

ETUDE PAR MESURES THERMOMECHANIQUES ET ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DE FILMS DE POLYTEREPHTALATE D'ETHYLENE

J. CHAUCHARD et G. LACHENAL

Laboratoire d'Etudes des Matériaux Plastiques, U.E.R. de Chimie Biochimie, Université "Claude Bernard" Lyon I, 69622 Villeurbanne Cedex (France)

(Reçu le 9 août 1982)

ABSTRACT

The dimensional stability of polyethylene terephthalate film was studied by thermomechanical analysis. The results obtained were related with those from differential thermal analysis. Some of the results obtained with a periodical impulse loading have pointed to a transition phenomenon occurring in the neighbourhood of the glass transition.

RESUME

Dans le cadre d'une étude générale sur l'influence de la température sur la morphologie de polymères en film, nous nous sommes intéressés aux variations dimensionnelles de films de polytéraphthalate d'éthylène engendrées par une élévation de la température.

Les résultats expérimentaux obtenus en mesures thermomécaniques ont été comparés et interprétés grâce à des mesures en analyse thermique différentielle. Enfin, des mesures dilatométriques effectuées avec des forces d'application alternative ont permis de mettre en lumière une transition se manifestant au voisinage de la transition vitreuse.

INTRODUCTION

De nombreux auteurs se sont intéressés au comportement thermique ou thermomécanique de matériaux en polyester; toutefois la presque totalité de ces travaux [1–10] ne concerne que des fils ou des fibres de polyester. De plus, les mesures thermomécaniques ne sont souvent que des tracés de courbes dynamométriques force–allongement, et les mesures de dilatation ne sont souvent que des mesures volumiques de fibres introduites dans une ampoule dilatométrique. Il nous a semblé intéressant d'étudier par mesures

thermomécaniques le comportement thermique de films de polyester soumis à une force d'application constante ou alternative.

Fims étudiés

Ce sont des films de polytéréphtalate d'éthylène dont la préparation visait à limiter la cristallinité et l'orientation. Les films utilisés sont de 250 μm d'épaisseur, le taux de cristallinité, mesuré par immersion dans une colonne à gradient, a été trouvé égal à 9,2% en poids ou 9,9% en volume. L'absence d'orientation autre que planaire a été vérifiée par un pourcentage de retrait thermique unidirectionnel pratiquement identique dans deux directions perpendiculaires.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les mesures thermomécaniques ont été effectuées grâce à un ensemble Mettler TMA 40 couplé à un "TA processor" TC 10 et à une imprimante Matrix. Les mesures calorimétriques sont données par un analyseur thermique ATD BDL Setaram type M2 couplé à un enregistreur Luxytrace.

Dans le cas de l'étude thermomécanique effectuée en expansion, les échantillons sont constitués de films de 15 mm de longueur et de 5 mm de largeur; ils sont pincés sur le porte-échantillons de façon à ne laisser que 10 mm de film utilisable pour les essais. Le calibrage de l'appareil est réalisé grâce à des pièces métalliques d'épaisseurs connues et des masses additives étalonnées. Les mesures de coefficient de dilatation linéaire étant fortement conditionnées par la force de traction exercée sur l'échantillon, nous avons fait de nombreux essais avec des forces appliquées allant de 0 à 0,05 N. Afin d'éviter la torsion de l'échantillon lors du chauffage sous tension nulle ou le fluage sous de trop fortes tensions appliquées, nous avons choisi une tension appliquée moyenne et égale à 0,01 N.

De plus, comme les dilatations et éventuellement les retraits du film de polyester ne sont pas instantanés, il nous a paru important d'effectuer les mesures thermomécaniques à des vitesses de chauffe variables. Nous avons ainsi fait varier cette vitesse de 0,3 à 10 K min^{-1} .

Dans le cas de l'étude ATD, les films sont découpés en échantillons de 1 mm de largeur et enroulés de façon à remplir les creusets; la masse d'échantillon ainsi introduite est de l'ordre de 10 mg. La vitesse de montée en température a été, pour la majeure partie de ce travail, fixée à 10 K min^{-1} ; cette vitesse a été choisie lors d'un précédent travail [11] comme un compromis entre la faible détection des phénomènes à vitesses trop lentes et le déplacement des températures des transitions observées engendré par des vitesses trop rapides. Toutefois, afin de mieux identifier les phénomènes observés, nous avons veillé à utiliser les mêmes vitesses de montée en

température tant en mesures thermomécaniques qu'en analyse thermique; dans ce dernier cas et pour des vitesses très lentes (de l'ordre d'un degré par minute) nous avons amplifié le tracé des thermogrammes en branchant directement la sonde ATD sur l'enregistreur XY placé en position "galvanomètre".

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Avant d'évaluer l'influence de la vitesse de chauffe, de la température de traitement préalable et de la force appliquée sur les mesures thermomécaniques, nous présentons (Fig. 1) la courbe obtenue directement sur l'imprimante pour une vitesse de montée en température de 1 K min^{-1} et pour une force appliquée de $0,01 \text{ N}$. Ce tracé montre, outre une dilatation régulière de $30\text{--}74^\circ\text{C}$, un retrait qui commence à 74°C et se termine à 82°C ; la dilatation redevient alors prépondérante jusqu'à 113°C , température où un nouveau retrait global commence; ce dernier retrait s'achevant à 128°C pour ne laisser apparaître qu'une dilatation régulière qui s'achèvera au voisinage de la fusion par le fluage de l'échantillon.

A titre de comparaison, le diagramme thermique obtenu en analyse thermique différentielle (Fig. 2) effectué sur le même film, à la même vitesse de montée en température montre, outre le pic de fusion, d'une part une modification de la ligne de base correspondant à la transition vitreuse et d'autre part, un pic exothermique correspondant à la "cristallisation froide" du polymère. Les températures correspondant à ces deux transitions ont été repérées égales à $75 \pm 1^\circ\text{C}$ et $120 \pm 2^\circ\text{C}$.

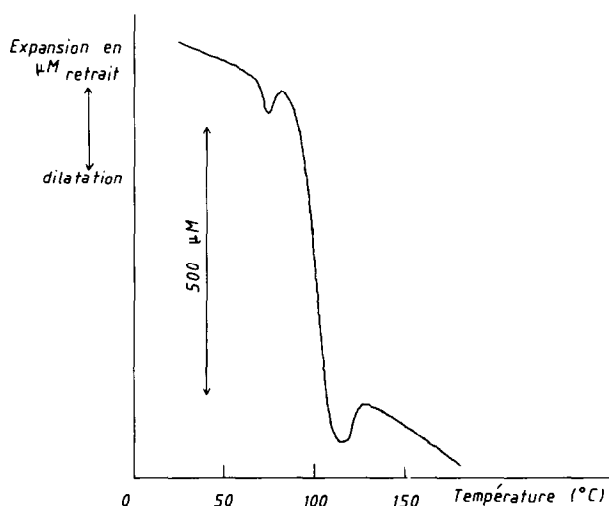


Fig. 1. Dilatation et retrait thermique de l'échantillon initial, vitesse de montée en température 1 K min^{-1} , force appliquée $0,01 \text{ N}$.

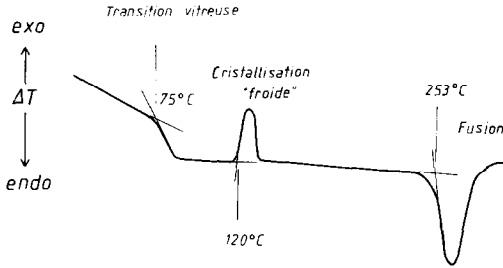


Fig. 2. Thermogramme ATD de l'échantillon initial, vitesse de montée en température 1 K min^{-1} .

Influence de la vitesse de montée en température sur le tracé des courbes dilatométriques

Nous avons effectué une série d'essais sur le même film en utilisant la même force appliquée ($0,01 \text{ N}$) et des vitesses de montée en température allant de $0,3$ à 10 K min^{-1} . Nous présentons (Tableau 1) les zones de température, au voisinage de la température de transition vitreuse, où le premier retrait est repéré.

Il apparaît que dès que la vitesse de montée en température dépasse 3 K min^{-1} , il n'est plus possible d'observer le moindre retrait. Ainsi la transition ne sera plus repérée par un retrait mais uniquement par une légère rupture de pente de la courbe de dilatation. Signalons également que l'allongement de l'échantillon de 10 mm , dans le domaine de température compris entre 75 et 113°C est d'autant plus important que la vitesse de montée en température est grande; ainsi s'il est de l'ordre de $700 \mu\text{M}$ à une vitesse de 1 K min^{-1} , il est de l'ordre de $1600 \mu\text{M}$ à 10 K min^{-1} .

TABLEAU 1

Influence de la vitesse de montée en température sur les phénomènes de retrait

Vitesse de montée en temp. (K min^{-1})	Temp. où le premier retrait débute ($^\circ\text{C}$)	Temp. où le premier retrait s'achève ($^\circ\text{C}$)
0,3	75 ± 1	81 ± 1
0,5	74 ± 1	81 ± 1
1	75 ± 1	82 ± 1
3	76 ± 1	81 ± 1
5	Absente	Absente
10	Absente	Absente

TABLEAU 2

Influence de la température de traitement du polymère sur les résultats thermomécaniques

Temp. de traitement (°C)	Première zone de transition (°C)	Deuxième zone de transition (°C)	Troisième zone de transition (°C)
Non traité	75–82 (retrait)	113–128 (retrait)	Absente
90	78	113–128 (retrait)	Absente
130	80	Absente	135
160	85	Absente	160
185	90	Absente	185

Influence du traitement thermique préalable sur le tracé des courbes dilatométriques

Nous avons fait subir au film une série de traitements thermiques; chaque échantillon étant chauffé 1 h dans une étuve sous atmosphère d'hélium en l'absence de tension mais maintenu sur le porte-échantillons pour éviter toute courbure. Les mesures thermomécaniques effectuées sur les échantillons traités dès 130°C montrent outre la disparition de la deuxième transition (observée par un retrait débutant à 113 pour l'échantillon non traité), l'apparition d'une troisième zone de transition se manifestant par une rupture de pente de la courbe de dilatation. Les résultats de ces essais sont consignés dans le Tableau 2.

Comparaison entre les phénomènes observables en mesures thermomécaniques et mesures thermiques

Des échantillons de film identiques, ayant subi le même traitement thermique d'une heure sous hélium ont été utilisés pour l'analyse thermomécanique, l'analyse thermique différentielle et la mesure de cristallinité par colonne à gradient. Les valeurs de températures consignées dans le Tableau 3 sont soit celles des débuts de changements de pente lorsque les transitions se manifestent sans aucun retrait, ou en analyse thermique lorsque ces transitions sont du second ordre, soit la valeur maximale de la dérivée lors de l'apparition d'un phénomène de retrait.

DISCUSSION

L'évolution des zones de transition observées nous permet de préciser, transition par transition, les points suivants.

TABLEAU 3

Influence de la température de traitement du polymère sur la cristallinité et les résultats des analyses thermomécaniques et thermiques différentielles

Temp. de traitement thermique (°C)	Cristallinité en % poids	1ère transition		2ème transition		3ème transition	
		ATD (°C)	TMA (°C)	ATD (°C)	TMA (°C)	ATD (°C)	TMA (°C)
non traité	9	78	78	127	122	Absente	Absente
90	10	79	78	127	122	Absente	Absente
130	39	87	80	Absente	Absente	142	135
160	44	89	85	Absente	Absente	173	165
185	48	Indécelable	90	Absente	Absente	195	185

Première transition

Comme nous l'avons vu précédemment, cette transition apparaît dès 75°C sur l'échantillon non traité, elle se manifeste par un retrait qui est maximum à 78°C (Fig. 1) et s'achève à 82°C. Si la montée en température est alors interrompue (environ 90°C), après refroidissement et retour à 30°C, une nouvelle montée en température effectuée à la même vitesse que la précédente ($0,5 \text{ K min}^{-1}$) ne laisse plus apparaître de retrait; cette première transition se manifeste alors (Fig. 3) par une simple rupture de pente dans la courbe de dilatation. Cette transition correspond à la transition vitreuse du polyester. Comme cela a été déjà décrit et analysé par de nombreux auteurs [7,8,9,12,13], pour des polymères de cristallinité inférieure à 50%, cette transition se manifeste à des températures d'autant plus élevée que le polyester est plus cristallisé, ainsi (Tableau 3) un film traité une heure sous hélium à 160°C présente (Figs. 4 et 5) une transition vitreuse à 89°C (ATD) et 85°C (TMA).

Si l'évolution des courbes obtenues en mesures TMA et ATD est très semblable, il est toutefois à noter que pour les échantillons de cristallinité égale ou supérieure à 48%, le changement de ligne de base en ATD devient imperceptible (Fig. 4d) alors que les courbes dilatométriques TMA bien que ne présentant plus aucun retrait global, manifestent une variation encore très nette du coefficient de dilatation linéaire (Fig. 5).

Deuxième transition

Cette transition repérée dans une zone allant de 113 à 128°C en TMA et de 127 à 132°C en ATD, a été identifiée comme la "cristallisation froide",

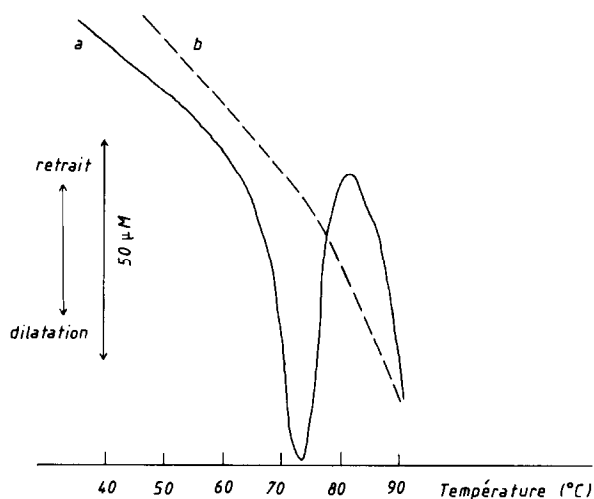


Fig. 3. Courbe TMA à 1 K min^{-1} de l'échantillon initial. (a) Première montée en température; et (b) deuxième montée en température.

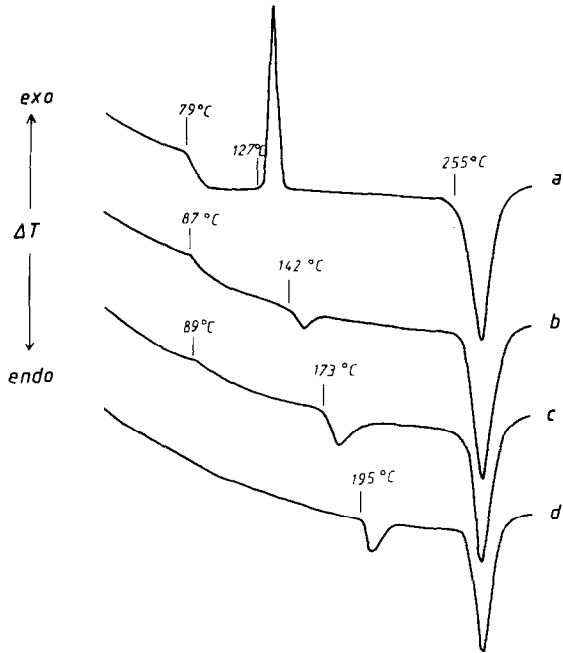


Fig. 4. Courbes ATD, vitesse de montée en température 10 K min^{-1} des échantillons traités une heure sous hélium. (a) A 90°C ; (b) à 130°C ; (c) à 160°C ; et (d) à 185°C .

du polyester; elle n'est repérable que pour des échantillons très peu cristallisés et se manifeste par un phénomène fortement endothermique en ATD (Fig. 2) et un très important retrait au TMA (Fig. 1).

Lorsque les échantillons ont été traités à des températures supérieures à la

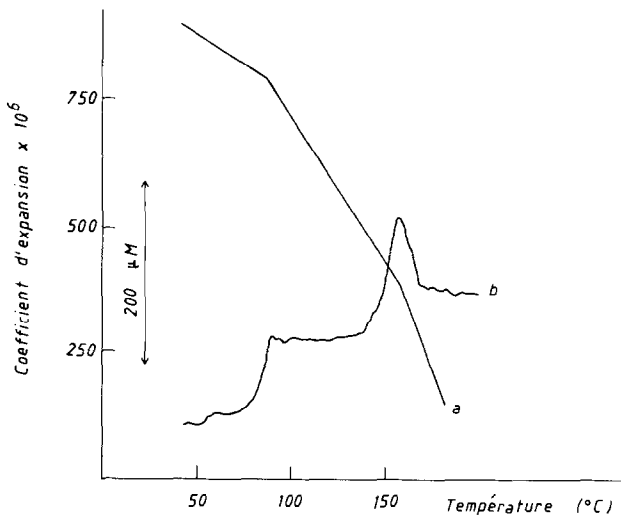


Fig. 5. (a) Courbe TMA à 1 K min^{-1} de l'échantillon traité 1 h sous hélium à 160°C ; (b) courbe donnant le coefficient d'expansion en fonction de la température.

température de cette transition, c'est-à-dire supérieures à 130°C, la "cristallisation froide" ayant eu lieu lors du traitement, il est évident que d'une part le taux de cristallinité est fortement augmenté et que d'autre part cette deuxième transition n'existe plus.

Troisième transition

Cette transition a été identifiée précédemment [8-11] comme la manifestation de la fusion de cristallites métastables qui se sont développées lors du traitement thermique, cristallites constituées de chaînes macromoléculaires partiellement ou irrégulièrement repliées, alors que les cristallites dont le point de fusion se manifeste à température fixe de l'ordre de 255°C sont constituées de chaînes macromoléculaires régulièrement repliées. Dans un premier travail, nous avons pu établir tant par des mesures en chromatographie gazeuse "inverse" qu'en analyse thermique différentielle [8] que cette transition apparaît quelques dix degrés en dessus de la température de recuit du polymère. En mesures thermomécaniques, l'écart entre la température de recuit sous hélium et la température où cette troisième transition est repérée tend à devenir nul. Dès lors il est très vraisemblable d'admettre qu'à chaque recuit, la fraction métastable se réarrange en un réseau plus stable, qui nécessite pour être détruit une température au moins égale à celle du traitement ayant permis ce réarrangement. Ce type de réarrangement progressif n'a rien à voir avec ce que nous avons obtenu lors d'études du comportement thermique de sels minéraux [14,15] transformations qui étaient associées à des changements de phase. Dans notre cas, la détermination de la température où se manifeste cette troisième transition permet de connaître l'histoire thermique du polymère (tout au moins la température maximale qu'a subi préalablement ce polymère).

MISE EN EVIDENCE D'UNE QUATRIEME TRANSITION PAR MESURES DILATOMETRIQUES SOUS FORCE D'APPLICATION ALTERNATIVE

Comme nous l'avons indiqué précédemment, nous avons effectué nos essais thermomécaniques en soumettant nos échantillons à une tension mécanique de 0,01 Newton. Il nous a semblé intéressant d'enregistrer l'allongement du film chauffé à une vitesse de 1 K min⁻¹ et soumis à une force d'application alternative avec une périodicité fixée à 12 s, la force appliquée étant ainsi pratiquement égale à 0,01 Newton durant six secondes et égale à 0,03 durant 6 s. En effet, c'est avec cette technique que des auteurs ont très récemment montré [16] qu'il était possible d'accéder à de faibles modifications structurales de polymères. Si l'enveloppe générale du thermogramme est identique aux thermogrammes obtenus avec une force d'application constante, il est intéressant de constater, par exemple sur l'échantillon non

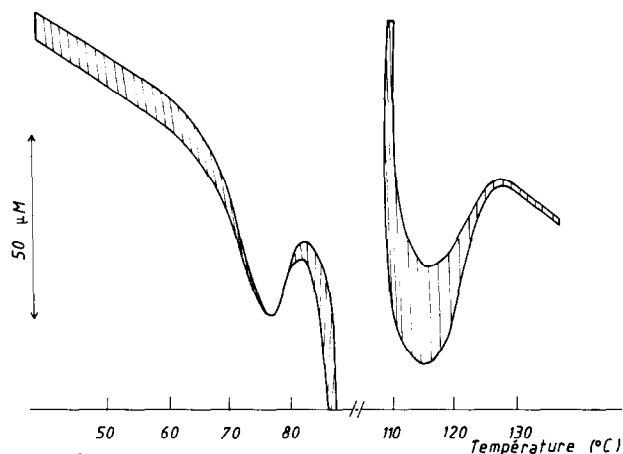


Fig. 6. Courbe TMA à 1 K min^{-1} de l'échantillon initial, avec une force d'application alternative de 0,01 et 0,03 N.

traité thermiquement (Fig. 6) que l'écart entre les allongements successifs créés par la force d'application périodique, est très variable tout au long du thermogramme.

En effet, dans le domaine de températures compris entre l'ambiante et 60°C environ, chaque modification de la force appliquée entraîne un allongement ou un retrait constant; de 60 à 75°C , loin de présenter une augmentation d'élasticité due à la mobilité des chaînes macromoléculaires au voisinage de la température vitreuse (située à $75 \pm 1^\circ\text{C}$), le matériau semble se rigidifier.

De 75 à 81°C c'est-à-dire pendant la zone de retrait, l'élasticité augmente à nouveau, reste constante jusqu'à environ 110°C et devient maximale durant la deuxième transition (cristallisation froide du polymère), après cela et au cours de la dilatation, l'élasticité du matériau diminue puis devient constante jusqu'au voisinage de la fusion.

Le comportement du polymère après la température de transition vitreuse est parfaitement logique, en effet il est vraisemblable que la mobilité de segments de plus en plus longs de chaînes macromoléculaires situés dans la phase amorphe du polymère entraîne une élasticité de plus en plus grande, cette mobilité et donc cette élasticité, est maximale lorsque débute la "cristallisation froide" vers 113°C ; à cette température la phase amorphe est devenue totalement mobile et le rapprochement des chaînes entraîne une cristallisation donnant au matériau un aspect plus rigide.

Le comportement du polymère aux températures juste inférieures à la température de transition vitreuse est beaucoup plus difficile à justifier, il faut en effet admettre que les chaînes macromoléculaires de la phase amorphe à l'état vitreux se rigidifient encore avant de se mettre en mouvement pour passer à l'état caoutchoutique lors de la transition vitreuse.

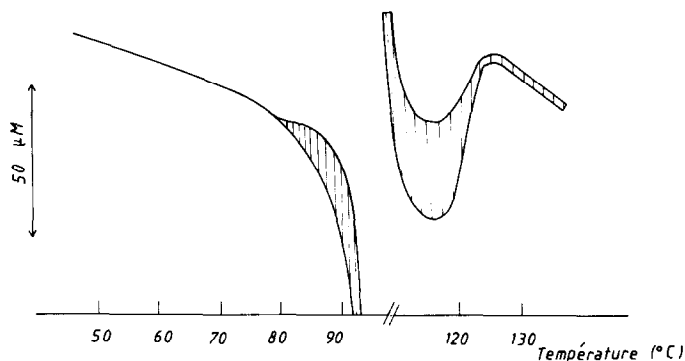


Fig. 7. Courbe TMA à 1 K min^{-1} de l'échantillon traité à 90°C .

Pour tenter d'expliquer ce phénomène nous avons fait subir au même échantillon un traitement préalable à une température juste supérieure à la température de transition vitreuse. Lors d'une deuxième montée en température, si les courbes dilatométriques sont très semblables, après la transition vitreuse (Fig. 7), nous avons constaté que l'élasticité du matériau reste constamment faible depuis la température ambiante jusqu'à la transition vitreuse, et augmente qu'après.

Des travaux récents portant sur des multifilaments préorientés de polyester [17,18] ont mis en évidence, en analyse enthalpimétrique différentielle et en mesures dynamométriques, une transition située vers 60°C pour un fil récemment étiré et qui disparaît progressivement après un long temps de stockage ou un recuit effectué à une température supérieure à celle de la transition vitreuse. Ces auteurs après avoir montré l'étroite corrélation entre l'existence de cette quatrième transition et la présence d'un fil fortement étiré, pensent qu'une phase mésomorphe de configuration trans se serait développée dans la phase amorphe lors de l'étirage, la transition trouvée à 60°C étant la manifestation de la "fusion" de cette phase mésomorphe au profit de la phase amorphe et de la phase cristalline. Enfin, des films de différents polymères étirés semblent également montrer des transitions au voisinage des transitions vitreuses [19].

Nous avons donc effectué un essai sur un film orienté de $55 \mu\text{M}$ d'épaisseur et effectivement montré que cette transition était beaucoup plus marquée que sur le film non orienté, toutefois nous avons retrouvé pour ce film, qu'à vitesse de montée en température supérieure à 5 K min^{-1} que d'une part le retrait n'existait pas et que d'autre part, l'allongement du film entre 75 et 113°C était supérieur à l'allongement effectué à faible vitesse de chauffe.

Il semble donc que lorsque cette vitesse est trop rapide, la persistance de la phase mésomorphe conduit, à plus haute température, à un polymère ayant tendance à fluer.

Ainsi il apparaît bien que cette transition dont la température est voisine

de celle de la transition vitreuse est caractéristique de l'orientation du film qui, quelles que soient les précautions prises pour son élaboration, ne peut évidemment être négligeable. Des études sont en cours sur des films mono et biétirés afin de préciser les conditions d'existence, le rôle et l'importance de cette quatrième transition.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. Lazardua, K. Dimou, K.H. Bechen et M. Velikova, *God. Vissh. Khimikotekhnol. Inst., Sofia*, 21 (3) (1973) 13; 22 (1) (1977) 79.
- 2 M. Legall et M. Sotton, *Bull. Sci. Inst. Text. Fr.*, 7 (26) (1978) 145.
- 3 P. Bouriot et R. Hagege, *Bull. Sci. Inst. Text. Fr.*, 7 (26) (1978) 129.
- 4 R. Mogregor, P.L. Grady, T. Montgomery, J. Adeimy, *Text. Res. J. U.S.A.*, 47 (9) (1977) 598.
- 5 M. Demiaz, B. Chabert, G. Edel et L. Gavet, *Bull. Sci. Inst. Text. Fr.*, 3 (10) (1974) 149.
- 6 P. Bouriot, B. Chabert, R. Hagege, G. Nemoz et N. Valentin, *Bull. Sci. Inst. Text. Fr.*, 9 (33) (1980) 37.
- 7 J.H. Dumbleton et C. Murayama, *Kolloid Z.Z. Polym.*, 220 (1967) 41.
- 9 B. Chabert, J. Chauchard, G. Edel et J.P. Soulier, *Eur. Polym. J.*, 9 (1973) 993.
- 10 N. Valentin, B. Chabert, J. Chauchard et G. Edel, *Bull. Sci. Inst. Text. Fr.*, 3 (9) (1973) 5.
- 11 J. Chauchard, Thèse de Doctorat d'Etat, Lyon, 1974.
- 12 K.H. Illers et H. Breuer, *J. Colloid Sci.*, 184 (1963) 1.
- 13 M. Takayanaji, M. Yoshino and S. Minami, *J. Polym. Sci.*, 61 (1962) 171.
- 14 J. Gazet, G. Lachenal et J. Gauthier, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 286 (1978) 609.
- 15 J. Gazet et G. Lachenal, *J. Therm. Anal.*, 20 (1981) 361.
- 16 B. Ya Teitelbaum et T.A. Yagfarova, *J. Therm. Anal.*, 22 (1981) 67.
- 17 R. Hagege, *Text. Res. J.*, 43, 3 (1977) 229.
- 18 P. Bouriot, B. Chabert, R. Hagege et G. Nemoz, *Bull. Sci. Inst. Text. Fr.*, 10 (39) (1981).
- 19 T. Kato et N. Yanagihara, *J. Appl. Polym. Sci.*, 26 (1981) 2139.