

METHODES D'ANALYSE

I INTRODUCTION :

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 (chimique, 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 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-1 Méthodes spectroscopiques :

(IRTF ou infrarouge à transformée de Fourier, UV visible ultraviolets, RMN résonance magnétique nucléaire, RPE résonance paramagnétique électronique,

Raman, diélectrique,.....) et spectrométriques (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 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 Méthodes thermiques :

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

ATM : analyse thermomécanique

ATG : analyse thermogravimétrique

AMD : 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-3 Méthodes chromatographique :

CPG : chromatographie en phase gazeuse

CPG : chromatographie par perméation de gel

CLHP: 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....)

III La spectroscopie Infrarouge :

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 [6].

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 aux opérations 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 [29].

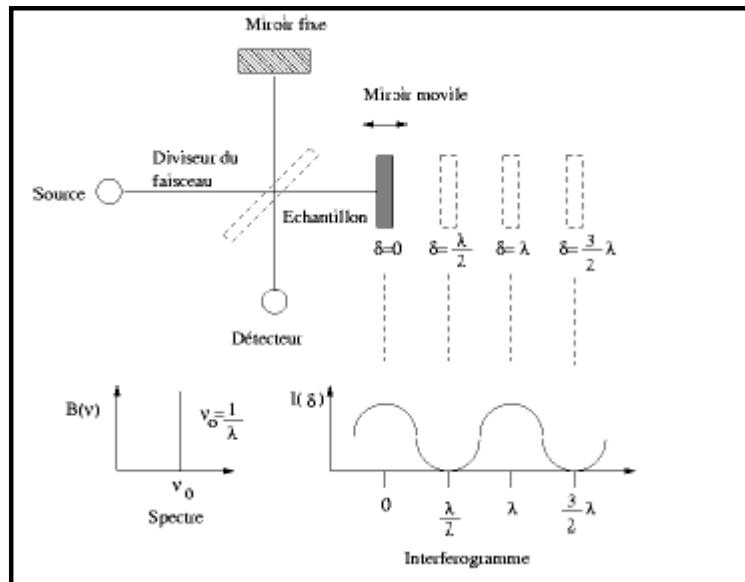


Figure - 17 - Spectrophotomètre IRTF (Schéma de principe).

L'échantillon à analyser est éclairé par un faisceau infrarouge qui la traverse en excitant la structure des molécules le constituant.

Le Détecteur qui reçoit le faisceau transmis capte un ensemble de raies, qui forment ce qui est appelé un spectre.

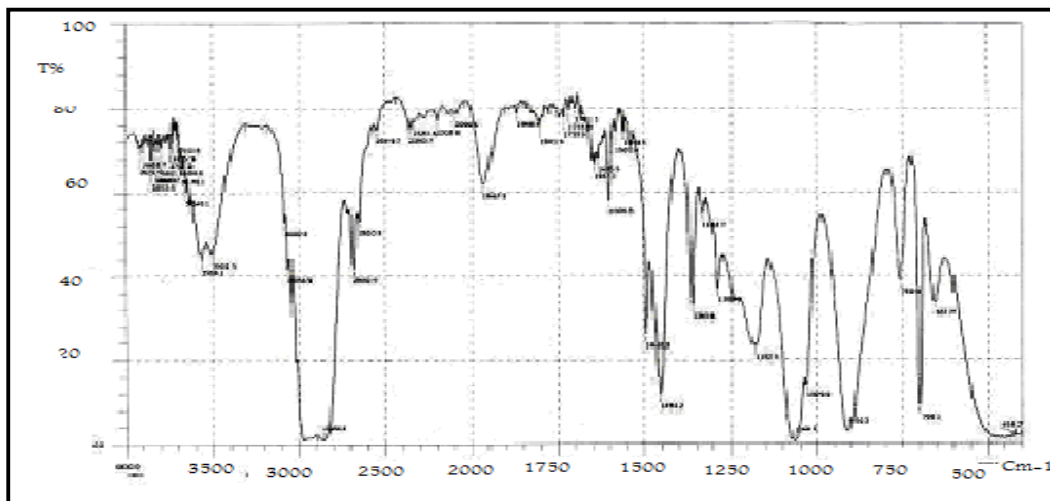


Figure – 18 - : spectre IR de polystyrène.

III-1 Précautions d'usage :

- Les techniques classiques de préparation des échantillons (par pastillage avec de la poudre de KBr, par réalisation de films ou de pyrolysats) restent très souvent préférables aux techniques connexes (couplage microscopie/IRFT, ou analyse de surface par réflexion atténuée (ATR) qui ne sont pas adaptables à tout type d'échantillons (par exemple des échantillons contenant des charges minérales comme mica). [6].

IV Les analyses thermiques :

IV-1 Caractéristiques thermiques :

Des caractéristiques thermiques des polymères sont couramment déterminés 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 utilisée 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 substitution (DS).

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

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une méthode que nous avons 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-19-). 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.

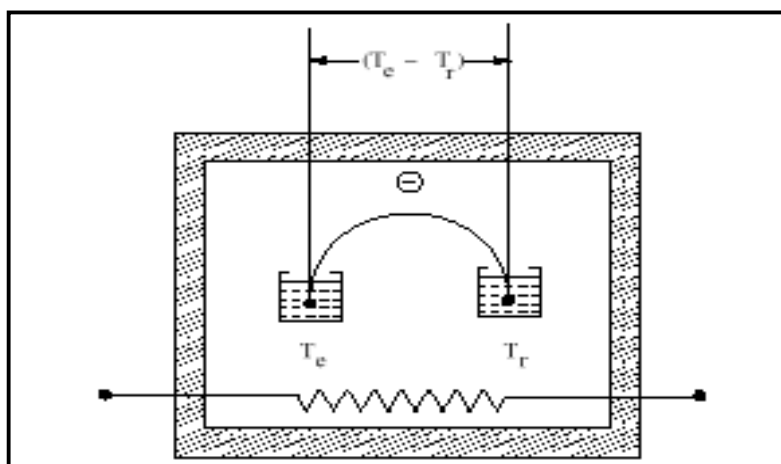


Figure -19-principe fonctionnement du système ATD.

L'ATD est généralement associée 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.

Dans les années passées l'utilisation de l'analyse thermogravimétrique associée à transformée de Fourier (ATG/IRTF), 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 [30].

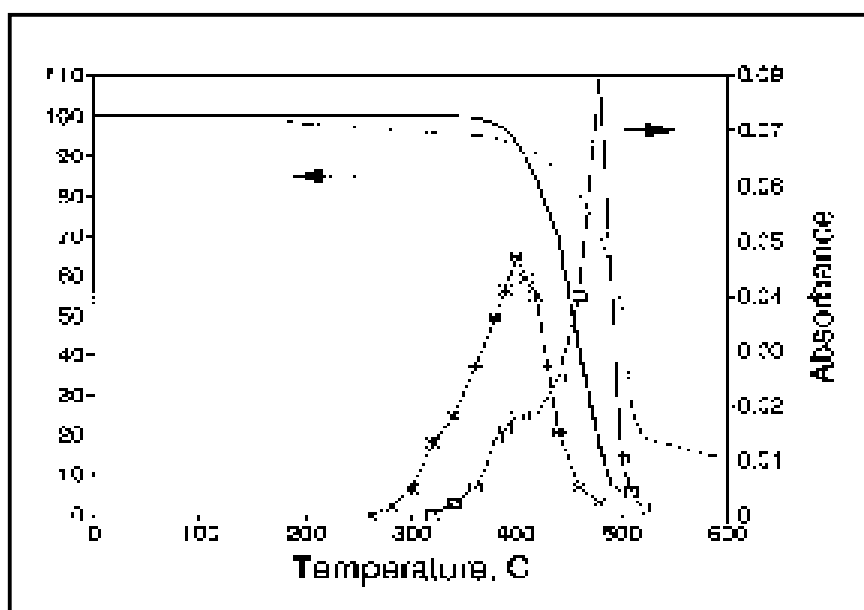


Figure - 20- courbes de (ATG/IRTF) d'aromatiser à 909 cm^{-1} pour le copolymère bloc de styrène-butadiène et son mélange avec de l'acide poly (vinylphosphonique).

IV. 3 La thermogravimétrie TG :

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 [31].

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-P, 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 [32].

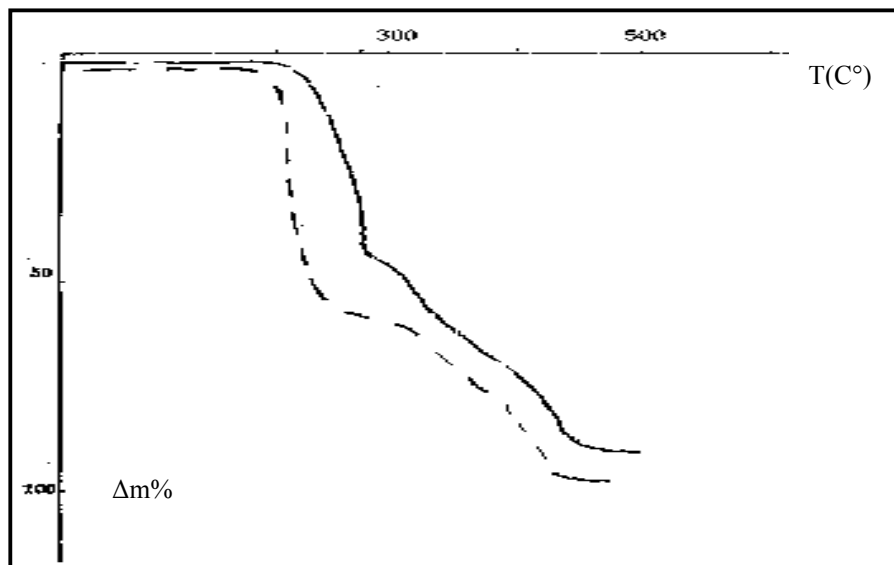


Figure – 21- : Les courbes TG de mélange PVC/PS : 80/20 avec différents taux de plastifiant DOP :

Courbe N°= 1 Mélange : PVC/PS : 80/20 +50% DOP —

Courbe N°= 2 Mélange : PVC/PS : 80/20 +26 % DOP...