



HAL
open science

Evolutions microstructurales du PEEK au-dessus de sa température de transition vitreuse lors de maintiens sous pression et température

Marion Dasriaux

► **To cite this version:**

Marion Dasriaux. Evolutions microstructurales du PEEK au-dessus de sa température de transition vitreuse lors de maintiens sous pression et température. Matériaux. ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique - Poitiers, 2012. Français. NNT : 2012ESMA0025 . tel-00786016

HAL Id: tel-00786016

<https://theses.hal.science/tel-00786016>

Submitted on 7 Feb 2013

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.

THESE

pour l'obtention du Grade de

Docteur de l'Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique

(Diplôme National – Arrêté du 7 août 2006)

Ecole Doctorale :
Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique.

Secteur de Recherche :
Mécanique des Solides, des Matériaux, des Structures et des Surfaces.

Présentée par :

Marion DASRIAUX

Evolutions microstructurales du PEEK au-dessus de sa température de transition vitreuse lors de maintiens sous pression et température

Directrice de thèse : Sylvie Castagnet

Soutenue le 06/12/2012

devant la Commission d'Examen

-JURY-

Mr. Y. Grohens	Professeur à l'Université de Bretagne Sud	Président
Mr. E. Dargent	Professeur à l'Université de Rouen	Rapporteur
Mr. O. Lame	Professeur à l'INSA de Lyon	Rapporteur
Mr. O. De Almeida	Maître-assistant à l'Ecole des Mines d'Albi	Examineur
Mr. L. Thilly	Professeur à l'Université de Poitiers	Examineur
Mme L. Chocinski-Arnault	Maître de Conférences à l'ENSMA	Examinatrice
Mme S. Castagnet	Chargée de Recherche CNRS, Institut P' de Poitiers	Examinatrice

REMERCIEMENTS

Avant de présenter mon travail de thèse dans ce manuscrit, je tiens à remercier tous ceux qui d'une manière ou d'une autre ont pu m'apporter leur soutien ou leur aide.

Dans un premier temps, je souhaite remercier Mme Marie-Christine LAFARIE-FRENOT, ex-directrice du LMPM, et Mr Jean-Claude GRANDIDIER, actuel directeur adjoint du département, de m'avoir accueilli au sein du LMPM devenu par la suite Institut P', durant mes trois années de thèse. Je remercie également Eliane BONNEAU et Brigitte VIGNIER pour leur sympathie et leur accueil chaleureux au sein du secrétariat.

Ces travaux de thèse ont été réalisés sous la direction de Sylvie CASTAGNET. Grâce à elle, j'ai pu améliorer mon sens critique mais également construire mon projet professionnel à travers l'autonomie qu'elle m'a laissé. C'est pourquoi, tout naturellement, je la remercie chaleureusement. Je la remercie pour avoir fait preuve de patience lors de nos multiples discussions. Je la remercie également pour m'avoir permis d'obtenir un esprit scientifique rigoureux. Je remercie également Jean-Louis GACOUGNOLLE sans qui je n'aurai pas eu autant de facilités à comprendre les semi-cristallins, Laurence CHOCINSKI-ARNAULT pour son aide lors de l'exploitation de mes résultats et Ludovic THILLY pour tous les moments passés à observer la presse Paterson.

La partie expérimentale de cette étude étant particulièrement dense, je remercie l'équipe technique qui m'a aidé à mener cette étude à bien. Je remercie notamment David MELLIER pour m'avoir familiarisé avec la DSC, Anne-Laure GORGE pour m'avoir aidé pour la découpe des échantillons. Je remercie également Florence HAMON pour m'avoir aidé à trouver les divers objets dont j'ai eu besoin lors de mes essais expérimentaux.

Je tiens également à remercier Séverine BOYER pour nos discussions qui m'ont permises d'avancer dans des moments pas toujours évidents, et qui m'ont permises de poursuivre quand je me sentais totalement perdue. Je ne peux également pas écrire ces remerciements sans remercier chacun des membres de mon jury. Je les remercie tout d'abord pour avoir accepté d'examiner ou de rapporter ce travail de thèse, mais également pour notre discussion durant laquelle j'ai eu un réel plaisir à échanger et partager avec eux.

Avant de terminer, il ne faut surtout pas oublier les doctorants. Merci pour votre bonne humeur, votre esprit moqueur et vos parties de coinche. Merci à l'ATEM et ses différents bureaux qui a permis de nous distraire avec un panel d'activités importants, mais également qui s'est évertuée à réaliser tous les ans la fameuse soirée ATEM à thème qui nous a permis d'être des personnes différentes le temps d'une soirée. Je remercie tout particulièrement les membres de mon bureau comme Matthieu TATAT alias Bichon pour nos nombreux fous rires et tout particulièrement pour son soutien, Mohammad HAMOUD alias Momo pour son oreille attentive, Song Thanh Thao NGUYEN alias Tacke pour sa bonne humeur et Marion TROMBINI pour sa gentillesse. Je remercie également Julien GHIGHI, Thomas GHIDOSI et Aurélien HELLSTROFFER pour la bonne humeur qu'ils font régner au laboratoire. Je ne peux terminer sans remercier les anciens comme Claire BONNAFOUS, Gaëlle LEOPOLD alias Gazelle, Jean-Charles STINVILLE, Romain LEGER, José PINTO, Thimothée DUVAL, Laurent DE BAGLION DE LA DUFFERIE, Sébastien RICHARD et Julien BEAUDET qui ont marqué le laboratoire de leur passage à travers leur bonne humeur et leurs blagues potaches.

Enfin, je tiens à remercier ma famille et tout particulièrement Benoit et ma grand-mère, qui ont réussi à lire intégralement mon manuscrit, et ceux même plusieurs fois pour Benoit. Je le remercie tout particulièrement car sans lui la fin aurait été beaucoup plus éprouvante, il m'a supporté dans les moments les plus difficiles et aidé à ne jamais lâcher. Je remercie également mes amis pour m'avoir soutenu et changé les idées durant ces quatre années, et tout particulièrement Frédérique qui a eu le courage de relire et corriger mon manuscrit en intégralité malgré le fait qu'elle est d'autres copies à corriger.

SOMMAIRE

TABLE DES ILLUSTRATIONS.....	1
LEXIQUE	5
INTRODUCTION	7
CHAPITRE 1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	11
1.1. Généralités sur les polymères thermoplastiques	11
1.1.1. Les polymères thermoplastiques amorphes.....	11
1.1.2. Les semi-cristallins.....	16
Synthèse.....	24
1.2. Phénomène de relaxation structurale dans les amorphes vitreux.....	24
1.2.1. Mécanismes.....	25
1.2.2. Conséquences mécaniques	28
1.2.3. Rôle spécifique de la pression	30
Synthèse.....	33
1.3. Phénomène de cristallisation primaire	34
1.3.1. Influence de la nature des monomères	34
1.3.2. Germination et croissance	35
1.3.3. Rôle spécifique de la pression	38
Synthèse.....	40
1.4. Evolutions microstructurales au-dessus de T_g dans les semi-cristallins	40
Synthèse.....	46
1.5. Problématique de la thèse	46
CHAPITRE 2 MATERIAUX ETUDIES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	49
2.1. Matériaux étudiés	49
2.1.1. Poly-éther-éther-cétone (PEEK)	49
Synthèse.....	51
2.1.2. Polyfluorure de vinylidène	52
Synthèse.....	53
2.2. Technique de caractérisation des évolutions microstructurales.....	53
2.2.1. Calorimétrie Différentielle à Balayage	54
2.2.2. Diffraction des Rayons X aux Grands Angles.....	58
2.3. Dispositifs de recuit et protocoles expérimentaux	59

2.3.1.	Calorimétrie Différentielle à Balayage	60
2.3.2.	Enceinte thermique sous pression	61
2.3.3.	Presse Paterson	62
	Synthèse.....	68
CHAPITRE 3 EVOLUTIONS MICROSTRUCTURALES LORS D'UN RECUIT UNIQUE EN TEMPS-TEMPERATURE-PRESSION		69
3.1.	Evolution à pression atmosphérique	69
3.1.1.	Phénomène physique.....	70
3.1.2.	Influence des recuits sur la température de transition vitreuse	80
3.1.3.	Influence sur les cristaux primaires.....	83
3.1.4.	Similitude avec phénomène au PVDF	85
	Synthèse.....	88
3.2.	Evolution sous pression.....	92
3.2.1.	Domaine des faibles pressions	92
	Synthèse.....	96
3.2.2.	Domaine des hautes pressions	97
	Synthèse.....	104
3.2.3.	Effet de volume / Effet d'énergie	106
	Synthèse.....	108
3.3.	Discussion.....	111
CHAPITRE 4 COEXISTENCE D'ETATS POUR DES HISTOIRES COMPLEXES DE TEMPERATURE ET PRESSION		115
4.1.	Second recuit favorisant la mobilité moléculaire.....	115
4.1.1.	... Par augmentation de la température.....	116
4.1.2.	... Par diminution de la pression.....	118
4.2.	Second recuit dans des conditions identiques.....	120
4.3.	Second recuit diminuant la mobilité moléculaire par diminution de la température 122	
4.4.	Synthèse et discussion	127
CONCLUSION		131
REFERENCES		137

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure 1-1 : Macromolécule du polypropylène (en rouge : atomes de carbone ; en gris : atomes d'hydrogène) 12	12
Figure 1-2 : Pelote statistique	12
Figure 1-3 : Evolution du volume spécifique d'un amorphe en fonction de la température.....	14
Figure 1-4 : Exemple de paysage d'énergie [5]	15
Figure 1-5 : (a) Conformation de chaînes à l'état fondu, (b) Alignement des mêmes segments de chaînes après cristallisation et longueur caractéristique L_c [10].....	18
Figure 1-6 : Modèles de repliement des chaînes macromoléculaires [14]	19
Figure 1-7 : Schématisation d'un sphérolite [14]	19
Figure 1-8 : Premiers stades de la formation d'un sphérolite [15]	20
Figure 1-9 : Croissance des sphérolites dans un polyéthylène à différents instants, après le début de la cristallisation. Micrographies optiques en lumière polarisée [14, 16]	21
Figure 1-10 : Exemple d'un thermogramme obtenu en DSC sur du PEEK.....	22
Figure 1-11 : Evolution du volume spécifique d'un amorphe lors d'un maintien en température pendant un temps t_a	25
Figure 1-12 : Contraction isotherme du PA11 après trempe en fonction du temps [24]	26
Figure 1-13 : Variations de la chaleur spécifique C_p d'un échantillon de polyacétate de vinyle au cours du réchauffement (0,5°C/min) après stabilisation (à 21°C) de durées différentes : 1. 17h, 2. 48h, 3. 7 jours, 4. sans recuit [24]	27
Figure 1-14 : Succession de fluage et recouvrance pour déterminer les effets du vieillissement [31].....	28
Figure 1-15 : Courbes de fluage en traction sous petite déformation obtenues sur du PVC rigide trempé de 90°C à 40°C et maintenus à $40 \pm 0,1$ ° C [31].....	29
Figure 1-16 : Diagramme PVT pour du polyacétate de vinyle pour des chemins à pression constante [42].....	31
Figure 1-17 : Histoires thermodynamiques utilisées pour former l'amorphe vitreux : (a) formation variable, (b) amorphe vitreux formé à pression atmosphérique, et (c) amorphe vitreux formé à 800 bar [42].....	32
Figure 1-18 : Résultats obtenus pour les histoires thermodynamiques (b) et (c) [42]	33
Figure 1-19 : Phases de croissances secondaire et tertiaire [14]	36
Figure 1-20 : Les différents régimes de croissance d'une lamelle cristalline [14].....	37
Figure 1-21 : Evolution de la vitesse de germination et de croissance avec la température durant le refroidissement à partir du fondu [54].....	38
Figure 1-22 : Décalage de la température de cristallisation pour de l'iPP en fonction de la pression [57]	39
Figure 1-23 : Signatures calorimétriques après un maintien en temps et température (300°C) sur du PEEK ($T_g=150^\circ\text{C}$) [21]	41
Figure 1-24 : Cristallisation à partir du fondu	42

Table des Illustrations

Figure 1-25 : Cristallisation à partir de l'état vitreux.....	42
Figure 1-26 : Echantillon recuit à 300°C pendant 1000min selon le protocole de la Figure 1-24(a) [21]	43
Figure 1-27 : Echantillon recuit à 300°C pendant 1000min selon le protocole de la Figure 1-25(b) [21]	44
Figure 1-28 : Echantillon recuit à 300°C pendant des temps variables et à 210°C pendant 110 min [21].....	44
Figure 2-1 : Structure chimique du PEEK.....	50
Figure 2-2 : Thermogramme obtenu par DSC à 10°C/min sur une plaque de PEEK brut.....	51
Figure 2-3 : Structure chimique du PVDF	52
Figure 2-4 : Thermogramme obtenu par DSC d'une plaque de PVDF brute	53
Figure 2-5 : Schéma de la cellule d'une DSC Q2000.....	54
Figure 2-6 : Prélèvement des échantillons DSC pour le PVDF.....	55
Figure 2-7 : Prélèvement des échantillons DSC pour le PEEK	56
Figure 2-8 : Calcul d'aire pour un recuit à 250°C avec des bornes de plus ou moins 20°C.....	57
Figure 2-9 : Calcul d'aire pour un recuit à 305°C avec des bornes de plus ou moins 8°C.....	57
Figure 2-10 : Condition de Bragg : réflexion sélective sur une famille de plans réticulaires (hkl)	58
Figure 2-11 : Mode de fonctionnement d'un diffractomètre à balayage (θ - θ) laissant l'échantillon immobile...	59
Figure 2-12 : Protocole expérimental pour des recuits à pression atmosphérique.....	60
Figure 2-13 : Protocoles expérimentaux pour des doubles recuits à pression atmosphérique.....	61
Figure 2-14 : Protocole expérimental pour des recuits à basses pressions	62
Figure 2-15 : Schéma d'ensemble d'une presse Paterson [80]	63
Figure 2-16 : Représentation de la colonne échantillon	64
Figure 2-17 : Prélèvement des échantillons DSC dans les plots utilisés pour la presse Paterson	65
Figure 2-18 : Modèle de la partie échantillon insérée dans la chambre de la presse Paterson	65
Figure 2-19 : Evolutions temporelles des températures dans l'enceinte pour les différents éléments (simulation éléments finis Abaqus)	66
Figure 2-20 : Protocole expérimental pour des recuits à hautes pressions.....	67
Figure 2-21 : Protocole expérimental pour des doubles recuits à hautes pressions	68
Figure 3-1 : Domaine de température étudié dans le cas du PEEK.....	70
Figure 3-2 : Thermogrammes obtenus en DSC après 15 min de recuit à différentes températures (250, 260, 270, 280, 290 et 305°C)	71
Figure 3-3 : Evolutions de la température et de l'aire du pic de recuit en fonction de la température de recuit	71
Figure 3-4 : Thermogrammes obtenus en DSC lors d'un recuit à 290°C pendant différents temps (5, 15, 40, 60 et 120 min)	72
Figure 3-5 : Evolutions de la température du pic de recuit et de son aire en fonction du temps de recuit à 290°C	73
Figure 3-6 : Evolutions de la température du pic de recuit en fonction de la température de recuit pour différents temps (5, 15, 40 et 60 min.) Incertitude : +/- 1°C	74

Figure 3-7 : Evolutions de l'aire du pic de recuit en fonction de la température de recuit pour $t_a = 5, 15, 40$ et 60 min.....	75
Figure 3-8 : Evolutions de $\Delta(T_{pic}-T_a)$ en fonction de la température et du temps de recuit.....	76
Figure 3-9 : Thermogrammes obtenus en DSC pour des recuits de 15 min à 250°C avec des vitesses de chauffe variables ($0,5, 2, 5, 10$ et $20^\circ\text{C}/\text{min}$)	78
Figure 3-10 : Evolutions de la température des pics de fusion et de recuit en fonction de la vitesse de chauffe	79
Figure 3-11 : Evolutions de l'aire du pic de recuit en fonction de la vitesse de chauffe	80
Figure 3-12 : Evolutions de la température de transition vitreuse en fonction du temps de recuit (axe supérieur des abscisses) et de la température (axe inférieur des abscisses).....	81
Figure 3-13 : Evolutions de la température de transition vitreuse en fonction de la température de recuit pour différents temps de recuit ($5, 15, 40$ et 60 min).....	82
Figure 3-14 : Diffractogrammes obtenus par DRX sur un échantillon de PEEK vierge (noir) et un échantillon recuit 10 min (rouge) à 300°C	84
Figure 3-15 : Thermogrammes obtenus en DSC sur du PVDF pour des recuits de 15 min à différentes températures ($100, 115, 125, 132$ et 140°C)	86
Figure 3-16 : Evolutions de $\Delta(T_{pic}-T_a)$ en fonction de la température et du temps de recuit pour le PVDF.....	86
Figure 3-17 : Thermogrammes obtenus en DSC sur du PVDF pour des recuits à 125°C pendant différents temps ($5, 15, 40, 60$ et 120 min)	87
Figure 3-18 : Evolutions de la température du pic de recuit en fonction de la température de recuit pour différents temps de recuits ($5, 15, 40, 60$ et 120 min)	88
Figure 3-19 : Thermogrammes obtenus en DSC pour des recuits de 60 min sous $0,5$ MPa pour des températures de recuits différentes ($250, 260, 270, 280$ et 290°C).....	93
Figure 3-20 : Evolutions de $\Delta(T_{pic}-T_a)$ en fonction de la température et du temps de recuit pour le PEEK lors de recuit à faible pression	94
Figure 3-21 : Evolutions de la température du pic de recuit en fonction de la température de recuit pour différentes pressions de recuit ($P_{atm}, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4$ et $0,5$ MPa) avec $t_a = 60$ min	95
Figure 3-22 : Evolutions de la température de transition vitreuse en fonction de la température de recuit pour différentes pressions de recuit ($P_{atm}, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4$ et $0,5$ MPa) avec $t_a = 60$ min.....	96
Figure 3-23 : Evolution de la température du pic de recuit en fonction de la pression de recuit pour un recuit à 250°C pendant 15 min	98
Figure 3-24 : Evolution de l'aire du pic de recuit en fonction de la pression de recuit pour un recuit à 250°C pendant 15 min	98
Figure 3-25 : Thermogrammes obtenus en DSC après 15 min de recuit à 290°C sous différentes pressions ($P_{atm}, 50$ et 70 MPa).....	100
Figure 3-26 : Evolutions de la température et de l'aire du pic de recuit en fonction de la pression de recuit...	101
Figure 3-27 : Thermogrammes obtenus en DSC lors d'un recuit à 290°C sous 50 MPa pendant différents temps ($5, 15$ et 40 min)	102

Figure 3-28 : Evolutions de la température du pic de recuit en fonction du temps de recuit pour des recuits à pression atmosphérique et sous 50 MPa	103
Figure 3-29 : Evolutions de l'aire du pic de recuit en fonction de la pression de recuit pour des recuits à pression atmosphérique et sous 50 MPa	104
Figure 3-30 : Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de la pression de recuit ($T_a = 290^\circ\text{C}$)	105
Figure 3-31 : Evolution de la variation de volume en fonction de la température et de la pression de recuit ..	107
Figure 3-32 : Thermogrammes obtenus en DSC pour des recuits à 220°C , pression atmosphérique et 290°C , 50 MPa	108
Figure 4-1 : Thermogrammes obtenus après un double recuit où $T_{a1} = 250^\circ\text{C}$ $t_{a1} = 60$ min et $T_{a2} = 290^\circ\text{C}$ $t_{a2} = 10$ min, et pour des simples recuits où $T_a = 250^\circ\text{C}$ et 290°C et $t_a = 60$ min et 10 min	116
Figure 4-2 : Valeurs de la température et de l'aire du pic de recuit obtenues après un double recuit où $T_{a1} = 250^\circ\text{C}$ $t_{a1} = 60$ min et $T_{a2} = 290^\circ\text{C}$ $t_{a2} = 10$ min, et pour des simples recuits ou $T_a = 250^\circ\text{C}$ et 290°C et $t_a = 60$ min et 10 min.....	117
Figure 4-3 : Thermogrammes obtenus après des doubles recuits où $T_{a1} = T_{a2} = 290^\circ\text{C}$; $t_{a1} = t_{a2} = 15$ min ; $P_{a1} = 70$ MPa et $P_{a2} = 50$ MPa ou P_{atm} , et pour des simples recuits ou $T_a = 290^\circ\text{C}$; $t_a = 15$ min et $P_a = 70$ MPa ou P_{atm}	119
Figure 4-4 : Valeurs de la température et l'aire du pic de recuit obtenues après des doubles recuits où $T_{a1} = T_{a2} = 290^\circ\text{C}$; $t_{a1} = t_{a2} = 15$ min ; $P_{a1} = 70$ MPa et $P_{a2} = 50$ MPa ou P_{atm} , et pour des simples recuits ou $T_a = 290^\circ\text{C}$; $t_a = 15$ min et $P_a = 70$ MPa ou P_{atm}	120
Figure 4-5: Thermogrammes obtenus après des doubles recuits où $T_{a1} = T_{a2} = 290^\circ\text{C}$; $t_{a1} = 15$ ou 60 min et $t_{a2} = 60$ ou 15 min ; et pour des simples recuits ou $T_a = 290^\circ\text{C}$ et $t_a = 75$ min.....	121
Figure 4-6 : Thermogrammes obtenus après un premier recuit à $T_{a1} = 270^\circ\text{C}$, 280°C , 305°C , 315°C ou 325°C pendant $t_{a1} = 10$ min puis un second recuit à $T_{a2} = 250^\circ\text{C}$ pendant $t_{a2} = 60$ min	123
Figure 4-7 : Valeurs des températures et des aires des pics endothermiques associés aux recuits avec $T_{a1} = 305^\circ\text{C}$, 315°C ou 325°C ; $t_{a1} = 10$ min ; $T_{a2} = 250^\circ\text{C}$ et $t_{a2} = 60$ min	124
Figure 4-8 : Thermogrammes obtenus lors de doubles recuits avec $T_{a1} = 300^\circ\text{C}$; $t_{a1} = 5, 10$ ou 30 min ; $T_{a2} = 250^\circ\text{C}$ et $t_{a2} = 60$ min	125
Figure 4-9 : Valeurs des températures et des aires des pics endothermiques associés aux recuits avec $T_{a1} = 300^\circ\text{C}$; $t_{a1} = 5, 10$ ou 30 min ; $T_{a2} = 250^\circ\text{C}$ et $t_{a2} = 60$ min	126
Tableau 2-1 : Caractéristiques thermiques utilisées pour les différents matériaux dans le cadre du calcul thermique.....	66
Tableau 3-1 : Données obtenues en DSC lors d'une variation de la vitesse de chauffe	79

LEXIQUE

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage

WAXS : Diffraction des rayons X aux grands angles

SAXS : Diffraction des rayons X aux petits angles

T_g : Température de transition vitreuse

T_f : Température de fusion

T_c : Température de cristallisation

T_a : Température de recuit

t_a : Temps de recuit

P_a : Pression de recuit

T_{pic} : Température du pic associé au recuit

INTRODUCTION

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de l'étude des polymères et plus particulièrement des thermoplastiques semi-cristallins. Ces matériaux sont constitués de deux phases : la phase amorphe et la phase cristalline. Ces deux phases sont organisées à différentes échelles de microstructure, depuis l'empilement de lamelles cristallines à l'échelle nanométrique jusqu'à la formation de structures sphérolitiques à l'échelle micrométrique.

Une des complexités de ces matériaux concerne la phase amorphe qui présente des disparités de mobilité accrues par rapport à un thermoplastique amorphe pur. En effet, celle-ci est fortement confinée par les lamelles cristallines. Au cours du refroidissement, une partie des macromolécules va participer à la formation d'entités cristallines. Les macromolécules non impliquées, suffisamment distantes et indépendantes des cristaux vont se comporter comme un amorphe pur. Une température de transition vitreuse T_g peut d'ailleurs être définie ; elle correspond à la relaxation de cette fraction la plus mobile de la phase amorphe. En revanche, les chaînes ou portions de chaînes les plus liées au cristal vont se retrouver confinées dans des volumes très réduits et extrêmement contraintes par leurs liaisons au cristal. Contrairement aux polymères amorphes massifs, cette fraction de la phase amorphe sera donc hors-équilibre, doublement frustrée par rapport au minimum d'énergie global associé au cristal et par rapport à l'état de basse énergie du verre idéal.

Dans le cadre de cette thèse, il sera porté un intérêt plus marqué à cette fraction de phase amorphe. L'objectif est de mieux comprendre comment la fraction amorphe la plus contrainte utilise l'énergie thermique pour se « réorganiser » et tendre à minimiser son énergie. Cherche-t-elle à cristalliser ou se réorganise-t-elle localement selon un processus assimilable à de la relaxation structurale dans un amorphe vitreux hors équilibre ?

La littérature publiée sur le sujet montre que les évolutions de la phase amorphe confinée sont dépendantes du temps et de la température de maintien. Une étude préliminaire récente du laboratoire a montré brièvement que la pression avait également une influence. Ce phénomène n'est pas surprenant car la pression est connue pour affecter

les transitions dans les polymères : elle augmente la température de transition vitreuse en gelant précocement les processus de relaxation les plus lents et affecte également la cristallisation en favorisant l'étape de germination.

Cette étude s'appuie donc sur des maintiens en temps, température et pression, ce paramètre supplémentaire permettant d'apporter un regard nouveau sur les évolutions microstructurales. Ces dernières seront étudiées en calorimétrie après les recuits.

Des enjeux mécaniques sont associés à cette meilleure connaissance de l'état hors équilibre de l'amorphe. En effet, comme ils sont très souvent utilisés dans des applications structurales et fréquemment au-dessus de T_g , il est nécessaire de correctement prédire leur comportement mécanique. Les modèles micromécaniques développés pour ces matériaux assimilent la phase amorphe à un amorphe pur, caoutchoutique au-dessus de T_g et très souvent modélisée par des lois de comportement hyperélastiques. Des modèles plus récents introduisent une seconde phase amorphe indépendante, qualifiée de liée ou de rigide, dont la modélisation reste néanmoins très phénoménologique faute de caractérisation et de compréhension suffisantes.

L'objectif de cette thèse est également d'apporter des éléments permettant d'éclairer ces choix, en particulier pour les domaines de durabilité associés à des histoires de température et/ou de pression complexes.

L'ensemble de l'étude est conduite sur le PEEK déjà semi-cristallin. Dans ce document, l'état actuel des recherches sur ce sujet sera détaillé à travers une étude bibliographique abordant en parallèle les deux processus extrêmes de vieillissement physique dans les amorphes et de cristallisation primaire. Ensuite, une description des techniques expérimentales et des matériaux utilisés sera présentée au chapitre 2. Le chapitre 3 s'attachera aux résultats expérimentaux obtenus lors de recuits uniques en temps – température - pression. Ils permettront de discuter (i) d'une éventuelle équivalence entre température et pression de maintien et (ii) de la cohérence de scénario de type « vieillissement physique » et « cristallisation secondaire ». La stabilité des réorganisations

microstructurales obtenues sera étudiée au chapitre 4 à l'aide de doubles recuits permettant d'augmenter ou de diminuer la mobilité moléculaire.

CHAPITRE 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

La phase amorphe confinée des semi-cristallins étant dans un état hors-équilibre, elle va chercher à minimiser son énergie. Ce gain d'énergie peut se traduire par deux phénomènes différents : de la relaxation structurale comme dans les amorphes massifs ou de la cristallisation. Afin de pouvoir comprendre les différents mécanismes associés à ces phénomènes, ils seront présentés dans ce chapitre bibliographique.

Ce chapitre s'intéresse tout d'abord aux généralités sur les polymères thermoplastiques : les amorphes et les semi-cristallins. Ensuite, les phénomènes intrinsèques à ces matériaux, comme la relaxation structurale des amorphes et la cristallisation des semi-cristallins, seront étudiés. L'effet de la pression sur ces deux phénomènes sera également mis en avant. Pour finir, un état des lieux des travaux déjà réalisés sera présenté.

1.1. Généralités sur les polymères thermoplastiques

Les polymères thermoplastiques sont des matériaux macromoléculaires enchevêtrés à l'état fondu qui, lors de leur refroidissement, vont rester amorphes ou cristalliser en partie. Ces deux types de polymère thermoplastique sont décrits dans cette partie.

1.1.1. Les polymères thermoplastiques amorphes

Un polymère amorphe est composé de chaînes carbonées ou macromolécules (Figure 1-1) de longueur variable [1]. Ces chaînes sont de composition chimique différente selon le matériau et sont composées de groupements chimiques latéraux plus ou moins encombrants. La longueur de ces chaînes est très variable, provoquant ainsi des fluctuations de densité. De plus, les segments de chaînes étant très mobiles à l'état fondu, le réseau de macromolécules va être enchevêtré. La présence de ces nœuds physiques constitue, d'un point de vue mécanique, une analogie avec les caoutchoucs et leurs points de réticulation

chimique pour les domaines de température dans lesquels la mobilité moléculaire est élevée.

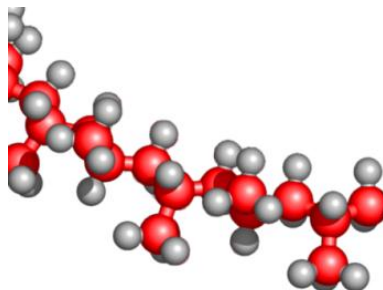


Figure 1-1 : Macromolécule du polypropylène (en rouge : atomes de carbone ; en gris : atomes d'hydrogène)

Une caractéristique de ce type de polymère est l'absence d'ordre entre les macromolécules. Cette absence d'ordre est notamment due à l'absence de régularité chimique le long de la chaîne principale et aux groupements chimiques présents sur les chaînes carbonées qui vont empêcher un repliement régulier des macromolécules. Celles-ci vont rester sous la forme de pelotes statistiques enchevêtrées (Figure 1-2), dans lesquelles elles se trouvent à l'état fondu. Au sein des macromolécules, deux types de liaisons existent :

- (i) Les liaisons entre atomes de la chaîne principale qui sont des liaisons covalentes fortes ;
- (ii) Les liaisons entre les chaînes qui sont des liaisons faibles, de type liaison de Van de Waals ou liaison hydrogène. Ces liaisons vont permettre la cohésion mécanique dans les amorphes vitreux.

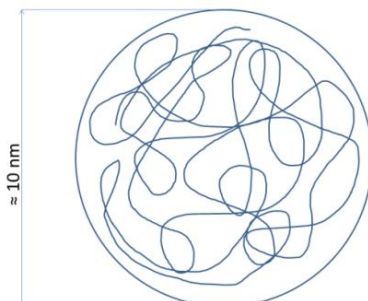


Figure 1-2 : Pelote statistique

La capacité d'un tel polymère à se déformer résulte de la possibilité de changement de conformation des liaisons atomiques, de façon isolée ou corrélée aux liaisons voisines. Ces changements de conformation, aussi qualifiés de « sauts moléculaires » dépendent notamment de la température, du chargement mécanique appliqué et du volume disponible au voisinage du segment de chaîne concerné. A condition fixée, cette probabilité moyenne de saut moléculaire conduit à la notion de temps de relaxation, caractéristique de la réponse macroscopique du polymère. La température a un réel impact sur les propriétés du matériau : lorsqu'il est soumis à des variations de température, on observe notamment une variation de son volume spécifique¹ (Figure 1-3). De façon schématique, celui-ci varie de manière linéaire jusqu'à une certaine température à laquelle on observe un changement de pente [2]. Cette température correspond à la température de transition vitreuse du matériau T_g . Au-dessus de T_g , le matériau sera à l'état caoutchoutique, tandis qu'au-dessous, il sera à l'état vitreux.

Cette transition est également mise en évidence par une modification des temps de relaxation. A haute température, les temps de relaxation du matériau sont très courts, ce qui permet une mobilité moléculaire très importante. Lorsque la température diminue, les mouvements moléculaires deviennent plus lents et les temps de relaxation augmentent. Lors du passage de la température de transition vitreuse, ces temps de relaxation vont brusquement augmenter, ce qui empêchera les groupements importants de bouger (mécanismes de relaxation α), et donc « piègera » le matériau amorphe dans un état hors-équilibre. A des températures plus faibles, les mouvements moléculaires vont être réduits : il n'existera plus que des vibrations ou des rotations de faibles amplitudes correspondant au mécanisme de relaxation β . A très basse température, le matériau sera comme figé tant ses temps de relaxation seront importants.

¹ Le volume spécifique correspond à la somme du volume des molécules compactées et du volume libre (volume qui n'est pas occupé par les molécules).

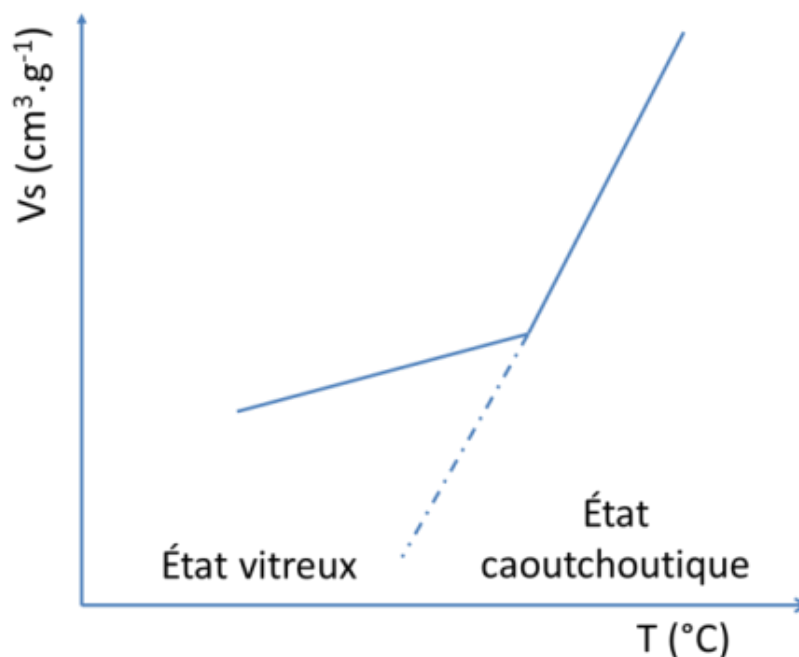


Figure 1-3 : Evolution du volume spécifique d'un amorphe en fonction de la température

A l'état caoutchoutique (pour des températures supérieures à la température de transition vitreuse), les polymères amorphes ont des caractéristiques physiques qui s'apparentent à celles d'un liquide surfondu. Cela se traduit par un état d'équilibre métastable ayant une enthalpie libre minimale. En effet, les changements de conformation moléculaire vont pouvoir se faire constamment et suffisamment vite pour explorer en moyenne dans le temps et dans l'espace toutes les conformations disponibles : cette notion d'ergodicité traduit un système en équilibre. A l'état vitreux (pour des températures inférieures à la température de transition vitreuse), la structure est quasiment figée. Les mouvements moléculaires seront réduits et ne pourront plus avoir lieu aussi facilement.

Depuis quelques décennies, une nouvelle vision concernant les aspects théoriques des verres est largement discutée : il s'agit du concept de paysages d'énergie potentielle (PEL) [3]. Cette vision est le prolongement des travaux de Goldstein [4] qui ont été poursuivis ultérieurement par Stillinger *et al.* [5-7]. Le paysage d'énergie potentielle, ou PEL (comme on peut le voir Figure 1-4) correspond à une surface à plusieurs dimensions décrivant l'énergie potentielle d'un système de N corps en interaction en fonction des coordonnées configurationnelles. Ce paysage d'énergie potentielle se réfère à un volume constant dans

lequel les variables d'états sont le nombre de molécules N , le volume V et la température T . Cet espace configurationnel est divisé en une série de « bassins » associés à une énergie minimale locale différente appelée « structure inhérente » et séparés par des cols appelés « état de transition ». L'énergie libre résulte d'une composante vibratoire à l'intérieur des « structures inhérentes », d'une contribution énergétique reflétant la profondeur des « bassins » et d'une composante entropique résultant de l'existence de plusieurs « bassins » ayant une même profondeur donnée. Cette dernière composante est exprimée à partir d'une fonction d'énumération (entropie configurationnelle).

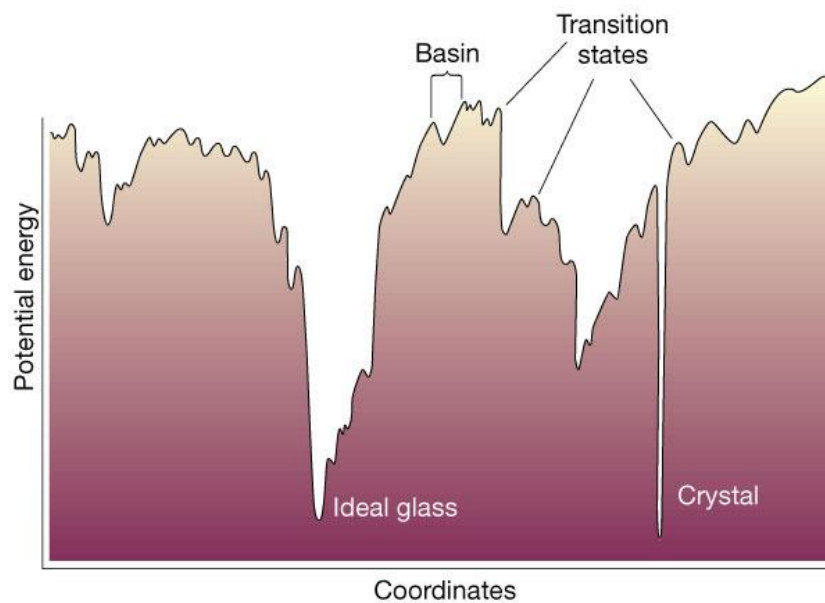


Figure 1-4 : Exemple de paysage d'énergie [5]

Pour une densité donnée, la température va régir la façon dont les différents états du PEL vont être échantillonnés par le système. Dans le cas des hautes températures, l'énergie potentielle du système étant très élevée, toutes les transitions se produiront très rapidement à l'intérieur du PEL : le système sera donc en équilibre (ergodique). Lors du refroidissement, la vitesse des transitions entre les sites sera réduite. L'agitation thermique ne sera plus suffisante pour franchir certaines barrières, l'ergodicité sera donc brisée. Les transitions vibrationnelles « intra-bassins » continuent de se produire très rapidement tandis que celles des « inter-bassins » sont trop lentes par rapport à l'échelle de temps courante. Dans le cas d'énergies très faibles, par exemple aux très basses températures, les transitions « inter-bassins » sont réduites aux très faibles barrières énergétiques.

Beaucoup de ces travaux s'adressent aux liquides en surfusion² et aux petites molécules³. Peu d'études s'adressent de manière significative à des verres en dessous de T_g , principalement en raison des temps de simulation très longs. Peu de travaux ont également étendu ces approches à des « clusters » ou des biopolymères à chaînes courtes [3].

Si l'on considère désormais des polymères enchevêtrés classiques, la description à l'aide du PEL devient beaucoup plus complexe car les sauts moléculaires impliquent un très grand nombre d'atomes en même temps. Une question clé se pose donc à propos des mouvements corrélés à de plus grandes échelles, incluant notamment les enchevêtrements. Néanmoins, la notion de PEL formalise un certain nombre de concepts liés à l'état vitreux. Elle fournit donc un cadre de réflexion intéressant pour discuter ces systèmes. En particulier, elle permet de raisonner sur :

- les aspects énergétiques à partir de la hauteur des barrières ;
- les aspects spatio-temporels de l'état vitreux à partir de la fréquence des sauts moléculaires de franchissement des barrières énergétiques et de la portée spatiale des « bassins ».

1.1.2. Les semi-cristallins

Après avoir décrit les thermoplastiques amorphes, les semi-cristallins vont être détaillés dans ce paragraphe à travers leur morphologie et leurs températures de transition.

1.1.2.1. Morphologie de la cristallisation : lamelles et sphérolites

Dans un semi-cristallin, les molécules se trouvent à la fois dans un état ordonné sous la forme de cristallites, et dans un état désordonné, donc amorphe, entre les cristallites [1].

La phase cristalline des semi-cristallins est composée de macromolécules ordonnées de façon régulière. Grâce à une régularité chimique et après un refroidissement lent, la

² États pour lesquels la température se situe en dessous de $1,2 T_g$ lorsqu'un liquide cristallisable est refroidi suffisamment rapidement afin d'éviter une cristallisation éventuelle.

³ Comme la silice fondue (SiO_2) et l'o-Terphenyl (OTP) qui sont des verres les plus couramment utilisés dans la littérature

crystallisation de ces matériaux va être possible [8]. Dans ces conditions, les macromolécules vont s'arranger parallèlement les unes aux autres. Ce processus de repliement multiple d'une même chaîne en segments de longueur voisine va former les lamelles cristallines. Cette phase cristalline est principalement caractérisée à l'aide de diffractions des rayons X aux grands angles (WAXS) et aux petits angles (SAXS) qui permettent de déterminer l'organisation spatiale (type et paramètres de maille, taille des domaines cristallins, anisotropie) et la longue période. La calorimétrie (DSC) est également utilisée afin d'observer la température de fusion des cristallites.

La phase amorphe se représente par des segments de chaînes non cristallisés qui restent orientés de manière aléatoire malgré le fait qu'ils soient fortement connectés à la phase cristalline voisine. Les phases amorphe et cristalline étant composées des mêmes macromolécules, un fort confinement existe au sein de ces matériaux.

Deux échelles différentes définissent les semi-cristallins :

- L'échelle lamellaire (≈ 10 nm)
- L'échelle sphérolitique ($\approx \mu\text{m}$)

1.1.2.1.1. L'échelle lamellaire

L'entité de base formée lors de la cristallisation d'un polymère fondu est la lamelle cristalline [9]. Celle-ci est constituée d'alignements de segments de chaînes macromoléculaires (Figure 1-5). Une même chaîne peut donc appartenir à plusieurs lamelles cristallines adjacentes. Ceci explique que, contrairement aux systèmes constitués d'atomes ou de petites molécules, les polymères ne peuvent pas atteindre une cristallinité totale. En effet, cela nécessiterait un réarrangement trop important des chaînes. Le taux de cristallinité du matériau dépend donc de la nature des monomères et de leur capacité à se réarranger. La longueur caractéristique L_c valant entre 10 et 20 nanomètres, la partie amorphe est très fine. Tous les enchevêtrements se trouvent à l'intérieur de la partie amorphe.

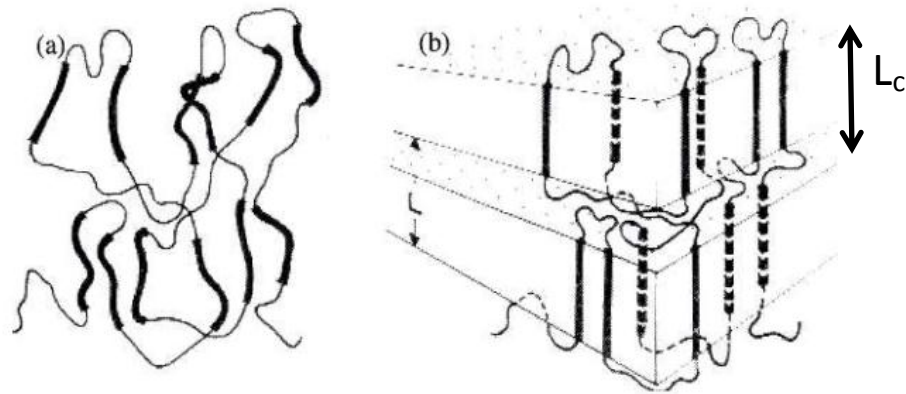


Figure 1-5 : (a) Conformation de chaînes à l'état fondu, (b) Alignement des mêmes segments de chaînes après cristallisation et longueur caractéristique L_c [10]

A cette échelle, il paraît évident que la limite entre la lamelle cristalline et la phase amorphe est une zone moins désordonnée que le cœur de la partie amorphe, sans pour autant être totalement cristallisée. Cette zone est appelée interphase [11, 12].

La structure et l'épaisseur de cette interphase sont influencées par :

- L'énergie libre nécessaire à un repliement ;
- La densité de chaîne à la surface d'un cristal.

Les mécanismes de formation des lamelles cristallines, et donc la structure des alignements, peuvent être définis à travers différents modèles [13] :

- Le repliement aléatoire des chaînes (modèle de Flory) ;
- Le repliement adjacent des chaînes (modèle de Hoffman) ;
- Le modèle de solidification (modèle de Fischer).

Les deux premiers modèles correspondent à une diffusion des chaînes dans le fondu qui vont se replier dans le but de créer certaines configurations permettant la création des lamelles cristallines (Figure 1-6). Dans le cas du repliement aléatoire (Figure 1-6(a)), l'interphase est probablement plus épaisse. Le « verrouillage » par le cristal des segments amorphes est également plus prononcé. Le dernier modèle, ou modèle de Fischer, quant à lui ne se base pas sur une diffusion importante des segments de chaînes mais sur une formation du cristal à partir des conformations favorables existant à l'état fondu.

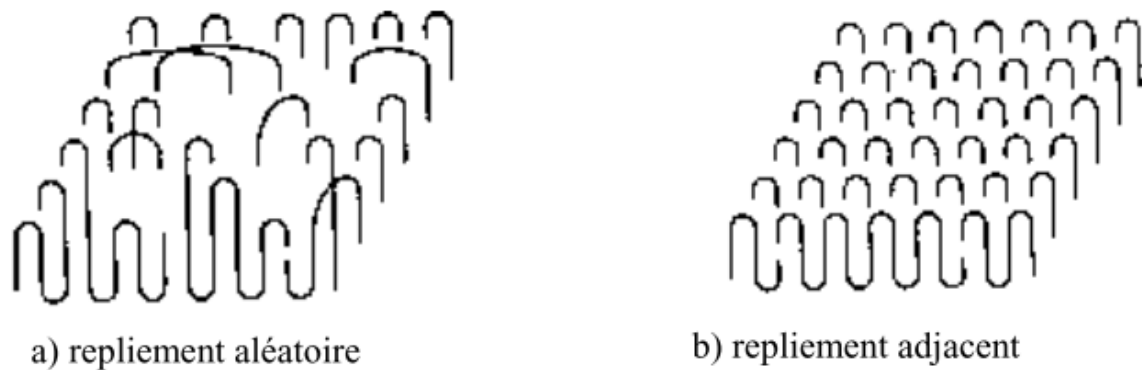


Figure 1-6 : Modèles de repliement des chaînes macromoléculaires [14]

1.1.2.1.2. L'échelle sphérolitique

Dans des conditions de refroidissement standard, lors de la solidification d'un semi-cristallin à partir du fondu, la plus grosse entité de microstructure formée correspond au sphérolite. La Figure 1-7 montre schématiquement comment se crée un sphérolite : on peut voir qu'il est constitué de lamelles cristallines, qui croissent de façon radiale, ainsi que de parties amorphes.

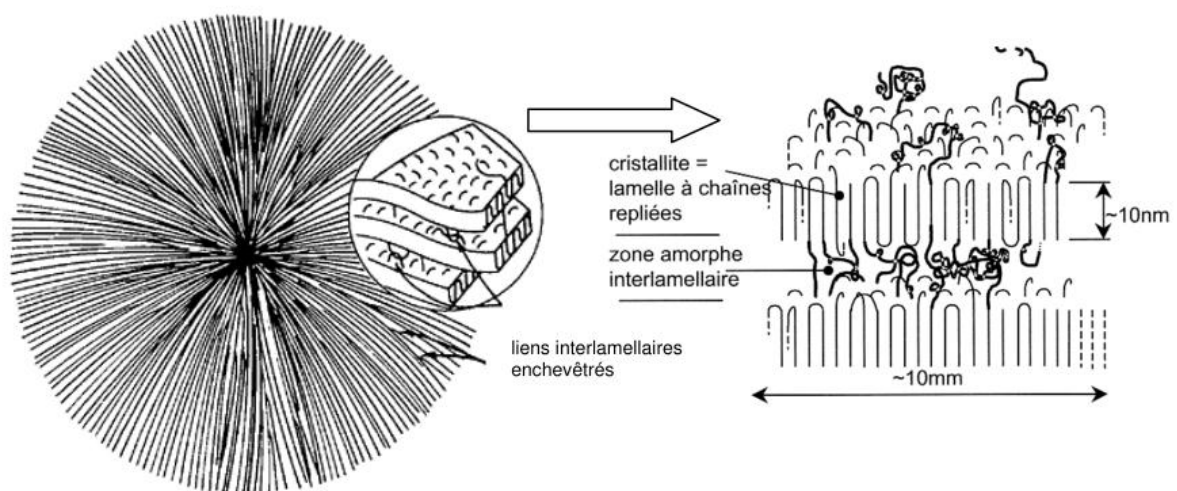


Figure 1-7 : Schématisation d'un sphérolite [14]

Ces sphérolites se forment après germination (homogène ou hétérogène) des lamelles cristallines. Celles-ci vont s'empiler tout en continuant à croître linéairement. La microstructure va alors évoluer vers une forme sphérique par courbure et disposition « en éventail » des lamelles cristallines (Figure 1-8) [15].

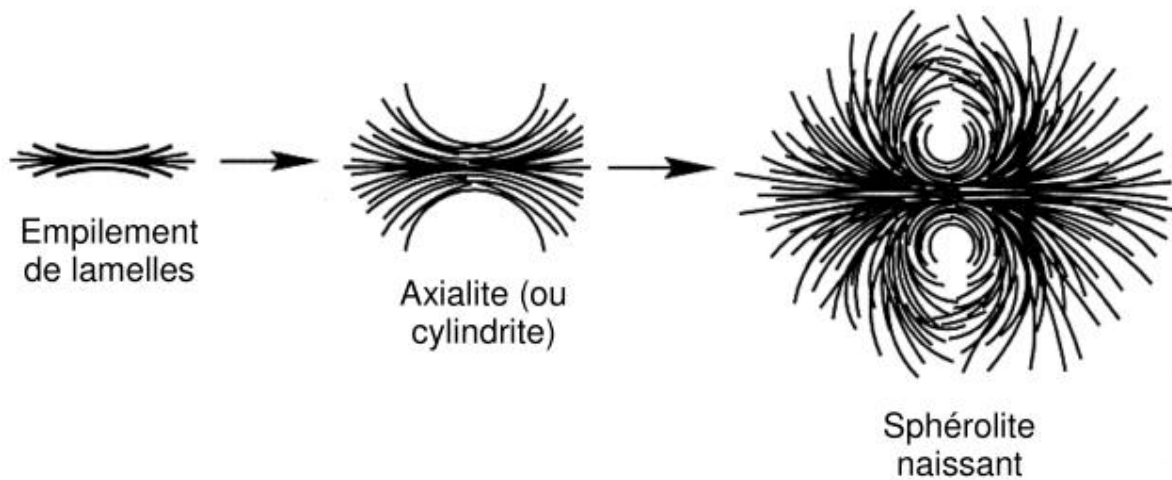


Figure 1-8 : Premiers stades de la formation d'un sphérolite [15]

Cette représentation schématique ne traduit pas toute la complexité de cette mésostructure : branchement des lamelles, lamelles vrillées, seconde population de lamelles perpendiculaires comme dans le cas du polypropylène (PP) en phase α .

Après les premiers stades de formation, chaque sphérolite va croître selon une géométrie sphérique jusqu'à coalescence avec un sphérolite voisin. Il se crée alors une interface rectiligne, si la vitesse de croissance est constante, et la croissance se poursuivra en utilisant le volume amorphe disponible (Figure 1-9).

En raison de la présence de zones amorphes inter-lamellaires, les sphérolites sont par nature des entités semi-cristallines. En effet, la croissance des lamelles est réalisée essentiellement par repliement et dépôt des chaînes macromoléculaires au sein d'une même lamelle cristalline.

Il existe, entre les sphérolites, une partie amorphe bien moins contrainte qu'à l'échelle lamellaire, amenant ainsi les notions de phase amorphe « liée » correspondant à la portion amorphe la plus contrainte, et de phase amorphe « libre » correspondant à la portion amorphe la plus mobile.

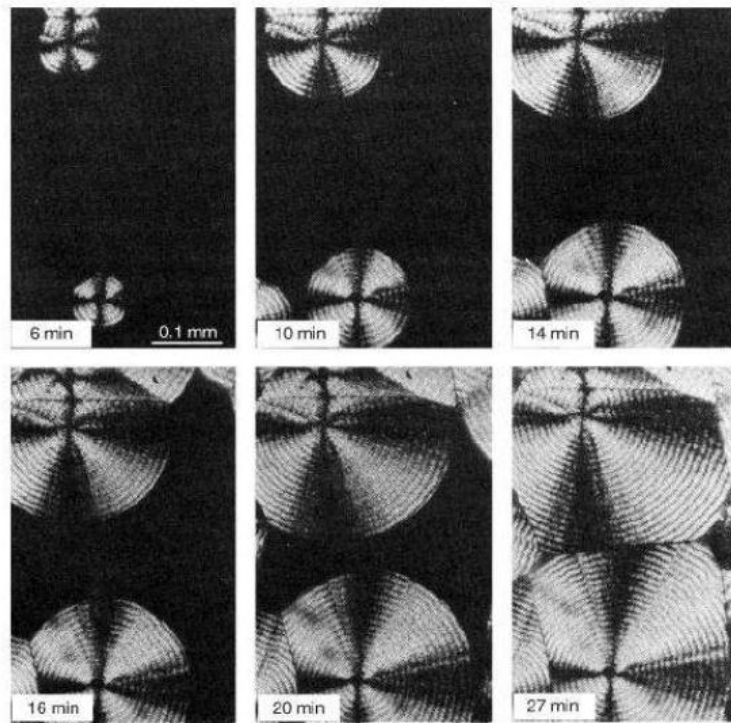


Figure 1-9 : Croissance des sphérolites dans un polyéthylène à différents instants, après le début de la cristallisation. Micrographies optiques en lumière polarisée [14, 16]

1.1.2.2. Températures de transition

Les thermoplastiques semi-cristallins présentent plusieurs températures de transition. La phase cristalline se caractérise par des températures de fusion et de cristallisation, et la phase amorphe par une température de transition vitreuse. Cependant, des évolutions ont été mises en évidence pour des températures situées entre la température de transition vitreuse et la température de cristallisation. Elles seront évoquées dans la dernière partie de ce sous chapitre.

1.1.2.2.1. Température de fusion

La variation de la taille et de la perfection des cristaux amène le matériau à fondre sur une plage de température plus ou moins grande. La température de fusion d'un semi-cristallin correspond en général à la fusion de la population majoritaire de cristaux qui est déterminée, en DSC (calorimétrie différentielle à balayage), par la température maximale du

pic endothermique (Figure 1-10). L'aire de ce pic correspond à l'énergie qu'il faudra fournir à l'échantillon pour fondre la totalité des cristaux.

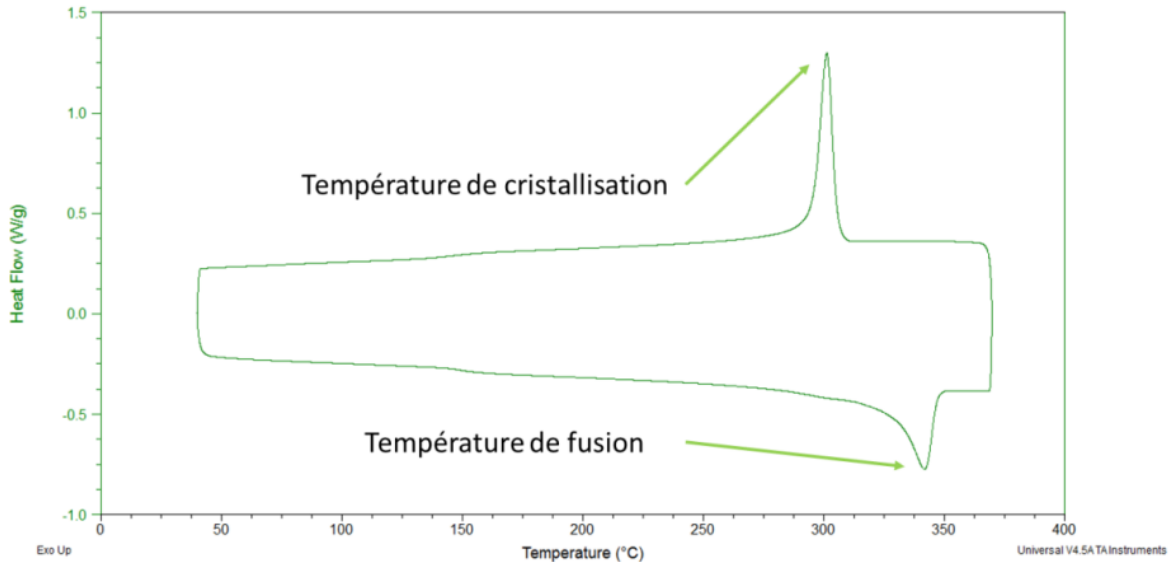


Figure 1-10 : Exemple d'un thermogramme obtenu en DSC sur du PEEK

L'épaisseur des lamelles influence également la température de fusion du matériau. En théorie, il existe donc une température de fusion associée à chaque épaisseur de lamelles cristallines. Lorsque l'on extrapole linéairement la ligne de base depuis le fondu dans le but de déterminer l'aire du pic, il arrive d'obtenir une température de début de pic « très basse ». Cela pose la question de la taille minimale de cristaux associés au pic de fusion. La relation d'Hoffman – Lauritzen formalise cette dépendance :

$$T_f(K) = T_f^0 \left[1 - \frac{2\gamma_s}{L_c \Delta H_f} \right]$$

Eq. 1-1

Avec :

- T_f^0 correspondant à la température de fusion théorique d'un cristal infiniment épais
- γ_s correspondant à l'énergie libre spécifique de surface

1.1.2.2.2. Température de cristallisation

Tout comme la fusion, la cristallisation a lieu sur un domaine de température variable, qui est toutefois plus étroit que celui de la fusion. La température de cristallisation est prise

comme étant la valeur maximale obtenue sur le pic exothermique (Figure 1-10). L'aire du pic exothermique correspond à la quantité d'énergie dégagée par l'échantillon lors de sa cristallisation.

La notion de cristallisation sera expliquée en détail dans le paragraphe 1.3.

1.1.2.2.3. Température de transition vitreuse

Comme dans les matériaux amorphes, la température de transition vitreuse correspond à la relaxation de la fraction la plus mobile de la phase amorphe [1]. La température de transition vitreuse, T_g , augmente avec le taux de cristallinité [17].

D'un point de vue paysage d'énergie potentielle, la phase amorphe d'un polymère semi-cristallin semble très compliquée à décrire. A l'état fondu, les macromolécules d'un semi-cristallin sont dans un état d'équilibre. Durant la cristallisation, certaines parties seulement de ces macromolécules s'impliqueront dans la nucléation et par conséquent dans la croissance des cristaux. Les parties restantes de ces macromolécules sont donc piégées dans un état hors équilibre en raison des échelles de temps (comme cela est décrit précédemment dans le cas des amorphes), mais également en raison du blocage par les cristaux (molécules liens) et du confinement géométrique. D'un côté, les parties déconnectées des cristaux (par exemple les domaines inter-sphérolitique faiblement cristallisés) présentent une mobilité moléculaire proche de systèmes amorphes purs, associées à une transition vitreuse T_g détectable classiquement. D'autre part, les parties fortement liées aux cristaux, par exemple les zones amorphes inter-lamellaires, vont explorer un nombre fortement réduit de configurations. Les mouvements des enchevêtrements seront notamment très difficiles. Cette fraction va rester très contrainte même pour des températures supérieures à la transition vitreuse classiquement détectée. Dans les amorphes purs, la transition vitreuse est reliée à une hétérogénéité dynamique : cet effet est susceptible d'être amplifié dans le cas des semi-cristallins.

1.1.2.2.4. Phénomène sup- T_g

Dans les semi-cristallins, la connexion des portions de chaînes restées amorphes au cristal empêche la relaxation totale d'une partie d'entre elles pour des températures

supérieures à T_g . Des évolutions vers un état de moindre énergie sont observées dans ces gammes de température [1]. De ce fait, un pic endothermique situé entre la température de transition vitreuse et la température de fusion est couramment observé en calorimétrie différentielle à balayage (DSC) [18-20]. La nature des réorganisations microstructurales associées à ce phénomène est une question encore ouverte. En effet, de nombreux termes sont utilisés dans la littérature pour décrire ce phénomène. Certains auteurs associent ce phénomène à un processus de cristallisation secondaire [21]. D'autres, à un épaissement des cristaux primaires ou encore à la transition vitreuse d'une phase amorphe « rigide » [22]. Cette question, qui est au cœur de cette thèse, sera décrite de manière plus approfondie dans le paragraphe 1.4.

Synthèse : *La phase amorphe confinée des semi-cristallins se trouve « frustrée » par rapport à l'état de moindre énergie du cristal, mais également par rapport à l'état d'équilibre du fondu. Cet état hors équilibre va amener cette phase à évoluer. Pour cela, il existe schématiquement deux possibilités : soit de la relaxation structurale comme dans les amorphes vitreux, soit de la cristallisation. Pour pouvoir ensuite discuter les évolutions de cet amorphe spécifique aux semi-cristallins, en référence à ces deux cadres bien connus, il est important de connaître leurs principales caractéristiques, faisant ainsi l'objet paragraphes 1.2 et 1.3.*

1.2. Phénomène de relaxation structurale dans les amorphes vitreux

Comme il a été montré précédemment, la structure des polymères amorphes est quasiment figée lorsque la température devient inférieure à la température de transition vitreuse. Ces matériaux hors équilibre peuvent toutefois évoluer spontanément vers des états de moindre énergie pour des températures légèrement inférieures à T_g : cette évolution vers un état de moindre énergie est appelée relaxation structurale ou vieillissement physique.

1.2.1. Mécanismes

Le phénomène de relaxation structurale a très largement été étudié dans le domaine des polymères depuis plusieurs décennies. Les premiers travaux marquants, comme ceux de Kovacs par exemple [2], ont étudié l'évolution du volume spécifique. Lors d'un maintien pendant un temps t_a à une température inférieure à la température de transition vitreuse T_g , une diminution du volume spécifique est observée [2] (Figure 1-11). En effet, le matériau étant dans un état hors équilibre, il va chercher à gagner de l'énergie et donc diminuer son volume spécifique en modifiant les configurations spatiales des chaînes carbonées. Les mouvements moléculaires qui sont derrière ce phénomène sont possibles car la température à laquelle le matériau est maintenu reste proche de la température de transition vitreuse même si elle est inférieure. Si ce maintien est réalisé à des températures nettement plus faibles, le phénomène sera moins visible, voire même invisible, car les temps de relaxation associés aux mouvements moléculaires sont beaucoup trop élevés [23].

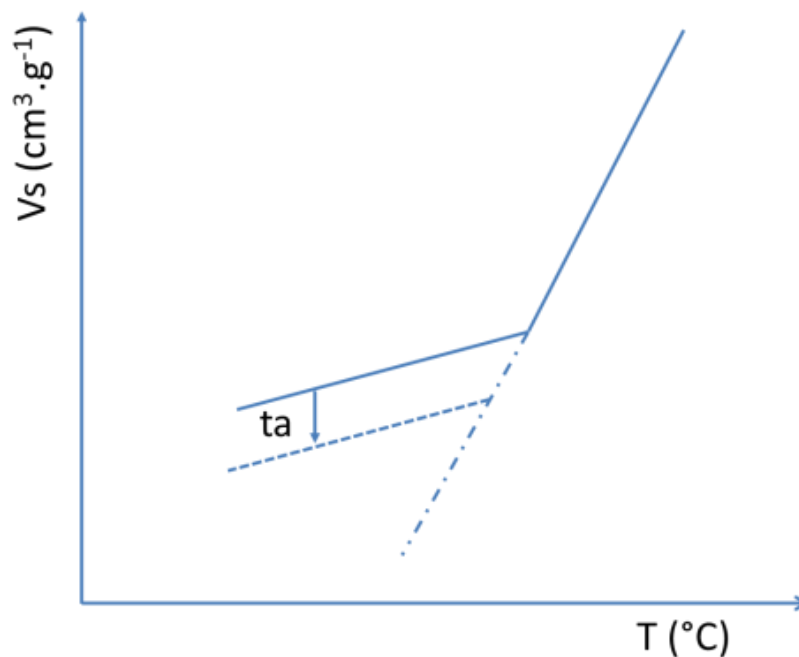


Figure 1-11 : Evolution du volume spécifique d'un amorphe lors d'un maintien en température pendant un temps t_a

La température et le temps de maintien jouent un rôle sur la diminution du volume spécifique [24] (Figure 1-12) : plus la température de maintien T_a sera élevée, et donc se rapprocher de T_g , plus les temps de relaxation du matériau seront courts et les mouvements moléculaires quasi instantanés. Lors du passage de la transition vitreuse, la contraction va être de plus en plus importante, permettant ainsi une augmentation du gain d'énergie des macromolécules [25].

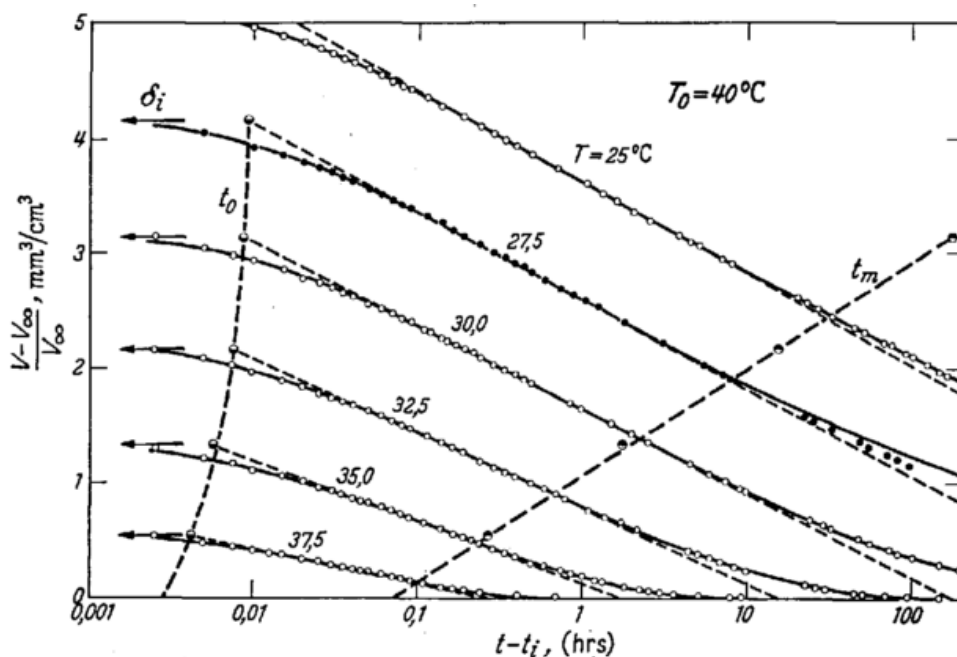


Figure 1-12 : Contraction isotherme du PA11 après trempe en fonction du temps [24]

Ce phénomène de relaxation structurale se manifeste également en calorimétrie [26-29]. Sa signature se traduit par un pic endothermique et une augmentation de la température de transition vitreuse (Figure 1-13). Le pic endothermique traduit une évolution du matériau vers un état de moindre énergie. La réorganisation locale provoquée par le recuit nécessite ensuite au cours de la chauffe un surcroît d'énergie thermique afin de passer à l'état caoutchoutique, impliquant ainsi une augmentation de la température de transition vitreuse. Cette signature dépend du temps de recuit t_a et de la température T_a . Plus le temps et la température de recuit vont augmenter, plus l'aire du pic endothermique va être importante et plus la température de transition vitreuse va augmenter. L'augmentation de

l'aire et de la température du pic montre donc des « réorganisations locales » de plus en plus importantes lors d'une augmentation du temps et de la température de maintien.

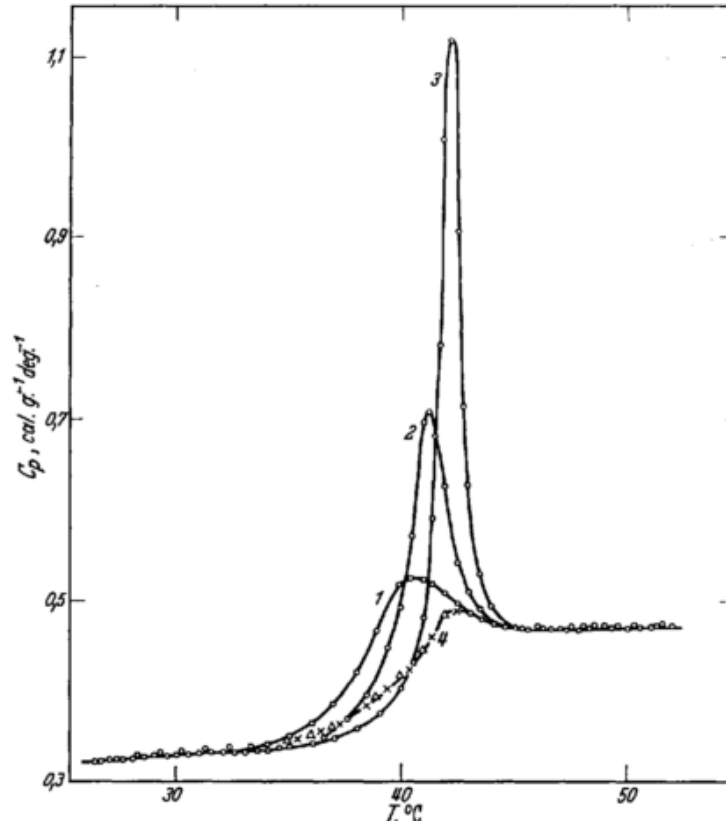


Figure 1-13 : Variations de la chaleur spécifique C_p d'un échantillon de polyacétate de vinyle au cours du réchauffement ($0,5^\circ\text{C}/\text{min}$) après stabilisation (à 21°C) de durées différentes : 1. 17h, 2. 48h, 3. 7 jours, 4. sans recuit [24]

Le maintien du matériau à une certaine température supérieure augmente la fréquence de saut et la possibilité de franchir des barrières énergétiques plus élevées. Les macromolécules pourront passer d'un état à un autre, ce qui va permettre de diminuer l'énergie potentielle du système [30]. Du point de vue PEL, l'explication est similaire : le temps et la température permettent au système d'échantillonner des sites de plus en plus bas et donc d'augmenter la stabilité du matériau.

1.2.2. Conséquences mécaniques

Le phénomène de relaxation structurale dans les amorphes affecte l'énergie du système, il joue donc un rôle direct sur les propriétés mécaniques du matériau. Ces évolutions sont notamment observées à l'aide de la complaisance de fluage du matériau. Ces conséquences ont été mises en évidence par Struik [31] sur du PVC, mais également sur du PS, de la résine Epoxy, du bitume ou encore du glucose. Pour cela, des essais de fluage ont été réalisés sous de très petites déformations.

Pour déterminer l'influence du vieillissement physique, le matériau est tout d'abord maintenu à une température inférieure à la température de transition vitreuse pendant un temps t_e . Par la suite, toujours à la même température, une contrainte est appliquée (Figure 1-14) pendant un temps t durant lequel la déformation de fluage est enregistrée. Ensuite, la contrainte est supprimée, ce qui va provoquer de la recouvrance et également augmenter le temps de maintien t_e . L'essai de fluage est recommencé comme précédemment, et ainsi de suite, jusqu'à obtenir des temps de maintien d'un jour. Afin de réaliser ces essais, l'hypothèse que les temps de fluage sont négligeables devant le temps de maintien a été faite. C'est pour cela que chaque étape de fluage a une durée équivalente au même facteur de t_e (1/10).

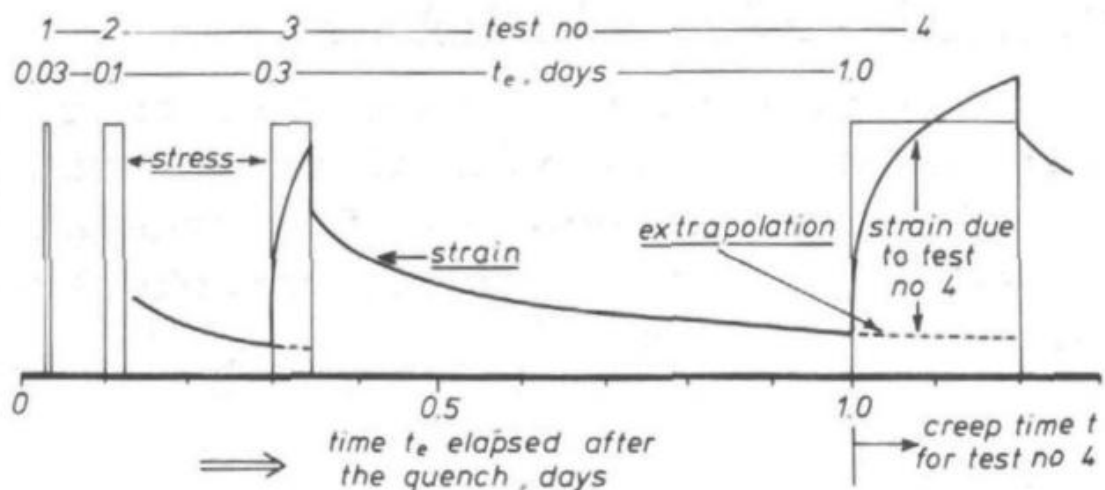


Figure 1-14 : Succession de fluage et recouvrance pour déterminer les effets du vieillissement [31]

Les résultats obtenus par Struik sur du PVC rigide sont présentés Figure 1-15. Ces courbes montrent l'évolution de la complaisance de fluage pour des temps de maintien variables : lorsque le temps t_e augmente, la complaisance diminue. Cela montre que lorsque le matériau est soumis à un recuit à une température proche de la température de transition vitreuse T_g , il se rigidifie. Ce phénomène se traduit par un gain d'énergie durant le vieillissement : il faudra fournir davantage d'énergie mécanique par la suite pour solliciter le matériau. De plus, les variations d'énergie concernées correspondent mécaniquement à des niveaux de déformations faibles car les mouvements moléculaires sont très locaux. Si la déformation s'effectuait directement à un niveau plus élevé, la différence induite par le vieillissement ne serait pas visible.

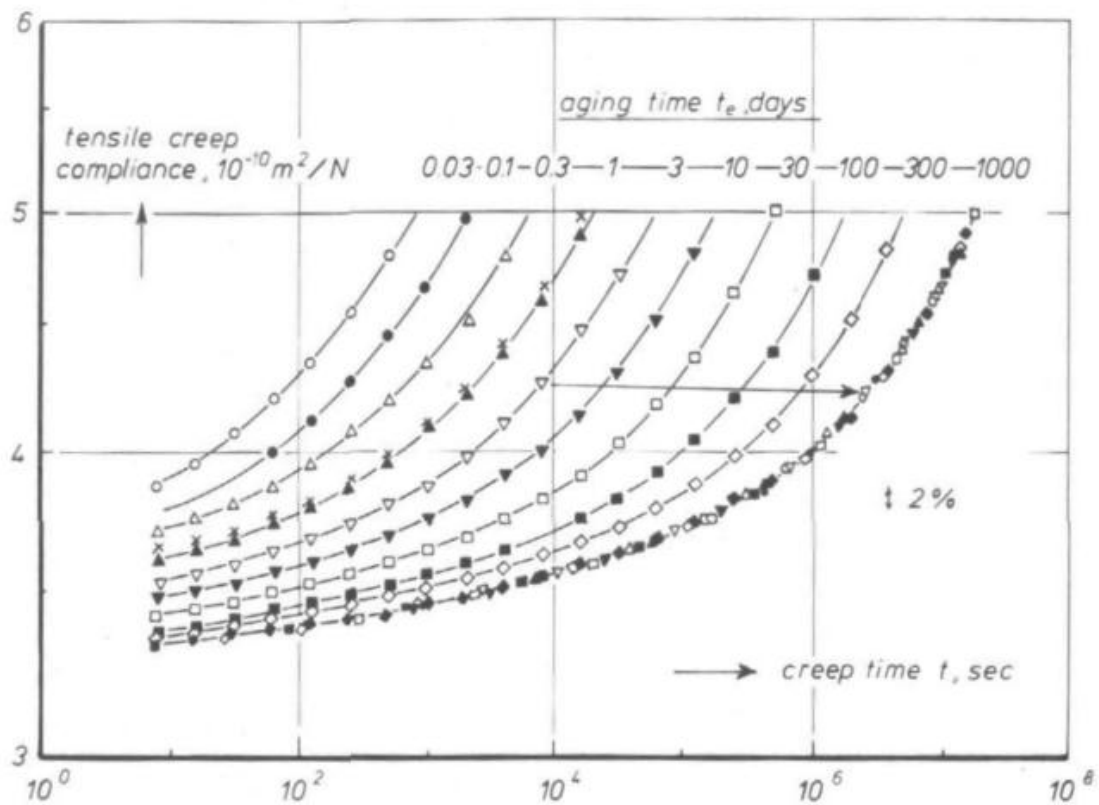


Figure 1-15 : Courbes de fluage en traction sous petite déformation obtenues sur du PVC rigide trempé de 90°C à 40°C et maintenus à $40 \pm 0,1$ °C [31]

Les conséquences mécaniques mises en avant par Struik ont également été mises en évidence par Martinez-Vega et Cheriere sur du PMMA [32, 33], par Plazek [34] ou encore par

Bernatz [35] sur du polystyrène. Dans le cadre de ce travail, il semble essentiel de relier ce phénomène aux semi-cristallins : la phase amorphe confinée étant hors équilibre, elle va évoluer et modifier le comportement mécanique du matériau. Ce phénomène a déjà été observé par Struik dans le cas de plusieurs semi-cristallins [36-39].

1.2.3. Rôle spécifique de la pression

Comme il a été montré précédemment, le temps et la température jouent un rôle important sur le phénomène de relaxation structurale dans les amorphes. La pression a également une influence notable : elle réduit le volume autour des chaînes et rend les mouvements moléculaires plus difficiles. Le fait de maintenir le matériau sous une pression P fait donc varier la température de transition vitreuse des élastomères [40] mais également des thermoplastiques amorphes [41]. Dans le cas des élastomères, Paterson trouve une variation $\Delta T_g / \Delta P$ d'environ $0,016^\circ\text{C}/\text{bar}$ [40] tandis que Bianchi obtient un $\Delta T_g / \Delta P$ de $0,020^\circ\text{C}/\text{bar}$ pour du PVAc [41].

McKinney et Goldstein [42] se sont intéressés à l'influence de la pression sur l'évolution du volume spécifique dans du PVAc. Dans cette optique, ils ont travaillé sous une pression constante comprise entre 0 et 800 bar et ont diminué la température de 100 à -30°C à raison de $5^\circ\text{C}/\text{heure}$. La Figure 1-16 montre les évolutions du volume spécifique obtenues en fonction de la température pour différentes pressions. Pour chaque palier de température, les auteurs ont attendu 20 minutes dans le domaine caoutchoutique et 4 heures dans le domaine vitreux, ce qui permet d'atteindre un état d'équilibre ou pseudo-équilibre. Ces résultats montrent que lorsque la pression augmente, le volume spécifique diminue et la température de transition vitreuse augmente. La température de transition vitreuse est un état isovisqueux [43, 44] ; or, la viscosité traduit le degré de mobilité moléculaire. Si un certain ordre s'est établi à l'état caoutchoutique, la mobilité moléculaire va être réduite. La transition vitreuse correspondant à un degré de mobilité moléculaire bien défini, il faudra donc que la transition vitreuse ait lieu à température d'autant plus élevée que la pression sera forte [45-48]. Ce phénomène s'observe sur la Figure 1-16 où la température de transition vitreuse augmente de 10°C lorsque la pression passe de 0 à 800 bar.

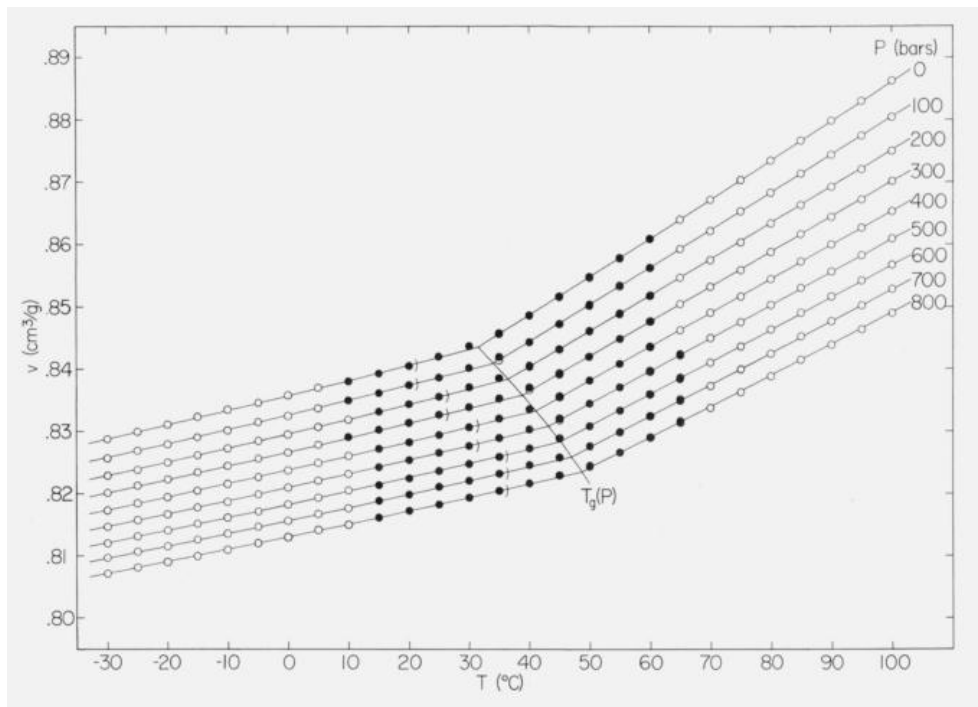


Figure 1-16 : Diagramme PVT pour du polyacétate de vinyle pour des chemins à pression constante [42]

Par la suite, les histoires thermiques ont été modifiées (Figure 1-17). La Figure 1-16 correspond aux résultats obtenus pour le protocole expérimental de la Figure 1-17(a). Il s'agit d'une formation variable de l'état vitreux, c'est-à-dire que l'état vitreux est formé sous des pressions différentes d'un échantillon à l'autre.

Les deux autres protocoles correspondent à des histoires de pression différentes appliquées à température fixée sur des verres formés identiquement pour un même protocole, c'est-à-dire respectivement à pression atmosphérique (Figure 1-17(b)) et à 800 bar (Figure 1-17(c)). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 1-18. Pour ces cas, l'amorphe vitreux a été formé à partir d'une pression constante et, une fois la T_g passée, une diminution ou une augmentation de la pression à température constante a été réalisé. Les valeurs de volume présentées au-dessus de T_g sont celles obtenues dans le cas d'un refroidissement à pression constante (Figure 1-16).

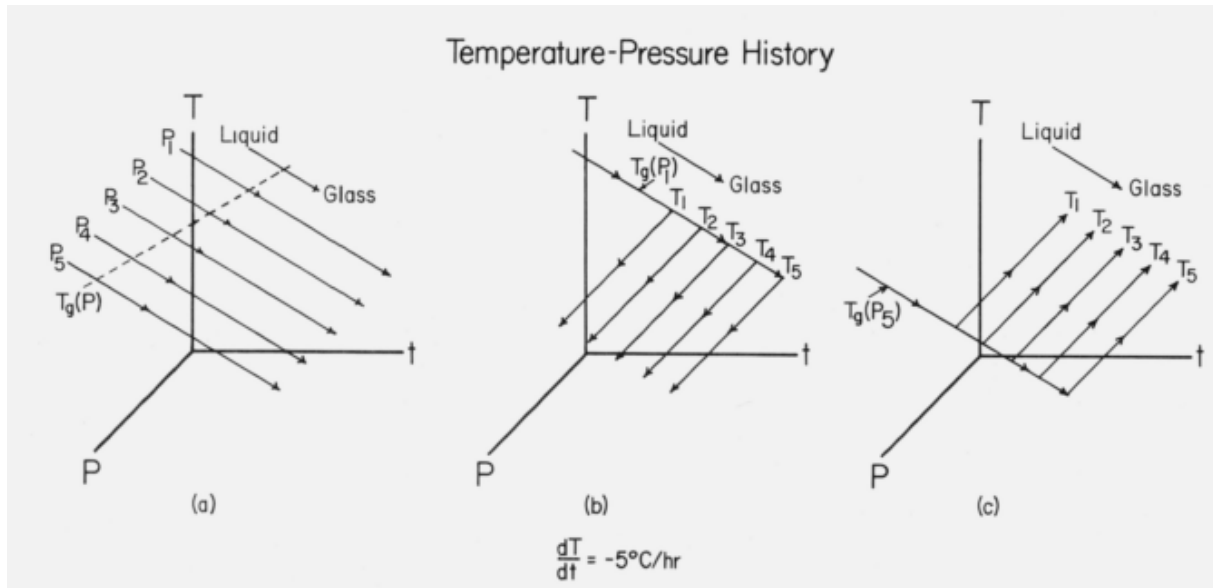


Figure 1-17 : Histoires thermodynamiques utilisées pour former l'amorphe vitreux : (a) formation variable, (b) amorphe vitreux formé à pression atmosphérique, et (c) amorphe vitreux formé à 800 bar [42]

Ces résultats montrent que lorsque la pression augmente ou diminue, le volume spécifique ne revient pas à sa valeur d'origine. En effet, lorsque l'on part de la pression atmosphérique, le gain de volume spécifique obtenu lors d'une augmentation de la pression est inférieur à celui d'un amorphe vitreux formé sous pression. De même, lorsque l'amorphe vitreux est formé sous pression, lorsque la pression diminue, le volume spécifique ne sera pas celui d'un amorphe vitreux créé à pression atmosphérique. Ces résultats montrent qu'au cours d'un refroidissement sous 800 bar, une réorganisation locale s'établit dans l'état caoutchoutique et qu'elle persiste à l'état vitreux.

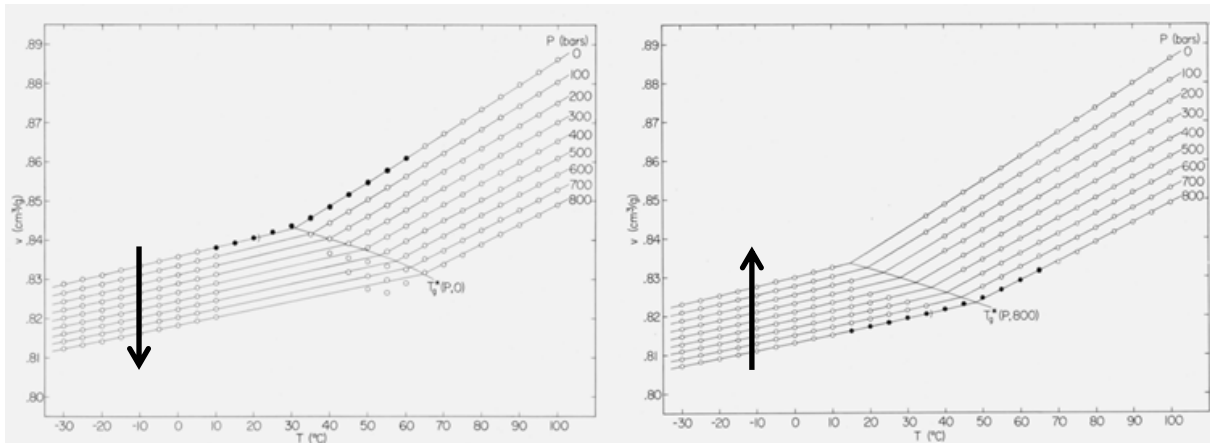


Figure 1-18 : Résultats obtenus pour les histoires thermodynamiques (b) et (c) [42]

Le paysage d'énergie potentielle se réfère à un volume constant dans lequel les variables d'états correspondent au nombre de molécules N , au volume V et à la température T (paragraphe 1.1.1). Cet ensemble NVT est fréquemment utilisé dans les simulations moléculaires, tandis que l'ensemble NPT est plus approprié à la comparaison d'expériences réelles, comme par exemple, la relaxation de volume au cours d'un vieillissement [30, 49]. Dans ce dernier cas, un paysage d'enthalpie potentielle doit être calculé à partir d'une fonction d'échantillonnage isobare des « basins » [6]. De plus, l'ensemble NPT peut permettre d'apporter des informations sur les effets de pression. Par exemple, Middleton et Wales [50] ont analysé les hauteurs de barrières énergétiques en fonction de la pression et ont montré qu'une augmentation de pression augmentait la hauteur des barrières les plus importantes. Ceci va conduire à « isoler » certaines zones, tandis que les mouvements à l'intérieur de ces domaines ne seront pas affectés. Ce résultat-clé met en évidence une différence entre l'effet de la pression et celui de la température : la pression va affecter la forme du paysage, tandis que la température régit la façon dont l'énergie minimale sera échantillonnée à paysage fixé.

Synthèse : Les amorphes à l'état vitreux sont dans un état hors équilibre qui va évoluer vers un état de moindre énergie si la mobilité moléculaire est suffisante les macromolécules adoptant des conformations de plus en plus stables. Ceci peut se traduire par une diminution du volume spécifique, l'apparition d'un pic endothermique en calorimétrie et une variation de

la température de transition vitreuse. Ce gain d'énergie va dépendre de la température, du temps et de la pression de maintien. En effet, ces paramètres jouent un rôle primordial sur le degré de mobilité moléculaire du matériau, permettant ainsi d'augmenter ou de diminuer les possibilités de ces mouvements. Néanmoins, la température et la pression ne sont pas équivalentes, elles n'influencent pas de la même façon sur le paysage d'énergie. Cette phénoménologie se retrouve au moins partiellement dans les semi-cristallins sans pour autant que l'origine moléculaire soit aussi claire.

1.3. Phénomène de cristallisation primaire

Au cours du refroidissement d'un polymère semi-cristallin fondu, dans des conditions standard, la cristallisation primaire concerne la création des lamelles et des sphérolites [51]. Dans ce paragraphe, la morphologie des cristaux obtenus puis les principales étapes de leur formation (germination et croissance) vont être décrites.

1.3.1. Influence de la nature des monomères

La cristallisation primaire se déroule en deux temps, tout d'abord la création d'un germe de lamelles cristallines et ensuite la croissance de ces lamelles permettant de former des sphérolites.

Le paragraphe 1.1.2.1 montre que la nature des chaînes carbonées joue un rôle primordial sur la cristallisation ou non du polymère. En effet, tous les polymères ne sont pas susceptibles de cristalliser. Par exemple, des radicaux encombrants (comme dans le polyméthacrylate de méthyle PMMA) ou encore la présence de radicaux latéraux répartis de façon aléatoire le long de la chaîne principale (comme dans le PP et dans le polystyrène PS atactique) vont empêcher le repliement régulier des chaînes.

Les groupements polaires jouent également un rôle sur la cristallisation. En effet, les polymères possédant des groupements polaires vont cristalliser plus lentement que les autres à cause des exigences géométriques. Afin de satisfaire le maximum de liaisons, les chaînes vont être obligées de se tordre et de se contraindre fortement, ce qui va perturber

l'ordre cristallin. Durant la cristallisation, ces liens vont limiter la mobilité moléculaire et donc freiner le désenchevêtrement des chaînes. Pour ces raisons, la vitesse de cristallisation des polyamides (PA) (par exemple) qui possèdent des liaisons hydrogène, est inférieure à celle du polyéthylène (PE).

1.3.2. Germination et croissance

Le mécanisme de cristallisation est régi par la minimisation de l'énergie interne du polymère. Celle-ci est due à deux contributions :

- une contribution volumique ;
- une contribution surfacique liée aux phénomènes d'interface.

Ces deux contributions sont en compétition et la croissance cristalline n'aura lieu que si l'apport d'énergie volumique est supérieur à l'apport d'énergie surfacique.

1.3.2.1. Germination

Le processus de germination est influencé par de nombreux facteurs comme la température, la présence d'impuretés, d'agents nucléants, ou encore l'application de contraintes mécaniques [8]. Un germe s'apparente à un assemblage de chaînes carbonées susceptible de donner une cristallite par croissance à condition de devenir stable. D'un point de vue thermodynamique, le second principe dit que toute évolution spontanée d'un système à pression constante va dans le sens d'une diminution de son enthalpie libre. En-dessous de la température de fusion thermodynamique, la phase cristalline (solide) est plus stable que la phase fondue (liquide).

La création d'un germe est due à deux mécanismes antagonistes du point de vue énergétique :

- une variation d'enthalpie libre associée à la transformation d'un volume de fondu en cristal. Ce terme va être proportionnel au volume du germe et il est d'autant plus important que la surfusion est grande ;
- une variation d'enthalpie libre associée à la formation d'interfaces fondu-cristal. Ce terme est, quant à lui, proportionnel à la surface totale d'interface.

1.3.2.2. Croissance

La formation de germes et le dépôt de nouveaux segments de chaînes sur les substrats créés correspondent au phénomène de croissance. Ce mécanisme est constitué de trois phases :

- La phase primaire : un germe stable est formé à partir du fondu de façon hétérogène ou homogène.
- La phase secondaire (Figure 1-19 (a)) : un nouveau segment se dépose sur la surface du substrat afin de débiter une nouvelle couche ; cette phase est, par nature, hétérogène.
- La phase tertiaire (Figure 1-19 (b)) : il va s'agir du dépôt d'un segment au creux d'une « marche » formé par un substrat et un germe secondaire ou tertiaire (complétion d'une couche) ; cette phase est également hétérogène.

Les enthalpies libres de formation liées à ces différents types de croissances ne sont donc pas égales. En effet, pour une même énergie de volume, plus l'aire de l'interface cristal-liquide à former est importante, plus la germination est difficile. De cette façon, un germe primaire est plus difficile à former qu'un germe secondaire et donc qu'un germe tertiaire [14].

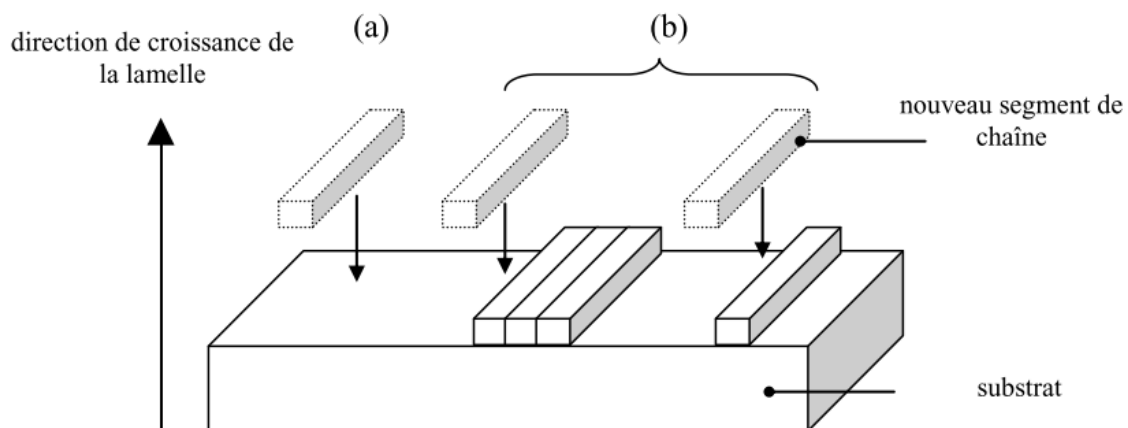


Figure 1-19 : Phases de croissances secondaire et tertiaire [14]

Différents régimes de croissance ont été mis en évidence par Hoffman et Miller [52]. Ces phénomènes dépendent de l'importance relative de la vitesse de dépôt des germes secondaires v_i et de la vitesse de complétion des couches cristallines v_j :

- Régime I (Figure 1-20(a)) : $v_i \ll v_j$, chaque couche cristalline est complétée avant le dépôt d'un nouveau germe secondaire ;
- Régime II (Figure 1-20(b)) : $v_i \approx v_j$, la croissance des lamelles se fait simultanément dans le sens de la largeur et de la longueur ;
- Régime III (Figure 1-20(c)) : $v_i \gg v_j$, la croissance se fait essentiellement par dépôt de nouveaux germes secondaires.

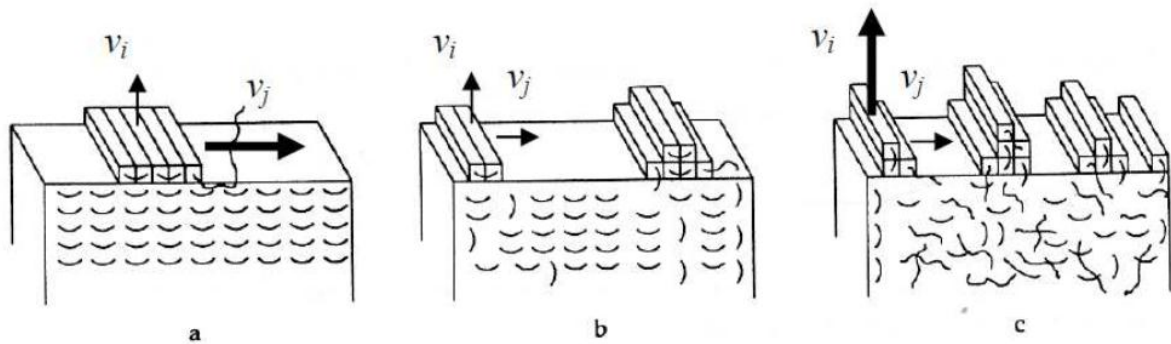


Figure 1-20 : Les différents régimes de croissance d'une lamelle cristalline [14]

Dans le cas des polymères semi-cristallins fondus, le régime de croissance le plus courant correspond au régime III. Il semble donc évident que l'interphase entre les lamelles cristallines et la phase amorphe soit moins désordonnée que l'amorphe, sans être toutefois cristallisée. C'est donc cette partie des semi-cristallins qui paraît la plus apte à cristalliser. Cette « cristallisation » va donner lieu à un épaissement des lamelles primaires.

1.3.2.3. Influence de la vitesse de refroidissement

Afin d'obtenir une cristallisation stable, la matière fondue doit être refroidie en-dessous de sa température de cristallisation T_c . Cependant, la germination et la croissance sont deux phénomènes qui présentent un optimum pour des températures inférieures à la température de cristallisation mais différent l'un de l'autre. Ces températures optimales peuvent être mises en évidence lors d'un maintien isotherme en dessous de la température de fusion (Figure 1-21). La vitesse de croissance va être maximale à température légèrement

inférieure à la température de cristallisation, tandis que la vitesse de germination sera optimale pour des températures inférieures à celles de la croissance. Ce phénomène s'explique par une diminution de la mobilité des chaînes macromoléculaires et une augmentation de la viscosité de la matière sur des distances importantes [53].

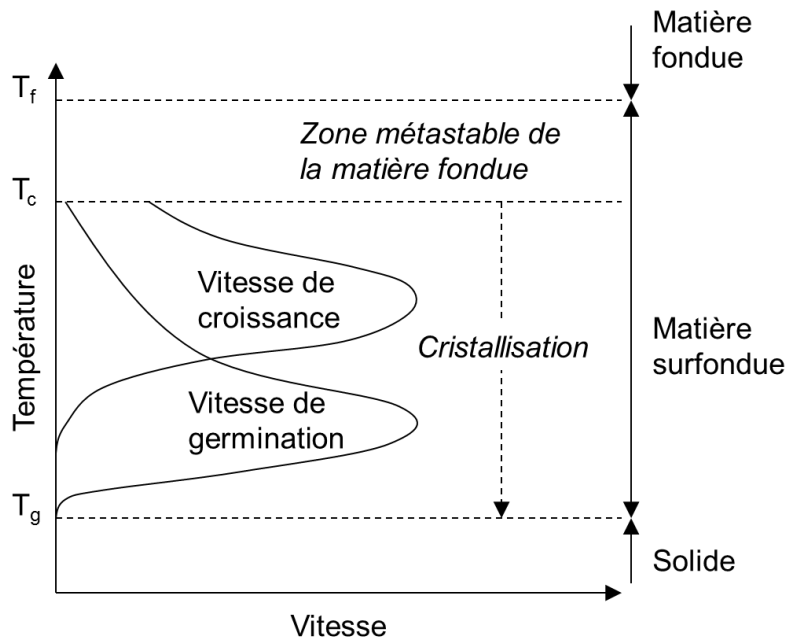


Figure 1-21 : Evolution de la vitesse de germination et de croissance avec la température durant le refroidissement à partir du fondu [54]

Il paraît donc évident que la morphologie cristalline va dépendre fortement de la vitesse de refroidissement. En effet, un refroidissement rapide depuis le fondu va favoriser la germination et ne permettra pas aux nombreux germes de croître ; tandis que dans le cas d'un refroidissement lent, le nombre de germes sera faible mais le polymère cristallisé sera composé de cristaux de grandes dimensions.

1.3.3. Rôle spécifique de la pression

Comme dans le cas de la relaxation structurale, la pression joue un rôle important sur la cristallisation. En effet, cette dernière va augmenter la température de fusion et la température de cristallisation. L'effet sur la cristallisation est principalement observable sur des diagrammes Pression – Volume – Température (PVT) où le point de transition

(correspondant à la température de cristallisation) se décale vers les hautes températures lorsque la pression augmente.

Des suivis de cristallisation par dilatométrie sur un polypropylène isotactique à des vitesses de refroidissement et de montée en pression constantes ont montré un décalage de la température de cristallisation [55, 56]. La Figure 1-22 montre le décalage de la température de cristallisation T_{shift} en fonction de la pression : plus la pression va être importante, plus la température de cristallisation sera élevée.

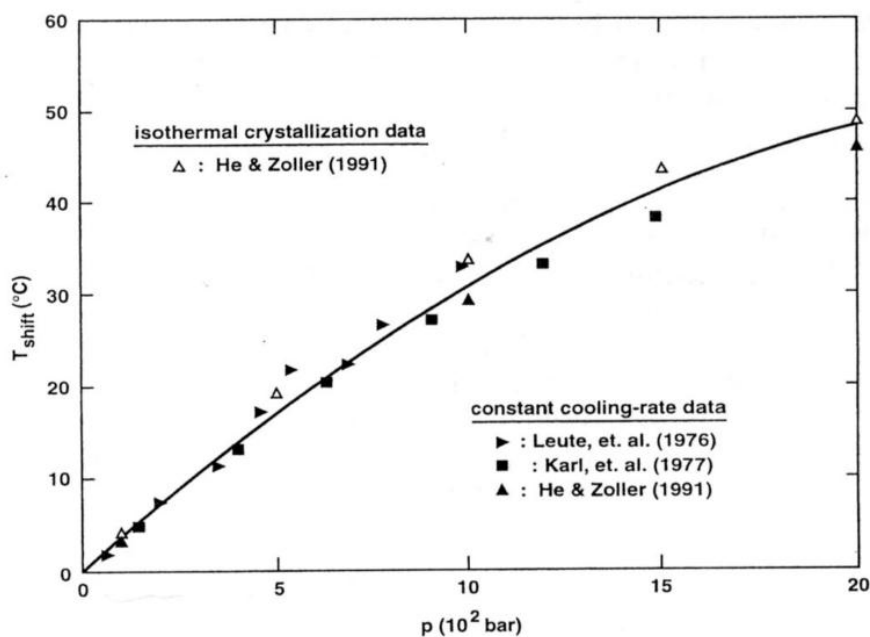


Figure 1-22 : Décalage de la température de cristallisation pour de l'iPP en fonction de la pression [57]

Dans le cas d'une cristallisation de l'état fondu à l'état solide, la pression combinée avec l'histoire thermique va jouer un rôle sur la morphologie cristalline du polymère. Les premières observations de ce phénomène réalisées par Wunderlich [58] et Bassett [59], montrent que le polymère devient plus dense et sa cristallinité plus élevée lors d'une cristallisation sous pression [60]. En effet, une augmentation de la pression durant le phénomène de cristallisation conduit à une microstructure de plus en plus fine avec des germes de plus en plus nombreux [61, 62]. Le fait de réaliser une cristallisation sous pression semble donc favoriser la germination au dépend de la croissance.

Synthèse : *La cristallisation des polymères semi-cristallins se déroule à l'échelle fine des segments moléculaires (de l'ordre du nanomètre) mais donne naissance à deux échelles microstructurales : l'échelle lamellaire et l'échelle sphérolitique. Les sphérolites sont composés par les lamelles cristallines qui vont cristalliser selon des étapes classiques de germination et de croissance. Ces deux phénomènes ont des optima dans des gammes de température légèrement différentes, ce qui va amener une forte dépendance de la microstructure à la vitesse de refroidissement. En effet, plus l'on refroidit rapidement, plus les germes sont petits et nombreux. Un autre fait notable est que l'interphase est une fraction privilégiée pour cristalliser, à condition que la mobilité moléculaire soit suffisante. Ailleurs, compte-tenu des échelles (amorphes inter-lamellaires par exemple) et / ou des domaines de température ciblés, le phénomène s'apparente davantage à de la germination. De ce fait la question de l'échelle à laquelle il est possible de parler de cristaux se pose.*

1.4. Evolutions microstructurales au-dessus de T_g dans les semi-cristallins

La phase amorphe confinée d'un semi-cristallin étant dans un état hors équilibre même au-dessus de la transition vitreuse, elle va évoluer dès lors que la mobilité moléculaire sera suffisante. Cette évolution a été montrée à de nombreuses reprises sur de nombreux matériaux comme le poly-éther-éther-cétone (PEEK) [19, 21, 63, 64], le polyfluorure de vinylidène (PVDF) [20], l'éthylène-octène (EO) [18] ou encore le nylon 6 (PA6) [22]. Un état des lieux des résultats et des conclusions obtenus est donc présenté ici en se focalisant sur les études portant sur le poly-éther-éther-cétone (PEEK), matériau étudié lors de cette thèse.

Les évolutions microstructurales qui nous intéressent ici sont principalement observées lors d'un maintien en temps et en température supérieure à T_g . Afin de suivre ces évolutions, diverses techniques expérimentales ont été utilisées. La technique la plus couramment utilisée est la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) [18, 20-22, 63, 65-72]. La signature calorimétrique associée au maintien en température se traduit par l'apparition d'un pic

endothermique dont la température est légèrement supérieure à la température du maintien (Figure 1-23).

La Figure 1-23 montre que l'endotherme associé au maintien se déplace vers des températures plus élevées quand le temps de recuit augmente. L'augmentation de la température du pic endothermique associé au recuit varie logarithmiquement avec le temps de recuit indépendamment de l'histoire thermique (recuit à partir de l'état vitreux ou du fondu). Une étude en DSC modulée pour des températures de recuits allant de 290 à 320°C et des temps de recuits variant de 2 à 1140 minutes [68] met en évidence que lorsque l'on se rapproche de la température de fusion du matériau, le pic endothermique associé au recuit a tendance à disparaître.

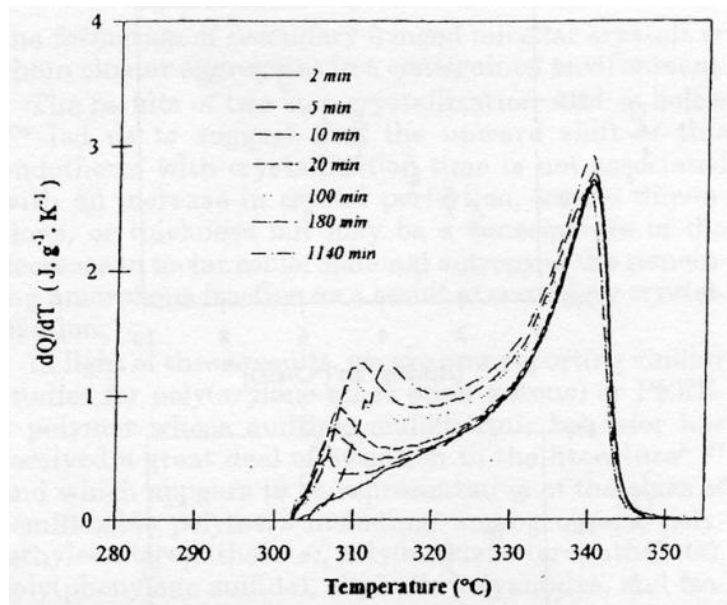


Figure 1-23 : Signatures calorimétriques après un maintien en temps et température (300°C) sur du PEEK ($T_g=150^{\circ}C$) [21]

Les travaux de Marand [21] montrent les évolutions de ce pic endothermique pour différentes températures, différents temps et différentes histoires thermiques. Lors de ces travaux, les différents recuits se sont déroulés de la manière suivante :

- Maintien isotherme d'un échantillon semi-cristallin *in-situ* dans la DSC. Tout d'abord, l'échantillon est maintenu 5 minutes à l'état fondu (390°C). A la suite de ce maintien, deux séries d'expériences ont été menées : la première

consiste en un recuit isotherme situé entre 290°C et 320°C après trempe à partir du fondu (Figure 1-24 (a)), tandis que la seconde consiste en deux recuits, le premier à 300°C et le deuxième est réalisé à 210°C après une fusion partielle à T_e (Figure 1-24 (b)).

- Maintien isotherme d'un échantillon amorphe *in-situ* dans la DSC.

La chauffe se déroule à 20°C/min allant de 100°C jusqu'à la température de recuit T_a , à la suite de quoi un recuit est réalisé pendant différents temps t_a (Figure 1-25 (a)). Dans un second temps, à la suite de ce recuit, les échantillons sont cristallisés à une température T_e et trempés à une température $T_x = 300^\circ\text{C}$ (Figure 1-25 (b)).

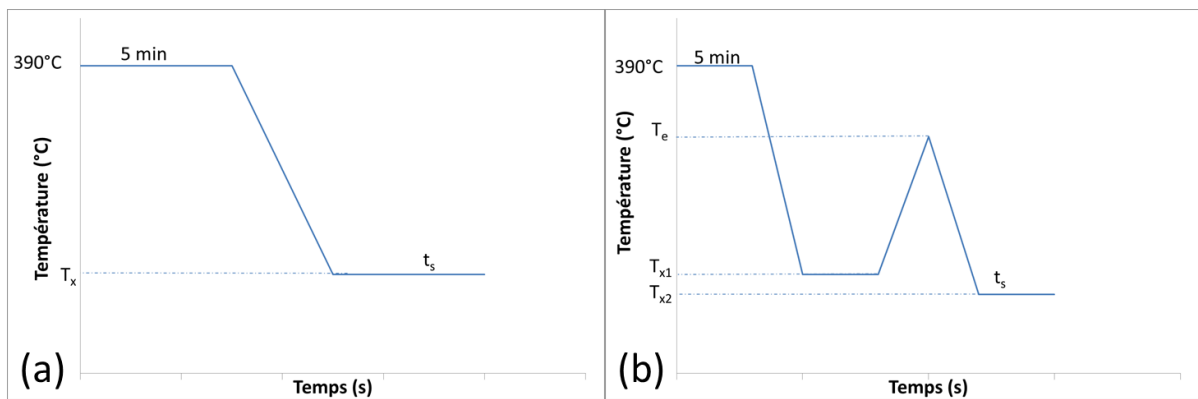


Figure 1-24 : Cristallisation à partir du fondu

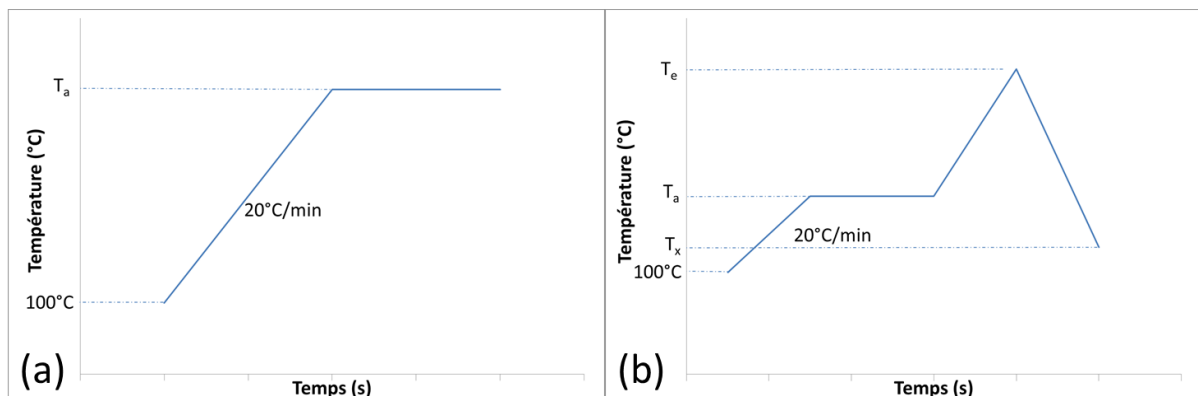


Figure 1-25 : Cristallisation à partir de l'état vitreux

Ces différents essais montrent une dépendance au temps et à la température du pic endothermique associé au recuit. Lorsque ces deux paramètres augmentent, une augmentation simultanée de la température et de l'aire du pic est observée.

L'influence de la vitesse de chauffe a été observée dans le cas d'un recuit partant du fondu à une température proche de la température de cristallisation (300°C). Il est noté que l'augmentation de la vitesse de chauffe augmente la température du pic endothermique bas (associée au recuit), mais ne modifie pas le pic endothermique associé à la fusion des cristaux primaires hormis à des vitesses très basses (Figure 1-26). Le pic endothermique associé à la fusion des cristaux primaires n'est également pas affecté par la variation du temps de recuit (Figure 1-23).

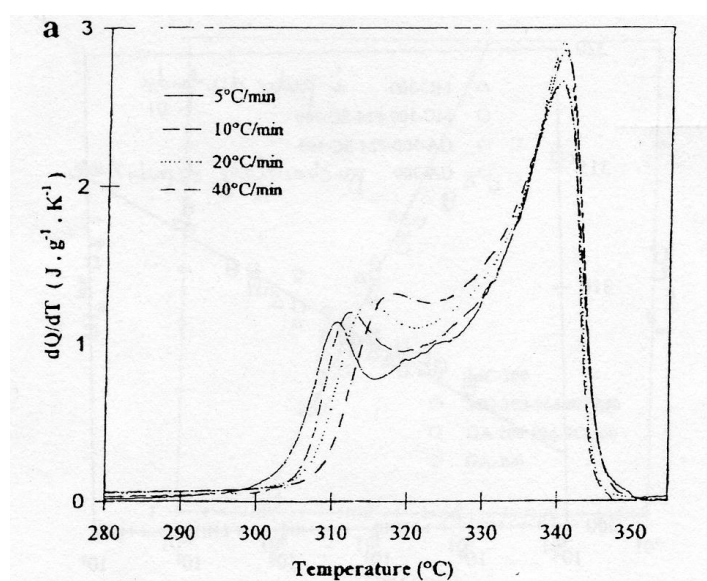


Figure 1-26 : Echantillon recuit à 300°C pendant 1000min selon le protocole de la Figure 1-24(a) [21]

Dans le cas d'un recuit partant de l'état vitreux et sur un matériau amorphe cristallisé juste avant le recuit, les résultats obtenus sont identiques pour le pic endothermique associé au recuit : sa température augmente avec la vitesse de chauffe. Cependant, dans ces conditions, le pic endothermique associé à la fusion des cristaux primaires est modifié. Un pic endothermique intermédiaire associé à la chaleur latente est observé. La position et l'aire de ce pic vont augmenter avec la vitesse de chauffe au détriment du pic endothermique associé à la fusion des cristaux primaires dont la température diminuera avec l'augmentation de la vitesse de chauffe (Figure 1-27). L'augmentation de la température du pic de recuit avec la vitesse de chauffe a également été mise en évidence par Cebe et Hong [51].

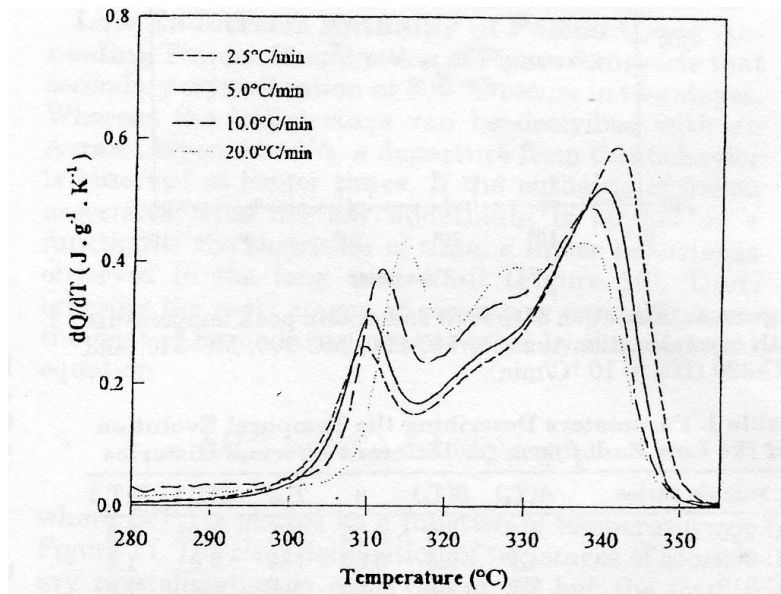


Figure 1-27 : Echantillon recuit à 300°C pendant 1000min selon le protocole de la Figure 1-25(b) [21]

L'influence de la cristallisation primaire sur les évolutions structurales dues au recuit a été observée. Les essais ont été réalisés dans le cas d'une température de recuit de 300°C, température très proche de la température de cristallisation du matériau. Ces résultats montrent que des modifications de la cristallisation primaire n'influencent pas la signature des évolutions structurales liées au maintien ultérieur à une température inférieure (Figure 1-28).

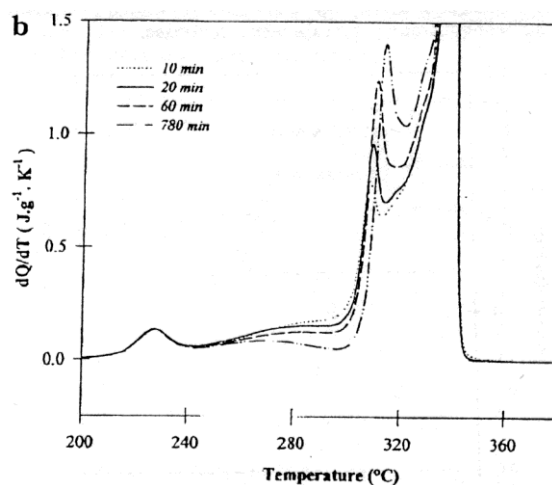


Figure 1-28 : Echantillon recuit à 300°C pendant des temps variables et à 210°C pendant 110 min [21]

Marand associe ce phénomène à de la cristallisation secondaire et à un épaississement des lamelles cristallines. Blundell [69] observe les mêmes phénomènes en suivant les évolutions microstructurales par diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) et par diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS). Dans cette étude, Blundell montre une augmentation du taux de cristallinité du matériau et de la longue période L_c lors de la réalisation de maintien en température à 300°C.

Huo et Cebe [19], dans le même cadre de travail (même matériau et même gamme de température de recuit), interprètent des résultats similaires en utilisant la notion de « phase amorphe rigide ». Cette notion se définit comme la portion de phase amorphe qui reste rigide (qui ne relaxe pas) au-dessus de la transition vitreuse. Lors de cette étude, ils ont observé les variations de la relaxation diélectrique du PEEK pour différentes conditions de recuit (températures variables situées entre 180°C et 300°C). Les résultats montrent que la température de transition vitreuse du matériau, associée à la partie amorphe la plus mobile, est modifiée. Cette modification est attribuée à une relaxation des contraintes dans la phase amorphe la plus mobile. Ce phénomène semble être dû à une modification du degré d'enchevêtrement des chaînes localisées à l'interphase cristal / amorphe.

D'autres études ont été réalisées sur ce sujet à l'aide de diverses techniques expérimentales comme l'analyse thermomécanique (ATM) [73]. Les résultats montrent que les segments de chaînes participant à la « cristallisation secondaire » ou à l'évolution de la « phase amorphe rigide » sont plus sensibles aux changements de température que ceux participant à la cristallisation primaire. Les travaux de Fournies [70, 71, 74] réalisés à l'aide de DSC, WAXS et SAXS mettent également en évidence le phénomène de « double fusion » caractérisé par deux pics endothermiques. Selon eux, ce phénomène est fortement affecté par la présence d'enchevêtrements dans les zones amorphes. D'autres travaux réalisés en DSC [75] montrent que la cristallisation est dépendante de l'histoire thermique dans le cas d'une température de recuit supérieure à la température de cristallisation.

D'un point de vue mécanique, Struik [36-39] a montré un ralentissement de la cinétique de fluage dans le polyamide 66 « vieilli » au-dessus de sa transition vitreuse, comme évoqué précédemment dans le cas de la relaxation structurale des amorphes massifs. Kemmish et Hay [76] observent également une modification des propriétés mécaniques lors d'un

maintien en température sur du PEEK amorphe : une augmentation de la limite d'élasticité, une plastification plus localisée et une diminution de la résistance à l'impact.

Synthèse : *Des évolutions de la phase amorphe confinée ainsi que son impact sur les propriétés thermiques et mécaniques du matériau ont été mises en évidence par plusieurs auteurs. Les évolutions induites par des maintiens à des températures supérieures à la température de cristallisation s'apparentent à un épaississement des cristaux primaires. Dans ce cadre, les interprétations avancées pour les observations en calorimétrie sont corroborées par d'autres techniques. En revanche, lors de maintien à des températures inférieures à la température de cristallisation, le phénomène ne semble pas totalement compris. En effet, les évolutions microstructurales observées principalement en calorimétrie pour des températures situées entre la température de transition vitreuse et la température de cristallisation ne sont pas étayées par des techniques complémentaires. La signature calorimétrique peut s'apparenter à un mécanisme de cristallisation, mais également à du vieillissement physique comme dans les amorphes massifs, la phase amorphe n'ayant pu relaxer en totalité lors du passage de la transition vitreuse. Lorsque le phénomène est interprété comme de la « cristallisation secondaire », la localisation ainsi que la taille des cristaux ne sont jamais précisées. De la même façon, une évolution similaire à de la relaxation structurale de la « phase amorphe rigide » n'est pas expérimentalement prouvée.*

1.5. Problématique de la thèse

Il a été montré tout au long de l'étude bibliographique l'importance de l'état hors équilibre de la phase amorphe confinée dans les semi-cristallins. En effet, son confinement lui confère un comportement différent d'un amorphe massif : il ne peut se relaxer en totalité au passage de la transition vitreuse. Il en résulte que cette phase amorphe confinée est frustrée par rapport à l'état de moindre énergie du cristal et par rapport à l'état caoutchoutique de la phase amorphe la plus mobile, appelée phase amorphe « libre » par certains auteurs. Tous ces phénomènes amènent cette phase à évoluer de manière à

diminuer son énergie lorsque la mobilité moléculaire le permet. Ceci est notamment possible grâce à un apport d'énergie thermique lors d'un maintien en température au-dessus de T_g .

Ces évolutions peuvent être de deux catégories : soit de la cristallisation, qualifiée de « secondaire » par certains auteurs, soit de la relaxation structurale. Il est établi que, lors d'un maintien à une température supérieure à la température de cristallisation, cette évolution se traduit par un épaississement des lamelles cristallines. En revanche la question reste ouverte lors de maintien à des températures inférieures.

Le premier objectif de cette thèse est donc d'utiliser la pression pour éclairer la compréhension de ce problème.

Une étude préliminaire réalisée par Castagnet et Thilly [77] sur le polyamide 11 (PA11) met en évidence une sensibilité de ces évolutions structurales à la pression. Il est également connu que la pression gêne la relaxation structurale et favorise la germination dans le cas de la cristallisation, justifiant ainsi que ce paramètre puisse être un outil discriminant dans le cadre de cette étude.

Le second objectif de la thèse est de regarder la stabilité de ces évolutions microstructurales dans le cadre d'une coexistence de plusieurs réorganisations.

Un début de réponse a déjà été amené par Marand [21]. Lorsque l'énergie thermique augmente au cours d'un second recuit, les « réorganisations » associées au premier recuit ne sont plus visibles. Que se passe-t-il donc lorsque de nouvelles réorganisations sont créées à des énergies thermiques inférieures à celles du premier recuit ? Dans quelles mesures les variations des conditions de recuit de chaque « microstructure » jouent-elles un rôle sur celles créées précédemment ou par la suite ?

Durant cette étude, les termes de réorganisations microstructurales ou réorganisations locales seront utilisés pour décrire le phénomène sans présupposer d'emblée qu'il s'agisse de cristallisation ou de vieillissement physique. Le but est simplement de donner un terme

générique à ces évolutions pour permettre de les quantifier et de les décrire, les deux scénarii étant discutés dans un second temps.

La plus grande partie des essais expérimentaux a été réalisée sur le PEEK car c'est un polymère dont les multiples comportements endothermiques ont reçu beaucoup d'attention dans la littérature. De plus, ses signatures thermiques en calorimétrie sont très visibles, ce qui permet une meilleure caractérisation des phénomènes de faible amplitude, en particulier sous pression.

CHAPITRE 2

MATERIAUX ETUDIÉS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

La première partie de ce chapitre est consacrée à la présentation des différents matériaux utilisés. Les matériaux étudiés sont des polymères thermoplastiques semi-cristallins : le poly-éther-éther-cétone (PEEK), et dans une moindre mesure le polyfluorure de vinylidène (PVDF). Dans la deuxième partie de ce chapitre, les différentes techniques expérimentales utilisées seront décrites. Dans un premier temps, les techniques de caractérisation des évolutions microstructurales seront présentées : la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS). Ensuite, une présentation des dispositifs de recuit utilisés préalablement à ces caractérisations, comme la DSC, l'enceinte thermique sous pression et la presse Paterson, ainsi que les protocoles expérimentaux associés sera réalisée.

2.1. Matériaux étudiés

Lors de cette étude, le choix des matériaux s'est porté sur le PEEK et le PVDF car ce sont des matériaux très couramment étudiés dans la littérature. De nombreuses études portant sur l'évolution des semi-cristallins au cours de recuits au-dessus de T_g ont été réalisées sur le PEEK et le PVDF (voir chapitre 1).

2.1.1. Poly-éther-éther-cétone (PEEK)

Le poly-éther-éther-cétone (PEEK) est un thermoplastique semi-cristallin à hautes performances développé et commercialisé au début des années 1980. Il est utilisé par exemple comme matrice de composites aéronautiques ou comme revêtement de pièces mécaniques non lubrifiées, ainsi que pour des prothèses chirurgicales. Le PEEK utilisé lors de cette étude provient de la société Quadrant Engineering Plastic Products et est

commercialisé sous le nom de Ketron PEEK 1000. Cette société le fournit sous la forme de plaques de 6 mm d'épaisseur.

Le PEEK est un polymère aromatique à chaîne linéaire dont la formule chimique est visible sur la Figure 2-1.

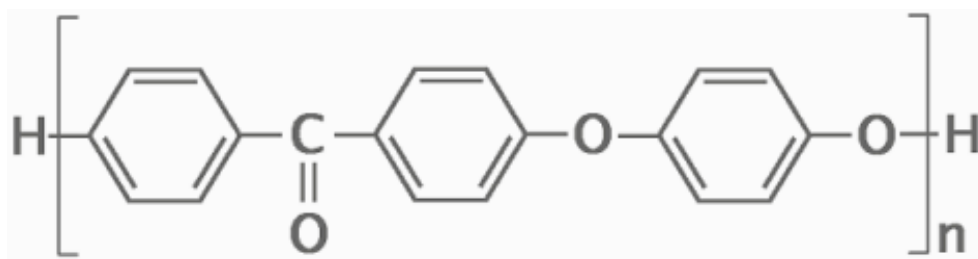


Figure 2-1 : Structure chimique du PEEK

Le PEEK est principalement utilisé sous la forme d'un semi-cristallin. Il possède donc une structure cristalline organisée sous la forme de sphérolites ayant une taille de 1 à 10 μm . L'épaisseur des lamelles est, quant à elle, comprise entre 1 et 4 nm, l'espace entre les lamelles étant de l'ordre de 10 nm [78].

Le PEEK étant un polymère composé de groupements aromatiques, il cristallise difficilement ; il est donc possible de le trouver à l'état amorphe, par exemple dans le cas de plaques de faibles épaisseurs. Dans le cas de cette étude, le PEEK utilisé a un taux de cristallinité initial d'environ 30%.

Les propriétés thermiques du PEEK sont également excellentes. En effet, il peut conserver ses propriétés mécaniques jusqu'à 250°C pour la résistance en traction et jusqu'à 300°C pour la résistance en flexion. Il est également très résistant à la fatigue et au choc. La Figure 2-2 montre le thermogramme obtenu en DSC à partir d'un échantillon de 10 mg directement extrait de la plaque reçue. Des détails sur cette technique seront donnés dans la seconde partie du chapitre.

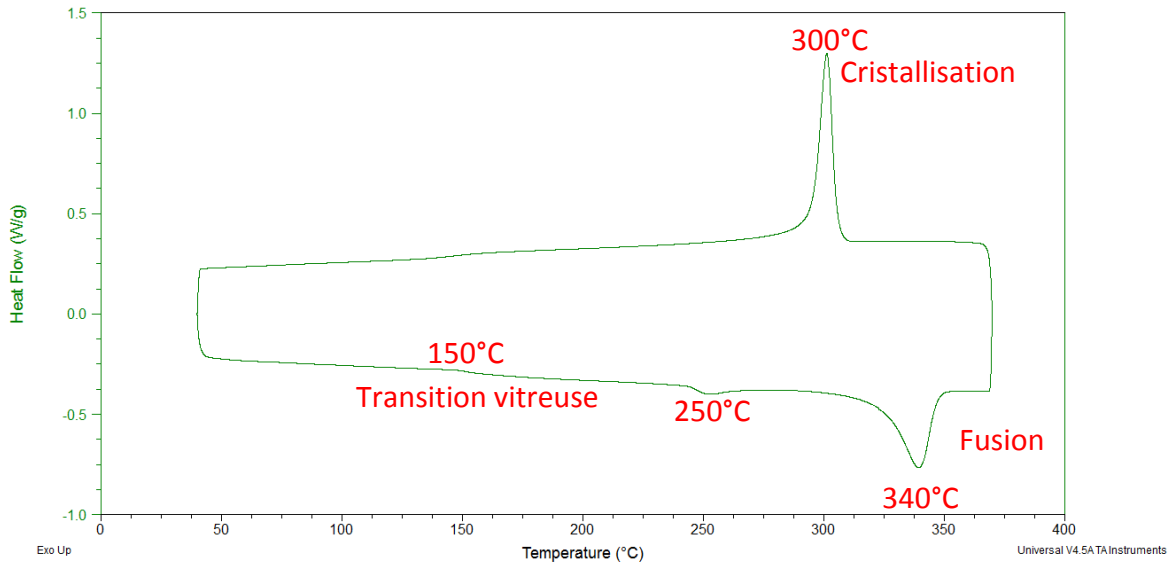


Figure 2-2 : Thermogramme obtenu par DSC à 10°C/min sur une plaque de PEEK brut

A l'aide de ce thermogramme, il est possible d'observer directement les différents changements d'état du matériau : sa transition vitreuse à 150°C, sa fusion à 340°C et sa cristallisation à 300°C. De plus, un pic endothermique situé aux alentours de 250°C est présent. Ce pic disparaît lorsque l'échantillon est porté à une température supérieure à celle-ci. Ce pic a donc toutes les caractéristiques d'un maintien préalable en température aux environs de 250°C. Il pourrait s'agir d'un recuit de dimensionnement appliqué pour relâcher les contraintes internes induites par les gradients de vitesse de refroidissement dans une plaque épaisse. Cependant, le procédé de fabrication de cette plaque n'est pas connu. Lors de cette étude, il est donc difficile d'être catégorique sur l'origine de ce pic. Afin de s'affranchir de cette signature calorimétrique, les conditions de recuits seront telles que cette signature initiale sera effacée.

D'un point de vue mécanique, le PEEK est un matériau très rigide dont le fluage est très faible à température ambiante et qui reste encore relativement faible à 180°C.

Synthèse : De par ses excellentes propriétés, le PEEK va permettre de travailler à des températures élevées permettant de réaliser facilement des maintiens sous pression. Sa température de transition vitreuse étant nettement supérieure à la température ambiante, le

matériau ne vieillira pas de manière significative au cours de son stockage à l'ambiante avant les essais.

Les températures de recuits seront supérieures à 250°C afin de s'affranchir du pic endothermique observé à cette température. De plus, le matériau étant très rigide, il sera préalablement découpé sous forme de bandes de 1 mm d'épaisseur à l'aide du Charly Robot pour y prélever ensuite les échantillons de DSC.

2.1.2. Polyfluorure de vinylidène

Le Polyfluorure de vinylidène (PVDF) est un fluoropolymère thermoplastique très résistant. Contrairement aux autres fluoropolymères, il peut supporter les ultraviolets et les agents chimiques les plus corrosifs. De surcroît, son intervalle d'emploi en continu varie de -50 à 150°C. Enfin, le PVDF possède un polymorphisme cristallin qui va lui donner des propriétés di-, piézo-, pyro- et ferroélectriques selon la structure de sa maille cristalline. Ces propriétés le rendent particulièrement utile pour la fabrication de sondes et de batteries.

La structure chimique du PVDF est présentée sur la Figure 2-3. Cette structure est relativement simple, ce qui lui permet de cristalliser facilement, expliquant un taux de cristallinité élevé de l'ordre de 60 %.

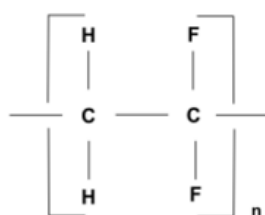


Figure 2-3 : Structure chimique du PVDF

Le PVDF utilisé lors de cette étude provient de la société GoodFellow et est commercialisé sous la forme de plaque de 3 mm d'épaisseur.

Le thermogramme suivant montre les différentes températures de transition du matériau utilisé : une température de transition vitreuse de -40°C, une température de

fusion de 170°C et une température de cristallisation de 143°C. De plus, on observe vers 50°C un faible pic endothermique correspondant à un maintien à la température ambiante.

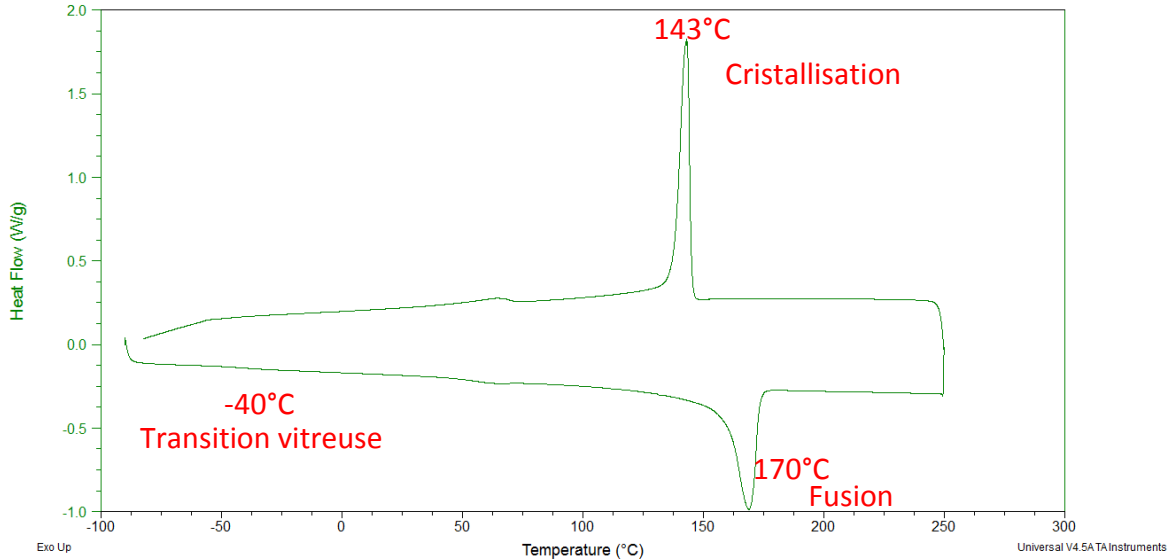


Figure 2-4 : Thermogramme obtenu par DSC d'une plaque de PVDF brute

Synthèse : De par ses températures de transition, le PVDF va permettre de travailler à des températures nettement plus faibles que le PEEK (entre l'ambiante et 135°C), mais également d'observer l'impact d'un stockage à la température ambiante sur le matériau.

De plus, le matériau étant beaucoup moins rigide que le PEEK, il est plus facile de le découper afin d'obtenir les échantillons nécessaires aux divers essais.

2.2. Technique de caractérisation des évolutions microstructurales

Afin de suivre les évolutions microstructurales de nos matériaux, deux techniques expérimentales ont été utilisées : la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS). Ces techniques sont couramment utilisées dans la littérature afin de suivre les évolutions de la phase cristalline ainsi que celles de la phase amorphe.

2.2.1. Calorimétrie Différentielle à Balayage

La calorimétrie différentielle à balayage permet de détecter les différentes transitions d'un matériau en fonction de la température. Pour ce faire, le dispositif va mesurer le flux de chaleur de l'échantillon en fonction de sa température et le comparer à celui d'une référence. Les variations de flux donnent des informations sur les températures de transitions ainsi que sur la quantité de chaleur absorbée ou émise par le matériau dans le cas d'une fusion ou d'une cristallisation : ceci se traduit par des pics endo- ou exothermiques sur le thermogramme.

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé une DSC Q2000 de chez TA Instruments. Cette DSC possède la technologie Tzero et Tzero avancée à l'aide de laquelle nous avons travaillé [79]. A la différence d'une DSC à flux de chaleur standard, la technologie Tzero possède un thermocouple de température supplémentaire (Figure 2-5) qui permet une double mesure de température ainsi qu'une indépendance thermique de l'échantillon et de la référence. Grâce à ce nouveau capteur, la mesure des différences de résistance thermique et de capacité thermique entre les plateformes échantillon et référence améliore la ligne de base.

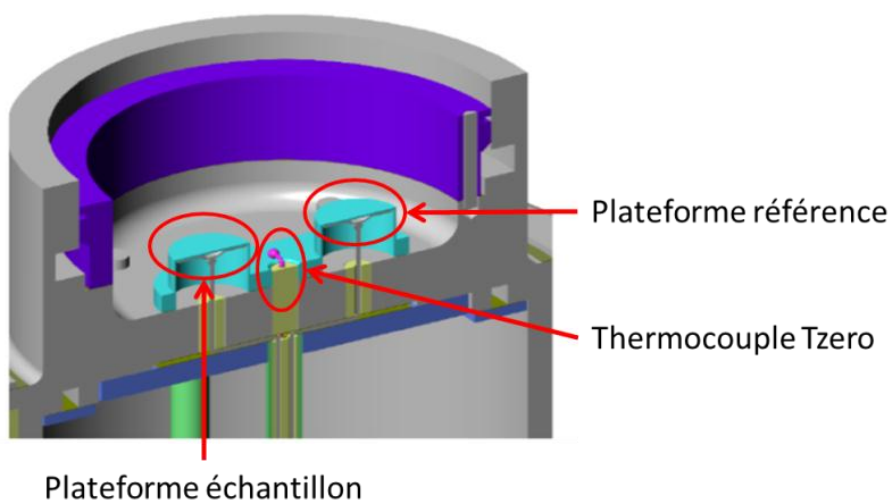


Figure 2-5 : Schéma de la cellule d'une DSC Q2000

La technologie Tzero Avancée comporte tous les avantages de la technologie Tzero auxquels se rajoute la prise en compte des échanges thermiques à travers les creusets (échantillon et référence). L'asymétrie due à la différence de masse des creusets est donc éliminée, ce qui augmente la résolution et la sensibilité (hauteur des pics).

Afin de réaliser les essais, la DSC est calibrée pour des températures allant de 0 à 400°C pour le PEEK, et de -90°C à 300°C pour le PVDF, et ce pour une vitesse de 10°C/min. La calibration est réalisée tout d'abord à four vide pour la ligne de base et ensuite à l'aide de saphirs. Enfin, une calibration de la température à l'indium a été réalisée. Pour le PEEK, afin de couvrir toute la plage de température, une calibration complémentaire au plomb a aussi été faite.

Les essais ont été réalisés à 10°C/min pour des températures allant de -70 à 250°C pour le PVDF et de 40 à 370°C pour le PEEK.

Les échantillons DSC sont prélevés directement dans les plaques. Dans le cas du PVDF ceux-ci sont découpés à l'aide d'une pince coupante, comme on peut le voir sur la Figure 2-6. Les effets de peaux n'ayant pas d'impact significatif (variation de la température de fusion de plus ou moins 1°C), toute l'épaisseur de la plaque sera testée en DSC.

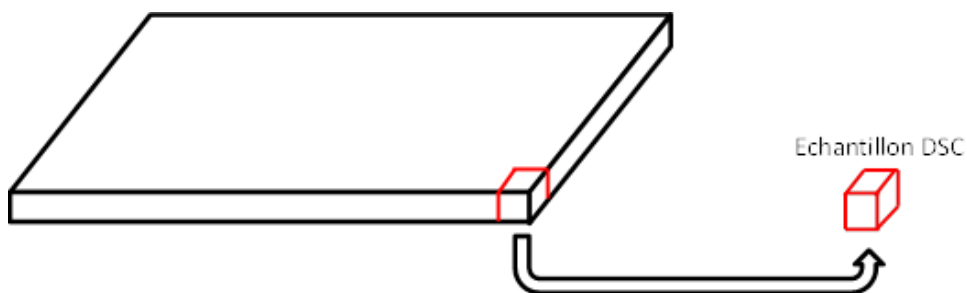


Figure 2-6 : Prélèvement des échantillons DSC pour le PVDF

Dans le cas du PEEK, une bande d'épaisseur 1 mm est tout d'abord prélevée, elle est ensuite redécoupée afin d'obtenir les échantillons (Figure 2-7). La plaque étant épaisse, seulement le cœur de la plaque sera prélevé pour la DSC.

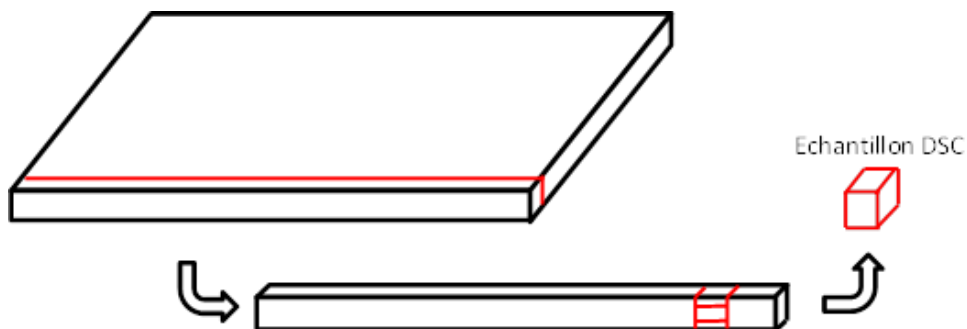


Figure 2-7 : Prélèvement des échantillons DSC pour le PEEK

La masse des échantillons utilisés varie entre 8 et 10 mg avec des géométries semblables pour chaque matériau : des parallélépipèdes possédant une épaisseur entre 1 et 1,5 mm et des côtés valant de 2 à 3 mm. La surface de l'échantillon a été réalisée de façon à être la plus plane possible pour assurer un meilleur contact avec le creuset.

Une fois l'essai réalisé, les résultats sont traités de la manière suivante : tout d'abord les données sont directement exportées du logiciel constructeur pour être utilisées dans Excel. Ensuite, les valeurs de la capacité thermique de l'échantillon sont ramenées à la masse. Une fois ces valeurs obtenues, les courbes sont redressées et remises à zéro à l'aide d'un fichier Excel qui détermine et soustrait la ligne de base, permettant de pouvoir comparer les différents thermogrammes plus facilement. Ces thermogrammes présentent uniquement les valeurs de flux thermique pour les températures supérieures à 200°C, ce qui facilite la soustraction de la ligne de base. L'axe des ordonnées représentant les valeurs de flux thermiques correspond donc à une unité arbitraire. A partir de ces courbes, nous pouvons obtenir les températures associées au phénomène observé ainsi que l'aire des différents pics calculée à l'aide de la méthode des trapèzes. En ce qui concerne le calcul des aires, des bornes ont été posées de manière symétrique par rapport à la température du pic. Ces bornes diminuent lorsque la température du pic augmente, pour une température de pic située vers 260°C, celles-ci valent plus ou moins 20°C (Figure 2-8), tandis que dans le cas d'une température de pic de 310°C, celles-ci valent plus ou moins 8°C (Figure 2-9).

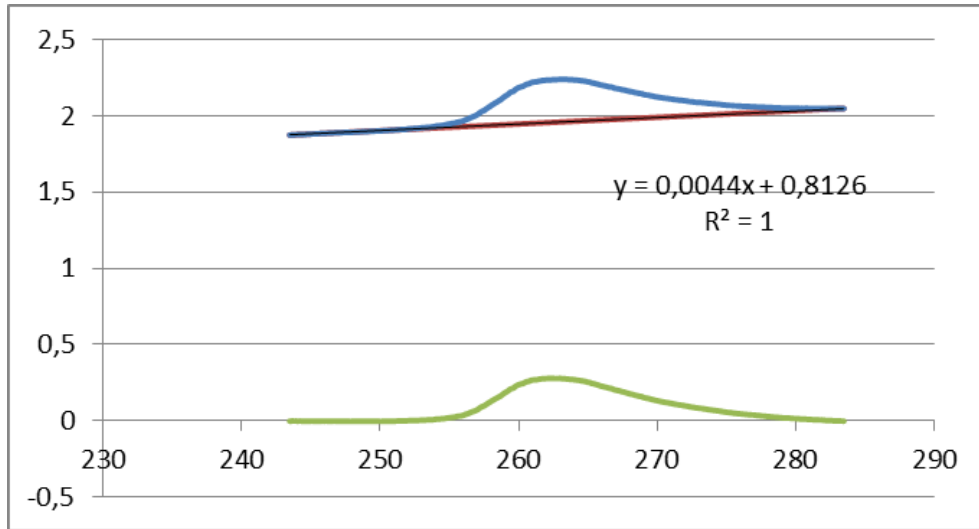


Figure 2-8 : Calcul d'aire pour un recuit à 250°C avec des bornes de plus ou moins 20°C

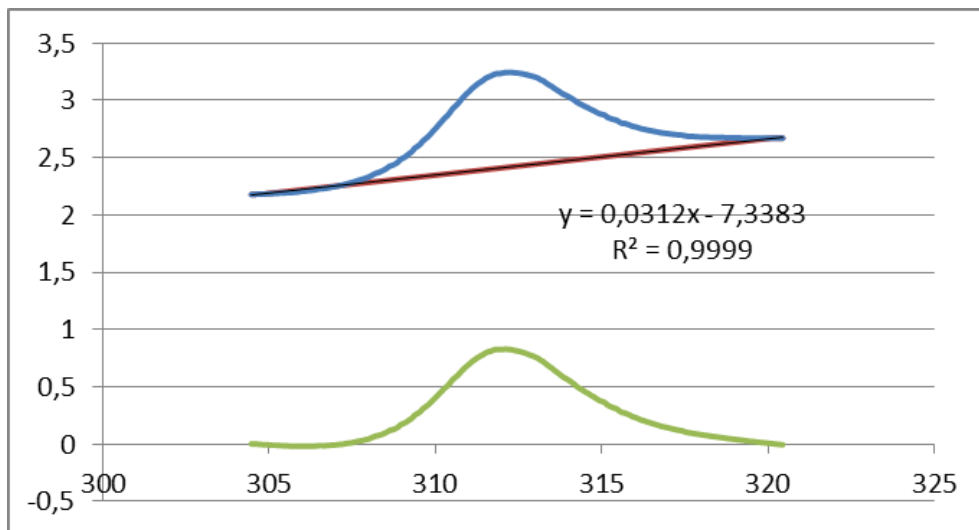


Figure 2-9 : Calcul d'aire pour un recuit à 305°C avec des bornes de plus ou moins 8°C

Dans le cas de recuits à plus haute température, les aires de pic ne sont pas déterminées car l'erreur est trop grande. Plus l'on se situe à haute température, plus l'erreur va augmenter car le pic de recuit se mêle au pic de fusion principal. Pour une température de recuit de 250°C, l'erreur vaut +0,005 J/g et -0,18 J/g, pour une température de 305°C l'erreur est de +0,2 J/g et -0,6 J/g. L'erreur n'est pas symétrique car le pic ne l'est pas.

La reproductibilité des résultats a également été étudiée sur des séries de cinq échantillons dans le cas du PEEK. Une variation des différentes températures caractéristiques du matériau inférieure au degré Celsius a été observée pour des

températures de recuit supérieures à 250°C. Dans le cas de températures de recuit inférieures à 250°C, cette variation maximale est de 2°C pour la température du pic associé au recuit.

2.2.2. Diffraction des Rayons X aux Grands Angles

Les essais de diffraction X aux grands angles (WAXS) vont permettre de mettre en évidence les périodicités qui peuvent exister dans un matériau. A l'aide de cette technique, il est possible de déterminer les distances réticulaires d_{hkl} caractéristiques des parties cristallines, et donc d'en déduire la nature d'une ou des phases cristallines présentes.

Le principe de la diffraction des rayons X est le suivant : il y a diffraction d'une onde dans une direction donnée lorsque tous les plans d'une même famille (hkl) d'un échantillon polycristallin diffusent un rayonnement de longueur d'onde λ en phase et dans cette direction (Figure 2-10).

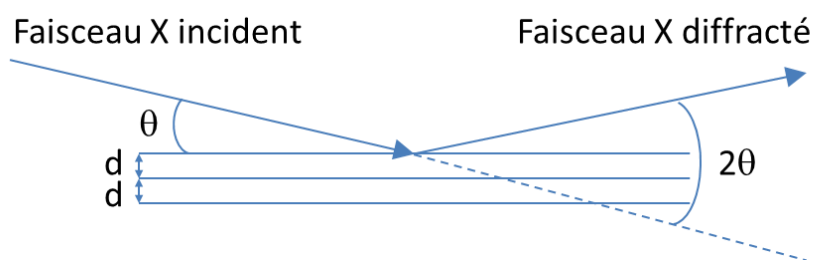


Figure 2-10 : Condition de Bragg : réflexion sélective sur une famille de plans réticulaires (hkl)

Cette condition d'accord en phase s'exprime à travers la loi de Bragg (Eq. 2-1) où θ est l'angle de Bragg et n est un entier qui représente l'ordre de diffraction.

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

Eq. 2-1

Dans le cas des matériaux cristallins, les diffractogrammes sont constitués de raies de diffractions distinctes. L'étude de ces raies va permettre de déterminer l'écartement et l'orientation des plans cristallins entre eux, et donc d'en déduire la structure cristalline. Dans le cas des semi-cristallins, le diffractogramme va présenter des pics de diffraction associés à

la phase cristalline qui vont se superposer à un halo diffus correspondant à la phase amorphe.

Dans le cadre de cette étude, les essais ont été réalisés à l'aide d'un diffractomètre Brucker-AXS D8 Advance équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$) fonctionnant sous une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA. Les données ont été collectées toutes les 2 secondes avec un pas de $0,031^\circ$ pour des angles 2θ compris entre 5 et $60,05^\circ$. De plus, l'appareillage utilisé est un dispositif de rayons X (θ - θ) (Figure 2-11). Dans ce montage expérimental, la source ainsi que le détecteur vont être mobiles tandis que l'échantillon restera fixe.

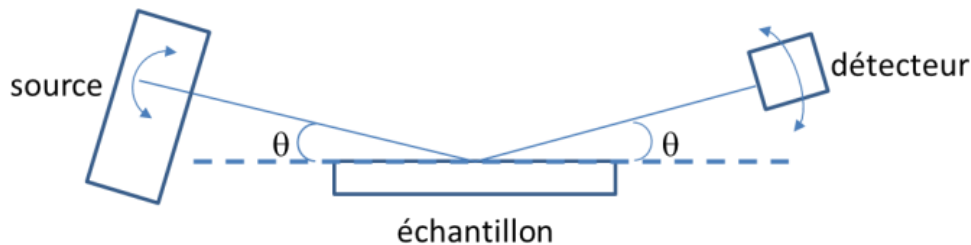


Figure 2-11 : Mode de fonctionnement d'un diffractomètre à balayage (θ - θ) laissant l'échantillon immobile

Les essais de WAXS ont été réalisés à température ambiante, au sein du laboratoire par Véronique Pelosin, sur des échantillons de PEEK de dimensions $6 \times 14,95 \text{ mm}^2$ et d'épaisseur 1 mm.

2.3. Dispositifs de recuit et protocoles expérimentaux

Pour réaliser les différents maintiens en temps – température – pression, diverses techniques expérimentales ont été utilisées. Les recuits à pression atmosphérique ont été effectués in-situ dans la DSC. Pour les faibles pressions (0,1 à 0,5 MPa), une enceinte thermique sous pression, et pour les hautes pressions (50 à 350 MPa) une presse Paterson ont été utilisées.

2.3.1. Calorimétrie Différentielle à Balayage

Les recuits à pression atmosphérique sont réalisés in-situ, ce qui permet de faire le recuit et la caractérisation à la suite.

Sont schématisés sur la Figure 2-12 et la Figure 2-13 les différents protocoles expérimentaux utilisés dans le cas des simples et des doubles recuits. Toutes les rampes de températures utilisées lors ces protocoles sont de 10°C/min.

Dans le cas des simples recuits, le protocole est le suivant :

- Montée à 10°C/min jusqu'à la température de recuit T_a ;
- Maintien à T_a pendant le temps de recuit t_a ;
- Descente jusqu'à la température de départ de la caractérisation (cf. paragraphe 2.2.1) ;
- Caractérisation à 10°C/min.

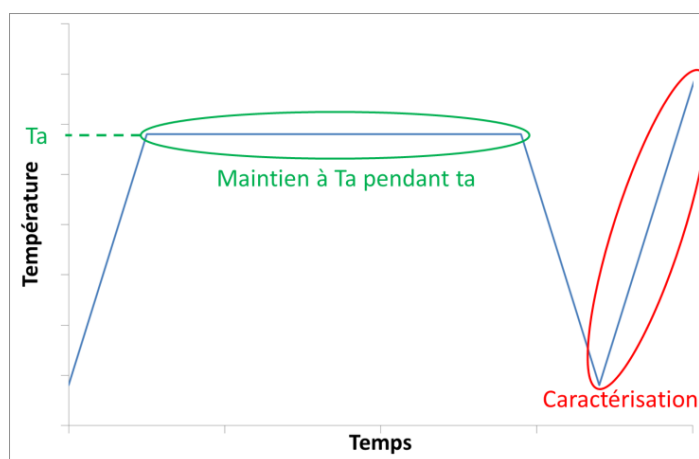


Figure 2-12 : Protocole expérimental pour des recuits à pression atmosphérique

Dans le cas des doubles recuits, deux types d'essais ont été réalisés avec une température associée au second recuit supérieure ou inférieure à celle du premier (cf. Figure 2-13).

Lors de doubles recuits, les protocoles sont les suivants :

- Montée à 10°C/min jusqu'à la température de recuit 1 T_{a1} ;
- Maintien à T_{a1} pendant le temps de recuit 1 t_{a1} ;
- Montée ou descente à 10°C/min jusqu'à la température de recuit 2 T_{a2} ;

- Maintien pendant le temps de recuit 2 t_{a2} ;
- Descente jusqu'à la température de départ de caractérisation et rampe de caractérisation proprement dite.

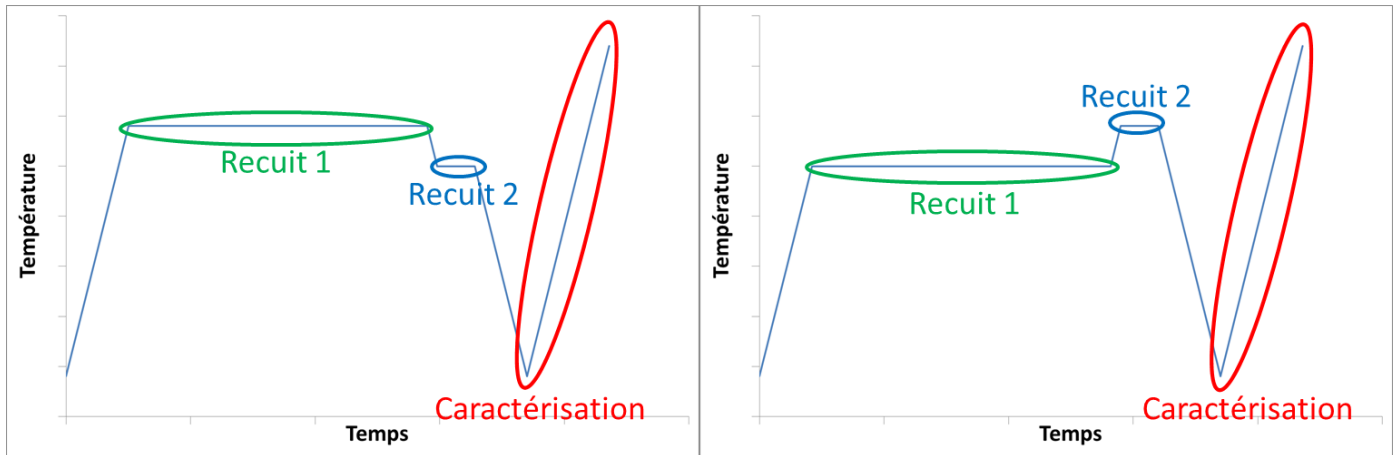


Figure 2-13 : Protocoles expérimentaux pour des doubles recuits à pression atmosphérique

2.3.2. Enceinte thermique sous pression

Afin de réaliser des recuits à des faibles pressions (entre 0,1 et 0,5 MPa en pression relative), une enceinte thermique sous pression d'azote de l'entreprise Top Industries a été utilisée.

Ce four est équipé d'un thermocouple qui va permettre de réguler la température dans la chambre, tandis que la pression est réglée manuellement. Les montées en température et pression vont donc avoir lieu simultanément (Figure 2-14). Il faut, dans la mesure du possible, mettre d'abord l'échantillon sous pression avant de monter en température. En effet, à une température élevée à pression atmosphérique, l'échantillon commencera déjà à évoluer et les effets de pression ne pourront plus être isolés.

Ces essais n'ont été réalisés que sur le PEEK, les échantillons ont donc été prélevés directement dans la bande d'épaisseur 1 mm usinée au préalable.

Le protocole pour ces essais est le suivant :

- Montée en température et pression jusqu'à la température et la pression de recuit T_a et P_a ;
- Maintien à T_a et P_a pendant t_a ;

- Descente en température jusqu'à l'ambiante ;
- Descente en pression ;
- Sortie de l'échantillon et découpe pour la DSC ;
- Caractérisation en DSC comme expliqué au paragraphe 2.2.1.

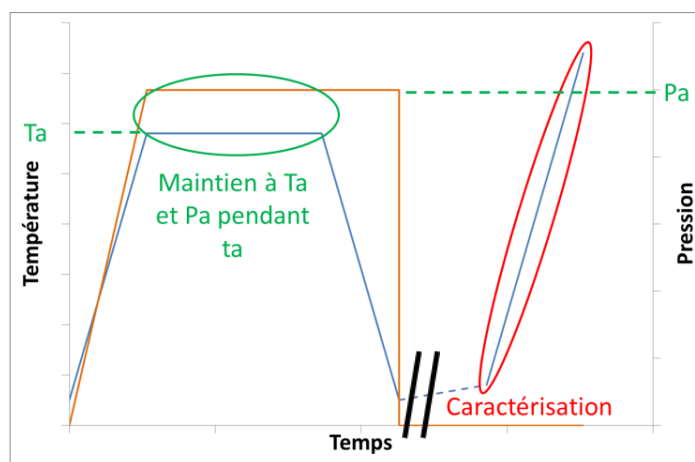


Figure 2-14 : Protocole expérimental pour des recuits à basses pressions

Le temps écoulé entre la sortie de l'enceinte et la caractérisation en DSC n'a pas d'impact sur les résultats. Cet impact a été vérifié lors des essais de reproductibilité, le pic associé au recuit est strictement identique quel que soit le temps entre le recuit et la caractérisation.

2.3.3. Presse Paterson

Dans le cas des recuits sous hautes pressions (50 à 100 MPa en pression relative), une presse Paterson est utilisée. Ces essais ont été réalisés avec l'aide de Ludovic Thilly (Institut PPRIME) sur le PEEK. Les presses Paterson, qui ont été développées depuis le début des années 70 par M.S. Paterson, sont des autoclaves à chauffage interne, spécialement conçues pour l'étude du comportement de roches solides (transition Ductile - Fragile, mécanismes de déformation plastique, comportement en fluage). Dans le cadre de cette étude, cette presse n'a été utilisée que pour réaliser des maintiens en température et pression. L'agencement des différentes parties de la presse est illustré sur la Figure 2-15.

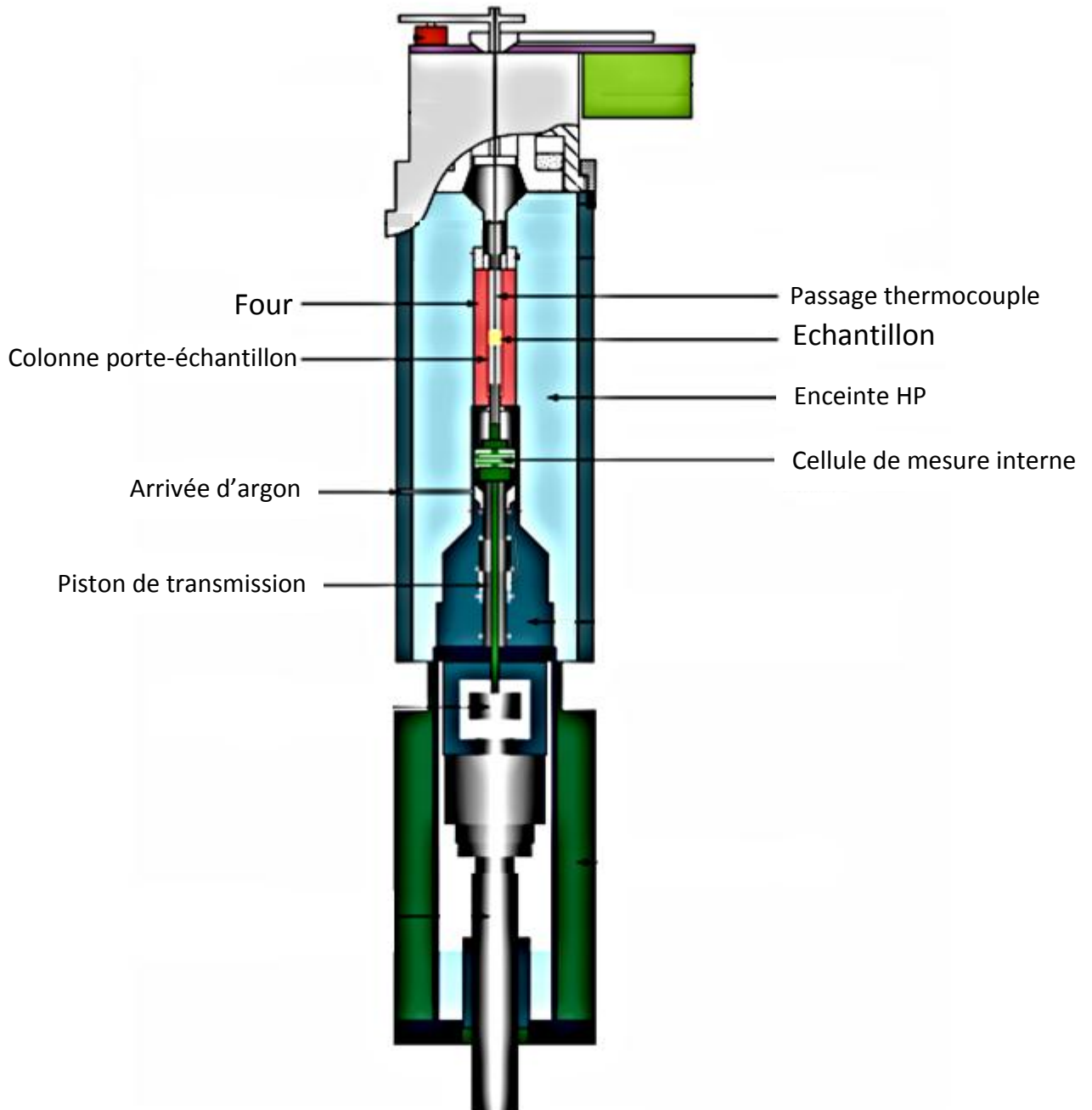


Figure 2-15 : Schéma d'ensemble d'une presse Paterson [80]

Cette presse est constituée d'une enceinte haute pression monobloc. La pression est une pression isostatique réalisée à l'aide d'insertion d'argon dans la chambre et ensuite d'une diminution du volume de celle-ci. Le four est un four Molybdène. L'échantillon est monté dans une colonne porte-échantillon constituée d'un assemblage de pistons en céramique et zirconne enfermés dans une jaquette en fer.

La colonne porte-échantillon est représentée sur la Figure 2-16. Les échantillons ont un diamètre de 14,95 mm et une hauteur de 6 mm. Plusieurs échantillons sont placés au centre de la colonne (échantillon top, bottom et middle). Les échantillons situés au centre de la colonne sont encadrés par deux disques d'alumine d'environ 3 mm d'épaisseur. Ensuite, de part et d'autre viennent un piston en alumine et un piston en zircone. Ces pistons sont troués au centre de façon à permettre le passage d'un thermocouple. Ce thermocouple permet une lecture de la température immédiatement au contact du disque d'alumine, soit à 3 mm de l'échantillon. Cet assemblage de pistons dans une jaquette permet de transmettre la pression à l'échantillon.

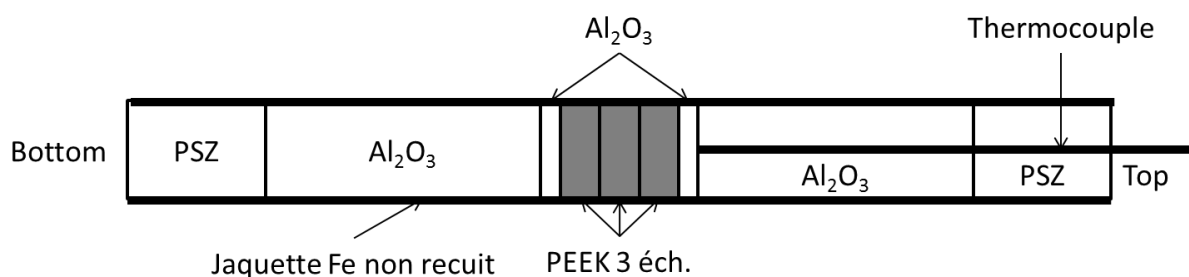


Figure 2-16 : Représentation de la colonne échantillon

Les presses Paterson sont conçues pour pouvoir travailler jusqu'à des températures de 1300°C et des pressions de 500 MPa. Les échantillons peuvent avoir des diamètres compris entre 8 et 15 mm et des longueurs allant jusqu'à 20 mm.

Des plots de dimension requise ont été usinés au Charly Robot dans la plaque de PEEK. Ensuite afin de caractériser ces échantillons, une bande de 1 mm d'épaisseur a été prélevée dans les plots à l'aide d'une scie Isometh 4000 (Figure 2-17), permettant ainsi de caractériser seulement le cœur de l'échantillon.

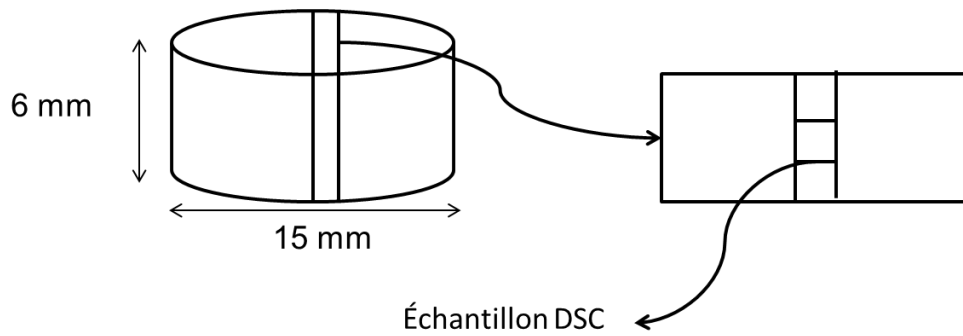


Figure 2-17 : Prélèvement des échantillons DSC dans les plots utilisés pour la presse Paterson

La température dans la presse Paterson n'étant pas directement mesurée au niveau de l'échantillon, un calcul éléments finis a été réalisé par éléments finis afin d'estimer la température des échantillons en fonction de la température mesurée au niveau du thermocouple. Un modèle simplifié de la chambre de la presse Paterson a été réalisé à l'aide du logiciel Abaqus CAE. Celui-ci est composé de la jaquette en fer, des trois échantillons en PEEK et des pastilles d'alumine (Figure 2-18). Les propriétés thermiques nécessaires à la résolution de l'équation de la chaleur sont issues des données du constructeur et sont récapitulées dans le Tableau 2-1.

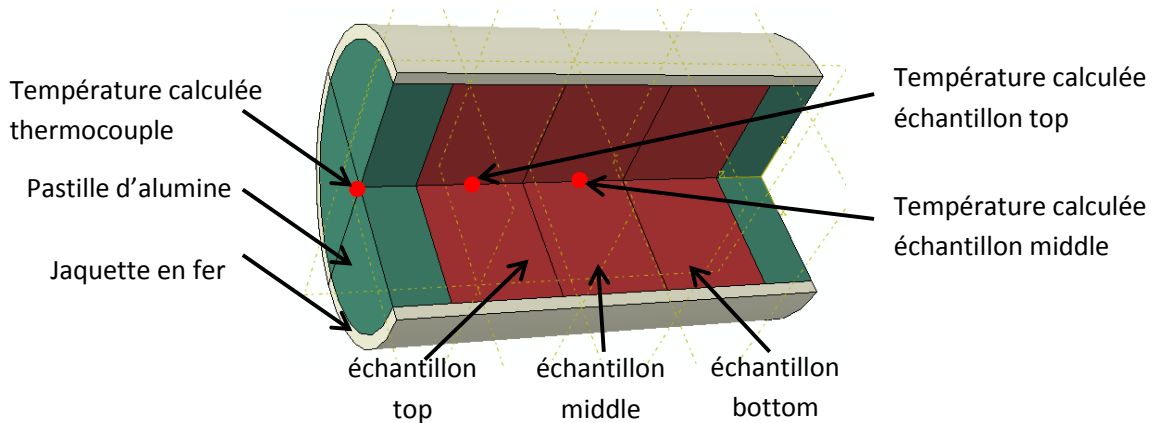


Figure 2-18 : Modèle de la partie échantillon insérée dans la chambre de la presse Paterson

Un flux thermique, calibré itérativement pour reproduire l'histoire de température à l'endroit du thermocouple, est imposé sur toute la jaquette en fer. Celui-ci décroît

linéairement pendant 20 min de 4250 W/m² à 0 W/m² et permet d'atteindre une température au niveau du thermocouple d'environ 290°C.

	Masse volumique (kg.m ³)	Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Capacité calorifique (J.K ⁻¹ .kg ⁻¹)
PEEK	1320	0,25	1340
Fer	7890	80,2	440
Alumine	3970	10,9	795

Tableau 2-1 : Caractéristiques thermiques utilisées pour les différents matériaux dans le cadre du calcul thermique

La Figure 2-19 montre l'évolution temporelle des températures calculées au niveau du thermocouple, et au milieu des échantillons top et middle (Figure 2-18). Cette figure montre que la température au centre des échantillons top et middle est très proche de celle du thermocouple. L'écart est maximal pour les faibles températures (environ 20°C) et devient très faible à la fin de la période de chauffage (inférieur à 10°C). Ces résultats montrent qu'un équilibrage thermique de deux minutes après la montée en température permet d'obtenir une température identique dans tous les échantillons et au niveau du thermocouple. En considération de ce résultat, une isotherme de deux minutes sera réalisée avant le recuit.

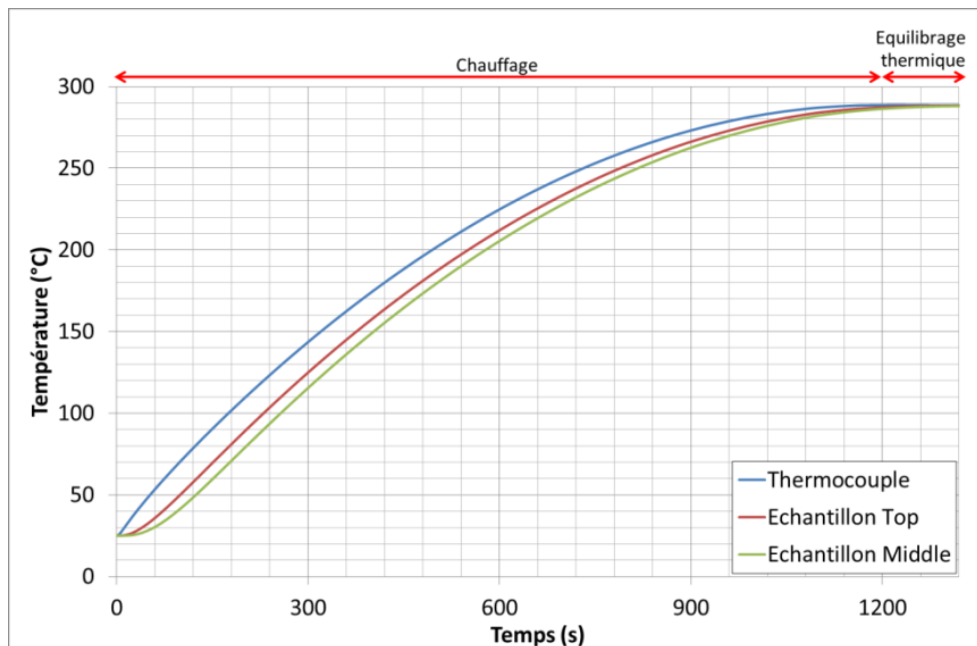


Figure 2-19 : Evolutions temporelles des températures dans l'enceinte pour les différents éléments (simulation éléments finis Abaqus)

Les pressions de cette presse étant très importantes, il a été possible de monter en pression avant de monter en température sans observer de grosses variations de pression durant la montée en température. Le protocole expérimental (Figure 2-20) est donc le suivant :

- Montée en pression jusqu'à la pression de recuit P_a ;
- Montée en température jusqu'à la température de recuit T_a ;
- Maintien à T_a et P_a pendant t_a ;
- Descente en température jusqu'à l'ambiante ;
- Descente en pression ;
- Sortie et usinage des échantillons pour la DSC ;
- Caractérisation en DSC.

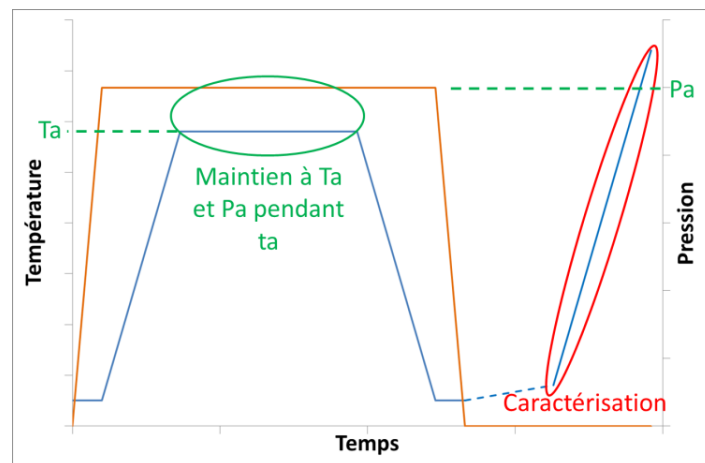


Figure 2-20 : Protocole expérimental pour des recuits à hautes pressions

Avec cette technologie expérimentale, des doubles recuits ont également été réalisés en diminuant la pression (Figure 2-21). Les protocoles sont donc les suivants :

- Montée en pression jusqu'à P_{a1} ;
- Montée en température jusqu'à T_a ;
- Maintien à T_a et P_{a1} pendant t_{a1} ;
- Descente en pression jusqu'à P_{a2} ;
- Maintien à T_a et P_{a2} pendant t_{a2} ;
- Descente en température jusqu'à l'ambiante ;
- Descente en pression ;

- Sortie et usinage des échantillons pour la DSC ;
- Caractérisation en DSC.

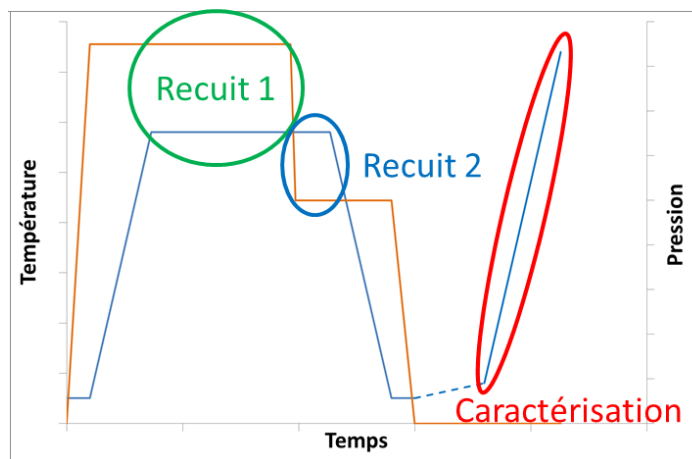


Figure 2-21 : Protocole expérimental pour des doubles recuits à hautes pressions

Cette technologie expérimentale présente des limites notamment sur la gamme de pression accessible en température. En effet, la pression Paterson ne permet de travailler qu'à des températures supérieures à 100°C et des pressions supérieures à 50 MPa.

Synthèse : *Tous les recuits réalisés sur différents appareils et selon des protocoles différents (temps, pression, température) sont ensuite caractérisés de façon identique en calorimétrie. Cependant, pour certaines conditions de recuits, une caractérisation complémentaire à l'aide de la diffraction à rayons X aux grands angles a été effectuée dans un faible nombre de cas afin d'obtenir une information complémentaire sur l'évolution de la phase cristalline.*

CHAPITRE 3

EVOLUTIONS MICROSTRUCTURALES LORS D'UN RECUIT UNIQUE EN TEMPS-TEMPERATURE-PRESSION

Ce chapitre s'intéresse aux résultats obtenus dans le cas d'un recuit unique. Tout d'abord, les évolutions à pression atmosphérique seront présentées à travers l'influence de la température et du temps de recuit. Cette partie présentera également la sensibilité du phénomène à la vitesse de chauffe ainsi que les conséquences du recuit sur les cristaux primaires et sur la partie amorphe la plus mobile associée à la température de transition vitreuse. Les évolutions microstructurales seront donc suivies à travers trois éléments du thermogramme : le pic de fusion principal, le pic endothermique associé au recuit (à l'aide de sa température et de son aire) ainsi que la température de transition vitreuse. Ensuite, les évolutions sous pression seront présentées pour le cas des faibles (0,1 à 0,5 MPa) et des hautes (50 à 100 MPa) pressions. Cette partie s'attachera à étudier l'influence séparée de la température, du temps et de la pression de recuit.

3.1. Evolution à pression atmosphérique

Dans le chapitre bibliographique, il a été montré que les matériaux semi-cristallins évoluent lorsqu'ils sont maintenus à une température supérieure à celle de la transition vitreuse. Dans cette partie, leurs évolutions ainsi que leur impact sur les cristaux primaires et sur la phase amorphe vont être observées en étudiant les variations de sa transition vitreuse. De plus, une étude rapide du PVDF permettra de savoir si ce phénomène est généralisable à d'autres semi-cristallins.

3.1.1. Phénomène physique

Lors d'un maintien en température au-dessus de la température de transition vitreuse, une évolution du matériau a lieu. Celle-ci se traduit en calorimétrie par l'apparition d'un pic endothermique dont la température est proche de celle du recuit.

Ce phénomène a été étudié sur une plage de température comprise entre la température de transition vitreuse et la température de cristallisation, soit entre 180°C et 300°C (Figure 3-1).

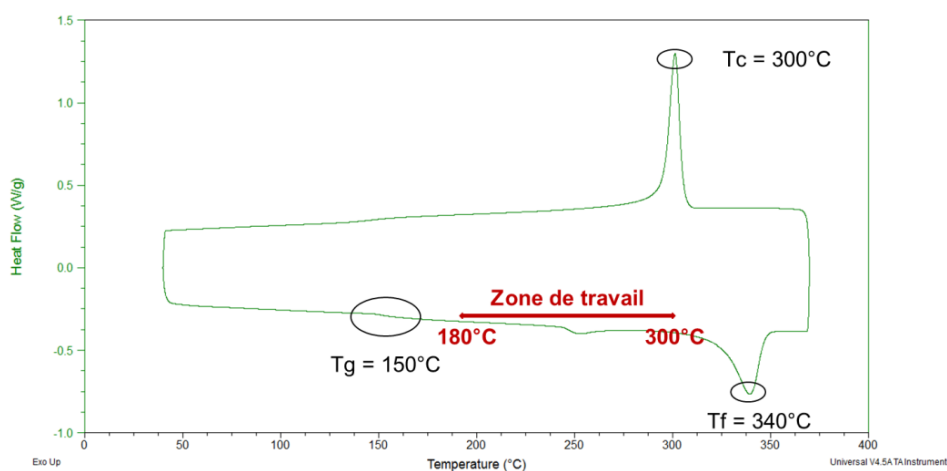


Figure 3-1 : Domaine de température étudié dans le cas du PEEK

3.1.1.1. Influence de la température de recuit T_a

Dans un premier temps, l'influence de la température de recuit a été étudiée à l'aide de recuits de 15 minutes à pression atmosphérique et à des températures T_a de 250, 260, 270, 280, 290 et 305°C. Le recuit à 305°C induit, selon Marand *et al.* [21], un épaissement des cristaux primaires car il se situe à une température supérieure à la température de cristallisation.

La Figure 3-2 montre les thermogrammes obtenus par DSC après recuit. Sur cette figure, on peut observer la présence de pics endothermiques associés aux recuits. Ces pics montrent que le matériau a tendance à évoluer vers un état de moindre énergie durant le recuit. En effet, il faut fournir plus d'énergie thermique lors de la caractérisation, ce qui explique l'apparition de ces pics endothermiques.

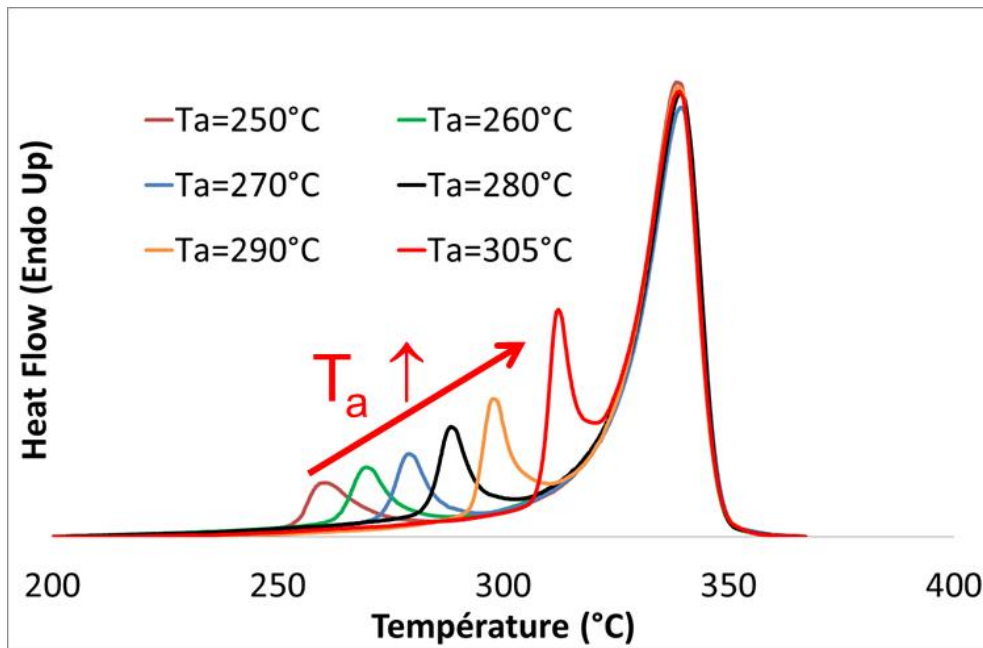


Figure 3-2 : Thermogrammes obtenus en DSC après 15 min de recuit à différentes températures (250, 260, 270, 280, 290 et 305°C)

La Figure 3-3 présente les évolutions de la température et de l'aire des différents pics endothermiques.

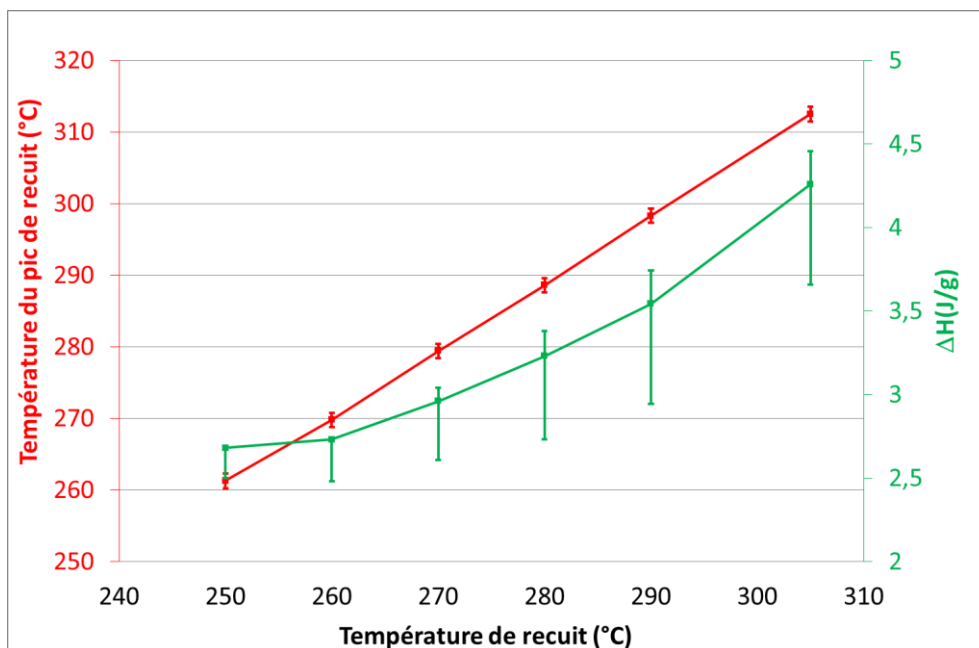


Figure 3-3 : Evolutions de la température et de l'aire du pic de recuit en fonction de la température de recuit

Cette courbe montre une augmentation de la température et de l'aire du pic avec la température de recuit. La température du pic de recuit T_{pic} est toujours supérieure à la température de recuit T_a ; cependant, l'écart entre T_{pic} et T_a diminue lorsque la température de recuit augmente : l'écart entre ces températures $\Delta(T_{pic}-T_a)$ est de 12°C après un recuit à 250°C et diminue jusqu'à $7,5^\circ\text{C}$ pour des recuits à 305°C . L'aire du pic augmente de 2,8 à 4,3 J/g entre ces températures.

La température du pic de recuit suit une évolution linéaire en fonction de la température de recuit, résultat déjà observé dans la littérature. En revanche, l'évolution de l'aire du pic de recuit ne suit pas cette évolution linéaire. Elle augmente peu à basse température, et de manière plus soutenue dans le cas des recuits à plus haute température.

3.1.1.2. Influence du temps de recuit t_a

L'analyse de l'influence du temps de recuit est réalisée pour une température de recuit de 290°C . Les temps de recuits t_a sont de 5, 15, 40, 60 et 120 minutes. La Figure 3-4 montre les thermogrammes obtenus en DSC pour ces différents recuits, tandis que la Figure 3-5 présente l'évolution de la température du pic et de son aire en fonction du temps de recuit.

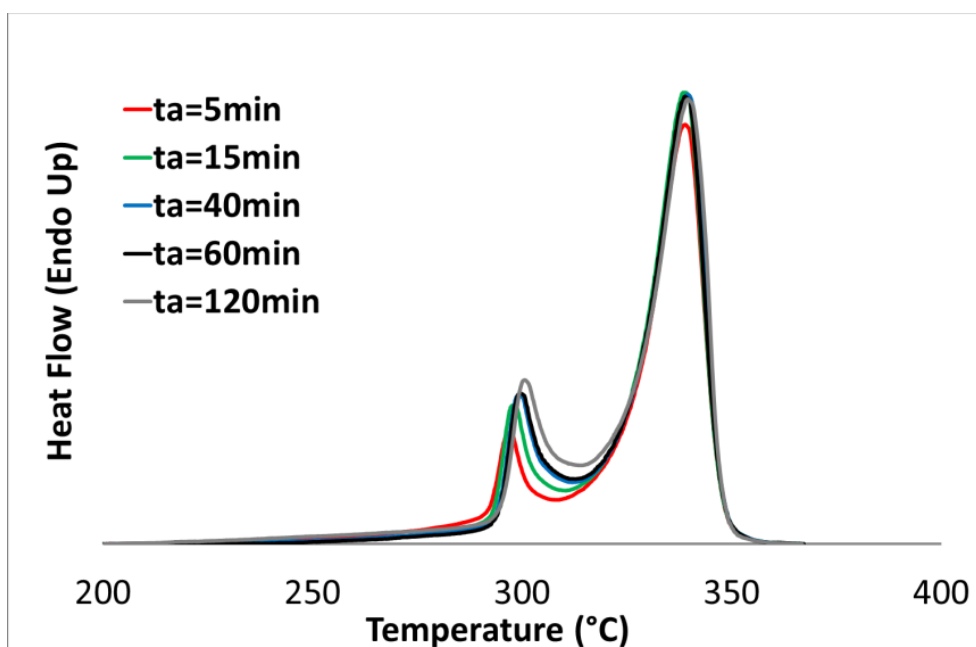


Figure 3-4 : Thermogrammes obtenus en DSC lors d'un recuit à 290°C pendant différents temps (5, 15, 40, 60 et 120 min)

Les résultats obtenus montrent une dépendance de la température et de l'aire du pic associé au recuit avec le temps de recuit. L'aire du pic augmente de 2,6 à 4,5 J/g et sa température augmente de 297 à 301°C lorsque le temps de recuit passe de 5 à 120 minutes. Ces évolutions mettent en évidence une augmentation des « réorganisations locales » avec le temps de recuit. On observe également une dépendance logarithmique de la température du pic de recuit au temps de recuit, ce qui corrobore les résultats observés dans la littérature [21].

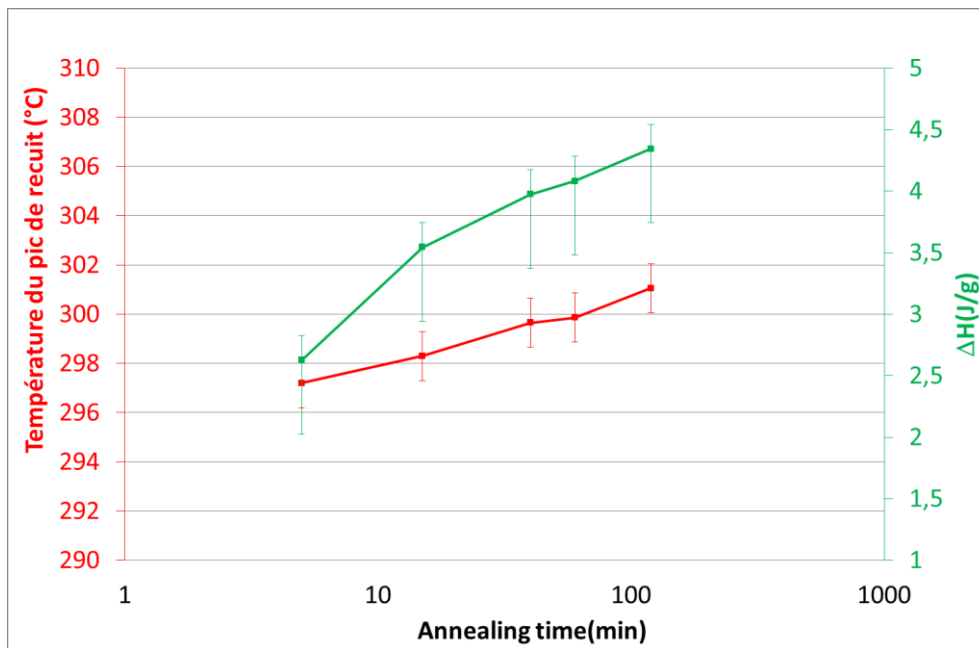


Figure 3-5 : Evolutions de la température du pic de recuit et de son aire en fonction du temps de recuit à 290°C

3.1.1.3. Analogie temps – température de recuit

Les résultats précédents montrent qu'une augmentation, du temps ou de la température de recuit, a qualitativement le même rôle : faire évoluer le matériau vers un état d'énergie de plus en plus faible. Ce phénomène se traduit par une augmentation de la température et de l'aire du pic endothermique associé au recuit. Une analogie temps – température peut donc être discutée à partir de recuits de 5 à 60 minutes et à différentes températures (180°C, 210°C, 250°C, 290°C et 305°C) dans le cas présent.

Les valeurs associées à cette évolution sont les suivantes : $\Delta T_{pic}/\Delta T_a = 0,93$ pour un recuit de 15 min et $\Delta T_{pic}/\Delta t_a = 0,05^\circ C/min$ pour un recuit à 290°C. Il est donc possible d'estimer qu'une augmentation de la température de recuit de 20°C peut s'apparenter à une augmentation du temps de recuit de 400 minutes.

Les caractéristiques (température et aire) du pic de recuit obtenu en DSC sont représentées en fonction de la température et du temps de recuit sur la Figure 3-6 et sur la Figure 3-7.

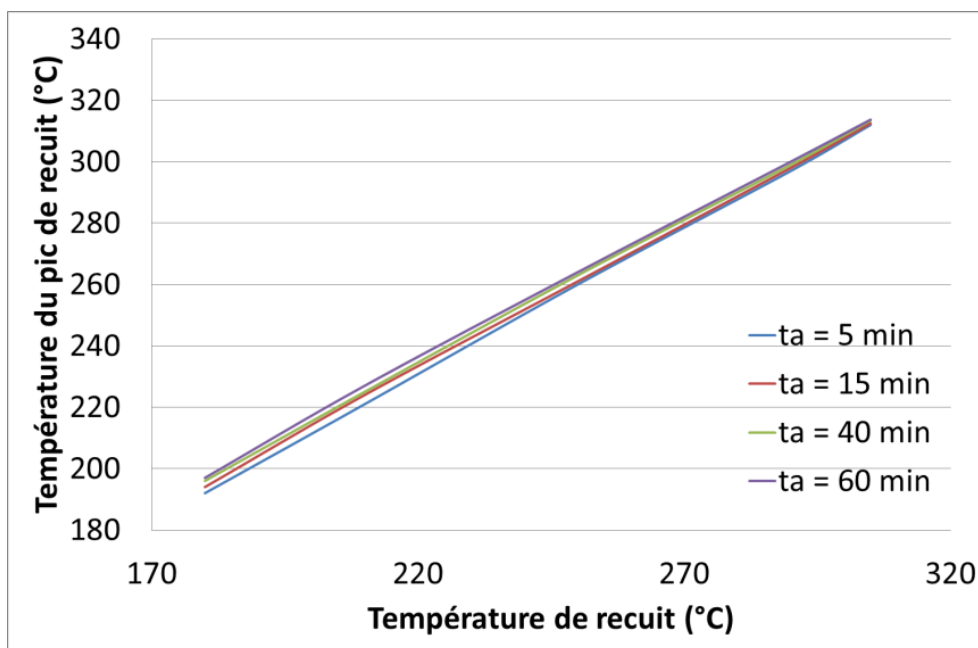


Figure 3-6 : Evolutions de la température du pic de recuit en fonction de la température de recuit pour différents temps (5, 15, 40 et 60 min.) Incertitude : +/- 1°C

La Figure 3-6 montre que lorsque la température de recuit augmente, la sensibilité de la position du pic au temps de recuit diminue. En effet, pour une température de recuit de 180°C, $\Delta T_{pic}/\Delta t_a = 0,09^\circ C/min$ tandis que pour un recuit à 290°C, $\Delta T_{pic}/\Delta t_a = 0,05^\circ C/min$. En revanche, la Figure 3-7 montre que, dans le cas de températures de recuit faibles (inférieures à 250°C), l'aire du pic de recuit est quasi constante, quel que soit le temps de recuit. En effet, pour une température de recuit de 180°C, $\Delta(\Delta H_{pic})/\Delta t_a = 0,002 J/g/min$. En revanche, pour un recuit à 290°C, l'évolution de l'aire du pic en fonction du temps de recuit est plus marquée : $\Delta(\Delta H_{pic})/\Delta t_a = 0,02 J/g/min$. On observe donc

une sensibilité au temps de recuit opposée pour l'aire et la position du pic de recuit : aux températures de recuit les plus basses, le temps de recuit agit principalement sur la position tandis que l'aire est plus sensible au temps pour des températures de recuit proches de la fusion.

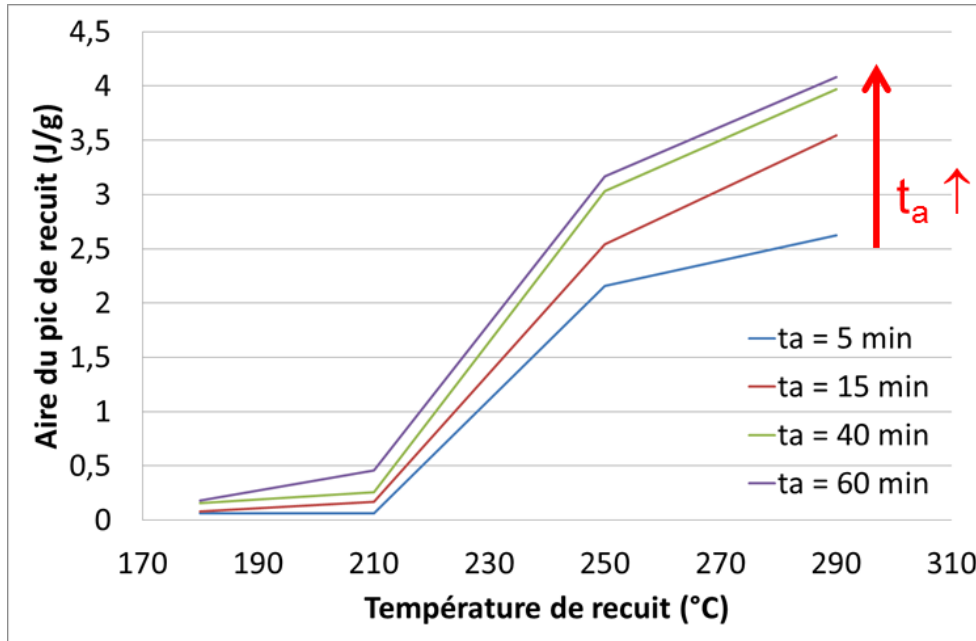


Figure 3-7 : Evolutions de l'aire du pic de recuit en fonction de la température de recuit pour $t_a = 5, 15, 40$ et 60 min

La Figure 3-7 montre également que lorsque la température de recuit diminue, l'aire du pic diminue aussi fortement, passant de 4,3 à 0,06 J/g. En effet, plus la température de recuit se rapproche de la température de transition vitreuse, plus le pic de recuit va disparaître. Ces résultats mettent donc en évidence que l'évolution du matériau vers un état de moindre énergie va être de plus en plus difficile lorsqu'on va s'approcher de la température de transition vitreuse.

La Figure 3-8 montre que l'écart entre la température du pic et la température de recuit $\Delta(T_{pic}-T_a)$ diminue lorsque la température de recuit augmente, le pic de recuit allant jusqu'à se mêler au pic de fusion lorsque l'on se rapproche de la température de fusion. Cet écart passe de 14°C pour un recuit à 180°C pendant 15 minutes à 7,5°C pour un recuit à 305°C pendant 15 minutes. Lors d'une augmentation de la température de recuit, les mouvements moléculaires mis en jeu deviennent de plus en plus fréquents et les barrières énergétiques

franchissables de plus en plus hautes. On peut donc imaginer que les évolutions liées à la position du pic de recuit sont limitées par la proximité des lamelles cristallines.

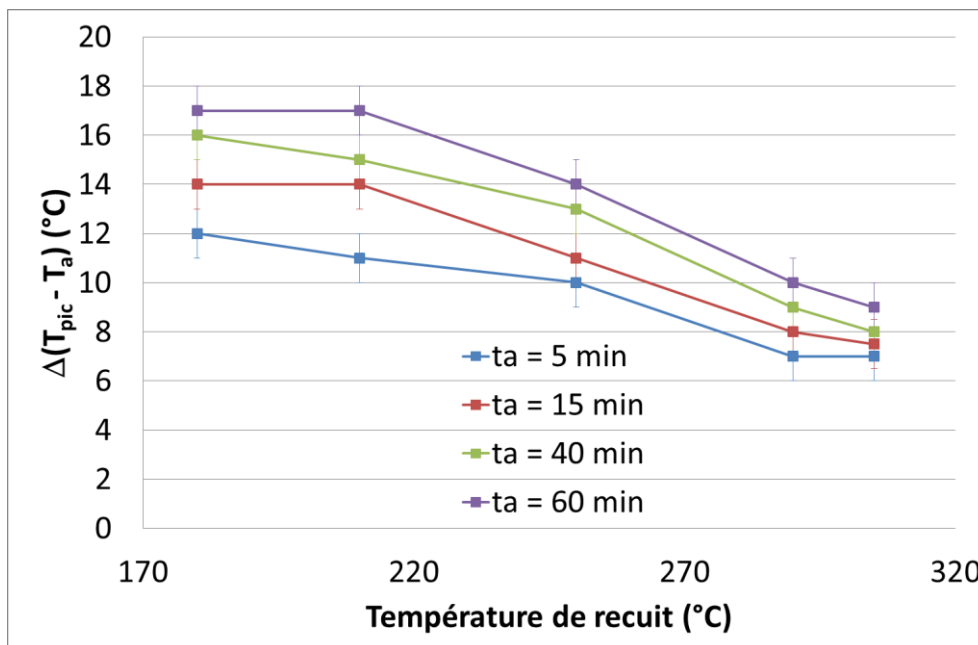


Figure 3-8 : Evolutions de $\Delta(T_{pic}-T_a)$ en fonction de la température et du temps de recuit

Ces résultats sont similaires à ceux issus de la littérature : lors d'une augmentation de la température ou du temps de recuit, la température et l'aire du pic endothermique associé au recuit vont augmenter [19-21]. Cependant, la gamme de température de recuit utilisée est nettement plus large que celle généralement étudiée dans la littérature, en particulier autour de la transition vitreuse, des résultats nouveaux ont pu être mis en évidence :

- ✓ **La sensibilité de la position du pic au temps de recuit est différente suivant la température de ce recuit : lors de recuit à faible température, la température du pic augmente de manière plus importante qu'à haute température.** Ce phénomène peut être interprété de la manière suivante : lors d'une augmentation de la température, l'énergie potentielle du système va augmenter et toutes les transitions se produiront de plus en plus rapidement à l'intérieur du système. Le nombre de sauts moléculaires étant de plus en plus élevé, cela va jouer sur les aspects spatio-temporels en augmentant la portée spatiale des « basins ». La taille des groupements concernés va donc augmenter et ceux-ci vont probablement se retrouver limités par les lamelles cristallines voisines. Ce

phénomène pourrait donc limiter la taille des domaines concernés par les mouvements moléculaires. A haute température, la taille de ces domaines évoluerait donc peu avec le temps de recuit, expliquant ainsi la faible évolution de la température du pic de recuit. A l'inverse, à faible température, les transitions se produisent beaucoup plus lentement et la taille des domaines concernés par les mouvements moléculaires est beaucoup plus faible. Elle ne serait donc pas affectée par les cristaux primaires et pourrait donc évoluer plus facilement, d'où la plus forte évolution de la température du pic associé au recuit.

- ✓ ***A basse température, l'aire du pic varie très peu avec le temps de recuit. A contrario, à haute température, la variation est plus importante.*** A basse température, la vitesse de transition entre les sites est réduite, ce qui empêche donc de perfectionner la « mise en ordre » déjà effectuée : l'aire du pic ne devrait donc pas ou peu augmenter. En revanche, lorsque la température de recuit est plus élevée, l'agitation moléculaire devient de plus en plus importante et pourrait permettre de perfectionner les « réorganisations locales », ce qui se traduirait par une forte augmentation de l'aire du pic.
- ✓ ***L'aire du pic et sa température ne semblent donc pas traduire les mêmes phénomènes.*** L'aire du pic pourrait être reliée au perfectionnement tandis que la température du pic serait associée à la taille des domaines concernés par les « réorganisations locales ».

3.1.1.4. Influence de la vitesse de chauffe

Lors de la caractérisation par DSC, la vitesse de chauffe imposée peut avoir une influence sur les différentes propriétés thermiques mesurées. En effet, les différentes transitions dans un polymère sont sensibles de manière différente à la vitesse de chauffe. La fusion étant une transition de premier ordre, elle n'est pas sensible à la vitesse de chauffe, contrairement à la transition vitreuse. Ces différentes dépendances justifient le fait que l'on regarde l'impact de la vitesse de chauffe sur la signature calorimétrique du phénomène étudié. Marand [21] met en évidence que lors de recuit à haute température (> 300°C), la température du pic de

recuit augmente avec la vitesse de chauffe tandis que la température de fusion reste constante.

Dans cette étude, l'influence de la vitesse de chauffe est étudiée pour des recuits à plus faible température. Le but principal de cette étude paramétrique est d'essayer de déterminer si le phénomène induisant le pic endothermique associé au recuit est similaire au phénomène induisant le pic fusion des cristaux primaires. Différentes valeurs de vitesse de chauffe (0,5, 2, 5, 10 et 20°C/min) sont utilisées pour caractériser des recuits à 250°C pendant 15 min.

La Figure 3-9 présente les différents thermogrammes obtenus. Cette figure illustre la limitation de la DSC pour une faible vitesse de chauffe ($\leq 2^\circ\text{C}/\text{min}$) où les signaux sont fortement bruités.

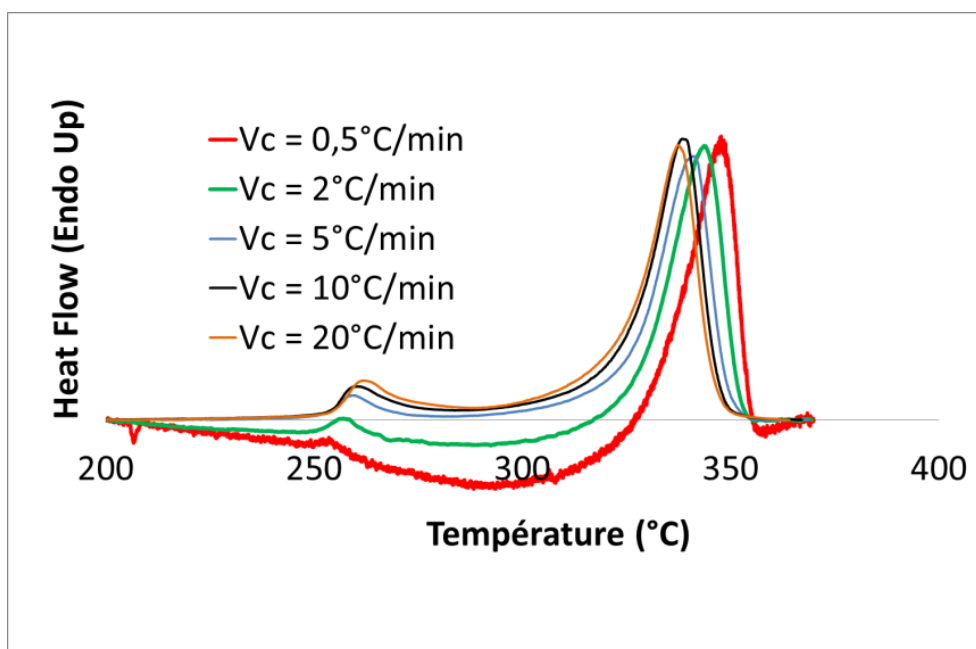


Figure 3-9 : Thermogrammes obtenus en DSC pour des recuits de 15 min à 250°C avec des vitesses de chauffe variables (0,5, 2, 5, 10 et 20°C/min)

On observe sur ces thermogrammes la présence de deux pics endothermiques, l'un associé au recuit et l'autre à la fusion des cristaux primaires. Les valeurs des températures des différents pics sont recensées dans le Tableau 3-1 et tracées en fonction de la vitesse de chauffe sur la Figure 3-10. Cette figure montre une différence d'évolution entre la température du pic de fusion et celle du pic de recuit. La position de ces deux pics évolue

avec la température mais le pic associé au recuit se décale vers les hautes températures lorsque la vitesse de chauffe augmente, tandis que la température du pic de fusion a tendance à diminuer.

Vitesse de chauffe (°C/min)	Tpic (°C)	Tfusion (°C)
0,5	254	348
2	257	344
5	259	341
10	260	339
20	261	337

Tableau 3-1 : Données obtenues en DSC lors d'une variation de la vitesse de chauffe

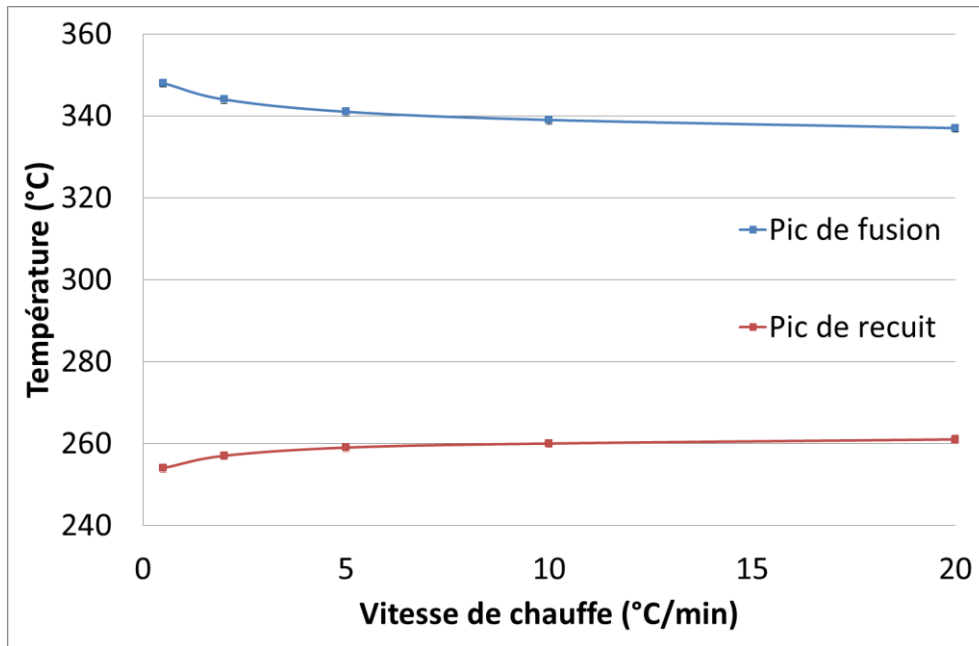


Figure 3-10 : Evolutions de la température des pics de fusion et de recuit en fonction de la vitesse de chauffe

Les variations de l'aire du pic de recuit ont également été observées : la Figure 3-11 décrit ces évolutions en fonction de la vitesse de chauffe (augmentation de 0,3 à 3,0 J/g). Celle du pic de fusion n'a pas été représentée car elle reste constante (39 J/g). Comme pour les températures de pic, une évolution différente de l'aire du pic de recuit et de l'aire du pic de fusion est mise en évidence.

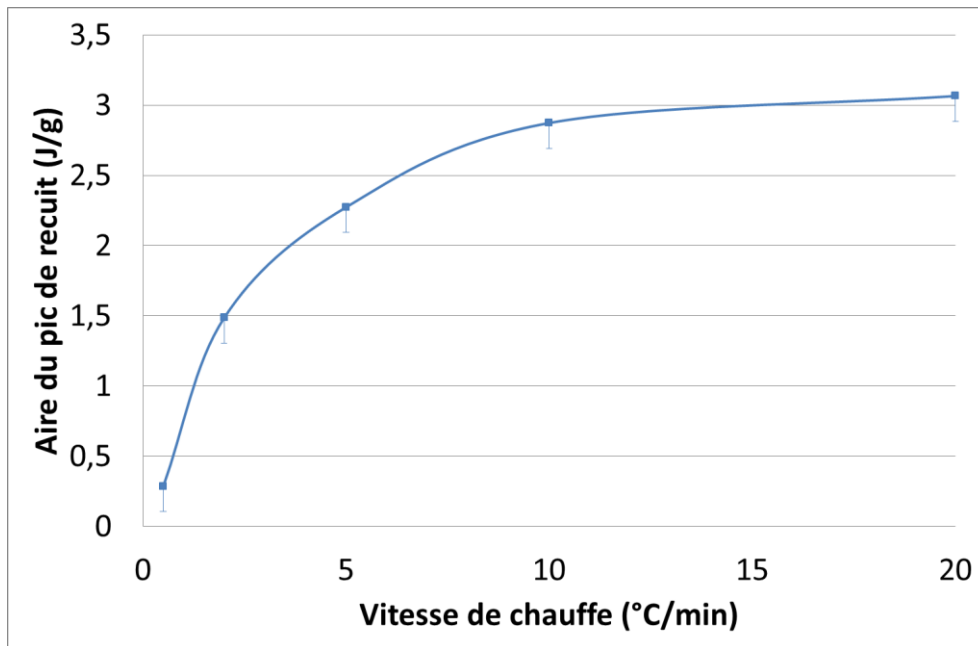


Figure 3-11 : Evolutions de l'aire du pic de recuit en fonction de la vitesse de chauffe

Cette étude paramétrique montre des résultats similaires à ceux de Marand dans le cas de vitesses de chauffe élevées ($> 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$). La nouvelle gamme de vitesse de chauffe explorée lors de cette étude ($< 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) montre en revanche que la température de fusion varie.

Ces résultats mettent en évidence que les évolutions microstructurales observées lors de maintien en temps et température ont un comportement qui diffère de celui du phénomène de fusion – cristallisation. Si les évolutions microstructurales associées au recuit s'apparentaient à une simple fusion, la position ainsi que l'aire du pic de recuit ne varieraient pas. En revanche, dans le cas d'un phénomène correspondant à du vieillissement physique, une « transition vitreuse » serait mêlée au pic de recuit expliquant ainsi sa dépendance à la vitesse de chauffe.

3.1.2. Influence des recuits sur la température de transition vitreuse

Les résultats précédents ont montré que lors de maintiens en température, le matériau minimisait son énergie potentielle ce qui se traduit par des « réorganisations locales » qui peuvent affecter les différentes phases du matériau. Nous avons donc regardé l'impact des

différents recuits réalisés dans les paragraphes 3.1.1.1 et 3.1.1.2 sur la fraction la plus mobile de phase amorphe caractérisée par la température de transition vitreuse.

La Figure 3-12 représente l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction du temps de recuit pour une température donnée (290°C ; courbe rouge) et de la température de recuit pour un temps donné (15 minutes ; courbe verte). On peut voir que la température de transition vitreuse diminue lorsque la température de recuit augmente. En ce qui concerne l'impact du temps de recuit, les variations de T_g sont très proches de la dispersion expérimentale et il est donc difficile d'énoncer clairement un effet de celui-ci. La tendance observée est néanmoins similaire à celle observée par Marand *et al.* [21] et celle observée par Cebe *et al.* [19] qui expliquent la diminution de la T_g par une relaxation des contraintes dans la phase amorphe.

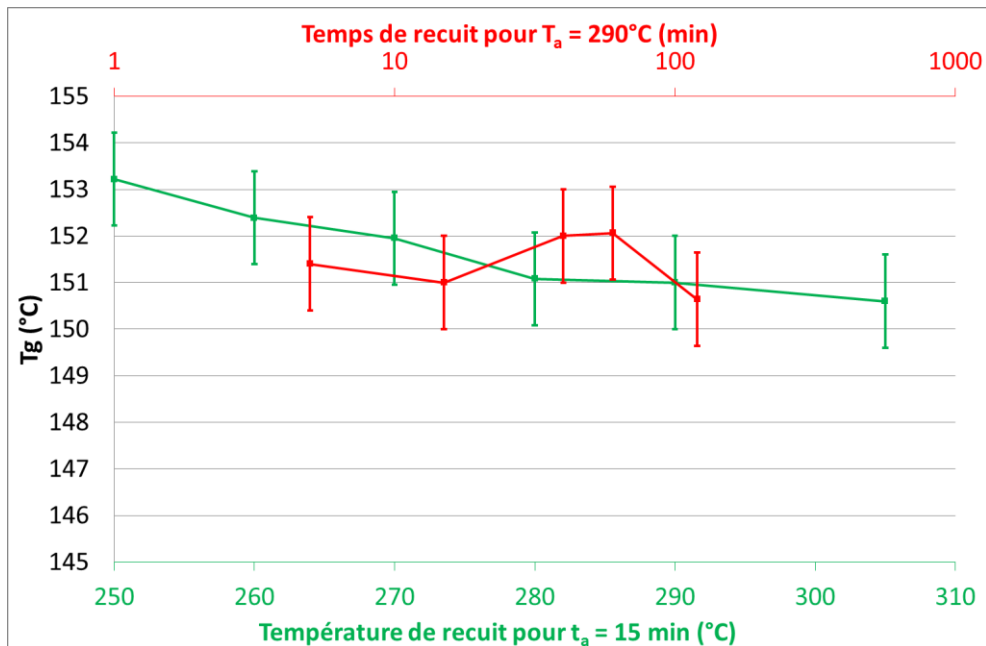


Figure 3-12 : Evolutions de la température de transition vitreuse en fonction du temps de recuit (axe supérieur des abscisses) et de la température (axe inférieur des abscisses)

Les résultats précédents montrent que la température de transition vitreuse augmente de 3°C lors de la réalisation d'un recuit à 250°C. Cependant, on peut se demander à partir de quelles conditions de recuit cette température commence à augmenter. Le fait de réaliser un recuit, quelle que soit sa température, augmente-il directement les contraintes dans l'amorphe qui se relaxera lors du maintien ? Afin de répondre à ces questions, une étude des

variations de la température de transition vitreuse lors de la réalisation de recuit à plus basse température a été effectuée.

La Figure 3-13 montre les évolutions de la température de transition vitreuse pour des températures de recuits variant de 180°C à 290°C pendant différents temps allant de 5 à 60 minutes.

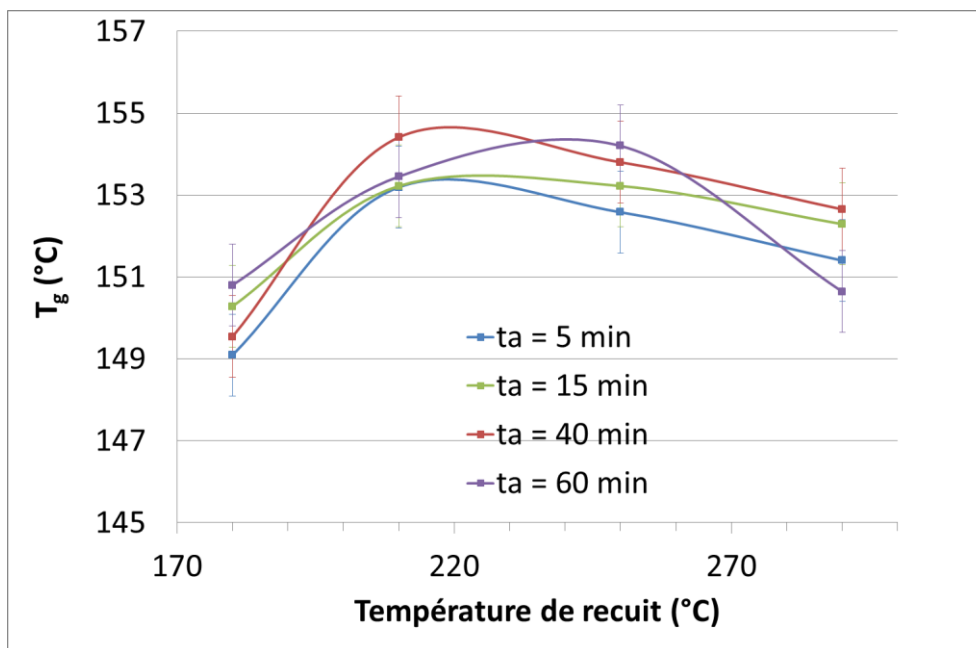


Figure 3-13 : Evolutions de la température de transition vitreuse en fonction de la température de recuit pour différents temps de recuit (5, 15, 40 et 60 min)

Cette figure met en évidence un maximum, situé aux alentours de 210°C, avant lequel la T_g augmente avec la température de recuit. On observe donc que, lors de recuits à faibles températures, la température de transition vitreuse du matériau n'est pas modifiée par rapport au matériau vierge. L'augmentation progressive de la température de transition vitreuse sur des recuits situés entre 180 et 210°C traduit une augmentation des contraintes dans la partie la plus mobile de la phase amorphe. De plus, le temps de recuit ne semble pas modifier significativement les valeurs de T_g obtenues, contrairement aux résultats de Marand [21]. Lors de ses travaux, il montre que la température de transition vitreuse augmente avec le temps de recuit pour des temps de recuit très longs (jusqu'à 800 minutes). Le plus grand temps étudié lors de cette étude (60 minutes) ne permet pas de mettre en évidence un effet significatif du temps de recuit sur la transition vitreuse.

Les résultats obtenus sur la variation de la température de transition vitreuse montrent que le fait de réaliser un recuit va augmenter les contraintes dans la phase amorphe. Cependant, l'augmentation de l'agitation moléculaire avec la température de recuit va permettre à la phase amorphe de relaxer, la T_g du matériau revenant à sa valeur d'origine pour des températures de recuit supérieures à 300°C.

Ces résultats mettent en évidence que lors de la réalisation d'un maintien en temps et température, toute la phase amorphe est affectée, que ce soit la partie confinée de la phase amorphe ou la partie la plus mobile. Il semble donc très difficile de parler de phases indépendantes entre l'amorphe le plus mobile et l'amorphe confiné.

3.1.3. Influence sur les cristaux primaires

Dans la partie précédente, il a été mis en avant l'influence d'un recuit effectué entre la température de transition vitreuse (T_g) et la température de fusion (T_f) sur les modifications microstructurales induites dans la phase amorphe la plus mobile. Cette partie considère l'influence de ce recuit sur les cristaux primaires.

Pour détecter une modification éventuelle de ces cristaux, l'aire et la position du pic principal de fusion ont été analysées.

Sur la Figure 3-2 et la Figure 3-4, aucune variation significative du pic de fusion principal n'est observée, que ce soit en fonction de la température ou du temps de recuit. La position du pic ainsi que son aire ne varient pas de manière probante. Ce résultat pourrait montrer que les cristaux primaires ne sont pas affectés par les évolutions de microstructure associées au nouveau pic endothermique. Cependant, la méthode de caractérisation par DSC ne donne que des informations partielles sur la cristallinité du matériau. Un essai de diffraction des rayons X aux grands angles a donc été réalisé sur un échantillon recuit 10 minutes à 300°C. La Figure 3-14 compare les diffractogrammes obtenus sur un échantillon vierge et sur l'échantillon recuit. On peut tout d'abord observer que l'amplitude des pics associés à la phase cristalline augmente mais qu'aucune nouvelle phase n'apparaît.

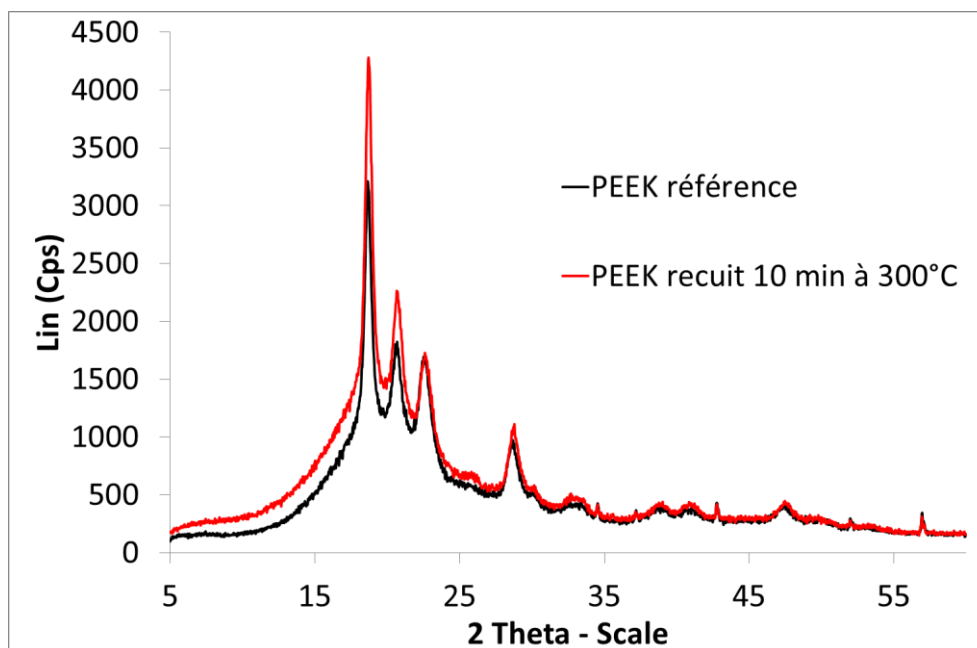


Figure 3-14 : Diffractogrammes obtenus par DRX sur un échantillon de PEEK vierge (noir) et un échantillon recuit 10 min (rouge) à 300°C

Afin de caractériser la phase cristalline en WAXS, il est nécessaire de déconvoluer le halo amorphe. Cependant, cela pose une question importante : le halo amorphe doit-il être modifié entre l'échantillon vierge et l'échantillon recuit ? En effet, si la phase amorphe évolue lors du recuit, pourquoi le halo amorphe n'évoluerait-il pas ?

L'augmentation d'amplitude des pics associés à la phase cristalline a déjà été montrée par Blundell [69] lors de recuits allant de 250°C à 300°C. Ce résultat est expliqué par une augmentation du taux de cristallinité. Cependant, lors de cette étude, la déconvolution du halo amorphe n'est pas présentée. Les hypothèses de déconvolution du halo amorphe rendent donc l'analyse de ces diffractogrammes très discutable, c'est pourquoi très peu d'essais de diffraction des rayons X ont été réalisés dans cette étude. De plus, le cas des températures de recuits inférieures à la température de cristallisation n'a pas pu être testé à cause des conditions expérimentales. Il n'a pas été possible de passer en WAXS les échantillons recuits en DSC pour des questions de géométrie d'échantillons.

3.1.4. Similitude avec phénomène au PVDF

Afin de vérifier que l'évolution vers un état de moindre énergie n'est pas propre au PEEK, des essais ont également été réalisés sur le Polyfluorure de vinylidène. Pour ce faire, les mêmes conditions expérimentales que lors des recuits sur le PEEK ont été utilisées.

Les recuits sur le PVDF ont été réalisés à des températures allant de 100 à 140°C pour des temps variant de 5 à 120 minutes, la température de transition vitreuse se situant aux alentours de -40°C et la température de fusion à 170°C.

La Figure 3-15 présente les thermogrammes obtenus en DSC pour des recuits de 15 minutes à 100, 115, 125, 132 et 140°C. On observe tout d'abord que le pic ressemble davantage à un saut de C_p se rapprochant d'une transition vitreuse qu'à un pic avec un maximum bien résolu comme dans le cas du PEEK. Cette observation appuie l'éventualité d'un phénomène de relaxation structurale. En effet, dans ce cadre de raisonnement, le pic endothermique associé au recuit se composerait d'une transition vitreuse et d'un pic ayant une aire relativement faible. Le PVDF n'ayant pas de cycles aromatiques, le phénomène de *pi-stacking* ne se produira pas et donc l'aire du pic n'est plus prédominante par rapport au saut de capacité calorifique associé au passage de transition vitreuse. On observe, comme pour le PEEK, que la température du pic du recuit est supérieure à la température de recuit. L'écart $\Delta(T_{pic}-T_a)$ vaut 8,5°C pour un recuit à 100°C et 5,1°C pour un recuit à 140°C (Figure 3-16). De plus, comme sur le PEEK, la température du pic de recuit augmente avec la température de recuit passant de 108,5°C à 145,1°C. Dans le cas du PVDF, $\Delta T_{pic}/\Delta T_a = 0,92$, ce qui est très proche de la valeur obtenue dans le cas du PEEK (0,93). La température de recuit a donc un effet très similaire pour les deux matériaux.

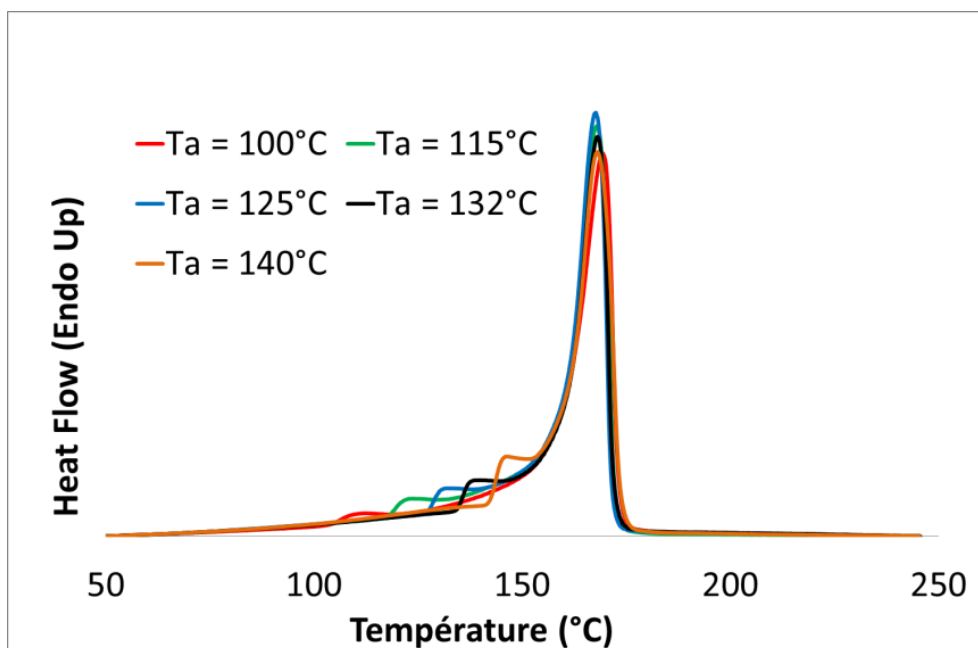


Figure 3-15 : Thermogrammes obtenus en DSC sur du PVDF pour des recuits de 15 min à différentes températures (100, 115, 125, 132 et 140°C)

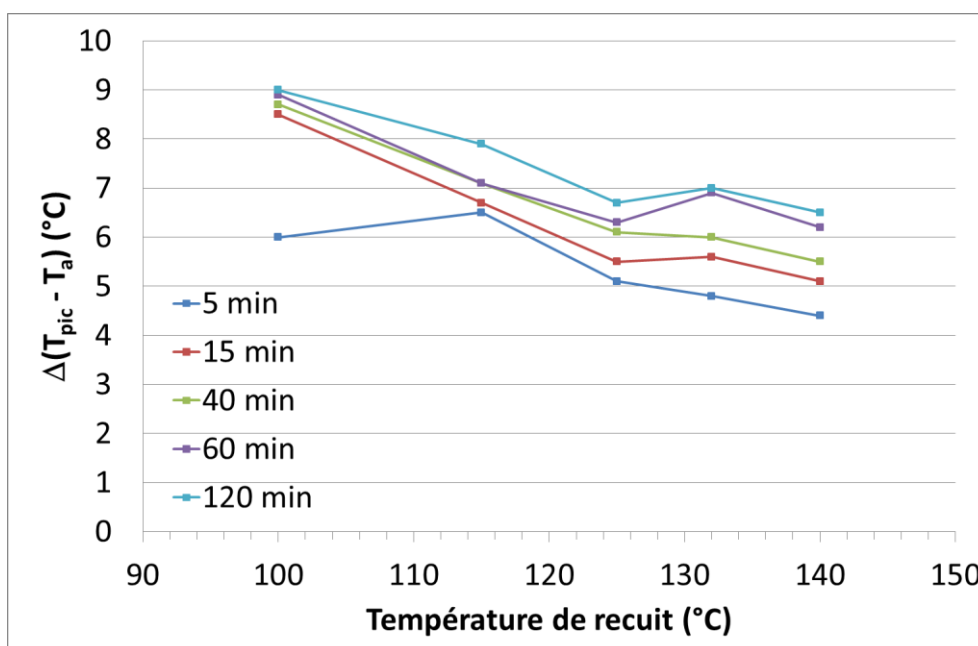


Figure 3-16 : Evolutions de $\Delta(T_{pic}-T_a)$ en fonction de la température et du temps de recuit pour le PVDF

L'influence du temps de recuit sur les évolutions microstructurales du PVDF est présentée sur la Figure 3-17. Les recuits ont été réalisés à 125°C pour des temps t_a variant de

5 à 120 minutes. Comme précédemment, une augmentation de la température du pic endothermique associé au recuit avec le temps de maintien est observée. Cependant, cette augmentation est beaucoup plus faible que lors des recuits réalisés sur le PEEK. Les « réorganisations locales » du PVDF sont donc moins sensibles au temps que celles du PEEK ($\Delta T_{pic}/\Delta t_a = 0,02^\circ\text{C}/\text{min}$ pour le PVDF contre $0,07^\circ\text{C}/\text{min}$ pour le PEEK).

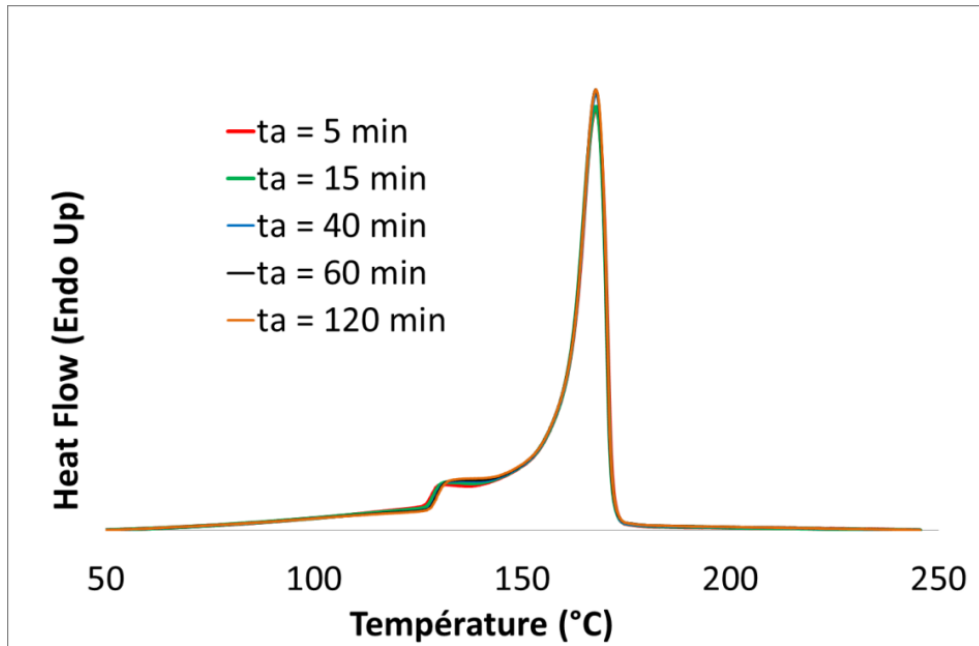


Figure 3-17 : Thermogrammes obtenus en DSC sur du PVDF pour des recuits à 125°C pendant différents temps (5, 15, 40, 60 et 120 min)

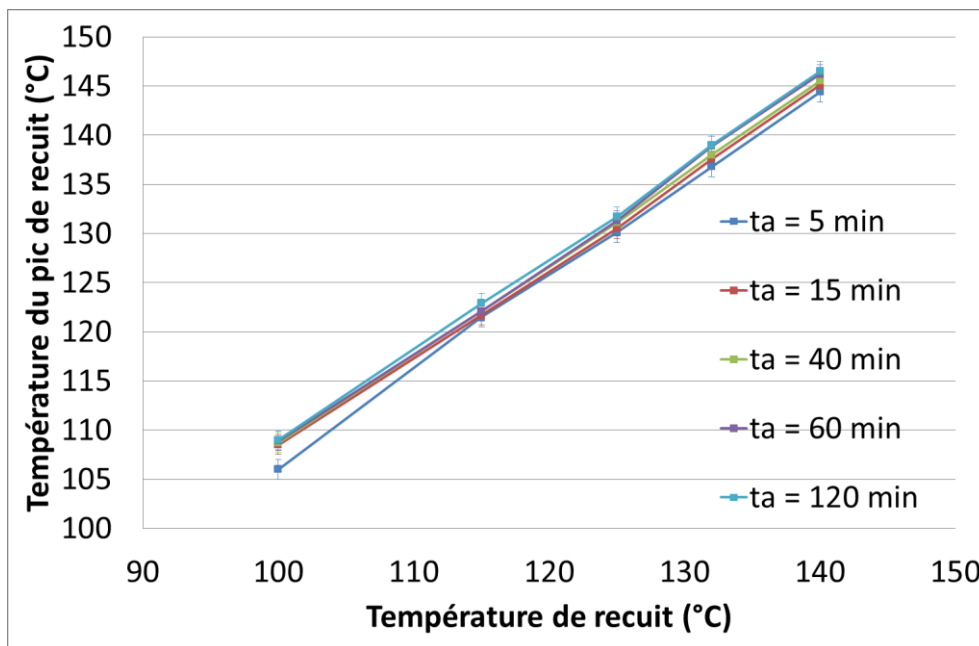


Figure 3-18 : Evolutions de la température du pic de recuit en fonction de la température de recuit pour différents temps de recuits (5, 15, 40, 60 et 120 min)

L'évolution de la température du pic en fonction de la température de recuit a été représentée pour différents temps (Figure 3-18). Cette évolution montre une forte sensibilité à la température ($\Delta T_{pic}/\Delta T_a = 0,91$) mais une variation faible liée au temps de recuit. Les évolutions de l'aire du pic de recuit dans le PVDF n'ont pas été fortement étudiées car la forme du pic de recuit ne permet pas d'obtenir des valeurs d'aire significatives.

Les résultats montrent que le PVDF est un matériau qui va, comme le PEEK, évoluer vers un état de moindre énergie. Cependant, sa sensibilité au temps est beaucoup plus faible, ceci pouvant être lié à son fort taux de cristallinité (de l'ordre de 60%).

Synthèse : Les données bibliographiques obtenues à pression atmosphérique [18, 20-22, 63, 66, 67] montrent des changements microstructuraux pour un certain nombre de polymères semi-cristallins lorsqu'ils sont maintenus à une température constante supérieure à la température de transition vitreuse. Ces modifications ont été étudiées par différentes techniques expérimentales. La question clé de ce travail porte sur le type de mécanismes associés au signal calorimétrique. Les travaux antérieurs distinguent deux régimes : (i) au-

dessus de la température de cristallisation, où l'on observe un processus d'épaississement des lamelles cristallines détectable notamment sur les diffractogrammes de rayons X [18, 21, 69] et (ii) en dessous de la température de cristallisation, où la nature des mécanismes associés aux évolutions n'a pas pu être clairement établie. Des phénomènes de cristallisation secondaire ou de phase amorphe rigide sont tour à tour évoqués par les auteurs. Le problème vient de la faible différence entre la création de petits cristaux associés à un phénomène de cristallisation et la définition de petits domaines évoluant vers un état de moindre énergie comme dans le cas de la relaxation structurale d'un amorphe massif. Seuls quelques résultats, comme ceux apportés par Neidhofer et al. [20] obtenus par RMN dans un polyfluorure de vinylidène (PVDF), ont montré que les mouvements moléculaires avaient lieu dans la phase amorphe et non à proximité des cristaux primaires. La présente étude aborde de préférence ce domaine de température inférieure à la température de cristallisation où de nombreuses questions restent en suspens.

Les caractéristiques générales décrites dans la littérature sur le PVDF [20] ou le PEEK [21] à pression atmosphérique ont été confirmées lors de cette étude. La signature calorimétrique du recuit se traduit par un pic endothermique dont le maximum est situé au-dessus de la température de recuit. Il est possible que ce pic résulte de phénomènes de fusion – recristallisation – fusion au cours du scan de DSC lui-même. Cependant, ce phénomène semble peu probable, la signature observée en calorimétrie étant directement liée à l'existence du recuit. En effet, le pic endothermique est modifié lors de la modification des paramètres de recuits, que ce soit le temps ou la température. Observer les variations du pic endothermique associé au recuit revient donc à caractériser les mécanismes du recuit eux-mêmes. De plus, lors de la réalisation d'une seconde chauffe dans la DSC, aucun pic endothermique n'est observé hormis celui correspondant à la fusion des cristaux primaires.

L'aire du pic de recuit est très inférieure à celle du pic de fusion : 3-4% de la surface du pic de fusion principal. Cette aire correspond donc à environ 1% de la fraction cristalline, ce qui ne corrobore pas l'idée de cristaux bien définis dans toute la phase amorphe. Si de très petits cristaux avaient été nucléés, la distinction entre les « véritables cristaux » et les « domaines réarrangés » deviendrait très ténue. On peut imaginer que la phase amorphe puisse gagner en ordre sans pour autant cristalliser du fait des contraintes topologiques, se transformant

ainsi en mésophase. La signature calorimétrique très marquée peut surprendre pour une relaxation structurale en regard de ce qui est habituellement mesuré dans les amorphes massifs vitreux. Cependant, le PEEK est composé de cycles aromatiques. Du fait du couplage de ces cycles par pi-stacking, ce polymère est tout particulièrement capable de générer ce type de mésophase [81, 82]. Cela expliquerait le gain d'énergie élevé, associé à une signature calorimétrique très marquée.

Le pic endothermique associé au recuit est caractérisé à travers son aire et sa température qui augmentent à la fois avec le temps et la température de recuit (t_a et T_a). Les évolutions de l'aire du pic de recuit et de sa température n'ont pas été interprétées séparément dans la littérature. Cette augmentation traduit un gain énergétique croissant au cours du recuit pouvant être rapproché à la fois de celui obtenu sur les polymères amorphes vitreux après une relaxation structurale et de celui associé au phénomène de cristallisation secondaire. Les augmentations simultanées de l'aire et de la température du pic de recuit en fonction de la température et du temps de recuit peuvent suggérer l'éventualité d'une équivalence $T_a - t_a$ au sens où des paires $T_a - t_a$ pourraient conduire aux mêmes signatures calorimétriques. La question d'une équivalence entre les deux (jamais quantifiée dans la littérature) peut donc être posée.

D'un point de vue « cristallisation », ces augmentations de température et d'aire suggèrent que la taille ainsi que la quantité et/ou le nombre de cristaux vont augmenter avec le temps ou la température de recuit.

D'un point de vue « relaxation structurale », pour une température T_a donnée, les sites explorés sont fixés et lorsque le temps t_a augmente, le nombre de sauts vers des états de moindre énergie définis augmente. L'énergie dans un « bassin » donné est minimisée. Lors d'une augmentation de la température T_a , de l'énergie thermique est injectée en changeant ainsi les sites accessibles. Du coup, pour un même temps t_a , la fréquence de sauts est augmentée, y compris vers des états de plus basse énergie. L'énergie dans des « bassins » plus larges est donc minimisée. Dans les deux cas, le gain d'énergie augmente par rapport au début du recuit. Quantitativement, l'effet d'une augmentation de T_a est plus marquante que celle de t_a . Il peut néanmoins exister une différence liée au changement de largeur des

« basins » quand T_a augmente, différence qui pourrait être associée à des portées spatiales plus grandes des phénomènes et peut-être à un décalage du pic.

Pour aller plus loin dans la distinction entre position et aire du pic, il a été observé des évolutions différentes en fonction des températures de recuit. En effet, lors de recuits à haute température, l'aire du pic de recuit est beaucoup plus sensible au temps de recuit que sa température, tendance qui est inversée dans le cas de recuits à basse température. Si on interprète ce résultat d'un point de vue « cristallisation », la position du pic étant associée à la taille des cristaux et l'aire au volume total de cristaux, cela correspondrait à une augmentation de la taille des cristaux plus marquée à basse température ce qui s'associerait à de la croissance et à une augmentation de la quantité de cristaux et donc plutôt un phénomène de germination à haute température. Ce phénomène semble plutôt contradictoire avec la littérature sur la cristallisation qui rapporte que l'optimum de la croissance se situe aux températures les plus hautes, tandis que l'optimum de la germination se situe à des températures plus basses.

Si ce résultat est associé à une vision de type « relaxation structurale » comme dans les amorphes massifs, les recuits à basse température augmenteraient les zones affectées par les « réarrangements locaux ». La microstructure autour des cycles aromatiques serait donc améliorée, mais sur des domaines de taille limitée. En revanche, à haute température, la chute dans des puits de potentiel de plus en plus bas favoriserait le perfectionnement des « mises en ordre » en augmentant la stabilité.

Les relations entre les « réarrangements locaux » de la fraction hors équilibre de l'amorphe et les phases bien identifiées du matériau, i.e. la partie amorphe la plus mobile et les cristaux primaires, ont été étudiées à travers les évolutions simultanées de la température de transition vitreuse et du pic de fusion principal.

Après recuit, aucune modification du pic de fusion principal n'a été observée. Ce résultat amène à penser que les cristaux primaires ne sont pas affectés par les « mises en ordre » réalisées au cours du recuit. En revanche, la température de transition vitreuse du matériau est modifiée. Dans le cas de recuit à pression atmosphérique, elle augmente pour des recuits

à basse température puis rediminue pour des températures de recuits supérieures à 250°C. Dans un premier temps, le phénomène de pi-stacking va donc contraindre l'amorphe le plus mobile. Dans un second temps, à plus haute température, les mouvements moléculaire étant plus aisés, la fraction la plus mobile de l'amorphe pourra relaxer. Les évolutions conjointes des « deux » phases amorphes (la phase amorphe confinée et la phase amorphe la plus mobile) montrent qu'il semble difficile de les considérer comme deux phases indépendantes d'un point de vue mécanique, comme cela est régulièrement fait dans les approches micromécaniques à trois corps.

3.2. Evolution sous pression

Après avoir vu l'influence du temps et de la température de recuit sur les évolutions microstructurales à pression atmosphérique, l'influence de la pression va être observée. Deux gammes de pressions ont été étudiées : les faibles pressions allant de la pression atmosphérique à 0,5 MPa et les hautes pressions variant entre 50 et 70 MPa. L'intervalle de pression intermédiaire n'a pas été étudié car les moyens expérimentaux ne permettent pas de balayer ce domaine.

3.2.1. Domaine des faibles pressions

Le domaine des faibles pressions a été analysé à l'aide d'une enceinte thermique sous pression. De la même façon qu'à pression atmosphérique, les variations de température du pic endothermique associé au recuit ont été suivies par DSC. Les valeurs obtenues sous pression ont été comparées à celles obtenues à pression atmosphérique dans la même enceinte afin de s'affranchir de la variabilité de la température de recuit entre l'enceinte et la chambre de la DSC.

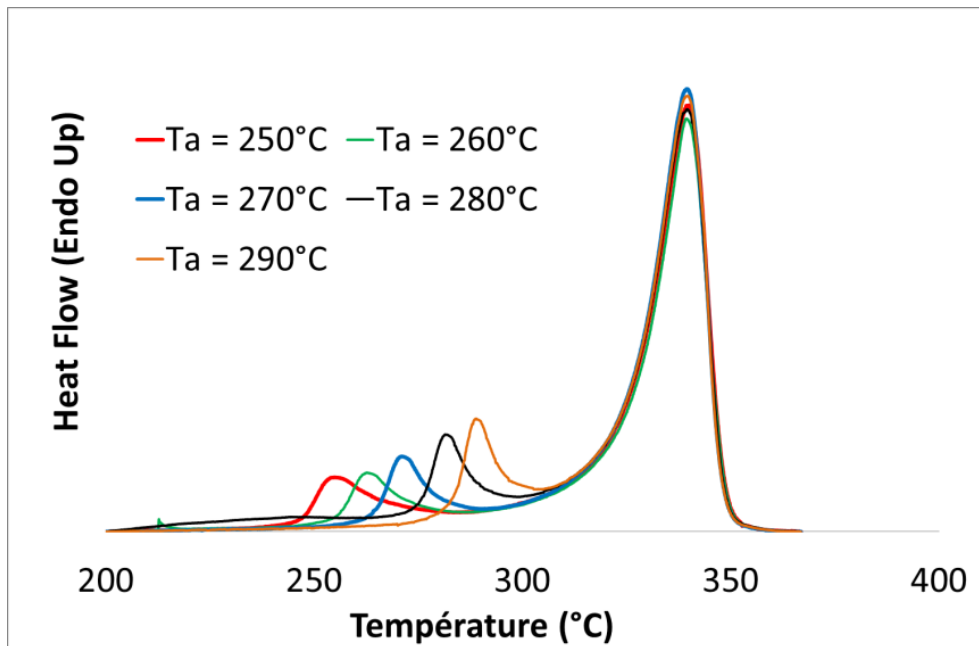


Figure 3-19 : Thermogrammes obtenus en DSC pour des recuits de 60 min sous 0,5 MPa pour des températures de recuits différentes (250, 260, 270, 280 et 290°C)

Les recuits ont été réalisés à des températures comprises entre 250 et 290°C, et à des pressions allant de la pression atmosphérique à 0,5 MPa (pression relative) pendant 60 minutes. Les thermogrammes associés aux recuits sous 0,5 MPa à différentes températures sont présentés sur la Figure 3-19. Comme dans le cas des recuits à pression atmosphérique, on observe un pic endothermique qui se décale avec la température de recuit T_a . Il semble important de noter que l'écart entre la température de recuit et la température du pic de recuit est beaucoup plus faible qu'à pression atmosphérique. En effet, les valeurs de l'écart $\Delta(T_{pic}-T_a)$ varie de 6°C pour un recuit à 250°C à 0°C pour un recuit à 290°C contre une variation comprise entre 14°C et 10°C lors de recuits à pression atmosphérique (Figure 3-20). L'écart $\Delta(T_{pic}-T_a)$ traduisant la stabilité des « réorganisations » réalisées lors d'un recuit à une température T_a , les faibles valeurs de cet écart observées sous pression traduisent des « réarrangements locaux » moins stables qu'à pression atmosphérique.

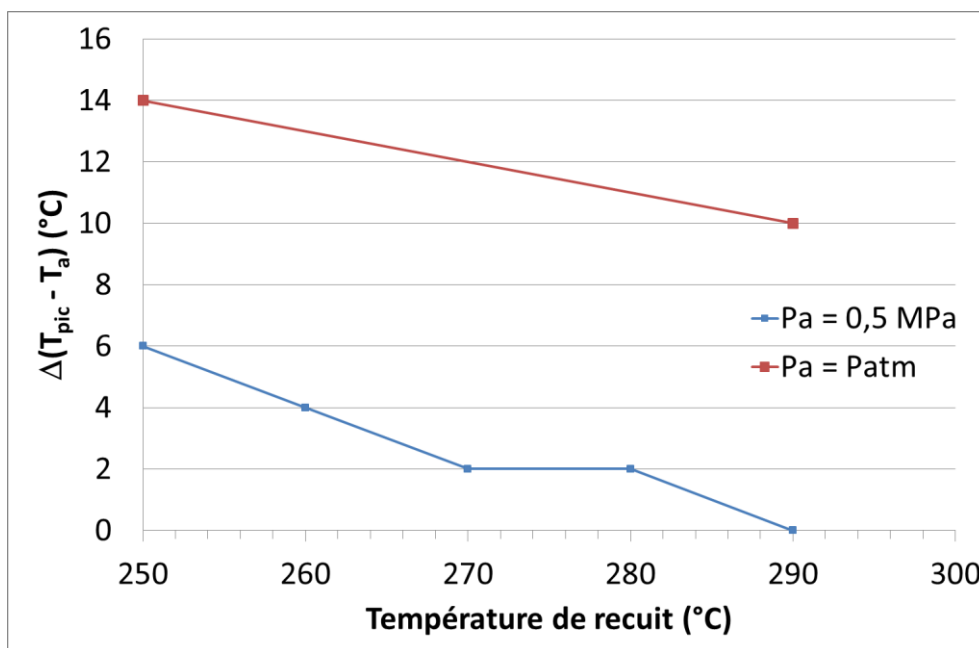


Figure 3-20 : Evolutions de $\Delta(T_{pic}-T_a)$ en fonction de la température et du temps de recuit pour le PEEK lors de recuit à faible pression

Les aires des pics associés aux recuits valent 3,2 J/g pour $T_a=250^\circ\text{C}$ et $P_a=0,5$ MPa et 3,4 J/g pour $T_a=290^\circ\text{C}$ et $P_a=0,5$ MPa. A pression atmosphérique, pour les mêmes conditions de recuits, les aires associées valent 3,6 J/g et 4,1 J/g. L'augmentation de l'aire est moins marquée dans le cas de recuits sous faible pression, traduisant ainsi un perfectionnement plus difficile à mettre en œuvre sous pression par rapport à la pression atmosphérique.

Même pour de très faibles pressions, la température et l'aire du pic de recuit sont donc inférieures à celles à pression atmosphérique. La minimisation de l'énergie du système est donc plus difficile lors de maintien sous pression. Les « réorganisations locales » créées lors du recuit sont moins stables : les domaines créés sont plus petits et moins perfectionnés. Il faudra donc fournir moins d'énergie au matériau pour annuler le gain d'énergie obtenu lors du recuit à faible pression. Le fait de réaliser un recuit sous pression peut donc être similaire à une diminution de la température de recuit.

La Figure 3-21 présente les évolutions de la position du pic en fonction de la température de recuit pour les différentes pressions étudiées ($t_a = 60$ minutes). La température du pic croît avec la température de recuit. Cependant, les conditions expérimentales ne permettent

pas de mettre en évidence une influence importante de la pression. Les gammes de pressions étant très faibles, les variations obtenues se situent dans l'incertitude de mesure.

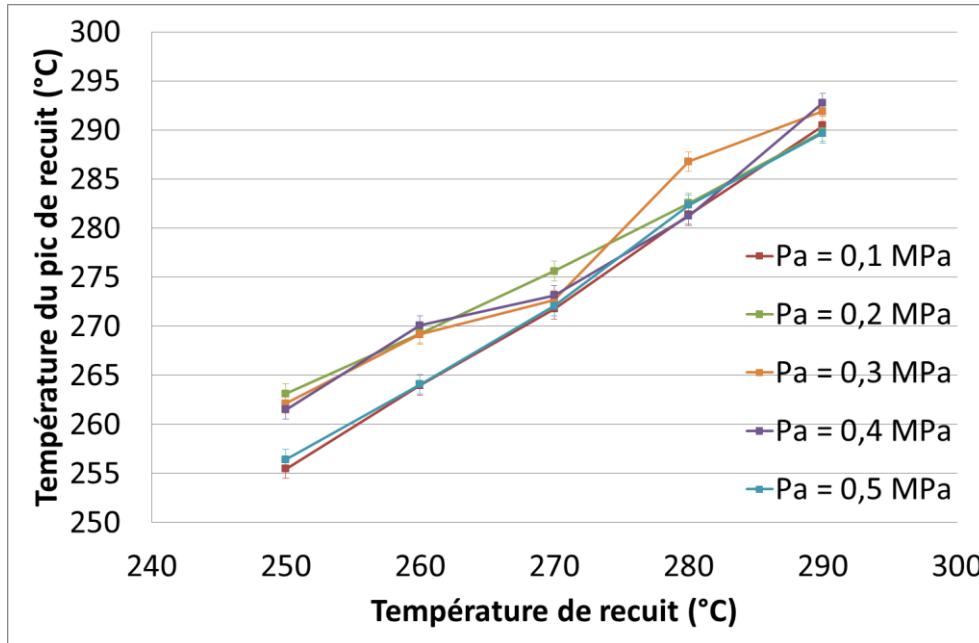


Figure 3-21 : Evolutions de la température du pic de recuit en fonction de la température de recuit pour différentes pressions de recuit (P_{atm} , 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 et 0,5 MPa) avec $t_a = 60$ min

Les résultats précédents ont montré une évolution de la température de transition vitreuse après recuit. Les évolutions de la température de transition vitreuse lors d'un recuit sous faible pression sont présentées sur la Figure 3-22. Les résultats montrent que la température de transition vitreuse du matériau diminue lorsque la température de recuit augmente. Les températures de transition vitreuse obtenues se situent aux alentours de 160°C, tandis que celle du matériau vierge est de 150°C. Il existe donc une augmentation de 10°C de celle-ci lors de recuit sous faibles pressions. Cette augmentation de la transition vitreuse peut s'apparenter à une augmentation des contraintes dans la phase amorphe : il faudra plus d'énergie au matériau pour lui permettre de relaxer. Cet effet semble similaire à une diminution de la température de recuit. Cependant, la forme de la dépendance en pression elle-même ne peut être mise en évidence à partir de ces données dans cette gamme de pression. Il existe, en effet, une dispersion des valeurs obtenues qui ne mettent pas en évidence de tendance notable. Tout au plus, il est possible de suspecter que

l'influence de la pression dans cette gamme décroît avec la température de recuit. Cette tendance signifierait que la réduction de mobilité moléculaire induite par un petit incrément de pression est plus faible lorsque l'agitation thermique est élevée.

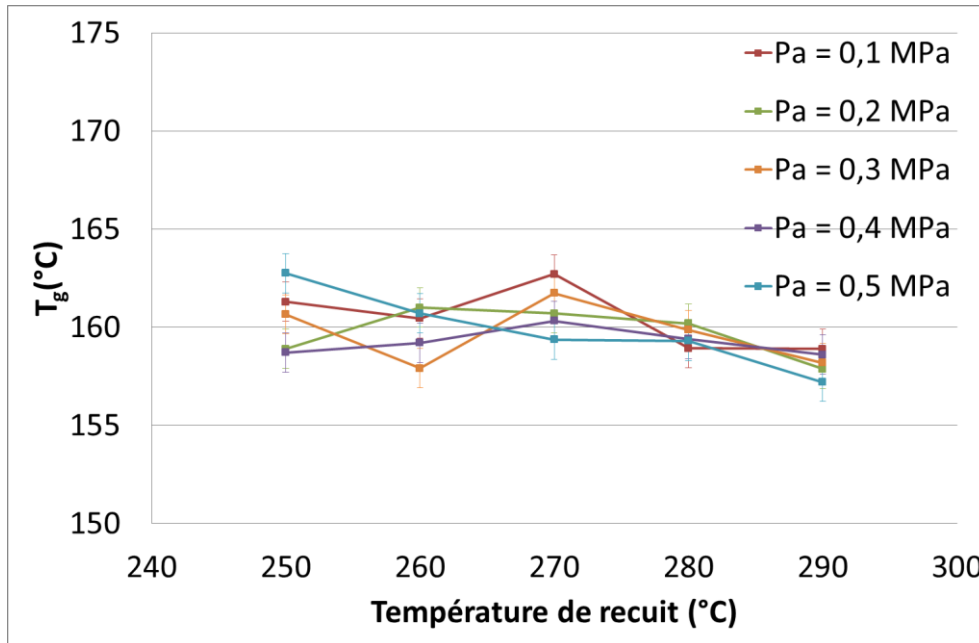


Figure 3-22 : Evolutions de la température de transition vitreuse en fonction de la température de recuit pour différentes pressions de recuit (P_{atm} , 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 et 0,5 MPa) avec $t_a = 60$ min

Synthèse : La réalisation de recuits sous faible pression met en évidence une influence de celle-ci par rapport à la pression atmosphérique. Les « réorganisations locales », dues à l'évolution du matériau vers un état de moindre énergie, réalisées sous pression sont moins stables (température et aire du pic plus faibles) que lors de recuits à pression atmosphérique. De plus, une augmentation de la température de transition vitreuse a été mise en évidence lors de ces recuits, ce qui montre une augmentation des contraintes dans la phase amorphe. Tous ces résultats amènent à penser que la mise sous pression du matériau lors de recuits est qualitativement similaire à une diminution de la température de recuit.

La gamme de pressions étudiée étant faible, il n'a pas été possible de mettre en évidence une forme de dépendance à la pression de recuit ; c'est pourquoi des recuits sous hautes pressions ont été réalisés.

3.2.2. Domaine des hautes pressions

Les recuits ont été réalisés à des températures variant de 250°C à 290°C et des pressions allant de 50 MPa à 300 MPa. De la même façon que précédemment, l'influence de la pression et du temps de recuit sur les « réorganisations locales » sera caractérisée à travers la température et l'aire du pic endothermique associé au recuit, et observée en DSC. Dans un second temps, l'impact de ce recuit sur la phase amorphe la plus mobile et sur les cristaux primaires sera étudié.

3.2.2.1. Influence de la pression de recuit

L'influence de la pression de recuit a tout d'abord été étudiée pour une température de recuit de 250°C et des pressions variant de 50 MPa à 300 MPa, les recuits à pression intermédiaire n'étant pas possibles avec les équipements du laboratoire. Les valeurs de température et d'aire du pic de recuit ont été comparées aux valeurs obtenues en DSC après recuit in-situ dans les mêmes conditions, mais à pression atmosphérique. La Figure 3-23 présente l'évolution de la température du pic de recuit T_{pic} en fonction de la pression de recuit P_a . Une forte diminution de la température du pic est observée lors de recuits sous pressions. Ces résultats montrent également que l'écart $\Delta(T_{pic}-T_a)$ passe de 12°C à pression atmosphérique à 2,5°C environ pour les hautes pressions. Cependant, comme à faible pression, l'effet de la variation de pression n'est pas visible.

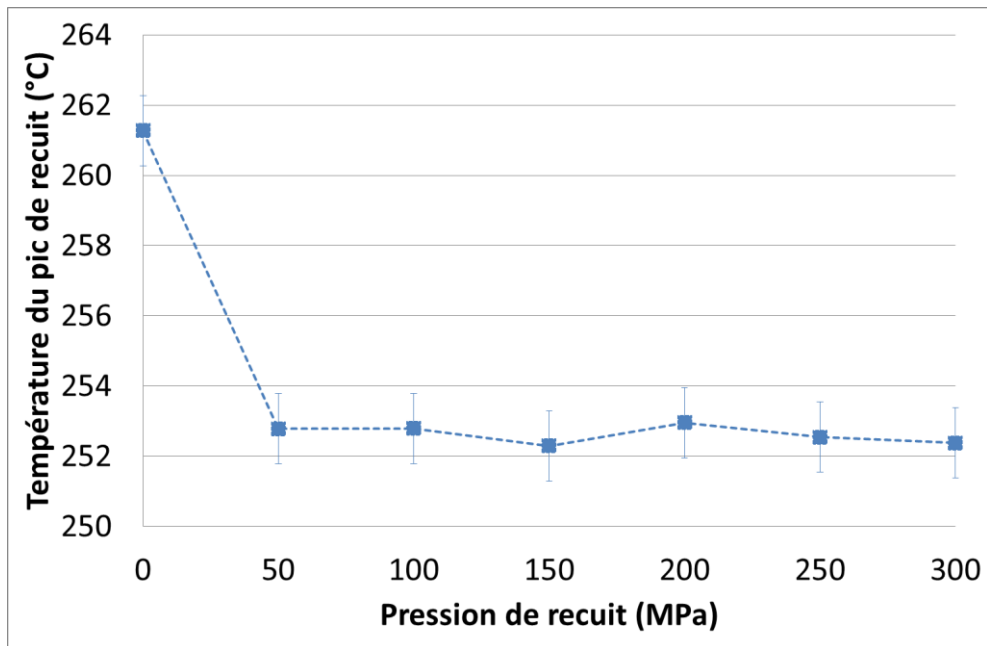


Figure 3-23 : Evolution de la température du pic de recuit en fonction de la pression de recuit pour un recuit à 250°C pendant 15 min

La Figure 3-24 montre qu'il n'y a pas non plus de variation significative de l'aire du pic.

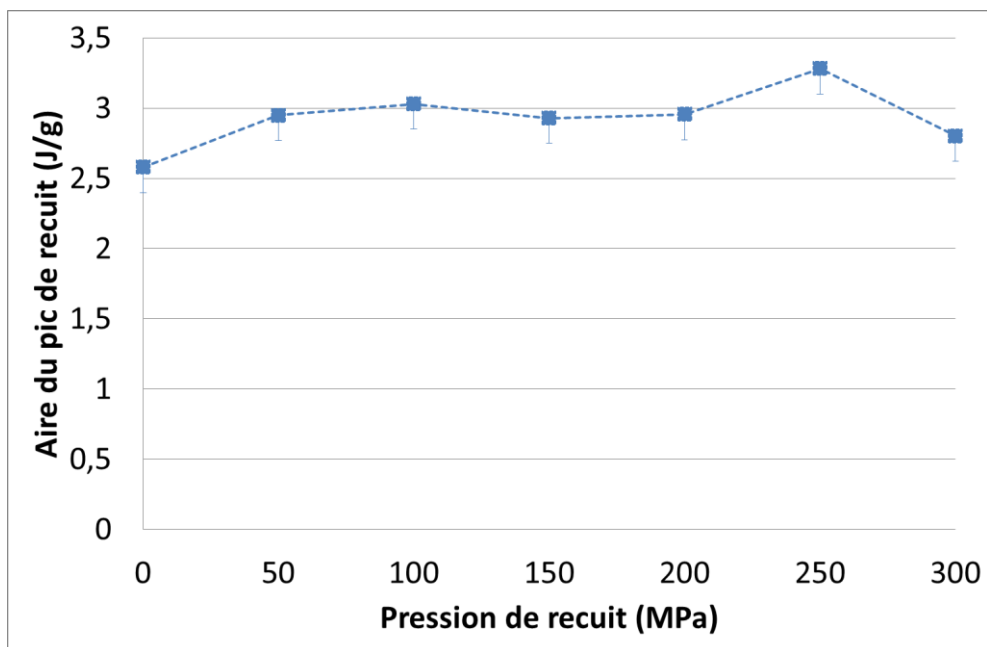


Figure 3-24 : Evolution de l'aire du pic de recuit en fonction de la pression de recuit pour un recuit à 250°C pendant 15 min

Dans la partie 2.1.1, il a été montré que le matériau présentait un pic endothermique à 250°C potentiellement dû à un recuit réalisé par l'entreprise fournissant le matériau afin de diminuer les contraintes internes créés lors de la mise en forme. Ce pic endothermique possède les mêmes propriétés que le pic associé au recuit : il s'efface lorsqu'on chauffe le matériau à des températures supérieures. Lors de recuit à 250°C à pression atmosphérique, le pic est donc effacé. Cependant, nous avons pu voir lors de recuits à faibles pressions qu'augmenter la pression de recuit s'apparentait à diminuer la température de celui-ci. Lors de la réalisation d'un recuit sous haute pression, il apparaît donc qu'une température de recuit de 250°C peut ne pas suffire à effacer le pic du matériau vierge. Les températures et les aires de pics mesurées ne seraient donc pas uniquement celles du pic de recuit mais interpolées avec celles du pic endothermique à 250°C.

Castagnet et Thilly [77] ont montré que, lors de la réalisation de recuits sous hautes pressions, dans le Polyamide 11, les « réorganisations locales » devenaient de plus en plus faibles et disparaissent à très hautes pressions (supérieures à 400 MPa). Afin de mettre en évidence l'influence de la pression de recuit, des températures de recuits supérieures à 250°C et des pressions de recuits plus faibles (inférieures à 100 MPa) ont donc été utilisées. Les différents essais ont été réalisés sous 50 et 70 MPa pendant 15 minutes à 290°C.

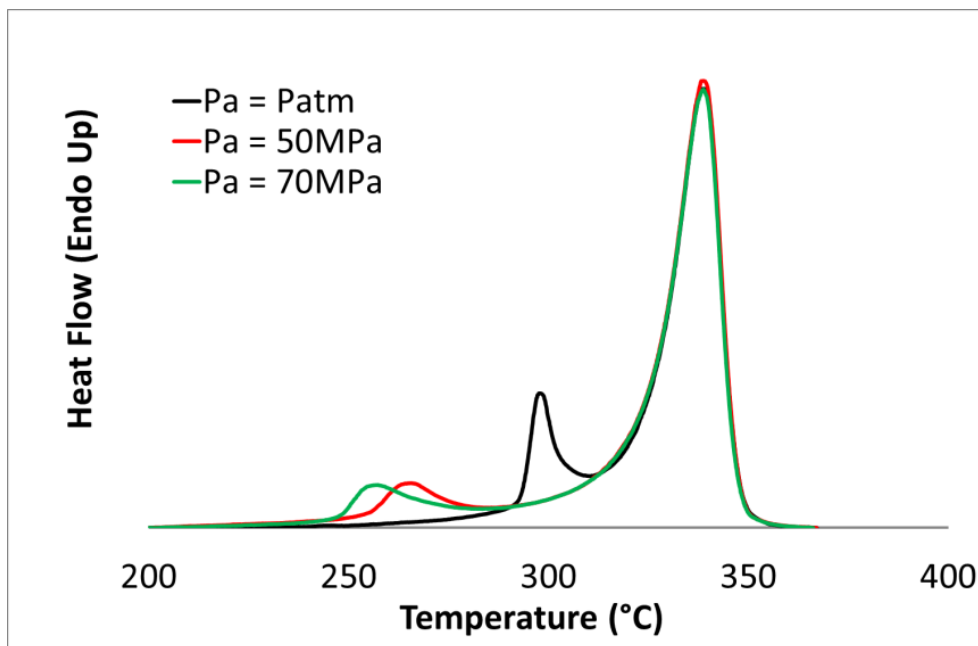


Figure 3-25 : Thermogrammes obtenus en DSC après 15 min de recuit à 290°C sous différentes pressions (P_{atm} , 50 et 70 MPa)

Les thermogrammes obtenus ainsi que l'évolution de la température de pic de recuit et de son aire en fonction de la pression de recuit sont présentés respectivement Figure 3-25 et Figure 3-26.

Ces résultats mettent en avant une diminution de la température et de l'aire du pic endothermique associé au recuit lors d'une augmentation de pression. Il apparaît également que la température du pic de recuit est nettement inférieure à celle de la température de recuit, l'écart $\Delta(T_{pic} - T_a)$ passe de -23°C sous 50 MPa à -32°C sous 70 MPa (pour des hautes pressions $\Delta T_{pic}/\Delta P_a = -0,43^\circ\text{C}/\text{MPa}$). Ces valeurs mettent en évidence une minimisation de l'énergie potentielle du système de plus en plus difficile avec l'augmentation de la pression.

La diminution de l'aire du pic de recuit est assez nette (diminution de 3,5 à 2,5 J/g entre un recuit à pression atmosphérique et un recuit sous 50 MPa). Cependant, il n'y a pas de différences significatives entre l'aire du pic lors d'un recuit sous 50 MPa et celle sous un recuit à 70 MPa.

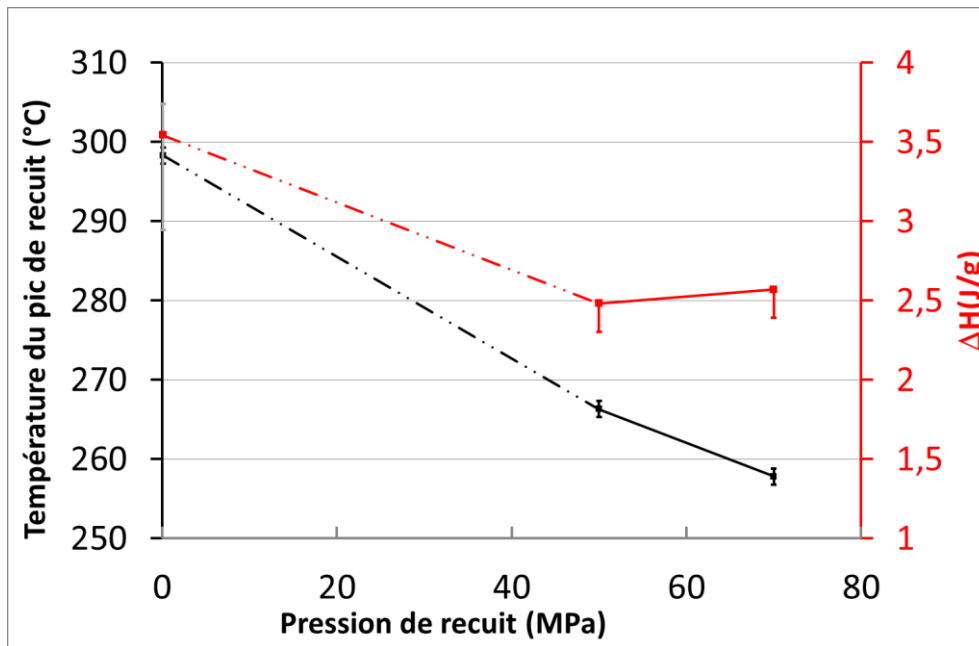


Figure 3-26 : Evolutions de la température et de l'aire du pic de recuit en fonction de la pression de recuit

Les fortes pressions diminuent les possibilités d'évolution du matériau vers un état de moindre énergie. En effet, la diminution de la température et de l'aire du pic de recuit montre qu'il faut fournir moins d'énergie à l'échantillon pour effacer les « réorganisations locales » effectuées lors du recuit. Pour établir une analogie pression – température, on peut estimer à partir des résultats précédents que la réalisation d'un recuit à 290°C sous 50 MPa s'apparente à un recuit à 255°C à pression atmosphérique. Lorsque la pression de recuit augmente à 70 MPa, cela revient à effectuer un recuit à 245°C. Augmenter la pression de recuit semble donc qualitativement correspondre à une diminution de la température de recuit. Cependant, l'aire du pic de recuit n'évolue plus lorsque la pression passe de 50 MPa à 70 MPa. Ce résultat amène à penser que lors d'un recuit sous pression le temps va fixer le perfectionnement possible des « réorganisations locales ». La littérature sur les paysages d'énergie (cf. 1.2.3) montre que pression provoque une augmentation de la hauteur des barrières énergétiques. La pression fixerait donc la largeur des domaines concernés par les « réorganisations locales », tandis que le temps jouerait sur le perfectionnement, c'est-à-dire la minimisation de l'énergie à l'intérieur de ces domaines.

3.2.2.2. Influence du temps de recuit

La partie précédente ayant mis en avant l'importance du temps de recuit sur le perfectionnement des « réorganisations locales », l'impact de celui-ci lors de la réalisation de recuits sous haute pression a également été étudié. La série de recuits a été réalisée pour une température $T_a = 290^\circ\text{C}$, une pression $P_a = 50 \text{ MPa}$ et des temps de recuit $t_a = 5, 15, 40$ et 120 minutes. Les thermogrammes de DSC sont présentés sur la Figure 3-27. Le résultat marquant concerne la position du pic qui reste constante avec l'augmentation du temps de recuit jusqu'à un temps de 120 minutes, tandis qu'elle se décalait vers les hautes températures à pression atmosphérique.

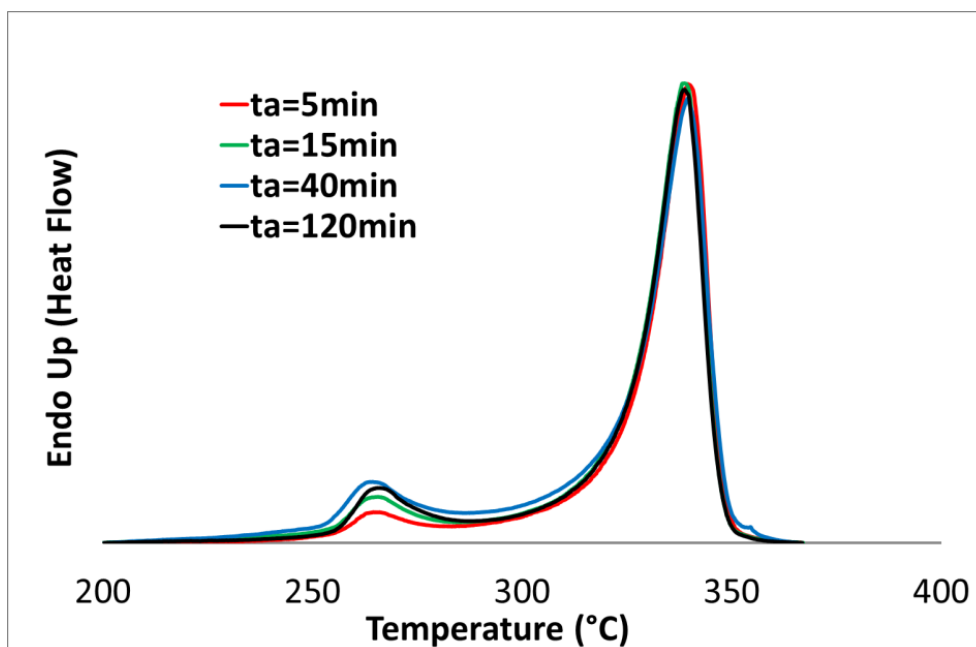


Figure 3-27 : Thermogrammes obtenus en DSC lors d'un recuit à 290°C sous 50 MPa pendant différents temps (5, 15 et 40 min)

La Figure 3-28 compare justement l'évolution de la température du pic de recuit en fonction du temps de recuit pour les recuits à pression atmosphérique et à 50 MPa . On observe une différence de température importante et une augmentation de cette température à pression atmosphérique tandis qu'elle reste constante à 50 MPa . Le ratio calculé à pression atmosphérique est de $\Delta T_{pic}/\Delta t_a = 0,07^\circ\text{C}/\text{min}$ tandis que pour des hautes pressions, on obtient $\Delta T_{pic}/\Delta t_a = -0,02^\circ\text{C}/\text{min}$.

Les résultats précédents ont suggéré qu'une augmentation de pression de recuit s'apparentait à une diminution de la température de recuit. Cependant, la sensibilité au temps est différente lors de recuits sous pression et à pression atmosphérique. Lors de recuits sous pression, on peut toutefois noter une très légère augmentation de la température du pic lorsque le temps de recuit vaut 120 minutes. Il est possible que, passé un certain temps t_a , les barrières énergétiques puissent être franchies et le domaine concerné par les « réorganisations locales » soit alors étendu.

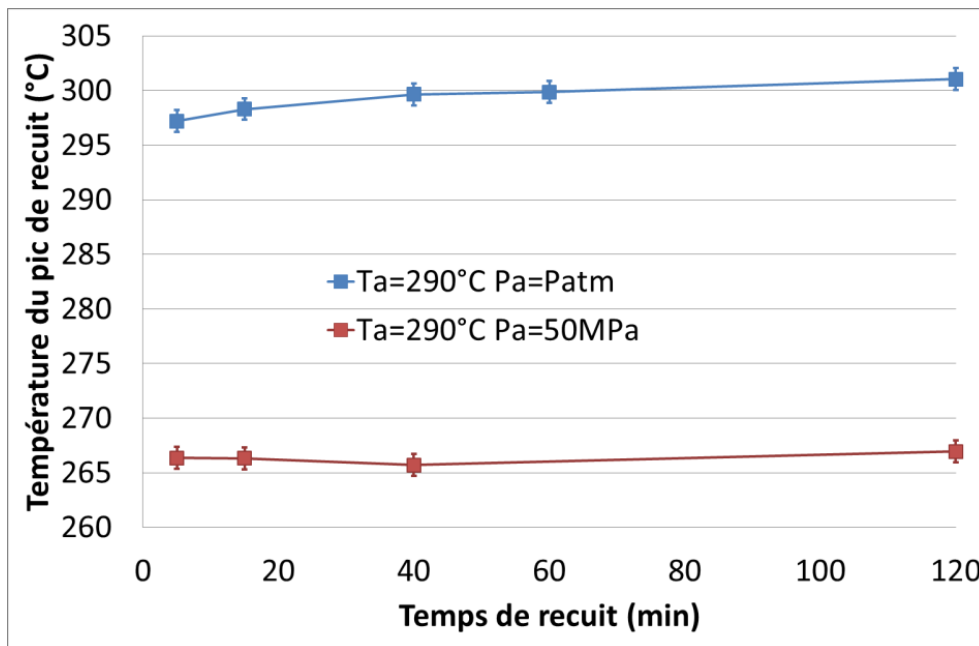


Figure 3-28 : Evolutions de la température du pic de recuit en fonction du temps de recuit pour des recuits à pression atmosphérique et sous 50 MPa

Si la position du pic varie peu avec t_a , l'aire du pic en revanche est affectée par la durée du recuit. La Figure 3-29 montre l'évolution de l'aire du pic en fonction du temps de recuit pour des recuits à 290°C à pression atmosphérique et à 50 MPa. Pour des temps de recuit allant de 5 à 40 minutes, on peut voir que l'aire augmente de manière similaire à pression atmosphérique et à 50 MPa. Dans le cas de la pression atmosphérique, on passe de 2,6 J/g à 4,5 J/g. Sous 50 MPa les valeurs de l'aire du pic de recuit augmentent de 1,5 J/g à 3,3 J/g. A pression atmosphérique et sous 50 MPa, $\Delta(\Delta H_{pic})/\Delta t_a = 0,05 \text{ J/g/min}$ pour des temps de recuit allant de 5 à 40 minutes, nous avons donc exactement la même variation d'aire en fonction du temps. Cela montre donc que pour des temps de recuit allant de 5 à 40 minutes,

les cinétiques d'évolution de l'aire du pic de recuit sont identiques, quelle que soit la pression de recuit. En revanche, on peut observer qu'à partir d'un temps de recuit de 120 minutes l'aire du pic de recuit devient constante. Le perfectionnement des « réorganisations locales » deviendrait tellement lent qu'on ne capterait plus les différences.

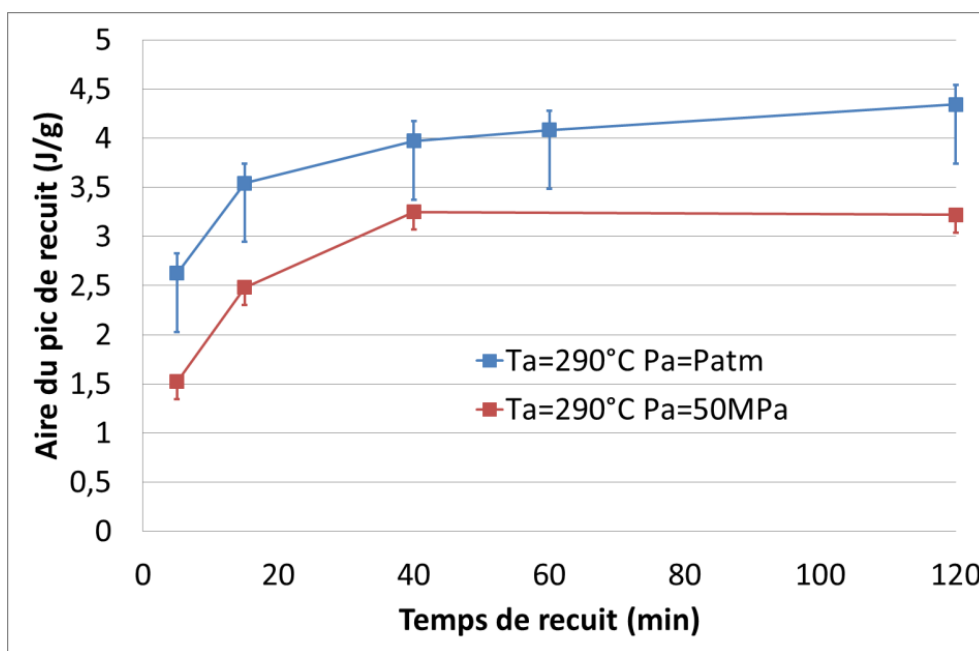


Figure 3-29 : Evolutions de l'aire du pic de recuit en fonction de la pression de recuit pour des recuits à pression atmosphérique et sous 50 MPa

Synthèse : Le temps de recuit a donc un effet différent sous haute pression et à pression atmosphérique. En effet, lorsque le temps de recuit à pression atmosphérique augmente, la température et l'aire du pic de recuit augmentent toutes les deux. En revanche, à haute pression, la température du pic de recuit est tout d'abord constante, tandis que l'aire du pic augmente pour des temps de recuit allant de 5 à 40 minutes. Ensuite, pour un temps plus long (120 minutes), on observe le phénomène inverse : la température du pic augmente et l'aire est constante. Il semblerait donc que, dans un premier temps, les « réorganisations locales » soient perfectionnées et que, dans un second temps, les domaines concernés s'étendent.

3.2.2.3. Influence sur température de transition vitreuse

Dans le cas de recuits sous faibles pressions, la température de transition vitreuse du matériau est modifiée. Elle augmente de 10°C environ dès qu'une pression de 0,5 MPa est appliquée. La Figure 3-30 compare les valeurs de température de transition vitreuse obtenues pour des recuits à 290°C pendant 15 minutes sous 50 MPa et 70 MPa à celles obtenues lors d'un recuit dans les conditions identiques mais à pression atmosphérique *in-situ* dans la DSC. Une variation significative de cette température de transition vitreuse vers des valeurs plus élevées apparaît de nouveau. Elle est de 153°C après un recuit à pression atmosphérique alors qu'elle est de 166°C après un recuit sous 70 MPa. L'élévation de la température de transition vitreuse est plus marquée que pour les recuits sous faible pression.

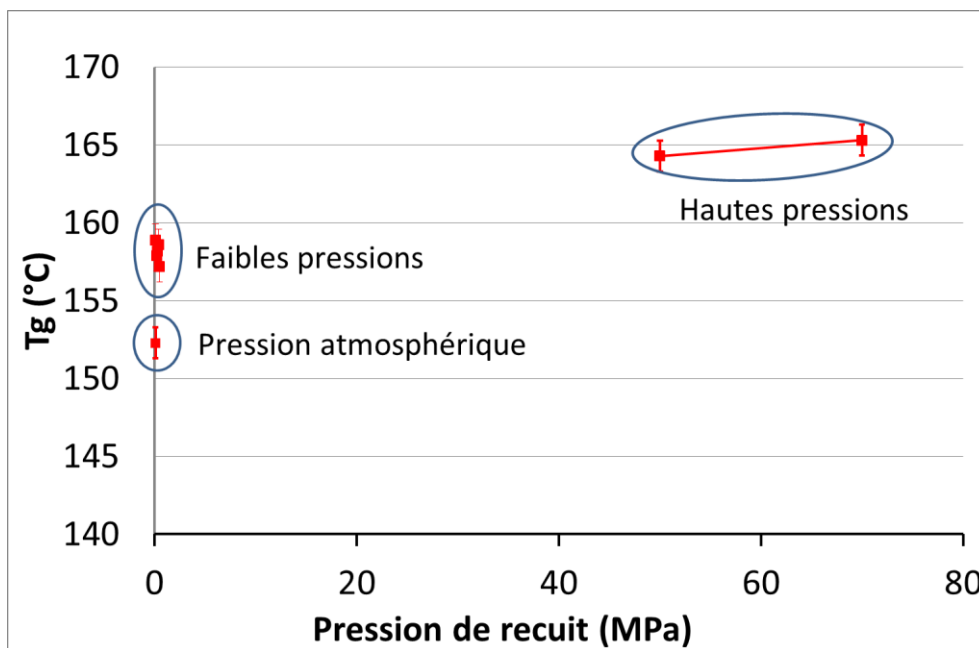


Figure 3-30 : Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de la pression de recuit ($T_a = 290^\circ\text{C}$)

L'influence de la pression de recuit sur T_g est donc cohérente avec les résultats précédents, mais la dépendance en pression n'est pas linéaire. McKinney et Goldstein [42] montrent un effet similaire de la pression dans un amorphe pur, i.e. une augmentation de la température de transition vitreuse. Ils expliquent cette évolution par une « mise en ordre »

dans l'état caoutchoutique qui amènerait à demander plus d'énergie pour passer de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Cependant, ces travaux diffèrent des nôtres par le fait que dans la plupart des cas où des études sont menées sous pression la caractérisation se déroule également sous pression.

3.2.2.4. Influence sur les cristaux primaires

Après avoir regardé l'influence des recuits sous haute pression sur la phase amorphe la plus mobile, l'influence sur la phase cristalline primaire a été étudiée à travers le pic de fusion principal. La Figure 3-25 et la Figure 3-27 ne montrent aucune variation significative du pic de fusion principal. Comme à pression atmosphérique, la caractérisation réalisée en calorimétrie ne permet pas d'observer une évolution de cette phase. Les recuits à pression atmosphérique n'affectant déjà pas ou très peu la phase cristalline et la pression diminuant encore la mobilité moléculaire, il paraît logique que la phase cristalline ne soit pas affectée par le maintien en température sous hautes pressions.

3.2.3. Effet de volume / Effet d'énergie

Dans les polymères, deux facteurs jouent sur la mobilité moléculaire : le volume et l'énergie. Une augmentation de volume va réduire les interactions entre molécules et ainsi faciliter la minimisation de l'énergie potentielle du système en diminuant la hauteur des barrières énergétiques, tandis que l'énergie va permettre une plus grande agitation des molécules, et donc faciliter le franchissement des barrières énergétiques.

L'énergie apportée est directement liée à la température : plus la température augmente, plus l'énergie apportée augmente. Il est donc intéressant de noter qu'avec la température comme unique paramètre, il est impossible de séparer les effets de volume et les effets purement énergétiques. En effet, la température influe directement sur l'énergie, mais aussi sur le volume à travers la dilatation thermique. La pression en revanche, modifie le volume mais ne modifie pas l'agitation. La comparaison entre température et pression permet de séparer les effets de volume des effets énergétiques, celle-ci n'ayant d'impact

que sur le volume. Dans le cas des effets de volume, une augmentation de la température s'apparente à une diminution de la pression.

Deux couples pression – température entraînant une même variation de volume ont été estimés à partir d'un calcul analytique. La valeur du coefficient de dilatation thermique utilisée est de $\alpha_{23-150} = 55.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour des températures comprises entre 23°C et 150°C, et de $\alpha_{>150} = 130.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour des températures supérieures à 150°C. Le module de compressibilité utilisé est de $K = 5500 \text{ MPa}$. La formule utilisée pour le calcul de variation de volume est la suivante :

$$\frac{\Delta V}{V} = \alpha_{23-150}(150 - T_{amb}) + \alpha_{>150}(T_a - 150) + \frac{(P_{atm} - P_a)}{K}$$

Eq. 3-1

Les valeurs de variation de volume obtenue lors de ce calcul sont présentées sur la Figure 3-31.

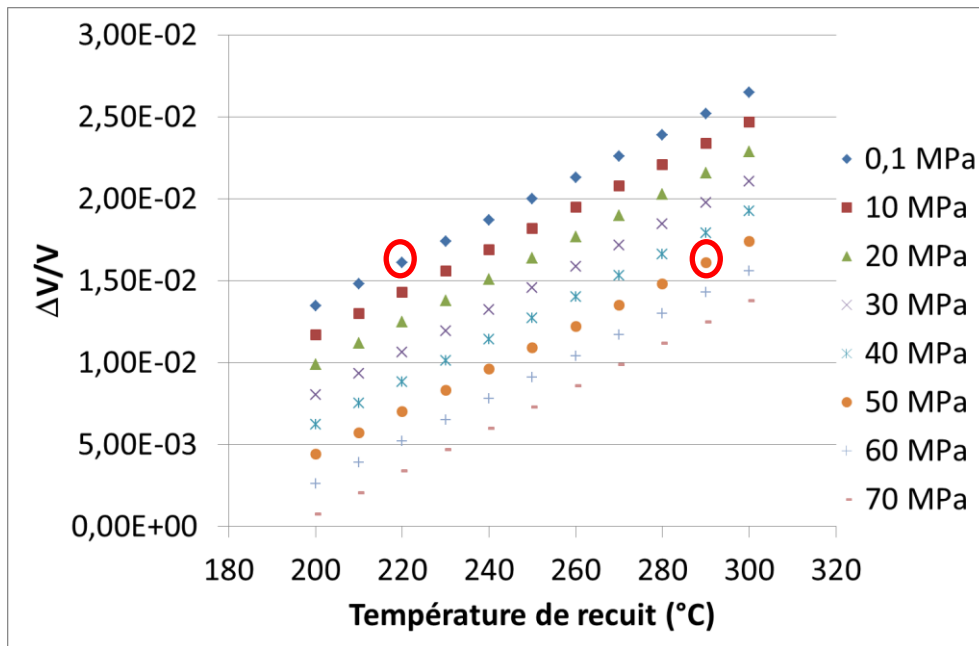


Figure 3-31 : Evolution de la variation de volume en fonction de la température et de la pression de recuit

Les couples retenus grâce à ce calcul sont (220°C; Patm) et (290°C; 50 MPa). Ils conduisent tous les deux à une même augmentation de volume de 1,61% mais à des énergies thermiques différentes. Les signatures calorimétriques de ces deux recuits sont

présentées sur la Figure 3-32. Le résultat montre une empreinte calorimétrique beaucoup plus élevée (température et aire du pic endothermique) dans le cas d'un recuit sous 50 MPa et 290°C. Pour le recuit à la pression atmosphérique et à 220°C, la température du pic est de 232°C et son aire ΔH est de 0,30 J/g tandis que pour le recuit sous 50 MPa à 290°C, la température du pic est de 267°C et son aire ΔH est de 2,5 J/g.

Un des deux recuits ($T_a=220^\circ\text{C}$, $P=P_{\text{atm}}$) étant réalisé à une température inférieure à celle du pic endothermique initial situé à 250°C, celui-ci ne suffirait pas à effacer ce pic. Une chauffe initiale jusqu'à la fusion du matériau a donc été réalisée. Cette première chauffe entraîne un changement de forme du pic de fusion.

Ces expériences montrent que les effets liés à l'énergie et donc à l'agitation moléculaire priment sur les effets de volume jouant sur la hauteur des barrières énergétiques.

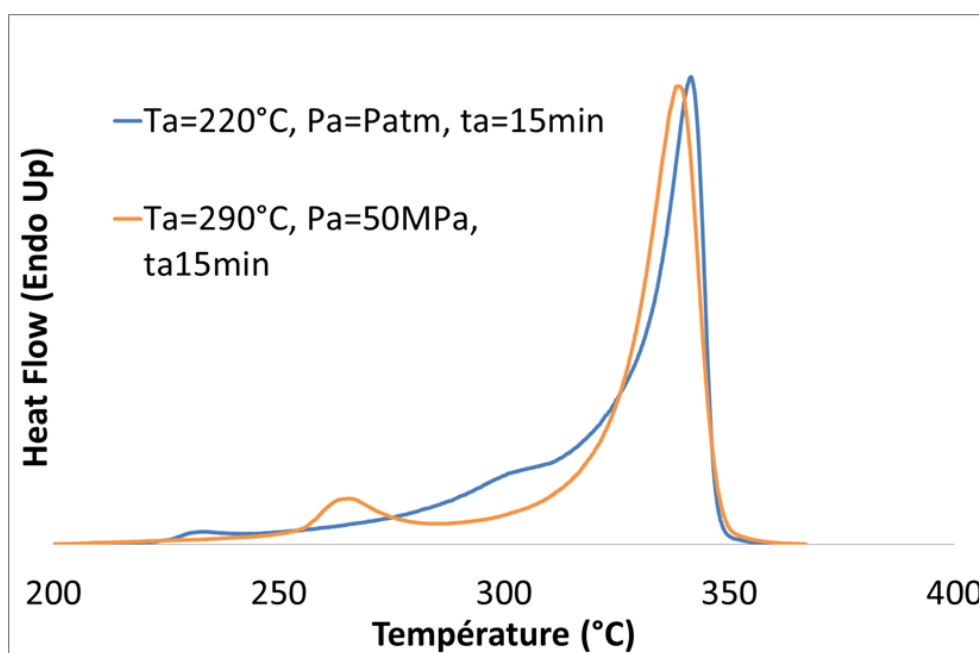


Figure 3-32 : Thermogrammes obtenus en DSC pour des recuits à 220°C, pression atmosphérique et 290°C, 50 MPa

Synthèse : L'originalité de ce travail concerne l'utilisation de la pression comme paramètre de recuit. Des modifications importantes du phénomène de cristallisation primaire, i.e. de l'état liquide à l'état solide, sont observées sous l'effet de la pression. Par

exemple, les températures de fusion et de cristallisation augmentent avec la pression. La morphologie cristalline ainsi que le nombre de germes vont également être modifiés : la microstructure deviendra plus fine et les germes plus nombreux lors d'une cristallisation sous pression [61, 62, 83]. La pression est également connue pour augmenter les barrières d'énergie potentielle dans les polymères vitreux [42], diminuant ainsi les possibilités de minimisation de l'énergie potentielle du système. La sensibilité à la pression des évolutions microstructurales observées peut donc être un paramètre déterminant afin de discriminer les processus de relaxation structurale de ceux de la cristallisation.

S'agissant des phénomènes de réorganisation entre la température de transition vitreuse et la température de cristallisation, le fait de réaliser un recuit sous pression conduit à un pic endothermique avec une température et une aire moins élevées que dans le cas d'un recuit à pression atmosphérique. Ces deux paramètres diminuent lorsque la pression augmente avec une dépendance à la pression non linéaire. Pour des valeurs de pressions très élevées (supérieures à 400 MPa), il n'existera plus de signature calorimétrique associée au recuit.

Une équivalence entre l'effet de la température et celui de la pression de recuit pourrait qualitativement être établie. En effet, une augmentation de la pression et une diminution de la température conduisent au même phénomène : une diminution de l'aire et de la température du pic associé au recuit. Cependant, dans le cas de recuit à pression atmosphérique, la température du pic est toujours supérieure à la température de recuit alors que dans le cas de recuit sous pression la température du pic est inférieure à la température de recuit. Malgré des traits communs, l'évolution du pic endothermique suggère que la température et la pression ne jouent pas le même rôle. En effet, la position et l'aire du pic n'évoluent pas de la même manière avec le temps sous pression et à pression atmosphérique. Ce résultat indique que ces grandeurs doivent être interprétées séparément. Lors de recuits sous pression, l'aire du pic augmente tandis que sa température est constante pour des temps de recuit allant jusqu'à 40 minutes. Dans le cas d'un temps plus long (120 minutes), on observe une légère augmentation de la température du pic mais une aire constante. De tels résultats amènent à penser que la pression a un effet décalé dans le temps, agissant tout d'abord sur le perfectionnement des « mises en ordre » et ensuite sur l'augmentation de la taille des domaines concernés.

D'un point de vue paysage d'énergie et dans le cas des amorphes massifs en surfusion, il a été montré que la température fixait le niveau d'énergie et donc les sites du PEL potentiellement échantillonnés, tandis que la pression augmentait la hauteur des barrières énergétiques. Dans plusieurs verres modèles, Middleton et Wales [50] montrent que la pression augmente la taille des barrières énergétiques les plus élevées conduisant à « isoler » certaines zones, les mouvements à l'intérieur de ces zones n'étant, quant à eux, pas affectés. Contrairement à la pression atmosphérique, les « réarrangements locaux » sous pression se produiraient dans un premier temps dans des domaines spatialement confinés conduisant à un perfectionnement de la microstructure, expliquant ainsi l'augmentation de l'aire du pic et non de sa température. L'augmentation du temps de recuit permet de franchir certaines barrières énergétiques et, de ce fait, d'agrandir les domaines concernés, phénomène se traduisant par une augmentation légère de la température du pic de recuit. Dans le cas du PEEK, la pression pourrait favoriser le phénomène de pi-stacking. Ce phénomène permet de minimiser très rapidement l'énergie du système, mais sur la durée la pression rend l'augmentation de la portée des « réarrangements locaux » plus difficile.

Dans notre étude, la température de transition vitreuse est caractérisée a posteriori à pression atmosphérique. Une forte augmentation de la température de transition vitreuse est observée après recuit sous pression. Celle-ci augmente de 12°C entre un maintien à pression atmosphérique et un maintien sous 70 MPa. Ce résultat montre une sensibilité de 0,17°C/MPa, cohérente avec la littérature in-situ sur les amorphes massifs [41]. Un maintien sous pression modifie la microstructure du système, même lorsqu'on relâche la pression [42]. La réalisation d'un recuit sous pression va donc augmenter les contraintes dans l'amorphe le plus mobile. Des mesures de relaxation de volume avant et après recuit ainsi que des mesures de cinétiques de vieillissement physique après recuit pourraient aider à conforter une telle interprétation.

3.3. Discussion

Les différents résultats obtenus peuvent être interprétés selon deux visions : une vision « **crystallisation** » et une vision « **relaxation structurale** ». Dans cette partie, les différents résultats vont être passés en revue et interprétés à l'aide de ces deux visions.

Compte tenu de l'aire du pic de recuit, la notion de *pi-stacking* sera incluse au raisonnement dans le but d'expliquer les ordres de grandeur d'énergie mise en jeu.

Les résultats obtenus sous pression atmosphérique montrent une augmentation conjointe de la température et de l'aire du pic de recuit avec le temps et la température de recuit. Ce résultat pourrait correspondre à :

- Une augmentation de la taille et / ou du nombre de cristaux ;
- Une augmentation du nombre de sauts (liée au temps de recuit) et une augmentation du gain énergétique moyen (liée à la température de recuit), ces augmentations amènent à des domaines concernés par les « réorganisations locales » de plus en plus grands et ayant une stabilité de plus en plus élevée au voisinage des cycles aromatiques.

Il a également été observé une sensibilité différente au temps de recuit suivant les températures de recuit. Lors de recuits à basse température, la température du pic est fortement sensible au temps de recuit et non l'aire, tandis que lors de recuits à haute température, l'aire du pic est très sensible au temps, et non à la température :

- A basse température, l'augmentation de la taille des cristaux est favorisée, tandis qu'à haute température, l'augmentation du nombre et du perfectionnement est mise en avant. Ces tendances amènent à penser qu'il pourrait s'agir plutôt d'un phénomène de croissance à basse température et de germination à haute température. Ce résultat semble surprenant au vu de la littérature sur les températures optimum de germination et de croissance ;
- A basse température, on améliore les « réorganisations » autour des cycles aromatiques mais sur des domaines de taille limitée, tandis qu'à haute température, la portée spatiale des mouvements est plus grande : on étend donc les domaines tout en augmentant leur stabilité.

Les variations de la température de transition vitreuse montrent une augmentation de celle-ci lors de recuit à basse température par rapport au matériau vierge. Lorsque la température de recuit continue d'augmenter, T_g va ensuite diminuer pour retourner à sa valeur d'origine.

- La formation de cristaux à basse température contraindrait suffisamment l'amorphe le plus mobile pour faire augmenter la température de transition vitreuse. Cela signifie qu'à basse température, il y aurait suffisamment de mobilité moléculaire pour former des cristaux, mais pas assez pour éviter une contrainte de l'amorphe. A haute température, il y aurait de plus en plus de cristaux et suffisamment de mobilité pour permettre à l'amorphe le plus mobile de relaxer ;
- Le phénomène de *pi-stacking* qui se déroule lors du recuit contraint tout d'abord l'amorphe (à basse température). Lorsque la température de recuit augmente, la mobilité moléculaire augmente également, l'amorphe va donc pouvoir relaxer.

Les résultats obtenus sous pression montrent que la température et l'aire du pic de recuit diminuent lorsque la pression augmente. De plus, lors d'une augmentation du temps de recuit, la température du pic est constante, tandis que son aire augmente.

- La pression favorise la germination. Il y aurait donc une création de « petits cristaux » qui ne pourraient pas croître par la suite. On multiplierait donc les germes avec le temps ;
- La pression augmente la hauteur des barrières et ne modifie pas l'énergie permettant l'agitation moléculaire. L'agitation thermique durant le recuit est identique comme la fréquence de sauts, mais la largeur des « bassins » diminue du fait de l'augmentation des barrières énergétiques. Les domaines seront donc plus petits. De plus, la pression favorisant l'arrangement des cycles aromatiques, on pourra minimiser un peu l'énergie avec le temps mais de façon limitée autour de ces cycles.

Les recuits sous pression ont également montré une forte dépendance de la transition vitreuse à la pression de recuit. Celle-ci augmente fortement avec la pression.

- Tout comme ce qui se produit à pression atmosphérique, le phénomène de *pi-stacking* contraint plus fortement l'amorphe. En revanche, celui-ci ne peut pas se relaxer, car il n'y a pas assez de mobilité moléculaire.

Tous les résultats présentés dans cette partie peuvent trouver une interprétation raisonnable dans le cadre d'une relaxation structurale de l'amorphe contraint. Avec une vision de type « cristallisation » en revanche, deux résultats posent question.

CHAPITRE 4

COEXISTENCE D'ETATS POUR DES HISTOIRES COMPLEXES DE TEMPERATURE ET PRESSION

Dans cette partie, la stabilité des « réorganisations locales » et leur coexistence avec d'autres états de moindre énergie vont être étudiées par l'application successive de deux recuits. Chaque recuit pouvant induire une « réorganisation locale » spécifique, celle-ci peut être influencée par les conditions des autres recuits. Afin d'observer les possibles interactions entre différents états, des doubles recuits seront réalisés avec différentes valeurs de pression et température. Les histoires de température ou de pression seront modifiées afin d'obtenir un second recuit favorisant ou diminuant la mobilité moléculaire par rapport au premier. De plus, des recuits à conditions identiques seront réalisés afin de préciser l'influence du temps de maintien.

4.1. Second recuit favorisant la mobilité moléculaire...

Dans cette partie, un premier recuit du type de celui étudié au chapitre 3 est suivi d'un second recuit favorisant la mobilité moléculaire, soit par une augmentation de la température soit par une diminution de la pression. Cette augmentation de mobilité permettra d'observer la stabilité des « réorganisations locales » réalisées lors du premier recuit. On notera les différentes valeurs (température T , pression P et temps t) relatives au premier recuit avec un indice 1 (exemple : T_{a1}) et avec un indice 2 pour celles relatives au second recuit.

4.1.1. ... Par augmentation de la température

Dans un premier temps, les effets des évolutions de microstructure lors d'un second recuit favorisant la mobilité par élévation de la température ont été observés, le tout à pression atmosphérique.

Un premier recuit est réalisé à 250°C pendant 60 minutes suivi d'un second à 290°C pendant 10 minutes. Ces résultats seront comparés avec des simples recuits réalisés pendant les mêmes temps aux mêmes températures.

Les thermogrammes obtenus sont présentés sur la Figure 4-1, tandis que les valeurs de la température et de l'aire des pics associés aux recuits sont présentées sur la Figure 4-2.

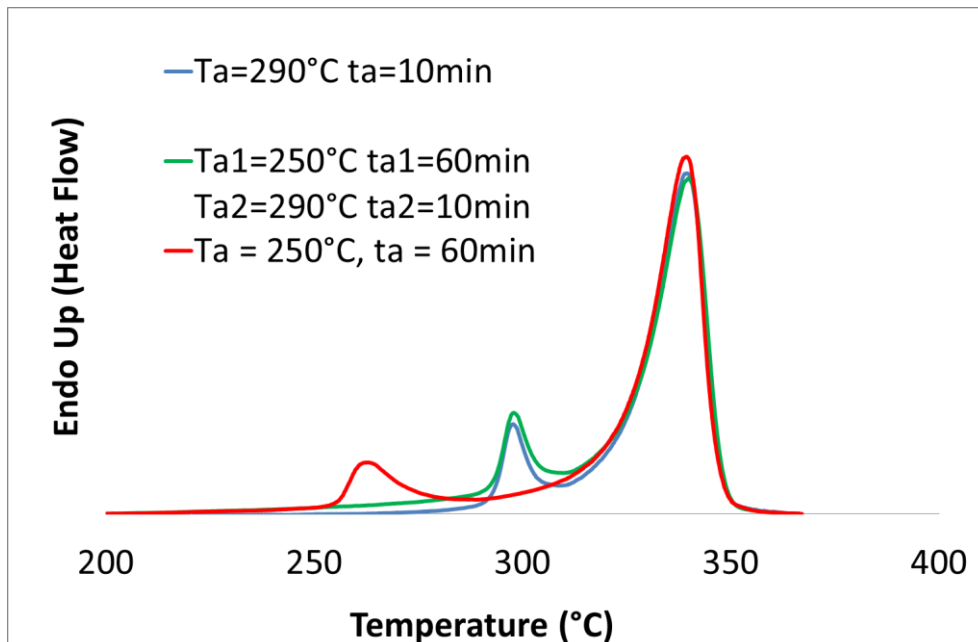


Figure 4-1 : Thermogrammes obtenus après un double recuit où $T_{a1} = 250^{\circ}\text{C}$ $t_{a1} = 60$ min et $T_{a2} = 290^{\circ}\text{C}$ $t_{a2} = 10$ min, et pour des simples recuits où $T_a = 250^{\circ}\text{C}$ et 290°C et $t_a = 60$ min et 10 min

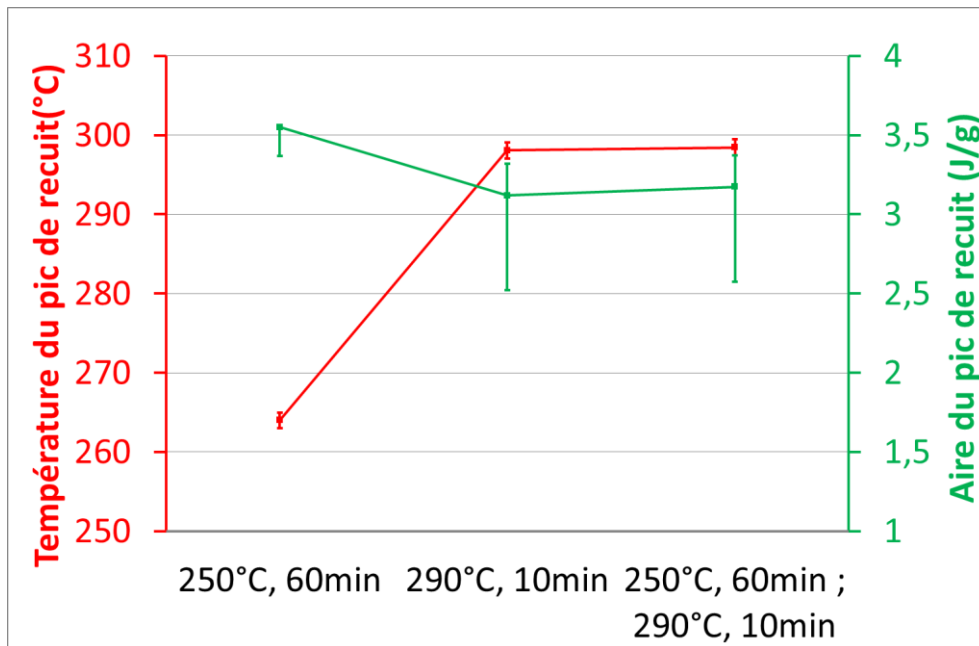


Figure 4-2 : Valeurs de la température et de l'aire du pic de recuit obtenues après un double recuit où $T_{a1} = 250^{\circ}\text{C}$ $t_{a1} = 60$ min et $T_{a2} = 290^{\circ}\text{C}$ $t_{a2} = 10$ min, et pour des simples recuits ou $T_a = 250^{\circ}\text{C}$ et 290°C et $t_a = 60$ min et 10 min

Dans tous les cas, les résultats obtenus montrent la présence d'un seul pic de recuit. Pour le double recuit, le pic endothermique se situe à une température supérieure à la température de recuit T_{a2} . Ce pic a les mêmes caractéristiques que le pic obtenu pour un simple recuit à cette température (290°C pendant 10 minutes). La Figure 4-2 montre que les températures des deux pics endothermiques valent respectivement $298,4^{\circ}\text{C}$ et $298,0^{\circ}\text{C}$ tandis que leurs aires valent $3,17$ J/g et $3,12$ J/g. Le premier recuit n'a donc pas de signature visible sur le thermogramme.

Ces résultats montrent que la « réorganisation locale » réalisée lors du premier recuit à 250°C est effacée par l'augmentation de température lors du second recuit. De la même façon, lors de la réalisation d'un second scan de DSC (après la caractérisation), le pic endothermique du second recuit est également effacé par le passage à température plus élevée lors du premier balayage.

Ces résultats mettent donc en avant le fait que, lors d'une seconde chauffe plus favorable à la mobilité moléculaire, les « réorganisations locales » réalisées dans le matériau seront effacées. En effet, le fait de fournir plus d'énergie au matériau à travers une

augmentation de température va permettre aux macromolécules d'avoir plus de mobilité. Les domaines précédents perdent leur stabilité et la minimisation d'énergie du système va correspondre à un nouvel état de stabilité.

Du point de vue « relaxation structurale », les différents domaines « réorganisés » ne sont plus stables quand l'agitation augmente fortement.

D'un point de vue « cristallisation », l'augmentation de la température fait que le voisinage ne stabilise plus les cristaux qui vont donc fondre.

4.1.2. ... Par diminution de la pression

Ayant montré sur les simples recuits qu'une augmentation de la température de recuit pouvait être équivalente à une diminution de la pression, des doubles recuits augmentant la mobilité moléculaire à l'aide d'une diminution de la pression ont été réalisés. Le but de ces essais est de regarder comment une première « réorganisation » pouvait être affectée par une seconde, réalisée sous des conditions de pression moins sévères pour la mobilité moléculaire.

Tous les essais ont été réalisés avec une température et un temps de recuit respectivement de 290°C et 15 minutes. La pression lors du premier recuit est toujours de 70 MPa. Celles du second sont soit de 50 MPa, soit de 1 bar (pression atmosphérique). Ces résultats sont comparés à ceux obtenus dans le cas des simples recuits pour des pressions de 70 MPa et à la pression atmosphérique. Les thermogrammes associés à ces recuits sont présentés sur la Figure 4-3, tandis que les différentes grandeurs extraites (température et aire du pic) sont présentées sur la Figure 4-4.

Comme pour une diminution de la température lors du second recuit, un seul pic endothermique apparaît, quelles que soient les conditions de recuit. Lors de la réalisation d'un second recuit à pression atmosphérique (courbe jaune), les « réarrangements locaux » réalisés sous 70 MPa, figurés par la courbe verte du recuit unique, sont effacés. La Figure 4-4 montre plus précisément que les valeurs de température et d'aire du pic sont identiques pour ces deux courbes. Seul le pic situé vers 300°C, quasi identique au pic observé lors d'un recuit simple à pression atmosphérique (courbe bleue), est observé. Cette observation est

cohérente avec les résultats obtenus pour des doubles recuits avec $T_{a1} < T_{a2}$, si on considère que la température et la pression ont qualitativement la même influence sur la mobilité moléculaire. Une augmentation de la température de recuit conduit à une signature calorimétrique semblable à une diminution de la pression de recuit.

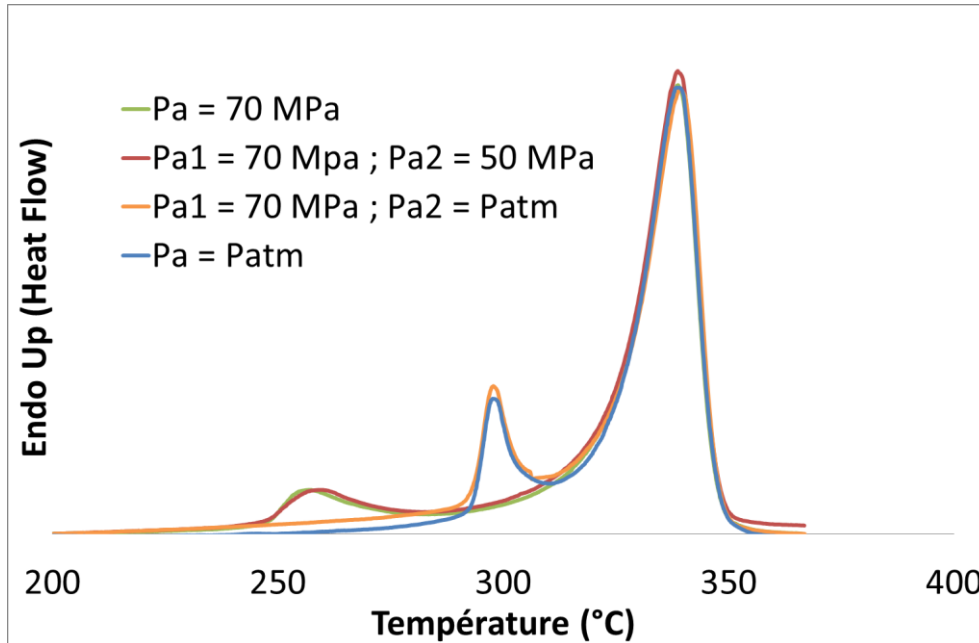


Figure 4-3 : Thermogrammes obtenus après des doubles recuits où $T_{a1} = T_{a2} = 290^{\circ}\text{C}$; $t_{a1} = t_{a2} = 15 \text{ min}$; $P_{a1} = 70 \text{ MPa}$ et $P_{a2} = 50 \text{ MPa}$ ou P_{atm} , et pour des simples recuits où $T_a = 290^{\circ}\text{C}$; $t_a = 15 \text{ min}$ et $P_a = 70 \text{ MPa}$ ou P_{atm}

En revanche, la Figure 4-4 montre que lorsque le second recuit est réalisé sous 50MPa (courbe rouge), il n'y a ni élimination, ni modification significative du pic de recuit en comparaison avec un simple recuit à 70 MPa (courbe verte). La température et l'aire du pic de recuit sont quasi identiques (Figure 4-4), alors que dans le cas de simples recuits sous 70 et 50 MPa, une différence au niveau de la température du pic est observable. Ce résultat pourrait signifier que la diminution de la pression (70 à 50 MPa) n'est pas suffisante pour observer une réelle influence du second recuit sur la « réorganisation locale ».

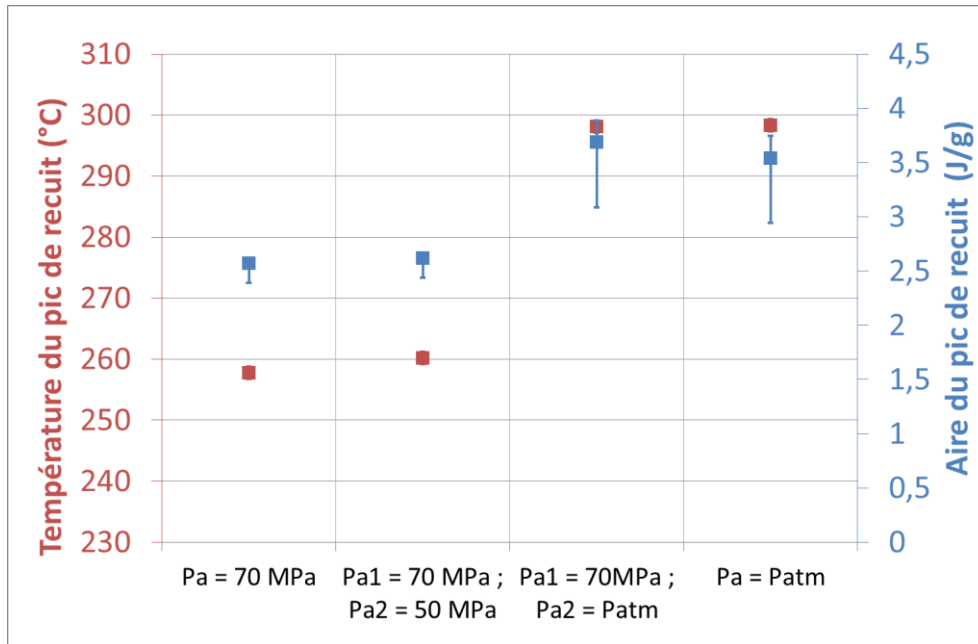


Figure 4-4 : Valeurs de la température et l'aire du pic de recuit obtenues après des doubles recuits où $T_{a1} = T_{a2} = 290^{\circ}\text{C}$; $t_{a1} = t_{a2} = 15 \text{ min}$; $P_{a1} = 70 \text{ MPa}$ et $P_{a2} = 50 \text{ MPa}$ ou P_{atm} , et pour des simples recuits ou $T_a = 290^{\circ}\text{C}$; $t_a = 15 \text{ min}$ et $P_a = 70 \text{ MPa}$ ou P_{atm}

La disparition du premier pic semble difficilement associable à un phénomène de cristallisation. En effet, s'il est compréhensible qu'une élévation de température fasse fondre la première population de cristaux pour en nucléer une autre, plus stable et de taille probablement supérieure, il peut paraître surprenant que le fait de réaliser une dépression fasse fondre des cristaux. En revanche, un phénomène de « relaxation structurale » peut expliquer ce phénomène. Il a été montré précédemment (cf. 3.2.3) que les effets liés à l'énergie primaient sur les effets liés au volume. Ce phénomène pourrait expliquer qu'une dépression de 20 MPa ne suffise pas à effacer et à modifier la microstructure réalisée au cours du premier recuit.

4.2. Second recuit dans des conditions identiques

Les résultats de cette étude ayant montré qu'une augmentation de la température de recuit pouvait s'apparenter, dans un premier temps, à une augmentation du temps de recuit, l'impact de la réalisation d'un double recuit à la même température en faisant varier

le temps de recuit a été étudié. Par ailleurs, l'histoire thermique pourrait affecter des processus de type « germination – croissance » : les « réorganisations locales » iraient plus vite la seconde fois si on a déjà commencé à « réorganiser » la première fois.

Deux recuits successifs ont donc été réalisés à 290°C, séparés par un refroidissement à la température ambiante entre les deux recuits. Les temps de recuits sont de 15 puis 60 minutes pour la première expérience et de 60 puis 15 minutes pour la seconde. Ces résultats ont été comparés à un simple recuit à 290°C pendant 75 minutes. Les thermogrammes sont présentés Figure 4-5.

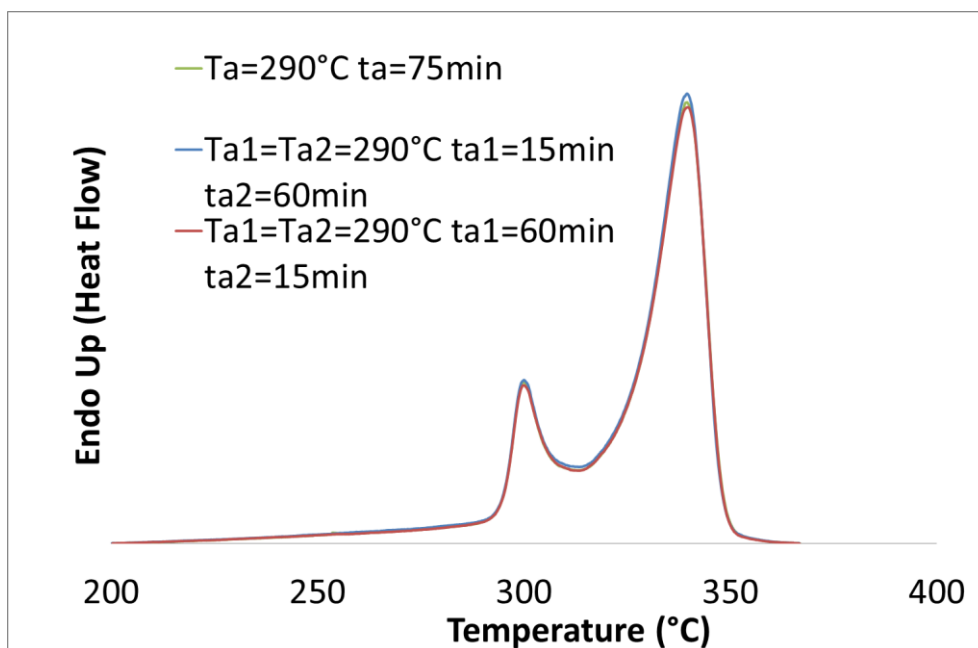


Figure 4-5: Thermogrammes obtenus après des doubles recuits où $T_{a1} = T_{a2} = 290^{\circ}\text{C}$; $t_{a1} = 15$ ou 60 min et $t_{a2} = 60$ ou 15 min ; et pour des simples recuits où $T_a = 290^{\circ}\text{C}$ et $t_a = 75$ min

Cette figure montre que les différents thermogrammes se superposent parfaitement. Dans tous les cas, la température du pic de recuit vaut 300°C et son aire vaut 4,18 J/g. Ces résultats montrent que deux recuits successifs à la même température sont équivalents à un seul recuit pendant un temps valant la somme des temps du double recuit.

Au cours de cette histoire thermique complexe, nous ne sommes jamais repassés au-dessus de T_a : comme la température du pic est toujours supérieure à T_a , il est logique qu'on n'efface pas la signature thermique du premier recuit. Par rapport au mécanisme activé, le temps de recuit est le paramètre d'ordre un et l'emporte sur l'histoire thermique plus

complexe imposée ici. C'est le temps passé à température qui conditionne le gain d'énergie total. Cela signifie que ce qui a commencé à se former au cours du premier recuit ne facilite pas et n'accélère pas ce qui va se passer au cours du second. Dans une vision de type « germination – croissance », cela implique que les petites entités (plus ou moins grosses car le résultat final est identique après 15' + 60' ou 60' + 15') ne facilitent pas la poursuite du processus au second recuit. D'autres entités se formeraient donc ailleurs. On aurait donc une multiplication de domaines de taille constante au cours du temps, mais de façon décorrélée. D'un point de vue « relaxation structurale », cela signifie que le processus est piloté par l'énergie injectée avec une cinétique liée au cumul de sauts et est donc fonction du temps de recuit. Ce résultat est cohérent avec le fait que les effets d'énergie sont prépondérants lors de la réalisation d'un recuit.

4.3. Second recuit diminuant la mobilité moléculaire par diminution de la température

Après avoir vu que l'augmentation de la mobilité moléculaire (à travers une augmentation de température ou une diminution de pression) effaçait la première « réorganisation locale » au profit de la seconde, les phénomènes apparaissant dans le cas d'une diminution de la mobilité moléculaire au cours du second recuit vont être observés. Pour cela, la température va donc être diminuée. Cet essai va permettre de regarder s'il est possible que le matériau minimise encore son énergie malgré le gain opéré auparavant dans des conditions plus favorables.

Ces tests consistent en un premier recuit à une température T_{a1} pendant un temps t_{a1} , suivi d'un second recuit à une température T_{a2} inférieure. Pour l'ensemble des essais de cette partie, tous les seconds recuits seront effectués à 250°C pendant 60 minutes. L'objectif est de mettre en évidence la façon dont la « réorganisation locale » initiale pourrait interférer avec l'évolution vers un état de moindre énergie dans les conditions du second recuit, plus sévères pour la mobilité moléculaire. Dans un premier temps, T_{a1} varie d'un essai à l'autre, tandis que par la suite le premier temps de recuit t_{a1} sera variable.

La Figure 4-6 présente les thermogrammes des échantillons soumis à un premier recuit de 10 minutes à des températures variables (270°C, 280°C, 305°C, 315°C ou 325°C), suivi d'un second recuit à 250°C pendant 60 minutes. Dans tous les cas, on observe la présence de deux pics endothermiques associés à chacun des deux recuits. Malgré une mobilité plus favorable durant le premier recuit, la microstructure continue donc à minimiser son énergie lors du second recuit.

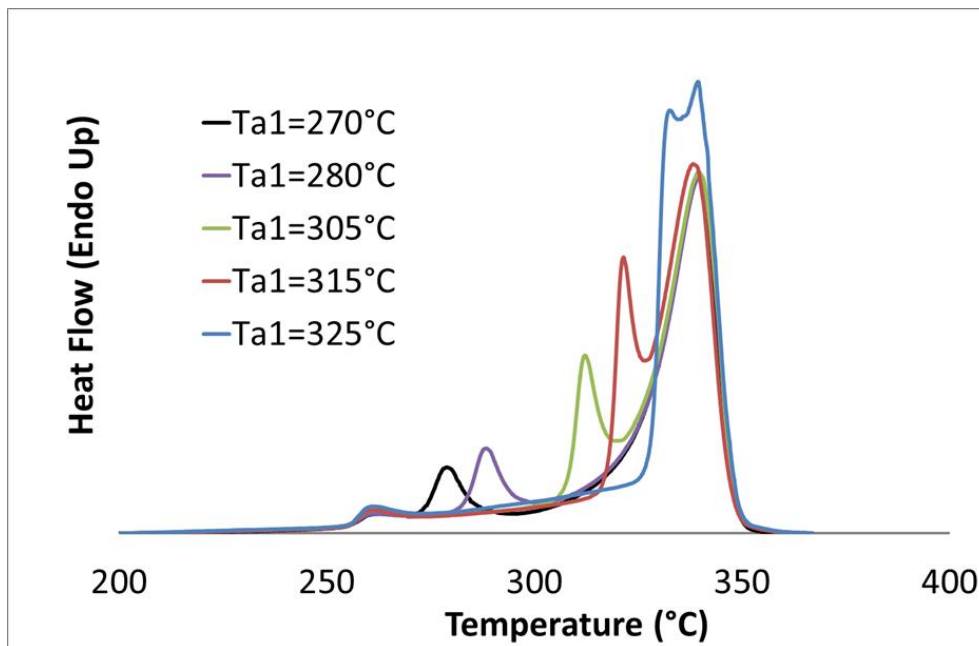


Figure 4-6 : Thermogrammes obtenus après un premier recuit à $T_{a1} = 270^\circ\text{C}$, 280°C , 305°C , 315°C ou 325°C pendant $t_{a1} = 10$ min puis un second recuit à $T_{a2} = 250^\circ\text{C}$ pendant $t_{a2} = 60$ min

Les températures et les aires correspondant aux différents pics de recuit dans le cas du premier recuit au-dessus de la température de cristallisation ($T_{a1} > 300^\circ\text{C}$) sont tracées en fonction de la température du premier recuit T_{a1} sur la Figure 4-7. Cette figure ne montre aucune influence de la variation de T_{a1} sur la température située approximativement à 260°C et l'aire du pic endothermique associé au second recuit.

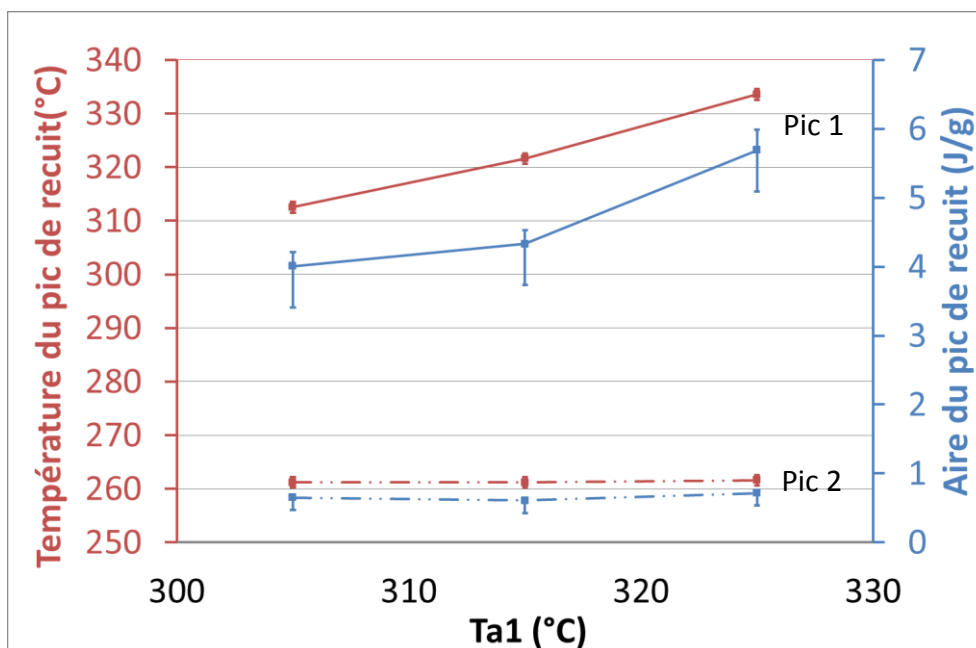


Figure 4-7 : Valeurs des températures et des aires des pics endothermiques associés aux recuits avec $T_{a1} = 305^{\circ}\text{C}$, 315°C ou 325°C ; $t_{a1} = 10 \text{ min}$; $T_{a2} = 250^{\circ}\text{C}$ et $t_{a2} = 60 \text{ min}$

Dans le cas d'un premier recuit à des températures inférieures à la température de cristallisation ($< 300^{\circ}\text{C}$), les thermogrammes de DSC (Figure 4-6) montrent que le pic endothermique associé au second recuit n'est également pas affecté par la modification de la température du premier recuit.

On peut observer sur la Figure 3-2, par comparaison avec le pic associé à un recuit unique à la même température, et pour les deux gammes de température T_{a1} , que la signature calorimétrique associée au second recuit est beaucoup plus faible que dans le cas d'un recuit unique. Les « réarrangements locaux » réalisés au cours du second recuit sont donc amoindris par ceux associés au premier recuit.

L'évolution du pic associé au premier recuit est semblable à celle d'un pic associé à un recuit unique. Lors d'une augmentation de la température de recuit, la température et l'aire de ce pic augmentent de façon similaire au cas d'un recuit unique. Les évolutions associées au second recuit n'affectent donc pas les « réarrangements locaux » liés au premier recuit. Lors du second recuit, une autre forme de « réorganisations locales » a donc été activée, celle-ci étant indépendante du premier recuit.

Après avoir vu que la température du premier recuit n'avait pas d'influence notable sur l'évolution vers un état de moindre énergie à température inférieure, nous allons nous intéresser à l'influence du temps du premier recuit. Dans cette série d'essais, le premier recuit a été réalisé à 300°C pour des temps variant de 5 minutes à 60 minutes, suivi d'un second recuit à 250°C pendant 60 minutes. Les thermogrammes ainsi que les valeurs de température et d'aire des pics endothermiques de recuit sont présentées sur la Figure 4-8 et sur la Figure 4-9.

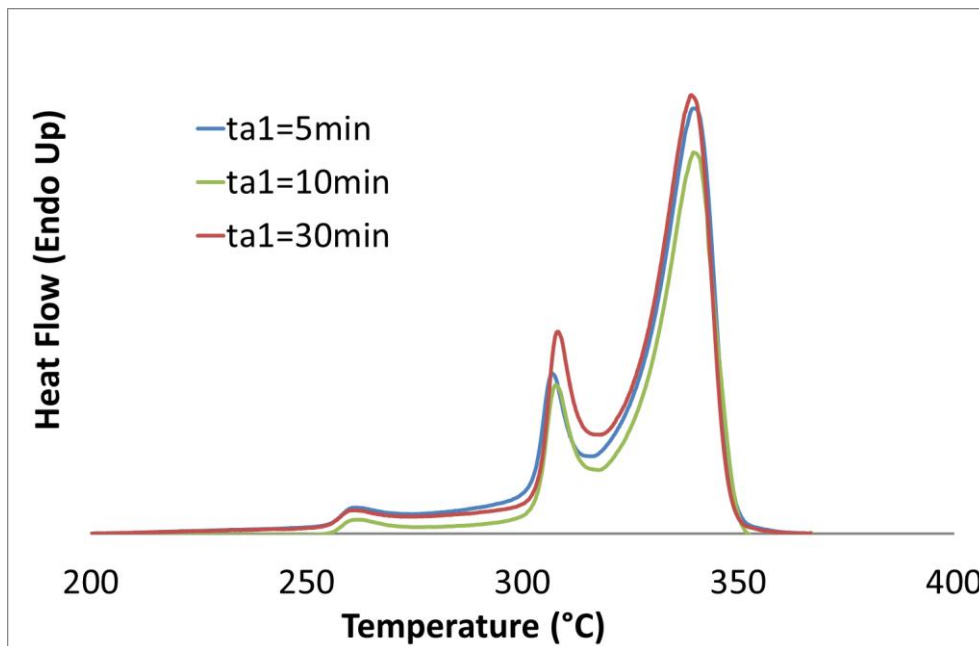


Figure 4-8 : Thermogrammes obtenus lors de doubles recuits avec $T_{a1} = 300^{\circ}\text{C}$; $t_{a1} = 5, 10$ ou 30 min ; $T_{a2} = 250^{\circ}\text{C}$ et $t_{a2} = 60 \text{ min}$

Sur ces thermogrammes, deux pics endothermiques, toujours associés à chacun des deux recuits, sont visibles. Cela signifie que deux populations de « réarrangements locaux » ont été réalisées lors de ces recuits successifs.

La sensibilité au temps de recuit t_{a1} du pic associé au premier recuit est similaire au cas d'un recuit unique. Ce résultat est cohérent avec celui obtenu précédemment sur la sensibilité à la température T_{a1} . Les processus activés au cours du second recuit ne modifient donc pas la signature calorimétrique du premier recuit.

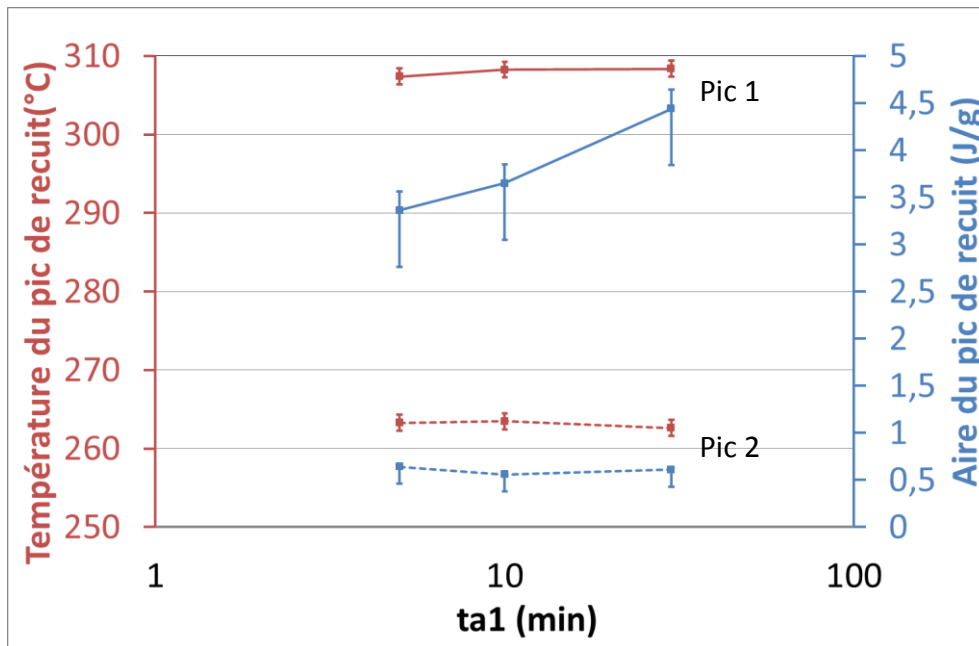


Figure 4-9 : Valeurs des températures et des aires des pics endothermiques associés aux recuits avec $T_{a1} = 300^{\circ}\text{C}$; $t_{a1} = 5, 10$ ou 30 min ; $T_{a2} = 250^{\circ}\text{C}$ et $t_{a2} = 60$ min

Comme précédemment, le pic associé au second recuit ne dépend pas du temps de recuit t_{a1} . La Figure 4-9 montre que la température et l'aire du pic sont identiques, quel que soit le temps t_{a1} . De plus, le pic associé au second recuit est identique entre les deux séries d'expériences (influence de T_{a1} et de t_{a1}). Ses valeurs de température et d'aire sont constantes, quelles que soient les conditions du premier recuit. Dans le domaine étudié, la « réorganisation locale » mise en place lors du premier recuit n'influence donc pas les « réarrangements locaux » associés au second recuit. Encore une fois deux processus coexistants, mais sans interaction, ont été activés au cours des deux recuits successifs.

Tous ces résultats montrent que lors de la réalisation de recuits successifs les processus mis en œuvre lors du second recuit sont limités par la présence d'une première « réorganisation », mais ne dépendent, par la suite, que des conditions du second recuit. D'un point de vue « cristallisation », on peut imaginer que lors de la diminution de la température de recuit, une autre population de cristaux plus petite est créée. En revanche, la seconde population de cristaux créée à température plus basse ne dépend pas des conditions d'épaississement (pour $T_{a1} > T_c$) ni de la taille et/ou du nombre de cristaux réalisés lorsque $T_{a1} < T_c$. En « relaxation structurale », le phénomène de *pi-stacking* a été

réalisé lors du premier recuit expliquant une évolution moindre lors du second recuit. Cependant, lors du second recuit, l'énergie continue tout de même à être minimisée très localement.

4.4. Synthèse et discussion

Les résultats obtenus lors d'un recuit unique ont été complétés par des essais mettant en œuvre des doubles recuits visant à mettre en évidence la stabilité de l'évolution de la microstructure. Il a été confirmé que la microstructure de moindre énergie mise en place au cours du premier recuit était détruite par l'énergie thermique fournie lors d'un chauffage à une température supérieure à celle du recuit. Ce résultat est également traduit par la disparition du pic endothermique associé au recuit lors de la réalisation d'une seconde chauffe durant les tests de DSC. L'augmentation de mobilité moléculaire par agitation thermique fait que les segments ne restent plus dans les conformations de basse énergie dans lesquelles ils étaient tombés. Ce phénomène peut également intervenir lorsque cette augmentation de mobilité moléculaire est due à une diminution de la pression lors du second recuit, à condition que la variation de pression soit suffisamment élevée.

- Une augmentation de la température fait que le voisinage ne stabilise plus les cristaux qui vont donc fondre. En revanche, il est surprenant qu'une diminution de la pression fasse fondre les cristaux⁴;
- Lors d'un recuit, des « basins » du PEL de profondeur donnée seraient échantillonnés permettant des « réarrangements locaux ». Lors de la montée en température, les vibrations thermiques augmentent, permettant de surmonter les barrières énergétiques : il n'existera donc plus de différence entre les domaines « réarrangés » et les autres. Lors d'une diminution de pression, ce franchissement des barrières est rendu possible par la diminution de la hauteur des barrières⁵.

⁴ Vision « cristallisation »

⁵ Vision « relaxation structurale »

Lors d'un cumul de recuit à la même température, le pic endothermique obtenu est identique à celui d'un recuit unique durant un temps équivalent au cumul des deux temps de recuit. Une équivalence directe entre le temps et la température n'est donc pas possible : une augmentation de la température efface la première microstructure, une augmentation du temps améliore les précédents « réarrangements locaux ». De plus, la microstructure associée au premier recuit ne facilite pas et n'accélère pas la suite du processus lors du second recuit.

- Les germes qu'on a créés au cours du premier recuit ne favorisent pas la cristallisation lors du second recuit. Ils n'agissent donc pas comme des germes préexistants ;
- Le processus de minimisation de l'énergie est piloté par l'énergie injectée (la température) avec une cinétique liée au cumul de sauts et est donc fonction du temps de recuit. Cette explication est cohérente avec le fait que les effets d'énergie soient prépondérants.

Il a également été démontré que, lors d'un second recuit diminuant la mobilité moléculaire soit par augmentation de la pression, soit par diminution de la température, deux pics endothermiques distincts apparaissent sur le thermogramme de DSC. Il existe donc une coexistence et une stabilité des deux microstructures créées. Cette observation a également été faite par Marand *et al.* [21] dans les mêmes configurations de température. Dans le cas du second recuit, la signature calorimétrique est nettement moins marquée que lors d'un recuit unique. Quelle que soit la gamme de température pour le premier recuit, la signature obtenue lors du second recuit ne varie pas. L'épaississement des cristaux primaires ou une première « mise en ordre » augmente donc le confinement, ce qui diminue les possibilités d'évolutions lors du second recuit indépendamment des conditions de minimisation de l'énergie liées au premier recuit.

- Lors de la diminution de température de recuit, une nouvelle population plus petite de cristaux va être créée ;

- Lors du premier recuit, le phénomène de *pi-stacking* se met en place : on va donc continuer à « organiser » durant le second recuit, mais peu et de manière très locale.

Toutes ces interprétations amènent de nouveau à penser que les évolutions microstructurales observées dans le PEEK se rapprochent d'un phénomène de relaxation structurale comme dans les amorphes massifs. En effet, en utilisant un raisonnement propre à la cristallisation, certaines observations sont très surprenantes, voire difficilement explicables.

CONCLUSION

Cette étude a abordé les évolutions de la phase amorphe hors équilibre du PEEK semi-cristallins lors de recuits au-dessus de la température de transition vitreuse principale. Le principal objectif de cette étude était d'utiliser la pression comme paramètre d'influence de ces évolutions pour tenter d'en préciser la nature dans un contexte bibliographique partagé. Le second objectif était d'étendre cette compréhension à des histoires plus complexes en étudiant la stabilité de réarrangements coexistants au cours de recuits successifs à différentes températures et pressions.

Les résultats obtenus à pression atmosphérique sont cohérents avec ceux rapportés précédemment pour plusieurs polymères semi-cristallins. En effet, après recuit, un pic endothermique situé à une température supérieure à celle du recuit apparaît lors d'une caractérisation en DSC. Lorsque le temps ou la température de recuit augmentent, la température ainsi que l'aire du pic de recuit augmentent également. Cependant, les évolutions de la température et de l'aire du pic varient suivant les conditions de recuit. Un recuit à basse température semble favoriser un élargissement des domaines concernés par les « réorganisations locales », tandis qu'à haute température les « réarrangements locaux » semblent perfectionnés.

La température et la pression de recuit peuvent être considérées comme des paramètres qualitativement équivalents. La signature calorimétrique des recuits montre qu'une diminution de la température de recuit est équivalente à une augmentation de la pression. Malgré cette équivalence qualitative, la température et la pression de recuit n'ont pas le même impact sur les processus de réarrangement. La température augmente à la fois le volume et l'agitation des molécules tandis que la pression ne joue que sur le volume. Ces deux paramètres ne font donc pas évoluer le matériau de la même manière. La position et l'aire des pics endothermiques obtenus par DSC suggèrent que ces réarrangements sous pression concernent des domaines restreints qui vont devenir de plus en plus stable pour

des temps de recuit courts pour ensuite s'agrandir lors de temps longs. Lors de recuit à pression atmosphérique, à la fois la température du pic de DSC et son aire augmentent, suggérant une extension des domaines concernés par les réarrangements. Ce décalage s'explique par une primauté des effets d'énergie sur les effets de volume. La pression n'ayant d'effet que sur le volume, les évolutions dues à des modifications de pression sont donc moins prononcées.

Les « réorganisations locales » réalisées lors d'un premier recuit sont effacées lorsque le matériau est soumis par la suite à des conditions favorisant la mobilité moléculaire (augmentation de la température ou diminution de la pression). Dans le sens contraire, des réarrangements moins importants mais visibles apparaissent lors de l'application de conditions de recuits plus sévères durant le second recuit (diminution de la température ou augmentation de la pression). La co-existence de deux « réorganisations locales » distinctes, ainsi que leurs évolutions, montrent que l'épaississement des cristaux primaires ou une première « réorganisation » augmentent le confinement de l'amorphe, et donc diminuent les possibilités d'évolution vers un état de moindre énergie, mais que le gain d'énergie associé à la première « mise en ordre » ne modifie pas le gain d'énergie possible ultérieurement.

Les évolutions de la microstructure vers un état de moindre énergie ne semblent pas avoir d'incidence sur la température de fusion des cristaux primaires. En revanche, elles modifient les caractéristiques thermiques de la phase amorphe la plus mobile qui semble se relaxer lors de recuits à pression atmosphérique et se densifier au cours de recuits sous pression. Plus généralement, les conditions de recuit à pression variable montrent que les « réorganisations locales » dans les fractions les plus mobiles et les plus contraintes de la phase amorphe sont liées les unes aux autres. Cela appuie l'idée qu'une séparation radicale entre deux phases amorphes « libre et rigide » indépendantes, comme il est de plus en plus proposé dans la modélisation multi-échelle des polymères semi-cristallins, est une hypothèse trop forte pour les domaines de chargement où ce type d'histoire thermomécanique influence la réponse mécanique.

Les résultats fournis ici ne permettent pas de trancher entre les deux principaux cadres d'interprétation du phénomène rapportés dans la littérature : un vieillissement physique comme pour les amorphes massifs ou un procédé de cristallisation secondaire. Aucun des nouveaux résultats apportés par cette étude ne permet d'établir ou d'exclure l'un de ces scénarii. Une raison majeure en est que la méthode de caractérisation reste très moyenne. L'ensemble des résultats me semble néanmoins trouver une interprétation dans le premier cadre, tandis qu'un certain nombre de résultats m'apparaissent moins cohérents avec un cadre de cristallisation secondaire.

En effet, d'un point de vue vieillissement physique, le phénomène de *pi-stacking* existant dans le PEEK permet d'expliquer une signature calorimétrique importante du phénomène. De plus, les effets d'énergie primant sur les effets de volume permettent également d'expliquer l'évolution différente lors de maintien en température et en pression. A l'aide de ce cadre d'interprétation, le temps permet d'augmenter le nombre de sauts moléculaires, la température injecte de l'énergie thermique permettant de modifier les sites accessibles, et la pression augmente la hauteur des barrières énergétiques diminuant la possibilité d'accès à certains sites.

Dans le cadre d'une interprétation basée sur les hypothèses liées à une cristallisation primaire, le temps et la température jouent sur la taille et/ou le nombre de germe, et la pression favorise la germination. Cependant, il semble surprenant que les germes créés lors d'un premier recuit ne favorisent pas la cristallisation lors d'un second recuit à une même température. De plus, les recuits à basse température semble favoriser la croissance tandis que ceux à haute température semble favoriser la germination. Ce phénomène semble plutôt contradictoire avec la littérature disant que l'optimum de cristallisation se situe à des températures plus élevées que celui de la germination.

Les différents résultats ont été interprétés à travers les deux scénarii de cristallisation secondaire, transposé de la cristallisation primaire, et de relaxation structurale d'un amorphe vitreux massif. Ces interprétations se limitent donc aux hypothèses liées à ces deux scénarii. Cependant, d'autres interprétations comme le concept de mésophase sont possibles, mais les discuter nécessiterait de recourir à des techniques expérimentales plus locales et plus discriminantes pour les deux phases.

Les perspectives que je propose pour ce travail peuvent se traduire en trois axes principaux : (i) poursuivre l'investigation des mécanismes, en particulier sous pression, et dépasser le faisceau de présomptions auquel conduit le présent travail ; ceci nécessiterait une fois encore de croiser d'autres techniques expérimentales, (ii) regarder quelles sont les conséquences sur le matériau s'il s'agit de relaxation structurale, et (iii) réussir à modéliser ce type d'évolution.

Dans le but de trancher plus nettement le fait que les évolutions microstructurales observées dans les semi-cristallins sont similaires à de la relaxation structurale ou à de la cristallisation, il faudrait utiliser de façon plus systématique les rayons X afin d'obtenir de plus amples informations quant à l'échelle de ces mécanismes à travers les évolutions de la longue période, caractéristique de l'échelle lamellaire. De plus, le phénomène de cristallisation est principalement étudié in-situ, hors durant notre étude, toutes les caractérisations ont été réalisées ex-situ. Il semblerait donc intéressant de caractériser de façon différente un même recuit afin d'observer la sensibilité à la pression de la microstructure créée lors du recuit. Cette étude permettrait de pouvoir obtenir une comparaison plus aisée avec le phénomène de cristallisation. Il semblerait intéressant de regarder à quel endroit se déroulent ces évolutions, par exemple à l'aide de résonance magnétique nucléaire (RMN). Il faudrait également mieux quantifier les équivalences pression – température en réalisant un échantillonnage systématique entre la température et la pression. Une exploration des gammes intermédiaires de pression permettrait également de pouvoir extraire les lois régissant les évolutions microstructurales liées à la pression. Enfin, il faudrait tenter de généraliser ce phénomène à d'autres semi-cristallins, comme par exemple le PVDF.

Dans le cas des amorphes massifs, le phénomène de relaxation structurale a été étudié depuis longtemps. Ces recherches montrent que ces évolutions densifient le matériau et modifient ainsi les propriétés physiques en augmentant les propriétés de plasticité et de fluage mais en diminuant les propriétés d'impacts. Tous ces effets sont envisageables dans le cas des semi-cristallins. Comment une densification du matériau se traduira-t-elle dans un matériau hétérogène ? Se traduira-t-elle par une diminution globale du volume et donc une

modification homogène des propriétés physiques, ou au contraire, par un renforcement des hétérogénéités existantes qui pourrait induire de plus fortes localisations dans le matériau et ainsi le fragiliser ? Enfin, les « réorganisations locales » réalisées lors d'un recuit modifient les propriétés mécaniques du matériau, il apparaît donc intéressant de réaliser des tests de fluage sous faibles déformations afin de quantifier l'impact de la pression sur les propriétés mécaniques du matériau.

En ce qui concerne la modélisation de ce type de matériau, dans le cas de faibles contraintes, il faudrait développer un modèle prenant en compte les évolutions simultanées et dépendantes de l'amorphe le plus mobile et le plus contraint. De plus, la réalisation d'essais mécaniques visant à identifier les composantes volumique et déviatorique permettrait de prendre en compte la différente sensibilité aux effets d'énergie et de volume.

REFERENCES

- [1] Rault J. Les polymères solides: Editions Cépaduès, 2002.
- [2] Kovacs A. La contraction isotherme du volume des polymères amorphes. *Journal of Polymer Science* 1958;30:131.
- [3] Heuer A. Exploring the potential energy landscape of glass-forming systems: from inherent structures via metabasins to macroscopic transport. *Journal of Physics-Condensed Matter* 2008;20.
- [4] Goldstein M. Viscous liquids and glass transition - A potential energy barrier picture. *Journal of Chemical Physics* 1969;51:3728.
- [5] Stillinger FH. A topographic view of supercooled liquids and glass formation. *Science* 1995;267:1935.
- [6] Debenedetti PG, Stillinger FH, Truskett TM, Lewis CP. Theory of supercooled liquids and glasses: energy landscape and statistical geometry perspectives. *Adv. Chem. Eng.* 2001;28:21.
- [7] Debenedetti PG, Stillinger FH. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature* 2001;410:259.
- [8] Monasse B. Theories of polymer crystallization. *Annales De Chimie-Science Des Matériaux* 1990;15:173.
- [9] Carrega M. *Traité des matériaux, numéro 14 - Matériaux polymères : Propriétés mécaniques et physiques: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (PPUR), 2001.*
- [10] Ward IM. *Mechanical properties of solid polymers: Wiley, 1983.*
- [11] Yoon DY, Flory PJ. Chain packing at polymer interfaces. *Macromolecules* 1984;17:868.
- [12] Flory PJ, Yoon DY, Dill KA. The interphase in lamellar semicrystalline polymers. *Macromolecules* 1984;17:862.
- [13] Ratta V. *Crystallization, Morphology, Thermal Stability and Adhesive Properties of Novel High Performance Semicrystalline Polyimides. VT, 1999.*

- [14] Zinet M. Modélisation de la cristallisation des polymères dans les procédés de plasturgie : quantification des effets thermiques et rhéologiques. 2012.
- [15] SHONAIKE Gabriel O. ASG. Advanced polymeric materials : structure property relationships SHONAIKE Gabriel O., ADVANI Suresh G.: Librairie Lavoisier, 2003.
- [16] Barham PJ, Jarvis DA, Keller A. A new look at the crystallization of polyethylene .3. Crystallization from the melt at high supercoolings. *Journal of Polymer Science Part B- Polymer Physics* 1982;20:1733.
- [17] Pegoretti A, Ashkar M, Migliaresi C, Marom G. Relaxation processes in polyethylene fibre-reinforced polyethylene composites. *Composites Science and Technology* 2000;60:1181.
- [18] Alizadeh A, Richardson L, Xu J, McCartney S, Marand H, Cheung Y, Chum S. Influence of structural and topological constraints on the crystallization and melting behavior of polymers. 1. Ethylene/1-octene copolymers. *Macromolecules* 1999;32:6221.
- [19] Huo PT, Cebe P. Temperature-dependent relaxation of the crystal amorphous interphase in poly(ether ether ketone). *Macromolecules* 1992;25:902.
- [20] Neidhofer M, Beaume F, Ibos L, Bernes A, Lacabanne C. Structural evolution of PVDF during storage or annealing. *Polymer* 2004;45:1679.
- [21] Marand H, Alizadeh A, Farmer R, Desai R, Velikov V. Influence of structural and topological constraints on the crystallization and melting behavior of polymers. 2. Poly(arylene ether ether ketone). *Macromolecules* 2000;33:3392.
- [22] Chen H, Cebe P. Investigation of the rigid amorphous fraction in Nylon-6. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2007;89:417.
- [23] McKenna G. Glass formation and glassy behavior. Pergamon Press plc, *Comprehensive Polymer Science: the Synthesis, Characterization, Reactions & Applications of Polymers*. 1989;2:311.
- [24] Kovacs A. Transition vitreuse dans les polymères amorphes. Etude phénoménologique *Fortschritte Der Hochpolymeren-Forschung*. vol. 3. Springer Berlin / Heidelberg, 1964. p.394.

-
- [25] McKenna GB. Dynamics and mechanics below the glass-transition - The nonequilibrium state. *Computational Materials Science* 1995;4:349.
- [26] Saiter A, Delpouve N, Dargent E, Saiter JM. Cooperative rearranging region size determination by temperature modulated DSC in semi-crystalline poly(L-lactide acid). *European Polymer Journal* 2007;43:4675.
- [27] Delbreilh L, Dargent E, Grenet J, Saiter JM, Bernes A, Lacabanne C. Study of poly(bisphenol A carbonate) relaxation kinetics at the glass transition temperature. *European Polymer Journal* 2007;43:249.
- [28] Buquet CL, Hamonic F, Saiter A, Dargent E, Langevin D, Nguyen QT. Physical ageing and molecular mobilities of sulfonated polysulfone for proton exchange membranes. *Thermochimica Acta* 2010;509:18.
- [29] Arnoult M, Dargent E, Mano JF. Mobile amorphous phase fragility in semi-crystalline polymers: Comparison of PET and PLLA. *Polymer* 2007;48:1012.
- [30] Rehwald C, Gnan N, Heuer A, Schroder T, Dyre JC, Diezemann G. Aging effects manifested in the potential-energy landscape of a model glass former. *Physical Review E* 2010;82.
- [31] Struik LCE. *Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials*: Elsevier Science, 1980.
- [32] Martinez-Vega JJ, Trumel H, Gacougnolle JL. Plastic deformation and physical ageing in PMMA. *Polymer* 2002;43:4979.
- [33] Cherièrè J, Belec L, Gacougnolle J. The three successive stages of creep of PMMA between 55 degrees C and 90 degrees C. *Polymer Engineering and Science* 1997;37:1664.
- [34] Plazek D. Temperature dependence of viscoelastic behavior of polystyrene. *Journal of Physical Chemistry* 1965;69:3480.
- [35] Bernatz KM, Giri L, Simon SL, Plazek DJ. Physical aging by periodic creep and interrupted creep experiments. *Journal of Chemical Physics* 1999;111:2235.
- [36] Struik LCE. The mechanical-behavior and physical aging of semicrystalline polymers .1. *Polymer* 1987;28:1521.
- [37] Struik LCE. The mechanical-behavior and physical aging of semicrystalline polymers .2. *Polymer* 1987;28:1534.

- [38] Struik LCE. The mechanical-behavior and physical aging of semicrystalline polymers .3. Prediction of long-term creep from short-time tests. *Polymer* 1989;30:799.
- [39] Struik LCE. The mechanical-behavior and physical aging of semicrystalline polymers .4. *Polymer* 1989;30:815.
- [40] Paterson MS. Effect of pressure on young's modulus + glass transition in rubbers. *Journal of Applied Physics* 1964;35:176.
- [41] Bianchi U. Pressure effects on glass transition in polymers. *Journal of Physical Chemistry* 1965;69:1497.
- [42] McKinney JE, Goldstein M. PVT relationships for liquid and glassy poly(vinyl acetate). *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A-Physics and Chemistry* 1974;A 78:331.
- [43] Matheson AJ. Role of free volume in pressure dependence of viscosity of liquids. *Journal of Chemical Physics* 1966;44:695.
- [44] O'Reilly JM. Effect of pressure on glass temperature and dielectric relaxation time of polyvinyl acetate. *Journal of Polymer Science* 1962;57:429.
- [45] Billingham Pr, Tabor D. Effect of hydrostatic pressure on visco-elastic properties of polymers. *Polymer* 1971;12:101.
- [46] Parry EJ, Tabor D. Effect of hydrostatic pressure and temperature on mechanical loss properties of polymers .3. PET, PVAC and vinyl chloride-vinyl acetate copolymers. *Polymer* 1973;14:628.
- [47] Quach A, Simha R. Pressure volume temperature properties and transition of amorphous polymers polystyrene and poly(orthomethylstyrene). *Journal of Applied Physics* 1971;42:4592.
- [48] Wang WCV, Kramer EJ, Sachse WH. Effects of high-pressure CO₂ on the glass-transition temperature and mechanical-properties of polystyrene. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* 1982;20:1371.
- [49] Mossa S, Sciortino F. Crossover (or Kovacs) effect in an aging molecular liquid. *Physical Review Letters* 2004;92.

-
- [50] Middleton TF, Wales DJ. Energy landscapes of model glasses. II. Results for constant pressure. *Journal of Chemical Physics* 2003;118:4583.
- [51] Cebe P, Hong SD. Crystallization behavior of poly(etheretherketone). *Polymer* 1986;27:1183.
- [52] Hoffman JD, Miller RL. Kinetics of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: Theory and experiment. *Polymer* 1997;38:3151.
- [53] Gaudefroy V. Influence de la mise en forme et des traitements thermiques sur le polyamide 11. Université de Poitiers, 2003.
- [54] Gottfried E, Fabienne M. Matériaux polymères : structure, propriétés et applications: Librairie Lavoisier, 2000.
- [55] Hieber CA. Correlations for the quiescent crystallization kinetics of isotactic polypropylene and poly(ethylene-terephthalate). *Polymer* 1995;36:1455.
- [56] Hieber CA. Modelling the PVT behavior of isotactic polypropylene. *International Polymer Processing* 1997;12:249.
- [57] Brahmia N. Contribution à la modélisation de la cristallisation des polymères sous cisaillement : application à l'injection des polymères semi-cristallins., 2007.
- [58] Wunderlich B, Department Of Chemistry RPI, Troy, New York, 12181, Davidson T, Department Of Chemistry RPI, Troy, New York, 12181, Wunderlich B, Davidson T. Extended-chain crystals. I. General crystallization conditions and review of pressure crystallization of polyethylene. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics* 1969;7:2043.
- [59] Bassett DC, Block S, Piermarini GJ. A high-pressure phase of polyethylene and chain-extended growth. *Journal of Applied Physics* 1974;45:4146.
- [60] Tseng HT, Phillips PJ. Crystallization kinetics of linear polyethylene at elevated pressures. *Macromolecules* 1985;18:1565.
- [61] Won JC, Fulchiron R, Douillard A, Chabert B, Varlet J, Chomier D. Effect of the pressure on the crystallization behavior of polyamide 66. *Journal of Applied Polymer Science* 2001;80:1021.
- [62] Bhateja SK, Pae KD. Effects of hydrostatic-pressure on compressibility, crystallization, and melting of polymers. *Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics* 1975;C 13:77.

- [63] Velikov V, Marand H. Studies of the enthalpy relaxation and the "multiple melting" behavior of semicrystalline poly(arylene ether ether ketone) (PEEK). *Journal of Thermal Analysis* 1997;49:375.
- [64] Cao JK, Su WC, Wu ZW, Liu JJ, Kitayama T, Hatada K. Crystallization behaviour of poly(ether ether ketone)/poly(ether sulfone) block copolymer. *Polymer* 1996;37:4579.
- [65] Loufakis K, Wunderlich B. Thermal-analysis of the conformational disorder in semicrystalline poly(vinylidene fluoride) and poly(trifluoroethylene). *Macromolecules* 1987;20:2474.
- [66] Alizadeh A, Sohn S, Quinn J, Marand H, Shank L, Iler H. Influence of structural and topological constraints on the crystallization and melting behavior of polymers: 3. Bisphenol A polycarbonate. *Macromolecules* 2001;34:4066.
- [67] Sohn S, Alizadeh A, Marand H. On the multiple melting behavior of bisphenol-A polycarbonate. *Polymer* 2000;41:8879.
- [68] Wei CL, Chen M, Yu FE. Temperature modulated DSC and DSC studies on the origin of double melting peaks in poly(ether ether ketone). *Polymer* 2003;44:8185.
- [69] Blundell DJ. On the interpretation of multiple melting peaks in poly(ether ether ketone). *Polymer* 1987;28:2248.
- [70] Fougnyes C, Damman P, Villers D, Dosiere M, Koch MHJ. Time-resolved SAXS, WAXS, and DSC study of the annealing of poly(aryl ether ether ketone) (PEEK) from the glassy state. *Macromolecules* 1997;30:1385.
- [71] Fougnyes C, Damman P, Dosiere M, Koch MHJ. Time-resolved SAXS, WAXS, and DSC study of melting of poly(aryl ether ether ketone) (PEEK) annealed from the amorphous state. *Macromolecules* 1997;30:1392.
- [72] Buggy M, Carew A. The effect of thermal aging on carbon-fiber-reinforced polyetheretherketone (PEEK) .2. Morphological-changes. *Journal of Materials Science* 1994;29:2255.
- [73] Chen H-L, Porter RS. Observation of two-stage crystallization of poly(ether ether ketone) by thermal mechanical analysis. *Polymer* 1993;34:4576.

-
- [74] Fognies C, Dosiere M, Koch MHJ, Roovers J. Morphological study and melting behavior of narrow molecular weight fractions of poly(aryl ether ether ketone) (PEEK) annealed from the glassy state. *Macromolecules* 1998;31:6266.
- [75] Lee YC, Porter RS. Effects of thermal history on crystallization of poly(ether ether ketone) (PEEK). *Macromolecules* 1988;21:2770.
- [76] Kemmish DJ, Hay JN. The effect of physical aging on the properties of amorphous PEEK. *Polymer* 1985;26:905.
- [77] Castagnet S, Thilly L. High-Pressure Dependence of Structural Evolution in Polyamide 11 During Annealing. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* 2009;47:2015.
- [78] Cogswell FN. Thermoplastic aromatic polymer composites, 1992.
- [79] Danley RL. New heat flux DSC measurement technique. *Thermochimica Acta* 2003;395:201.
- [80] Champallier R. Déformation expérimentale à Haute Température et Haute Pression de magmas partiellement cristallisés. Université d'Orléans, 2005.
- [81] Strobl G. From the melt via mesomorphic and granular crystalline layers to lamellar crystallites: A major route followed in polymer crystallization? *European Physical Journal E* 2000;3:165.
- [82] Androsch R, Di Lorenzo ML, Schick C, Wunderlich B. Mesophases in polyethylene, polypropylene, and poly(1-butene). *Polymer* 2010;51:4639.
- [83] Boyer SAE, Haudin JM. *Rev. Sci. Instrum.* Submitted.