



République Algérienne Démocratique Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun – Tiaret
Faculté des sciences de la Matière
Annexe sougueur



Polycopie de Cours

Niveau : 2^{ème} Année Master Physique énergétique & Energies Renouvelables

Propriétés thermo-physiques des polymères et composites

Présenté par :

Dr. MIHOUB Sofiane

Année universitaire : 2024-2025

Les polymères sont partout!!!



Avant propos

Les polymères présentent une grande diversité de propriétés, leur conférant des avantages distincts en fonction de l'application. Ils peuvent être flexibles ou rigides, résistants à la chaleur, légers et isolants. Cette diversité est rendue possible par la capacité à modifier la structure moléculaire des polymères pour répondre à des besoins spécifiques.

Les polymères appartiennent à une branche de la science qui a véritablement pris son essor dans les années 1940, période durant laquelle la Seconde Guerre mondiale a joué un rôle catalyseur. Face à la pénurie de certains matériaux naturels, comme le caoutchouc et le métal, il est devenu impératif de développer des substituts synthétiques. Cela a marqué un tournant pour la chimie des polymères, qui s'est rapidement imposée comme un champ d'innovation incontournable.

L'évolution de cette discipline a permis aux chimistes de repousser les limites de la matière. En effet, la chimie des polymères a atteint un niveau de sophistication tel qu'elle offre aujourd'hui d'immenses possibilités de création et de personnalisation. Les chercheurs sont désormais capables de fabriquer des substances sur mesure, adaptées aux besoins spécifiques des industries. Cette personnalisation repose principalement sur deux facteurs clés :

1. **La masse moléculaire** : En ajustant la longueur des chaînes polymériques, il est possible de contrôler des propriétés essentielles comme la résistance, la flexibilité et la durabilité des matériaux.
2. **La structure chimique** : La manipulation de la structure des polymères permet de définir leur comportement physicochimique (rigidité, conductivité, élasticité, etc.). Cela offre un contrôle sans précédent sur les propriétés finales du matériau.

Ainsi, la chimie des polymères, autrefois simplement utilitaire, est devenue un champ d'innovation fertile, où l'imagination des chimistes se combine avec des avancées technologiques pour créer des matériaux aux propriétés inédites et adaptés à une multitude d'applications industrielles.

Ce cours a pour objectif principal de donner aux étudiants une compréhension approfondie des polymères, couvrant à la fois les aspects théoriques et pratiques. Il se concentre sur les éléments suivants :

- **Les polymères et leurs types** : Introduction aux différents types de polymères (polymères thermoplastiques, thermodurcissables, élastomères) ainsi qu'à leurs structures chimiques, linéaires, ramifiées ou réticulées. Cette section permet de distinguer les polymères naturels des polymères synthétiques et d'identifier leurs applications courantes.

- **Propriétés thermophysiques** : Il est crucial de maîtriser les propriétés thermiques et physiques des polymères, car elles déterminent leurs utilisations dans l'industrie. Parmi ces propriétés, on abordera :
 - **Températures de transition** : Température de transition vitreuse (T_g) et température de fusion (T_f), qui sont essentielles pour comprendre le comportement d'un polymère en fonction de la température.
 - **Conductivité thermique** : La manière dont les polymères conduisent la chaleur, paramètre clé dans des applications d'isolation ou d'électronique.
- **Effet de la température** : La température a un impact significatif sur les propriétés des polymères. Ce cours permettra de comprendre comment la chaleur peut altérer la flexibilité, la résistance mécanique et la stabilité chimique des polymères, et comment ces effets influencent leur utilisation pratique.

Les étudiants devront non seulement assimiler ces connaissances théoriques, mais aussi savoir appliquer ces concepts grâce à des exercices pratiques, afin de mieux comprendre les interactions entre la structure des polymères et leurs propriétés en fonction des variations de température. Ce cours est commun aux enseignements de sciences de la matière, Master Physique Energétique & Energies Renouvelables en Algérie.

Les points attendus par ce travail sont :

1. **Être capable d'identifier les différents facteurs qu' influent sur leurs propriétés** :
Les étudiants doivent comprendre que les propriétés des polymères dépendent de plusieurs facteurs tels que :
 - La **structure chimique** du polymère (linéaire, ramifiée, réticulée).
 - Le **degré de cristallinité** (plus un polymère est cristallin, plus il sera rigide et résistant).
 - La **masse moléculaire** et la **distribution des masses**.
 - Les interactions intermoléculaires (liaisons covalentes, forces de Van der Waals, liaisons hydrogène). La capacité d'identifier ces facteurs est essentielle pour comprendre pourquoi certains polymères présentent une résistance accrue, une flexibilité ou des capacités isolantes, par exemple.
2. **Être familier avec les polymères (structure chimique, unité répétitive, monomère utilisé, interactions intermoléculaires etc.)** :
Il est crucial pour les étudiants de connaître des exemples concrets de polymères utilisés dans diverses applications. Quelques polymères courants et leurs unités répétitives incluent :
 - **Polyéthylène (PE)** : Formé à partir du monomère éthylène.
 - **Polypropylène (PP)** : Unité répétitive dérivée du propylène.

- **Polystyrène (PS)** : Formé à partir du monomère styrène.
- **Nylon (PA)** : Unité répétitive basée sur des diamines et des acides di-carboxyliques. Cette familiarité permet aux étudiants de reconnaître ces polymères dans un contexte industriel.

Les polymères sont maintenus ensemble par des interactions intermoléculaires comme :

- **Liaisons covalentes** entre les unités répétitives dans la chaîne.
- **Forces de Van der Waals** entre les chaînes polymériques.
- **Liaisons hydrogène** dans certains polymères (ex. : nylon). Ces interactions influencent la stabilité, la résistance mécanique et les propriétés thermiques des polymères.
-

3. **Savoir calculer les masses moyennes des polymères (Mn, Mw, IP) :**

Les étudiants doivent savoir calculer les deux principaux types de masses moléculaires moyennes :

- **Mn (Masse moléculaire moyenne en nombre)** : Somme des masses moléculaires des chaînes divisée par le nombre total de chaînes.
- **Mw (Masse moléculaire moyenne en poids)** : Somme des masses pondérée par le poids des chaînes.
- **IP (Indice de polydispersité)** : Rapport entre Mw et Mn, qui indique la distribution des masses moléculaires dans un échantillon de polymère.

4. **Comprendre la classification des polymères selon les différents critères :**

Les polymères peuvent être classés selon plusieurs critères, tels que :

- **Origine** : Naturels (ex. : cellulose, caoutchouc) ou synthétiques (ex. : polyéthylène).
- **Structure** : Linéaires, ramifiés, réticulés.
- **Propriétés thermiques** : Polymères thermoplastiques (fondent à la chaleur) et thermodurcissables (ne fondent pas, mais se décomposent).
- **Propriétés mécaniques** : Elastomères, plastiques rigides, fibres.

5. **Être capable de déterminer les conformations et configurations possibles d'un polymère :**

Les polymères peuvent adopter différentes **conformations** (disposition spatiale des chaînes polymères) en fonction de leur flexibilité moléculaire. Les étudiants doivent être capables de différencier entre les configurations isotactiques, syndiotactiques et atactiques, ainsi que de comprendre les transitions conformationnelles induites par la température.

6. **Connaitre les différents transitions de phase majeures dans les polymères :**

Les transitions de phase sont des phénomènes critiques pour la compréhension des propriétés thermiques des polymères, notamment :

- **Température de transition vitreuse (Tg)** : Le point où un polymère passe d'un état vitreux rigide à un état plus caoutchouteux.
- **Température de fusion (Tf)** : La température à laquelle un polymère cristallin fond. Ces transitions influencent l'usage industriel des polymères, notamment dans les plastiques et les fibres textiles.

En acquérant ces compétences, les étudiants seront capables d'analyser, de manipuler et d'utiliser les polymères dans divers contextes industriels et scientifiques.

Le manuscrit est divisé en cinq chapitres. Le premier chapitre présente un Rappel sur les structures des polymères (Macromolécule, structure macroscopique, relation entre structure et propriétés thermiques). Le deuxième chapitre est consacré à la détermination de différents propriétés des thermoplastiques amorphes à savoir les transitions thermiques, la conductivité thermique, le volume spécifique..etc. Le même travail a été fait dans le troisième chapitre pour Thermoplastiques semi-cristallins. Les différents techniques de mesure propres aux thermoplastiques sont présentées dans le chapitre quatre. dans le dernier chapitre, les polymères thermodurcissables sont étudiées et leurs propriétés sont traités.

Dr Mihoub Sofiane

Plan du cours en suivant le programme de Master Physique Energétiques & Energies Renouvelables

Avant propos.....	II
Sommaire.....	VI
Chapitre I : Rappels sur les structures des polymères	
Macromolécule.....	2
Structure macroscopique.....	6
Relation entre structure et propriétés thermiques.....	19
Exercices & solutions.....	23
Chapitre II : Thermoplastiques amorphes	
• Transition vitreuse.....	29
• Volume spécifique : diagrammes PVT, modèles.....	39
• Chaleur spécifique à pression constante.....	47
• Conductivité thermique : thermo dépendance, piézo-dépendance.....	51
Exercices & solutions.....	54
Chapitre III : Thermoplastiques semi-cristallins	
• Enthalpie et chaleur spécifique : notion de cinétique, couplage entre transferts thermiques et cristallisation (nombres caractéristiques), modèles.....	60
• Conductivité thermique : comportement, modèles.....	74
• Volume spécifique : diagrammes PVT, modèles.....	76
Exercices & solutions.....	81
Chapitre IV: Techniques de mesure propres aux thermoplastiques	
• Chaleur spécifique et cinétique : calorimétrie DSC.....	84
• Conductivité thermique : appareillages utilisés (K. System. . .).....	91
• Diagrammes PVT, appareils GNOMIX et SWO.....	98
Exercices & solutions.....	100
Chapitre V : Polymères thermodurcissables	
• Enthalpie de réticulation.....	105
• Principaux modèles cinétiques.....	106
• Relation entre taux de réticulation et Tg.....	108
• Chaleur spécifique.....	108
• Conductivité thermique.....	112

• Volume spécifique (diagrammes PvTx).....	113
Exercices & solutions.....	116
Références bibliographiques.....	122

Chapitre I

Les structures des polymères

I. Introduction :

Les polymères, en tant que matériaux très diversifiés, présentent un large éventail de propriétés physico-chimiques qui sont influencées par plusieurs facteurs intrinsèques. Ces propriétés varient selon la nature de la matière qui compose le polymère et les conditions externes telles que la température et la pression. Comme tous les matériaux, les polymères peuvent exister sous différentes formes en fonction de ces conditions : liquide, gazeux, plasma ou solide. Lorsqu'ils sont à l'état solide, les polymères, comme d'autres matériaux, peuvent être soit cristallins, soit amorphes.

Les propriétés physico-chimiques d'un polymère à température ambiante dépendent donc de sa structure chimique, de sa masse molaire et de sa morphologie. Ces paramètres déterminent si le polymère se comportera comme un solide rigide, un matériau élastique ou un liquide visqueux, ce qui influence directement ses applications dans l'industrie.

I.1.Matériau : *Définition*: substance quelconque utilisée pour la construction des objets, machines, bâtiments etc.

La structure d'un matériau correspond à la façon dont s'agencent ses éléments constitutifs. Les matériaux peuvent être naturels ou synthétiques, et leur sélection dépend des propriétés mécaniques, thermiques, électriques ou esthétiques nécessaires à l'application.

Il existe plusieurs échelles des matériaux:

- Échelle subatomique : noyau et électrons
- Échelle atomique : disposition des atomes ou molécules les uns par rapport aux autres
- Échelle microscopique : groupes d'atomes
- Échelle macroscopique : éléments de structure visibles à l'œil nu

Les matériaux sont classés en 6 grandes catégories de propriétés:

Propriétés physiques : concernent le comportement des matériaux soumis à l'action de la température, des champs électriques ou magnétiques ou de la lumière.

- Mécaniques
- Électriques
- Thermiques
- Magnétiques
- Optiques
- Chimiques: Comportement dans son environnement réactif

Les matériaux se trouvent soit :

1. **A l'état gazeux**, la matière est caractérisée par une forte dilution et un désordre important. Les atomes ou molécules qui la composent sont très espacés et se déplacent librement dans toutes les

directions. Ce mouvement est aléatoire et constant, résultant de chocs fréquents entre les particules.. Le désordre du système est alors maximal.

2. **L'état liquide** est effectivement plus ordonné que l'état gazeux. Dans un liquide, les particules (atomes ou molécules) sont beaucoup plus proches les unes des autres, ce qui donne au liquide une densité plus élevée que le gaz. Les interactions entre particules sont plus fortes, créant un certain ordre à courte distance, c'est-à-dire entre des particules voisines immédiates (sur quelques dizaines de particules). Cet ordre local est bien plus structuré que dans les gaz, où les particules sont en mouvement libre et dispersées, mais il reste moins rigide que dans les solides, où les particules occupent des positions fixes.

Dans un liquide, beaucoup de particules se contentent de vibrer autour de leur position moyenne, sans nécessairement s'éloigner de leurs voisins proches. Cependant, contrairement aux solides, les particules dans un liquide conservent une certaine liberté de mouvement. Les échanges de positions sont possibles, ce qui permet aux particules de se déplacer les unes par rapport aux autres. Ce mouvement relatif est la base du phénomène de diffusion, où les molécules d'un liquide se déplacent progressivement à travers une autre substance.

3. **L'état solide** est en effet l'état le plus ordonné et le plus dense de la matière. Les atomes ou molécules sont arrangés de manière fixe et régulière, ce qui permet un ordre à longue distance. Cet ordre est caractéristique des structures cristallines, où les particules sont disposées selon un motif tridimensionnel répétitif. Cette organisation est stable et maintenue par de fortes interactions entre les atomes. Dans les métaux courants, les cristallites (ou grains) ont des dimensions de l'ordre de quelques dizaines de micromètres. Dans un solide, les atomes ne sont pas totalement immobiles. Ils peuvent vibrer autour de leur position moyenne dans le réseau cristallin, mais ces vibrations sont limitées. Cela signifie que, contrairement aux états liquide ou gazeux, les atomes ne peuvent pas se déplacer librement dans la structure. La diffusion dans un solide est donc beaucoup plus difficile, car il faut une quantité d'énergie significative pour permettre aux atomes de sauter d'une position à une autre.

On peut ajouter à cette liste d'états fondamentaux deux états « composites », c'est-à-dire des milieux dans lesquelles coexistent des états différents.

4. **L'état pâteux**, pour lequel des particules solides baignent dans un milieu liquide comme la pâte dentifrice.

5- **L'état caoutchoutique**, pour lequel des fibres solides sont enchevêtrées comme les panneaux de fibres de verre).

Les liaisons entre atomes assurent la cohésion du matériau et en particulier sa déformabilité, sa conductivité (thermique, électrique...), ses propriétés magnétiques, sa fragilité, sa densité... Trois types de liaisons peuvent servir à donner de la cohésion aux polymères:

- a) Liaisons de Van der Waals
- b) Liaisons hydrogène
- c) Liaison covalente

Liaison covalente : est une liaison forte qui permet de stabiliser les atomes en partageant des électrons afin de saturer les couches électroniques externes de chacun d'eux. Dans une liaison covalente, chaque atome met en commun un ou plusieurs de ses électrons de valence pour former une paire d'électrons partagés. Cela permet à chaque atome de compléter sa couche électronique externe, obtenant ainsi une configuration stable similaire à celle des gaz nobles.

Un exemple simple de liaison covalente est l'association de deux atomes d'hydrogène pour former la molécule de dihydrogène (H_2). Dans ce cas, chaque atome d'hydrogène possède un seul électron, et les deux atomes partagent leurs électrons pour former une liaison covalente, stabilisant ainsi la molécule.

Dans les polymères, les liaisons covalentes jouent un rôle crucial, notamment dans la formation de la chaîne principale du polymère. Elles apportent solidité et stabilité à la structure, étant souvent très difficiles à rompre, avec une énergie de liaison de 100 à 450 kJ/mol (348 kJ/mol pour C-C. Les propriétés mécaniques des polymères, comme leur résistance et leur flexibilité, sont en partie déterminées par la force de ces liaisons.

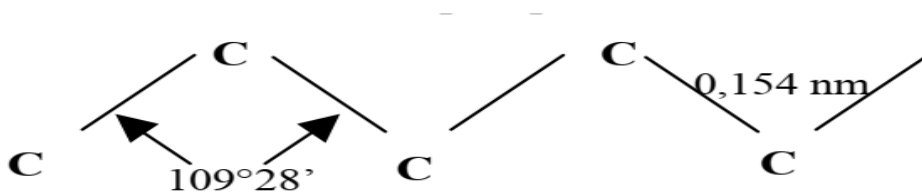
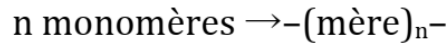


Fig I.1: La liaison covalente: l'angle de liaison est fixé, mais il existe des possibilités de rotations autour des segments de liaison. Ces rotations sont à la base de la notion de conformation.

I.2. Polymère: Le mot polymère vient du grec « polus » plusieurs, et « meros » partie. Les polymères sont constitués de macromolécules, organique ou inorganique, de masse molaire très élevée, qui sont obtenues par enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition (motifs, unités constitutives ou monomères ou mères) des atomes de carbone et des atomes d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, plus éventuellement des atomes de chlore, de fluor, de soufre, etc,

qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères. Lors d'une réaction de polymérisation, les monomères forment en général de longues chaînes qui peuvent se replier sur elles-mêmes et/ou s'enchevêtrer avec les macromolécules voisines.



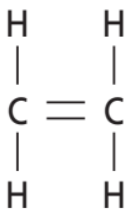
De ce fait, on peut faire constituer, des dimères, trimères etc. et finalement un polymère. Par exemple dans le cas du polyéthylène :

Monomère : $\text{CH}_2=\text{CH}_2$: Éthylène

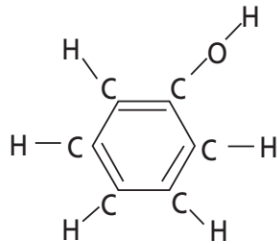
Polymère : $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-)_n$: Polyéthylène

l'éthylène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ conduit au polyéthylène $-\text{[CH}_2-\text{CH}_2\text{]}_n-$

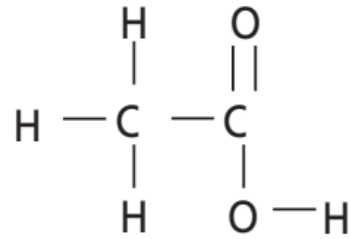
Chaque atome de carbone, tétravalent, est relié aux atomes voisins par quatre liaisons covalentes, orientés dans l'espace vers les quatre sommets d'un tétraèdre régulier.



Hydrocarbures



Alcools



Cétones

Les polymères organiques sont réalisés à partir de monomères composés d'atomes utilisés en chimie organique : C, H, O, et N principalement ainsi que d'autres éléments comme les halogènes (F, Cl, Br, I) ou le soufre, le phosphore...Il existe d'autre polymères ou l'atome de carbone est remplacé par la silicone (Si).

- **Homopolymères**: est un type de polymère constitué d'un seul type de monomère répétitif. En d'autres termes, chaque unité monomère répétée au sein de la chaîne polymère est identique. Ces polymères sont formés par la polymérisation d'une seule espèce de monomère, ce qui confère à la structure du matériau une certaine régularité et uniformité. Le nom d'un polymère est généralement constitué du préfixe poly suivi du nom chimique: 1-soit du monomère dans le cas où le polymère résulte d'une simple polymérisation. Exemples: polyéthylènes, poly (chlorure de vinyle); 2- soit du motif structural unitaire du polymère lorsque ce dernier résulte de la polyaddition ou de la polycondensation de plusieurs monomères. Exemples: poly (phénylène éther) ou PPE, poly (hexaméthylène adipamide) ou PA 6-6.

- **Copolymères:** est un polymère constitué de deux (ou plusieurs) types différents de monomères qui se répètent tout au long de la chaîne polymérique. Contrairement aux homopolymères, qui ne sont formés que d'un seul type de monomère, les copolymères permettent de combiner les propriétés de plusieurs monomères pour obtenir des matériaux aux caractéristiques uniques et souvent supérieures. Le choix des monomères et leur arrangement au sein de la chaîne affectent considérablement les propriétés finales du copolymère.

Les noms des copolymères sont constitués du préfixe poly, suivi entre parenthèses, des noms chimiques des monomères donnés dans l'ordre décroissant des fractions massiques ou molaires de ces composants dans le copolymère, chaque monomère étant séparé des autres par une barre oblique. Exemples : poly (styrène/butadiène/acrylonitrile) ou ABS

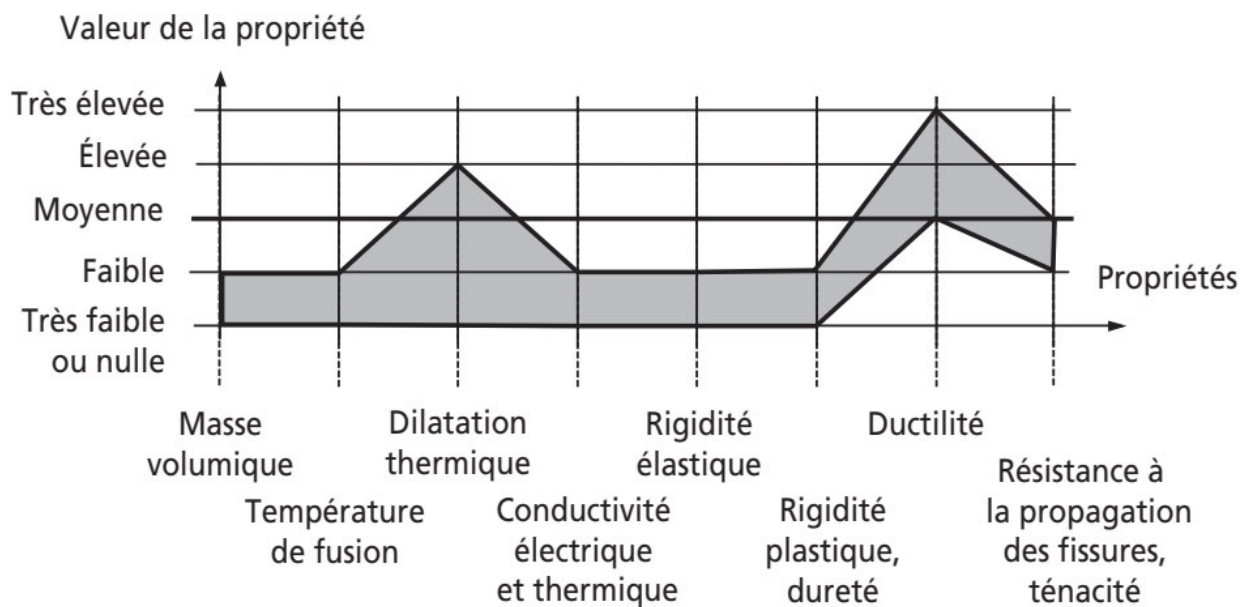


Fig I.2: Valeurs de la propriété des polymères.

I.3. Les réactions de polymérisation

Chaque monomère est isolé. Il est ensuite combiné avec d'autres monomères de même nature ou de nature différente lors d'une réaction chimique appelée réaction de polymérisation.

Il existe plusieurs types de réaction de polymérisation :

La polyaddition : (polymérisation en chaîne) les monomères se soudent les uns aux autres de façon consécutive (un à un) sans élimination de résidus; La polyaddition se caractérise par la réaction répétée de monomères contenant des groupes fonctionnels complémentaires. Typiquement,

ces monomères possèdent des doubles liaisons réactives ou des groupes fonctionnels comme les époxydes, les amines, les isocyanates, et les alcools.

La polycondensation : Dans une réaction de polycondensation, deux monomères différents ou identiques, portant des groupes fonctionnels réactifs, interagissent pour former des liaisons chimiques tout en libérant des sous-produits. Les groupes fonctionnels typiquement impliqués dans ces réactions sont les groupes hydroxyle (-OH), carboxyle (-COOH), amine (-NH₂), ou alcool (-OH). Les liaisons qui se forment sont souvent de type **ester**, **amide**, ou **éther**, et sont à la base de la structure du polymère. Le polymère obtenu est aussi appelé polycondensat.

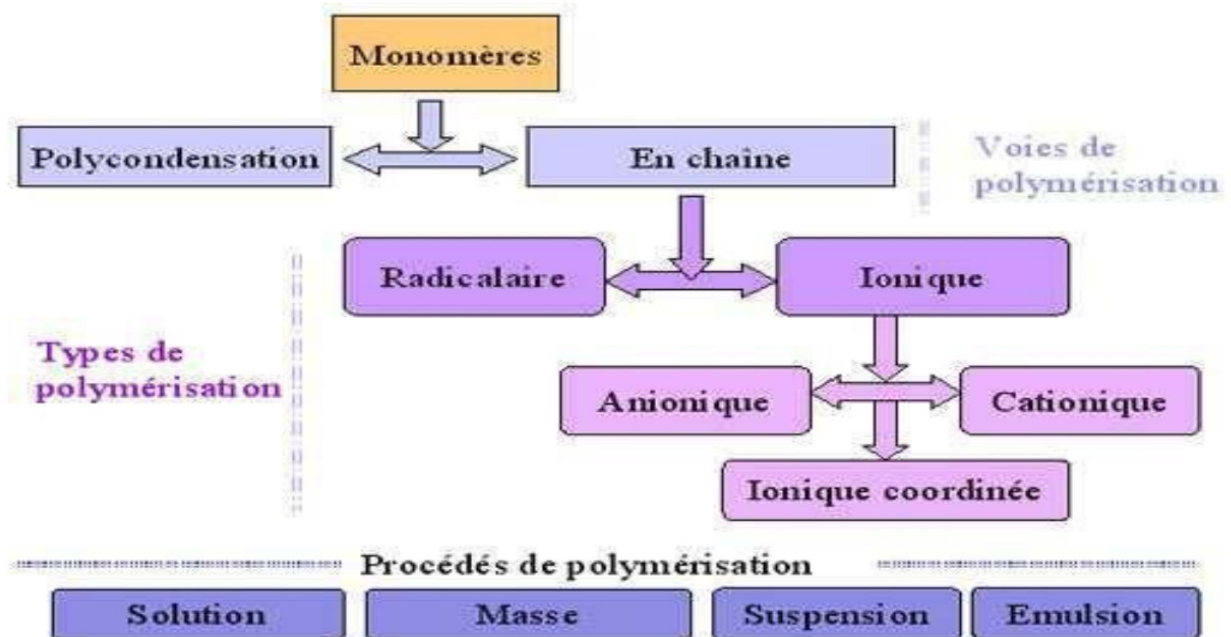


Fig I.3: Les différents type de réaction de polymérisation

Les polymérisations par étapes, illustrées par l'équation, procèdent par réactions successives entre les groupes fonctionnels des réactifs, du type :

Monomère + monomère → dimère

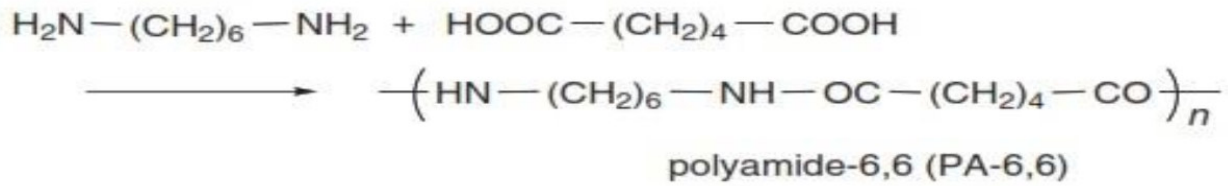
Dimère + monomère → trimère

Dimère + dimère → tétramère

Trimère + monomère → tétramère etc.

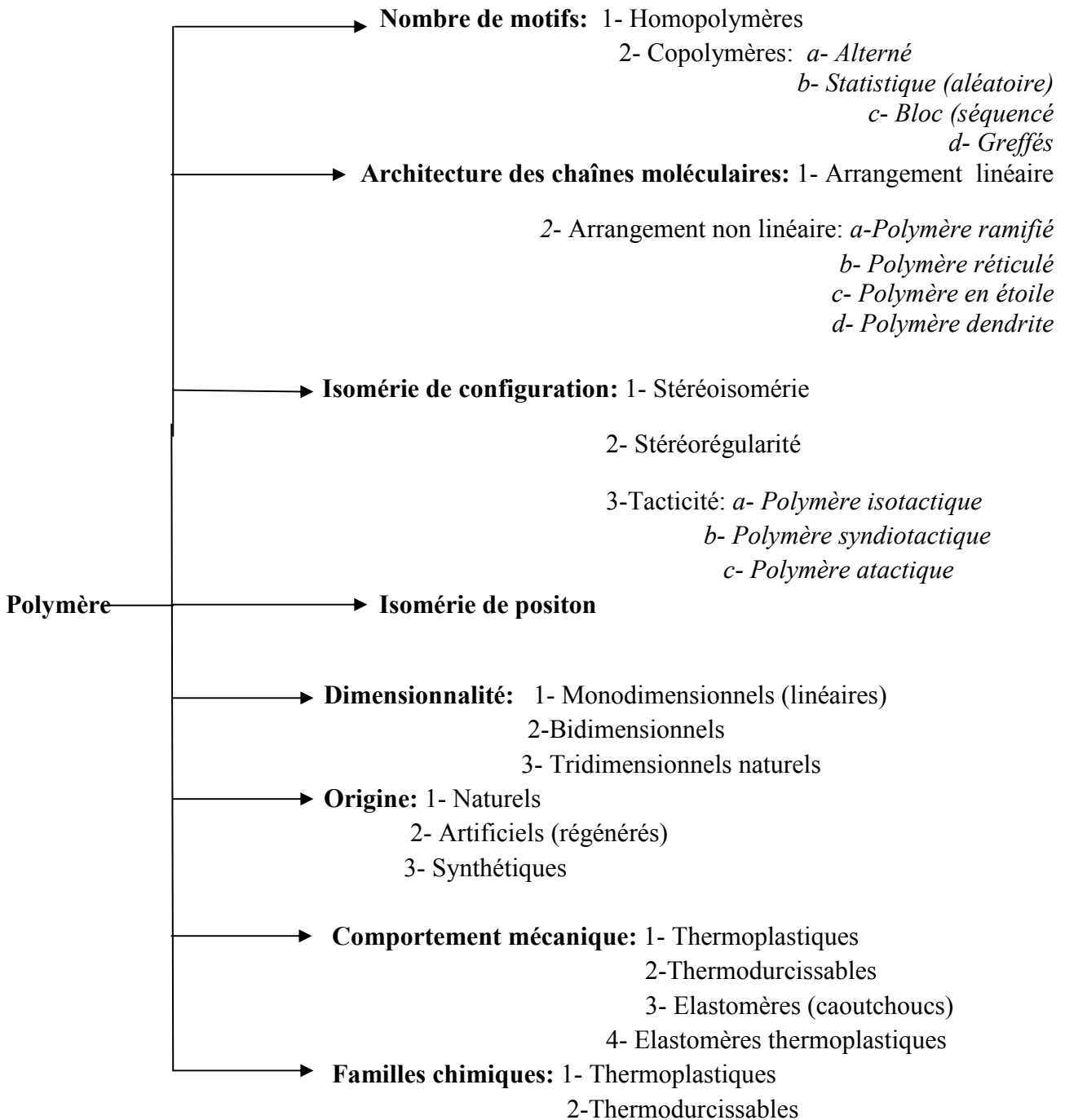
Jusqu'à ce que soient constituées des chaînes incorporant un grand nombre de monomères. Pendant toute la polycondensation, toutes les molécules présentes peuvent réagir les unes avec les autres.

Exemple: *La polymérisation du Nylon (polyamide 6-6)*



I.4. Classification des polymères

Il est possible de classer les polymères selon différents critères :



I.4.1. Selon le nombre de motifs

Selon ce type de classification, on trouve :

a) *Les homopolymères* : Ils sont constitués d'un seul type de monomère (ex: PS, PVC).

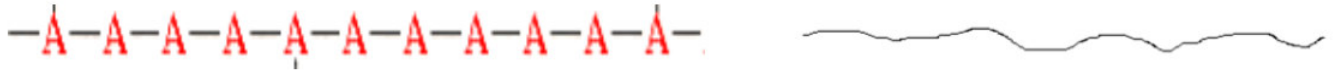
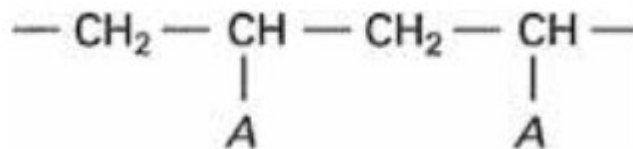


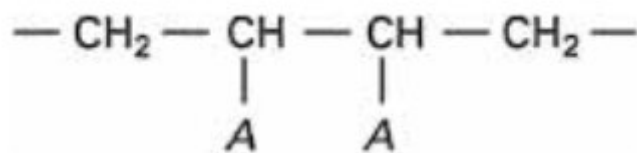
Fig I.4: Homopolymères

Les réactions de polymérisation qui conduisent à de telles structures procèdent par addition, sur une molécule monomère, d'un centre actif porté par la chaîne polymère en cours de croissance. Il en résulte deux structures possibles pour le nouveau centre actif formé, ce qui correspond à quatre isomères différents pour la séquence formée de deux motifs successifs :

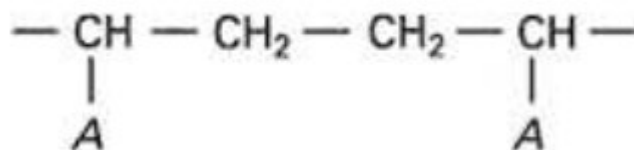
1. Enchaînement **tête à queue** :



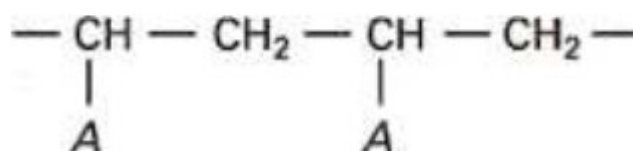
2. Enchaînement **queue à queue** :



3. Enchaînement **tête à tête** :



4. Enchaînement **queue à tête** :



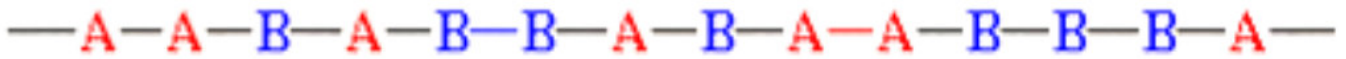
b) *Les copolymères* : Ils sont constitués de plusieurs types de monomères (ex: PET).

Il existe plusieurs types de copolymères :

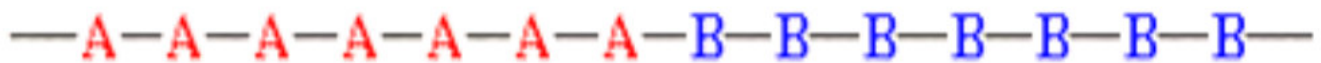
1. *Copolymère alterné* : deux monomères qui alternent sur la chaîne.



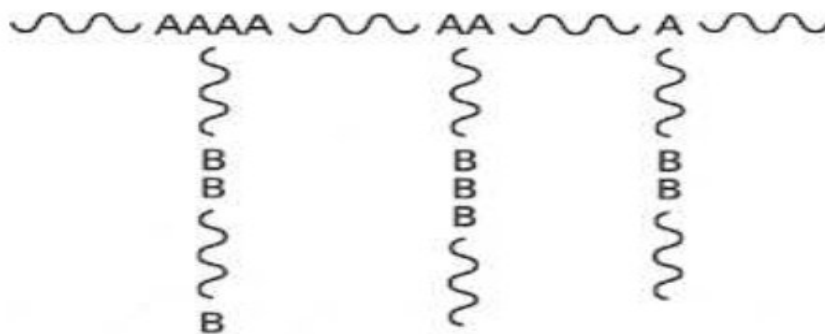
2. Copolymère statistique (aléatoire) : deux monomères se suivent dans n'importe quel ordre, A et B se répartissent en suivant une statistique. Les copolymères désordonnés font partie de cette famille.



3. Copolymère bloc (séquence) : les monomères identiques sont groupés. Un copolymère bloc peut être considéré comme deux homopolymères réunis par leurs extrémités, Chaque unité constitutive est répétée plusieurs fois de suite pour former de longues séquences.



4. Copolymères greffés : correspondant à la fixation de greffons de polymère à motifs B sur un tronc de polymère à motifs A.



I.4.2. Selon l'architecture des chaînes moléculaires

Beaucoup de polymères sont construits de façon que leurs molécules soient constituées de plusieurs milliers d'atomes arrangés en une chaîne linéaire, donc ils aiment s'allonger en ligne droite. Mais ce n'est pas le cas de tous les polymères, il existe de nombreux autres arrangements. Pour cela, on les classe en deux arrangements : linéaire et non linéaire.

a) Arrangement linéaire

Un polymère linéaire est un polymère dont les molécules sont constituées de longues chaînes d'atomes arrangés de manière linéaire, formant ce que l'on appelle une **chaîne principale**. Cette chaîne principale peut être composée de centaines ou même de milliers d'atomes, généralement liés de manière covalente.

I.4.3. Selon l'isomérisation de configuration (stéréoisomérisation, stéréorégularité, tacticité)

Le terme **isomérisation** provient des mots grecs "isos" (identique) et "meros" (partie), et fait référence à la situation où deux ou plusieurs molécules partagent la même **formule brute** (c'est-à-dire le même nombre et type d'atomes), mais présentent des **formules développées** ou des arrangements structuraux différents. Ces molécules, appelées **isomères**, peuvent avoir des propriétés physiques, chimiques et biologiques distinctes malgré leur composition atomique identique.

L'isomérisation est un phénomène clé en chimie, car elle explique comment des molécules avec la même composition chimique peuvent avoir des comportements très différents dans diverses réactions ou environnements.

On distingue différents types d'isomérisation, notamment l'isomérisation de constitution (isomérisation plane) et l'isomérisation de configuration.

Les configurations sont les différents arrangements spatiaux relatifs des atomes au sein des molécules.

La tacticité ne concerne que les molécules asymétriques ; il s'agit de molécules de même formule chimique dont l'arrangement des radicaux monovalents R le long de la chaîne zigzag plane formée par les carbones caténaux (squelette de la chaîne) est différent d'une chaîne à l'autre. Prenons le cas du polyéthylène PE sur lequel on a greffé un radical R à la place d'un atome d'hydrogène, alors on a un polymère vinylique (-CH₂-CHR-)_n.

Le groupement R rend le monomère asymétrique et il peut être un atome de Cl, F ou un groupe CH₃ ou C₆H₅.

On peut avoir les différentes possibilités de positionnement du groupe R par rapport au plan formé par la chaîne des carbones:

a) **Polymère isotactique**: les groupes (les radicaux)R sont placés d'un même côté du plan formé par les carbones caténaux, ils ont tous la même position;

b) **Polymère syndiotactique**: les groupes R sont situés alternativement de part et d'autre du plan, il y a une position alternée;

c) **Polymère atactique**: les groupes R sont fixés au hasard, ils ont une position aléatoire. Ces différences de géométries (la tacticité) influent grandement sur les propriétés physiques et sur la structure et la stabilité des phases cristallines des polymères.

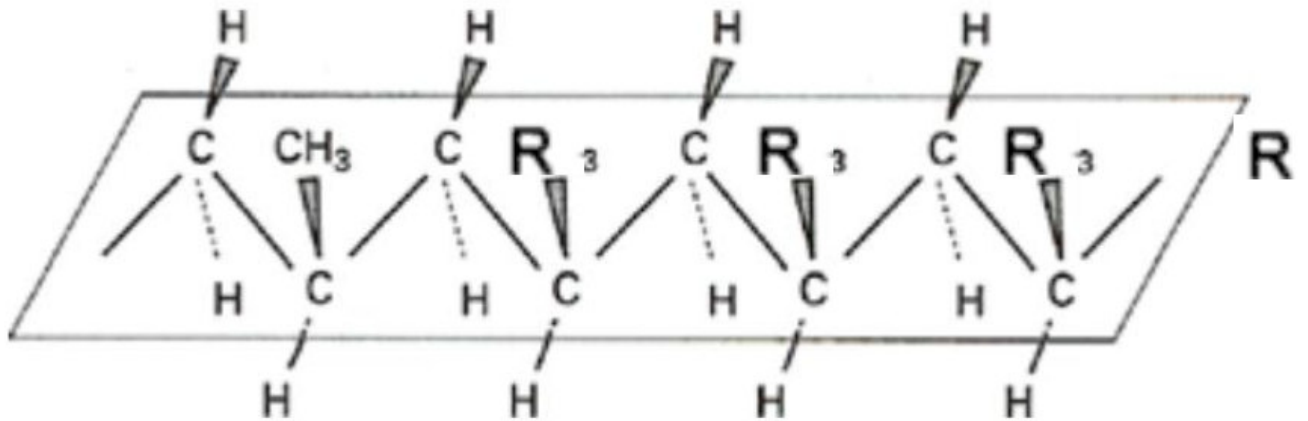


Fig I.7: polymère isotactique

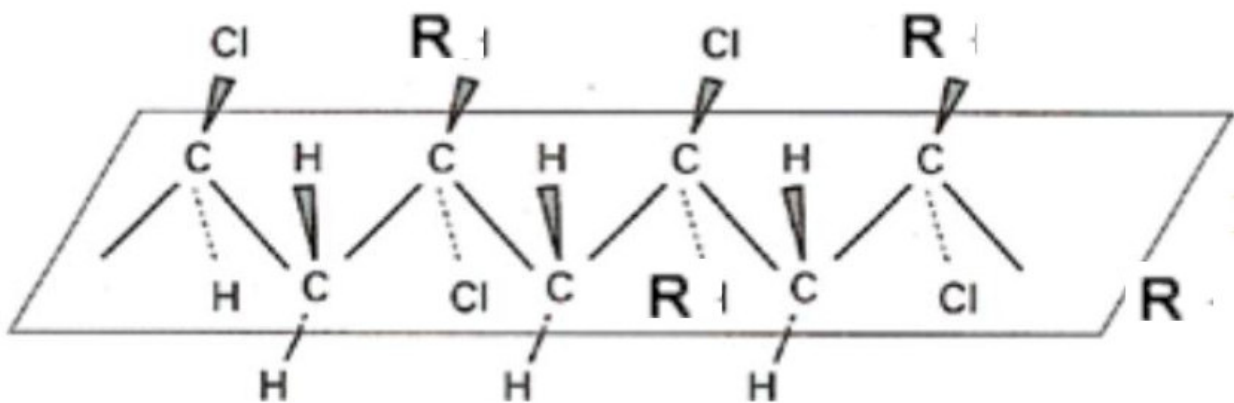


Fig I.8: Polymère syndiotactique

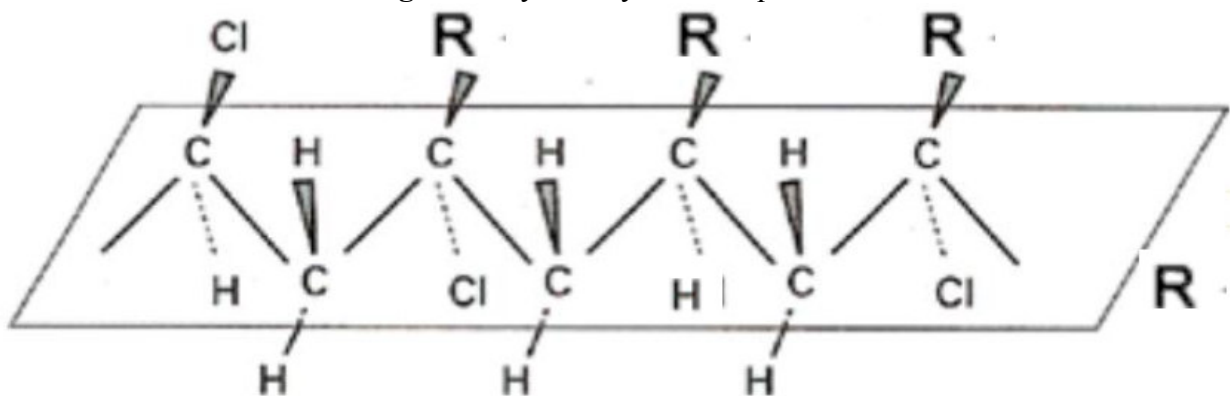


Fig I.9: Polymère atactique

Remarque: Les échantillons d'un même polymère ayant de différentes tacticités ont généralement des propriétés similaires en solution mais différentes à l'état solide.

I.4.4. Selon l'isomérisation de position (enchaînement de motifs)

Les isomères de position sont un type d'isomérisation structurelle dans lequel les molécules ont la même formule moléculaire et appartiennent à la même famille fonctionnelle (elles possèdent la même fonction chimique), mais elles diffèrent par la position d'un atome ou d'un groupe fonctionnel le long de la chaîne carbonée ou du squelette moléculaire.

Ce changement de position peut sembler mineur, mais il peut avoir des conséquences importantes sur les propriétés physiques des molécules, telles que leur point de fusion, leur point d'ébullition, ou encore leur solubilité. Cependant, leurs propriétés chimiques sont généralement assez similaires, car la fonction chimique reste la même.

On considère un polymère vinylique $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$ dont le motif est asymétrique. ce polymère peut donner lieu à des enchaînements réguliers (tête à queue) ou irréguliers (tête à tête ou queue à queue)

➤Tête à queue : $\dots-\text{CH}_2-\text{CHR}-\text{CH}_2-\text{CHR}-\text{CH}_2-\text{CHR}-\dots$

➤Tête à tête ou queue à queue : $\dots\text{CH}_2-\text{CHR}-\text{CHR}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHR}-\dots$

I.4.5. Selon leur dimensionnalité

Les polymères peuvent encore être classés en trois catégories :

▪**Polymères monodimensionnels (linéaires)**, pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre élevé et fini d'unités.

▪**Polymères bidimensionnels**, dont certains peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine...). Ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels (lamillaire).

▪**Polymères tridimensionnels naturels (lignine...)** ou bien résultant de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux, comme ils peuvent aussi être obtenus par la réticulation, par voie physique ou chimique, de polymères linéaires. Leur dimension moléculaire peut être considérée comme infinie puisque toutes les unités monomères constitutives d'un objet sont liées de façon covalente pour former une seule macromolécule. Les liaisons se développent dans les trois dimensions et un élément de volume d'un tel système est représenté.

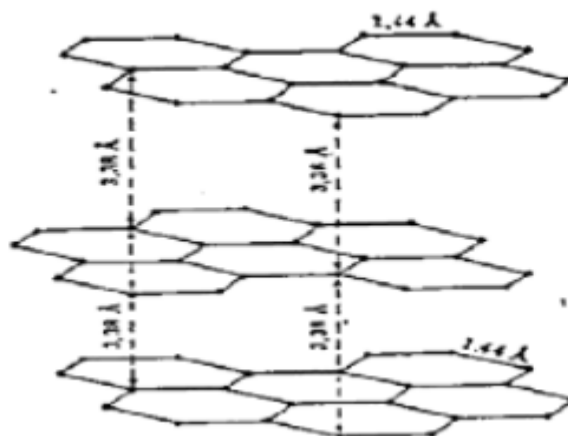


Fig I.10: Polymères bidimensionnels

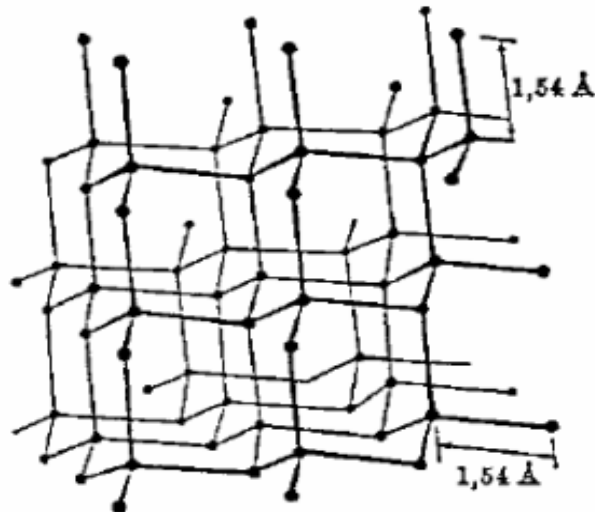


Fig I.11: Polymères tridimensionnels

I.4.6. Selon leur origine, on distingue :

➤ **Les polymères naturels** sont obtenus à partir de sources végétales (le bois, le papier, le coton, le latex....) ou animales (cuir, soie et laine...), il sont sous forme de fibres.

Tableau I.1: Exemple d'un polymère naturel

Polymère	Monomère	Représentation
Caoutchouc naturel	<p>Isoprène</p> $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$	
Cellulose	<p>Glucose</p>	

➤ **Les polymères artificiels (régénérés)** sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés. Bien que le constituant de base soit d'origine naturelle, ils résultent d'une transformation chimique des fonctions portées par les unités monomères. Par exemple, les dérivés cellulosiques dont la molécule de base est la cellulose (ex : les esters cellulosiques, *caoutchouc* , soie artificielle, collagène réticulé, etc.),

I.4.7. Selon leur comportement mécanique: les utilisations des polymères sont extrêmement nombreuses. Les propriétés des polymères dépendent du type d'assemblage (structure chimique) des monomères et du degré de polymérisation. On distingue:

➤ **Les polymères thermoplastiques** sont des matériaux dont la structure chimique leur permet d'être déformés de manière plastique sous l'effet de la chaleur. Ce comportement est réversible, ce qui signifie qu'un thermoplastique peut être chauffé, mis en forme ou déformé, puis refroidi pour retrouver un état solide. Ce processus peut être répété plusieurs fois sans que la structure chimique du polymère ne se dégrade, ce qui rend les thermoplastiques particulièrement adaptés au recyclage.

Les thermoplastiques présentent une propriété unique liée à leur comportement face à la chaleur. Ils ont une température au-dessus de laquelle ils deviennent mous et déformables (généralement sous forme visqueuse) et en dessous de laquelle ils sont durs et fragiles. Cette température charnière est connue sous le nom de température de transition vitreuse (Tg). La Tg varie en fonction de la nature du polymère, influençant directement les domaines d'application de chaque type de plastique.

Parmi les thermoplastiques on trouve le polyéthylène(PE), le polypropylène(PP), le polystyrène (PS), le polychlorure de vinyle (PVC), le poly méthacrylate de méthyle (PMMA), le poly tétrafluoro éthylène (PTFE), les polyesters (PET), les polycarbonates (PC) et les polyamides (PA).

➤ **Les polymères thermodurcissables** (ou **thermodurcis**) sont des matériaux polymériques caractérisés par un réseau moléculaire très rigide et interconnecté par des liaisons covalentes. Contrairement aux polymères thermoplastiques, qui peuvent être remodelés à plusieurs reprises sous l'effet de la chaleur, les polymères thermodurcissables durcissent de manière irréversible une fois leur forme fixée.

Les polymères thermodurcissables sont souvent formés à partir de polymères thermoplastiques ou de précurseurs polymériques qui subissent une réaction chimique appelée réticulation. Lors de la réticulation, des liaisons covalentes se forment entre les chaînes polymériques sous l'effet de la chaleur, de la pression, ou de l'ajout d'un catalyseur. Cette formation de ponts covalents entre les chaînes crée un réseau tridimensionnel rigide, empêchant toute déformation ultérieure sous l'effet de la chaleur.

Une fois durcis, ces matériaux ne peuvent plus être fondus ou remodelés, car les liaisons covalentes interchaînes sont permanentes. Cela confère aux polymères thermodurcissables une grande résistance à la chaleur, aux solvants, et aux charges mécaniques, mais cela rend également leur recyclage impossible, contrairement aux thermoplastiques qui peuvent être réutilisés plusieurs fois.

Les principaux polymères thermodurcissables sont : les époxydes, les phénoliques et les polyamides.

➤ **Les élastomères (caoutchoucs)** : se caractérisent par leur grande déformabilité, avec par exemple des allongements réversibles jusqu'à 1000 % de leur longueur initiale. Les plus utilisés sont : la silicone et le polyuréthane.

Ces polymères sont constitués de réseaux à mailles larges, en outre à température ambiante les liaisons faibles sont fondues. Comme les polymères thermodurcissables, les ponts entre chaînes se forment sous l'effet de la chaleur ou en employant un catalyseur, mais ces ponts restent rares. Ces polymères ne sont pas recyclables.

➤ **Les élastomères thermoplastiques** : appartiennent à une nouvelle catégorie de polymères qui allient la déformabilité des élastomères au recyclage des thermoplastiques.

I.4.8. Selon leurs familles chimiques

Les principaux polymères sont classés par familles chimiques, suivant leur importance commerciale décroissante (tonnage produit ou consommé), matières thermoplastiques d'une part, matières thermodurcissables d'autre part. Chaque famille n'est représentée que par ses composants les plus utilisés dans l'industrie, ce qui montre la grande diversité de ces produits.

➤ **Thermoplastiques**

On cite les polyoléfines (polyéthylène PE, polypropylène PP), les polyvinyliques (polychlorure de vinyle PVC, polyfluorure de vinyle PVF), les polyvinylidéniques (polychlorure de vinylidène PVDC, polyfluorure de vinylidène PVDF), les polystyréniques (polystyrène PS, polystyrènebutadiène PSB), les méthacryliques (polyméthacrylate de méthyle PMMA), les polyamides (polyéther-bloc- amides PEBA, hexaméthylène isophthalamide PA 6-I), les polyesters linéaires (polyéthylène téréphtalate PET), le polytétrafluoroéthylène PTFE,

➤ **Thermodurcissables**

Les polyuréthanes PUR, les silicones (polysiloxanes) SI, les résines époxydes EP,

Les applications industrielles majeures des polymères sont :

- les thermoplastiques: emballage, automobile....
- les fibres : vêtements, cordes ...
- Les caoutchoucs : pneus, joints ...
- films minces : peintures, adhésifs ...

I.5. Le degré de polymérisation (DP) : est le nombre total de monomères contenus dans une macromolécule. Il est peut être calculé par la formule suivante:

$$DP = \frac{\bar{M}}{m}$$

M est la masse moléculaire moyenne d'une macromolécule du polymère considéré,

m est la masse moléculaire du monomère correspondant

Le degré de polymérisation (DP) définit la longueur d'une chaîne polymère. DP est le nombre d'unités monomères (unités répétitives) constitutives de cette chaîne. Le degré de polymérisation est directement proportionnel à la masse molaire du polymère.

Si $Dp < 30$, on parle d'oligomère

Si $Dp > 30$, c'est un polymère.

Les polymères peuvent être constitués de quelques jusqu'à 10^6 unités répétitives.

Tableau I.3: Exemple de monomères et des polymères correspondants

éthylène	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	polyéthylène (PE) $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_n-$
tétrafluoroéthylène	$\text{CF}_2 = \text{CF}_2$	polytétrafluoroéthylène (PTFE) $-(\text{CF}_2 - \text{CF}_2)_n-$
propylène	$\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}$	polypropylène (PP) $-(\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}})_n-$
chlorure de vinyle	$\text{CH}_2 = \overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}}$	polychlorure de vinyle (PVC) $-(\text{CH}_2 - \overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}})_n-$
styrène	$\text{CH}_2 = \overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{ }{\text{CH}}}$	polystyrène (PS) $-(\text{CH}_2 - \overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{ }{\text{CH}}})_n-$
acrylonitrile	$\text{CH}_2 = \overset{\text{CN}}{\underset{ }{\text{CH}}}$	polyacrylonitrile (PAN) $-(\text{CH}_2 - \overset{\text{CN}}{\underset{ }{\text{CH}}})_n-$
méthacrylate de méthyle	$\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O} = \text{C} - \text{O} - \text{CH}_3}{ }{\text{C}}}$	polyméthacrylate de méthyle (PMMA) $-(\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O} = \text{C} - \text{O} - \text{CH}_3}{ }{\text{C}}})_n-$

I.6. La valeur moyenne de la masse moléculaire d'un polymère

Quelque soit la technique de caractérisation, on ne peut déterminer qu'une valeur moyenne de la masse moléculaire d'un polymère.

1. Masse moléculaire moyenne en nombre:

$$\bar{m}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i m_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i}$$

2. Masse moléculaire moyenne en poids:

$$\bar{m}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i m_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} m_i N_i}$$

où : N_i est le nombre des molécules ayant une masse m_i

3. Masse molaire moyenne en nombre:

Les masses par la fraction molaire (x_i):

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

$$\bar{M}_n = N_0 \bar{m}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i}$$

$$\overline{DP}_n = \frac{\bar{M}_n}{M_0}$$

M_0 : masse molaire du motif de répétition

4. Masse molaire moyenne en poids:

Les masses par la fraction massique (w_i)

$$w_i = \frac{m_i}{\sum m_i} \text{ avec } \sum m_i = \sum n_i M_i$$

$$\bar{M}_w = N_0 \bar{m}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}$$

$$\overline{DP}_w = \frac{\bar{M}_w}{M_0}$$

où: N_0 est le nombre d'Avogadro, N_i le nombre de moles des molécules ayant une masse molaire M_i .

I.7. Indice de polymolécularité (Polydispersité, IP): IP est un paramètre qui mesure la largeur de la distribution des masses moléculaires d'un échantillon polymère.

$$IP = \frac{M_w}{M_n}$$

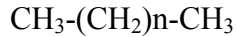
Remarque: Si les masses moléculaires :

$M < 1000$ g/mol: c'est un molécule

1000 g/mol $< M < 10000$ g/mol: on parle d'oligomère (petit polymère)

$M > 10000$ g/mol: c'est un macromolécule (grand polymère)

- Un exemple illustrant l'effet de la taille moléculaire sur les propriétés:



n=1	propane	gaz
n=3-9	liquides	essences
n=14-23	liquides visqueux	graisses
n=24-48	solides	cires
n>1000	solides durs	polyéthylène

Les forces de cohésion intermoléculaires augmentent avec la taille moléculaire

Les polymères sont caractérisés par:

- 1- Monomères (s): Homopolymère / copolymère.
- 2- Degré de polymérisation.
- 3- La masse molaire.
- 4- Poids moléculaire (PM)
- 5- Distribution du poids moléculaire.

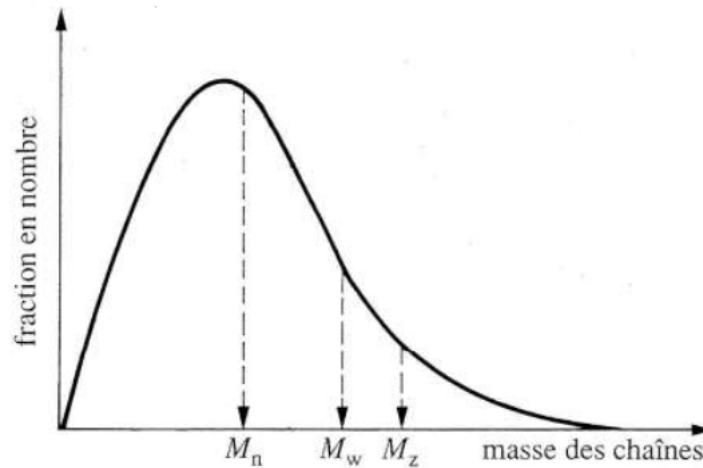


Fig I.12: Courbe de distribution des masses molaires. Positions des différentes masses molaires moyennes

I.8.Problèmes:

Problème 01:

À chacune de ces classes de polymères, associez les énoncés qui leur conviennent.

Classe : **Thermoplastiques** **Thermodurcissables**

Énoncés :

- a) sont très généralement amorphes.
- b) présentent un état caoutchoutique quand la température augmente.
- c) ont une structure réticulée.
- d) peuvent partiellement cristalliser sous certaines conditions.
- e) sont conducteurs électriques.
- f) sont recyclables plusieurs fois.
- g) sont formés de chaînes linéaires ou ramifiées.
- h) se décomposent sans fondre lors d'une élévation de température.
- i) ont un module d'Young qui dépend du temps d'application de la charge.
- j) sont obtenus uniquement par polymérisation d'addition sans condensation.

Problème 02

- 1- Etablir la relation entre la fraction en masse et la fraction en nombre.
- 2- Calculer la masse molaire moyenne en nombre en fonction des fractions en masse.
- 3- Calculer la masse molaire moyenne en masse en fonction des fractions en nombre.

Problème 03: Le polyéthylène (PE) est obtenu à partir de l'éthylène C₂H₄. Sachant que (M_n) du (PE) vaut 5600 g/mol.

Calculer son degré de polymérisation moyen en nombre.

Problème 04: Le polyisobutylène $\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_n$ est obtenu par polymérisation du méthylpropène.

1- Ecrire la formule du monomère.

2- Déterminer le degré de polymérisation du polyisobutylène de (M_n) = 100000 g/mol

Problème 05: On considère un échantillon polymère constitué des fractions supposées isomoléculaires suivantes :

$n_i^{(a)}$	5	35	50	67	50	25	10
M_i	40 000	70 000	80 000	100 000	120 000	140 000	160000

(a) n_i est le nombre de moles de la fraction i.

1-Calculer les masses molaires moyennes en nombre et en masse M_n et M_w

2- Calculer les fractions molaires et les fractions en masse. Retrouver M_n et M_w

3- Même exercice avec les données suivantes :

n_i	5	20	70	100	70	40	10
M_i	70 000	80 000	90 000	100 000	110 000	115 000	130000

Problème 06: Un polymère est fractionné en cinq fractions uniformes caractérisées par leurs fractions en masse w_i et leurs masses molaires M_i .

Fraction en masse (w_i)	Masse molaire (g/mol)
0,11	530 000
0,22	290 000
0,31	180 000
0,24	75 000
0,12	30 000

1-Calculer la masse molaire moyenne en nombre.

2- Calculer la masse molaire moyenne en masse.

3-Calculer l'indice de polydispersité.

Problème 07: On dispose 100 g d'un polymère isomoléculaire de masse molaire $M_i = 300\,000$ g.mol⁻¹

On introduit des impuretés dans ce polymère:

- 1 % en poids d'une impureté de masse molaire 500 g•mol⁻¹
- 10 % en poids d'une impureté de masse molaire 500 g•mol⁻¹
- 1 % en poids d'une impureté de masse molaire 10⁷ g•mol⁻¹
- 10 % en poids d'une impureté de masse molaire 10⁷ g•mol⁻¹

Calculer dans chaque cas les masses molaires moyennes en nombre et en masse, ainsi que l'indice de polymolécularité (IP).

Problème 08: Le résultat de la mesure de la distribution en nombre (x_i) et en masse (m_i) des macromolécules d'un polytétrafluoroéthylène (Téflon) en fonction de la masse moléculaire M_i des macromolécules est résumé au tableau suivant:

Masse moléculaire M_i (10 ³ g/mole)	Fraction en nombre x_i	Fraction en masse m_i
10 – 20	0,03	0,01
20 – 30	0,09	0,04
30 – 40	0,15	0,11
40 – 50	0,25	0,23
50 – 60	0,22	0,24
60 – 70	0,14	0,18
70 – 80	0,08	0,12
80 – 90	0,04	0,07

- a) Quelle est la masse moléculaire moyenne M_n en nombre de ce polymère, exprimée en g/mole ?
- b) Quel est le degré moyen de polymérisation x de ce polymère ?
- c) Quelle est la masse moléculaire moyenne M_p en poids de ce polymère, exprimée en g/mole ?
- d) Quelle est la valeur de l'indice de polydispersité de ce polymère ?

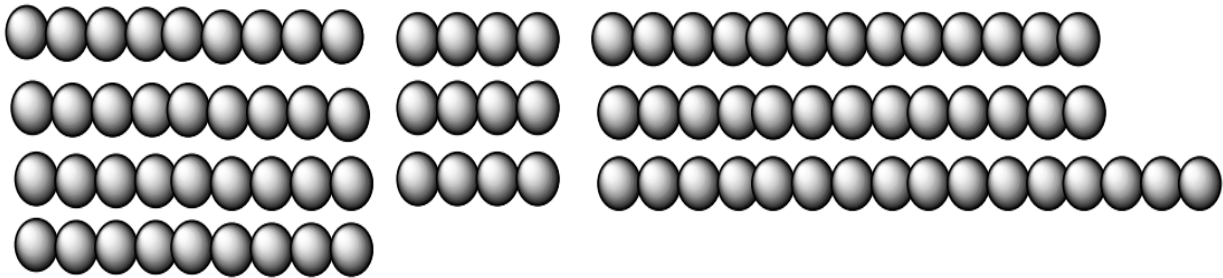
Problème 09: Un polymère est fractionné en cinq. On admet que chaque fraction est formée de macromolécules. On donne les masses molaires de chaque macromolécule : 5000 g/mol ; 10 000 g/mol ; 25 000 g/mol ; 50 000 g/mol et 100 000 g/mol.

Calculer (\bar{M}_n) et (\bar{M}_w) dans les deux cas suivants :

- a) Il y a le même nombre de macromolécules dans chaque fraction.
 b) Il y a la même masse de produit dans chaque fraction.

Problème 10: On considère un polymère constitué de macromolécules (Figure 1.) dont l'unité de répétition a pour masse molaire 100 g/mol.

- 1- Calculer les fractions molaires et massiques des espèces.
 2- Calculer les masses molaires moyenne en nombre et en masse ainsi que l'indice de polydispersité



Problème 11:

Pour un polymère viscoélastique soumis à un essai de relaxation de contrainte, la contrainte σ_t , agissant sur le polymère au temps t , varie en fonction du temps t selon l'équation suivante:

$$\sigma_t = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

ou:

σ_0 est la contrainte initiale apparue à l'application de la déformation ε imposée au temps $t = 0$;
 τ est appelé la constante de relaxation viscoélastique du matériau.

On soumet un échantillon de polymère viscoélastique à une déformation instantanée $\varepsilon = 1,8 \%$. La contrainte initiale σ_0 est alors égale à 50 MPa. Après 120 secondes de maintien de la déformation, la contrainte σ_{120} est égale à 30 MPa.

Calculez le module d'Young E du polymère si ce module est défini à 10 s (E10) ou s'il est défini à 90s (E90).

Chapitre II

Thermoplastiques amorphes

Thermoplastiques amorphes

II.1.Introduction

Le mot "amorphe" dérive en effet du grec ancien "**amorphos**" qui signifie "sans forme" (**a-** : sans, et **morphê** : forme). Lorsqu'il est appliqué aux polymères, le terme **amorphe** désigne un matériau dont les unités constitutives sont disposées de manière désordonnée et irrégulière. Contrairement aux polymères **cristallins**, où les chaînes moléculaires sont alignées de manière régulière et ordonnée, les polymères amorphes présentent un arrangement chaotique, sans organisation géométrique définie. Les forces inter-moléculaires ne sont pas les mêmes, pas plus que les distances entre unités constitutives.

Dans un polymère amorphe, les chaînes moléculaires sont enchevêtrées et ne suivent pas de modèle de répétition précis. Cette disposition aléatoire entraîne une série de caractéristiques distinctives :

- **Absence d'ordre à longue portée** : Les chaînes de polymères sont disposées sans alignement régulier, ce qui donne au matériau une structure interne "sans forme".
- **Distances variables entre unités** : Les distances entre les unités constitutives (monomères) peuvent varier, tout comme les forces intermoléculaires. Les interactions, telles que les forces de Van der Waals ou les liaisons hydrogène, ne sont pas uniformes, ce qui contribue à la nature désordonnée de la structure.
- **Propriétés mécaniques distinctes** : Les polymères amorphes sont souvent plus flexibles et moins rigides que leurs homologues cristallins. Cela est dû au fait que les chaînes moléculaires peuvent glisser ou se réorganiser plus facilement en raison de l'absence d'interactions moléculaires fortes et uniformes.

Lorsqu'on parle de propriété d'un matériau, on se réfère à la façon dont il réagit à une sollicitation.

On pourrait aussi la nommer une sensibilité à cette stimulation, ou bien son inverse, la stabilité et la résistance. Ainsi, les propriétés thermiques décrivent le comportement du matériau vis-à-vis de la chaleur.

Les transitions thermiques, telles que la température de transition vitreuse (T_g), la température de fusion (T_m), et la température de décomposition, jouent un rôle fondamental dans la conception et l'utilisation des polymères. Leur compréhension permet aux ingénieurs et aux scientifiques de choisir et de modifier les polymères pour des applications spécifiques, en

optimisant les propriétés physiques, thermiques, et mécaniques des matériaux.

II.2. Les transitions thermiques d'un polymère (changement de phase): Les polymères, comme d'autres matériaux, subissent des **transitions thermiques** lorsqu'ils sont exposés à des variations de température. Ces transitions sont cruciales pour comprendre et prédire le comportement des polymères dans des conditions d'utilisation réelles. Contrairement aux matériaux cristallins purs, qui ont des points de fusion bien définis, les polymères, notamment les polymères amorphes et semi-cristallins, montrent des transitions plus complexes. Exemple: après avoir mastiqué un chewing gum, lorsqu'il sèche, ce dernier passe d'un état caoutchoutique à un état solide.

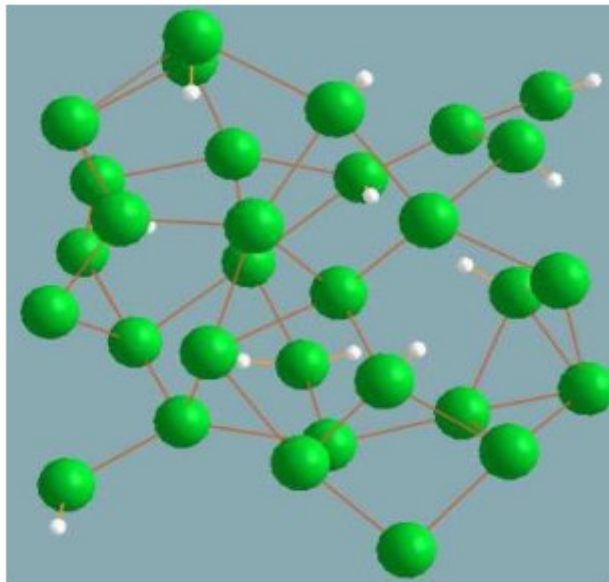


Fig II.1: Structure Amorphe

II.3. Transitions thermiques

1. T_{DF} : Température de transition ductile – fragile ;
2. T_g : Température de transition vitreuse(phases amorphes) ;
3. T_{ll} : Température de transition liquide - liquide " (phases amorphes) ;
4. T_f : Température de fusion (phases cristalline) ;
5. T_D : Température de dégradation thermique.
6. État : Solide, Caoutchoutique, Liquide, Dégradé

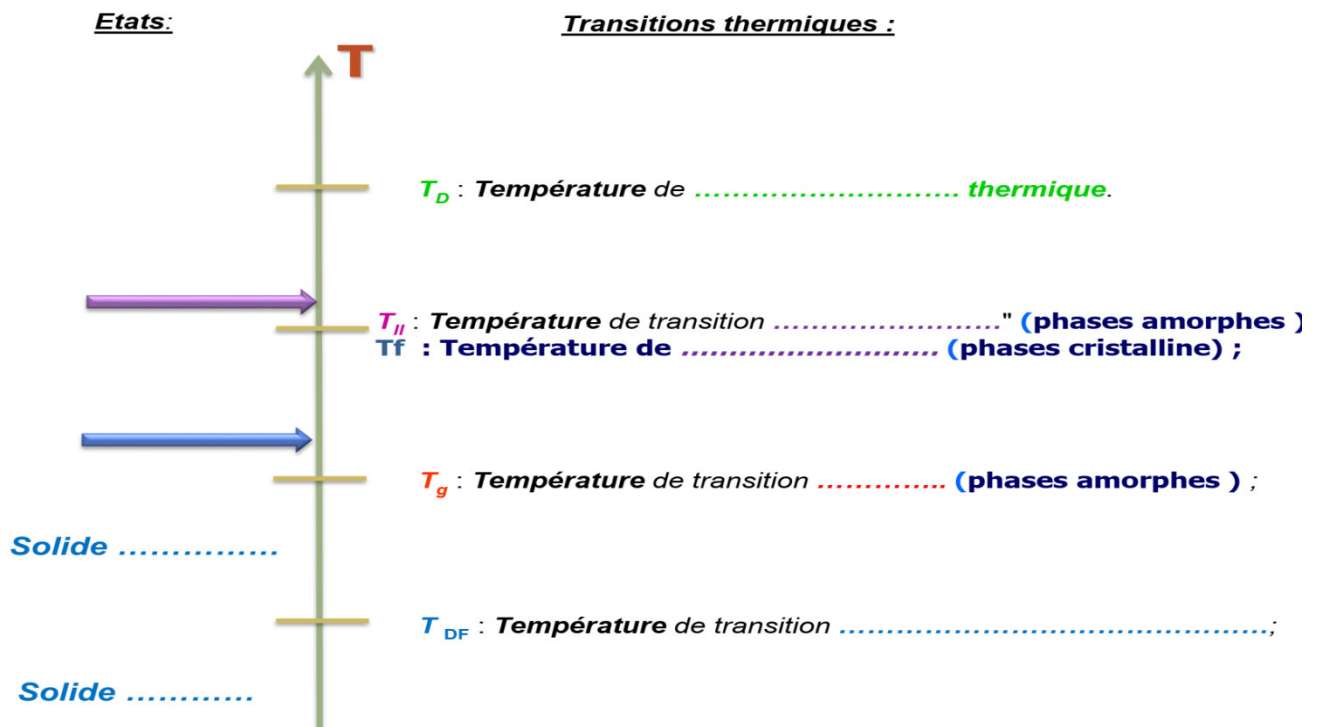


Fig II.2: Les transitions thermiques d'un polymère Amorphe

Fusion est caractéristique d'un polymère cristallin (chaînes organisées de façon ordonnée). Dans l'état cristallin, il n'y a pas de mouvement de chaînes et le polymère est rigide. En augmentant la température à une certaine valeur, dite la température de fusion (T_m ou T_f), l'énergie thermique est suffisamment forte pour déclencher les mouvements de chaînes; la structure cristalline est détruite et le polymère devient un liquide visqueux.

La température de fusion (T_m) est la transition observée chez les polymères **semi-cristallins**, où les régions cristallines fondent et passent d'un état ordonné à un état désordonné. La T_m est propre aux parties cristallines du polymère, et à cette température, les cristallites se désorganisent et se transforment en une phase liquide ou caoutchouteuse.

Fluidification: Un polymère amorphe est fluidifié et devient un liquide visqueux quand la température est suffisamment élevée pour que les déplacements (glissement) de chaînes, les uns par rapport aux autres, puissent avoir lieu.

Transition vitreuse est caractéristique d'un polymère amorphe (chaînes dans un état désordonné). À basses températures, les chaînes sont figées, et le polymère est dans l'état vitreux (solide, dur, et fragile). En augmentant la température (l'énergie thermique) à une certaine valeur, dite la

température de transition vitreuse (T_g), les mouvements de chaînes sont permis; le polymère s'amollit et entre dans l'état caoutchouteux (chaînes enchevêtrées).

La température de transition vitreuse (T_g) est une transition clé pour les polymères amorphes. Elle représente la température à laquelle un polymère passe d'un état rigide et cassant (état vitreux) à un état plus souple et caoutchouteux. En dessous de la T_g , les chaînes polymériques sont immobilisées, tandis qu'au-dessus de cette température, elles gagnent en mobilité, ce qui rend le matériau plus flexible.

- **État vitreux** : À des températures en dessous de la T_g , les chaînes polymériques sont figées dans un agencement désordonné, et le matériau est dur et cassant.
- **État caoutchouteux** : Lorsque la température dépasse la T_g , les chaînes polymériques commencent à se mouvoir, ce qui confère au polymère des propriétés plus élastiques et une plus grande déformabilité.

Remarque: Les polymères amorphes n'ont pas de point de fusion, ils ne fondent pas, mais ils ont une température de transition vitreuse qui les fait passer de l'état vitreux (solide) à l'état visqueux (état caoutchouteux).

Les polymères cristallins ou semi-cristallins présentent un T_m défini, contrairement aux polymères amorphes qui ne fondent pas véritablement mais se ramollissent progressivement au-dessus de leur T_g .

$T < T_g$, le polymère est à l'état vitreux : les chaînes sont figées, le solide est dur et cassant.

$T > T_g$, le polymère à l'état caoutchoutique : état élastique au sens habituel du terme : celui d'un allongement important sous l'effet d'une force de traction relativement faible.

Pour savoir si un polymère est thermoplastique ou élastomère, on regarde sa température de transition vitreuse. Si :

- Les plastiques durs comme le polystyrène ont une température de transition vitreuse : $T_g \approx 100$ °C/ T_g donc le polymère est dur et peu déformable à température ambiante. Il s'agit d'un thermoplastique.
- Les caoutchoucs ont une température de transition vitreuse : $T_g \approx -100$ °C donc le polymère est mou et déformable à température ambiante. Il s'agit d'un élastomère.

Tableau II.1: Exemples des températures de fusion et transition vitreuse des polymères Amorphes

Polymères	T_g (° C)	T_m (° C)
Polyéthylène	-125	137
Polyisoprène (caoutchouc naturel)	-73	28
Polypropylène	-13	176
Fluorure de polyvinyle	-41	200
Nylon 66 (polyamide)	50	265
Polyéthylène-téréphtalate (polyester)	69	270
Chlorure de polyvinyle	81	273
Polystyrène	100	240
Polyméthacrylate de méthyle	105	200
Polytétrafluoroéthylène	127	327

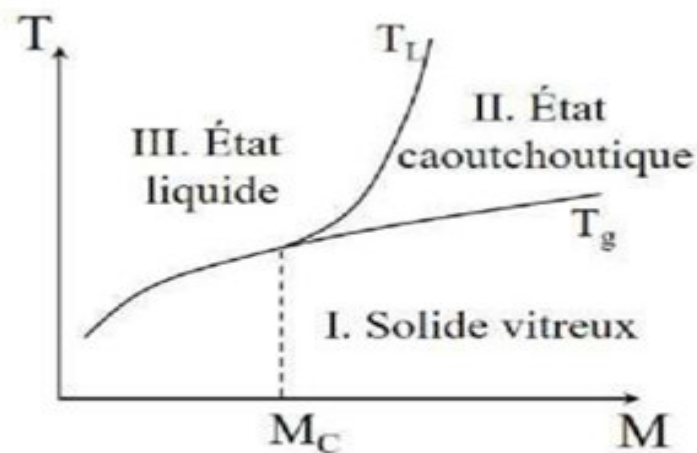


Fig II.3: Diagramme de phase d'un polymère amorphe

Un polymère semi-cristallin possède donc deux températures caractéristiques : T_g et T_f

- $T < T_g$: état vitreux (matériau dur).
- $T_g < T < T_f$: état solide souple (matériau moins dur et déformable).
- $T > T_f$: état caoutchoutique puis liquide visqueux. Exemple du polyéthylène téréphtalate (**PET**)

Température de Décomposition: Lorsque la température augmente au-delà de la T_m , ou dans les cas de polymères amorphes bien au-delà de la T_g , la température de décomposition est atteinte. À cette température, le polymère commence à se décomposer chimiquement, rompant les liaisons chimiques qui composent les chaînes polymériques, ce qui conduit à la formation de sous-produits volatils, de la combustion, ou de la carbonisation.

La température de décomposition est cruciale pour définir les limites d'utilisation des polymères dans des environnements à haute température. Par exemple, les polymères utilisés dans des dispositifs électroniques, l'aérospatiale, ou les véhicules doivent avoir des températures de décomposition élevées pour assurer une stabilité thermique.

II.4. Facteurs influençant T_g

1. **Le volume libre de polymère** v_f = volume du polymère qui n'est pas occupé par les molécules elles-mêmes.

$$v_f = v - v_s$$

où v : volume spécifique du polymère (g/cm^3) et

v_s : volume spécifique des molécules compactées (g/cm^3).

Si $v_f \uparrow$, les molécules peuvent bouger facilement et $T_g \downarrow$.

$$\text{A } T=T_g: \frac{v_f}{v} \approx 0.025$$

$T_g \uparrow$ lorsque la pression extérieure \uparrow .

En effet, les hautes pressions compriment les polymères et réduisent v_f ($v_s \approx \text{cst}$).
 \Rightarrow La mobilité des molécules \downarrow et $T_g \uparrow$ car il faut plus d'énergie thermique pour provoquer les mouvements des chaînes de polymère.

Le liquide surfondu est représenté comme un mélange composé de sphères solides et de trous. Les sphères solides représentent les atomes. Dans le cadre de l'étude des polymères, Cohen et Turnbull associent ces sphères à des segments du polymère. L'ensemble des trous forment la grandeur communément appelée volume libre.

A très basse température, les différents segments formant le polymère, se retrouvent piégés dans des cages formées par les autres segments. Afin de pouvoir se déplacer sur une distance équivalente à sa taille, les segments ont besoin de suffisamment d'espace, c'est-à-dire ont besoin d'une certaine quantité de volume disponible. A partir d'un certain volume (volume libre critique), obtenu à partir d'une température spécifique, les chaînes ont la possibilité de bouger et cela se fait de manière coopérative. Dans cette théorie, le déplacement d'un segment du polymère se fait de manière coordonnée avec le déplacement d'un trou correspondant à du volume libre, chacun prenant la place de l'autre. Plus la température augmente, plus les chaînes peuvent se mouvoir librement.

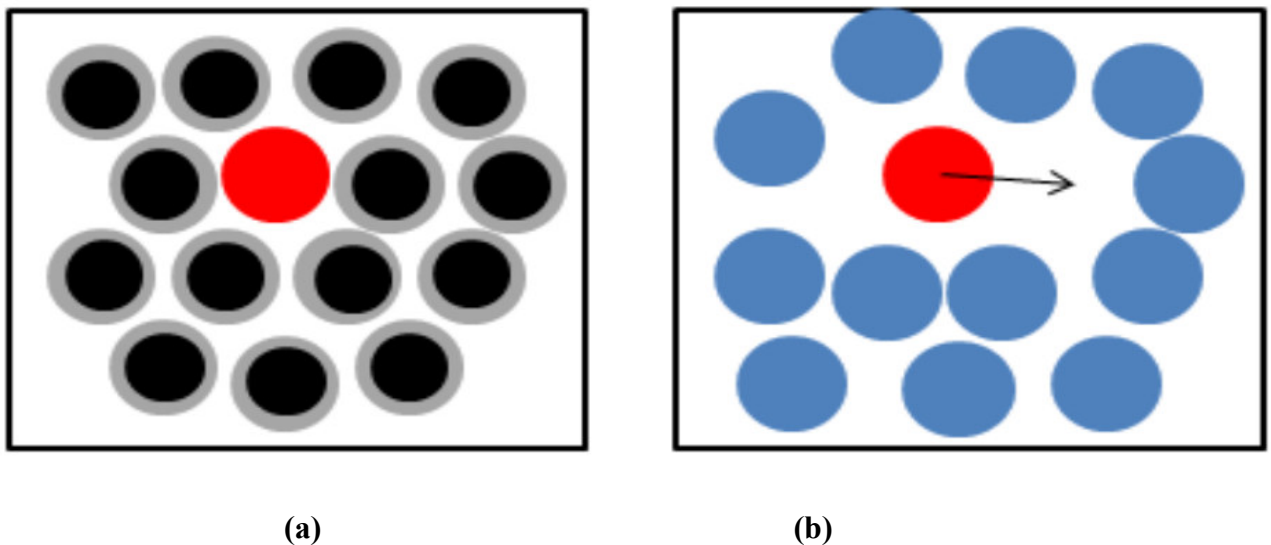


Fig.II. 4 : (a): Système à basse température, les particules entourant la particule d'intérêt, en rouge, forme une cage autour de celle-ci. La partie en noir correspond à la représentation en sphère dure et la partie en grise correspond au volume occupé par les par les particules du à leurs vibrations. (b) : Schéma représentatif de la théorie du volume « trou ».

2. Forces d'attractions entre les molécules.

Plus les liaisons sont fortes, plus l'énergie thermique pour les rompre est élevée.

Dans le cas du polyacrylonitrile, les fortes liaisons dipolaires font que même s'il s'agit d'un polymère linéaire, ce dernier n'est pas thermoplastique.

⇒ Tg est plus élevée que la température de dégradation thermique.

3. La mobilité interne des chaînes → leur liberté à tourner autour des liaisons.

Les groupements de substitution et le reste de la chaîne sont situés le plus loin possible pour $\theta = 0$ (configuration d'énergie minimum).

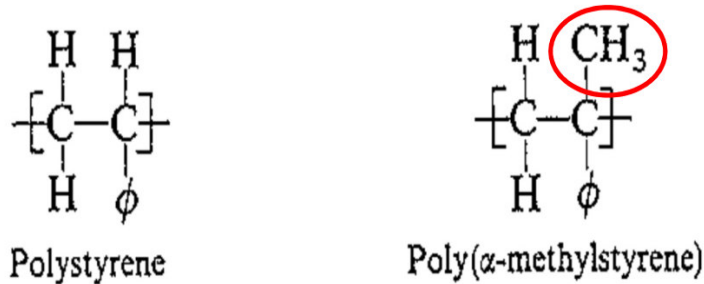
Lorsque la liaison tourne, les groupements de substitution se juxtaposent et de l'énergie est requise pour aller au-delà de cette situation.

T_g (poly- α -méthylstyrène) > T_g polystyrène

Le groupe méthyle introduit une gêne géométrique supplémentaire pour la rotation des liaisons

\Rightarrow Energie d'activation \uparrow

$\Rightarrow T_g \uparrow$



4. La rigidité des chaînes.

Les chaînes plus rigides mènent à des T_g plus élevées. La rigidité va de paire avec une augmentation de l'énergie d'activation.

Exemples:

- Chaînes comportant des doubles liaisons C=C dans la chaîne principale
- Chaînes principales fortement aromatiques

$\rightarrow T_g \uparrow$

5. La longueur de chaîne.

La température de transition vitreuse d'une chaîne de longueur x varie selon :

$$T_g = T_g^\infty - \frac{C}{x}$$

où: T_g^∞ : valeur asymptotique de T_g pour une longueur de chaîne infinie et C: cste pour un polymère donné

Plus les chaînes sont courtes, plus est grande leur mobilité (Si $x \downarrow$, $T_g \downarrow$).

- La diminution de T_g avec x est seulement perceptible pour les chaînes relativement courtes.

- Pour les polymères commerciaux, x est suffisamment grand pour que: $T_g \approx T_g^\infty$

6. Vitesse de refroidissement

La vitesse de refroidissement est l'un des paramètres majeurs qui influence la valeur de la T_g .

Quand la vitesse de refroidissement augmente, le temps laissé à l'échantillon, à chaque température, pour sonder l'ensemble de l'espace des phases (configurations) est diminué. La T_g augmente donc avec la vitesse de refroidissement.

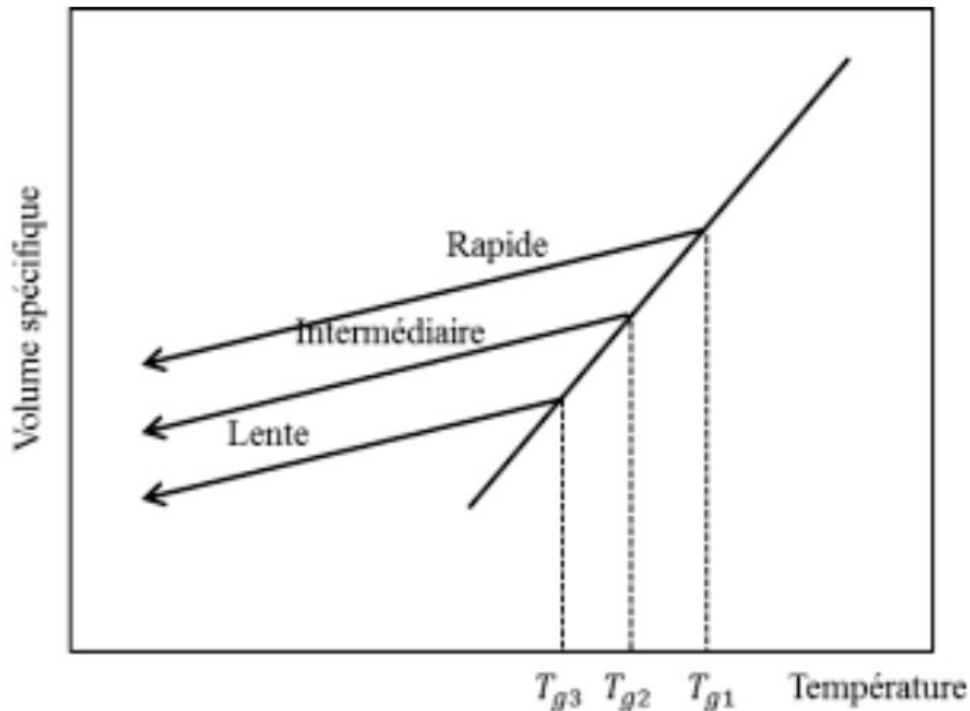


Fig II.5: l'influence de la vitesse de refroidissement sur la valeur de T_g . La température de transition vitreuse est obtenue au niveau de changement de pente.

Sur le plan pratique, la transition vitreuse est, pour un polymère amorphe, le point de ramollissement (chute catastrophique de la rigidité), ou température de déformation sous charge ($T_{Dc} = T_g - \Delta T$ avec $\Delta T = 5$ à 10 °C selon la norme utilisée).

T_g est une fonction croissante de la pression.

Pour $M < M_c$ (masse molaire critique 10^4 g.mol⁻¹), T_g et T_{1-1} sont confondues, il n'y a pas d'état caoutchoutique.

Pour $M > M_c$, T_g et T_{1-1} augmentent avec M mais avec des concavités opposées. On peut distinguer les trois domaines : (I) verre, (II) caoutchouc, (III) liquide.

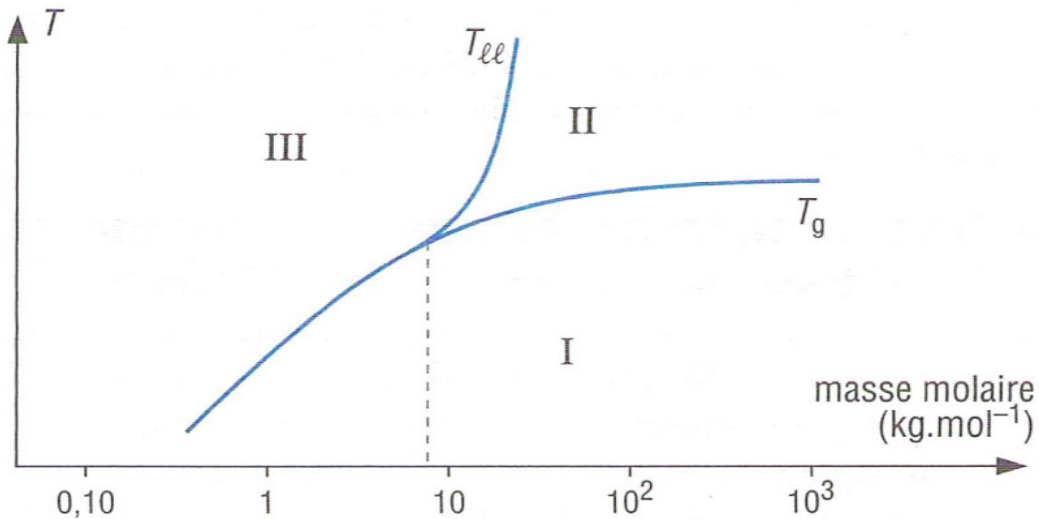


Fig. II.6: Variation de T_g et T_l avec la masse molaire. (I) verre, (II) caoutchouc, (III) liquide.

La fusion et la transition vitreuse sont gouvernées par les mêmes facteurs, en particulier cohésion et rigidité dynamique des chaînes, c'est pourquoi il existe une bonne corrélation entre températures de fusion T_F et de transition vitreuse T_g :

$T_g \cdot 0.5 < T_g / T_F < 0.8$ pour l'ensemble des polymères.

♣ La phase cristalline rigidifie le matériau au-dessus de T_g et repousse la température de déformation sous charge T_{Dc} au voisinage de T_F :

Polymère amorphe : $T_{Dc} = T_g - \Delta T$;

♣ Polymère semi cristallin : $T_{Dc} \sim T_F - \Delta' T$;

avec $\Delta T \sim 5-10$ K et $\Delta' T \sim 30-50$ K

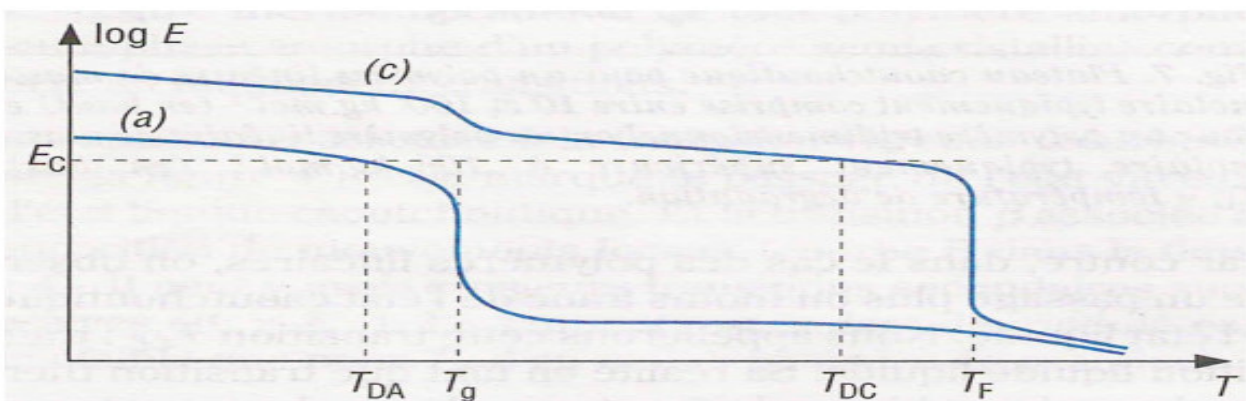


Fig II.7: Température conventionnelle ($E=E_c$) de déformation sous charge pour la forme amorphe (a) et semi cristalline (c) d'un même polymère.

Sa valeur est TDA pour le polymère amorphe et TDC pour le polymère semi cristallin.

II.5. Facteurs influençant la T_f

- Paramètres liés au degré de polymérisation, un faible degré de polymérisation augmentent la T_m .
- Paramètres liés à la structure. La présence de défauts structuraux abaisse fortement régularité des assemblages cristallins, il en résulte un abaissement des interactions moléculaires et donc un abaissement de la T_m .

II.6. Facteurs influençant la T_c

- Paramètres liés aux additifs et charges, ils augmentent le taux de cristallinité,
- Paramètres liés à la structure et à la masse des polymères, une masse molaire élevée des chaînes linéaires augmentent le taux de cristallinité, ainsi que la rigidité de la chaîne principale. Au contraire, la ramification, les groupements latéraux volumineux et la réticulation diminuent le taux de cristallinité.

II.7. Le module de Young

Le module de Young, module d'élasticité (longitudinale) ou module de traction est la constante qui relie la contrainte de traction ou de compression) et le début de la déformation d'un matériau élastique isotrope (lorsque ses propriétés ne varient pas avec la direction).

Le module de Young est la contrainte mécanique qui engendrerait un allongement de 100 % de la longueur initiale d'un matériau (il doublerait donc de longueur), si l'on pouvait l'appliquer réellement : dans les faits, le matériau se déforme de façon permanente, ou se rompt (casse), bien avant que cette valeur ne soit atteinte. Le module de Young est la pente initiale de la courbe de déformation-contrainte.

Le physicien britannique Thomas Young (1773-1829) avait remarqué que le rapport entre la contrainte de traction appliquée à un matériau et la déformation qui en résulte (un allongement relatif) est constant, tant que cette déformation reste petite et que la limite d'élasticité du matériau n'est pas atteinte. Cette loi d'élasticité est la loi de Hooke:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

Où :

σ : est la contrainte (en unité de pression) ;

E : est le module de Young (en unité de pression) ;

ε : est l'allongement relatif, ou déformation (adimensionnel)

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0}$$

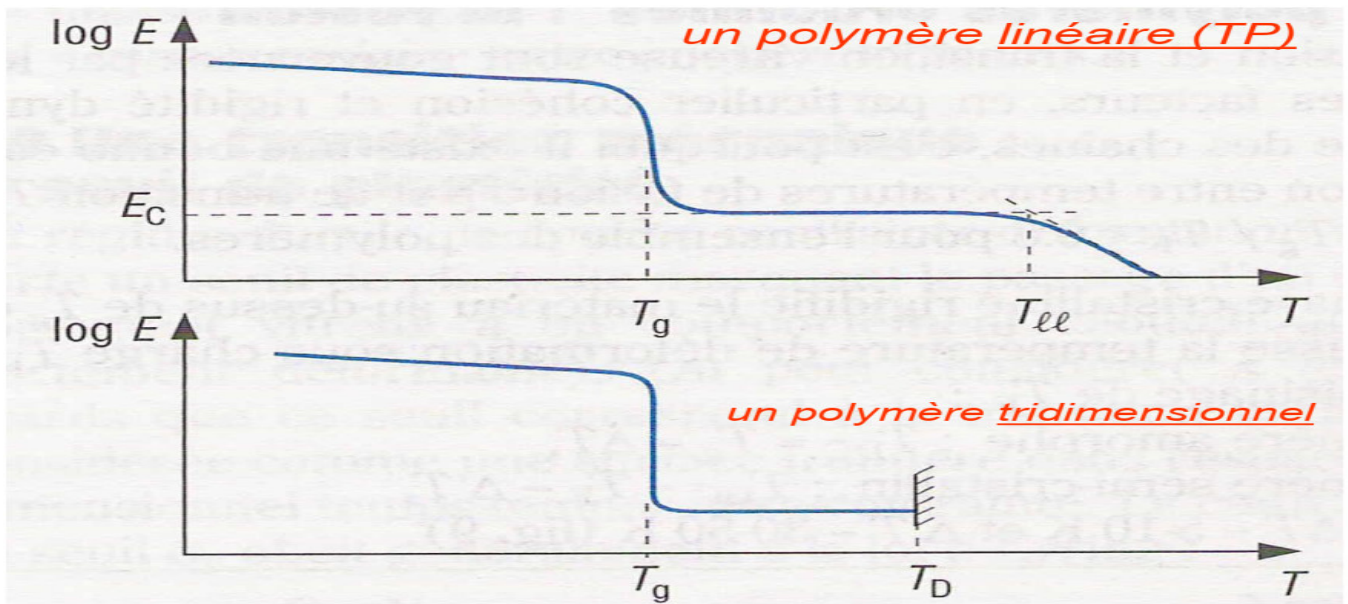


Fig II.8. Plateau caoutchoutique pour un polymère linéaire de masse molaire typiquement comprise entre 10 et 100 kg. mol⁻¹ (en haut) et pour un polymère tridimensionnel ou un polymère linéaire de masse molaire typiquement supérieure à 10³ kg.mol⁻¹ (en bas).

II.8. Le volume spécifique v

Le **volume spécifique** d'un polymère est une propriété physique clé qui caractérise le rapport entre le volume occupé par une unité de masse du polymère. Le volume massique d'un objet, ou volume spécifique, est le quotient de son volume par sa masse. C'est donc l'inverse de sa masse volumique.

$$v = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho}$$

Le volume massique s'exprime en mètres cubes par kilogramme (m³/kg) dans le Système international d'unités et en centimètres cubes par gramme (cm³/g) dans le système CGS .

Il varie en fonction de la température, de la pression, et de l'état du polymère (amorphe, semi-cristallin, etc.). Cette propriété influence fortement le comportement du polymère lors de sa transformation et de son utilisation finale, comme sa capacité à se dilater, sa compressibilité, et ses performances mécaniques.

Le volume spécifique joue un rôle crucial dans les processus de mise en forme des polymères, tels que l'injection, l'extrusion, et le moulage.

II.9. Facteurs Affectant le volume spécifique

a. Structure Cristalline vs. Structure Amorphe

Les polymères peuvent exister sous des formes amorphes ou semi-cristallines, ce qui impacte directement leur volume spécifique.

- **Polymères amorphes** : Dans ces matériaux, les chaînes polymériques sont disposées de manière aléatoire et désordonnée, laissant souvent des espaces vides. Cela peut conduire à un volume spécifique plus élevé par rapport à un polymère cristallin, car les chaînes ne sont pas densément empilées.
- **Polymères semi-cristallins** : Dans ces polymères, une partie des chaînes est organisée de façon ordonnée et compacte, formant des zones cristallines. Ces zones ont une densité plus élevée et un volume spécifique plus faible, car les chaînes moléculaires sont plus étroitement emballées dans les régions cristallines.

b. Température

Le volume spécifique d'un polymère augmente généralement avec la température. En effet, lorsqu'un polymère est chauffé, ses chaînes moléculaires gagnent en énergie, ce qui leur permet de se déplacer et de s'éloigner les unes des autres, augmentant ainsi le volume occupé par le matériau.

- **En dessous de la T_g** : Les polymères sont dans un état rigide et vitreux, et leur volume spécifique change très peu avec la température.
- **Au-dessus de la T_g** : Les polymères deviennent plus souples et commencent à se dilater. Le volume spécifique augmente plus rapidement en raison de l'augmentation de la mobilité des chaînes.

c. Pression

Le volume spécifique diminue lorsque la pression augmente. Cela s'explique par la compressibilité du polymère : sous l'effet de la pression, les chaînes moléculaires sont forcées de se rapprocher, réduisant l'espace vide entre elles.

II.10. Applications Pratiques du volume spécifique

a. Calcul du Retrait

Le retrait est un phénomène où un polymère diminue en taille lorsqu'il passe de l'état fondu à l'état solide. Le volume spécifique aide à prédire ce comportement en fonction de la température et du degré de cristallinité du polymère. Par exemple, un polymère semi-cristallin comme le polypropylène (PP) peut subir un retrait significatif lors de la cristallisation en raison de la réduction du volume spécifique à l'état solide.

b. Conception des Moules

Dans la fabrication de pièces moulées, la connaissance du volume spécifique est utilisée pour calculer les variations de dimensions des polymères après refroidissement. Les concepteurs de moules prennent en compte ces variations afin de garantir que la pièce finale présente des dimensions précises, surtout lorsque des tolérances serrées sont requises.

c. Emballage

Les polymères utilisés dans l'emballage, comme les polyéthylènes et les polypropylènes, nécessitent une gestion précise de leur volume spécifique pour maintenir la légèreté et la résistance du produit tout en assurant une bonne isolation contre l'humidité et l'oxygène. Des variations de volume spécifique peuvent affecter les propriétés barrières du matériau et sa performance dans des conditions de stockage variables.

L'étude Pression -Volume -Température (PVT) correspond à la mesure de variation du volume spécifique à différentes pressions et différentes températures. Ces variations de volumes donnent directement des informations sur les changements d'état qui peuvent se produire. C'est Wood en 1964 qui a proposé le premier d'utiliser les discontinuités des diagrammes PVT pour obtenir les conditions de températures et de pressions auxquelles les transitions de phases se produisent. Ils permettent également de donner l'influence de la pression sur les températures de ces changements de phase. Typiquement un diagramme PVT permet de mettre en évidence différentes phases et même mésophases.

Ces données sont désormais couramment utilisées pour la prédiction du comportement des matériaux pendant leur mise en œuvre, i.e. Cette grandeur est notamment utilisée pour exprimer la

compressibilité des polymères : le volume massique dépend de la température (dilatation) et de la pression.

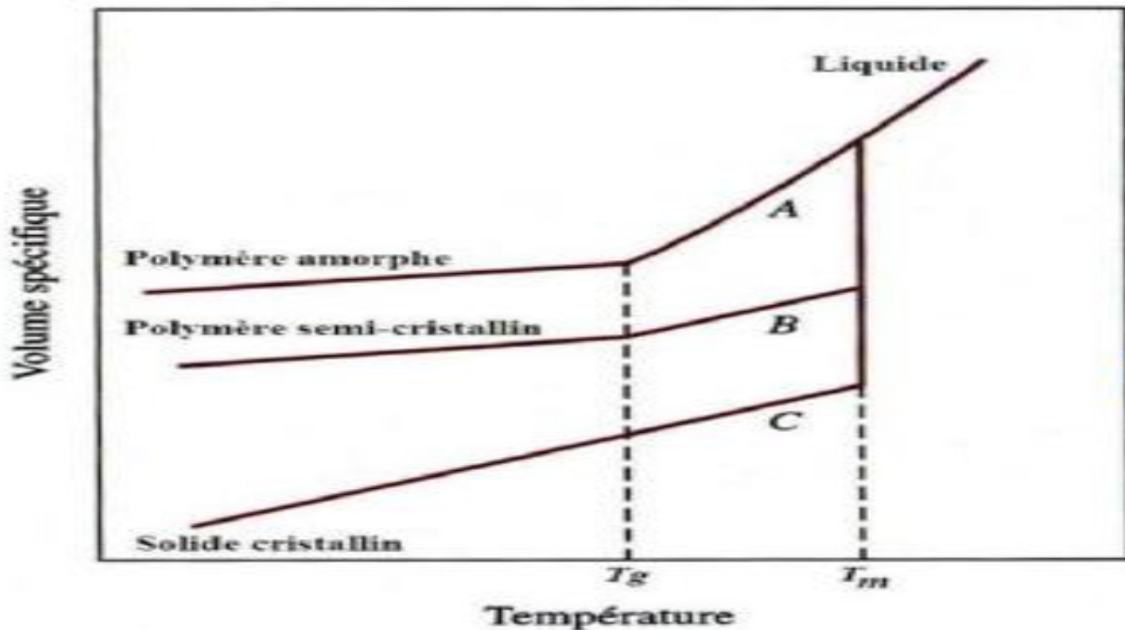


Fig. II.9: Volume spécifique des polymères

II.11.Établissement du diagramme pvT

Le diagramme pvT est établi expérimentalement. Il existe plusieurs techniques dilatométriques (Un dilatomètre est un appareil d'analyse thermique servant à mesurer la dilatation linéaire d'un objet en fonction de la température).

La première technique est celle du piston-matrice (Dilatometre) : le polymère est mis dans un cylindre (matrice) et comprimé par un piston. Le piston applique une pression constante p, et l'on mesure le déplacement Δl du piston. Cette méthode est simple à mettre en œuvre, mais :

- la pression n'est pas parfaitement hydrostatique, car le matériau « colle » aux parois ;
- il faut maîtriser les fuites aux fortes pressions.

La donnée enregistrée par le dilatomètre est le déplacement du piston. Connaissant le diamètre d de la chambre et le déplacement l, l'appareil peut alors calculer la variation du volume spécifique:

$$\Delta v = \frac{\Delta L \cdot \pi \cdot \frac{d^2}{2}}{m}$$

La deuxième technique est celle du confinement fluide (Piézomètre) : le matériau est noyé dans un fluide, en général du mercure ou une huile de silicone, le tout étant placé dans une enceinte étanche à parois rigides, à l'exception d'une qui est souple ou bien en soufflet et sert à exercer la pression (équivalent du piston). La pression est hydrostatique, mais :

- la méthode est plus complexe à mettre en œuvre ;
- il faut corriger des variations de volume du fluide de confinement ;
- il peut y avoir des réactions entre le fluide de confinement et le polymère.

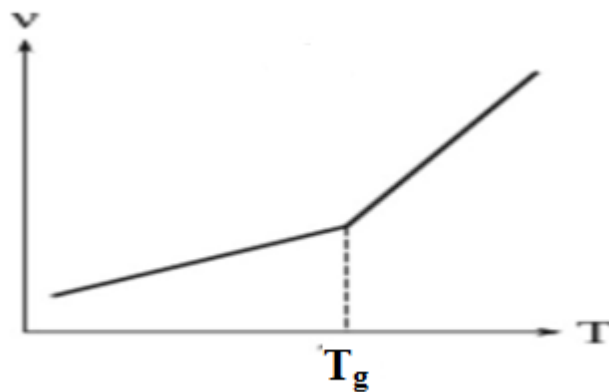


Fig. II.10: Diagramme pvT pour un polymère amorphe

Pour un polymère amorphe, le diagramme $(v, T)_p$ commence par une droite de faible pente, puis au-delà de la température de transition vitreuse, on a une droite de pente plus forte : le polymère pâteux/liquide se dilate plus que le polymère solide

II.12.Modèles d'estimation du volume spécifique: Plusieurs modèles théoriques et empiriques ont été développés pour estimer le volume spécifique en fonction de la température et d'autres paramètres physiques.

Les modèles les plus courants incluent des approches basées sur les lois de l'état physique, les équations d'état thermodynamiques, ainsi que des méthodes empiriques fondées sur des mesures expérimentales.

1.Modèle de Tait à double domaine

Le modèle de Tait à double domaine est une équation semi-empirique $v = f(p, T)$, dépendant d'une constante C dite « universelle », et de treize paramètres dépendant du polymère b_i , qui sont ajustés à partir de données expérimentales. On distingue deux domaines séparés par une température de transition T_t dépendant de la pression p, on a donc des paramètres définis au-delà de

T_t , portant l'indice m (molten, fondu), et des paramètres définis en deçà de T_t , portant l'indice s (solide).

Le modèle de Tait est utilisé pour prédire le comportement volumique des polymères amorphes sous différentes conditions de température et de pression. Il est particulièrement utile dans les procédés industriels, comme l'injection ou l'extrusion, où les polymères sont soumis à des variations de pression

$$v = v_0 \cdot \left(1 - C \cdot \ln \left(1 + \frac{p}{B} \right) \right) + v_t$$

Où :

- $V(T,P)$ est le volume spécifique à la température T et à la pression P ,
- $V(T,P_0)$ est le volume spécifique à la température T et à la pression de référence P_0 ,
- C est une constante du matériau,
- $B(T)$ est une fonction dépendant de la température.

avec :

- $T > T_t$:
 - $v_0 = b_{1m} + b_{2m} \cdot T^*$,
 - $B = b_{3m} \cdot \exp(-b_{4m} \cdot T^*)$,
 - $v_t = 0$;
- $T < T_t$:
 - $v_0 = b_{1s} + b_{2s} \cdot T^*$,
 - $B = b_{3s} \cdot \exp(-b_{4s} \cdot T^*)$,
 - $v_t = b_7 \cdot \exp(b_8 \cdot T^* - b_9 \cdot p)$;
- $T_t = b_5 + b_6 \cdot p$;
- $T^* = T - b_5$;
- $C = 0,0894$.

On a :

- b_{1m}, b_{1s} et b_7 en $m^3 \cdot kg^{-1}$;
- b_{2m} et b_{2s} en $m^3 \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$;
- b_{3m} et b_{3s} en Pa ;
- b_{4m} et b_{4s} en K^{-1} ;
- b_5 en K ;
- b_6 en $K \cdot Pa^{-1}$;
- b_8 en K^{-1} ;
- b_9 en Pa^{-1} ;
- C sans dimension.

Notons que b_{1m} est l'ordonnée à l'origine de la portion de loi (le volume spécifique à pression nulle) de la phase fondue, et $b_{1s} + b_7$ celle de la phase solide. La fonction intermédiaire $B(T)$ est la sensibilité de v à la pression ; $v_0(T)$ est la courbe à pression nulle pour la phase fondue.

Dans le cas d'un polymère semi-cristallin, la température de transition T_t correspond à la température de fusion des cristallites, notée T_c ou T_f . Par ailleurs, on a $b_{1m} > b_{1s}$.

Dans le cas d'un polymère entièrement amorphe, la température de transition T_t est la température de transition vitreuse, notée T_v ou T_g , et $b_{1m} = b_{1s}$.

Lorsque la pression est nulle ($p = 0$), l'écriture se simplifie :

$$\begin{aligned}v &= v_0 + v_t \\ T_t &= b_5\end{aligned}$$

soit :

- $T < b_5$:
 $v = b_{1s} + b_{2s} \cdot T^* + b_7 \cdot \exp(b_8 \cdot T^*)$;
- $T > b_5$:
 $v = b_{1m} + b_{2m} \cdot T^*$;
- $T = b_5$:
 $v = b_{1s} + b_7$ à gauche, $v = b_{1m}$ à droite

2. Modèle de WLF (Williams-Landel-Ferry)

Le modèle WLF est largement utilisé pour décrire la variation du volume spécifique des polymères amorphes au-dessus de la T_g . Il est basé sur une relation empirique qui relie la relaxation des polymères à leur température, prenant en compte la mobilité croissante des chaînes polymériques avec l'augmentation de la température.

Le modèle WLF est particulièrement utile pour calculer le volume spécifique dans les polymères amorphes dans des régimes au-dessus de la T_g où les chaînes polymériques deviennent mobiles. Cela aide à prévoir le comportement thermodynamique des polymères au-dessus de cette température critique.

a. Équation de WLF

L'équation WLF est donnée par :

$$\log \frac{a_t}{a_{T_g}} = \frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)}$$

Où :

- a_T est le facteur de déplacement à la température T ,
- T_g est la température de transition vitreuse,
- C_1 et C_2 sont des constantes spécifiques au polymère.

Bien que cette équation soit plus couramment utilisée pour décrire la relaxation temporelle, elle permet aussi d'estimer l'évolution du volume spécifique en relation avec la température au-dessus de la T_g .

3. Modèle de Simha-Boyer

Le modèle de **Simha-Boyer** est utilisé pour relier le volume spécifique à la température à la fois en dessous et au-dessus de la température de transition vitreuse. Il décrit la manière dont le volume spécifique évolue en fonction de la température, notamment autour de la T_g , en se basant sur l'idée que le polymère se dilate différemment dans ses états vitreux et caoutchouteux.

a. Équation de Simha-Boyer

La relation est donnée par :

$$V(T) = V_g + \alpha_g (T - T_g) \quad (\text{pour } T < T_g)$$

$$V(T) = V_r + \alpha_r (T - T_g) \quad (\text{pour } T > T_g)$$

Où :

- $V(T)$ est le volume spécifique à la température T ,
- V_g est le volume spécifique à la température de transition vitreuse T_g ,
- V_r est le volume spécifique à T_g dans l'état caoutchouteux,
- α_g et α_r sont les coefficients de dilatation thermique dans les états vitreux et caoutchouteux respectivement.

4. Modèle Thermodynamique d'Amorphe

Ce modèle thermodynamique repose sur l'analyse des propriétés spécifiques des polymères amorphes, en tenant compte de leur nature désordonnée et de l'absence d'une structure cristalline.

Le modèle intègre des principes de thermodynamique statistique pour évaluer le volume spécifique des polymères en fonction de leur enthalpie et de leur entropie à différentes températures.

a. Équation Thermodynamique

Bien que les formulations spécifiques puissent varier, le modèle thermodynamique de base est généralement basé sur l'équation de l'état idéale, ajustée pour les polymères amorphes à travers des coefficients de dilatation thermique et de compressibilité isotherme.

$$V = \frac{RT}{P} \quad (\text{modifiée pour tenir compte des chaînes amorphes})$$

5. Modèles Empiriques basés sur des Données Expérimentales

Les modèles empiriques sont souvent utilisés pour ajuster les résultats expérimentaux en fonction du comportement observé des polymères amorphes. Ces modèles utilisent des données spécifiques à chaque polymère, comme la densité à température ambiante et les coefficients de dilatation thermique pour prédire le volume spécifique à différentes températures.

a. Exemple d'Équation Empirique

Un exemple simple pourrait être une relation linéaire approximative entre la température et le volume spécifique dans la plage au-dessus de la T_g :

$$V(T) = V_0 + \alpha(T - T_0)$$

Où :

- V_0 est le volume spécifique à une température de référence T_0 ,
- α est le coefficient de dilatation thermique du polymère.

Autres modèles

- Modèle des cellules
- Modèle du réseau fluide
- Modèle des trous

II.13. Capacité thermique massique (chaleur massique ou chaleur spécifique).

La capacité thermique massique d'un échantillon est numériquement égale à la

quantité de chaleur qu'il faut fournir à l'unité de masse cet échantillon pour élever sa température de un degré.

La **chaleur spécifique à pression constante** (C_p) d'un polymère amorphe est une propriété thermodynamique clé qui décrit la quantité de chaleur nécessaire pour augmenter la température d'une unité de masse du polymère d'un degré Celsius (ou Kelvin), tout en maintenant la pression constante. Elle joue un rôle crucial dans les applications industrielles, car elle permet de comprendre comment un polymère réagit aux changements de température, que ce soit lors de sa mise en forme, de sa transformation, ou de son utilisation finale.

La chaleur spécifique à pression constante est définie par l'équation suivante :

$$C_p = (\partial H / \partial T)_p$$

Où :

- C_p est la chaleur spécifique à pression constante,
- H est l'enthalpie du polymère,
- T est la température,
- P est la pression (constante).

Cette équation signifie que C_p correspond au changement d'enthalpie du polymère en fonction de la température, à pression constante. Elle indique la capacité d'un matériau à absorber de l'énergie sous forme de chaleur.

On l'exprime généralement en : $J.kg^{-1}.^{\circ}C^{-1}$ ou $J.kg^{-1}.K^{-1}$ (anciennement $cal/g.^{\circ}C$)

II.13. Comportement de la chaleur spécifique des polymères amorphes

Les polymères amorphes, en raison de leur structure désordonnée, présentent des comportements distincts de la chaleur spécifique par rapport aux polymères cristallins ou semi-cristallins.

a. Chaleur spécifique en dessous de la température de transition vitreuse (T_g)

En dessous de la T_g , les polymères amorphes se comportent comme des solides rigides, et les chaînes polymériques sont immobilisées. La chaleur spécifique est généralement plus faible dans cette plage de température, car il faut moins d'énergie pour provoquer une augmentation de température, les mouvements moléculaires étant limités.

b. Chaleur spécifique au-dessus de la T_g

Au-dessus de la T_g , le polymère passe de l'état vitreux à un état caoutchouteux. À ce stade, les chaînes moléculaires gagnent en mobilité, et le polymère devient plus flexible. Cela se traduit par une augmentation de la chaleur spécifique, car plus d'énergie est nécessaire pour élever la température en raison de l'augmentation de la liberté de mouvement des chaînes moléculaires.

c. Effet de la transition vitreuse (T_g) sur le C_p

La transition vitreuse entraîne une variation marquée de la chaleur spécifique. Juste avant la T_g , le C_p commence à augmenter rapidement, atteignant un maximum lors de la transition, puis se stabilise à un niveau plus élevé une fois que le polymère entre dans l'état caoutchouteux.

- **En dessous de T_g** : Le polymère est rigide, et C_p est relativement faible.
- **Au T_g** : Le polymère amorphe subit une forte augmentation de C_p en raison de l'augmentation de la mobilité moléculaire.
- **Au-dessus de T_g** : Le polymère est dans un état caoutchouteux, et C_p reste élevé.

II.14. Facteurs affectant la chaleur spécifique d'un polymère amorphe

La chaleur spécifique d'un polymère amorphe varie en fonction de plusieurs facteurs, notamment la structure chimique, la température, et les interactions moléculaires. Les principaux facteurs à prendre en compte :

a. Structure chimique du polymère

Les différents polymères amorphes, comme le polystyrène (PS), le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), ou le polycarbonate (PC), ont des valeurs de chaleur spécifique différentes en raison de la composition chimique de leurs chaînes. Par exemple, les polymères contenant des

groupes fonctionnels rigides ou volumineux nécessitent souvent plus de chaleur pour élever leur température en raison de la plus grande énergie requise pour activer les mouvements moléculaires.

b. Masse moléculaire

Les polymères ayant une masse moléculaire plus élevée nécessitent plus de chaleur pour augmenter leur température, car ils ont des chaînes polymériques plus longues et complexes. Ces longues chaînes offrent plus de sites d'interactions intermoléculaires, ce qui augmente le Cp.

c. Température

La chaleur spécifique augmente avec la température, surtout près de la Tg. À mesure que la température augmente, les mouvements moléculaires deviennent plus intenses, nécessitant plus d'énergie pour maintenir la même montée en température.

II.15. Méthodes de Mesure du Cp

La chaleur spécifique des polymères amorphes peut être mesurée par différentes méthodes expérimentales. Parmi les plus courantes, on trouve :

a. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La DSC est une méthode largement utilisée pour mesurer Cp. Elle permet d'analyser comment le polymère réagit à une variation de température en mesurant la quantité de chaleur nécessaire pour maintenir une montée en température constante du matériau. Elle est particulièrement utile pour observer les transitions thermiques, comme la transition vitreuse (Tg) et la fusion.

b. Calorimétrie adiabatique

Cette méthode implique de placer un échantillon de polymère dans un environnement thermiquement isolé (adiabatique) et de mesurer l'élévation de température en réponse à un apport calorifique défini. C'est une technique précise pour déterminer la chaleur spécifique à différentes températures.

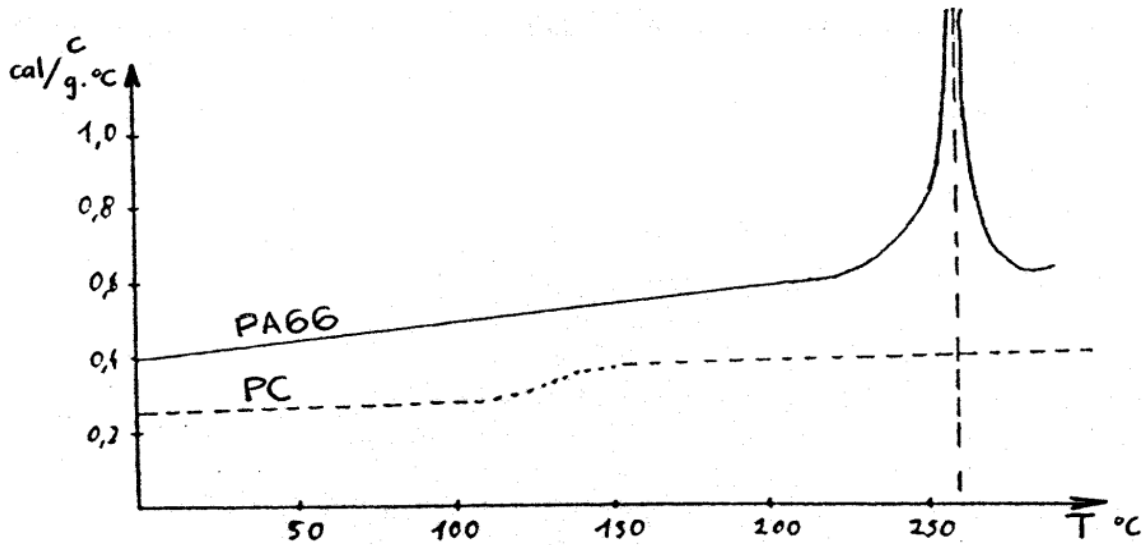


Fig. II.11.: Variation de la chaleur massique avec la température.

Tableau II.2: Quelques valeurs indicatives des C_p moyennes

Matériaux plastiques	Chaleur massique $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$
PS	1340
PEbd	2170
PC	1460
PVC	1050
PA 66	1880
PA 66 renf. F. V.	1460

II.16. Conductivité Thermique d'un Polymère Amorphe : Thermo-Dépendance et Piézo-Dépendance

La conductivité thermique d'un polymère amorphe (λ , $\text{W/m}\cdot\text{K}$) est une propriété physique importante qui définit la capacité d'un matériau à transférer la chaleur à travers lui. Les polymères amorphes, par leur nature désordonnée, ont des conductivités thermiques relativement faibles par rapport aux polymères cristallins, aux céramiques ou aux métaux. Toutefois, cette propriété varie en fonction de plusieurs facteurs, notamment la température (thermo-dépendance) et la pression ou la déformation mécanique (piézo-dépendance).

Pour les polymères amorphes, cette conductivité est plus faible que celle des matériaux cristallins en raison de leur structure désordonnée. Dans les polymères amorphes, les chaînes polymériques sont enchevêtrées de façon aléatoire, ce qui limite la propagation efficace des phonons (les quasi-particules responsables de la conduction thermique).

II.16.1. Thermo-Dépendance de la Conductivité Thermique

La conductivité thermique des polymères amorphes est fortement dépendante de la température, avec des variations observées au-dessus et en dessous de la T_g .

a. Comportement en dessous de T_g

- **En dessous de la T_g** , le polymère est dans un état rigide où les mouvements des chaînes moléculaires sont limités. Dans cette région, la conductivité thermique est généralement faible et peu variable avec la température. L'énergie thermique est principalement transportée par les vibrations des chaînes moléculaires (les phonons), mais en raison de l'arrangement désordonné, ces vibrations sont rapidement dispersées, limitant la conduction thermique.
 - **Exemple** : Pour le polystyrène (PS), la conductivité thermique en dessous de T_g est d'environ **0,13 W/m·K**, et elle varie peu avec la température jusqu'à T_g .

b. Comportement au-dessus de T_g

- **Au-dessus de T_g** , le polymère passe dans un état caoutchouteux, où les chaînes polymériques gagnent en mobilité. Dans cette région, la conductivité thermique augmente légèrement avec la température. Cela s'explique par l'augmentation de la mobilité des segments polymériques, qui permet un transfert thermique légèrement plus efficace, mais cette augmentation reste limitée en raison de la nature amorphe et désordonnée du polymère.
- En général, la conductivité thermique augmente avec la température dans les polymères amorphes au-dessus de la transition vitreuse, mais l'augmentation n'est pas aussi prononcée que dans les matériaux cristallins où les phonons se déplacent plus facilement. La conductivité thermique reste relativement basse.
 - **Exemple** : Pour le polycarbonate (PC), la conductivité thermique au-dessus de T_g peut passer de **0,2 W/m·K** à **0,3 W/m·K** dans les régions caoutchouteuses, en fonction de la température.

c. Rôle de la Transition Vitreuse (T_g)

- La transition vitreuse joue un rôle important dans la thermo-dépendance de la conductivité thermique des polymères amorphes. En dessous de T_g, le matériau est rigide et la conduction thermique est presque exclusivement dominée par les vibrations des liaisons chimiques. Au-dessus de T_g, la mobilité accrue des chaînes polymériques ajoute de nouveaux mécanismes de transfert thermique, mais ceux-ci sont encore limités par la nature désordonnée du matériau.
- Dans l'ensemble, la conductivité thermique des polymères amorphes est faible et varie de manière non linéaire avec la température, en raison de la nature complexe des interactions moléculaires et de l'agencement aléatoire des chaînes.

II.16.2. Piézo-Dépendance de la Conductivité Thermique

La piézo-dépendance désigne la variation des propriétés d'un matériau en fonction de la pression ou de la contrainte mécanique. Dans le cas des polymères amorphes, la conductivité thermique peut être influencée par la compression mécanique ou la déformation.

a. Effet de la Compression Mécanique

Lorsque l'on applique une pression sur un polymère amorphe, les chaînes moléculaires sont forcées de se rapprocher. Cela peut augmenter la densité du matériau, réduisant ainsi les espaces vides entre les chaînes et permettant une meilleure propagation des vibrations (phonons) responsables de la conduction thermique.

En théorie, une compression mécanique modérée peut entraîner une légère augmentation de la conductivité thermique, car la proximité des chaînes permet un transfert thermique plus efficace. Toutefois, en raison de la nature désordonnée des polymères amorphes, cette augmentation reste limitée et n'est pas aussi marquée que dans les polymères semi-cristallins ou les matériaux cristallins.

b. Effet des Déformations Mécaniques (Tension, Flexion)

- Les polymères amorphes peuvent également être soumis à des déformations mécaniques comme la tension ou la flexion, qui modifient la disposition des chaînes polymériques. Cependant, la nature élastique des polymères amorphes (surtout au-dessus de T_g) leur

permet de récupérer leur forme originale, limitant l'effet de la déformation sur la conductivité thermique.

- En cas de déformation permanente (au-delà de la limite élastique), des changements dans la structure interne du polymère pourraient réduire la conductivité thermique en créant des irrégularités supplémentaires dans la distribution des chaînes polymériques.

Tableau II.3: Caractéristiques physiques moyennes de quelques polymères thermoplastiques usuels

Caractéristiques physiques moyennes de quelques polymères thermoplastiques usuels.						
Code	Densité	Taux de cristallinité (%)	Tg (°C)	Tf ou Tr (°C)	Tmaxi utilisation (°C)	Module E (GPa)
ABS	1,04-1,12	0	85-125	105-120	70-85	2,5
PA-6	1,13	50	52	215	85	1
PA-6,6	1,14	50	57	260	90	1,5
PC	1,20	0	150	220-250	120	2,4
PE-HD	0,95	80-95	-110	124-135	90	0,8-1,2
PE-LD	0,92	50-70	-110	100-125	70	0,15-0,3
PET amorphe	1,30	0	65-80	255	100	2,7
PET cristallin	1,40	40	65-80	260	100	4,1
PMMA	1,18	0	105	100	60-90	3
PP	0,91	60-70	-10	165	100	1,3
PS « cristal »	1,05	0	80-100	100	60	3,2
PVC rigide	1,38	0-5	80	100-120	65	2,4

II.17.Problèmes

Problème 01.

Expliquer la valeur de la Tg des polymères regroupés dans le tableau ci-dessous en fonction de leur structure. Comment peut-on abaisser la Tg du PVC ?

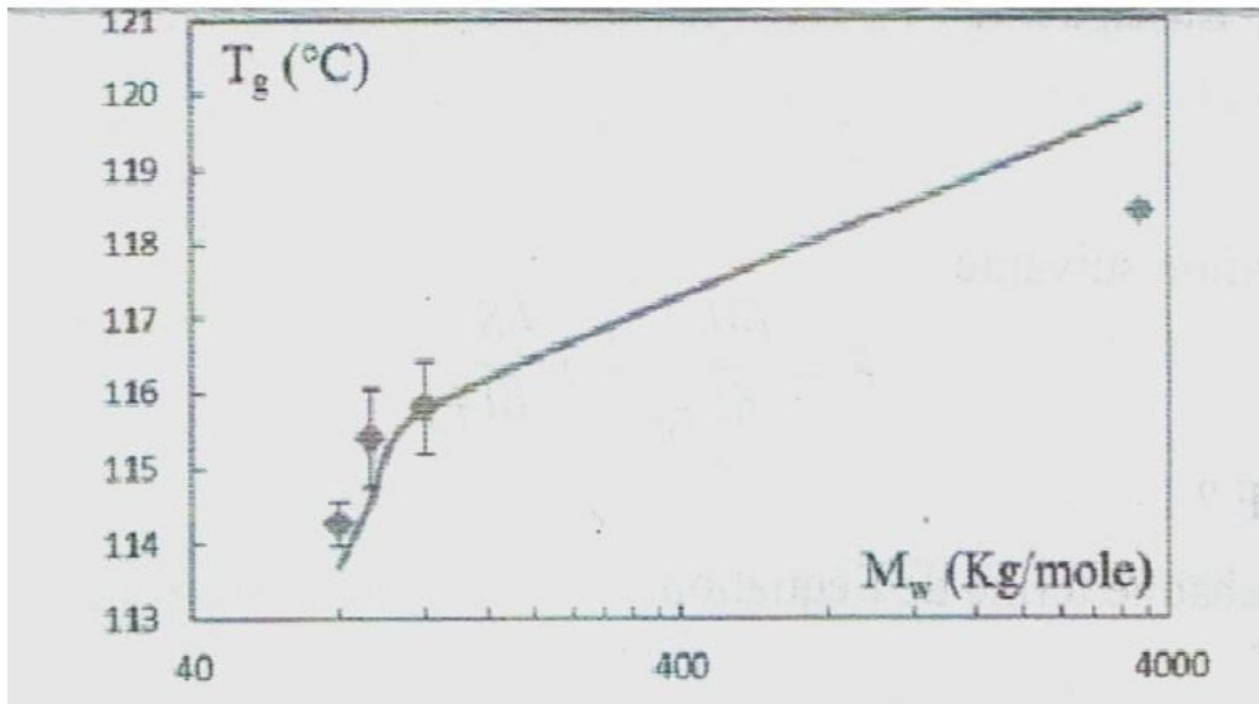
Polymère	T _g (°C)
Polyéthylène (PE)	-20°C
Polypropylène (PP)	5
Polychlorure de vinyle (PVC)	80°
Polystyrène (PS)	100
Polycarbonate (PC)	140

Problème 02.

Soit le tableau des fractions massiques (%) des différentes masses molaires du PMMA :

Masse molaire (Kg/mole)	Pourcentage massique (%)
93	41,5
3500	25,5
80	24,2
120	8,8

La température de transition vitreuse (T_g) du PMMA dépend de sa masse molaire moyenne en poids \bar{M}_w suivant le graphe :



1- Quelle est la Tg de ce polymère ?

2- Calculer l'indice de polydispersité (polymolécularité).

Conclusion: La compréhension des transitions thermiques d'un polymère est cruciale dans le développement de matériaux spécifiques pour des applications industrielles. Par exemple :

- **Industrie automobile et aérospatiale** : Les polymères résistants à la chaleur, tels que les polyimides, sont utilisés en raison de leur haute Tg et Tm, permettant de supporter des conditions thermiques extrêmes.
- **Emballage alimentaire** : Les polymères amorphes comme le PET (polyéthylène téréphtalate) doivent avoir une Tg adaptée pour garantir la rigidité tout en permettant une certaine flexibilité.
- **Implants biomédicaux** : Les polymères ayant une Tg proche de la température corporelle sont préférés pour les dispositifs qui doivent rester flexibles à l'intérieur du corps.

Chapitre III

Les polymères semi-cristallin

Les polymères semi-cristallins

Les polymères ne sont jamais totalement cristallins et doivent en fait être considérés comme des mélanges de phase(s) cristalline(s) et de phase amorphe, d'où le nom de polymères semi-cristallins qui leur est classiquement attribué.

Pour constituer des cristaux, les chaînes macromoléculaires doivent a priori présenter une rigoureuse régularité dans leur structure moléculaire. La régularité de la structure moléculaire est une condition nécessaire, mais non suffisante, pour qu'un polymère cristallise effectivement. Il faut également que la cinétique de cristallisation ne soit pas trop lente.

La cristallisation d'un polymère est une cristallisation observée dans certains polymères thermoplastiques. Lorsque la masse fondue d'un polymère se solidifie, il se produit un ordonnancement partiel des chaînes moléculaires dans ce polymère. À partir des noyaux de cristallisation, les chaînes moléculaires s'empilent sous forme de plis et forment ce que l'on appelle des lamelles. Ce sont les blocs de construction à partir desquelles d'autres unités structurales telles que les sphérulites sont formées. En plus de la solidification, la cristallisation peut également avoir lieu à partir d'une solution ou par étirement.

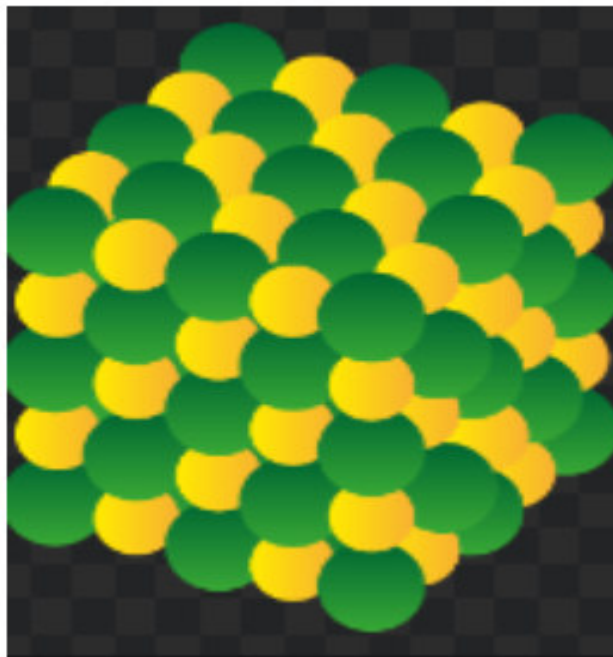


Fig III.1: Structure cristalline

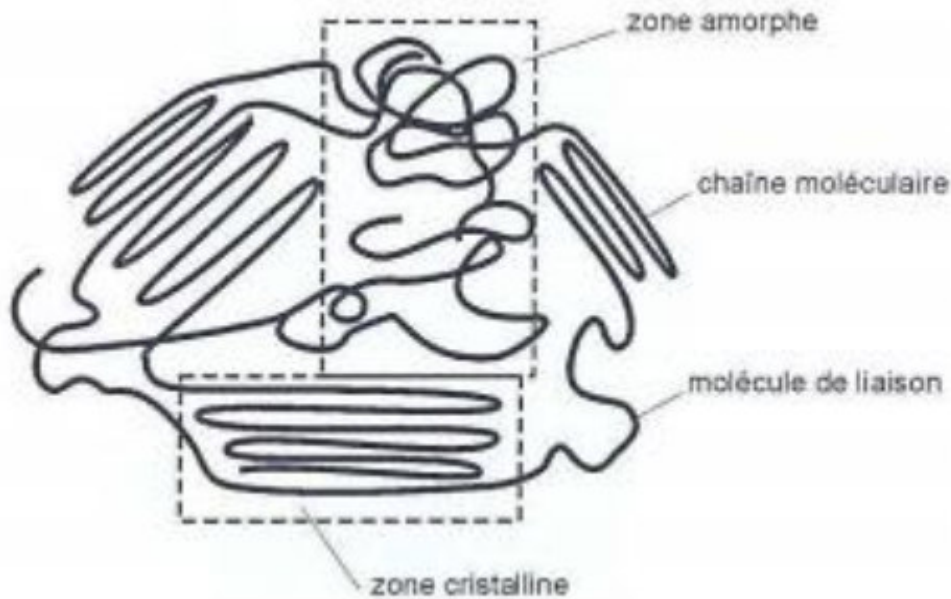


Fig III.2: Structure semi-cristalline

Des exemples de polymères semi-cristallins sont le polyéthylène linéaire (PE), le polytétrafluoroéthylène (PTFE) et le polypropylène isotactique (PPi).

Les polymères semi-cristallins, possèdent, en plus de leur température de transition vitreuse, un point de fusion. Leurs zones cristallines passent de l'état solide à l'état liquide.

La cristallisation est une opération unitaire du génie chimique consistant à isoler un produit sous forme de cristaux¹. La cristallisation est l'une des opérations physiques les plus anciennes pratiquées, avec l'évaporation de l'eau de mer pour isoler du sel.

La structure des polymères semi-cristallins est composée de cristallites ordonnées (chaînes de polymère qui s'agencent pour former des mailles) reliées à une matrice amorphe. Ces cristallites vont s'entasser de manière sphérique jusqu'à former des sphérolites dont la forme et la taille peuvent varier .

Un polymère semi-cristallin possède des zones cristallines (généralement sous forme de sphérolites) et des zones amorphes.

Une sphérolite (ou sphérulite) est une structure cristalline en forme de sphère ou « éventail ». Elle se forme par cristallisation lors du refroidissement de la roche fondue, à partir d'un noyau de

croissance constitué d'un empilement de cristaux lamellaires (En fines échelles, plateaux ou paillettes.). Ces derniers, appelés microlithes, se déploient peu à peu comme un éventail pour prendre une forme sphérique. En géologie, la sphérolite désigne aussi une petite roche de forme sphérique dont le diamètre varie de quelques millimètres à plus de 10 centimètres.

Les polymères thermoplastiques sont soit amorphes, soit semi-cristallins. Le taux de cristallinité variera de 20% à 80% en fonction des produits.

Les polymères semi-cristallins possèdent deux transitions thermiques caractéristiques, la transition vitreuse et la fusion. Les caractéristiques d'un polymère semi-cristallin vont dépendre en grande partie de la proportion de chacune de ces phases.

Un polymère semi-cristallin possède des zones amorphes et des zones cristallines.

III.1. Chaleur spécifique : notion de cinétique

Dans les polymères thermoplastiques semi-cristallins, comme le polypropylène (PP), le polyéthylène (PE), ou encore le poly(téréphtalate d'éthylène) (PET), la chaleur spécifique dépend fortement de la structure biphasique du matériau (cristalline et amorphe) et varie avec la température. La notion de cinétique intervient ici pour expliquer comment la chaleur spécifique évolue pendant des transitions thermiques rapides, telles que la fusion ou la cristallisation, en lien avec la vitesse des processus thermiques.

Comportement à basse température

À des températures inférieures à la T_g , les segments de chaîne dans la phase amorphe sont figés, et la chaleur spécifique reste relativement faible. Les mouvements moléculaires sont limités, ce qui réduit la capacité du matériau à absorber de l'énergie thermique.

Comportement autour de la T_g

En s'approchant de la T_g , la phase amorphe commence à s'assouplir, augmentant la mobilité des chaînes polymériques. Cela entraîne une augmentation significative de la chaleur spécifique, car plus d'énergie est nécessaire pour activer ces mouvements internes.

Comportement autour de la température de fusion (T_m)

Lorsque la température atteint le point de fusion (T_m) des zones cristallines, une transition de phase importante se produit. Durant ce processus, la chaleur spécifique présente un pic, car de l'énergie est nécessaire pour briser les liaisons dans les zones cristallines. Ce pic reflète l'énergie requise pour passer de l'état semi-cristallin à l'état complètement amorphe. Après cette transition, la chaleur spécifique diminue, le polymère étant maintenant totalement fondu et amorphe.

III.2. Notion de cinétique dans les polymères semi-Cristallins

La cinétique des transitions thermiques concerne les vitesses à laquelle se produisent les processus de fusion, de cristallisation et de transition vitreuse, et elle influence directement la chaleur spécifique du matériau.

1. Vitesse de chauffage et fusion

La cinétique de fusion est très importante dans les polymères semi-cristallins. Si un polymère est chauffé trop rapidement, le transfert de chaleur peut devenir non uniforme à travers le matériau. Cela peut entraîner un pic de chaleur spécifique plus important à la fusion, car le polymère n'a pas suffisamment de temps pour réorganiser ses chaînes moléculaires au fur et à mesure que la température augmente.

De plus, à des vitesses de chauffage plus lentes, la fusion des zones cristallines peut se produire de manière plus progressive, ce qui affecte la quantité de chaleur nécessaire pour compléter le processus. Les méthodes comme la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permettent de mesurer ces effets de la cinétique sur les pics de chaleur spécifique observés.

2. Vitesse de refroidissement et cristallisation

De la même manière, la vitesse à laquelle le polymère refroidit affecte la cinétique de cristallisation, qui est un processus exothermique (libérant de la chaleur). Lors du refroidissement rapide (par exemple, lors du moulage par injection ou de la trempe), il y a moins de temps pour que les chaînes polymériques se réarrangent en structures cristallines ordonnées, ce qui conduit à une cristallisation incomplète.

La cristallisation lente, en revanche, permet aux chaînes polymères de se réorganiser plus efficacement, augmentant ainsi la fraction cristalline et affectant la chaleur spécifique du matériau.

Une cristallisation plus importante implique une libération d'énergie sous forme de chaleur, ce qui réduit l'apport thermique externe nécessaire pour maintenir une température constante.

3. Transition vitreuse et cinétique

La transition vitreuse est également affectée par la cinétique thermique. À des vitesses de chauffage lentes, les chaînes polymériques de la phase amorphe ont plus de temps pour se mobiliser avant d'atteindre la température de transition vitreuse, ce qui peut lisser le changement de chaleur spécifique à la T_g.

Cependant, un chauffage rapide peut provoquer une augmentation plus abrupte de la chaleur spécifique à la transition vitreuse, car les segments de chaîne n'ont pas le temps de se réarranger de manière progressive. Cela illustre que la cinétique des transitions thermiques est fondamentale pour prédire et comprendre les variations de chaleur spécifique dans les polymères semi-cristallins.

III.3.Effets des Additifs et de la Morphologie

La cinétique des processus thermiques et la chaleur spécifique des polymères semi-cristallins peuvent également être modifiées par l'ajout d'additifs ou de modifications dans la structure morphologique du polymère.

- **Additifs nucléants** : Ces additifs peuvent accélérer la cinétique de cristallisation en fournissant des sites pour la formation des cristallites. Cela permet au polymère de cristalliser plus rapidement lors du refroidissement, influençant directement la chaleur spécifique et la transition de cristallisation.
- **Copolymérisation** : La copolymérisation peut ralentir ou accélérer la cinétique de fusion et de cristallisation en modifiant la régularité des chaînes polymériques. Un copolymère avec une faible régularité peut présenter des cinétiques de cristallisation plus lentes, réduisant la fraction cristalline et modifiant la chaleur spécifique.

III.4.Cinétique de la cristallisation

Les polymères semi-cristallins peuvent être obtenus par des traitements thermiques : isotherme (cristallisation à partir du fondu à une température donnée) ou non isotherme (vitesse de refroidissement constante et suffisamment lente). Il y a des nombreux traitements thermiques possibles.

Le recuit d'un polymère consiste à maintenir pendant un certain temps le polymère à une température au-dessus de la température de transition vitreuse et en-dessous de la température de fusion. Ceci dans le but de créer des zones ordonnées au sein du matériau. La température de recuit et le temps de maintien sont essentiels pour obtenir différents taux de cristallinité. Si la température de recuit est supérieure à la température de transition vitreuse et inférieure à la température de cristallisation, on parle de cristallisation à l'état surfusion.

Lors de la cristallisation à partir de l'état fondu, les lamelles cristallines s'assemblent radialement pour former des sphérolites (**Figure III.3**). Il s'agit en réalité d'une multitude de lamelles dont les deux extrémités sont respectivement au centre et à la surface de la sphère. La taille des sphérolites varie d'un micron à plusieurs millimètres. La taille des sphérolites et sa distribution dépendent forcément des conditions de cristallisation : la température de recuit de polymère, la vitesse de refroidissement,...

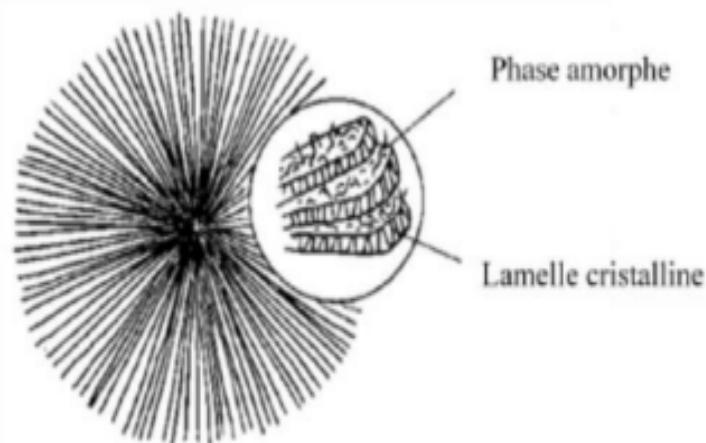


Fig.III.3 : Structure d'un sphérolite

La croissance des sphérolites à partir de germes est schématisée dans la figure III.3. Il s'agit d'une croissance radiale des lamelles à partir du noyau. Cette croissance est limitée par le développement des sphérolites voisins.

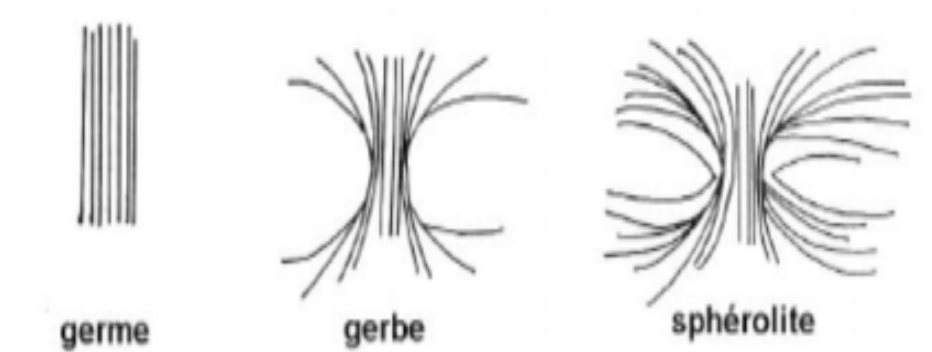


Fig.III.4 : Formation d'un sphérolite à partir d'un germe

La figure III.4 montre le développement d'un sphérolite à partir d'un germe qui est constitué par des brins allongés. Ensuite, les brins de ce germe se « referment » sur eux-mêmes pour former une symétrie sphérique et uniforme dans toutes les directions. Néanmoins, dans de nombreux cas, la structure d'un sphérolite est beaucoup plus complexe.

La cinétique de la cristallisation isotherme des polymères est souvent étudiée par la loi d'Avrami. Elle est généralement exprimée sous l'équation suivante :

$$X_c = 1 - \exp(-kt^n)$$

dans laquelle X_c est le taux de cristallinité en volume, t est le temps de cristallisation, k est une constante qui dépend de la température, de la géométrie de croissance (homogène ou hétérogène), de la vitesse de croissance et du nombre de germes par unité de volume. La valeur de l'exposant d'Avrami, n , qui décrit la dimensionnalité de croissance cristalline, est donné dans le tableau suivant:

Tableau III.1: Valeurs de l'exposant d'Avrami « n » pour différents types de nucléation et des géométries de croissance

Dimensionnalité de la croissance	Nucléation hétérogène	Nucléation homogène
3 dimensions	$3 \leq n \leq 4$	$n = 4$
2 dimensions	$2 \leq n \leq 3$	$n = 3$
1 dimension	$1 \leq n \leq 2$	$n = 2$

La germination aussi appelée la nucléation consiste à la formation de germes stables de structure cristalline dans le fondu des polymères. La germination est due soit à des fluctuations

thermiques à l'état fondu (germination homogène) soit à la présence d'impuretés et de bords du récipient contenant la solution (germination hétérogène).

Un état semi-cristallin si le refroidissement est lent ; pour cet état, on définit un taux de cristallinité ;

Si le refroidissement est rapide, le polymère reste dans un état amorphe et peut atteindre l'état vitreux , qui est également un état amorphe, sans passer par la phase de solidification. Il est alors possible de représenter la variation des masses volumiques du polymère amorphe en fonction de la température et de la pression par une seule équation dans tout le domaine expérimental.

Le taux de cristallinité d'un polymère (en %) correspond au rapport de la masse de phase cristalline sur la masse totale du système.

La notion de taux de cristallinité permet de quantifier, en masse (X_m) et en volume (X_v), la proportion de phase cristalline dans un échantillon :

$$X_m = \frac{M_c}{M} \text{ et } X_v = \frac{V_c}{V} = \frac{\rho_c}{\rho} X_m$$

où M_c et V_c sont la masse et le volume de la phase cristalline, et M et V la masse et le volume de tout l'échantillon.

ρ_c et ρ sont la masse volume de l'état cristallin et semi-cristallin respectivement.

Une macromolécule ne pouvait jamais être parfaitement ordonnée, on comprend alors qu'un polymère ne peut jamais être 100% cristallin.

Pour cristalliser, il faut :

- une très grande régularité des macromolécules donc des chaînes linéaires sans défauts, des conformations zig-zag plan ou en hélice ;
- des forces intermoléculaires importantes permettant une grande cohésion.

Polymère semi cristallin : $T_{Dc} \sim T_F - \Delta'T$; avec $\Delta T \sim 5-10 \text{ K}$ et $\Delta'T \sim 30-50 \text{ K}$

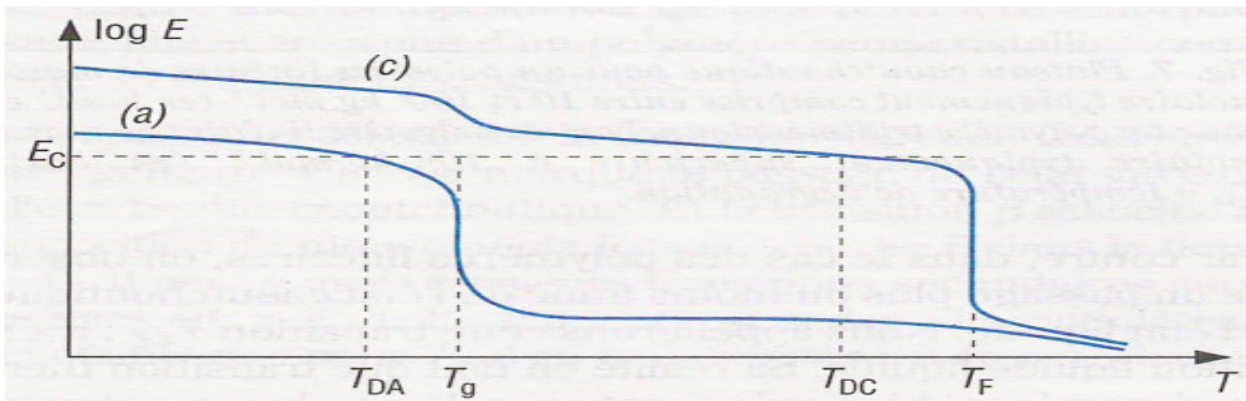


Fig. III.5: Température conventionnelle ($E=E_c$) de déformation sous charge pour la forme amorphe (a) et semi cristalline (c) d'un même polymère.

Sa valeur est T_{DA} pour le polymère amorphe et T_{DC} pour le polymère semi cristallin.
état solide rigide et cassant

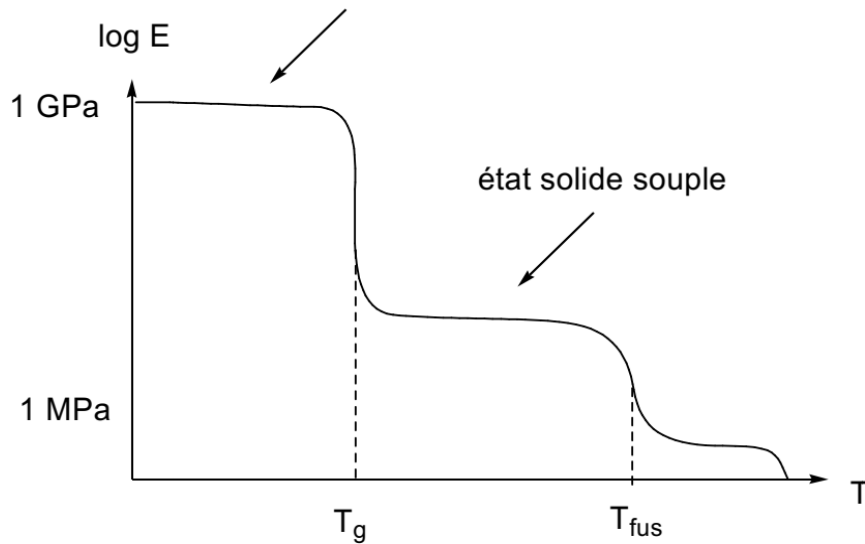
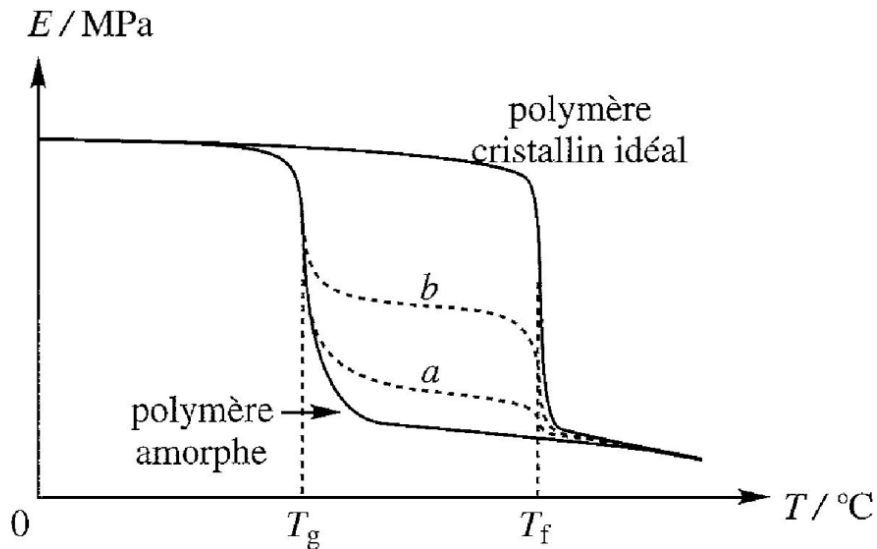


Fig. III.6: Déformation sous charge pour la forme amorphe

Lors de la transition vitreuse, la chute du module est moins importante que pour un polymère amorphe. Elle dépend du taux de cristallinité : plus celui-ci est important, moins la chute du module est importante.



Taux de cristallinité: a=25%; b: 65%

Fig. III.7: Déformation sous charge pour la forme amorphe, cristallin et semi-cristallins (a,b)

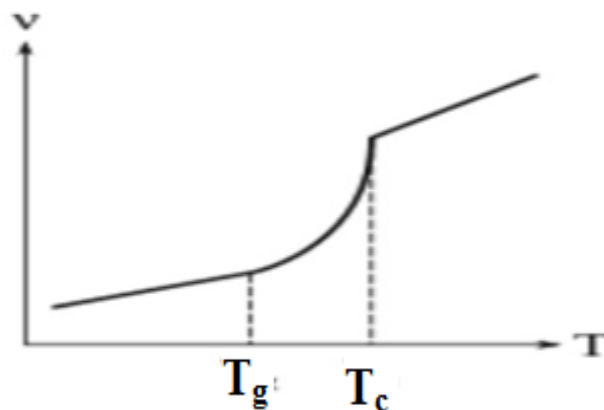


Fig. III.7: Volume spécifique d'un polymère semi-cristallin

Pour un polymère semi-cristallin, on a une courbe « en S » en raison de la fusion des cristaux au chauffage, ou de la cristallisation au refroidissement : à l'état cristallisé, les chaînes sont alignées et donc prennent « peu de place », on a donc un « saut » au réchauffement au moment où les chaînes se « libèrent ».

III.5. Enthalpie

Lors des transitions thermiques, comme la fusion ou la cristallisation, les régions cristallines subissent des changements structuraux importants, ce qui est souvent accompagné par une variation significative de l'enthalpie.

Cette notion d'Enthalpie massique découle des états définis pour les études thermodynamiques, et, de façon extrêmement simplifiée, nous pouvons dire, en ce qui concerne la transformation des plastiques que l'Enthalpie massique est la quantité de chaleur à apporter ou à éliminer pendant la transformation d'un matériau (en admettant que la pression et le volume massique restent constants).

III.5.1. Enthalpie de fusion et de cristallisation

L'enthalpie de fusion (ΔH_f) et l'enthalpie de cristallisation (ΔH_c) sont deux paramètres essentiels pour caractériser les polymères semi-cristallins. Ils sont mesurés principalement à l'aide de techniques calorimétriques, comme la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

- **Enthalpie de fusion** : L'enthalpie de fusion représente la quantité de chaleur nécessaire pour faire passer le polymère de l'état cristallin à l'état fondu (amorphe) sans changer la température. Lorsque la température atteint le point de fusion (T_f) du polymère, les zones cristallines absorbent de la chaleur, provoquant la rupture des liaisons intermoléculaires dans les cristallites et leur transformation en une phase désordonnée.

La relation mathématique pour l'enthalpie de fusion est :

$$\Delta H_f = \int_{T_0}^{T_f} C_p(T) dt$$

- où $C_p(T)$ est la capacité calorifique à pression constante, T_0 est la température de référence, et T_f est la température de fusion.
- **Enthalpie de cristallisation** : L'enthalpie de cristallisation, quant à elle, est l'énergie dégagée lorsque le polymère passe de l'état fondu (amorphe) à une phase cristalline en refroidissant. Elle est mesurée lors des cycles de refroidissement après la fusion, lorsqu'une partie des chaînes polymères se réarrangent pour former des cristallites.

L'enthalpie de cristallisation est souvent légèrement inférieure à l'enthalpie de fusion en raison des imperfections cristallines et des contraintes structurelles formées lors du refroidissement rapide dans certaines conditions.

III.6.Mesure de l'enthalpie à l'aide de la DSC

La méthode de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est couramment utilisée pour déterminer l'enthalpie de fusion et de cristallisation des polymères semi-cristallins. Le DSC mesure la différence de flux de chaleur entre un échantillon de polymère et une référence inerte lors de cycles de chauffage ou de refroidissement.

- **Analyse lors du chauffage** : Lorsque l'échantillon est chauffé, un pic endothermique dans la courbe DSC est observé au point de fusion, indiquant une absorption de chaleur correspondant à la fusion des cristallites. La zone sous le pic est directement proportionnelle à l'enthalpie de fusion.
- **Analyse lors du refroidissement** : Lors du refroidissement de l'échantillon fondu, un pic exothermique apparaît, correspondant à la cristallisation des chaînes polymères. L'aire sous ce pic est proportionnelle à l'enthalpie de cristallisation.

III.7.Enthalpie et degré de cristallinité

L'enthalpie de fusion est directement liée au degré de cristallinité du polymère. Le degré de cristallinité (X_c) peut être déterminé à partir des valeurs de l'enthalpie de fusion mesurée, comparées à l'enthalpie de fusion d'un polymère 100 % cristallin (ΔH_f^{100}).

La relation est donnée par :

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^{100}} \times 100$$

où ΔH_f^{100} est l'enthalpie de fusion théorique d'un polymère totalement cristallin. Cette relation est essentielle pour comprendre la proportion de la phase cristalline dans le matériau.

III.8.Facteurs influençant l'enthalpie des polymères semi-cristallins

L'enthalpie d'un polymère thermoplastique semi-cristallin dépend de plusieurs facteurs :

- **Composition chimique** : La structure chimique du polymère détermine sa capacité à cristalliser et donc son enthalpie de fusion. Par exemple, le polyéthylène haute densité

(PEHD) a une enthalpie de fusion plus élevée que le polypropylène en raison de sa plus grande tendance à former des cristallites bien ordonnés.

- **Vitesse de refroidissement** : Lors de la mise en forme ou du traitement thermique des polymères, la vitesse de refroidissement peut influencer l'enthalpie de cristallisation. Un refroidissement rapide entraîne souvent une cristallisation incomplète, réduisant ainsi l'enthalpie de cristallisation.
- **Additifs et plastifiants** : Les additifs, comme les agents nucléants, peuvent modifier l'enthalpie en favorisant ou inhibant la formation de cristallites. De même, les plastifiants réduisent généralement la capacité d'un polymère à cristalliser, diminuant ainsi son enthalpie de fusion.
- **Historique thermique** : Les cycles thermiques subis par le polymère, tels que les recuits ou les trempes, affectent l'arrangement moléculaire, ce qui modifie les enthalpies de fusion et de cristallisation. Un polymère soumis à des recuits peut voir une augmentation de sa cristallinité, ce qui se traduit par une enthalpie de fusion plus élevée.

III.9.Couplage entre Transferts Thermiques et Cristallisation

Le couplage entre la cristallisation et les transferts thermiques repose sur deux aspects principaux :

- **Transfert de chaleur pendant la cristallisation** : La cristallisation est un processus exothermique, ce qui signifie que lorsque des zones amorphes se transforment en zones cristallines, de la chaleur est libérée dans le matériau. La dissipation de cette chaleur affecte la température locale et, par conséquent, la cinétique de cristallisation.
- **Impact du transfert thermique sur la cristallisation** : Le taux de transfert de chaleur dans le matériau, influencé par la conductivité thermique et les conditions de refroidissement, régule la vitesse de cristallisation. Un refroidissement rapide tend à limiter la cristallisation, tandis qu'un refroidissement lent permet aux chaînes polymériques de mieux s'organiser.

III.10.Nombres caractéristiques dans le couplage entre transfert de chaleur et cristallisation

Pour modéliser et comprendre le couplage entre les transferts thermiques et la cristallisation, plusieurs nombres caractéristiques sont utilisés dans la mécanique des fluides et la thermodynamique. Ces nombres sans dimension permettent de quantifier les interactions entre la diffusion thermique et la cinétique des transformations de phase.

1. Nombre de Biot (Bi)

Le nombre de Biot est un indicateur essentiel qui mesure le rapport entre la conduction thermique au sein du matériau et le transfert de chaleur à sa surface. Il s'exprime par la relation suivante :

$$Bi = \frac{h \cdot L_c}{k}$$

où :

- h est le coefficient de transfert de chaleur par convection à la surface,
- L_c est la longueur caractéristique du matériau (par exemple, l'épaisseur),
- k est la conductivité thermique du polymère.
- **Si $Bi \ll 1$** , la conduction thermique au sein du polymère est rapide par rapport au transfert thermique par convection à la surface. Cela signifie que la température interne est uniforme, et le contrôle du refroidissement se fait principalement à la surface.
- **Si $Bi \gg 1$** , la conduction thermique interne est lente, et il peut exister un gradient de température important à l'intérieur du polymère. Dans ce cas, le contrôle du refroidissement est dominé par la conduction à l'intérieur du matériau, ce qui affecte la cinétique de cristallisation.

Dans les polymères semi-cristallins, un faible nombre de Biot favorise un refroidissement homogène, permettant une cristallisation plus régulière. Un nombre de Biot élevé peut entraîner une cristallisation plus rapide en surface qu'au cœur du matériau, créant des gradients de cristallinité.

2. Nombre de Fourier (Fo)

Le nombre de Fourier décrit la diffusion thermique au sein d'un matériau au fil du temps, indiquant la capacité de la chaleur à se propager à travers le polymère. Il est défini par :

$$Fo = \frac{\alpha \cdot t}{L_c^2}$$

où :

- α est la diffusivité thermique du matériau ($\alpha=k/\rho\cdot C_p$),
- t est le temps,
- L_c est la longueur caractéristique du matériau (par exemple, l'épaisseur).

Un nombre de Fourier élevé signifie que la chaleur s'est diffusée rapidement à travers le matériau, tandis qu'un nombre de Fourier faible indique que la diffusion thermique est lente.

Dans le cadre de la cristallisation des polymères, un nombre de Fourier élevé permet une distribution uniforme de la chaleur, ce qui favorise une cristallisation homogène. Si le nombre de Fourier est faible, la chaleur générée par la cristallisation peut ne pas être dissipée efficacement, provoquant une augmentation locale de la température qui ralentit ou perturbe le processus de cristallisation.

3. Nombre de Nusselt (Nu)

Le nombre de Nusselt est utilisé pour caractériser l'efficacité du transfert de chaleur par convection à la surface d'un matériau par rapport à la conduction thermique interne. Il s'exprime par la relation suivante :

$$Nu = \frac{h \cdot L_c}{k}$$

Ce nombre est similaire au nombre de Biot, mais il est appliqué spécifiquement pour évaluer le transfert de chaleur par convection à la surface d'un matériau en mouvement ou dans des conditions de flux thermique. Un nombre de Nusselt élevé indique que la convection domine le transfert thermique, tandis qu'un nombre de Nusselt faible indique que la conduction thermique à l'intérieur du matériau est le mécanisme dominant.

Dans le contexte de la cristallisation, le nombre de Nusselt permet de modéliser comment la chaleur libérée par la cristallisation est dissipée à la surface du polymère. Si le nombre de Nusselt est faible, la dissipation de chaleur est lente, ce qui peut entraîner une surchauffe locale et modifier la cinétique de cristallisation.

4. Nombre de Péclet (Pe)

Le nombre de Péclet est une mesure de l'importance relative entre les transferts de chaleur par convection et par diffusion. Il s'écrit :

$$Pe = \frac{v \cdot L_c}{\alpha}$$

où :

- v est la vitesse caractéristique du flux de fluide (dans ce cas, le polymère en mouvement lors de procédés comme l'extrusion ou le moulage),
- α est la diffusivité thermique.

Un nombre de Péclet élevé indique que la convection thermique domine, tandis qu'un nombre de Péclet faible signifie que la diffusion thermique prédomine.

Dans les procédés de fabrication des polymères semi-cristallins, comme l'extrusion ou le soufflage, où le polymère fondu est en mouvement, le nombre de Péclet aide à comprendre l'influence de la convection thermique sur la cristallisation. Un grand nombre de Péclet peut entraîner un refroidissement rapide à la surface et des gradients thermiques internes plus marqués, influençant ainsi la distribution de cristallinité.

III.11. Modélisation du Couplage entre Cristallisation et Transferts Thermiques

Le couplage entre les transferts thermiques et la cristallisation peut être modélisé en combinant les équations de transfert de chaleur et de cinétique de cristallisation. Ces modèles tiennent compte des nombres caractéristiques pour prédire la distribution de la température et la fraction cristalline en fonction du temps et de l'espace.

Les équations différentielles qui décrivent ces processus prennent généralement la forme suivante :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \nabla^2 T - \frac{1}{\rho \cdot C_p} \frac{\partial H_{crist}}{\partial t}$$

où H_{crist} est l'enthalpie de cristallisation libérée localement pendant la cristallisation, et la température T est influencée à la fois par la conduction thermique et par la libération de chaleur liée à la cristallisation.

Ces modèles permettent d'optimiser les conditions de refroidissement et de traitement thermique pour obtenir des polymères avec une cristallinité et des propriétés mécaniques contrôlées.

III.12. Conductivité thermique : comportement, modèles

Les polymères semi-cristallins se caractérisent par une coexistence de zones cristallines ordonnées et de zones amorphes désordonnées. Cette dualité structurale a un impact direct sur leur conductivité thermique, qui est inférieure à celle des métaux, mais peut varier selon la fraction cristalline, l'orientation moléculaire, et la température. Les principaux facteurs qui influencent la conductivité thermique de ces matériaux sont :

- **Fraction cristalline** : La partie cristalline, où les chaînes polymères sont ordonnées, tend à avoir une conductivité thermique plus élevée que la phase amorphe. Cela s'explique par la meilleure transmission des phonons dans les zones ordonnées, où les vibrations atomiques sont plus cohérentes.
- **Orientation moléculaire** : Lors du moulage ou de l'extrusion, les chaînes polymères peuvent s'orienter dans une direction particulière, augmentant ainsi la conductivité thermique dans cette direction spécifique. Cela est particulièrement notable dans des procédés de mise en forme tels que l'étirage à chaud.
- **Température** : La conductivité thermique des polymères varie généralement en fonction de la température. En dessous de la température de transition vitreuse (T_g), les polymères sont plus rigides, et la conductivité thermique est plus élevée. Au-dessus de la T_g , la mobilité des chaînes dans la phase amorphe augmente, ce qui tend à diminuer la conductivité thermique.

III.13. Modèles de prédiction de la conductivité thermique

Plusieurs modèles ont été développés pour décrire la conductivité thermique des polymères semi-cristallins. Ces modèles prennent en compte la nature biphasique (amorphe et cristalline) des matériaux, ainsi que d'autres facteurs comme l'orientation moléculaire et la température.

1. Modèle de Maxwell-Eucken

Le modèle de Maxwell-Eucken est l'un des plus anciens et simples pour prédire la conductivité thermique des composites, et il a été appliqué aux polymères semi-cristallins en considérant ces derniers comme des composites de phases cristallines et amorphes. La conductivité thermique effective k_{eff} est exprimée par la relation suivante :

$$k_{eff} = k_{amorphe} \left(\frac{1 + 2f_{cristal} \frac{k_{cristal} - k_{amorphe}}{k_{cristal} + 2k_{amorphe}}}{1 - f_{cristal} \frac{k_{cristal} - k_{amorphe}}{k_{cristal} + 2k_{amorphe}}} \right)$$

où :

- $k_{amorphe}$ est la conductivité thermique de la phase amorphe,
- $k_{cristal}$ est la conductivité thermique de la phase cristalline,
- $f_{cristal}$ est la fraction volumique cristalline.

Ce modèle permet de prédire la conductivité thermique globale d'un polymère en fonction de la fraction de la phase cristalline et de la différence entre les conductivités des deux phases.

2. Modèle parallèle et en série

Le modèle parallèle et en série est un autre modèle couramment utilisé pour les composites, y compris les polymères semi-cristallins. Il considère deux cas extrêmes pour la distribution des phases cristallines et amorphes : dans le modèle parallèle, les phases sont alignées de manière à ce que la chaleur puisse se propager à travers les deux phases simultanément. Dans le modèle en série, la chaleur doit passer d'abord par une phase puis par l'autre, ce qui réduit la conductivité thermique effective.

- **Modèle parallèle :**

$$k_{eff} = f_{cristal} \cdot k_{cristal} + (1 - f_{cristal}) \cdot k_{amorphe}$$

Modèle en série :

$$\frac{1}{k_{eff}} = \frac{f_{cristal}}{k_{cristal}} + \frac{1 - f_{cristal}}{k_{amorphe}}$$

Ces modèles ne tiennent pas compte de la microstructure complexe ni de l'effet d'orientation des chaînes polymères.

3. Modèle de microstructure anisotrope

Les polymères semi-cristallins présentent souvent une conductivité thermique anisotrope, en raison de l'orientation des chaînes lors des procédés de transformation. Des modèles plus avancés, tels que les modèles basés sur la théorie des milieux effectifs anisotropes, sont développés pour décrire cette anisotropie. Ces modèles prennent en compte non seulement la fraction cristalline mais aussi la direction de l'orientation des cristallites.

La conductivité thermique dans la direction parallèle à l'orientation moléculaire peut être significativement plus élevée que dans les directions perpendiculaires, un phénomène observé dans des polymères tels que le polyéthylène haute densité (PEHD) après étirage à chaud.

4. Approches multi-échelles

Pour modéliser plus précisément la conductivité thermique des polymères semi-cristallins, des approches multi-échelles combinent des modèles microscopiques et macroscopiques. Ces méthodes prennent en compte les phénomènes de transfert de chaleur à l'échelle des molécules individuelles, des cristallites, et de la structure globale du matériau.

Par exemple, les simulations par dynamique moléculaire permettent de comprendre le comportement des chaînes polymères individuelles et leurs interactions avec les phonons. Ces informations peuvent ensuite être intégrées dans des modèles de plus grande échelle pour prédire la conductivité thermique à l'échelle macroscopique.

III.14. Le volume spécifique et la cristallisation

Dans les polymères semi-cristallins, la cristallisation affecte directement le volume spécifique. Lorsque la température d'un polymère refroidit en dessous de sa température de fusion

(T_m), les segments cristallins se réorganisent dans une structure plus dense, réduisant le volume spécifique global du matériau. Ce phénomène explique pourquoi les polymères semi-cristallins comme le polyéthylène (PE) ou le polyamide (PA) ont tendance à avoir une densité plus élevée et une résistance mécanique accrue par rapport aux polymères amorphes comme le polystyrène (PS).

Le volume spécifique fait référence au volume occupé par une unité de masse du matériau et est l'inverse de la densité.

III.15. Facteurs influençant le volume spécifique

Dans un polymère semi-cristallin, le volume spécifique est influencé par :

- **Taux de cristallinité** : Plus un polymère est cristallin, plus son volume spécifique est faible.
- **Température** : Comme mentionné, la température influence fortement le volume spécifique en raison des transitions thermiques (T_g , T_m).
- **Charges et additifs** : Les polymères peuvent contenir des charges ou des additifs qui modifient leur structure et leur densité, et donc leur volume spécifique.
- **La fraction cristalline** : Les zones cristallines ont une structure ordonnée, ce qui permet une densité plus élevée et donc un volume spécifique plus faible. Les molécules sont bien arrangées et occupent moins de place.
- **La fraction amorphe** : Les zones amorphes ont une structure désordonnée, ce qui conduit à une densité plus faible et donc un volume spécifique plus élevé. Les chaînes polymériques dans cette phase sont plus espacées.

Ainsi, le volume spécifique global d'un polymère semi-cristallin est une combinaison de ces deux phases, avec une dépendance à la température.

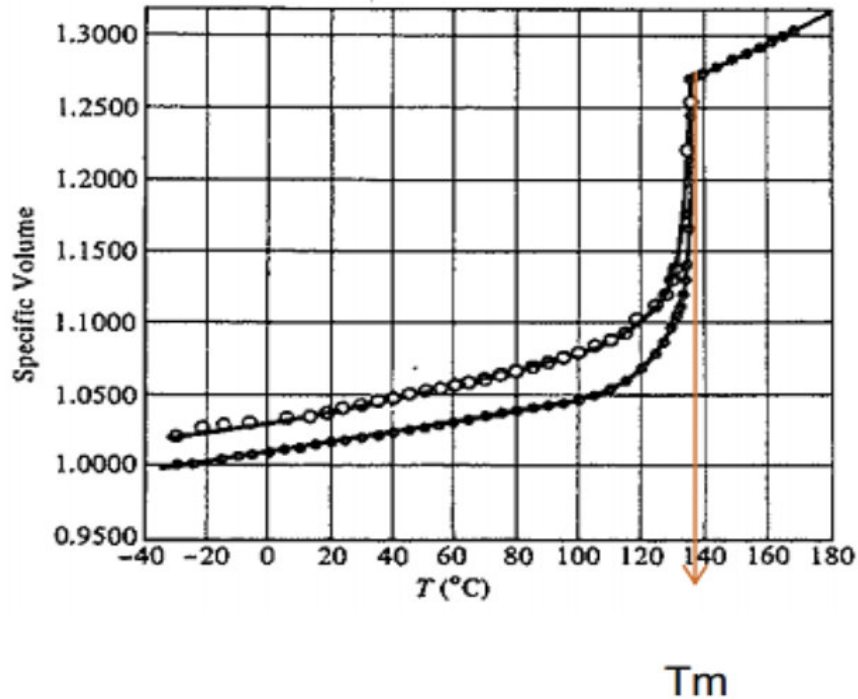


Fig.III.8 : Variation du volume spécifique en fonction de la température pour un polymère semi-cristallin

III.16.Effet de la cristallinité sur la densité

Les chaînes polymères sont mieux empilées et de manière plus compacte dans les parties cristallines par rapport aux régions amorphes.

Densité ↑ si fraction cristalline ↑

Densité = mesure du degré de cristallinité d'un polymère.

$$\frac{1}{\rho} = \frac{w_c}{\rho_c} + \frac{w_a}{\rho_a} = \frac{w_c}{\rho_c} + \frac{(1 - w_c)}{\rho_a}$$

w_c : Fraction massique de cristallinités (c)

w_a : Fraction massique de phase amorphe (a)

ρ_c : Densité de la phase cristalline

ρ_a : Densité de la phase amorphe

LDPE (polyéthylène basse densité, 0.92 g/cm³) ◇ cristallinité ≈ 43 %

HDPE (polyéthylène haute densité, 0.97 g/cm³) ◇ cristallinité ≈ 76 %

Ces différences de degré de cristallinité du PE proviennent :

- du **branchement** produit lors de la polymérisation: La cristallinité diminue lorsque le nombre de branchements augmente.
- de la **vitesse de refroidissement** et du **poids moléculaire** dans une moindre mesure.

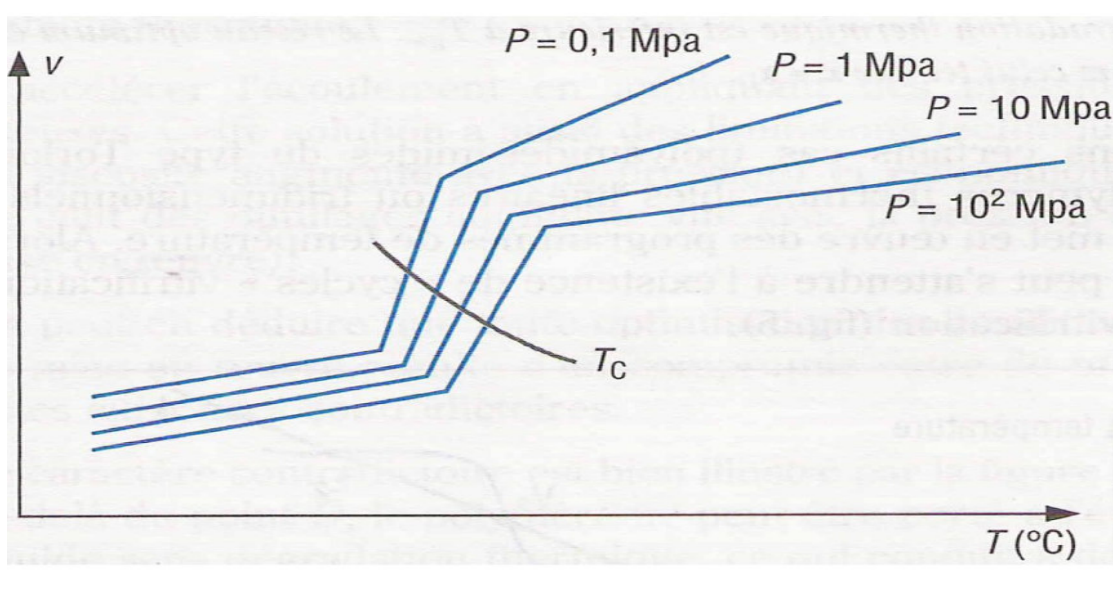


Fig.III.9: Allures des isobares (v, T) pour un polymère semi -cristallin (polypropylène).

III.17.Principales caractéristiques de l'état cristallin

- ⇒ compacité supérieure à celle de la phase amorphe, les masses volumiques ρ_c (cristalline) et ρ_a (amorphe) sont telles que, généralement : $1 < \rho_c / \rho_a < 1,15$
 - ⇒ existence d'un point de fusion TF, absence de transition vitreuse
 - ⇒ indice de réfraction supérieur à celui de la phase amorphe
 - ⇒ imperméabilité totale à la plupart des gaz (sauf H_2 et H_e éventuellement) et vapeurs ou liquides
 - ⇒ rigidité supérieure à celle de la phase amorphe
 - ⇒ Les polymères cristallisent lorsqu'ils ont une structure régulière.
- Ils ne cristallisent jamais totalement pour différentes raisons :
- ⇒ La présence d'irrégularités structurales (en particulier ramifications). Ces dernières sont exclues des cristaux au cours de leur croissance.

⇒ La présence d'enchevêtrements de chaînes dans la phase amorphe, qui s'opposent à la cristallisation. Ce facteur de limitation du taux de cristallinité est le plus général.

III.18. Comportement thermique et volume spécifique

1. À basse température :

- Les polymères semi-cristallins présentent un volume spécifique relativement faible, en raison de la prévalence de la phase cristalline qui est compacte.
- La fraction amorphe est dans un état rigide (vitreux), avec peu de mouvement moléculaire.

2. Transition vitreuse :

- En augmentant la température, le polymère amorphe atteint la **température de transition vitreuse** (T_g), où il passe de l'état vitreux à un état caoutchouteux.
- Ce changement provoque une augmentation du volume spécifique car la phase amorphe devient plus flexible et occupe plus d'espace.

III.19. Température de fusion

- Lorsque le polymère semi-cristallin est chauffé au-delà de la température de fusion (T_m), les zones cristallines commencent à fondre, ce qui entraîne une augmentation significative du volume spécifique.
- La fusion des cristaux libère des chaînes polymériques qui occupent plus d'espace dans l'état amorphe.

III.20. Modèle de calcul du volume spécifique

Le volume spécifique d'un polymère semi-cristallin peut être exprimé par une relation dépendant des fractions de chaque phase :

$$V_s = V_s^{\text{amorphe}}(1 - \phi_c) + V_s^{\text{cristallin}}\phi_c$$

où :

- V_s est le volume spécifique global,
- V_s^{amorphe} est le volume spécifique de la phase amorphe,
- $V_s^{\text{cristallin}}$ est le volume spécifique de la phase cristalline,

- ϕ_c est la fraction cristalline (entre 0 et 1).

Exemple : Polyéthylène semi-cristallin

Prenons l'exemple du polyéthylène, qui est un polymère semi-cristallin.

- **Phase cristalline** : Sa densité dans la phase cristalline est d'environ $0,98 \text{ g/cm}^3$, ce qui correspond à un volume spécifique d'environ $1,02 \text{ cm}^3/\text{g}$.
- **Phase amorphe** : La densité de la phase amorphe est d'environ $0,85 \text{ g/cm}^3$, ce qui correspond à un volume spécifique d'environ $1,18 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Si la fraction cristalline (ϕ_c) est de 60 % (0,6), le volume spécifique global sera :

$$V_s = 1,18 \times (1 - 0,6) + 1,02 \times 0,6 = 1,084 \text{ cm}^3/\text{g}$$

Le volume spécifique du polyéthylène semi-cristallin est donc environ **1,084 cm³/g**.

III.21.Problèmes

Problème 01

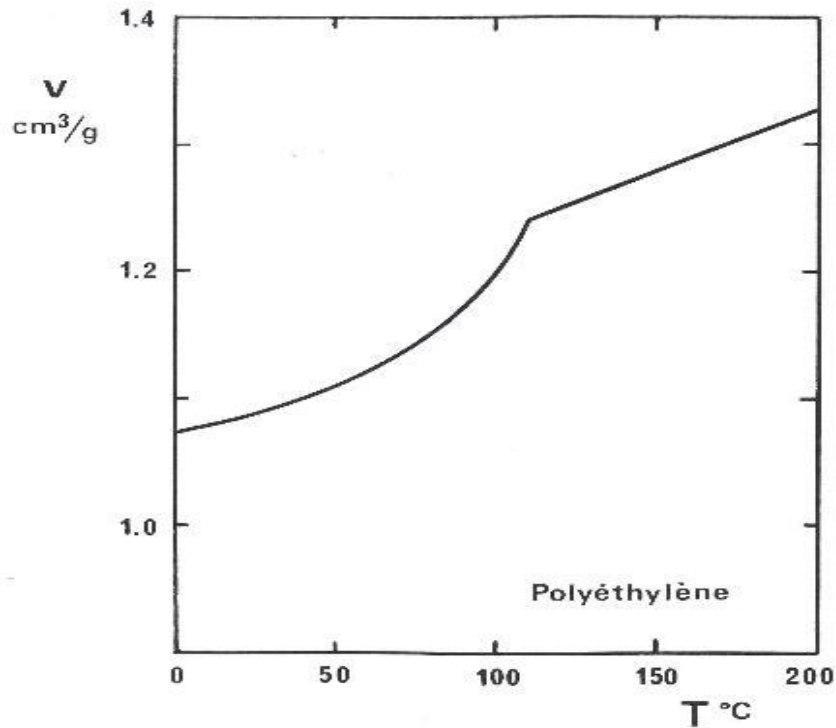
Montrer que l'on peut déterminer le taux de cristallinité d'un polymère (en masse et en volume) à partir d'une mesure de sa masse volumique ρ (ou de son volume spécifique v), si l'on connaît les masses volumiques respectives (ρ_c et ρ_a) des phases cristalline et amorphe.

Problème 02

Le volume spécifique d'un échantillon de polyéthylène a été mesuré au cours d'un refroidissement très lent de 200 à 0 °C. Les résultats de cette mesure sont présentés sur la Figure ci-dessous sous forme d'une courbe volume spécifique-température.

Déterminer le taux de cristallinité (en masse et en volume) de cet échantillon de polyéthylène à 25 °C.

On donne: $\rho_c = 1,006 \text{ g/cm}^3$



Evolution du volume spécifique du polyéthylène en fonction de la température

Problème 03

Montrer que l'on peut déterminer le taux de cristallinité en masse à partir de l'enregistrement d'un thermo-gramme de fusion, connaissant la masse de l'échantillon.

Problème 04

On considère un modèle à deux phases (arrangement de périodicité L de lamelles cristallines d'épaisseur e et de zones interlamellaires amorphes). Calculer le taux de cristallinité, en volume et en masse.

Chapitre IV

Techniques de mesure

propres aux thermoplastiques

Techniques de mesure propres aux thermoplastiques

La technique couramment utilisée pour déterminer la T_g d'un polymère est AED : analyse enthalpie différentielle ou calorimétrie différentielle (DSC en langue anglaise -Differential Scanning Calorimetry).

IV.1. Calorimétrie différentielle: la DSC est une technique qui mesure le flux de chaleur absorbé ou dégagé par un spécimen en fonction de la température ou du temps quand il est soumis à un programme de température contrôlé dans une atmosphère contrôlée. Cette technique sert à étudier les transitions thermiques d'un polymère. Les transitions thermiques sont les changements qui interviennent dans un polymère quand on le chauffe.

Principe:

Le polymère est chauffé dans un dispositif qui ressemble à cela :

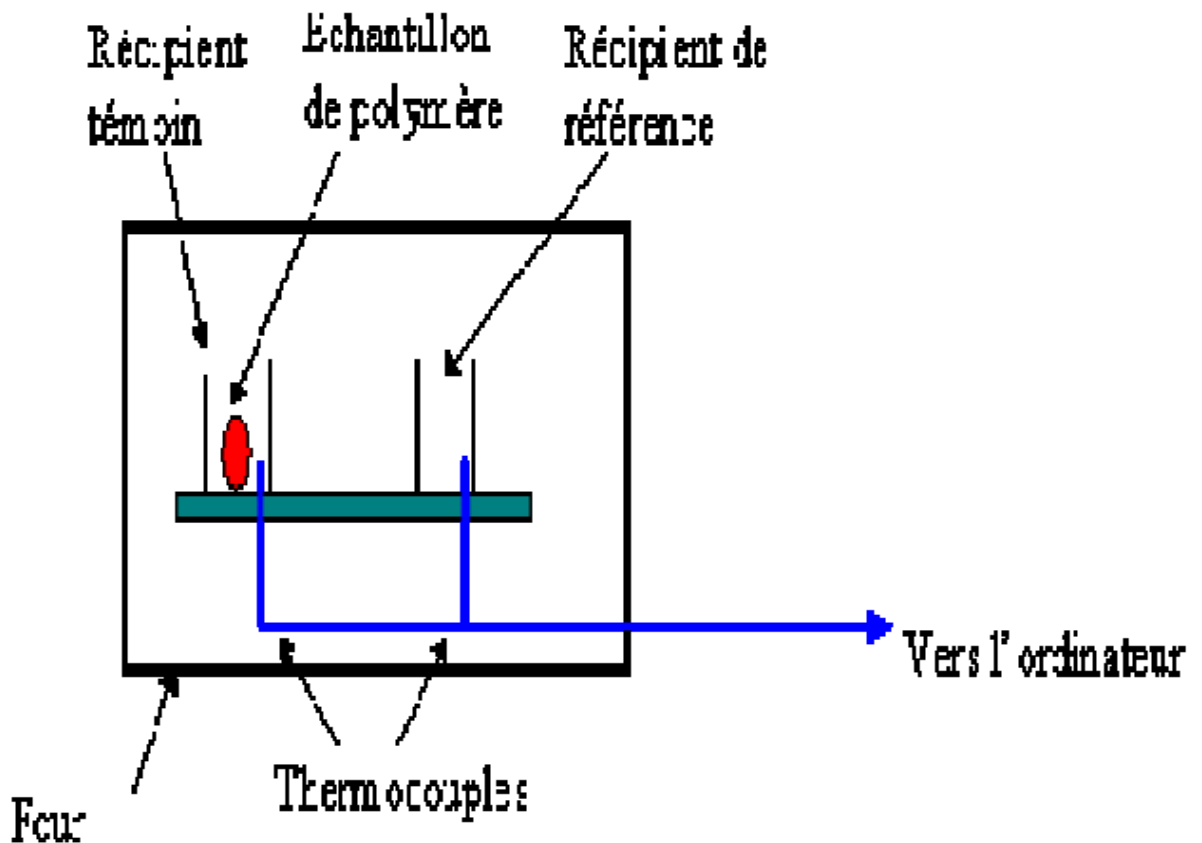


Fig.IV.1 : Principe de la DSC

Il y a deux récipients. Dans l'un des deux, le récipient témoin, on met notre échantillon de polymère. L'autre, qu'on laisse vide, est le récipient de référence. Les deux récipients se trouvent dans un four qui chauffe habituellement à quelque chose comme $10^{\circ}\text{C}/\text{minute}$.

Chaque récipient contient un thermocouple relié à un ordinateur. L'ordinateur fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence, et les convertit en flux de chaleur.

L'échantillon de polymère représente de la matière supplémentaire dans le récipient témoin par rapport au récipient de référence. La présence de cette matière supplémentaire et son "inertie thermique" font que le récipient témoin ne sera pas à la même température que le récipient de référence. On mesure la quantité de chaleur supplémentaire à fournir au récipient témoin lors d'une manipulation DSC. Sur l'axe des abscisses nous traçons la température (du four) et sur l'axe des ordonnées nous traçons la différence de chaleur entre les deux récipients, témoin et référence.

Explication de la courbe de DSC obtenue :

La capacité de chaleur :

Quand nous commencerons à chauffer nos deux récipients, l'ordinateur tracera la différence entre les chaleurs des deux récipients en fonction de la température. C'est-à-dire, nous tracerons la chaleur absorbée par le polymère en fonction de la température.

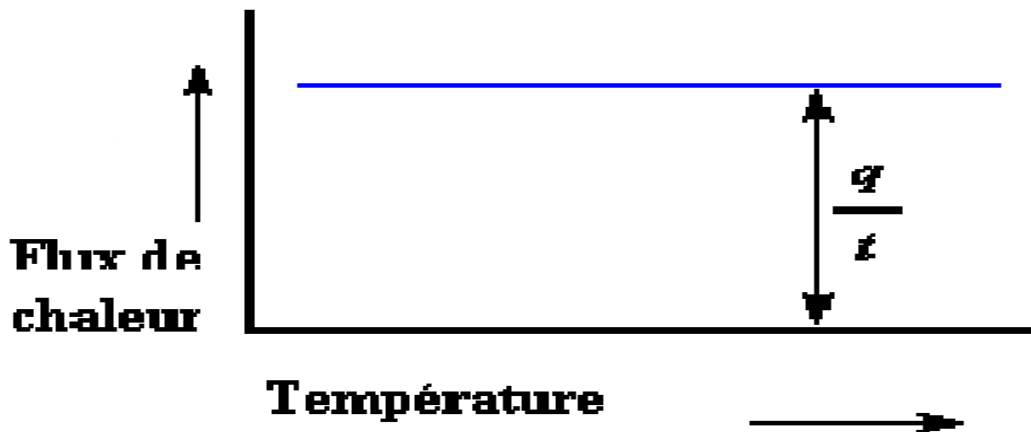


Fig.IV.2 : Chaleur absorbée par un Polymère en fonction de la température.

Le flux de chaleur à une température donnée est plein de renseignements. Il va être donné en unités de chaleur q par unité de temps t. La vitesse de chauffage est l'augmentation T de la température par unité de temps t.

$$\frac{\text{Chaleur}}{\text{Temps}} = \frac{q}{t} = \text{Flux de chaleur}$$

$$\frac{\text{Augmentation de la Temperature}}{\text{Temps}} = \frac{\Delta T}{t} = \text{Vitesse de chauffage}$$

Divisons maintenant le flux de chaleur q/t par la cadence de chauffage T/t . Nous obtenons la chaleur supplémentaire fournie, divisée par l'augmentation de la température.

$$\frac{\frac{q}{t}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{q}{\Delta t} = \text{Capacité de chaleur}$$

IV.1.1. Température de la transition vitreuse

La DSC peut nous en apprendre beaucoup plus sur un polymère que sa capacité de chaleur. En effet lorsque nous chauffons le polymère un petit peu plus.... Après une certaine température, notre tracé se décalera soudainement vers le bas, comme ceci :

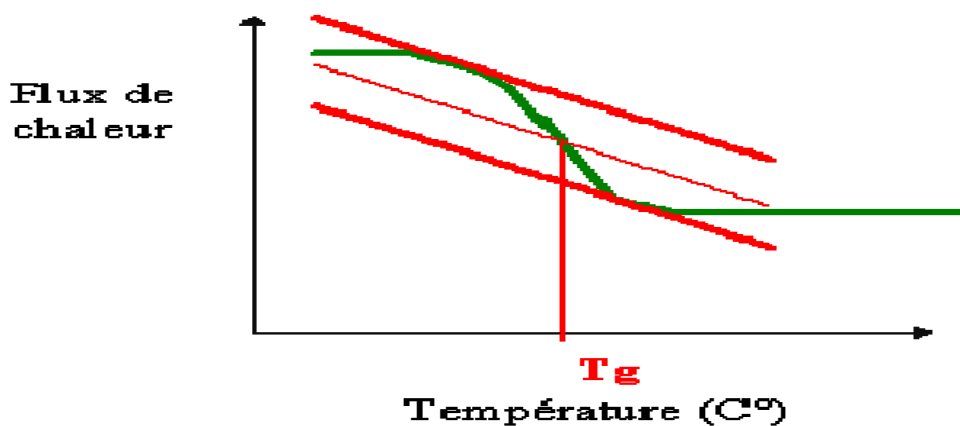


Fig.IV.3 : Flux de chaleur en fonction de la Température.

Cela signifie que le flux de chaleur augmente, et que la capacité de chaleur de notre polymère augmente. Ceci se produit parce que le polymère vient juste de passer par la phase de transition vitreuse.

On remarque que le changement ne se produit pas instantanément, mais a lieu sur une plage de températures. Cela rend la détermination exacte de T_g plutôt difficile, mais nous utilisons la méthode bien connue des tangentes pour déterminer T_g .

IV.1.2. La cristallisation

Au-dessus de la transition vitreuse, les polymères sont très mobiles. Ils s'agitent et se tortillent, ne restent jamais en position très longtemps. Quand les polymères atteignent la bonne température, ils ont gagné assez d'énergie pour entrer dans des arrangements très ordonnés que nous appelons des cristaux.

Quand les polymères se transforment en ces arrangements cristallins, ils expulsent de la chaleur, que le thermocouple du récipient témoin peut mesurer. Cette augmentation du flux de chaleur se voit très bien sur la courbe du flux de chaleur en fonction de la température.

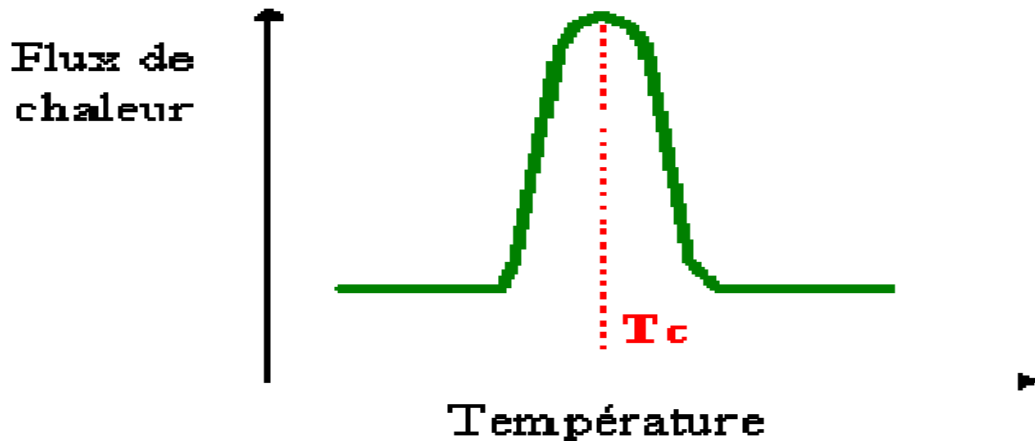


Fig.IV.4 : Température de cristallisation d'un polymère.

La température au point le plus haut est appelée Température de cristallisation du polymère : T_c . Il est également possible de mesurer l'aire du " pic ", qui est la valeur de la chaleur latente de cristallisation du polymère. Cette hausse nous indique que le polymère peut cristalliser. En outre, parce que le polymère dégage la chaleur quand il se cristallise, nous appelons la cristallisation une transition exothermique.

IV.1.3. La fusion

La chaleur peut permettre à des cristaux de se former dans un polymère, mais trop de chaleur peut conduire à leur démantèlement. Si nous continuons à chauffer notre polymère après son point de cristallisation T_c , nous atteindrons peut être une autre transition thermique appelée fusion.

Quand nous atteignons la température de fusion du polymère T_f , ces cristaux de polymère commencent à s'écrouler, c'est qu'ils fusionnent. Les chaînes de molécules sortent de leurs arrangements ordonnés, et commencent à bouger librement.

Il existe une chaleur latente de fusion aussi bien qu'une chaleur latente de cristallisation. Quand les cristaux de polymère fondent, ils ont besoin d'absorber de la chaleur. La fusion est une transformation du premier ordre. Cela signifie que lorsque l'on atteint la température de fusion, la température du polymère ne s'élèvera pas tant que tous les cristaux n'auront pas fondus. Cette absorption de chaleur pendant la fusion (baisse de température au niveau du thermocouple du récipient témoin) apparaît sous la forme d'un grand creux sur notre courbe de DSC.

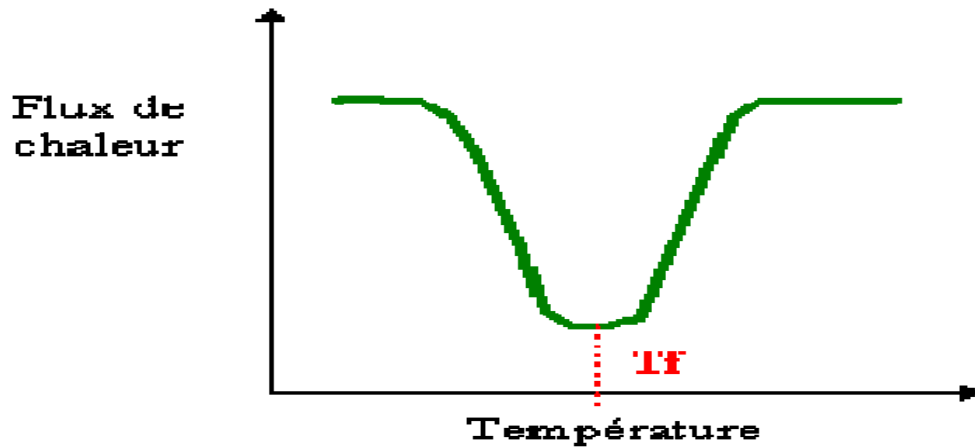


Fig.IV.5 : Absorption de chaleur par un polymère : température de fonte

Ainsi, nous pouvons mesurer la chaleur latente de fusion en mesurant l'aire de cette crête. La température la plus basse du creux est appelée température de fonte du polymère, T_f . Puisque nous devons donner de l'énergie au polymère pour le faire fondre, la fusion est une transition endothermique.

Synthèse:

On rassemble sur la même courbe la température de transition vitreuse, la température de cristallisation et la température de fusion d'un polymère.

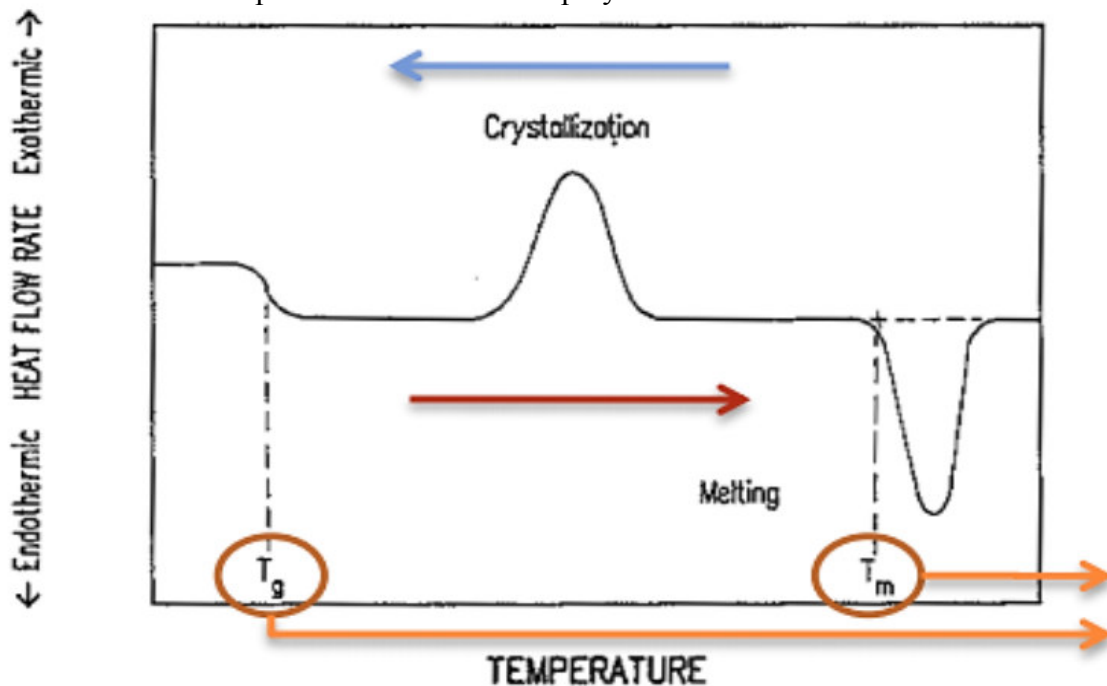


Fig IV.6 : Variation du flux thermique en fonction de la température

Le pic de cristallisation et le creux de fusion apparaîtront seulement pour les polymères qui peuvent former des cristaux. Les polymères complètement amorphes ne montreront ni cristallisation

ni fusion. Mais les polymères à la fois cristallins et amorphes passeront par les trois étapes décrites plus haut.

On constate une grande différence entre la transition vitreuse et les deux autres transformations, cristallisation et fusion thermique. Pour la transition vitreuse, il n'y a ni crête ni creux. C'est parce qu'il n'y a aucune chaleur latente dégagée, ou absorbée par le polymère.

La seule chose que nous voyons à la température de transition vitreuse est un changement de la capacité de chaleur du polymère. Puisqu'il y a changement de celle-ci, mais qu'il n'y a aucune chaleur latente impliquée, la transition vitreuse est appelée transformation du second ordre. Les transitions comme la fusion et la cristallisation, qui ont des chaleurs latentes, sont des transformations du premier ordre.

IV.1.4.Degré de cristallinité

Beaucoup de polymères sont à la fois amorphes et cristallins. A partir de la chaleur latente de fusion, ΔH_m , il est possible de trouver le degré de cristallinité d'un polymère en utilisant la DSC. Premièrement, mesurer l'aire du grand creux de fusion du polymère.

Notre courbe est un tracé d'écoulement de chaleur par gramme de matière, en fonction de la température.

Le flux de chaleur est un flux dégagé par seconde, ainsi, l'aire du creux est donnée en :

$$\text{Aire} = \frac{\text{Chaleur} * \text{Température}}{\text{Temps} * \text{Masse}} = \frac{\text{JK}}{\text{Sg}}$$

On divise l'aire par la vitesse de chauffage de la machine DSC:

$$\frac{\text{Aire}}{\text{Vitesse de chauffage}} = \frac{\frac{\text{JK}}{\text{Sg}}}{\frac{\text{K}}{\text{S}}} = \frac{\text{J}}{\text{g}}$$

Multiplier par la masse de l'échantillon.

$$\left(\frac{\text{J}}{\text{g}}\right) * g = \text{J}$$

Donc, nous avons donc calculé la chaleur dégagée lors de la fusion du polymère.

Deuxième étape, calculer la chaleur totale absorbée lors de la cristallisation du polymère.

H' est la chaleur dégagée par la partie de l'échantillon qui était déjà à l'état cristallin avant que nous chauffions le polymère au-dessus de la température de cristallisation. Elle peut être calculée par la formule suivante:

$$H' = H_{f\text{ totale}} - H_{c\text{ totale}}$$

$H_{f\text{ totale}}$ est la chaleur de total dégagée pendant la fusion,

$H_{c\text{ totale}}$ est la chaleur de la cristallisation.

Nous voulons savoir quelle proportion du polymère était cristalline avant que nous le chauffions pour qu'il devienne cristallin. C'est pourquoi nous soustrayons la chaleur dégagée lors de la cristallisation.

Diviser H' par la chaleur spécifique de fonte H_f^* (J/g), qui est la quantité de chaleur dégagée par une certaine quantité, habituellement un gramme, d'un polymère. Alors:

$$\frac{H'}{H_f} = m_c(g)$$

Diviser ce nombre par la masse de notre échantillon, m_{totale} , car c'est la masse totale de polymère qui était cristallin au-dessous de T_c . nous obtenons le pourcentage de l'échantillon qui était cristallin.

$$\frac{m_c}{m_{\text{totale}}} = \textit{Fraction cristalline}$$

Fraction cristalline* 100= % cristallinité

IV.1.5.Applications DSC

- * Identifier le point de ramollissement d'un matériau.
- * Comparer les effets des additifs sur un matériau.
- * Déterminer la température de transition vitreuse (T_g).
- * Déterminer le taux de cristallinité et la température de fusion (T_f).
- * Déterminer la température minimum du procédé de fabrication d'un matériau.
- * Déterminer la quantité d'énergie nécessaire pour fondre le matériau.
- * Quantifier la chaleur spécifique du matériau (C_p).
- * Caractériser un matériau lorsqu'il réagit sous lumière Ultraviolette.
- * Caractériser un matériau lors de sa cuisson thermique.
- * Déterminer la température de cristallisation (T_c) pendant un refroidissement.
- * Comprendre et quantifier les cinétiques de réaction d'un matériau thermodurcissable pendant sa cuisson.

Exemple:

Analyse du Polyéthylène téréphtalate PET :

- Masse: 25,88 mg, Creuset: aluminium
- Gaz: air, Vitesse: 10°C/min
- La courbe DSC présente les transformations suivantes:
- Tg à 78,5°C avec une variation du Cp égale à 0,38J/g/K
- Cristallisation à 133,1°C (sommet) et une enthalpie égale à 37,8 J/g
- Fusion à 262,2°C (sommet) et une enthalpie égale à 44,6 J/g

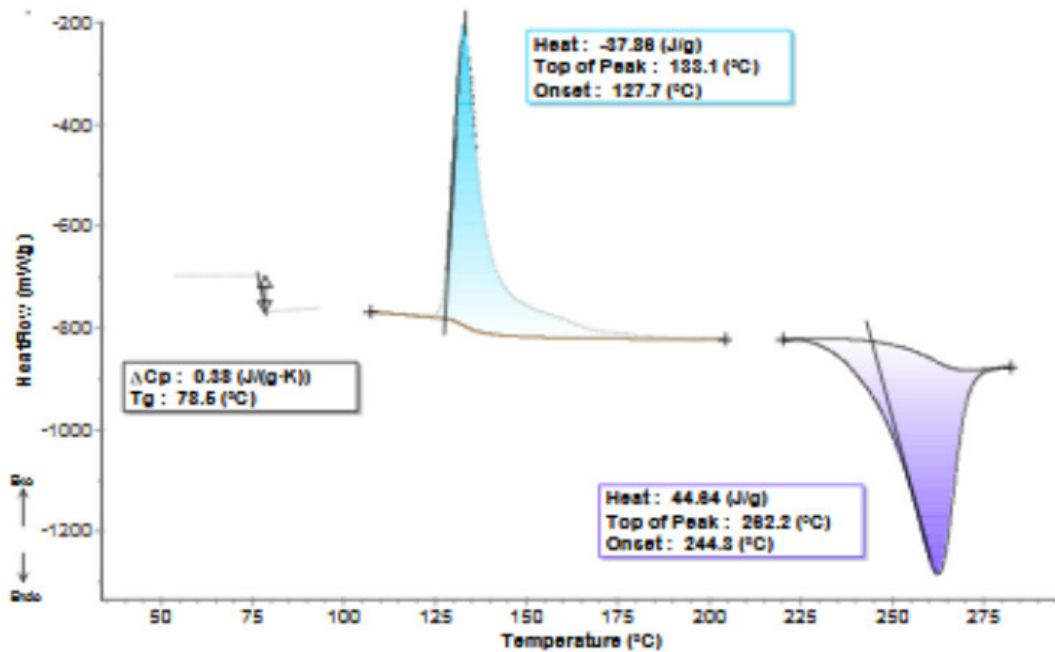


Fig IV.7: DSC de Polyéthylène téréphtalate PET

IV.2. Conductivité thermique

La conduction thermique correspond au transfert de l'énergie vibratoire d'une particule aux particules adjacentes sans aucun mouvement de la matière, principalement par collision.

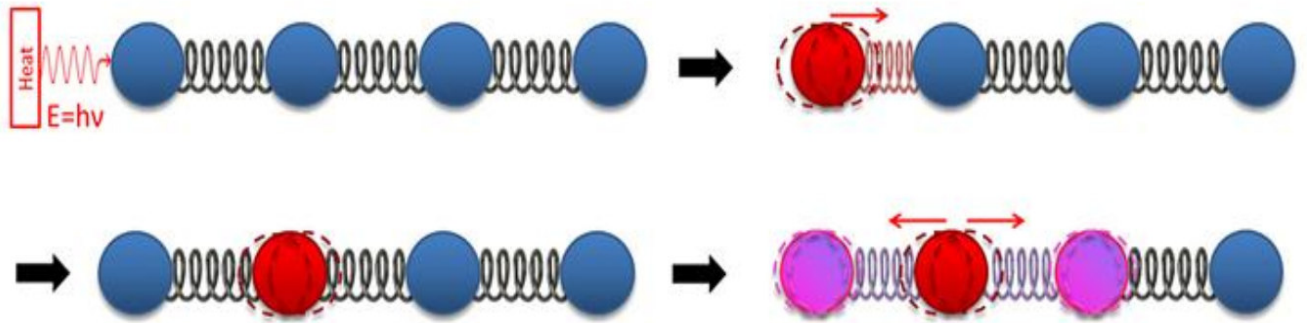


Fig.IV.8: Conduction thermique dans la matière par collision des particules

Mécanisme de la conduction thermique

1. Mécanisme théorique dans les matériaux cristallins

Les matériaux les plus thermoconducteurs sont des matériaux très cristallins, tels que le diamant, le graphène, les métaux, le silicium. Pour clarifier les aspects fondamentaux de la conduction thermique, nous illustrons le mécanisme dans un matériau avec une structure cristalline.

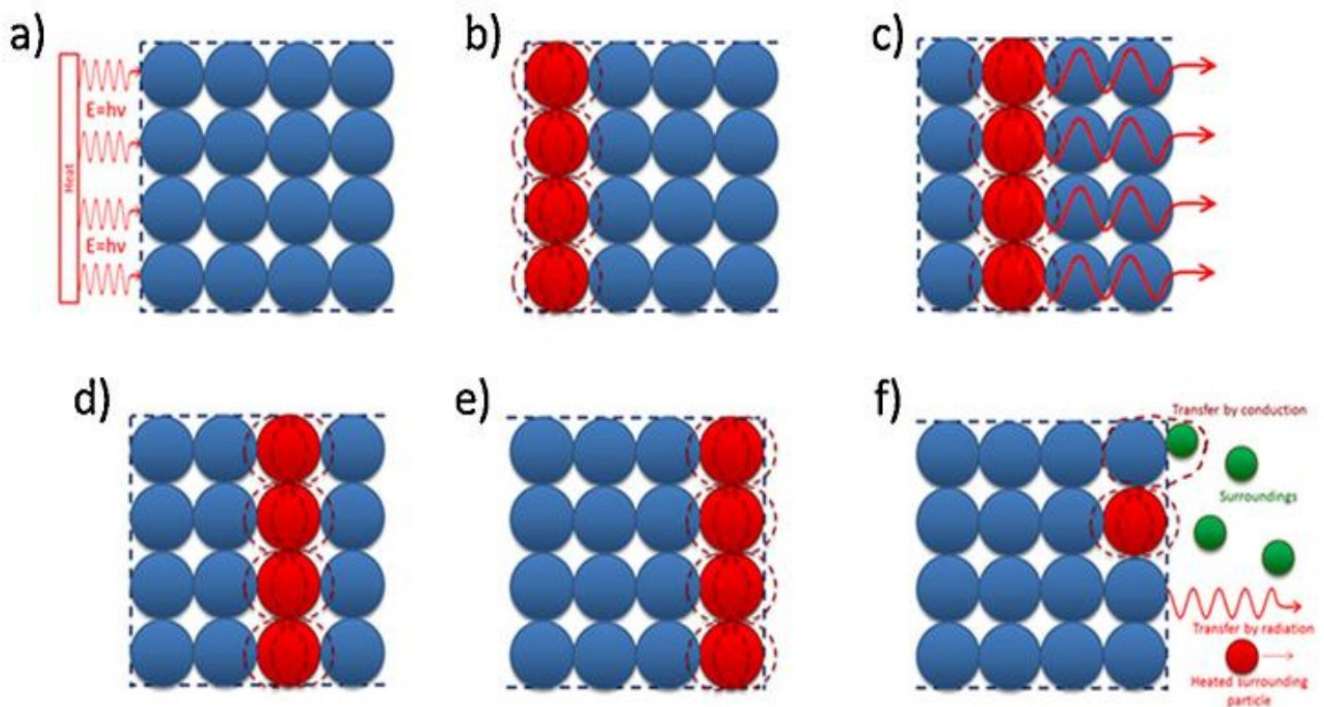


Fig.IV.9: Mécanisme de conductivité thermique dans un matériau cristallin.

Les phénomènes de conduction sont :

- (a) L'énergie thermique est d'abord transmise aux atomes de surface de l'échantillon.
- (b) Les atomes de surface acquièrent de l'énergie vibrationnelle.
- (c) L'énergie thermique des atomes de surface est ensuite transférée aux atomes adjacents à la même

vitesse, comme dans une onde (modélisée ici en lignes rouges).

(d) L'énergie thermique diffuse ensuite dans l'échantillon.

(e) L'énergie thermique diffuse avec un mode vibratoire commun (ou un phonon) sur le cristal entier.

(f) Lorsque la chaleur atteint la surface opposée de l'échantillon, elle est ensuite partiellement transférée par conduction ou rayonnement vers l'environnement.

2. Mécanisme théorique dans les polymères amorphes

La chaleur ne se propage pas comme une vague, comme dans le cas d'un cristal, mais diffusera beaucoup plus lentement dans un polymère amorphe, provoquant des vibrations et des rotations désordonnées de tous les atomes du polymère autour de leur position d'équilibre, dispersés dans des chaînes adjacentes.

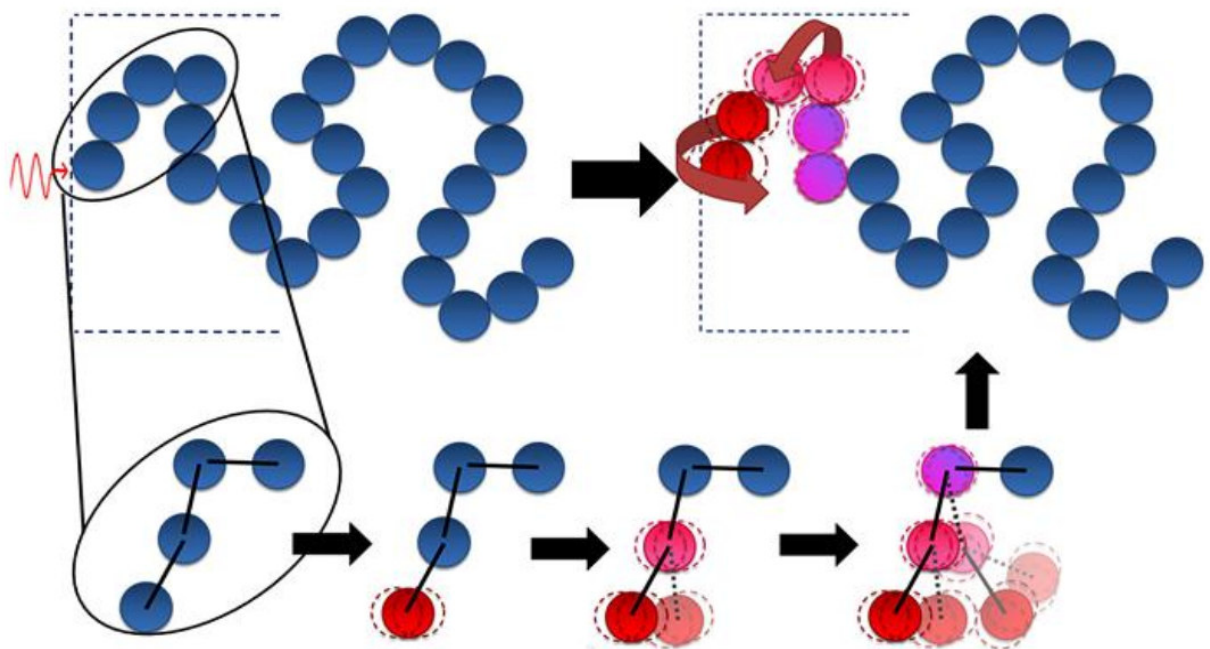


Fig.IV.10: Mécanisme de conductivité thermique dans un polymère amorphe.

La figure suivante montre la différence entre un bon et un mauvais conducteur thermique, par exemple entre un métal et un polymère, en fonction de leur structure. Pour comprendre cette différence, ces matériaux peuvent être représentés comme un pendule de Newton. En effet, un pendule ordonné classique de Newton peut symboliser un matériau cristallin, tandis qu'un pendule désordonné peut symboliser un polymère amorphe. Cette figure montre plus précisément l'aspect vibratoire des particules dans les deux structures. Une structure ordonnée (a) diffuse assez rapidement la vibration initiale vers la face opposée, tandis que l'énergie cinétique initiale se répand

principalement dans les atomes de la structure désordonnée (b), provoquant des vibrations de chaque balle.

La Conductivité thermique des polymères purs Les polymères ont typiquement une conductivité thermique intrinsèque beaucoup plus faible que celles des métaux ou des matériaux céramiques, ce qui en fait de bons isolants thermiques.

Les conductivités thermiques des polymères purs qui sont généralement inférieur à 0,5 W/m.K

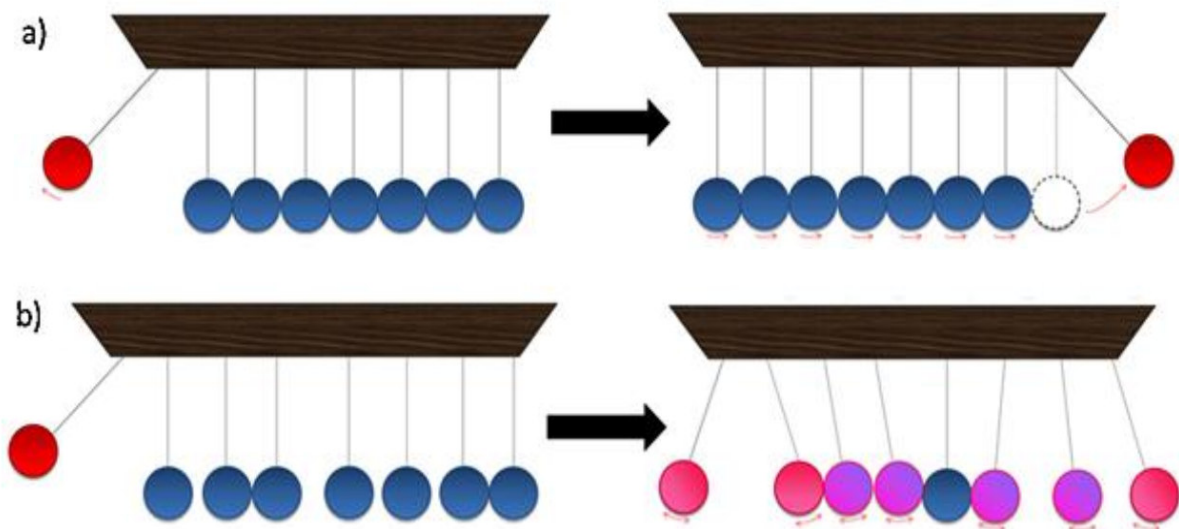


Fig.IV.11: Comparaison schématique de la conductivité thermique par Pendule de Newton dans :
(a) un matériau cristallin ; (b) un polymère.

IV.3. Techniques de mesure de la conductivité thermique

Les techniques de mesure de la conductivité thermique peuvent être divisées en deux groupes. Ce sont des méthodes stables (stationnaires) et des méthodes transitoires.

1. Méthodes d'état stationnaire

La condition d'état stable signifie que la température varie selon l'échantillon, mais elle est généralement indépendante du temps (en dehors des petites fluctuations aléatoires). La détermination de la conductivité thermique est basée sur l'ajustement d'un flux de chaleur et d'un gradient de température.

1.1. Méthode plaque chaude gardée

La méthode plaque chaude gardée est utilisée pour tester des matériaux à faible conductivité thermique. Le dispositif de plaque chauffante gardée se compose d'une ou deux plaques froides, d'une plaque chauffante, d'un système de chauffage et d'isolation thermique. Le concept technique consiste à former un gradient de température en appliquant un flux de chaleur connu sur un côté de l'échantillon en forme de plaque, et laisser passer la chaleur à travers l'échantillon d'essai sur une plaque froide sur le côté opposé de l'échantillon. Les températures de chaque côté des échantillons sont mesurées lorsque le système atteint l'état stationnaire. La conductivité thermique peut être calculée en fonction du flux de chaleur, de l'épaisseur de l'échantillon et des surfaces, et la différence de température .

1.2. Méthode d'écoulement axial

La méthode d'écoulement axial est la méthode la plus utilisée pour les mesures de conductivité thermique à basse température. Dans cette méthode, un gradient de température est créé en localisant l'éprouvette entre deux échantillons de référence de conductivité thermique connue pour former une colonne d'échantillon avec un chauffage et un dissipateur de chaleur aux deux extrémités.

1.3. Méthode fluxmétrique

La conception de la méthode fluxmétrique de chaleur est assez similaire à celle de l'appareil à plaque chauffante à un seul échantillon, avec la différence que le réchauffeur principal est remplacé par un capteur de flux de chaleur. La différence de température a été mesurée sur une résistance thermique qui contient une série de thermocouples .

1.4. Méthode du tuyau

La méthode du tuyau est également appelée méthode de flux radial. Dans la plupart des cas, l'appareil se compose d'un chauffe-cœur placé à l'axe central de l'échantillon cylindrique et d'un dissipateur de chaleur autour de l'échantillon à l'extérieur. Les thermocouples sont montés dans l'échantillon pour enregistrer le gradient de température. Afin de minimiser la perte de chaleur vers le haut et en bas, le rapport entre la longueur de l'échantillon et le rayon devrait être large .

2. Méthodes transitoires

Les méthodes transitoires sont généralement utilisées pour mesurer la diffusivité thermique en enregistrant la température en fonction du temps suivant une chaleur transitoire ou périodique

ajoutée à la surface de l'échantillon. La diffusivité thermique peut être calculée à partir de l'épaisseur de l'échantillon et du temps requis pour l'élévation de la température pour atteindre un pourcentage de sa valeur maximale. La conductivité thermique peut être calculée par l'équation :

$$\lambda = \alpha C_p \cdot \rho$$

Les méthodes transitoires sont beaucoup plus rapides que les méthodes stables. La durée de mesure typique d'une heure pour une mesure en régime permanent est réduite à quelques minutes ou à un intervalle de seconde durée pour une méthode transitoire. Cependant, les méthodes transitoires ont généralement une précision plus faible et nécessitent une analyse de données plus compliquée.

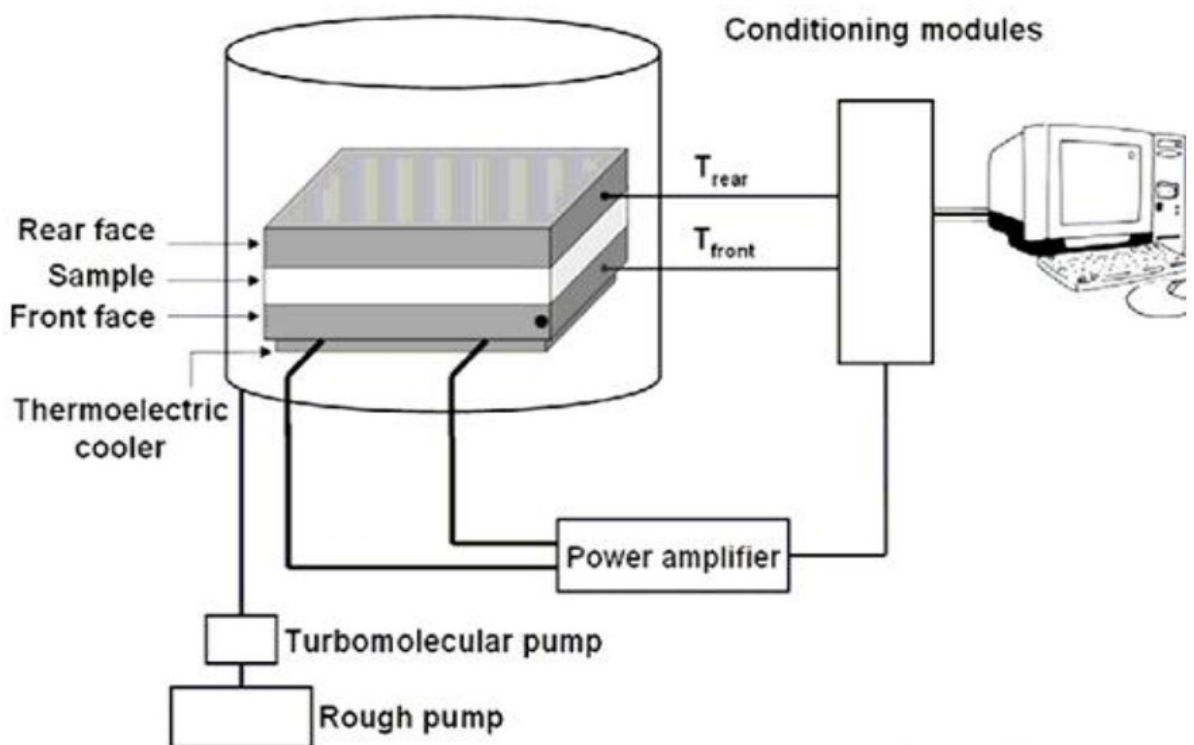


Fig.IV.12: Schéma de principe de la méthode DICO .

2.1. Méthode Flash

La méthode flash est la méthode la plus utilisée pour mesurer les propriétés thermophysiques des polymères en raison de sa très large gamme de température et de conductivité thermique.

Le principe de la méthode du flash laser consiste à chauffer un petit échantillon de disque qui est situé dans un four par une courte impulsion laser sur le côté avant et à surveiller l'augmentation de température à son côté arrière par un détecteur infrarouge.

Le temps t nécessaire pour que la face arrière atteigne la moitié de la température de pic (par rapport à la température du four), permet de déterminer la diffusivité thermique suivant :

$$a = \frac{1,37d^2}{t\pi^2}$$

avec :

d : diamètre de l'échantillon (m)

t : temps caractéristique (s)

Il est alors possible de calculer la conductivité thermique grâce à la masse volumique et la chaleur spécifique. La difficulté de cette technique réside dans le choix des paramètres de mesure optima (puissance du laser et épaisseur de l'échantillon).

2.2. Méthode Fil Chaud

La méthode du fil chaud transitoire est une modification de la méthode du canal à régime permanent avec un flux de chaleur radial. La technique du fil chaud transitoire est basée sur une source de chaleur linéaire (le fil chaud) incorporée dans un échantillon de test. Le fil chaud agit à la fois comme capteur de température et chauffage. Un courant électrique constant est appliqué au fil. La conductivité thermique peut être calculée en fonction du taux d'augmentation de la température du fil et de l'entrée de puissance.

2.3. Méthode de source de plan transitoire (Hot-Disk)

La méthode de la source de courant transitoire, également appelée méthode de disque chaud, est une technique de chauffage par impulsions transitoires utilisée pour la conductivité thermique et les mesures de diffusivité thermique. Cette technique utilise un élément résistif mince, plat, électriquement isolé, habituellement en spirale, comme à la fois le capteur de température et la source de chaleur. L'élément chauffant est placé entre deux échantillons d'essai du même matériau. En enregistrant l'augmentation de la résistance en fonction du temps pendant le chauffage avec une impulsion de courant électrique, la conductivité thermique peut être déduite à partir d'un seul enregistrement transitoire.

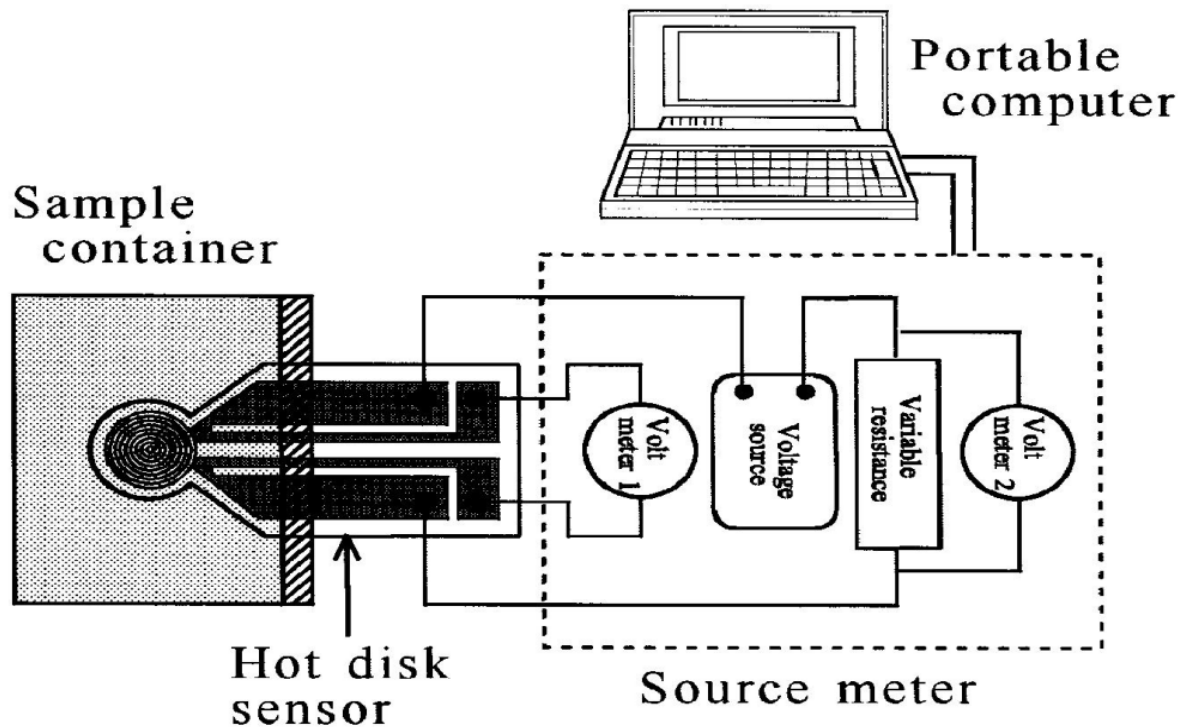


Fig.IV.13 . Schéma de principe de la méthode hot-disk

IV.4.Appareils GNOMIX et SWO pour les Thermoplastiques

Dans le cadre de l'analyse des polymères thermoplastiques, plusieurs équipements spécialisés sont utilisés pour caractériser les propriétés thermiques, rhéologiques, et mécaniques. Deux de ces appareils, **GNOMIX** et **SWO**, sont utilisés pour des applications spécifiques dans le domaine des thermoplastiques, permettant d'évaluer des aspects précis de leur comportement sous diverses conditions.

1. Appareil GNOMIX (Appareil PVT)

Le **GNOMIX** est un appareil utilisé pour mesurer les propriétés PVT (pression-volume-température) des matériaux polymères, y compris les thermoplastiques. Les mesures PVT sont cruciales pour comprendre le comportement des polymères au cours des procédés de mise en forme tels que l'extrusion, le moulage par injection et le soufflage. Cet appareil permet d'obtenir des données sur la compressibilité et l'expansion thermique des polymères, ainsi que sur leur comportement dans des conditions de pression et de température variées.

Fonctionnement du GNOMIX

- **Principe** : Le GNOMIX est un appareil PVT utilisé pour mesurer les variations du volume d'un polymère en fonction de la température et de la pression. Le polymère est placé dans une chambre où la pression et la température sont contrôlées avec précision. En mesurant les variations de volume à différentes pressions et températures, il est possible de déterminer les propriétés thermoélastiques du polymère.
- **Paramètres mesurés** : L'appareil GNOMIX mesure les trois paramètres clés du comportement thermodynamique : La compressibilité, L'expansion thermique et Le volume spécifique.

Avantages du GNOMIX

- **Précision** : L'appareil permet des mesures précises sur une large gamme de températures et de pressions, ce qui est crucial pour des matériaux polymériques qui subissent des conditions thermomécaniques extrêmes pendant la mise en forme.
- **Modélisation thermique** : Les résultats obtenus permettent de modéliser la densité des polymères, leur retrait thermique, et leur expansion lors des transformations, optimisant ainsi les conditions de fabrication.

2. Appareil SWO (Stress-Optical Method)

L'appareil **SWO** (Stress-Optical Method) est utilisé pour étudier les propriétés optiques et **mécaniques** des polymères sous contrainte, notamment dans les thermoplastiques. Cette méthode est basée sur l'effet photoélastique, où une contrainte appliquée à un matériau transparent provoque une modification de ses propriétés optiques, en particulier la biréfringence (une différence d'indice de réfraction selon les axes principaux de contrainte).

Fonctionnement du SWO

- **Principe** : Lorsque des thermoplastiques transparents sont soumis à une contrainte mécanique, ils subissent une modification de leurs propriétés optiques, ce qui se manifeste par une biréfringence. Le SWO permet de quantifier cette relation entre la contrainte mécanique et le changement d'indice de réfraction à travers l'effet photoélastique. La loi de photoélasticité, appelée loi de Maxwell, relie directement le niveau de contrainte à la biréfringence :

$$\Delta n = C \cdot \sigma$$

□ où Δn est la différence des indices de réfraction, C est le coefficient photoélastique, et σ est la contrainte appliquée.

□ **Paramètres mesurés :**

- **Biréfringence** : Le SWO mesure l'intensité de la biréfringence induite par la contrainte mécanique.
- **Contraintes internes** : En analysant la biréfringence, il est possible de déduire les contraintes mécaniques internes du matériau, comme celles causées par des gradients de température lors du moulage ou du refroidissement.

Avantages du SWO

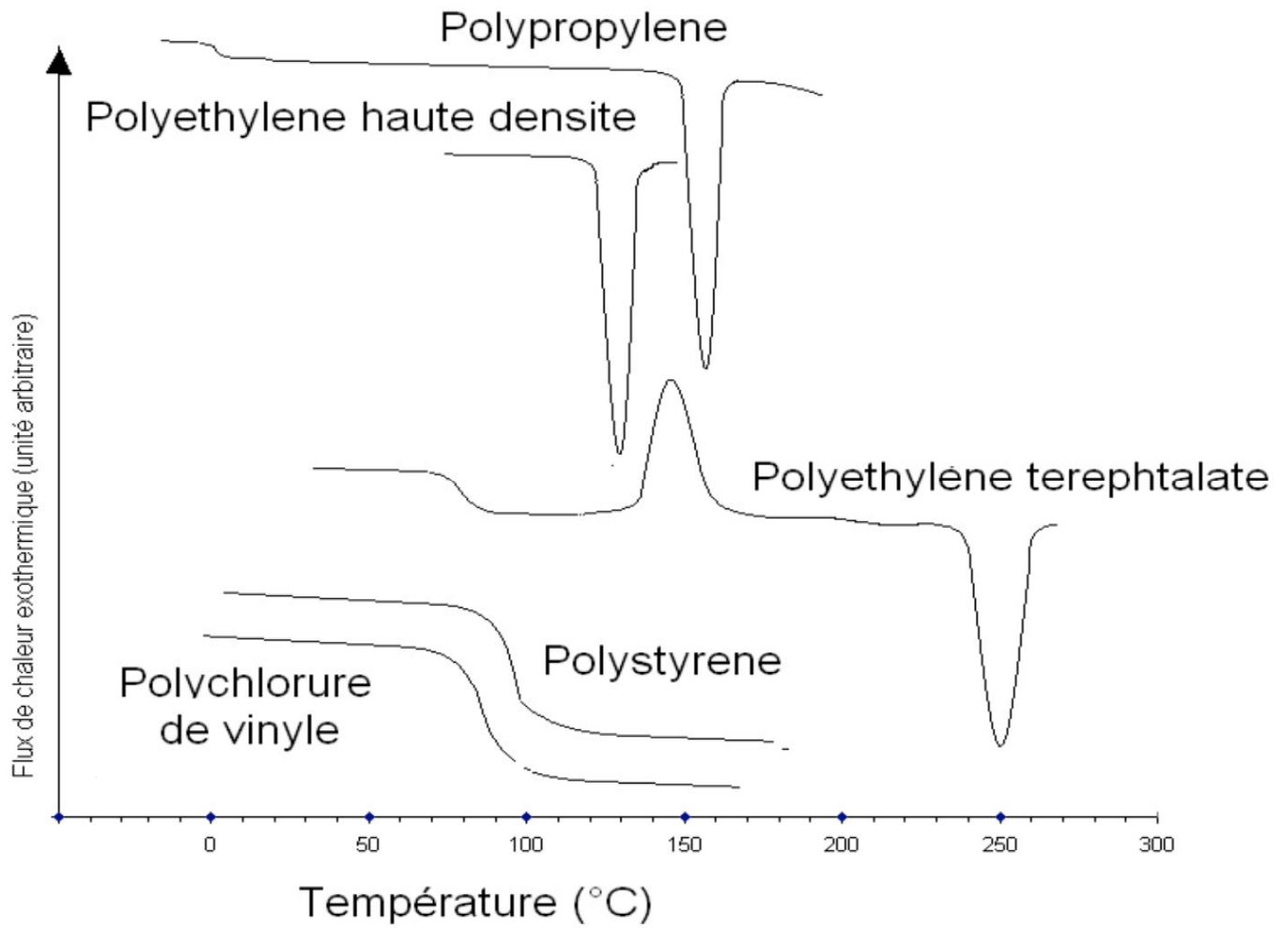
- **Non-destructif** : Le SWO permet une analyse des contraintes internes sans endommager ou altérer le matériau.

Analyse rapide : Les mesures peuvent être effectuées en temps réel, ce qui en fait une technique efficace pour le contrôle qualité lors des processus de fabrication

IV.5.Problèmes

Problème 01:

Les graphes ci-dessous représentent les thermogrammes DSC pour quelques polymères de grande consommation.



Déterminer pour chaque polymères les différentes transitions possibles.

Chapitre V

Les polymères

thermodurcissables

Polymères thermodurcissables

Les thermodurcissables sont des molécules à 3 dimensions ; les chaînes sont reliées entre elles grâce à des ponts par des liaisons covalentes : c'est ce qu'on appelle la réticulation.

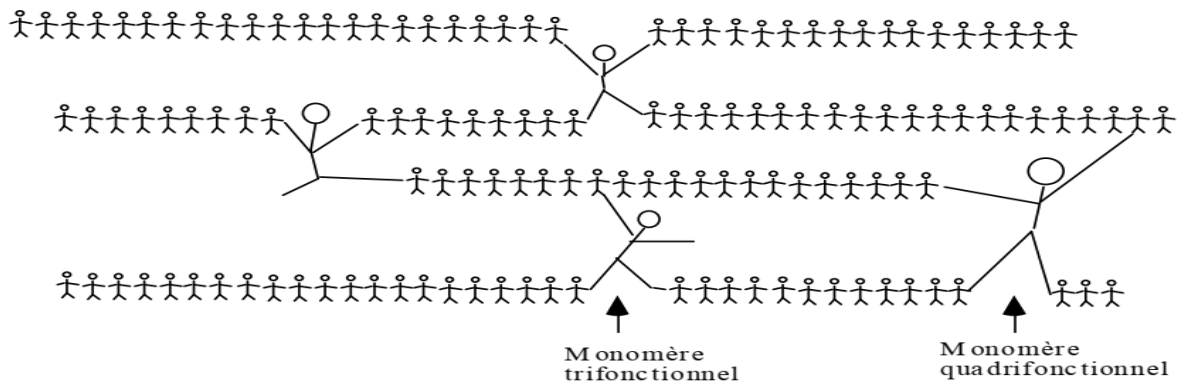
Ces liaisons résistent à l'agitation thermique jusqu'à la température de pyrolyse ou de combustion.

Ces polymères ne présentent donc ni transition vitreuse marquée, ni fusion.

Les polymères thermodurcissables durcissent par chauffage ; ils ne peuvent donc pas être fondus.

Cependant, un broyage est possible et ils peuvent alors être utilisés comme charge dans d'autres plastiques.

Ces plastiques prennent une forme définitive au premier refroidissement : ils deviennent durs et ne se ramollissent plus une fois moulés.



Réseau tridimensionnel

Un thermodurcissable est un matériau polymère à base de résine qui ne peut être mis en forme, en principe, qu'une seule fois, lors de sa synthèse. Sur le plan de la microstructure, il se présente sous forme d'un réseau continu d'atomes reliés chimiquement entre eux par des liaisons fortes (covalentes). Les matières thermodurcissables sont des matières susceptibles d'être transformées en un produit essentiellement infusible et insoluble lorsqu'elles sont traitées par la chaleur. Cet état est le résultat d'une réticulation aboutissant à la formation d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel. La réticulation s'effectue pendant une opération de moulage. L'état rigide permettant le démoulage est le résultat d'une réaction chimique irréversible.

Les méthodes de mise en œuvre des matières thermodurcissables tirent le meilleur parti possible de la forme physique du produit transformé ou la modifient pour optimiser les conditions de transformation. La mise en œuvre, sous l'action de la chaleur et/ou de catalyseurs ou de durcisseurs, correspond à la création de nouvelles associations entre les 2 molécules courtes. Cette transformation chimique est irréversible ; les nouvelles liaisons sont covalentes et il faut, pour les

détruire, des énergies très importantes. Au cours de la mise en œuvre, les produits de base qui étaient liquides deviennent solides, les résines solides qui étaient fusibles et solubles deviennent infusibles et insolubles.

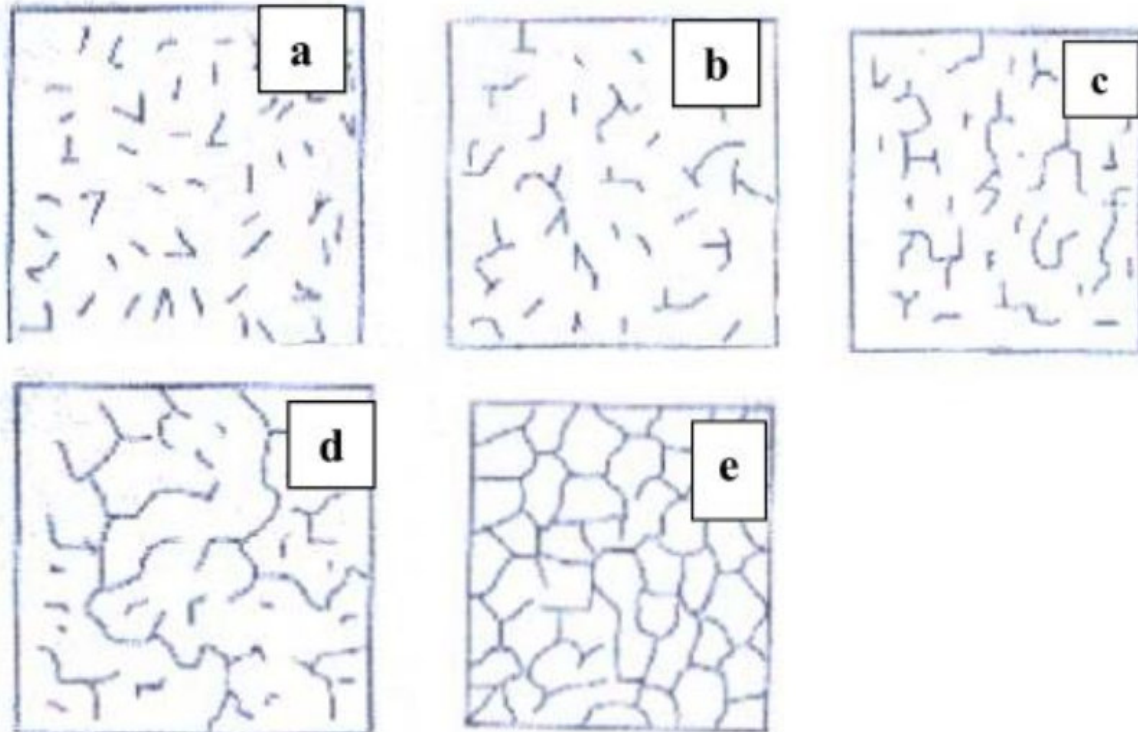


Fig.V.1: Les étapes de réticulation: (a) mélange monomères di et trifonctionnel; (b), (c) et (d): étapes intermédiaires (point de gel voisin de (d))

V.1. Polymérisation des Résines Thermodurcissables

La polymérisation des thermodurcissables est accompagnée d'un dégagement de chaleur et, par conséquent, la DSC peut être utilisée pour évaluer les résines partiellement ou totalement polymérisées. Ce type d'étude est particulièrement important car les résines thermodurcissables sont souvent initialement polymérisé partiellement pour faciliter leur stockage et leur manipulation, puis réticulé complètement dans la forme désirée pour donner le produit final. Dans le cas des thermodurcissables, la température de transition vitreuse augmente avec le degré de polymérisation et cette valeur pourra être également utilisée pour déterminer le degré de polymérisation à condition qu'un calibrage adapté ait été préalablement effectué. Outre la détermination des températures et chaleurs de réactions, la DSC fournit des informations sur la vitesse de ces réactions (cinétique).

Les trois approches cinétiques (Borchardt & Daniels, ASTM E-698, et Isotherme) calculent un certain nombre de paramètres tels que l'énergie d'activation (E_a), le facteur préexponentiel (Z), la constante de vitesse (k) et l'ordre de la réaction (n) et tracent les courbes de prédiction. Dans

ce cas particulier, ni la température de transition vitreuse, ni la chaleur résiduelle de polymérisation n'avait permis de différencier ces deux pré imprégnés.

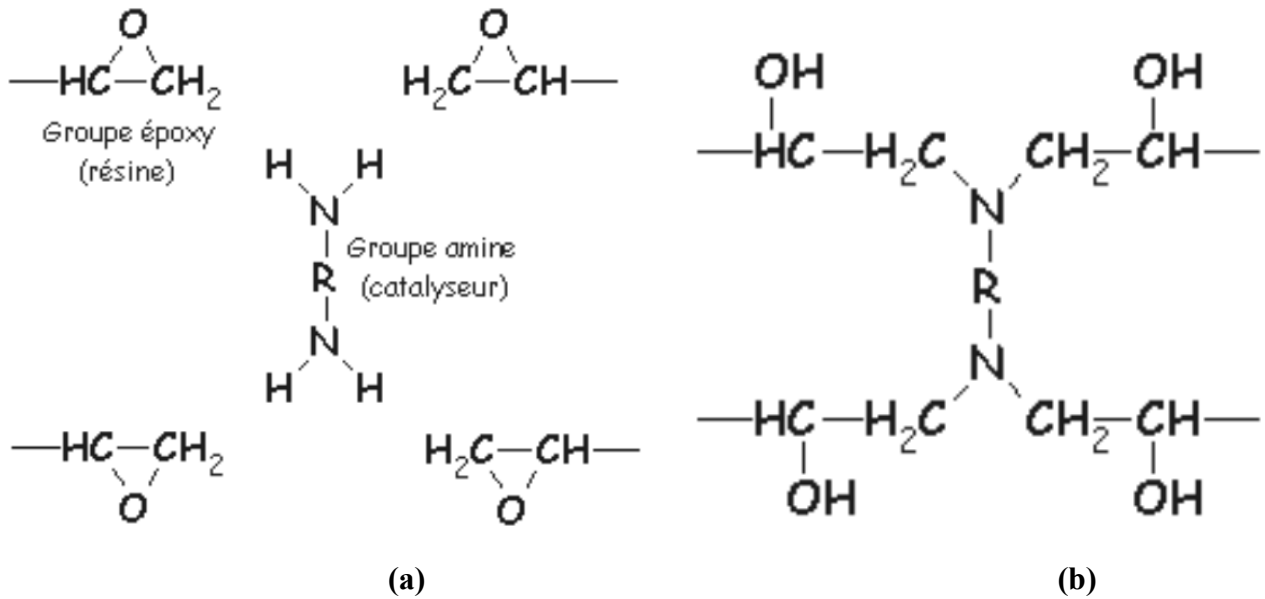


Fig.V.2: Formation d'une résine époxy réticulée à partir de polymère époxy et d'un catalyseur.

V.2. Réticulation des polymères thermodurcissables

La réticulation est un processus chimique par lequel des liaisons covalentes se forment entre les chaînes polymériques, créant ainsi un réseau tridimensionnel. Ce processus est déclenché par l'ajout d'un durcisseur ou sous l'effet de la chaleur ou de la lumière (dans le cas des systèmes photo-initiateurs).

Les polymères thermodurcissables, tels que les résines époxy, polyuréthanes, polyesters insaturés, ou résines phénoliques, subissent une réticulation au cours de leur durcissement. Pendant ce processus, les liaisons chimiques entre les groupes fonctionnels des chaînes polymériques (exemple : les groupes époxydes et amines pour les époxys) sont établies, convertissant le polymère en un matériau rigide et insoluble.

V.3. Enthalpie de Réticulation

L'enthalpie de réticulation ($\Delta H_{\text{rét}}$) est une propriété thermodynamique importante qui décrit l'énergie dégagée ou absorbée au cours du processus de réticulation d'un polymère thermodurcissable. Les polymères thermodurcissables sont des matériaux qui, une fois durcis par un processus de réticulation chimique, deviennent irréversiblement rigides. La réticulation, ou

polymérisation tridimensionnelle, transforme les polymères linéaires ou ramifiés en un réseau tridimensionnel solide.

Ce processus, qui est généralement exothermique, implique la formation de nouvelles liaisons chimiques entre les chaînes polymériques, conduisant à une libération d'énergie sous forme de chaleur. L'enthalpie de réticulation est donc la mesure de cette énergie et joue un rôle crucial dans la transformation des polymères thermodurcissables.

L'**enthalpie de réticulation** est définie comme la quantité d'énergie libérée ou absorbée lors de la formation des liaisons covalentes entre les chaînes polymériques au cours du processus de réticulation. Elle est généralement exprimée en (**J/g**) ou en **kJ/mol** de monomère réticulé.

Dans la plupart des cas, la réticulation des polymères thermodurcissables est une réaction exothermique, ce qui signifie que l'enthalpie de réticulation est négative ($\Delta H_{\text{rét}} < 0$), indiquant que de la chaleur est libérée pendant le durcissement du polymère.

V.3.1. Mesure de l'Enthalpie de Réticulation

La méthode la plus couramment utilisée pour mesurer l'enthalpie de réticulation est la calorimétrie différentielle à balayage (**DSC**). Cette technique permet de mesurer la chaleur dégagée lors de la réticulation en analysant le flux thermique nécessaire pour augmenter la température de l'échantillon polymérique sous différentes conditions.

- **Phase de mesure** : Le polymère non réticulé est chauffé dans un calorimètre à un taux constant, et le DSC enregistre l'énergie thermique libérée pendant la réticulation.
- **Exotherme** : L'apparition d'un pic exothermique sur la courbe DSC indique la chaleur libérée pendant la formation des liaisons réticulées.
- **Quantification** : L'aire sous le pic exothermique est proportionnelle à l'enthalpie de réticulation.

V.3.2. Facteurs Affectant l'Enthalpie de Réticulation

a. Structure Chimique du Polymère

La structure chimique des polymères thermodurcissables influence directement l'enthalpie de réticulation. Par exemple, les polymères avec des groupes fonctionnels plus réactifs, tels que les

époxydes ou les isocyanates, génèrent une enthalpie de réticulation plus élevée en raison de la formation de liaisons covalentes plus nombreuses ou plus fortes.

b. Nature du Durcisseur ou de l'Agent de Réticulation

Le choix de l'agent de réticulation (amine, peroxyde, anhydride, etc.) a un impact important sur l'enthalpie de réticulation. Les durcisseurs plus réactifs entraînent généralement des réactions plus exothermiques. Par exemple, un durcisseur amine primaire pour une résine époxy produira une enthalpie de réticulation plus élevée qu'un amine secondaire ou un anhydride.

c. Taux de Réticulation

Le degré de réticulation, c'est-à-dire la proportion de groupes fonctionnels réagissant pour former des liaisons réticulées, influence également l'enthalpie de réticulation. Un polymère partiellement réticulé dégage moins de chaleur qu'un polymère entièrement réticulé. Cela signifie que l'aire du pic exothermique sur une courbe DSC sera plus petite pour un polymère dont la réticulation est incomplète.

Le taux de réticulation représente le degré auquel les chaînes polymères sont liées entre elles par des liaisons covalentes. Plus le taux de réticulation est élevé, plus il y a de points de connexion dans la structure polymérique, créant un réseau tridimensionnel plus dense.

d. Conditions de Réaction

La température et la vitesse de chauffage influencent aussi la cinétique de la réticulation et, par conséquent, l'enthalpie de réticulation. Une réticulation rapide à haute température pourrait entraîner une libération rapide d'énergie thermique, tandis qu'un durcissement plus lent à température modérée peut étaler la libération de chaleur sur une plus longue période.

Les valeurs d'enthalpie de réticulation varient en fonction du type de polymère thermodurcissable :

- **Résines époxy** : 250–500 J/g selon la formulation et le type de durcisseur utilisé.
- **Résines polyester insaturé** : 100–300 J/g , avec une forte dépendance au taux d'initiateurs et au taux de réticulation.
- **Polyuréthanes thermodurcissables** : 200–400 J/g.

V.4.La relation entre le taux de réticulation et la température de transition

vitreuse (Tg) : La relation entre le taux de réticulation et Tg dans les polymères est cruciale pour comprendre comment les propriétés mécaniques et thermiques du matériau changent en fonction de son réseau réticulé.

Le taux de réticulation et la Tg sont étroitement liés : plus le polymère est réticulé, plus sa Tg est élevée.

- **Augmentation du taux de réticulation** : Lorsque le taux de réticulation augmente, le polymère devient plus rigide et la mobilité des chaînes polymères est réduite. Cela empêche les segments de chaîne de se déplacer facilement, ce qui augmente la température de transition vitreuse (Tg). Un polymère plus fortement réticulé aura une Tg plus élevée car plus d'énergie thermique est nécessaire pour activer les mouvements des segments de chaînes.
- **Impact sur les propriétés mécaniques** : Avec un taux de réticulation élevé, le polymère devient également plus résistant aux déformations thermiques et mécaniques, car les mouvements internes des chaînes sont restreints. Cela rend le matériau plus rigide et plus résistant à la chaleur, mais il peut aussi perdre de la flexibilité.

Exemples :

- **Élastomères** : Dans les élastomères, un taux de réticulation plus bas permet une plus grande souplesse à température ambiante. Si l'on augmente le taux de réticulation, la Tg augmentera, rendant l'élastomère plus rigide et réduisant sa capacité à se déformer sous contrainte.
- **Résines thermodurcissables** : Ces matériaux ont un taux de réticulation élevé, ce qui leur confère une Tg élevée, les rendant rigides et résistants à la chaleur même à des températures élevées.

V.5. Chaleur spécifique des polymères thermodurcissables

La chaleur spécifique des polymères thermodurcissables varie en fonction de leur composition chimique, de leur degré de réticulation, et de la température. En général, elle se situe entre 1,0 et 2,0 J/g°C, bien que cette valeur puisse changer légèrement selon le type de polymère et sa structure moléculaire.

V.5.1. Facteurs influençant la chaleur spécifique

- **Structure chimique** : La composition moléculaire (par exemple, la présence de groupes aromatiques, aliphatiques ou hétéroatomes) peut influencer la capacité thermique.
- **Taux de réticulation** : Un polymère fortement réticulé a généralement une mobilité réduite des chaînes polymères, ce qui peut affecter la manière dont la chaleur est absorbée et distribuée dans le matériau.
- **Température** : La chaleur spécifique des polymères thermodurcissables tend à augmenter légèrement avec la température. À proximité de la température de transition vitreuse (T_g), des changements significatifs peuvent être observés en raison de l'augmentation de la mobilité moléculaire.

V.6. Les modèles cinétiques: sont essentiels pour comprendre et prévoir la réaction de polymérisation des polymères thermodurcissables, qui durcissent de manière irréversible lors de la réticulation. Ces modèles permettent de décrire l'évolution du processus chimique, le taux de réaction et l'avancement de la réticulation en fonction du temps et de la température. Les principaux modèles cinétiques utilisés pour les polymères thermodurcissables sont:

1. Modèle de cinétique d'ordre n (modèle d'ordre global)

Ce modèle repose sur une équation de cinétique classique, où le taux de réaction est proportionnel à la concentration des réactifs élevés à une puissance définie par l'ordre de la réaction. L'équation de base est :

$$d\alpha/dt = k(T)(1-\alpha)^n$$

- α : Degré de conversion (proportion de la réaction terminée).
- $k(T)$: Constante de vitesse de réaction, dépendante de la température.
- n : Ordre global de la réaction.

Ce modèle est simple et largement utilisé pour décrire la cinétique de polymérisation des thermodurcissables. Il est souvent appliqué dans les cas où la cinétique de la réaction de réticulation suit un comportement linéaire ou pseudo-linéaire à des températures modérées.

Limite du modèle : Il peut être moins précis pour des réactions complexes, où la réticulation passe par plusieurs étapes ou mécanismes (auto-accélération, vitrification, etc.).

2. Modèle d'auto-catalyse (modèle de Kamal-Sourour)

Le modèle de **Kamal-Sourour** est fréquemment utilisé pour décrire les systèmes de polymérisation thermodurcissables tels que les époxydes, qui présentent un mécanisme d'auto-catalyse. Ce modèle prend en compte l'auto-accélération de la réaction due à la formation d'espèces catalytiques pendant la polymérisation.

L'équation de base est :

$$d\alpha/dt=(k_1+k_2\alpha^m)(1-\alpha)^n$$

- k_1 et k_2 : Constantes de vitesse de réaction.
- α : Degré de conversion.
- n et m : Exposants, liés à l'ordre de la réaction et au processus d'auto-catalyse.

Points forts du modèle :

- Il est bien adapté aux polymères thermodurcissables qui suivent une cinétique d'auto-catalyse.
- Il peut modéliser des phénomènes complexes comme l'accélération du taux de réaction à mesure que la polymérisation progresse.

3. Modèle de diffusion contrôlée (modèle de vitrification)

Dans certains polymères thermodurcissables, à mesure que la réticulation progresse, la mobilité des chaînes moléculaires diminue et la réaction devient contrôlée par la diffusion. Ceci se produit souvent lorsque le système atteint la T_g .

Le taux de conversion est influencé par la diffusion des espèces réactives dans le réseau polymère densifié. Dans ce modèle, la réaction de réticulation ralentit considérablement à mesure que le matériau devient de plus en plus rigide.

Forme simplifiée de l'équation :

$$d\alpha/dt=k(T)f(\alpha)g(D(T))$$

$g(D(T))$ représente le terme de diffusion, qui devient important lorsque le degré de réticulation augmente.

Application : Ce modèle est utilisé dans des systèmes où la vitrification a un impact significatif sur le taux de réticulation, comme dans les composites thermodurcissables à haute T_g .

4. Modèle d'Arrhenius

Le modèle d'Arrhenius est couramment utilisé pour décrire la dépendance de la vitesse de réaction à la température. Il est souvent combiné avec d'autres modèles cinétiques pour introduire l'effet de la température sur la constante de vitesse de réaction.

L'équation d'Arrhenius est :

$$k(T) = A \cdot \exp(-E_a/RT)$$

- A : Facteur pré-exponentiel (constante spécifique au système).
- E_a : Énergie d'activation.
- R : Constante des gaz parfaits.
- T : Température absolue.

Application : Ce modèle est utilisé dans presque toutes les études de cinétique pour tenir compte de l'influence de la température sur le taux de réaction des polymères thermodurcissables.

5. Modèle de gelation

Dans les systèmes de polymérisation thermodurcissables, la gelation correspond au point où le système forme un réseau infini et devient insoluble. Ce phénomène marque une transition critique dans la polymérisation. Le modèle de **Flory-Stockmayer** est souvent utilisé pour décrire la cinétique jusqu'à ce point critique de gelation, qui intervient lorsque les macromolécules sont suffisamment réticulées pour former un gel.

Le modèle peut être formulé en fonction de la concentration des fonctions réactives disponibles et du degré de polymérisation critique. Il est particulièrement important pour les systèmes comme les résines polyester insaturées et les époxydes, où la gelation définit la fin de la phase liquide et le début du durcissement.

6. Modèle de Trommsdorff (Effet Trommsdorff)

Aussi appelé **effet gel**, ce modèle explique une accélération de la vitesse de polymérisation à un stade avancé, due à la diminution de la mobilité des chaînes polymères à mesure que la viscosité augmente. L'augmentation de la viscosité réduit la possibilité de terminaison des chaînes radicalaires, augmentant ainsi le taux de propagation.

Cette approche est importante pour comprendre les processus de polymérisation radicalaire dans des systèmes thermodurcissables où l'effet Trommsdorff peut intervenir.

V.7. Conductivité thermique

Les polymères thermodurcissables, comme les époxydes, les phénoplastes, et les polyimides, sont des matériaux qui durcissent de manière irréversible lorsqu'ils sont chauffés. Une fois réticulés, ces polymères forment des réseaux tridimensionnels rigides qui les rendent résistants aux déformations thermiques. Cependant, en ce qui concerne la conductivité thermique, ils sont généralement de mauvais conducteurs de chaleur par rapport à d'autres matériaux, tels que les métaux ou certains céramiques.

La conductivité thermique des polymères thermodurcissables est relativement faible, avec des valeurs typiques comprises entre **0,2** et **0,4** W/m·K. À titre de comparaison :

- Les **métaux**, comme l'aluminium ou le cuivre, ont des conductivités thermiques élevées, respectivement autour de 200 W/m·K et 400 W/m·K.
- Les **polymères thermoplastiques** ont des conductivités thermiques similaires à celles des thermodurcissables, bien que certains remplissages et modifications puissent améliorer ces valeurs.

Exemples de conductivités thermiques pour des polymères thermodurcissables :

- **Époxy** : Environ **0,2 - 0,3** W/m·K
- **Phénol-formaldéhyde** : Environ **0,2** W/m·K
- **Polyimide** : Environ **0,15 - 0,3** W/m·K

V.7.1. Facteurs influençant la conductivité thermique

Plusieurs facteurs influencent la conductivité thermique d'un polymère thermodurcissable :

- **Structure chimique** : Les chaînes moléculaires longues et complexes des polymères entravent le transfert de chaleur, ce qui explique en partie leur faible conductivité thermique.
- **Taux de réticulation** : Un taux de réticulation plus élevé tend à rigidifier la structure du polymère, ce qui peut limiter encore davantage la transmission de la chaleur. Cependant, des changements importants de conductivité thermique dus à la réticulation sont rares.
- **Remplissage ou renforcement** : L'ajout de charges thermoconductrices (comme des nanoparticules de métal, de carbone, ou de céramique) peut augmenter la conductivité thermique. Par exemple, un composite époxy chargé en fibres de carbone aura une conductivité thermique bien supérieure à celle de l'époxy pur. Certains composites peuvent atteindre des conductivités de **1 à 5 W/m·K** ou plus, selon les charges et leur distribution.

V.8. Volume spécifique typique des polymères thermodurcissables

Le volume spécifique d'un polymère thermodurcissable varie en fonction de la nature chimique du matériau, du degré de réticulation, et des conditions de traitement. Les valeurs typiques se situent généralement entre 0,7 et 1,2 cm³/g, bien que cela puisse fluctuer légèrement en fonction de la structure moléculaire et de la densité du polymère.

Exemples de volumes spécifiques pour des polymères thermodurcissables courants :

- **Époxy** : environ **0,9 - 1,0 cm³/g**
- **Phénol-formaldéhyde** : environ **0,8 - 0,9 cm³/g**
- **Polyester insaturé** : environ **1,0 - 1,1 cm³/g**

V.8.1. Facteurs influençant le volume spécifique

Plusieurs facteurs influencent le volume spécifique d'un polymère thermodurcissable :

- **Structure chimique** : La nature des chaînes polymériques et des groupes fonctionnels affecte directement la densité du polymère, et donc son volume spécifique. Les polymères contenant des atomes lourds ou des liaisons chimiques denses auront un volume spécifique plus faible.
- **Taux de réticulation** : À mesure que le polymère se réticule, il devient plus rigide et sa structure interne se densifie. Cela peut entraîner une réduction du volume spécifique par rapport au polymère non réticulé, car les chaînes sont plus étroitement liées entre elles.

- **Température** : Le volume spécifique des polymères thermodurcissables varie avec la température. En dessous de la **température T_g**, le matériau est dans un état vitreux rigide, où les mouvements moléculaires sont limités. Au-dessus de T_g, le polymère devient plus souple, et l'expansion thermique peut entraîner une augmentation du volume spécifique.
- **Pression** : Sous l'effet de la pression, le volume spécifique d'un polymère peut diminuer car les chaînes moléculaires sont comprimées. Cette propriété est particulièrement importante lors des procédés de moulage ou de mise en forme sous pression.

V.8.2. Changements de volume pendant la réticulation

La polymérisation des thermodurcissables peut entraîner une légère contraction volumique lors de la réticulation. Cette contraction est due à la formation de liaisons covalentes entre les chaînes polymériques, qui rapprochent les segments de chaîne, réduisant ainsi le volume global du réseau réticulé.

- **Contraction pendant la réticulation** : Par exemple, dans un système époxyde, une contraction volumique typique se situe autour de **1-5 %** du volume initial, bien que cela dépende du type de durcisseur et des conditions de polymérisation.
- **Effet sur les propriétés mécaniques** : La contraction de volume peut entraîner des contraintes internes dans le matériau, affectant ainsi ses propriétés mécaniques (rigidité, résistance) et sa stabilité dimensionnelle.

V.9. Diagrammes PvTx

Les diagrammes PvTx (Pression-Volume-Température-composition x) sont des outils essentiels pour comprendre les comportements thermodynamiques des matériaux, y compris les polymères thermodurcissables. Un polymère thermodurcissable se distingue par sa capacité à durcir de manière irréversible lors d'un processus de réticulation, et ces diagrammes peuvent nous renseigner sur les relations entre les variables clés pendant ce processus.

1. Diagramme P-T (Pression-Température)

Le diagramme P-T permet d'analyser les phases d'un polymère thermodurcissable en fonction de la température et de la pression. Le comportement typique est divisé en deux zones principales : avant et après la réticulation.

- **Avant réticulation** : Le polymère est encore liquide ou visqueux, il peut se comporter comme un fluide. À température plus élevée, les chaînes moléculaires sont plus libres et la viscosité diminue.
- **Après réticulation** : Une fois le polymère durci, il devient un matériau rigide avec une structure en réseau tridimensionnel. La pression peut affecter la densité du matériau, mais le volume ne varie plus autant avec la température, car il est "verrouillé" dans une forme rigide.

La courbe de transition entre ces deux états est appelée courbe de réticulation. Ce processus est souvent déclenché par la chaleur, mais la pression peut aussi influencer le taux et la nature de la réticulation.

2. Diagramme P-V (Pression-Volume)

Le diagramme P-V illustre comment le volume du polymère change avec la pression à température constante. Dans un polymère thermodurcissable, ce comportement varie en fonction de l'état de réticulation :

- **Avant réticulation (état fluide ou viscoélastique)** : Le polymère suit un comportement typique des fluides, où le volume diminue de manière significative avec une augmentation de la pression.
- **Après réticulation (état solide)** : Une fois durci, le matériau devient beaucoup plus rigide et la compressibilité diminue. Le changement de volume est donc beaucoup plus faible avec l'augmentation de la pression, ce qui reflète la rigidité structurelle.

3. Diagramme T-V (Température-Volume)

Ce diagramme montre comment le volume du polymère thermodurcissable varie avec la température, à pression constante. Il révèle les transitions thermiques du polymère :

- **Avant réticulation** : Le polymère, dans un état liquide ou semi-liquide, se dilate avec l'augmentation de la température. Les chaînes moléculaires sont plus mobiles à des températures élevées, ce qui conduit à une plus grande expansion thermique.
- **Transition vitreuse** : Une transition peut être observée entre l'état vitreux et l'état caoutchouteux. En dessous de la **température de transition vitreuse** (T_g), le polymère est rigide. Au-dessus, il devient plus flexible et élastique.

- **Après réticulation** : Une fois la réticulation complète, l'expansion thermique devient très limitée, car la structure réticulée empêche les chaînes de se déplacer librement.

4. Diagramme P-x (Pression-composition)

Le diagramme P-x est utilisé pour analyser la manière dont la pression affecte la composition d'un système polymérique à deux phases (avant et après réticulation). Par exemple, il peut être utilisé pour observer la fraction de phase liquide ou visqueuse par rapport à la fraction solide pendant la polymérisation. Ce type de diagramme est particulièrement utile pour les mélanges de polymères ou les polymères contenant des charges ou des additifs.

5. Diagramme T-x (Température-composition)

Ce diagramme aide à observer la variation de la composition du polymère (par exemple, la proportion de réticulation) en fonction de la température. Pendant le durcissement thermique, la fraction réticulée du polymère augmente avec la température, jusqu'à ce que le polymère atteigne un état entièrement durci.

6. Diagramme PvTx combiné

Un diagramme PvTx pour un polymère thermodurcissable intègre tous ces paramètres et aide à visualiser le comportement du polymère dans différentes conditions de pression, température et composition. Ce diagramme est généralement utilisé pour modéliser les processus de fabrication comme le moulage par compression ou l'injection, où la température et la pression doivent être soigneusement contrôlées pour obtenir une structure de polymère optimale.

V.10.Problèmes

Problème 01: Propriétés des polymères thermodurcissables

Un polymère thermodurcissable est utilisé dans la fabrication de composants électroniques, notamment des boîtiers de circuits intégrés. La température de transition vitreuse (T_g) du polymère est de 120°C , et la température de réticulation complète est de 200°C . Répondez aux questions suivantes :

1. Quelle est la différence entre la transition vitreuse et la réticulation dans un polymère thermodurcissable ?

2. Si la température du boîtier monte à 150°C pendant le fonctionnement, quelle est la structure du polymère thermodurcissable à cette température ?
3. Pourquoi les polymères thermodurcissables sont-ils plus adaptés aux applications haute température que les polymères thermoplastiques ?

Problème 02: Calcul du taux de réticulation

Soit une résine époxy thermodurcissable. Un test de durcissement est réalisé en chauffant un échantillon à 150°C pendant 2 heures, et vous mesurez que 80 % du réseau polymérique est formé (c'est-à-dire 80 % des groupes réactifs ont été réticulés). Si vous continuez le processus de durcissement pendant encore 3 heures à 200°C, 95 % du polymère se réticulera.

1. Quelle est la proportion restante des groupes réactifs qui n'ont pas été réticulés après 5 heures ?
2. Quelle est l'importance de la température dans le processus de réticulation pour les polymères thermodurcissables ?

Problème 3 : Détermination de la densité après réticulation

Un polymère thermodurcissable liquide a une densité initiale de 1,1 g/cm³. Après réticulation complète, le polymère durci a une densité de 1,3 g/cm³. Cela est dû à la réduction de volume après réticulation, lorsque les chaînes polymériques se resserrent. Le volume initial de polymère liquide est de 100 cm³.

1. Quel est le nouveau volume du polymère après réticulation ?
2. Comment expliquez-vous l'augmentation de la densité après réticulation ?

Problème 4 : Détermination de la conductivité thermique

Un échantillon de polymère thermodurcissable a une conductivité thermique de 0,3 W/m·K. On applique une différence de température de 50°C entre les deux faces d'un échantillon de 5 mm d'épaisseur. Si la surface de l'échantillon est de 20 cm², quelle est la quantité de chaleur transférée par unité de temps à travers cet échantillon ?

Problème 05 : Calcul de la chaleur absorbée par un polymère thermodurcissable

Un échantillon de polymère thermodurcissable a une masse de 200 g et une capacité thermique spécifique de $1,5 \text{ J/g}\cdot\text{K}$. Il est chauffé de 25°C à 150°C . Quelle est la quantité de chaleur absorbée par le polymère pendant ce processus ?

Problème 06 : Calcul de la température finale après absorption de chaleur

Un polymère thermodurcissable de 300 g, initialement à une température de 20°C , absorbe 45 000 J de chaleur. La capacité thermique spécifique du polymère est de $1,8 \text{ J/g}\cdot\text{K}$. Quelle est la température finale de l'échantillon ?

Problème 07 : Comparaison de deux polymères thermodurcissables

Deux échantillons de polymères thermodurcissables, A et B, sont soumis à un chauffage. Le polymère A a une masse de 150 g et une capacité thermique spécifique de $2,0 \text{ J/g}\cdot\text{K}$, tandis que le polymère B a une masse de 200 g et une capacité thermique spécifique de $1,2 \text{ J/g}\cdot\text{K}$. Si les deux polymères absorbent la même quantité de chaleur de 36 000 J, calculez la variation de température de chaque polymère.

Problème 08 : Refroidissement d'un polymère thermodurcissable

Un échantillon de polymère thermodurcissable de 500 g, initialement à 180°C , est refroidi à 50°C . La capacité thermique spécifique du polymère est de $1,7 \text{ J/g}\cdot\text{K}$. Quelle est la quantité totale de chaleur que l'échantillon perd au cours de ce processus ?

Problème 09: Influence de la chaleur spécifique sur le choix des matériaux

Un ingénieur doit choisir entre deux polymères thermodurcissables, C et D, pour une application où le matériau sera exposé à des températures élevées et devra maintenir une température stable. Le polymère C a une capacité thermique spécifique de $1,0 \text{ J/g}\cdot\text{K}$, tandis que le polymère D a une capacité thermique spécifique de $2,5 \text{ J/g}\cdot\text{K}$. Expliquez lequel des deux polymères serait le plus approprié pour cette application et pourquoi.

Problème 10 : Calcul du volume spécifique à partir de la densité

Un polymère thermodurcissable a une densité de $1,25 \text{ g/cm}^3$ après réticulation complète. Calculez le volume spécifique du polymère en cm^3/g .

Problème 11 : Variation du volume spécifique avec la température

La densité d'un polymère thermodurcissable avant réticulation est de $1,10 \text{ g/cm}^3$ à température ambiante (25°C). Lorsqu'il est chauffé à 150°C , la densité diminue à $1,05 \text{ g/cm}^3$ en raison de l'expansion thermique. Calculez la variation du volume spécifique entre ces deux températures.

Problème 12 : Effet de la réticulation sur le volume spécifique

Un polymère thermodurcissable a une densité initiale de $1,05 \text{ g/cm}^3$ avant réticulation. Après réticulation, sa densité devient $1,30 \text{ g/cm}^3$ en raison de la formation d'un réseau réticulé. Calculez le pourcentage de variation du volume spécifique après réticulation.

Problème 13: Volume spécifique et contraction thermique

Un échantillon de polymère thermodurcissable a un volume spécifique de $0,9 \text{ cm}^3/\text{g}$ à 100°C . Lorsqu'il est refroidi à 25°C , son volume spécifique devient $0,88 \text{ cm}^3/\text{g}$. La masse de l'échantillon est de 50 g . Calculez la contraction en volume totale lors du refroidissement.

Problème 14 : Impact des charges sur le volume spécifique

Un polymère thermodurcissable pur a un volume spécifique de $0,85 \text{ cm}^3/\text{g}$. Lorsqu'on ajoute 20% en masse de charges minérales, le volume spécifique du mélange devient $0,75 \text{ cm}^3/\text{g}$. Calculez le volume spécifique des charges seules, en supposant que les polymères et les charges occupent des volumes additifs.

Problème 15 : Volume spécifique d'un polymère à différentes températures

On vous donne les données suivantes pour un polymère thermodurcissable :

- À 50°C , sa densité est de $1,15 \text{ g/cm}^3$,
- À 150°C , sa densité est de $1,05 \text{ g/cm}^3$.

Si l'échantillon a une masse de 100 g , calculez la variation du volume absolu de l'échantillon entre 50°C et 150°C .

Problème 16 : Loi d'Arrhenius pour la réticulation d'un polymère thermodurcissable

La vitesse de réticulation d'un polymère thermodurcissable suit la loi d'Arrhenius, donnée par :

$$k=A \cdot e^{-E_a/RT}$$

où :

- k est la constante de vitesse,
- A est le facteur pré-exponentiel (ou facteur d'Arrhenius),
- E_a est l'énergie d'activation (J/mol),
- R est la constante des gaz parfaits (8,314 J/mol),
- T est la température absolue (en Kelvin).

Si le facteur pré-exponentiel $A=2,0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ et l'énergie d'activation $E_a=85\,000 \text{ J/mol}$, calculez la constante de vitesse k à 180°C.

Problème 17 : Modèle d'ordre n pour la réticulation

Le degré de conversion (α) d'un polymère thermodurcissable au cours de sa réticulation est décrit par une équation cinétique d'ordre n :

$$d\alpha/dt=k(1-\alpha)^n$$

où :

- α est le degré de conversion (allant de 0 à 1),
- k est la constante de vitesse,
- n est l'ordre de la réaction.

Si $n=2$, $k=0,002 \text{ s}^{-1}$, et $\alpha=0,5$, calculez la vitesse de réticulation $d\alpha/dt$ à cet instant.

Problème 18 : Calcul du temps de demi-réticulation

Un polymère thermodurcissable suit une cinétique de réticulation de premier ordre, donnée par :

$$d\alpha/dt=k*(1-\alpha)$$

où $k=0,001 \text{ s}^{-1}$. Calculez le temps nécessaire pour atteindre un degré de conversion de 50 % ($\alpha=0,5$).

Problème 19 : Modèle autocatalytique

La réticulation d'un polymère thermodurcissable suit un modèle autocatalytique donné par :

$$d\alpha/dt=k\cdot\alpha^m\cdot(1-\alpha)^n$$

où $k=0,005 \text{ s}^{-1}$, $m=1$, $n=2$, et $\alpha=0,4$. Calculez la vitesse de réticulation $d\alpha/dt$ à cet instant.

Problème 20 : Équation de Kamal-Sourour

L'équation cinétique de Kamal-Sourour, souvent utilisée pour les polymères thermodurcissables, est donnée par :

$$d\alpha/dt=(k_1+k_2\cdot\alpha^m)\cdot(1-\alpha)^n$$

où :

- $k_1=0,002 \text{ s}^{-1}$,
- $k_2=0,001 \text{ s}^{-1}$,
- $m=1$,
- $n=2$,
- $\alpha=0,6$.

Calculez la vitesse de réticulation $d\alpha/dt$.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Martina C. C. Pinto Jorge G. F. Santos Jr. Fabricio Machado José Carlos Pinto

Suspension Polymerization Processes First published: 06 September 2013

<https://doi.org/10.1002/0471440264.pst597>.

J. Bost, *Matières plastiques. I. Chimie Applications*, 2ème édition, Technique et Documentation (Lavoisier), Paris (1985)

M. Carrega et Coll., *Matériaux industriels. Matériaux polymères*, Dunod, Paris (2000)

G. Champetier et L. Monnerie, *Introduction à la chimie macromoléculaire*, Masson, Paris (1969)

G. Champetier, éditeur, *Traité de chimie macromoléculaire*, Hermann, Paris (1970)

R. Deterre et G. Froyer, *Introduction aux matériaux polymères*, Technique et Documentation (Lavoisier), Paris (1997)

G.W. Ehrenstein et F. Montagne, *Matériaux polymères. Structure, propriétés et applications*, Hermès, Paris (2000)

J.P. Mercier et E. Maréchal, *Traité des Matériaux, vol. 13, Chimie des Polymères*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne (1993)

G. Odian, «*La polymérisation. Principes et applications*», traduction française par E. Franta, Polytechnica, Paris (1994)

C. Oudet, «*Polymères-Structures et Propriétés-Introduction*», Masson, Paris (1994)

J. Rault, «*Les polymères solides. Amorphes, élastomères, semi-cristallins*», Cépaduès-Editions, Toulouse (2002)

P. Rempp et E.W. Merrill, «*Polymer synthesis*», Hüthig & Wepf Verlag, Bâle (1986)