

WWW.PDF.COM
Chapitre II

Méthodes d'analyse des Polymères

II-1-INTRODUCTION [31] :

Les polymères sont de nature organique et autre sans pour autant être des composés simples. Ils sont intrinsèquement hétérogènes du fait de l'association des diverses molécules qui les composent. Chaque variante de ces molécules de base et de leur combinaison (micro structure) conduit à des caractéristiques et des propriétés différentes, liées plus ou moins directement à leur nature. Par ailleurs, l'adjonction de charges et d'additifs au polymère de base modifie significativement les propriétés globales du matériau.

Les méthodes classiques de caractérisation (chimie, physique, mécanique) ne sont plus suffisantes pour analyser et interpréter correctement le comportement de ces matériaux. Une approche multidisciplinaire, grâce à une panoplie d'essais spécifiques et indispensable. Ces techniques destructives sont regroupées au sein de la physico-chimie. En général, elles permettent

- * l'identification des composés.
- * La détermination de la composition et de la structure des polymères et des adjuvants.
- * Elles permettent de suivre l'évolution de tous les paramètres au cours d'un vieillissement ou d'une utilisation en service.

II-2-Principales méthodes physico-chimiques employées en expertise :

Globalement, mis à part les techniques classiques (densité, indice de réfraction, comportement à la flamme, aux solvants, indice de fluidité, viscosité,...) les principales sont les suivantes :

II-2-1 Méthodes spectroscopiques :

(IRTF ou infrarouge à transformée de Fourier, UV visible ultraviolets, RMN résonance magnétique nucléaire, RPE résonance paramagnétique électronique, Raman, diélectrique,.....) et spectrométries(masse, rayonnement X, analyses de surface ESCA...) Ces méthodes consistent à exciter ou irradier un échantillon à l'aide d'un rayonnement électromagnétique ou électronique, puis à enregistrer les spectres en énergie, les spectres d'absorption, d'émission ou de réflexion de l'échantillon ; parmi ces méthodes, la spectroscopie infrarouge est la technique la plus utilisée en expertise. Elle est relativement simple à mettre en œuvre, peu coûteuse et permet d'identifier la plus part des composés

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

organiques. Ce n'est pas le cas par exemple de la RMN, qui nécessite un appareillage coûteux et une préparation minutieuse des échantillons

II-2-2 Méthodes thermiques :

AED : analyse enthalpie différentielle ou calorimétrie différentielle (DSC en langue anglaise)

TMA : analyse thermomécanique

ATG : analyse thermogravimétrique

DMA : analyse mécanique dynamique

Ces méthodes d'analyse thermique permettent d'étudier le comportement des matériaux soumis à des variations de température sous divers environnements (gazeux, contrainte mécanique).

Généralement ces techniques restent les outils de base de toute investigation en physico-chimie. Leur mise en œuvre est relativement simple. Ce qui les rend très accessibles dans l'industrie pour des contrôles de routine.

II-2-3 Méthodes chromatographique:

CPG : chromatographie en phase gazeuse

GPC : chromatographie par perméation de gel

HPLC : chromatographie liquide haute pression

Elles constituent des méthodes physico-chimiques de séparation de phases, de composés suivant leur masse, taille, polarité.

Ces méthodes, quoique moins employées que les précédentes en expertise, peuvent apporter de précieuses informations pour des problèmes bien spécifiques (recherche de polluants....)

II-3 La spectroscopie Infrarouge :

II-3-1 Introduction :

Cette technique est aujourd'hui très employée dans l'industrie pour l'analyse de pollutions ou le contrôle en ligne de processus (également pour trier des matériaux en vue de leur recyclage).

Elle permet en effet l'identification de composés organiques, quel que soit leur état (solide, liquide ou gaz.....)

On peut en respectant certaines conditions, déterminer également la teneur d'une substance dans un mélange [31].

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

Mais de nos jours, les applications de la spectroscopie infrarouge connaissent un essor fabuleux depuis l'introduction des méthodes interférométries, où les appareils modernes sont basés sur un interféromètre de type Michelson, et grâce notamment à l'opération de traitement mathématique de l'interférogramme par des algorithmes rapides de transformée de Fourier permettant la reconstruction d'un spectre en fréquence. Cette révolution a donné naissance à une nouvelle génération d'instrument à la fois performant en vitesse d'acquisition et en sensibilité [32].

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier IRTF (ou FTIR : Fourier Transformed Infrared spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

II-3-2 Principe :

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\ \mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La figure II-1 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier. Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

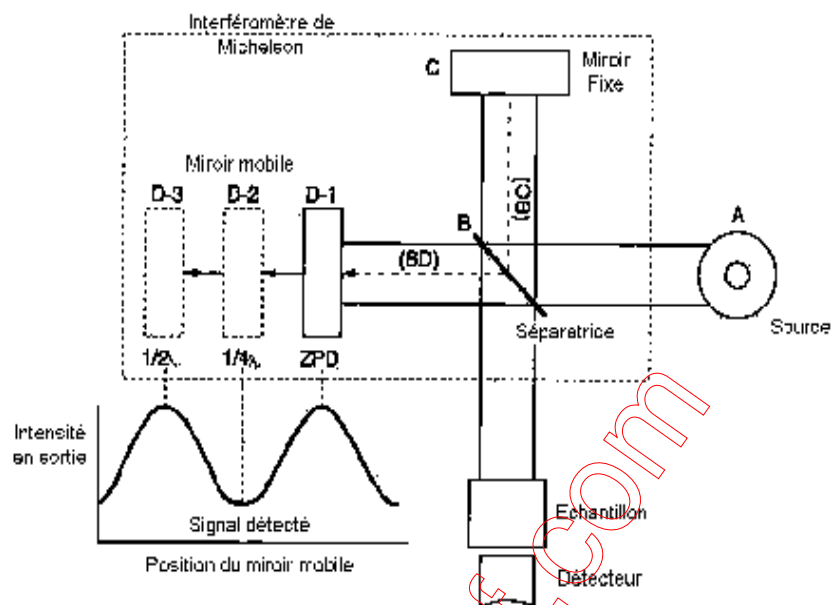


Figure II-1 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier

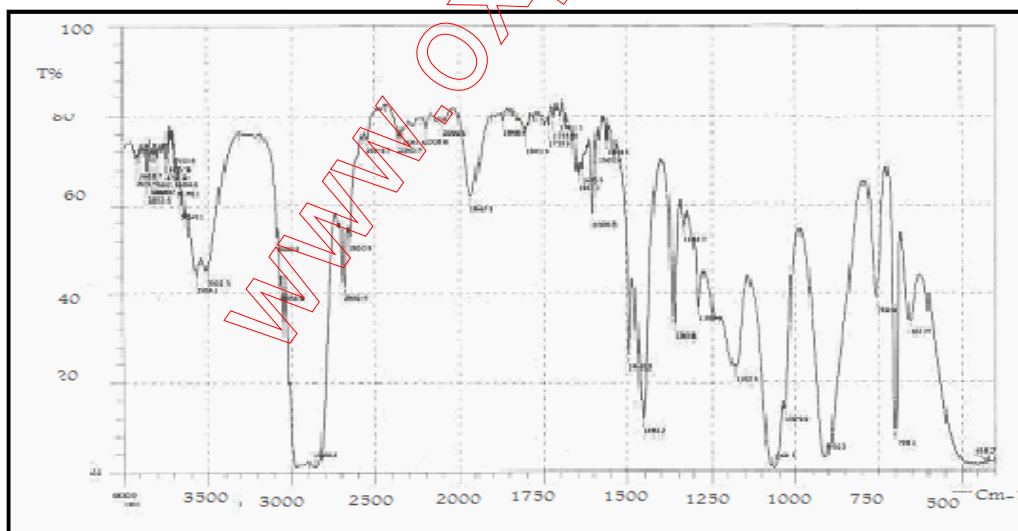


Figure II-2 : spectre IR du polystyrène

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

II-4 Les analyses thermiques :

II-4-1 Caractéristiques thermiques :

Des caractéristiques thermiques des polymères sont couramment déterminées lors d'études du comportement de ces polymères vis-à-vis de l'augmentation de la température. La première est la température de transition vitreuse T_g , c'est-à-dire la température à laquelle un polymère passe de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. C'est au-delà de cette température que le matériau est mouillable. La deuxième est la température de décomposition T_d à partir de laquelle on observe la dégradation de ce polymère. Deux méthodes, entre autres, permettant l'analyse thermique des polymères sont l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse thermique différentielle (ATD).

L'ATG permet de déterminer la température de dégradation T_d d'un composé et l'ATD est utilisé pour déterminer sa température de transition vitreuse T_g .

Ces deux caractéristiques thermiques sont dépendantes non seulement du type de chaîne greffée, mais aussi du degré de la substitution (DS).

II-4-2 Analyse thermique différentielle (ATD) et analyse thermogravimétrie (ATG) :

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une méthode utilisée pour déterminer les températures correspondantes à des modifications du matériau en fonction du traitement thermique. Elle consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon (t_e) et une référence (t_r) (matériau inerte thermiquement) en fonction du temps et de la température, lorsqu'ils sont soumis à une variation programmée de température, sous atmosphère contrôlée (figure II-3). D'une manière générale, les transitions de phase et l'évaporation de solvants se traduisent par des pics endothermiques. Par contre la cristallisation, l'oxydation et certaines de décompositions se caractérisent par des pics exothermiques.

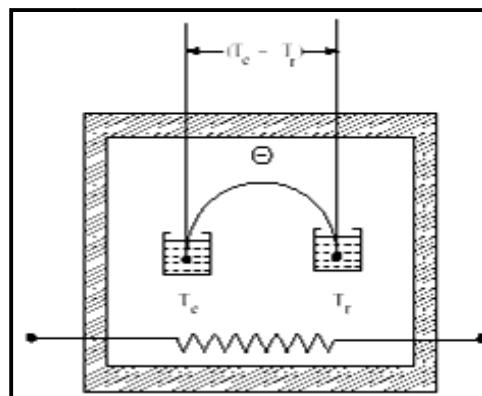


Figure II-3 principe fonctionnement du système ATD.

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

L'ATD est généralement associé à une analyse thermogravimétrie (ATG) qui permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température de traitement thermique. Cette variation de masse peut être une perte de masse (telle que l'émission de vapeurs) ou un gain de masse lors de la fixation de gaz par exemple les analyses physico-chimiques telles que l'ATD, l'ATG, l'analyse IR sont mises en œuvre pour établir les paramètres de synthèse des oxydes de gadolinium [30].

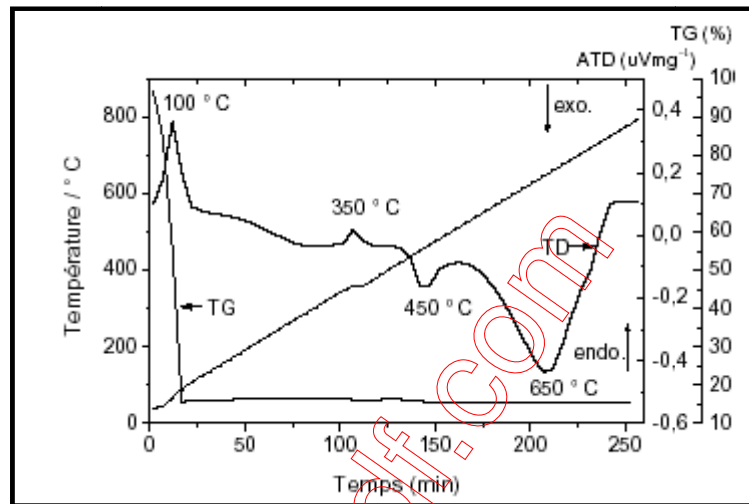


Figure II-4 Courbes ATD et ATG de l'oxyde de gadolinium non dopé.

Dans les années passées l'utilisation de l'analyse thermogravimétrie associée à la transformée de Fourier (TGA/FTIR), est la technique la plus utilisée par les scientifiques afin d'approfondir et comprendre le chemin thermique de la déchéance.

Cette technique utilisée pour approfondir la déchéance du méthacrylate du poly (méthyle) en présence de plusieurs additifs, greffé [33].

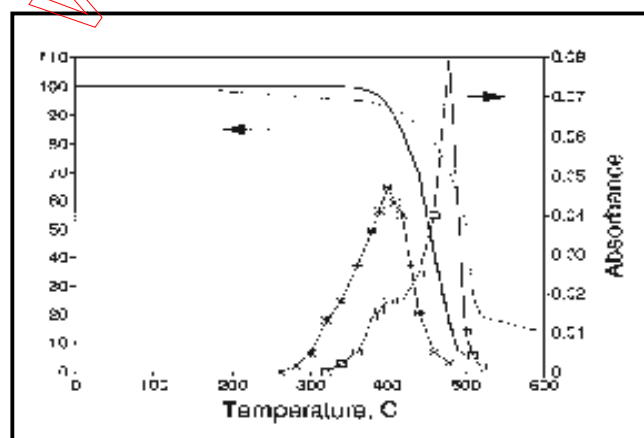


Figure II-5 : Composée des courbes de (TGA/FTIR) d'aromatiser à 909 cm^{-1} pour le copolymère de bloc de styrène-butadiène et son mélange avec de l'acide poly (vinylphosphonic).

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

II-4-3 La thermogravimétrie TG [34] :

La thermogravimétrie TG consiste à mesurer la variation de poids d'un échantillon soumis à un traitement thermique. C'est donc une analyse quantitative.

Elle permet d'étudier les phénomènes chimiques, physiques ou physico-chimiques qui se traduisent, sous l'effet de la température et sous atmosphère contrôlée, par une variation de poids [34].

Cette technique a été réalisée dans l'étude du comportement thermomécanique des mélanges réalisés à l'état fondu, à base de polystyrène modifié par différents taux de poly (chlorure de vinyle) plastifié PVC-PS, les courbes **TG** montre que Le plastifiant retarde la dégradation thermique des formulations, la perte de masse est importante pour les formulations les moins plastifiées [25].

II-4-4 Analyse thermique différentielle (ATD) :

II-4-4- a) Considérations générales :

L'Analyse Thermique Différentielle (ATD) est basée sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière pendant les transformations physiques ou chimiques [35]. On enregistre la différence de température entre l'échantillon et un corps de référence thermiquement inerte, du moins dans le domaine de température exploré. Tous changements de phase, cristallisations ou réactions chimiques qui consomment ou libèrent de la chaleur au sein de l'échantillon font naître une différence de température entre celui-ci et son environnement. Cette différence atteint son maximum quand la vitesse de production ou de consommation de la chaleur par l'échantillon cesse d'être supérieure à la vitesse d'échange de chaleur entre l'échantillon et son environnement. Elle diminue ensuite plus ou moins lentement, jusqu'à ce que l'équilibre des températures soit de nouveau atteint.

L'ATD est une technique de choix pour caractériser les phénomènes endothermiques ou exothermiques caractéristiques des minéraux argileux.

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

II-4-4- b) L'aire du pic en analyse thermique différentielle :

Jusqu'aux années quarante, il était admis que l'aire du pic d'ATD était à peu de chose près, proportionnelle à l'effet thermique du phénomène étudié. Ce n'est que dans les années 50 que fut établie l'équation de Kerr et Kulp [35]:

$$m\Delta H = gl \int_{t_a}^{t_b} \Delta T dt \quad (\text{II-1})$$

Dans cette formule, l'intégrale représente l'aire du pic (figure II-6) et gl une constante de proportionnalité, avec:

m la masse de matière réagissante;

ΔH la variation d'enthalpie par gramme de la matière réagissante;

ΔT la différence de température entre échantillon et témoin;

t le temps; t_a et t_b correspondent au début et à la fin du pic, respectivement.

Le terme gl est un coefficient de transfert de chaleur ($\text{cal.deg}^{-1}.\text{s}^{-1}$) que l'on peut décomposer en deux paramètres: l conductivité thermique ($\text{cal.deg}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{cm}$) et g coefficient de forme géométrique qui a pour dimension une longueur.

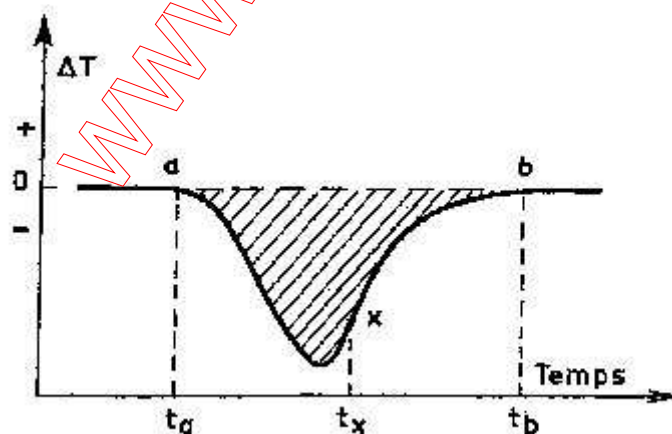


Figure II-6 : Pic ATD d'une réaction endothermique.

La partie hachurée est la surface qui correspond à l'intégrale de l'équation II-1. Au point a l'échantillon et le corps de référence sont supposés être à la même température. Ensuite la

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

réaction endothermique qui a pour siège l'échantillon, se déclenche. Quand elle est terminée, la différence de température diminue progressivement pour devenir nulle en b. Lorsque l'échantillon et le corps de référence sont de même masse on peut alors admettre que leurs chaleurs spécifiques sont voisines et susceptibles d'être confondues (surtout si on utilise le corps de référence pour diluer l'échantillon). De même, en utilisant des creusets identiques, l'échantillon et le corps témoins ont des géométries semblables, et on peut là aussi, admettre que leurs conductibilités thermiques sont voisines ainsi que leurs coefficients de transfert de chaleur g . Dans ces conditions, l'équation II-1 peut se mettre sous la forme:

$$m\Delta H = K \int_{t_a}^{t_b} \Delta T dt \quad \text{II-2}$$

ΔH (endothermique) doit être compté ici négativement, car ΔT qui représente $(T_1 - T_2)$ prend une valeur négative. T_1 et T_2 sont les températures respectives de l'échantillon et du témoin au temps $t = t_x$; K est le coefficient de transfert de chaleur pour l'échantillon, et il peut être décomposé en les termes g et l ci-dessus mentionnés.

L'équation II-2 indique essentiellement que la surface du pic est proportionnelle à la masse de matière réagissante, pour un phénomène thermique déterminé (ΔH) et un appareillage donné (g). Par contre cette proportionnalité changera, si d'un échantillon à l'autre, la conductibilité thermique (l) varie.

Toutefois, il faut admettre que des simplifications importantes ont été introduites. La température n'est pas uniforme dans l'échantillon et dans le corps de référence. Les coefficients de transmission K concernant l'échantillon et les témoins ne peuvent être confondus que si la géométrie des deux cellules, leur remplissage et leurs propriétés thermiques sont rigoureusement identiques. Enfin les chaleurs spécifiques de l'échantillon et du corps témoin sont toujours plus ou moins différentes.

Le choix du corps de référence doit être judicieux afin que les valeurs de diffusibilité soient pratiquement les mêmes pour l'échantillon et les témoins. Du reste, cette différence, même petite, évolue avec la température, et il en résulte une dérive de la ligne de base. Un bon palliatif souvent utilisé est la dilution de l'échantillon par 25 à 75% du corps témoins.

II-4-4 -c). ATD et cinétique chimique :

La réaction chimique généralement prise en considération est la suivante:

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères



X et Y représentent des espèces chimiques à l'état solide et Z est un gaz. Dans ce cas, la réaction peut être suivie en thermogravimétrie différentielle (ATD). Cette technique offre l'avantage de fournir à chaque instant la vitesse de la transformation.

L'équation généralement adoptée est celle d'Arrhenius [36] qui peut s'écrire sous la forme:

$$\frac{da}{dt} = A e^{-E/RT} (1 - a)^n \quad (\text{II-4})$$

Dans cette équation, a représente le degré de transformation, t le temps, T la température absolue, R la constante des gaz, E l'énergie d'activation. La constante A est appelée facteur de fréquence et n est l'ordre de la réaction. (1-a) représente la fraction non transformée du corps solide X qui peut être exprimée pondéralement par:

$$1 - a = m/m_0 \quad (\text{II-5})$$

m_0 est la masse initiale de X et m celle à l'instant t.

L'équation d'Arrhenius correspond à une cinétique homogène et le degré de transformation y est exprimé en termes de concentration. Cette équation a été étendue à certaines réactions hétérogènes. En ATD, le régime de chauffe est linéaire et la vitesse de chauffe b est constante. L'intégration de l'équation II-4 et le développement en série (les termes situés au delà du second ordre étant négligés) donnent:

$$(n - 1)^{-1} [(1 - a)^{1-n} - 1] = \left(\frac{ART^2}{E_b} \right) e^{-E/RT} \left(1 - \frac{2RT}{2} \right) \quad (\text{II-6})$$

Les paramètres cinétiques A, E, n, qui figurent dans les relations précédentes caractérisent essentiellement un processus hétérogène complexe et non la réaction chimique proprement dite. Ils sont de fait sous la dépendance des conditions opératoires notamment la géométrie de l'échantillon et la vitesse de chauffe.

II-4-4-d). Théorie de Kissinger [37] :

La théorie de Kissinger repose sur la similitude des courbes d'ATD et de thermogravimétrie différentielle (DTG). Cette théorie admet que le maximum de la vitesse de

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

réaction da/dt indiquée sur les courbes de DTG, correspond au maximum $(\Delta T)_m$ du pic d'ATD; on a alors:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{da}{dt} \right) = 0 \quad (\text{II-7})$$

La différentiation de l'équation II-7 conduit à:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{da}{dt} \right) = \frac{da}{dt} \left[\frac{Eb}{RT^2} - An(1-a)^{n-1} e^{-E/RT} \right] \quad (\text{II-8})$$

A la température T_m qui correspond au maximum de la vitesse de réaction, le premier terme est nul ce qui implique:

$$\frac{Eb}{RT_m^2} = An(1-a)_m^{n-1} e^{-E/RT_m} \quad (\text{II-9})$$

Où T_m et b sont respectivement la température au maximum de la vitesse de réaction et la vitesse d'échauffement utilisée. Ensuite, les équations (II-6) et (II-9) sont combinées et donnent la relation :

$$a(1-a)_m^{n-1} = 1 + (n-1) \frac{2RT_m}{E} \quad (\text{II-10})$$

Si le terme $2RT_m/E$ est petit devant 1, on peut écrire:

$$a(1-a)_m^{n-1} \approx 1 \quad (\text{II-11})$$

On arrive donc à:

$$\frac{Eb}{RT_m^2} = Ae^{-E/RT_m} \quad (\text{II-12})$$

Soit
$$\ln \left(\frac{Eb}{RT_m^2} \right) = \ln A - E/RT_m \quad (\text{II-13})$$

Cette équation qui ne dépend pas de l'ordre de la réaction, se ramène à:

$$\ln \left(\frac{b}{T_m^2} \right) = C - E/RT_m \quad \text{II-14}$$

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

L'énergie d'activation E est obtenue à partir de la pente de la droite de Kissinger: $\ln(b/T_m^2)$ en fonction de $(1/T_m)$; C est une constante.

Applications de l'ATD : [38,39]

L'ATD a de très nombreuses applications :

- Analyse des produits chimiques, pharmaceutiques, plastiques, sols, textiles, explosifs, céramiques, verres, métaux et alliages...etc.
- contrôle de la pureté, de la composition, de la stabilité, du polymorphisme, du taux d'humidité, des constantes thermochimiques.....etc. d'un composé.
- Détermination de la température de cristallisation, de fusion et de polymérisation d'un polymère.
- Mécanisme de sublimation, de formation d'un oxyde, d'une solution solide, d'un alliage (diagramme de phase).
- Cinétique et thermodynamique de la transformation des solides en fonction de la température et de l'atmosphère utilisée (réductrice, oxydante, neutre).

II-4-5. Analyse Thermogravimétrique (ATG) :

II-4-4-a) Définition :

L'ATG est une technique d'analyse dans laquelle la masse d'une substance est contrôlée en fonction de la température ou du temps lorsque l'échantillon est soumis à un programme de température ou de temps dans une atmosphère contrôlée. [39]

II-4-4-b) Principe :

L'analyse Thermogravimétrique (ATG) étudie les matériaux entre l'ambient et +1500. La chauffe d'une matière argileuse entraîne l'élimination des matières organiques, le départ de l'eau de constitution de certaines espèces minérales comme la kaolinite, la décomposition des carbonates, etc. Il est donc possible de suivre l'influence de la température sur les pertes de masse de la matière étudiée. Ceci constitue le principe de l'Analyse Thermogravimétrique (ATG).

L'ATG consiste donc à déterminer en fonction de la température les quantités de constituants volatils adsorbés ou combinés dans la matière. Les valeurs de température

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

correspondant aux pertes de masses apportent des informations complémentaires à celles obtenues par ATD.

Quelques applications de la TGA dans le domaine des plastiques sont listées ci-dessous :

- * Déterminer la quantité de charge d'un matériau en pourcentage massique.
- * Déterminer la quantité de cendres d'un matériau en pourcentage massique.
- * Caractériser la perte de masse d'un matériau sur une certaine gamme de température.
- * Caractériser la perte de masse d'un matériau . Temps à une température donnée.
- * Quantifier la perte d'eau, de solvant, ou de plastifiant ou d'additif sur une certaine gamme de température.
- * Examiner les propriétés de retardateurs de flamme (ignifugeants) d'un matériau.
- * Examiner les propriétés de combustion d'un matériau.

Applications de l'analyse Thermogravimétrique (ATG) :
Les capacités étendues de la thermogravimétrie pour la caractérisation des Matériaux sont illustrées par les exemples représentatifs suivants :

*Calibrage en Température Multipoints

L'ATG utilise un seul thermocouple pour contrôler la température du four et mesurer la température de l'échantillon. Ce concept facilite la procédure de calibrage en température et contribue de manière significative à la précision de répétabilité des températures mesurées. Le thermocouple étant positionné à proximité immédiate de la nacelle échantillon, toute réaction fortement exothermique ou endothermique influence légèrement la vitesse de chauffe. Si ces perturbations ne sont pas assez intenses pour affecter le résultat d'un essai elles créent cependant un pic facilement détectable sur la dérivée de la vitesse de chauffe. En conséquence, la fusion d'étalons métalliques standards peut être utilisée comme moyen rapide et pratique pour calibrer l'instrument. Un étalon de plomb, utilisé comme étalon de vérification, présente une température de fusion située à moins de 0,5°C de la valeur

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

théorique. La TGA peut également être calibrée en température à l'aide d'étalons de Point de Curie.

*Stabilité Thermique des Matériaux

L'analyse thermogravimétrique est très largement utilisée pour évaluer la stabilité thermique des matériaux. Ce type d'essai est utilisé en contrôle qualité pour vérifier l'uniformité des produits entrants ou sortants, et peut également être très utile pour sélectionner le matériau le mieux adapté à une application particulière. Ces courbes TGA peuvent être également utilisées pour identifier des polymères inconnus à condition que des calibrages préalables aient été effectués sur des matériaux voisins standards.

*Evaluation de l'Inflammabilité des Polymères

La décomposition rapide et l'inflammabilité des matériaux peuvent devenir de paramètres critiques lorsque ces matériaux sont utilisés dans l'industrie du bâtiment, automobile ou aéronautique. La TGA offre une méthode rapide pour déterminer l'efficacité des matériaux avec ou sans ignifugeant. Les profils TGA d'une fibre polyester pure, du même matériau comporte 6% en poids d'un ignifugeant bromé dans un cas et d'un ignifugeant expérimental dans l'autre. Les deux matériaux ignifugés présentent un profil de décomposition différent du matériau pur. L'échantillon bromé se dégrade initialement plus rapidement que l'échantillon pur. Cependant, les deux échantillons ignifugés présentent un résidu plus important que l'échantillon pur à la fin de la première perte en poids. Enfin, après décomposition totale, seul un produit comportant l'ignifugeant expérimental présente un résidu significatif. Par ailleurs, l'ensemble du processus de décomposition de ce dernier se produit à plus haute température que pour les deux autres produits. Ces résultats suggèrent que les deux ignifugeants tirent leur efficacité de mécanismes réactionnels différents. Pour l'ignifugeant bromé, sa résistance à l'inflammabilité provient de la libération de bromure d'hydrogène au cours de sa décomposition thermique. Le gaz libéré étouffe la combustion et empêche la propagation des flammes. Pour sa part, l'ignifugeant expérimental réagit probablement pour former moins de produits de décomposition inflammables, ou pour créer une barrière de surface qui interfère avec le processus de combustion.

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

*Analyse de la Composition des Matériaux

La possibilité de modifier l'atmosphère au contact de l'échantillon en cours d'essai rend la TGA particulièrement adaptée pour évaluer rapidement la composition des matériaux. Cette possibilité est illustrée par un exemple de détermination sur un élastomère plastifié. L'échantillon est initialement chauffé sous azote jusqu'à 500°C, ce qui provoque deux pertes de poids associées à l'ébullition de l'huile et la décomposition thermique du polymère. L'azote est alors remplacé par l'air et la programmation est poursuivie jusqu'à 650°C. La perte de poids supplémentaire qui apparaît correspond à l'oxydation du noir de carbone avec formation de dioxyde de carbone. Le résidu final, stable à l'air, correspond aux charges inertes et aux cendres. Dans un exemple similaire réalisé sur un échantillon de charbon et pour lequel les pourcentages d'humidité, de volatils, de carbone et de cendres ont pu être déterminés en un seul essai. Dans cet exemple, l'analyse est automatisée grâce à un commutateur de gaz et accélérée en utilisant des segments d'équilibrage automatiques à des températures isothermes prédéfinies au lieu d'une programmation en rampe continue, ce qui rend la méthode particulièrement adaptée au contrôle de routine.

*Prédiction de la Durée de Vie d'un Produit

Pour estimer la durée de vie d'un produit, il est nécessaire de pouvoir accélérer le processus de dégradation afin que les essais puissent être réalisés dans des temps raisonnablement courts. La TGA permet d'obtenir les informations nécessaires à ce type de prédiction en quelques heures comparé à des mois pour les essais de vieillissement accéléré conventionnels. Prenons l'exemple d'un échantillon de polytétrafluoroéthylène (PTFE) [40] décomposé à différentes vitesses de chauffe (2,5 ; 5 et 10°C/min). Un logiciel de cinétique calcule alors l'énergie d'activation à différents niveaux de décomposition (typiquement entre 1 % et 20%). La valeur de l'énergie d'activation est alors utilisée pour calculer les paramètres cinétiques tels que la constante de vitesse (k) ou les temps de demi-vie ainsi que la durée de vie estimée du matériau à différentes températures.

*Stabilité à l'Oxydation des Huiles Insaturées

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

La résistance à l'oxydation est un paramètre de qualité critique pour les huiles insaturées (rancissement). Une des techniques couramment utilisée consiste à chauffer l'huile dans un four et à mesurer périodiquement son augmentation de poids due à l'oxygène. La TGA permet de réaliser cette même expérience tout en suivant l'augmentation de poids en continu. L'huile est initialement chauffée sous atmosphère inerte à la température de consigne désirée, puis le gaz de balayage inerte est remplacé par l'oxygène. Le temps entre le déclenchement de l'oxygène et le seuil du gain de poids correspond à la stabilité oxydative de l'huile.

*Analyse des Gaz émanants

Si la TGA permet de déterminer la composition globale des matériaux, elle ne permet cependant pas d'identifier la nature des produits de décomposition gazeux dégagés. Par ailleurs, les pertes de poids observées incluent souvent plusieurs composants. La TGA est par conséquent souvent couplée à une autre technique analytique permettant d'obtenir des informations complémentaires.

II-4-6. La DSC (DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY) :

II-4-6-a) Définition :

La DSC (DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY) 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. [41, 42, 43].

II-4-6-b) Principe de l'appareil :

La calorimétrie à balayage différentiel est une technique utilisée pour étudier ce qui arrive aux polymères lorsqu'ils sont chauffés. 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. La fonte d'un polymère cristallin ou la transition vitreuse en sont des exemples. La première étape consiste à le chauffer, évidemment. C'est ce que l'on fait dans la Calorimétrie à Balayage Différentiel. Le polymère est chauffé dans un dispositif qui ressemble à cela :

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

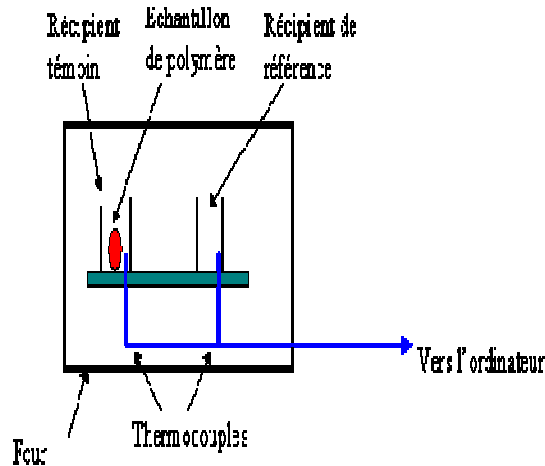


Figure II-1 : Principe de la DSC

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.

La courbe ressemblera à ceci :

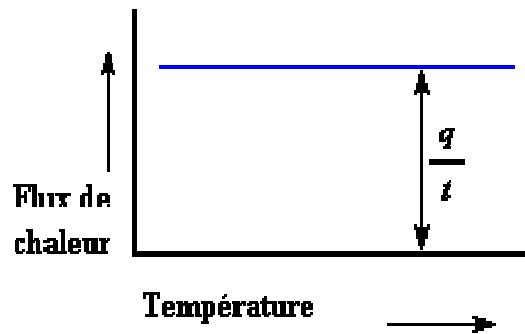


Figure II-2 : Chaleur absorbée par un Polymère en fonction de la température.

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 .

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

$$\frac{\text{Augmentation de la Température}}{\text{Temps}} = \frac{\Delta T}{t} = \text{vitesse de chauffage}$$

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.

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

Température de la transition vitreuse [44]:

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:

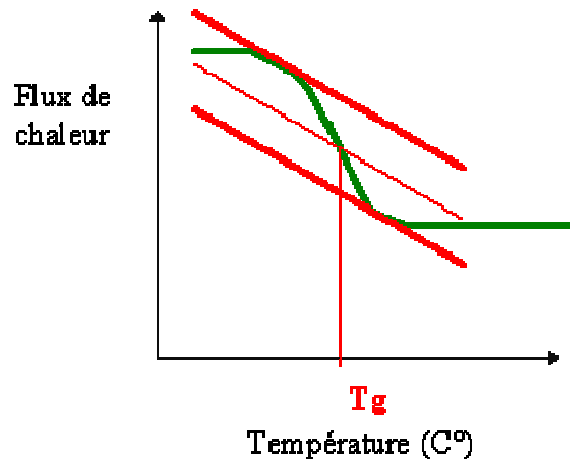


Figure II-3 : Flux de chaleur en fonction de la Température.

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. Et comme nous savons, les polymères ont une capacité de chaleur plus élevée au-dessus de la température de transition vitreuse.

Grâce à ce changement de capacité de chaleur ayant lieu à la transition vitreuse, nous pouvons utiliser la DSC pour mesurer la température de transition vitreuse d'un polymère.

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 , (Fig. II -3).

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.

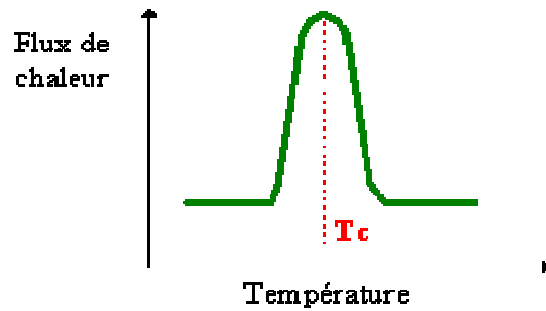


Figure II-4 : Température de cristallisation d'un polymère.

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. Si on analyse un polymère 100% amorphe, comme le polystyrène atactique, nous n'obtiendra pas de hausse sur la courbe, parce que de tels matériaux ne cristallisent pas.

En outre, parce que le polymère dégage la chaleur quand il se cristallise, nous appelons la cristallisation une transition exothermique.

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

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

thermocouple du récipient témoin) apparaît sous la forme d'un grand creux sur notre courbe de DSC.

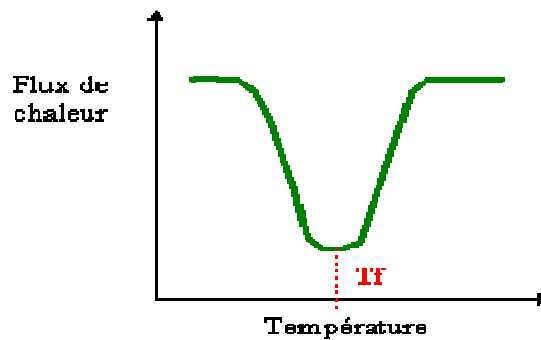


Figure II-5 : Absorption de chaleur par un polymère : température de fonte

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.

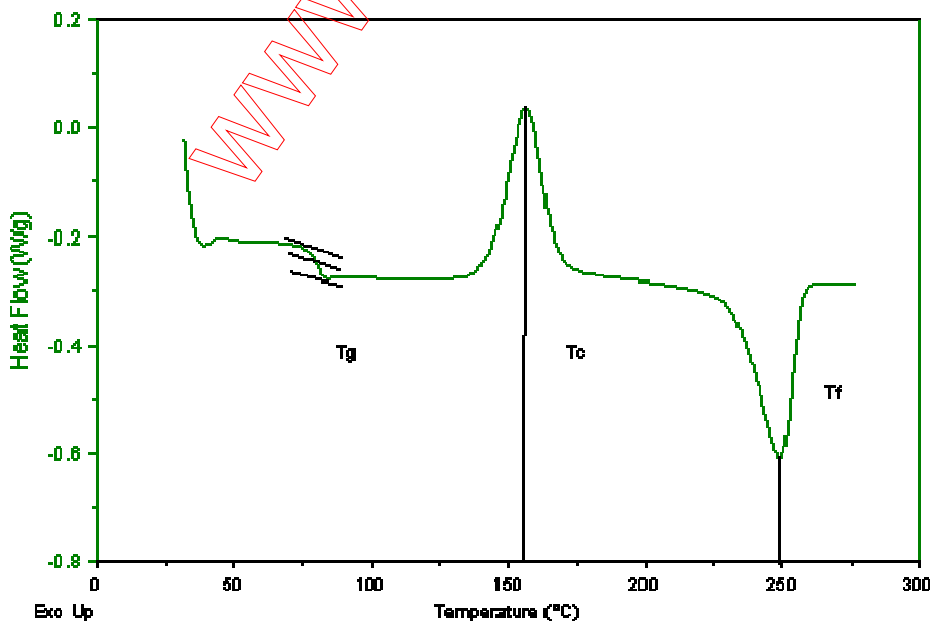


Figure II-6 : Courbe DSC du P.E.T

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

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.

Si on regarde la courbe de DSC, 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.

Pourcentage de cristallinité [45,46]:

Beaucoup de polymères sont à la fois amorphes et cristallins. La DSC nous permet de le calculer le degré de cristallinité d'un polymère

Si nous connaissons la chaleur latente de fusion, ΔH_m , il est possible de trouver la réponse.

La première chose que nous devons faire est de 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 :

$$\text{Aire} = \frac{\text{Chaleur} \times \text{Température}}{\text{Temps} \times \text{Masse}} = \frac{\text{Joule} \times \text{Kelvin}}{\text{Seconde} \times \text{Gramme}} = \frac{\text{Jk}}{\text{Sg}}$$

En règle générale, on divise l'aire par la vitesse de chauffage de la machine DSC. L'unité de la vitesse de chauffage est le K/s. Ainsi, l'expression devient :

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

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

L'expression est maintenant en Joules par gramme. Mais comme nous connaissons la masse de l'échantillon, nous pouvons la rendre plus simple encore.... Il suffit de la multiplier par la masse de l'échantillon.

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

Nous avons donc calculé la chaleur dégagée lors de la fusion du polymère.

Nous pouvons calculer la chaleur totale absorbée lors de la cristallisation du polymère. La chaleur de total dégagée pendant la fusion sera appelée $H_{f \text{ totale}}$, et nous appellerons la chaleur de la cristallisation $H_{c \text{ totale}}$.

Maintenant nous allons soustraire les deux:

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

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.

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.

Avec H' , nous pouvons connaître le pourcentage de cristallinité. Nous allons diviser H' par la chaleur spécifique de fonte H_{m^*} .

Où la chaleur spécifique de la fonte est la quantité de chaleur dégagée par une certaine quantité, habituellement un gramme, d'un polymère.

H' est en Joules, et la chaleur spécifique de fonte est habituellement donnée en Joules par gramme, ainsi nous obtiendrons une réponse en grammes que nous appellerons m_c .

$$\frac{H'}{H_{m^*}} = m_c \frac{J}{\frac{J}{g}} = g$$

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

C'est la masse totale de polymère qui était cristallin au-dessous de T_c .

Divisons ce nombre par la masse de notre échantillon, m_{total} , nous obtenons le pourcentage de l'échantillon qui était cristallin.

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

$$\text{Fraction cristalline} \times 100 = \% \text{ cristallinité}$$

C'est aussi pour obtenir le pourcentage de cristallinité que l'on utilise la machine DSC.

II-4-6-c. Applications DSC :

Quelques applications de l'analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage dans le domaine des plastiques ou des polymères sont listées ci-dessous :

- * 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).
- * Exécuter un test de stabilité sous oxygène, Durée d'Induction de l'Oxydation (OIT : Oxidation Induction Time)
- * Comprendre et quantifier les cinétiques de réaction d'un matériau thermodurcissable pendant sa cuisson.
- * Comparer le degré de cuisson d'un matériau par rapport à un autre.

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

- * 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.

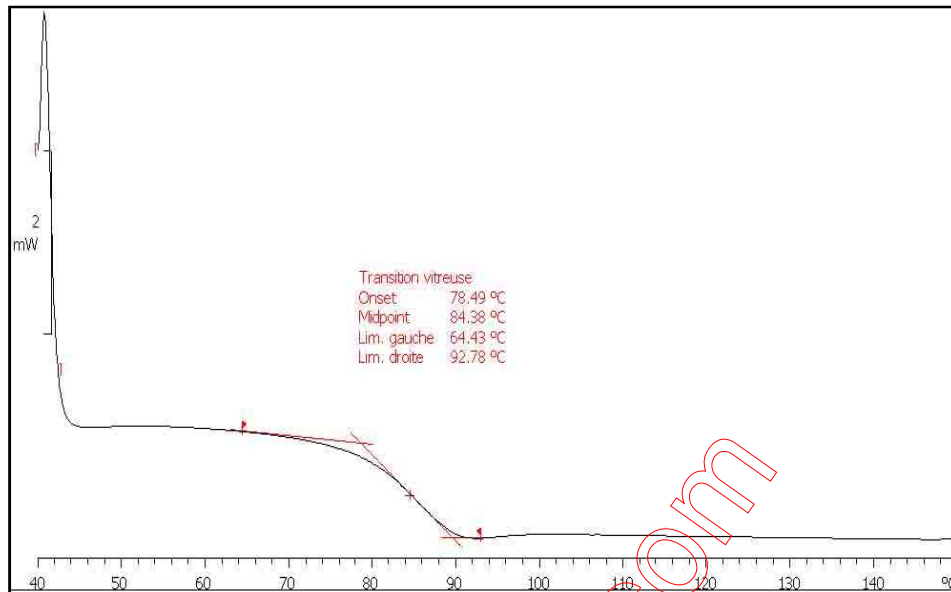
Les possibilités étendues de la DSC pour la caractérisation des matériaux sont illustrées par les exemples représentatifs suivants :

II-4-5-d. Histoire Thermique des Matériaux Thermoplastiques [47]:

La structure interne des thermoplastiques est fortement affectée par l'histoire thermique subie par le matériau au cours de sa transformation. En particulier, une vitesse de refroidissement plus ou moins rapide depuis l'état liquide peut engendrer une structure plus cristalline ou plus amorphe. La présence d'une transition vitreuse en DSC indique une structure amorphe, alors que la présence d'un pic endothermique de fusion indique une structure cristalline. Un matériau trempé présente une structure totalement amorphe comme le prouve l'intensité de sa transition vitreuse. Cette structure se réarrange au chauffage en une structure cristalline plus stable (pic exothermique de recristallisation) avec fusion à plus haute température. En revanche, le matériau refroidi lentement présente une structure fortement cristalline comme en témoignent l'absence de pic de recristallisation et une très faible amplitude de la transition vitreuse. Cet exemple montre que la DSC est méthode de choix pour étudier l'effet des conditions de transformation sur la structure des matériaux. Elle permet également de simuler les différentes conditions de transformation afin d'obtenir un produit de structure bien définie. D'autre part, le pourcentage de cristallinité peut être déterminé directement en comparant la chaleur de fusion du produit analysé à celle d'un étalon de cristallinité connue. De la même manière, il est souvent possible de déterminer la composition d'un mélange de polymères en comparant les pics de fusion relatifs à chaque composant dans le mélange avec le pic de fusion de chaque composant pris séparément. C'est le cas par exemple des mélanges polyéthylène/polypropylène. Ce type de détermination n'est valide, cependant, que si les échantillons utilisés ont subi la même histoire thermique.

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

Thermogramme d'un polymère thermodurcis ("thermodurcissable") et mesure de sa température de transition vitreuse (Tg)



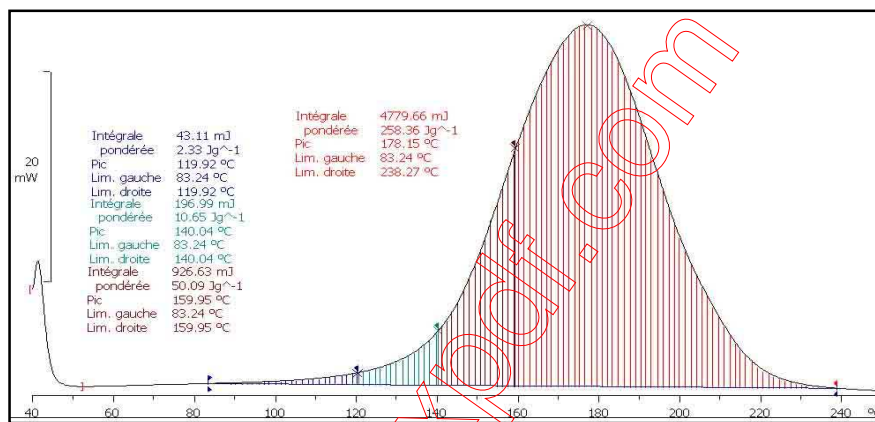
Evaluation de la Polymérisation des Résines Thermodurcissables [48] :

Les résines thermodurcissables représentent une autre classe de polymères qui, initialement sous forme de poudre ou de liquide, réagissent avec la température et le temps pour former un matériau solide. Ce processus réactionnel, appelé communément cuisson, implique une réticulation, c'est à dire la formation de liaisons entre les chaînes de la résine. Une fois réticulé, les thermodurcissables ne peuvent plus être fondus et remoulés. 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). Des logiciels de cinétique sont disponibles pour évaluer et modéliser la plupart des mécanismes réactionnels. Les trois

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

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. Les courbes d'iso conversion à 95% de polymérisation montrent en revanche que ces deux résines nécessitent des conditions de transformation différentes.

Thermogramme de la réaction d'un mélange de monomères (thermodurcissable) et intégrations partielles et totale de l'exotherme de la réaction de polymérisation (réticulation).



Détermination de la Pureté Calorimétrique des Produits Pharmaceutiques :

La DSC peut déterminer avec précision la pureté des produits chimiques de grande pureté (purs à 97% ou plus par mole) à l'aide du logiciel de pureté calorimétrique. La technique est fondée sur le fait que, dans un produit, la concentration en impureté est inversement proportionnelle à son point de fusion; en conséquence, l'augmentation de la concentration en impureté diminue la température de fusion et élargit la zone de fusion. Quelques milligrammes seulement de produit suffisent pour une détermination précise du degré de pureté sans calibrage par rapport à un étalon pur de référence. L'opérateur sélectionne simplement les limites d'intégration du pic de fusion, et le logiciel calcule le pourcentage de pureté par mole.

Stabilité des Matériaux à l'Oxydation

Chapitre II : Méthodes d'analyse des Polymères

La stabilité à l'oxydation est une propriété finale importante pour un grand nombre de matériaux dont les plastiques, les huiles et lubrifiants ainsi que les produits alimentaires. Bien que d'autres facteurs tels que la température ou l'exposition aux ultraviolets interviennent dans la durée de vie à long terme d'un matériau, l'attaque par l'oxygène atmosphérique est généralement le facteur déterminant. Des additifs spéciaux, appelés antioxydants, sont souvent ajoutés au matériau de base pour améliorer sa résistance à l'oxygène, c'est à dire sa stabilité à l'oxydation. Les transformateurs sont donc amenés à comparer les effets de la nature et de la quantité d'antioxydant ajouté au matériau de base afin d'atteindre le meilleur compromis durée de vie/prix. L'oxydation étant un processus exothermique, la DSC permet de déterminer avec précision le seuil d'oxydation risquant de réduire prématurément la durée de vie d'un matériau donné.

Stabilité des Emulsions [49] :

Dans les émulsions, la structure de l'émulsifiant, la formulation de l'émulsion et le procédé de mise en œuvre influencent la qualité du produit final. La DSC permet d'évaluer rapidement les émulsions d'eau dans une huile en suivant l'abaissement du point de congélation de l'eau présente. La température de seuil du pic de cristallisation peut être utilisée pour déterminer la quantité de surfactant utilisée, alors que sa forme rend compte de la stabilité de l'émulsion. Un seul pic clairement défini indique que l'émulsion est bien dispersée et que les gouttelettes d'eau sont pratiquement toutes de même diamètre. Plusieurs pics (comme dans cet exemple) indiquent des gouttelettes de tailles différentes. Par ailleurs, la présence des deux pics additionnels indique respectivement une distribution bimodale de la taille des gouttelettes et une démixtion. Ces derniers phénomènes indiquent une émulsion de mauvaise qualité.