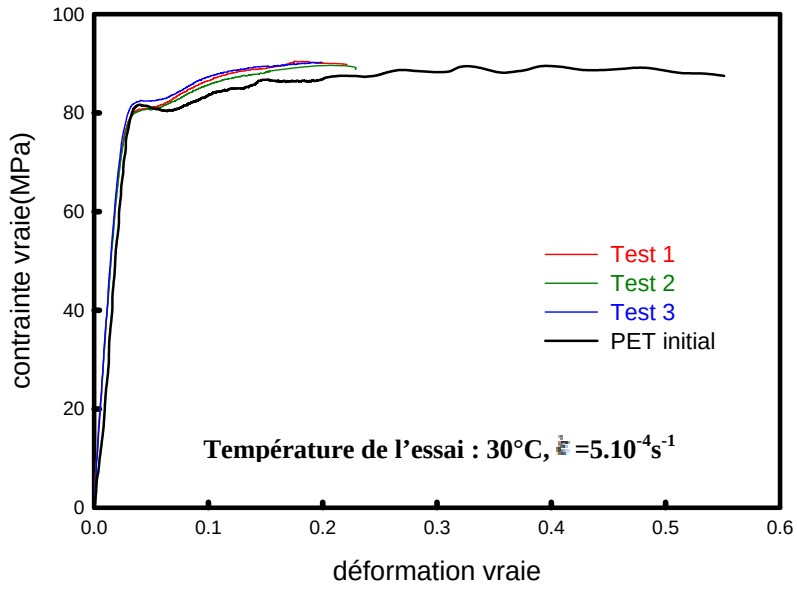



**Figure III.70** : évolution du comportement mécanique en traction uniaxiale pour un PET vieilli à 80°C pendant 1mois

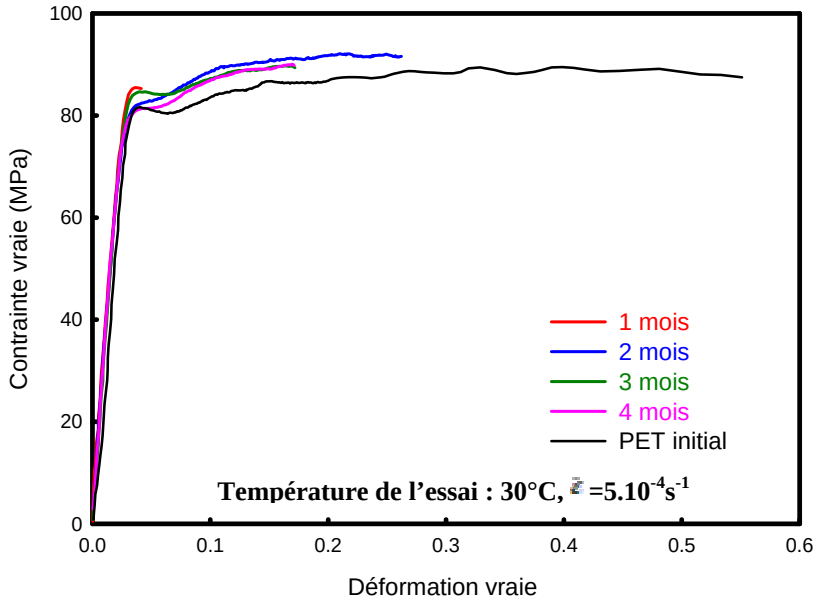



**Figure III.71** : évolution du comportement mécanique en traction uniaxiale pour le PET vieilli à 80°C

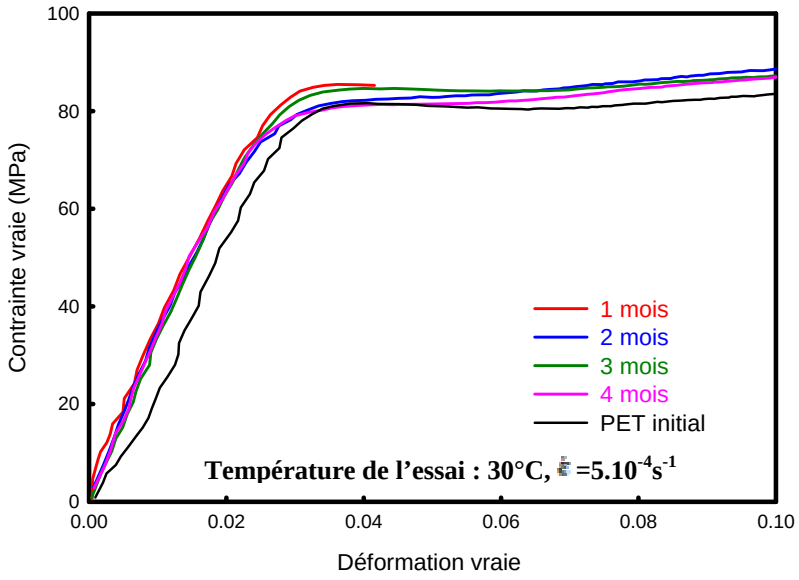



**Figure III.72**: courbes de traction dans la zone de faible déformation pour le PET vieilli à 80°C.

- **le vieillissement à 115°C**

De la même manière qu'à pour le cas du vieillissement à 80°C, nous constatons que pour le PET vieilli à 115°C, le comportement après 3 mois de vieillissement est stable. Nous

obtenons des courbes contrainte vraie-déformation vraie quasiment identiques. A la différence du cas précédent, on remarque ici (figure III.73) une augmentation du seuil de plasticité (10MPa) par rapport au PET non vieilli.

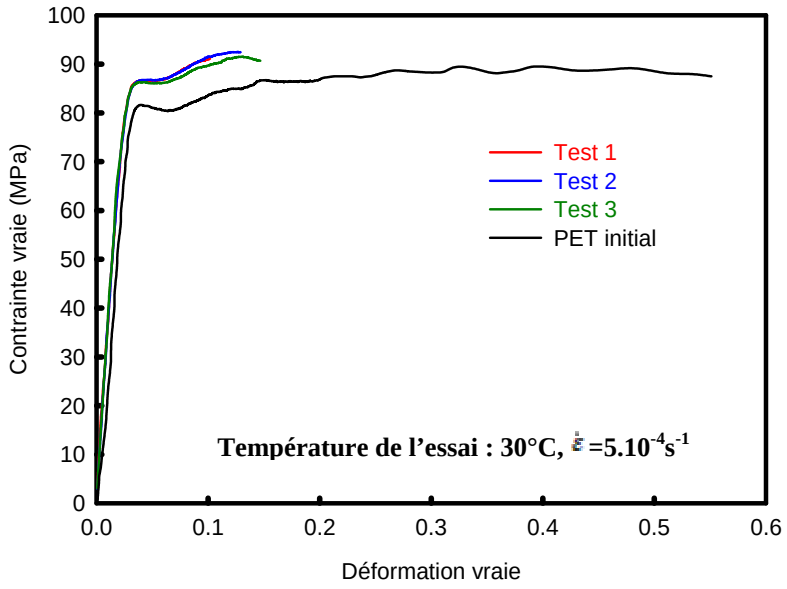



**Figure III.73** : évolution du comportement mécanique en traction uniaxiale pour le PET vieilli à 115°C pendant 1 mois

L'effet du temps du vieillissement est principalement la fragilité du matériau qui se fragilise des faibles déformations. Pour le module de Young, on note également une première augmentation après le premier mois de vieillissement (2900MPa), puis reste invariable après 4 mois de vieillissement.

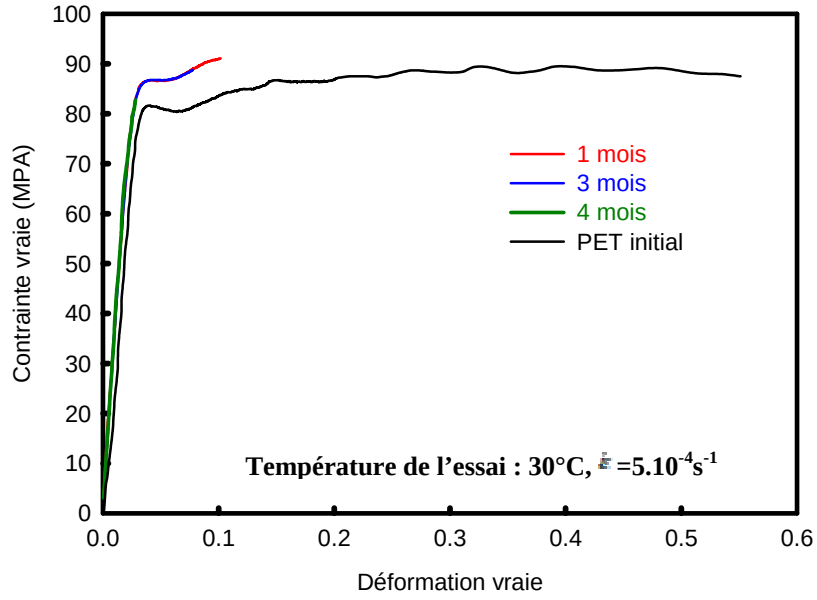



**Figure III.74** : évolution du comportement mécanique en traction pour le PET vieilli à 115°C

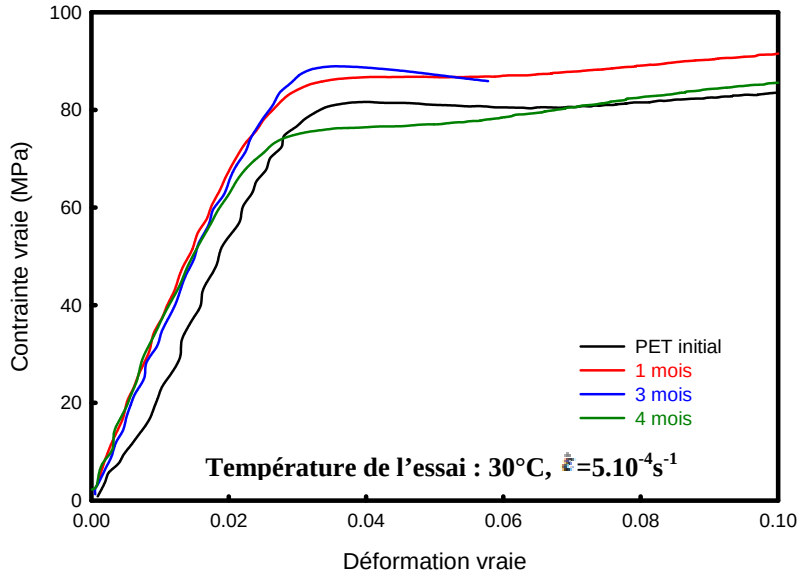



**Figure III.75** : courbes de traction dans la zone de faible déformation pour le PET vieilli à 115°C.

- **le vieillissement à 125°C**

Les mesures effectuées à 125°C, ont mené aux résultats illustrés dans la figure III. 76/77. L'allure globale des courbes montre que nous obtenons les mêmes résultats pour trois tests effectués sur des échantillons vieillis dans les mêmes conditions.

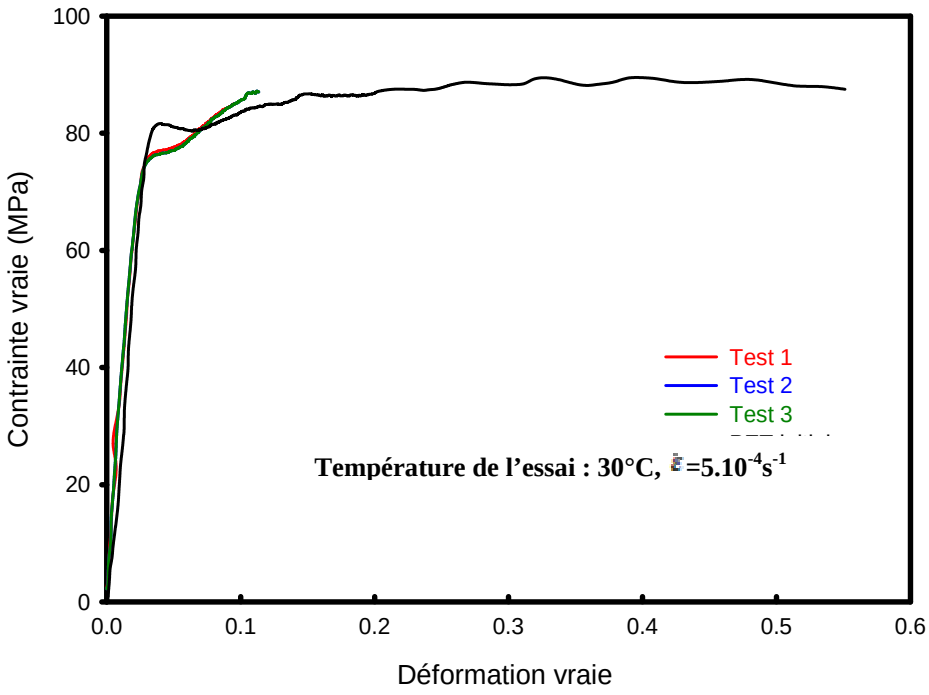



**Figure III.76** : évolution du comportement mécanique en traction uniaxiale pour le PET vieilli à 125°C après 1 mois de vieillissement

Par ailleurs dès le premier mois de vieillissement, le matériau se fragilise (figure III.76). On note également une diminution du seuil de plasticité (75MPa) par rapport au PET non vieilli. Le matériau continue à perdure sa ductilité lorsque le temps de vieillissement augmente. Aprés 8 mois de vieillissement, le matériau deviennent extrêmement fragile.

Le module de Young a augmenté après le premier mois de vieillissement. Du troisième au huitième mois, il n'y a pas eu de changement à tenir en compte.

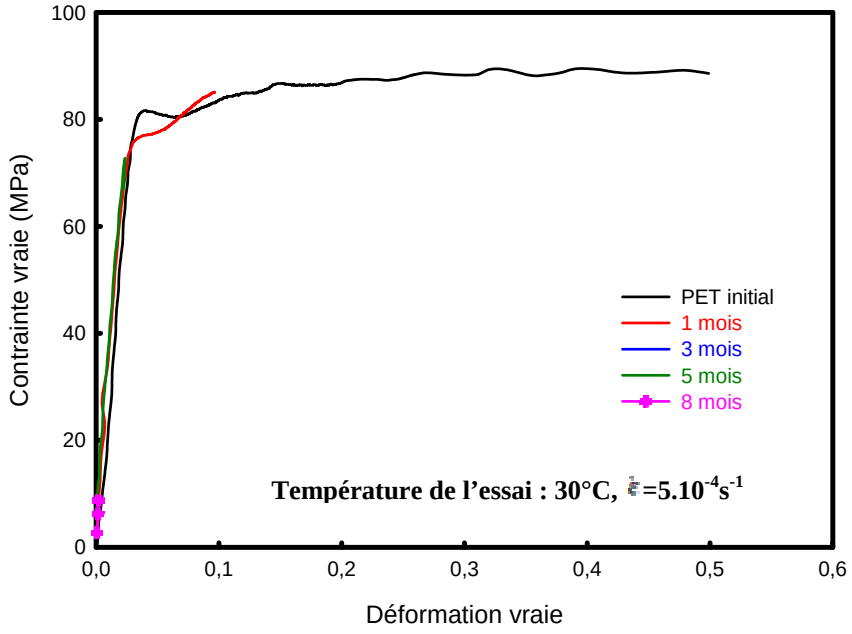



**Figure III.77** : évolution du comportement mécanique en traction uniaxiale pour le PET vieilli à 125°C

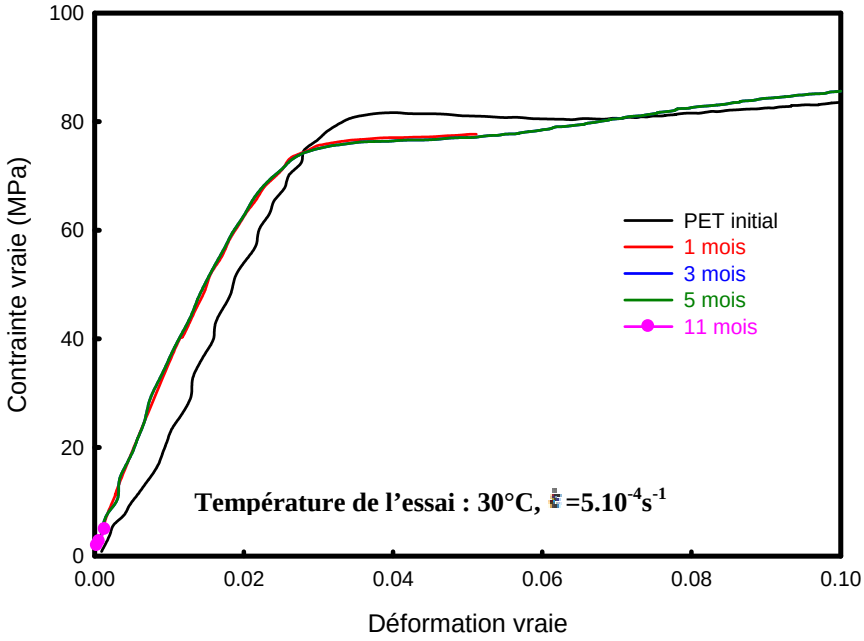



**Figure III.78** : courbes de traction dans la zone de faible déformation pour le PET vieilli à 125°C.

### 2.1.2 Traction uniaxiale : influence du temps de vieillissement

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu l'évolution du comportement mécanique avec le temps du vieillissement pour chaque température étudié. Le matériau a globalement une tendance à se fragiliser, tandis que le module de Young a plutôt tendance à augmenter.

Par ailleurs, en comparant l'effet de chaque température pour un même temps de vieillissement, nous avons préparé la figure III.79 qui représente les courbes contrainte vraie déformation vraie du PET vieilli 5 mois à 60, 80, et 125°C comparé au PET initial. Nous notons que l'effet de la température se manifeste par une diminution de la ductilité quand la température s'élève et une diminution progressive du seuil de plasticité. Le module de Young augmente légèrement.

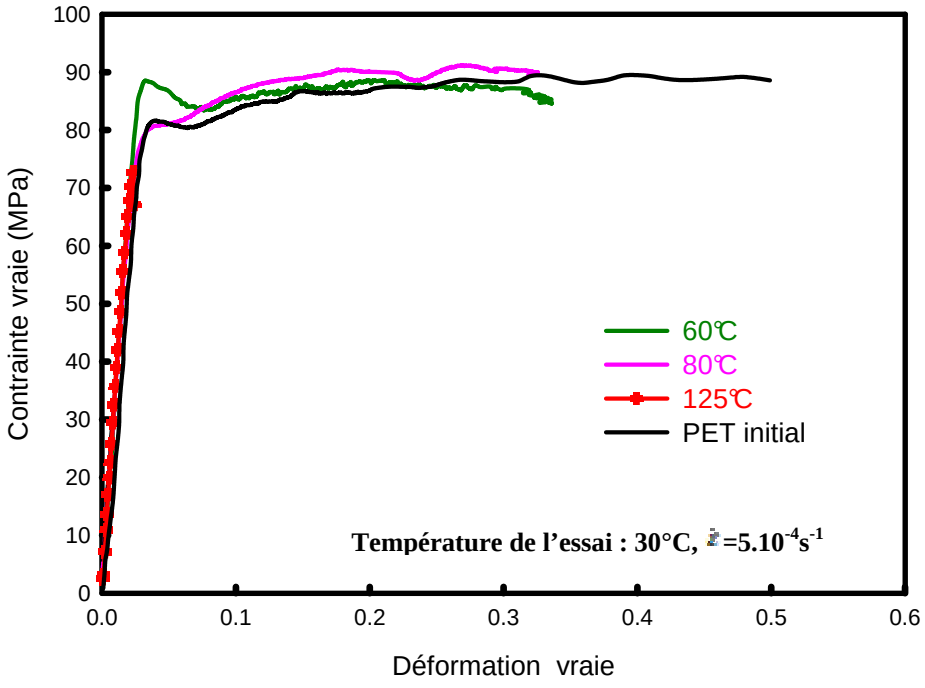



**Figure III.79** : évolution du comportement mécanique en traction uniaxiale pour le PET vieilli pendant 5 mois à différentes températures.

### 2.1.3 Etude de la déformation volumique

La déformation volumique est un aspect de déformation plastique des polymères que nous avons également étudié afin de mieux comprendre les mécanismes structuraux qui opèrent durant la traction uniaxiale. Nous avons abordé cette partie en comparant les résultats de deux techniques employées qui ont permis de la mettre en évidence et de la calculer.

Les techniques utilisés dans cette étude sont Vidéotraction®, de la quelle nous avons extrait les courbes de déformation volumique en fonction de la déformation vraie. La seconde technique consiste en une observation par radiographie X (tomographie).

Pour cet objectif, nous avons mis trois éprouvettes de PET respectivement vieillies à 80 et 125°C pendant 5 mois, que nous avons comparé à un PET initial. Le protocole consiste à déformer les échantillons sous traction uniaxiale jusqu'à une limite située juste avant la rupture : i) pour le cas l'éprouvette vieillie à 80°C, nous l'avons déformée jusqu'à ε=22%, ii) le cas à 125°C, ε=12,5%, iii) et pour le PET non vieilli ε=22%. Après avoir enregistré les courbes de déformation volumique/déformation vraie nous laissons les éprouvettes se relaxer 4 heures. L'étape suivante consiste à les tester par tomographie pour quantifier les déformations volumiques afin de comparer les résultats

La figure III.80 illustre les enregistrements de la traction uniaxiale à partir desquelles nous avons représenté les déformations volumiques en fonction de la déformation vraie. Nous voyons que la déformation volumique pour les taux de déformation considérés pour chaque cas sont: i) pour le cas de l'éprouvette vieilli à 80°C, $\varepsilon_v$=5%, ii) le cas à 125°C, $\varepsilon_v$=1%, iii) et pour le PET non vieilli, ε=6%. La figure III.81 représente une image de la zone de striction au niveau de laquelle nous constatons un début de craquelure.

Les images regroupées dans la figure III.82, montrent la distribution des déformations volumiques concentrées dans la zone de striction crée lors de l'usinage. Dans certains cas (figure III.82, b, c), nous constatons une concentration verticale des déformations. Ceci est un simple artefact dû au faisceau incident. Les valeurs moyennes déterminées par tomographe sont en accord avec celles déterminées par la technique de Vidéotraction à 0,5%prés.

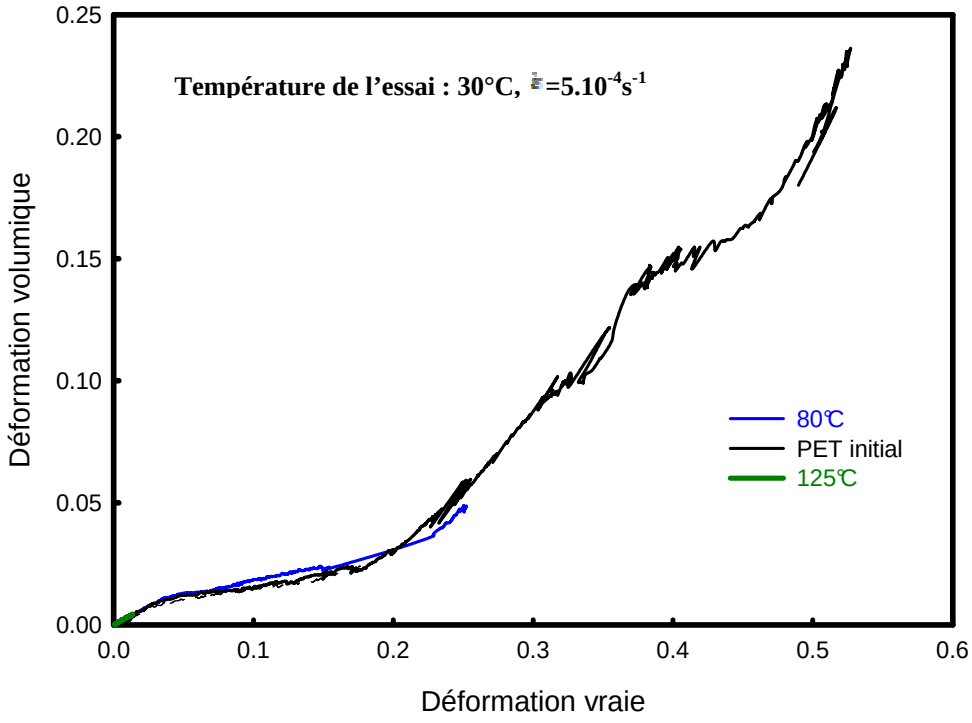



**Figure III.80**: évolution de la déformation volumique en traction uniaxiale pour du PET vieilli

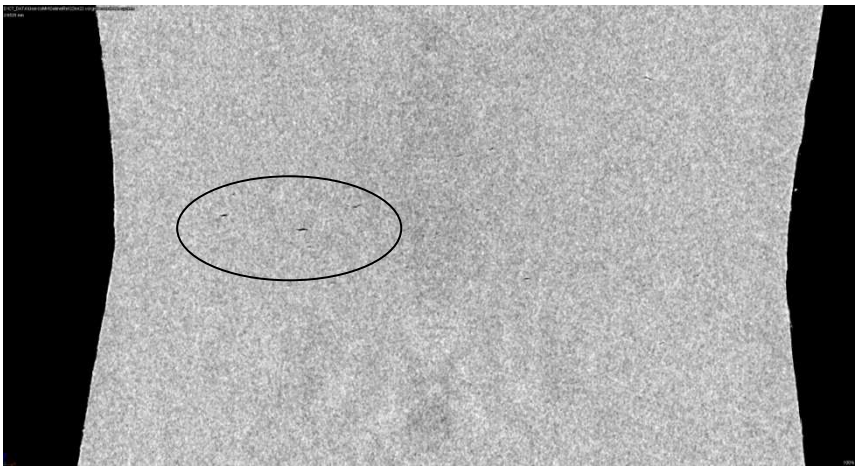


**Figure III. 81**: image de la coupe de la zone de striction du PET non vieilli déformé à ε=22%. La direction de la traction est verticale. La zone repérée représente des porosités.

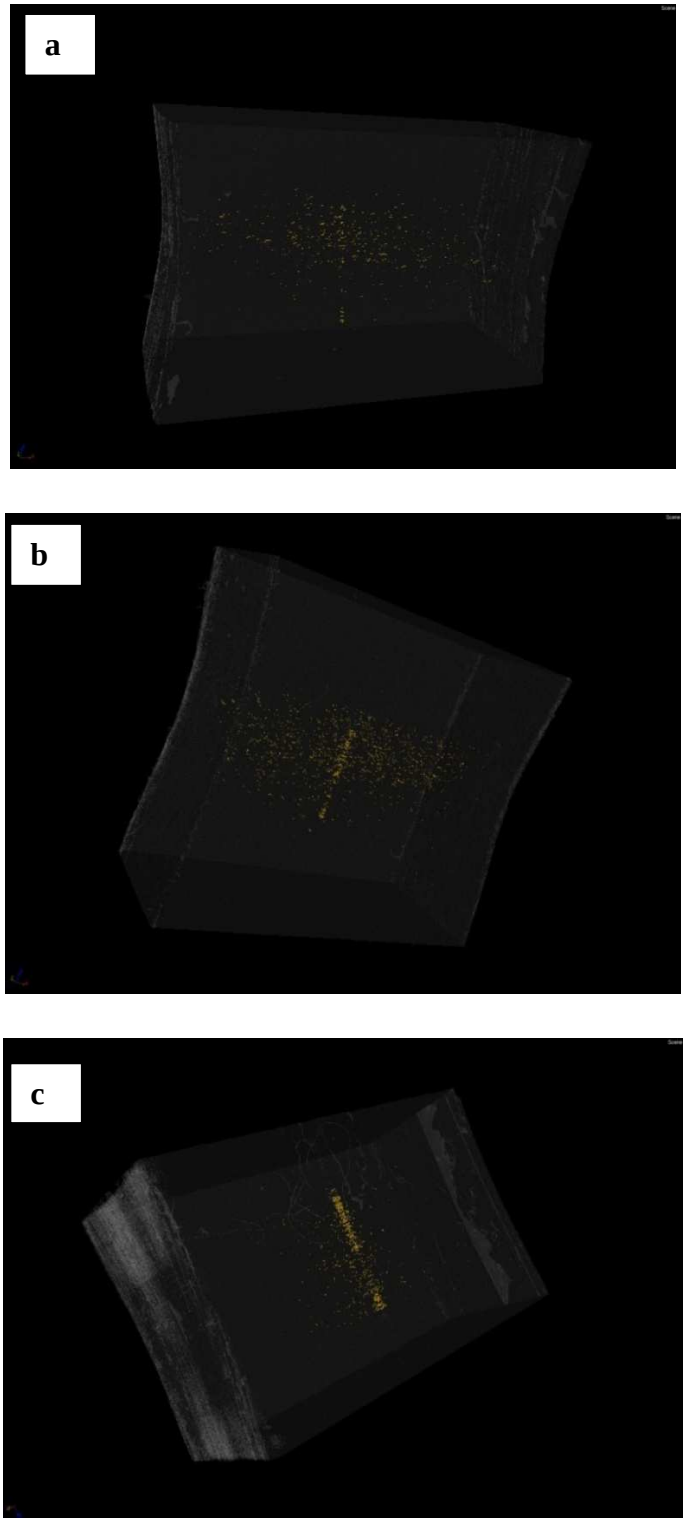



**Figure III.82**: images en tomographie de la coupe de la zone de striction du PET vieilli 5 mois :

a) non vieilli $\varepsilon_v$=6%,.

b) 80°C, 5 mois $\varepsilon_v$=5%.

c) 125°C mois $\varepsilon_v$=1%

### 2.1.4 Analyse de la fragilité du matériau durant le vieillissement

Pour étudier l'évolution de la résilience du PET, nous avons fait appel à un essai au marteau pendule que nous avons appliqué à des éprouvettes vieillies aux températures discutées dans ce travail. Le principe de l'essai ainsi que les dimensions des échantillons ont été rappelés dans le chapitre II, §2.2.7. La figure III.83 résume les résultats des essais que nous présentons sous forme d'énergie de rupture en fonction du temps de vieillissement. Le point d'abscisse 0 correspond au PET non vieilli. Nous avons ajouté des courbes de régression linéaires afin de mieux suivre la tendance globale de l'évolution.

Pour le vieillissement à 60°C, la fragilité du PET marque une faible diminution avec le temps du vieillissement. Dans le cas du vieillissement à 80°C nous constatons un effet inverse, c'est-à-dire une croissance de la fragilité en fonction du temps. Quant au vieillissement à 115°C, nous ne pouvons juger la tendance générale vu le manque de données à ce niveau. Par contre, pour le vieillissement à 125°C, le PET étudié montre une fragilité qui augmente fortement en fonction du temps, ce qui est en accord avec les essais de traction.

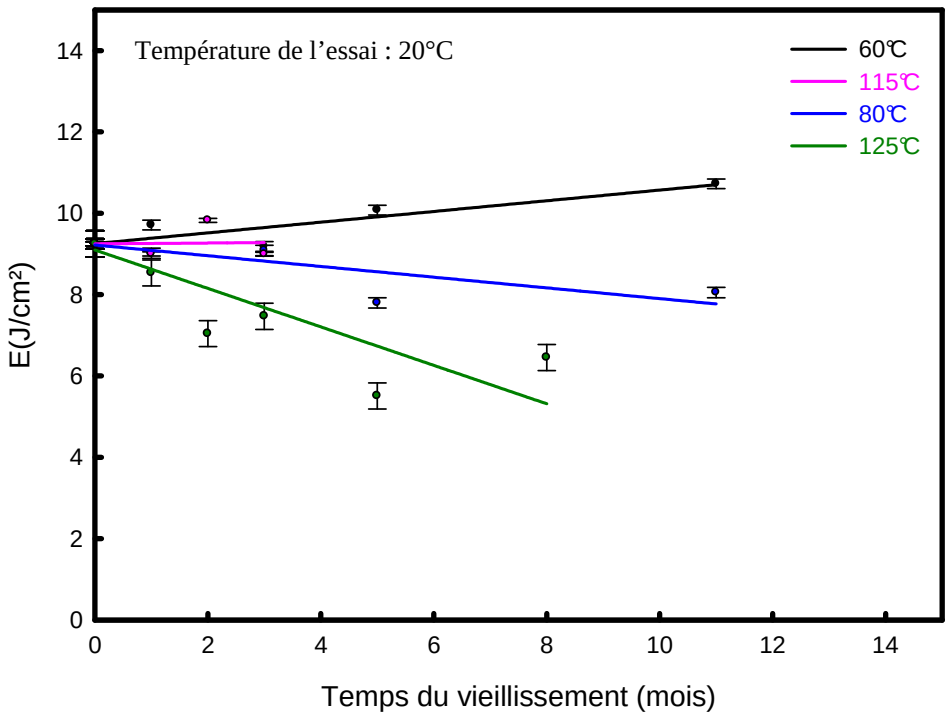



**Figure III.83**: évolution de la fragilité du PET en fonction du temps mesurée par le test de CHARPY

### 2.1.5 Etude des faciès de rupture

Le mécanisme de rupture dans les semi-cristallins a été traité dans divers travaux (Vincent, 1964), (Frederich, 1983), (Peterlin, 1972), (Liu et al, 1997). Dans l'ensemble, la rupture des polymères est tributaire de plusieurs paramètres comme le mode de chargement, la vitesse de sollicitation, la température de l'essai ainsi que la morphologie. Peterlin a proposé une explication des origines de la rupture à l'échelle moléculaire en l'attribuant essentiellement à la séparation des liens constitués par les enchevêtrements (liaisons mécaniques) et non pas à une coupure directe des chaines (liaison chimique) qui, elle, nécessite une grande dépense énergétique car il s'agit des liaisons covalentes. Peterlin a rappelé également, que l'origine peut être une présence de défaut comme des fissures, où la présence d'autres éléments hétérogène d'une taille suffisamment importante pour influencer le comportement mécanique comme c'est le cas de notre PET dont nous discutons les observations au microscope électronique à balayage dans ce qui suit. Les mécanismes dépendent de chaque polymère et de chaque condition d'essai. Lorsque la rupture se déroule avant d'atteindre la limite d'écoulement, on parle de la rupture fragile. Dans le cas contraire, elle est définie comme une rupture ductile.

#### 2.1.5.1 Les différents mécanismes de rupture du PET

A partir des résultats détaillés dans la partie précédente, nous avions constaté que le vieillissement thermique affecte le matériau en le rendant de plus en plus fragile. Les essais de Vidéotraction® ont bien révélé la rupture de plus en plus avancée lorsqu'on teste des échantillons vieillis plus longtemps. Le test de résilience a également confirmé ceci. Pour mieux voir les mécanismes à l'origine de la rupture dans le semicristallin étudié, nous avons étudié les faciès de rupture par microscope électronique à balayage. Les faciès étudiés sont ceux obtenus après rupture par essai de traction et de celui de résilience. Les éprouvettes analysées sont celles du PET initial, le vieilli à 60°C pendant 11 mois, celui vieilli à 80°C durant 11mois. Le cas du PET vieilli à 115°C pendant 5 mois, et finalement le PET vieilli à 125°C pendant 8 mois.

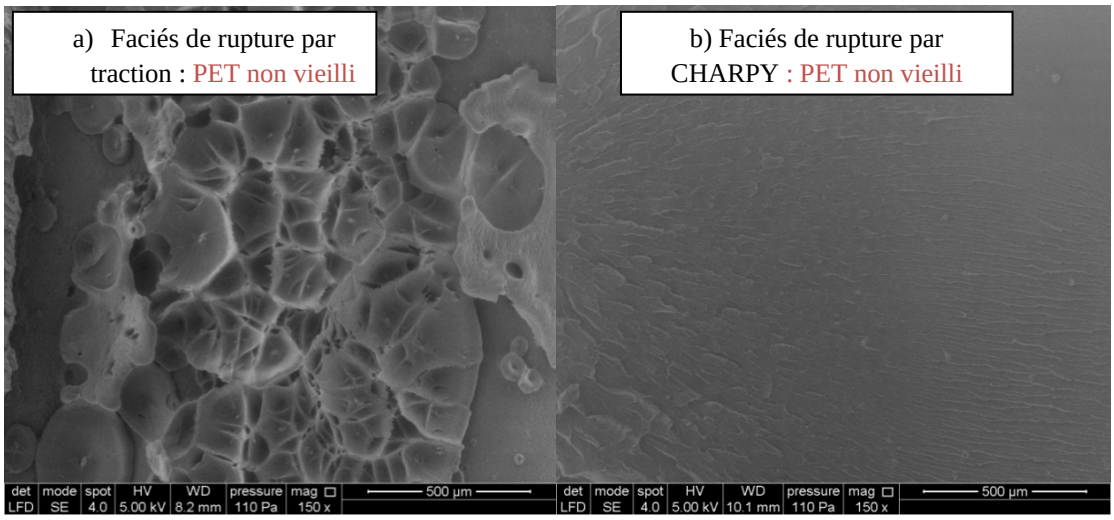
Les figures III.84/85/86/87 regroupent des images obtenues. La colonne de gauche illustre les résultats du PET par traction uniaxiale où tous les échantillons ont été testés à 30°C avec une vitesse de $\dot{\varepsilon}=5.10^{-4}s^{-1}$. A droite sont les faciès de rupture des éprouvettes testées par l'essai de résilience.

En fait, la rupture de quelques chaines pourrait exister si la fracture se produit à basse température car les chaines ont perdu leur mobilité.

- **Le PET à l'état initial**

Le résultat de la traction uniaxiale du PET non vieilli montre que la surface de fracture présente des formes quasi circulaires (lobes) de divers diamètres allant de 50 à 250 μm. Ce sont des surfaces lisses dont les centres apparaissent comme des particules que nous pouvons observer sur l'image MEB de gauche de la figure III.84. L'importance de la quantité des particules présentes, ainsi que leurs emplacements bien précis au centre des cercles observées, nous pousser à en analyser la composition par MEB.

Le résultat de l'essai de résilience montre une rupture fragile. La surface est rugueuse et les fissurations se propagent dans le sens du choc.



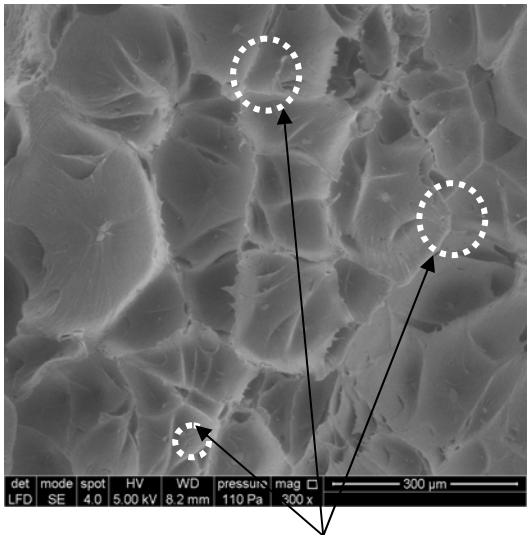




**Figure III.84** : image MEB des faciès de rupture de PET non vieilli, testé par

**(a)** traction uniaxiale et

**(b)** essai de résilience

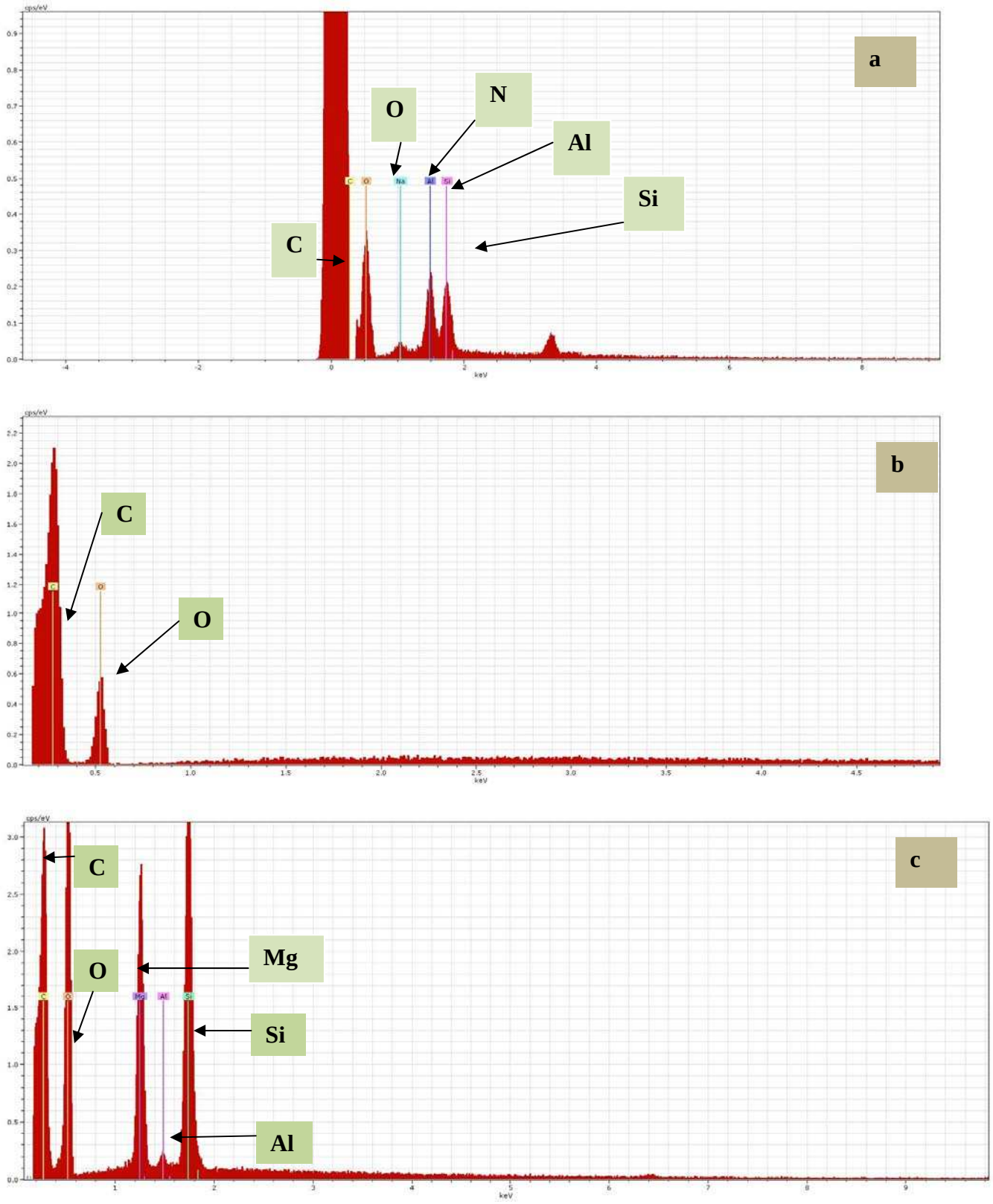



**Figure III.85** : analyse EDX par MEB des particules observées par image MEB des faciès de rupture du PET.

En effet, les éléments trouvés sont: le sodium, le magnésium, d'aluminium, et le silicium (figure III.85, a, c). Dans certain cas on a trouvé des particules formés du polymère

lui-même où l'on ne voit pas le pic correspondant à l'hydrogène du fait de sa faible masse molaire (figure III.85, b). Bien évidemment, nous reconnaissons ces éléments comme des agents nucléants ajoutés pour augmenter le taux de cristallinité à la base. Cependant, nous voyons bien que ce sont des points fragilisants, qui sont à l'origine des ruptures observées.

- **le vieillissement à 60°C**

Le résultat obtenu à 60°C après 11 mois de vieillissement, pour l'éprouvette testée en traction uniaxiale (figure III.86, (gauche)) montre le début de fragilisation du PET qui est traduit par l'apparition d'une zone de transition ductile/fragile. Une partie présente une agglomération de nodule de diamètre allant de 25µm à 100µm (comme celles observées pour le PET initial). La seconde partie est marquée par une surface plus rugueuse, avec des traces de fissures beaucoup plus importantes. Ceci est cohérent avec les résultats du test de résilience (figure III.86, (droite)), ce qui caractérise une surface de rupture fragile.

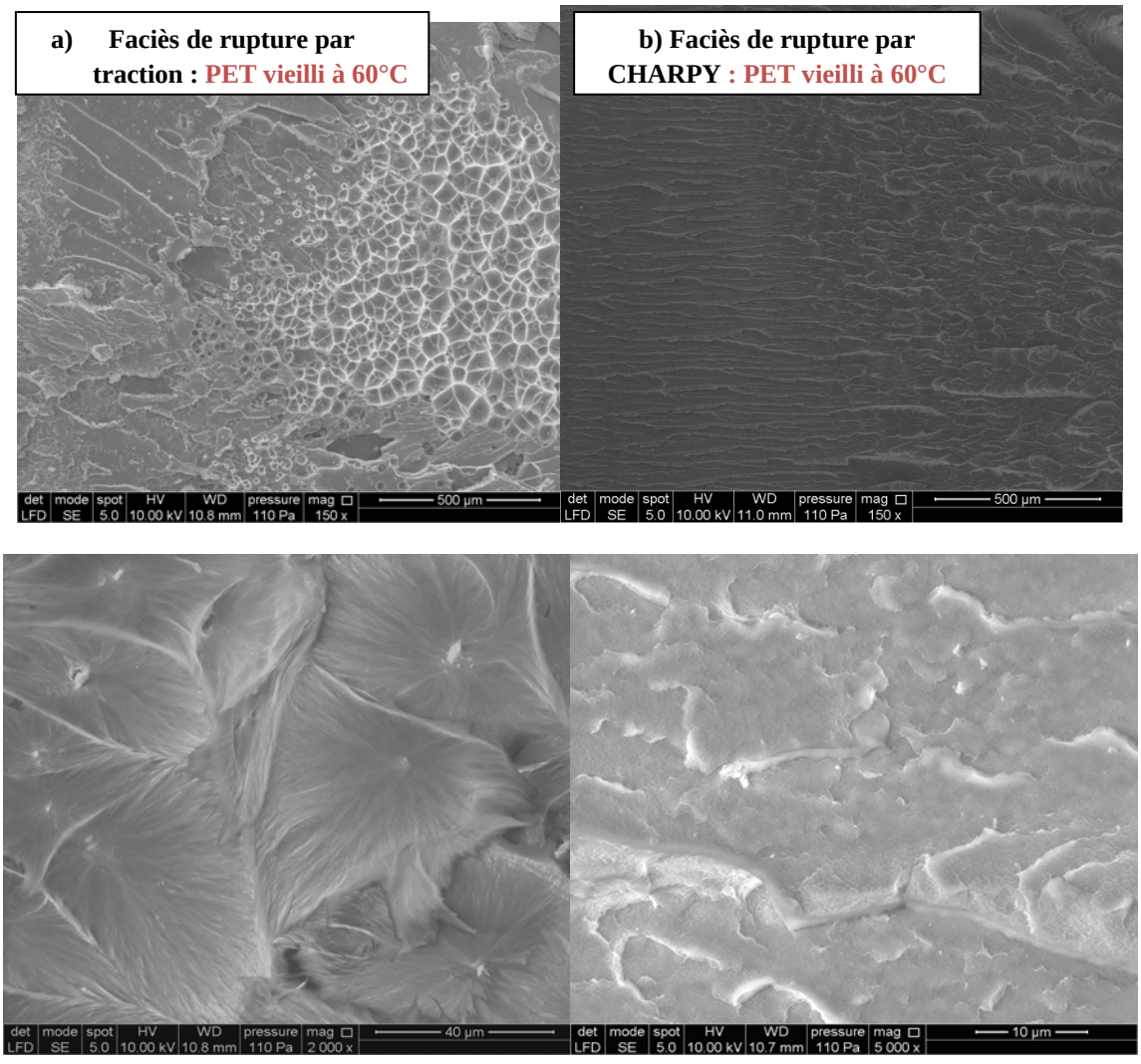
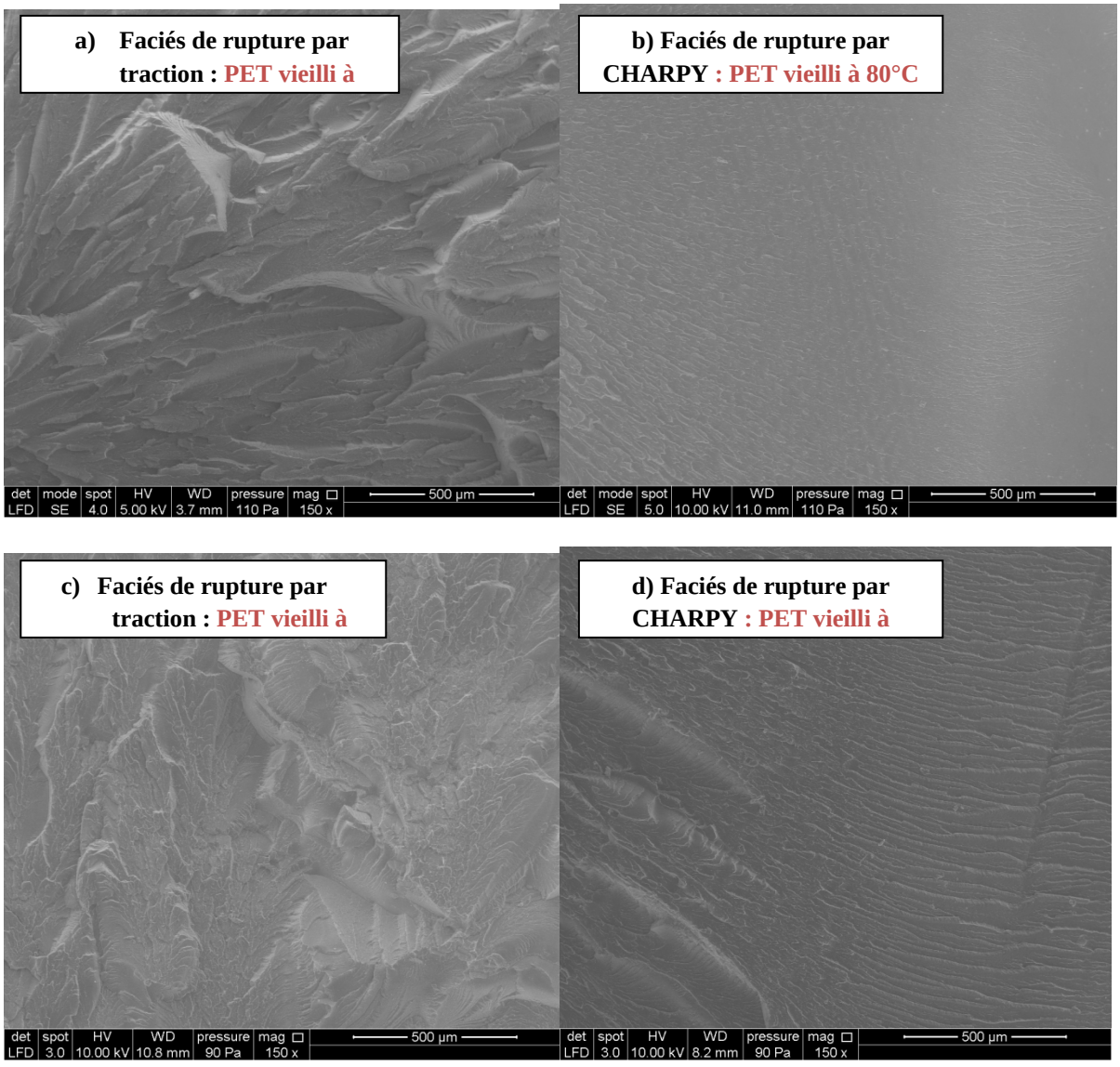



**Figure III.86** : image MEB des faciès de rupture de PET vieilli à 60°C pendant 11 mois, testé par traction uniaxiale (a) et par essai de résilience (b

- **le vieillissement à 80, 115, et 125°C**

L'essai de traction uniaxiale sur les éprouvettes vieillis à 80, 115 et 125°C, a mis en évidence le même résultat sur les faciès observés (figure III.87). Il s'agit de ruptures fragiles. La surface présente des reliefs de plus en plus marqués avec des amas de matières organisés dans le même sens, qui est le celui de la rupture. Nous avons particulièrement constaté dans le cas de la figure III.87, une rupture caractérisée par des fissures qui se propagent radialement à partir d'un centre marqué par une particule d'une taille aux alentours de 120µm. L'analyse de la nature de cette particule a révélé le même résultat de la figure III.85.



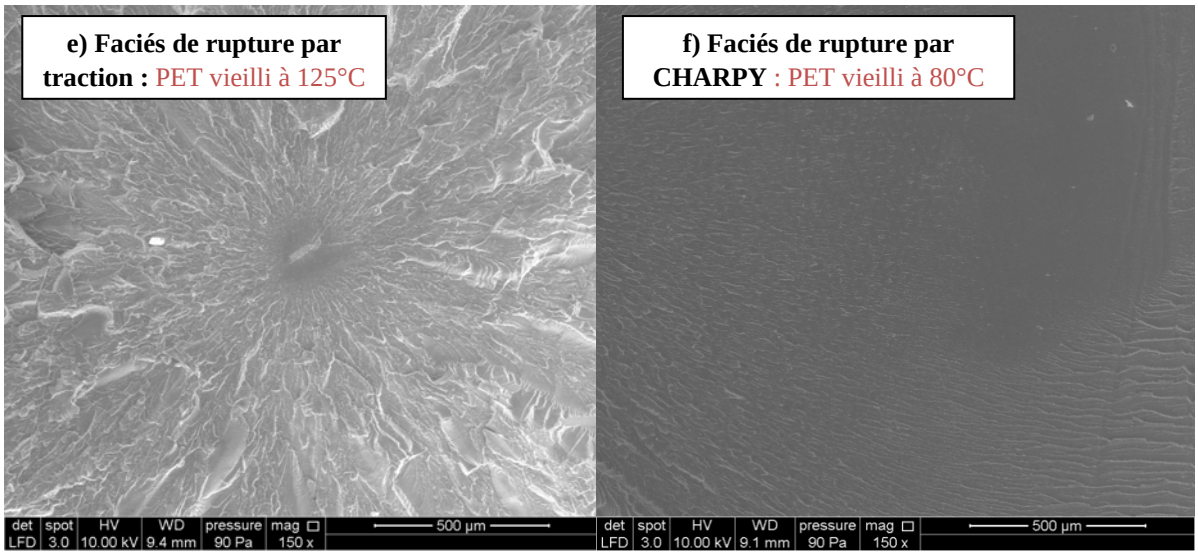



**Figure III.87** : image MEB des faciès de rupture de PET vieilli, testé par traction uniaxiale (a,c,e) et par essai de résilience (b,d,f)

### 2.2 Conclusion

L'impact du vieillissement thermique sur le comportement mécanique du PET étudié se traduit principalement par, d'une part une augmentation du module d'Young qui serait une conséquence de la croissance du taux de cristallinité, et d'autre part une très grande fragilisation qui apparait dés les premiers mois du vieillissement à 115 et 125°C.

L'étude des faciès de rupture a montré encore un autre aspect d'influence des agents nucléants ajoutés, et qui sont également des sites responsables de la fragilisation du PET vieilli.

## 3. L'évolution des espèces chimiques du PET durant le vieillissement (Raman)

Afin d'analyser l'impact du vieillissement sur l'évolution des espèces chimiques présentes dans le PET, nous avons effectué des mesures par spectroscopie Raman. L'appareil utilisé est un iHR (Horiba-Jobin Yvon) et la radiation employée est monochromatique d'une longueur d'onde $\lambda$=785nm. La chambre d'analyse est équipé d'un réseau de diffraction 1200 traits/mm et d'un détecteur CCD Synapse (2000x256 pixels, Horiba-Jobin Yvon), et la résolution spectrale est de 0,6 $cm^{-1}$. Les échantillons analysés sont d'épaisseurs égales *e*=1mm, exposés aux radiations pendant le même temps. La figure III.87, montre une analyse de spectre Raman récemment faites sur fibre de PET, que nous avons comparée avec nos résultats.

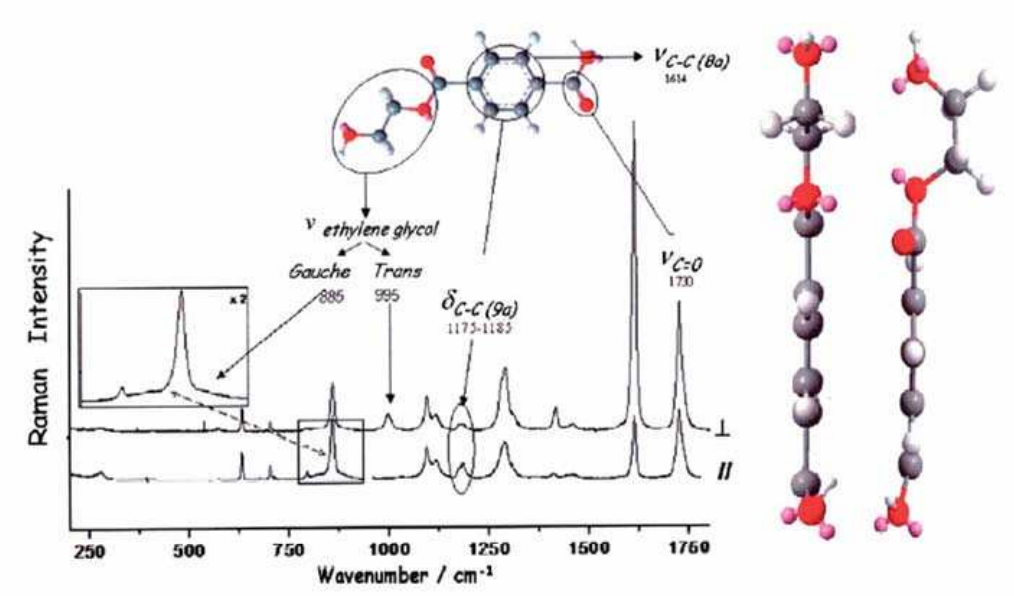



**Figure III.87** : spectre Raman appliqué à une fibre PET exposée aux radiations en parallèle et perpendiculairement au faisceau (Paquin *et al*., 2007)

Les mesures que nous considérons dans cette discussion, concernent le PET vieilli à 60, 80 et 125°C pendant 5 mois, que nous comparons au PET initial (non vieilli). La figure III.88 illustre les résultats Raman obtenus où nous avons retrouvé les pics définis dans des études précédentes. Ainsi, au nombre d'onde $\upsilon$=885cm$^{-1}$, correspond la conformation *gauche* du groupe éthylène glycol, alors que le pic à $\upsilon$=995cm$^{-1}$, serait attribué à la conformation *Trans*. (Rodriguez-Cabello, 1994). Dans notre cas nous avons constaté la présence d'un pic au nombre d'onde $\upsilon$=858cm$^{-1}$, nous rejoignons pour ce constat l'étude de Ellis *et al* (1995) qui attribuent ce pic à une structure complexe d'anneaux aromatiques (Stokr *et al*, 1982). Par ailleurs, l'anneau aromatique du PET a été situé à $\upsilon$=1614cm$^{-1}$ (Young, 1994) (Paquin, 2007), et également à $\upsilon$=1175-1785cm$^{-1}$ (liaison C-C). Le groupe ester a été défini vers $\upsilon$=1730cm$^{-1}$.

La comparaison des spectres Raman des échantillons vieillis par rapport au PET initial, n'a pas révélé l'apparition de pics supplémentaires que l'on pourrait attribuer à l'augmentation du taux de cristallinité comme c'était le cas dans une étude récente (Ellis *et al*, 1995) sur cristallisation et d'orientation du PET où ils ont observé des pics qui se développent vers $\upsilon$= 1097 dus aux recuit. La principale constatation concernant les comparaissons faites entre le PET non vieilli et ceux vieillis, ce sont les augmentations des intensités remarqués sur la majorité des pics (figure : III.88/89/90) au fur et à mesure que le PET vieillit. Ceci traduirait une augmentation des espèces chimiques présentes. Le seul pic dont l'amplitude ne varie pas est celui lié à conformation *gauche* du groupe éthylène glycol (figure III.89). Après 5 mois à 60°C, les intensités de tous les autres groupes chimiques présents ont augmenté. A

80°C, l'augmentation est beaucoup plus importante. Pour le vieillissement à 125°C, il se manifeste également par une croissance des intensités, par contre elles diminuent par rapport aux échantillons vieillis à 80°C, cette remarque est valable uniquement pour le pic de l'anneau aromatique, ainsi que celui du groupe ester.

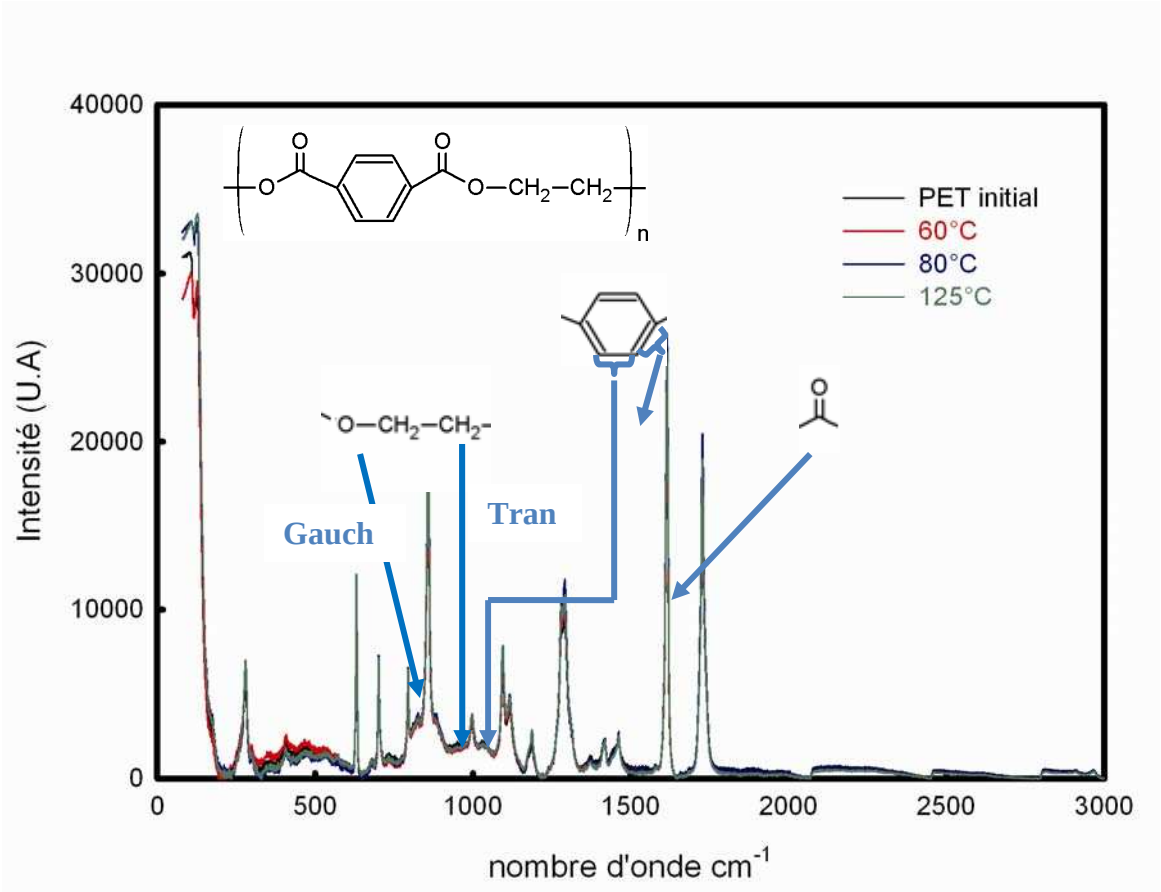



**Figure III.88** : spectre Raman appliqué au PET vieilli pendant 5 mois

Les études de cristallisation du PET par spectroscopie Raman ont mis en évidence l'augmentation des conformations *Trans* lorsque le matériau cristallise (Ellis et *al*, 1995). Dans notre cas, nous avons bien constaté l'absence de variation du pic correspondant aux conformations *gauche* en même temps que celui attribué à la conformation *Tans* augmente son amplitude. Ce résultat confirme l'augmentation des taux de cristallinité préalablement révélé par mesures DSC et DRX.

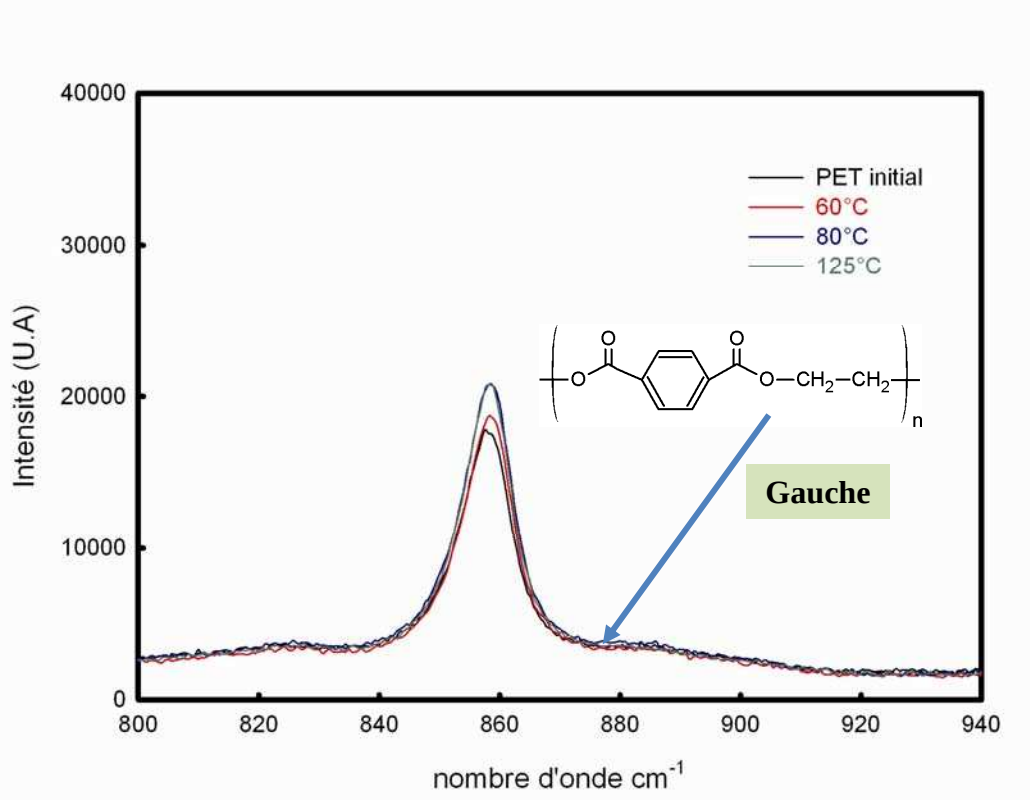



**Figure III.89** : spectre Raman appliqué au PET vieilli 5 mois : υ=885, conformation *gauche*.

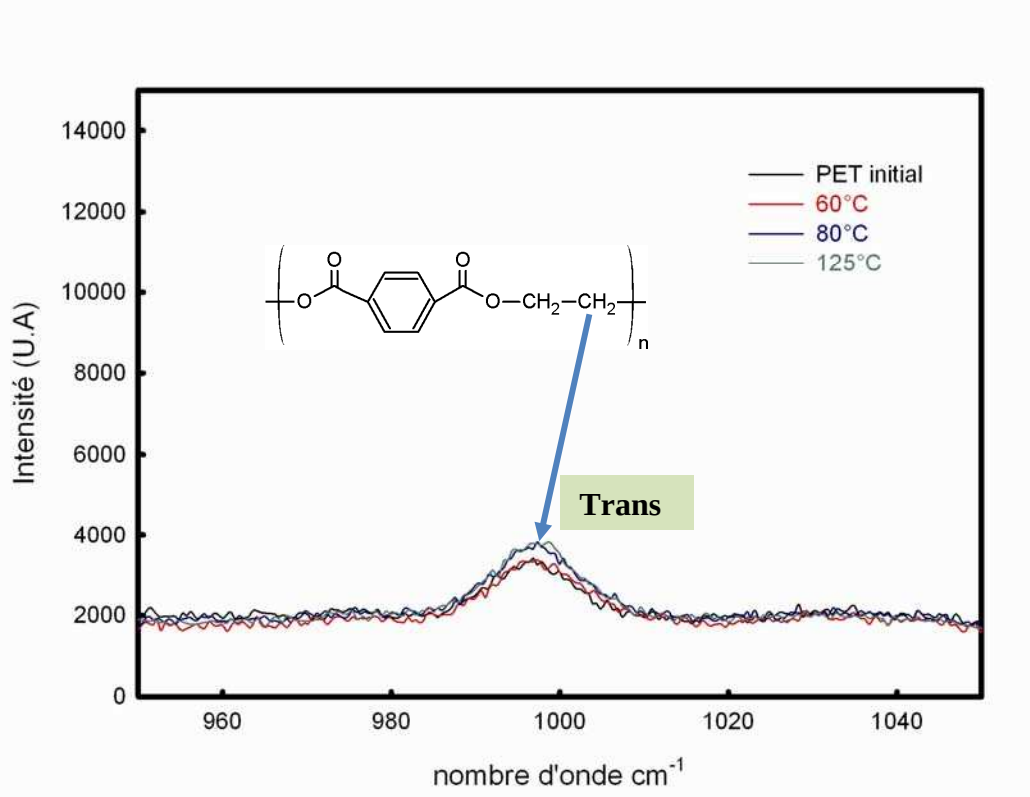



**Figure III.90** : spectre Raman appliqué au PET vieilli 5 mois : υ=995, conformation t*rans*

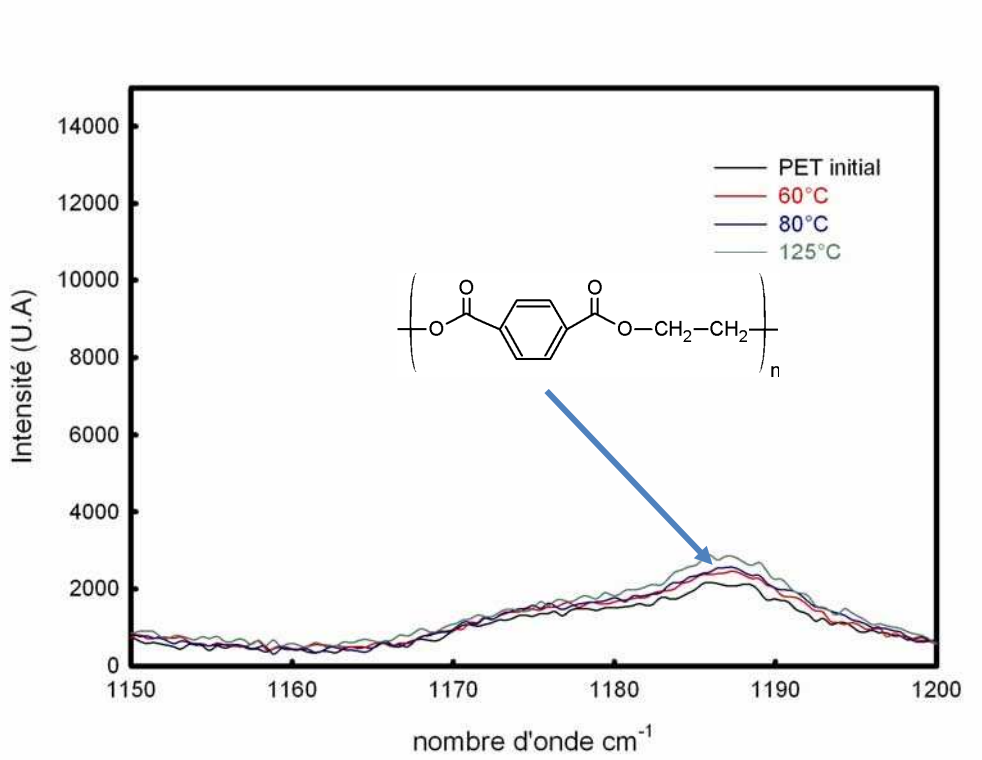



**Figure III.91** : spectre Raman appliqué au PET vieilli 5 mois : υ=1185, liaison C-C de l'anneau aromatique.

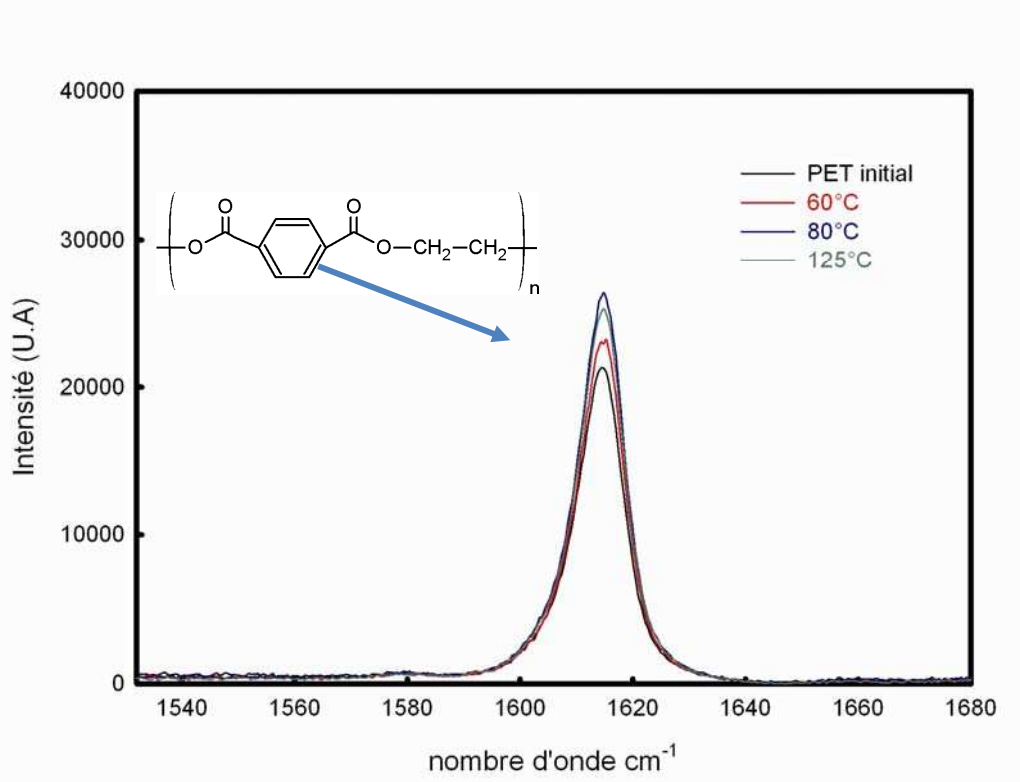



**Figure III.92** : spectre Raman appliqué au PET vieilli 5 mois : υ=1614, liaison C-C de l'anneau aromatique.

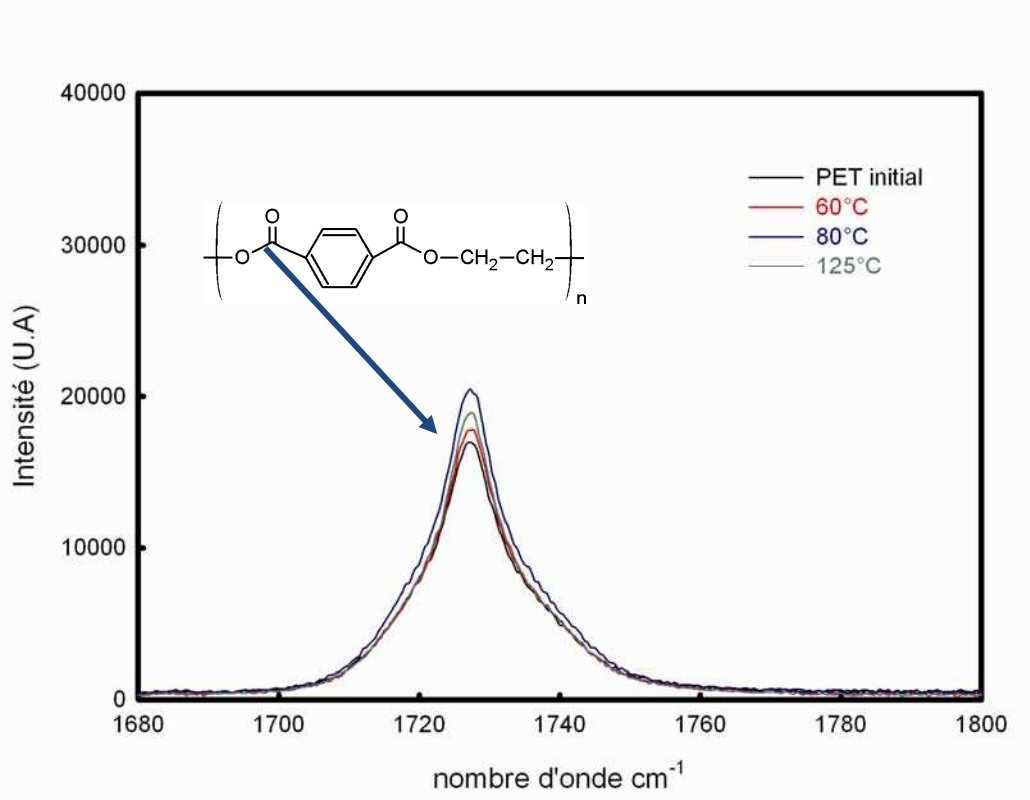



**Figure III.93** : spectre Raman appliqué au PET vieilli 5 mois : υ=1730, (groupe ester).

**A-B-C**

**Ahmed I. A., Alan H. Windle**
*The development of microstructure in oriented polyethylene terephthalate (PET) during annealing*, Polymer, 48(17), (2007), 5069-5079.

**Aboulfaraj M. G'sell C., Ulrich B.,**
*In situ observation of the plastic deformation of PP spherolites under uniaxial tension and simple shear in the scanning electron microscope*, Polymer, 36 (4), (1995), 731-742.

**Apostolov A.A, Fakirov S., Stamm M., Patil R.D., Mark J.E.**
*Alpha-beta transition in poly (butylene terephthalate) As revealed by Small-Angle X ray Scattering*. Macromolecules, 33, (2000), 6856-6860.

**Aref-Azar A. Hay N.,**
*Physical ageing in glassy polymers An IR spectroscopic investigation of poly(ethylene terephtalate,* Polymer, 23 (1982).

**Bailey G.W.,**
*Electron microscope studies on polyethylene and polypropylene*, Journal of Polymer Sciences, 62, (1962), 241-249.

**Bellare A.,**

*Deformation induced texture development in PET*. Thesis, Massachussets Institute of Technology, (1993).

**Billon N.,**
*Thermal effects during mechanical charactérization of solid polymers*, Mécaniques & Industrie, 4, (2003), 357-364).

**Boller. A., Jin Y., Wunderlich B.,**
*Mathematical Description of Differential Scanning Calorimetry Based on Periodic Temperature Modulation*, Thermochimical. Acta, 238, (1994). 277-293.

**Boyer R.F.,**
Glass temperature of polyethylene, Rubb Chem, Technol. 36, (1973), 1303-1333.

**Bowden P.B., Young R.J.,**
*Deformation mechanisms in crystalline polymers*, Journal of Material Sciences,

**Cagnadas J.C, Diego J.A, Mudarra M. and Belana J.**
*Comparative TSPC, TSDC and DSC physical ageing studies on PET-a.*Polymer, 39 (13), (1998), 2795-2801.

**Castagnet S.**

*Comprtement mécanique du PVDF: competition entre cavitation écoulement visqueux, thèse de doctorat de l'université de poitier*, sciences des matériaux, (1998).

**D-E-F**

**Dahoun A.,**

*Comportement plastique et textures de déformation des polymères semicristallins en traction uniaxiale et en cisaillement simple*, thèse de doctorat : science et génie des matériaux, INPL, Nancy, (1992).

**Ellis G., Román F., Marco C., Gómez M. A., Fatou J. G.**

*FT Raman study of orientation and crystallization processes in poly(ethylene terephthalate),*Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 51, (1995), 2139-2145.

**Etienne S., David L.**

*Introduction à la physique des polymères* DUNOD (sciences Sup), Paris, (2002),173-182.

**Etienne S., Hazeg N., Duval E., Mermet A., Wypych A., David L.**
*Physical aging and molecular mobility of amorphous polymers*, Journal of Non-Crystalline Solids, 353(41-43), (2007), 3871-3878.

**Etienne S., Elkoun S., David L., Magals L.B.,**
*Mechanical spectroscopy and other relaxation spectroscopies*, Solid state Phenomena, 89, (2003), 31-66.

**Etienne S., David L., Duval E., Mermet A., Wypych A., Simeoni G.,**
*Physical aging of amorphous matter: down to the nanometric scale*, Solid state Phenomena, 115, (2006), 99-112.

**Fukao, K et Sakamoto A.,**
*Aging phenomena in poly (methyl methacrylate) thin films : Memory and rejuvenation effects*, Physical review, 71, (2005), 1539-3755.

**Kint D, Muñoz-Guerra S.,**

*A review on the potential biodegradability of poly (ethylene terephthalate),* Polymer International, 48 (1999), 346–352.

**Friedrich K.,**

*Crazes and shear bands in semicrystalline thermoplastics*, Advances in polymer sciences, Springer-Verlag, Germany, (1983), 225-274.

**G-H-I**

**Gaucher-Miri V. et Séguéla R.,**
*Tensile yield of polyethylene and related copolymers: mechanical and microstructural evidences of two thermally activated processes,* Macromolecules, 30 (4), (1997), 1158-1167

**G'sell C, Jonas J.J.**

*Determination of the plastic behavior of solid polymers at constant true strain rate*. Journal of polymer, 14(3) (1981), 583-591.

**Haudin J.M. ;**

*Plastic deformation of semi-crystalline polymers*, In Plastic Deformation of Amorphous and Semi-crystalline Materials, Les editions de physique, Paris, (1982).

**Haudin J.M, G'sell C.,**
*Mécanismes microscopique de déformation de polymère des polymères semi-cristallins*, Introduction à la mécanique des polymères, INPL, (1995), 291-311.

**Hermans P.H, Weidinger A.,**
*Quantitave X-ray inverstigation on the cristallinity of cellulose fibers. A background analysis* Journal of applied physics, 19 (5) (1948), 491-506.

**L. Hay and A. Keller.**
*Polymer deformation in terms of spherulites*. *Kolloid-Z.Z.Pol.*, 204 (1965):43–74.

**Illers K.H and Breuer H.,**
*Molecular motion in polyethylene terephthalate*, Journal of Colloid Science , 8, (1963), 1-31.

**Imai M., Kaji K.**

*Polymer crystallization from the metastable melt: The formation mechanism of spherulites* , Polymer, 47(15), (2006), 5544-5554.



**Kawakami D., Hsiao B. S., Ran S., Burger C., Avila-Orta C., SICS I., Chu B., Kikutani T, Jakib K.I.,**
*Deformation induced phase transition and superstructure formation of poly(ethylene terephthalate),* Macromolecules, 38, (2005), 91-103.

**Lin L., Argon A.S.,**
*Structure and deformation of polyethylene*, Reports of Research In Mechanics of Materials, Massachusetts Institute of technology, Cambridge, (1987).

**Lu X.F, Hay J.N.,**
*Isothermal crystallization kinetics and melting behavior of poly (ethylene terephthalate),* Polymer, 42, (2001), 9423-9431.

**Lu X., Hay J.N,**
*The effect of physical aging on the rate of cold crystallization of poly (ethylene terephtalate).* Polymer, 41, (2000), 7427-7437.

**Liu T., Harisson I. R.,**

*Effect of the drawn rate of the stress-strain behavior of polymers*, Polymer, 29, (1994), 233-240,

**M-N-O**

**Okada M.,** *Chemical syntheses of biodegradable polymers*, Programmed Polymer Science, 27, (2002), 87–133.

**Olley R.H, Basset D.C,**
*An improved permenganic etchant for polyolefines*, Polymer, 23, (1982), 1707-1710.

**Nitta K.H., Takayanagi M.,**
*Tensile yield of isotactic polypropylene in terms of lamellar-cluster model*, Journal of Polymer Science, part B, Polymer physics, 38, (2000), 1037-1044.

**McGonigle E. A, Daly J. H., Gallagher S., Jenkins S. D., Liggat J. J., Olsson I., Pethrick R. A.**
*Physical ageing in poly(ethylene terephthalate)—its influence on cold crystallisation* Polymer, 40(17), (1999), 4977-4982.

**P-Q-R-**

**Paquin R. Colomban Ph,. Herrera Ramirez J.M, Marcellan A., Bunsell A.**
*Micro-Raman study of the fatigue and fracture behavior of single PA66 fibres: Comparison with single PET and PP fibres,* Engineering Fracture Mechanics, 73(16), (2006), 2463-2475.

**Peterlin A., Balta-Calleja F.J.,**
*Diffraction studies of plastically deformed polyethylene*, Kolloid-Zeitschrift, 242, (1970), 1093-1102.

**Peterlin A.**
Molecular model of drawing polyethylene and polyethylene and polypropylene, Journal of material sciences, 6, (1971), 490-508.

**Raabe D., Chen N., Chen L.**
*Crystallographic texture, amorphization, and recrystallization in rolled and heat treated polyethylene terephthalate (PET),* Polymer, 45(24), (2004), 8265-8277.

**S-T-U-V**

**Strobl G.**

*The physics of polymers « concepts for understanding their structures and behavior"*, 2nd edition Springer, Berlin (1997).

**Séguéla R., Staniek E., Escaig B., et Fillon B.,**

Plastic deformation of polyethylene in relation to crystalline structure, Journal of Applied Polymer Sciences, 71(8), (1999), 1873-1885.

**Schultz J.M.**

*Polymer Materials Science*, chapter 11. Prentice Hall, (1974).

**Thijssens M.G.A, Van der Giessen E., Sluysa L. J.,**

*Simulation of mode I crack growth in polymers by crazing*, International Journal of Solids and structures, 37, (2000), 7307-7327.

**Tucker P., Murray R.,**
In Proc.33rd Annu. Mtg EMSA. Edt: Arcenaux C. J., (1975), 82.

**V-W-X-Y-Z**

**Vincent P.I,**
*The necking and cold drawing of rigid plastics*, Polymer, 1, (1960), 7-19.

**Ward I.M**
*Mechanical properties of solid polymers*, John Wiley and Sons, New York, (1985).

**Walkin N.C, Hansen D.,**
Text.Res.Journal, 38, (1968), 388.

**Wang Y., Shen D., Qian R.,**
Subglass-transition temperature annealing of poly(ethylene terephthalate) studied by FTIR, Journal of polymer sciences: Polymer physiscs, 36, (1998), 887-897.

**Young R.J, Bowden P.B;**
The structure of high -density polyethylene with a single crystal texture, Journal of Material, Science, 8, (1973), 1177-1184.

**Zhou H., Wilkers G.L.,**

*Comparison of lamellar thickness and its distribution determined from DSC, SAXS, TEM, and AFM for high density polyethylene films having a stacked lamellar morphology*, Polymer, 8, (1997), 5735-5747.

**Zuchmann H. G.,**
*Determination of the structure of noncrystalline regions in isotropic and oriented poly (ethylene terephthalate)*, Polymer Engineering and Sciences, 19(4), (1979), 966-974.

# Conclusion générale et perspectives

Nous avons étudié l'évolution des propriétés thermomécaniques et microstructurales du PET choisi pour ce projet de recherche. Ainsi, des échantillons ont été mis dans des étuves sous vide chacune réglée à une température : 60°C, 80°C, 115, et 125°C de manière à suivre le comportement du matériau en dessous et au-dessus de la température de transition vitreuse, et ceci en fonction du temps (jusqu'à 12mois de vieillissement). Nous avons dans un premier temps caractérisé le PET dans son état initial avant tout vieillissement. La suite de ce travail consistait à l'analyser au cours du temps. Nous avons analysé l'évolution de sa cristallinité afin de mieux le définir. Ensuite des observations microscopiques ont été réalisées pour faire ressortir les éventuelles formes cristallines présentes. Nous avons ensuite mesuré les grandeurs physiques au fur et à mesure du vieillissement des échantillons, que nous avons présentées et discutées.

## 1. L'analyse microstructurale du PET

### 1.1 Avant vieillissement

Les résultats des imageries ne nous ont pas permis d'observer les sphérolites normalement présents dans un PET semi cristallin (Aref-Azar *et al.*1995) (Lu *et al.* 2001) (Imai *et al.* 2005). L'essai de cristallisation sous microscope a montré une multiplication de germes plutôt que des sphérolites, vu la taille des particules observées (>>1µm). On assiste à un processus de germination qui l'emporte sur la croissance. Le coefficient d'Avrami calculé dans notre cas est n=1.4±0,1 qui est une valeur très faible par rapport à ce qui est connu sur le PET (n=2,6±0,2). Divers auteurs attribuent cet effet aux agents nucléants, présents considérablement dans nos échantillons, qui est prouvé par une diminution du coefficient d'Avrami. La cristallisation secondaire est également un facteur à prendre en compte dans cette étude puisque le PET que nous étudions a subi un recuit durant le processus de fabrication, et que nous l'avons ensuite porté aux températures des étuves.

### 1.2 Après vieillissement à 60, 80, 115 et 125°C

Après les observations au MEB du PET étudié après diverses attaques chimiques souvent utilisées pour le PET (Watkin et *al*.,1968) (Basset, 1994) (Imai *et al*., 2005), aucun

sphérolite n'a été observé. Par contre, une structure fibrillaire à courte distance a été vue par AFM.

Après mesures calorimétriques, les températures de transition vitreuse ont augmenté en fonction du temps de vieillissement. Les valeurs relevées de celles-ci sont d'autant plus élevés que la température du vieillissement. Nous rejoignons avec ce résultat des travaux récents faits sur le vieillissement du PET (McGonile, 1999). Les températures de fusion n'ont quasiment pas changé. En revanche nous avons noté une croissance des taux de cristallinité. A 60 et 80°C, aucune variation n'a été remarquée, durant les 11 mois du vieillissement. A 115°C l'augmentation est repérable à partir du 3$^{ième}$ mois du vieillissement. A 125°C le taux de cristallinité croit de 34%±2% avant vieillissement pour atteindre 45% après 5 mois à 125°C. Ce taux est resté invariable jusqu'au 11$^{ième}$ mois de vieillissement.

L'analyse thermomécanique a mis en valeur une augmentation du module de Young en fonction du vieillissement qui serait le résultat d'une cristallisation du matériau, chose confirmé par l'augmentation du taux de cristallinité calculé par DSC. La variation du coefficient de perte s'est manifestée par une diminution des pics des relaxation β qui serait liés à l'apparition de cristaux (Illers *et al*.1962) et une diminution des pics α attribué plutôt à la limitation des mouvements moléculaires dans la phase amorphe.

L'étude des résultats de diffraction des rayons X rejoint l'ensemble des conclusions tirées des analyses calorimétriques et thermomécaniques. Ainsi une augmentation du taux de cristallinité a été calculée à partir des diffractogrammes WAXS. La tendance à augmenter est remarquée à partir du 2$^{ième}$ mois du vieillissement à 115°C. Le taux de cristallinité atteint 40% après 1 mois de vieillissement à 125°C. Les résultats SAXS ont permis de voir distinctement une diminution de la longue période en fonction du temps du vieillissement, pour les échantillons vieillis à 115° et 125°C, et nous rejoignons par ceci divers travaux (Kruger *et al.*,1993) (Yeh *et al*.,1994).

A la lumière de ces résultats sur l'évolution microstructurale, on pourrait imaginer que sous l'influence de la présence des agents nucléants en quantités importantes, notre PET la valeur du coefficient d'Avrami n'est pas fiable. Il cristallise plutôt par apparition de cristaux de faibles tailles au sein de la phase amorphe. La stabilité des températures de fusion le long du vieillissement confirment que les cristaux de s'épaississent pas (Gibbs-Thomson). Mais la

diminution de la longue période est en revanche, un indice d'apparition de lamelles dans la partie amorphe.

## 2. L'analyse du comportement mécanique du PET

### 2.1 Avant vieillissement

Le comportement plastique du PET en traction uniaxiale a été étudié à trois températures différentes : 30°C, 80°C, 100°C. Pour chaque cas trois vitesses de déformation sont exploitées : $\dot{\varepsilon}= 10^{-3}s^{-1}$, $\dot{\varepsilon}=5.10^{-3}s^{-1}$, $\dot{\varepsilon}=5.10^{-4}s^{-1}$. De manière générale, les résultats ont fait apparaître trois stades distincts : un premier stade qui correspond au comportement viscoélastique initial (Schultz, 1974) (Liu et Harrison, 1988). Au cours de cette phase, le matériau reprend son état initial après suppression de la contrainte. La seconde partie de la courbe se caractérise par un comportement transitoire qui apparait juste après la limite élastique et qui se traduit par l'apparition d'un « crochet » ou un maximum local de contrainte. Juste après ce maximum, la contrainte chute brusquement pour atteindre une valeur minimale après laquelle commence une évolution stable. Finalement, apparaît un stade constant sous forme de plateau avec une variation très faible des contraintes et qui continue jusqu'à la rupture. Quelques soit la température et la vitesse de l'essai, les courbes permettent de distinguer trois domaines caractérisant l'état du matériau. Le passage à chacune des phases traduit un processus de séparation qui diffère selon l'échelle considéré : au niveau de la phase amorphe, de la phase cristalline, des sphérolites (Schultz, 1979) (Nitta *et al*. 2000).

La vitesse de traction uniaxiale influence visiblement le comportement mécanique (G'sell et Jonas, 1981) (Ouali *et al*, 1993). A très forte vitesse de déformation ($\dot{\varepsilon}=10^{-3}s^{-1}$), le matériau casse immédiatement se limitant au stade élastique. Les chaines macromoléculaires n'ont pas suffisamment de temps pour répondre à la contrainte appliquée. Par contre à une vitesse de déformation moyenne ($\dot{\varepsilon}=5.10^{-3}s^{-1}$), nous avons pu enregistrer la courbe contrainte vraie-déformation vraie dépassant le stade du crochet. Pour la dernière vitesse de déformation testée ($\dot{\varepsilon}=5.10^{-4}s^{-1}$), nous avons pu observer les trois stades distinctement. Cette dernière vitesse a été choisie pour la suite des mesures mécaniques. Ces résultats dépendaient également de la température de l'essai. Nous avons vu qu'aux alentours de la température de transition vitreuse (Tg), le crochet est plus ou moins effacé selon la vitesse. A 100°C l'influence de la vitesse est complètement effacée quelque soit la vitesse de déformation. Ainsi les courbes se présentent de manière similaire, commençant par un stade viscoélastique

suivi immédiatement d'un domaine plastique sans la présence du crochet qui apparait au seuil de plasticité à des essais en dessous de la Tg. On note également que le module d'Young a largement diminué. :

### 2.2 Après vieillissement à 60, 80, 115, et 125°C.

Le constat le plus frappant dans la comparaison des courbes après vieillissement et la fragilité du matériau qui augmente avec le temps et la température de vieillissement. Dans les plus extrêmes conditions du vieillissement imposées, (vieillissement à 125°C pendant 8 mois) l'éprouvette PET se casse dès l'instant que l'essai de traction est lancé. L'essai de résilience a largement mis en évidence la décroissance de la ductilité dans l'ordre croissant des températures de vieillissement. Les observations MEB des faciès de ruptures ont reconfirmé la présence d'une importante quantité d'agents nuclei (talc, silicate de magnésium, oxydes de silicium….) qui, apparemment, représentent des sites origines des ruptures.

Cette fragilité, nous l'avons observée dès les premiers mois de vieillissement à 60°C, 80°C, 115°C et à 125°C. Pourquoi un changement de comportement mécanique si rapide ? Que s'est-il passé au niveau microstructural en si peu de temps ? Il est fort probable que nous nous trouvions dans des conditions particulières qui nous situent à la frontière d'une zone critique où un faible changement de température bascule le matériau de la ductilité à la fragilité. L'évolution des masses molaires dans les différents cas étudiés, peuvent donner de judicieuses informations à ces questions. Les mesures SEC employées dans nos essais n'étaient pas suffisamment exploitables, il est conseillé d'effectuer des mesures par rhéomètrie.

Cette fragilité continue peut représenter un danger de sécurité durant le fonctionnement des pièces PET, et il est primordial de continuer cette investigation.

## 3. Perspectives

Ce travail de thèse a permis de répondre aux questions phares à propos de l'évolution des caractéristiques des matériaux durant le vieillissement. A l'échelle du vieillissement considéré, les changements ont été remarqués principalement à partir de 115°C, et ils étaient plus importants à 125°C. Dans les conditions du fonctionnement, certaines zones des pièces isolantes sont aux alentours de 80°C. Or, à ce stade de l'étude nous pouvons voir que les

variations des caractéristiques microstructurales sont quasiment absentes. Par contre, le problème de la fragilité est remarqué pour toutes les températures étudiées.

Ainsi, il serait nécessaire de continuer les mesures durant le vieillissement notamment aux alentours de la température du fonctionnement (60°-80°C), afin de voir à quel moment les variations apparaissent et étudier la possibilité de corréler les mesures à ces températures avec celles obtenues à 125°C. Il serait ainsi possible de continuer le cas accéléré à 125°C et prévoir la suite pour le cas du vieillissement à 80°C.

Nous jugeons également nécessaire, d'entamer une analyse de l'impact des champs électriques et thermiques simultanément. A l'exemple, ce que subit réellement la pièce.

Nous rappelons que les pertes thermiques réelles des conducteurs électriques oscillent entre 60 et 80°C. Ceci pourrait être pris en considération dans les expériences en faisant subir à la matière des cycles thermiques entre 60 et 80°C puis en étudier l'impact.

Il serait également très important de reprendre la suite de cette étude en faisant appel à des lois de prédiction de la durée de vie des pièces isolantes en PET, en exploitant les données obtenues jusqu'à présent.

Les agents nucléants ont été vus comme un principal facteur responsable de la fragilité du PET étudié. Il serait intéressant d'effectuer une étude sur différents dosages d'agents employés, en comparant à un PET sans agents nucléant et un cas de PET amorphe et voir l'impact de ceux-ci sur l'évolution des propriétés avec le temps.

La vérification de l'éventuelle présence de vieillissement chimique est à compléter par d'autres mesures de chromatographie à exclusion stérique en prenant les solvants appropriés.

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

**o0o**

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
**Monsieur Laurent DAVID, Professeur, Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne**

**Monsieur Xavier COLIN, Maître de Conférences, Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers, PARIS**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Madame BOUTI Salima**

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

**"Etude du vieillissement thermique à long terme du PET : Application à l'isolation électrique dans des disjoncteurs haute tension. "**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **« Science des Matériaux »**

Fait à Vandoeuvre, le 14 mars 2011
Le Président de l'I.N.P.L.,
F. LAURENT




TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55

RESUME

Les isolateurs diélectriques utilisés dans les disjoncteurs haute tension développés par Areva, sont fabriqués à partir du PET (polyéthylène téréphtalate). Ce polymère semi-cristallin a remplacé, depuis quelques années, les résines époxy. Il a été choisi pour ses propriétés mécaniques et diélectriques, mais surtout pour sa recyclabilité. Le souci dans cette application, concerne l'évolution dans le temps de ses caractéristiques sachant les contraintes d'application. En effet, dans les conditions de travail, les isolateurs maintiennent des conducteurs électriques. Les pertes thermiques affectent certaines zones pouvant atteindre, voire dépasser, la température de transition vitreuse du matériau [70-80°C]. Par conséquence, les pièces isolatrices subissent un phénomène de vieillissement qui nécessite un suivi dans le temps afin d'étudier l'évolution de leur caractéristiques

Dans ce contexte, nous avons étudié le vieillissement thermique du PET. Ainsi des échantillons ont été mis dans des étuves sous vide, chacune réglée à une température : 60, 80, 115 et 125°C pendant différentes durées (jusqu'à 12 mois de vieillissement), puis retirés et testés au fur et à mesure du vieillissement. Différentes techniques ont été employées pour analyser les propriétés du semi-cristallin en question, i.e. l'étude calorimétrique différentielle (DSC), les diffractions aux rayons X aux grands et petits angles (WAXS/SAXS). L'analyse thermomécanique (DMA) et finalement les essais de traction.

Les résultats de DSC révèlent une augmentation du taux de cristallinité. Les analyses thermomécaniques ont montré une faible augmentation du module de Young qui pourrait être le résultat d'une évolution de la cristallisation. Les températures de fusion sont restées quasiment stables, par contre une augmentation des températures de transition vitreuse a été remarquée. Les analyses des spectres de diffraction aux rayons X aux grands angles, ont confirmé la croissance du taux de cristallinité. En outre les longues périodes calculées, diminuent. Nous avons ainsi vérifié l'apparition de cristallites dans phase amorphe. Par ailleurs un comportement de fragilité continue en fonction du temps et de la température du vieillissement, a été constaté. Les observations au MEB ont révélé la présence d'une importante quantité de particules supposées être des agents nucléants (talc, $SiO_2$, MgO…).

Mots clés : Polyéthylène téréphtalate, le temps de vieillissement, Taux de cristallinité, semi-cristallin, température de transition vitreuse, fragilité, agents nucléants.

ABSTRACT

For insulating application, AREVA has chosen PET (polyethylene terephthalate) to substitute the epoxy resin as material for insulators in High Voltage Gas Insulated Substation. The main problem of this application is the fact that in operating conditions, the temperature of the PET plates would reach even exceed its glass transition [70°C-80°C]. The material undergoes aging phenomena which affect the temperature-dependent properties. The current investigation aims at observing and analyzing the gradual evolution of the mechanical, morphological and dielectric properties during thermal aging.

To reach this goal, semi crystalline PET samples have been aged under vacuum at different temperatures i.e. 60°C, 80°C, 115°C and 125°C for various periods of time (until 12 months). The characterizations have been performed using several techniques: Differential scanning calorimetric (DSC), wide and small angle X-ray scattering (WAXS/SAXS), thermo-mechanical analysis (DMA), tensile test and morphological observation.

The DSC measurements show that the crystallinity ratio increases with temperature and time of aging. The glass transition has increased. However no significant changes have been seen on the melting temperature. The DMA results agree with the DSC measurement in so far as it has revealed an expected increase of the Young modulus for all the samples studied. Significant differences have been observed using X-ray scattering: while the crystallinity ratio did increase, the long period has decreased specially for the case of aging at 115 and 125°C. The DMA measurements showed an almost stable glass transition around 80°C but an increase for samples aged at 125°C. When the samples have been subjected to the tensile test, a significant brittleness rise has been noticed. In addition, the SEM has revealed the presence of important amount of nucleant agent (talc, $SiO_2$, MgO …).

Key Words: Polyethylene terephthalate, aging time, crystallinity ratio, semicrystalline polymers, glass transition, brittleness, nucleant agent.