

---

## Chapitre IV : Méthodes d'analyse

### IV.1. Analyses physico - chimiques des polymères

#### IV.1.1 Introduction :

Les matières plastiques industrielles sont généralement des mélanges complexes de macromolécules, elles-mêmes hétérogènes sur le plan structural avec des adjuvants et éventuellement des charges. Il est facile de prévoir que dans la pratique, les problèmes d'analyse pouvant se poser à des degrés de difficulté très différents allant de l'identification sommaire à l'étude d'un détail particulier de la microstructure du polymère ou au dosage d'une impureté à l'état de traces.

Les différentes méthodes physico-chimiques permettant l'analyse des polymères évoluent rapidement dans le sens d'une simplicité croissante. La rapidité avec laquelle on peut obtenir un grand nombre d'informations et de possibilités de leur utilisation empirique font que l'ingénieur (utilisateur) ne peut plus ignorer un certain nombre de ces méthodes.

Cette analyse physico-chimique des polymères fait l'objet de plusieurs fascicules ou les principales méthodes sont :

- Spectroscopie infrarouge IR.
- Spectrométrie électronique SM.
- Spectroscopie d'absorption UV-Visible.
- Chromatographie en phase gazeuse (CPG).
- Analyse thermique différentielle "ATD"
- Chromatographie liquide (C L.)

#### IV.1.2 Cas particuliers des méthodes d'analyses destructives

Les méthodes destructives sont fondées sur la fragmentation des macromolécules en unités plus petites accessibles au moyen classique d'analyse.

Bien qu'indirectes, dans la mesure où il est nécessaire de faire des hypothèses sur le mécanisme de fragmentation pour remonter à la structure initiale, ces méthodes se révèlent irremplaçables dans de nombreux cas où il est impossible de réaliser des échantillons convenables pour une méthode non destructive.

Trois méthodes sont principalement utilisées pour la fragmentation des macromolécules

- La fragmentation thermolytique "pyrolyse"
- La fragmentation chimique
- La fragmentation radiolytique [74].

### IV.1.3 Approche empirique ou semi - empirique de l'analyse des polymères

Comme en chimie organique classique, l'ensemble des propriétés physiques (températures de fusion et d'ébullition, densité, indice de réfraction), l'ensemble des informations contenues dans un spectre ou un chromatogramme, peut être considéré comme une empreinte digitale de l'échantillon étudié.

Cette empreinte n'est pas parfaite et il peut être nécessaire de traiter par recoupement les informations obtenues par plusieurs méthodes différentes pour acquérir une certitude, toutefois on pourra l'utiliser dans la grande majorité des cas pour une approche empirique ou semi-empirique de l'analyse d'un matériau ; prenons l'exemple d'un praticien qui doit identifier un échantillon, disposant des données spectrométriques ou chromatographiques mais incapable d'interpréter les détails; deux possibilités se présentent:

- Il sait que son échantillon se trouve dans une gamme limitée de matériaux qu'il peut se procurer, il pourra alors réaliser une étude comparative directe.
- Cette étude comparative est impossible, il essayera alors de trouver la solution du problème dans la littérature.

Dans certains cas, plusieurs laboratoires universitaires et industriels peuvent se grouper pour constituer des banques de données spectrométriques ou chromatographiques. L'analyse des matières plastiques est amenée à des méthodes qui appartenaient encore récemment au domaine réservé de la recherche grâce à l'informatique.

Si l'interprétation des données sur la structure fine ou sur certains détails de la composition des plastiques relève de la recherche, leur acquisition ne doit pas être pour autant négligée par le praticien.

L'utilisation de ces données sur un plan comparatif permettra de différencier deux polymères de même nature chimique mais d'origine distincte, d'après leurs irrégularités structurales et leurs impuretés. Or nul ne peut nier l'intérêt pratique de connaître la provenance d'un matériau [75].

## IV.2 Méthodes d'analyses diverses

### IV.2.1 La thermogravimétrie

#### 1. Principe :

La dégradation thermique des matériaux se traduit souvent par l'émission de substances volatiles: eau de cristallisation, molécules provenant du craquage des modifications de structure (thermogravimétrie), elle apporte des informations intéressantes sur le mécanisme de dégradation et peut être utilisée sur le plan analytique.

Le schéma de principe est donné en **Figure.5**, dans le cas qui nous intéresse, la méthode expérimentale la plus courante est celle qui consiste à faire croître la température de l'échantillon de façon linéaire avec le temps et à enregistrer l'évolution de la masse de ce dernier [76].

Les thermogrammes se présentent généralement comme indiqué sur la **Figure.6** [77]

## 2. Application aux polymères

Les appareils commerciaux les plus courants permettent l'étude d'échantillons de masse initiale comprise entre environ 1 mg et 1 g.

Notons au passage que la masse et la géométrie de l'échantillon qui gouvernent les transferts thermiques au sein de la matière et éventuellement la diffusion des réactifs ou des produits, peuvent influencer notablement la cinétique de dégradation. Il est donc nécessaire d'utiliser des échantillons comparables sur le plan de la masse et de la surface spécifique. Des vitesses de montée en température de l'ordre de 2°C/min sont couramment employées. Dans ces conditions, la température de début de dégradation de la majorité des polymères industriels se trouve située entre 150° et 500 °C [74].

### IV.2.2. L'analyse thermique

On sait que certaines propriétés physiques des polymères, par exemple: le coefficient de dilatation, le module d'élasticité, la capacité thermique etc...., varient avec la température, ces variations étant particulièrement marquées au voisinage des températures de transition ou de changement d'état. Ces dernières étant caractéristiques de la structure et de la composition des polymères, on pourra envisager leur utilisation sur le plan analytique.

On conviendra d'appeler analyse thermique toute méthode de détermination de ces caractéristiques fondée sur l'étude de la variation d'une propriété physique avec la température.

En principe, on dispose d'un large éventail de possibilités par exemple, on peut envisager d'utiliser la perméabilité aux gaz ou l'indice de réfraction pour application vraiment générale, la plus répandue étant l'analyse thermique différentielle A T D [78].

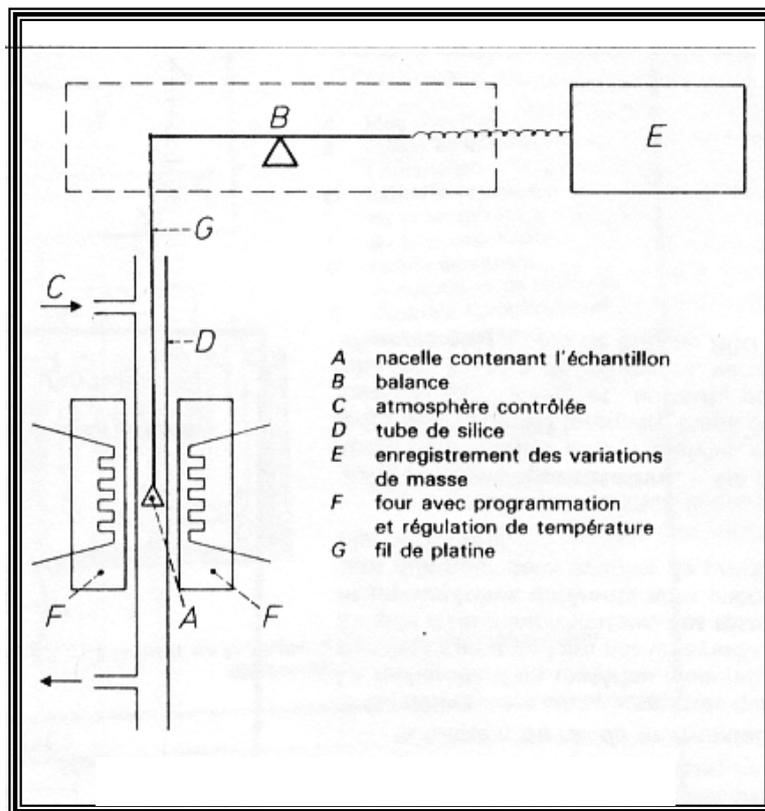


Figure.5 : Schéma de principe d'un appareil de thermogravimétrie

### IV.2.2.1 L'analyse thermique différentielle A T D

#### 1. Principe

L'ATD a fait l'objet d'un nombre important de publications et nous nous contenterons d'en décrire très brièvement le principe.

La température  $T$  du four est constante, elle croit selon un programme déterminé et l'on enregistre la différence de température  $T$  entre l'échantillon et une substance de référence qui ne présente pas de transitions ou de changements d'état dans le domaine de température considéré (alumine pure par exemple).

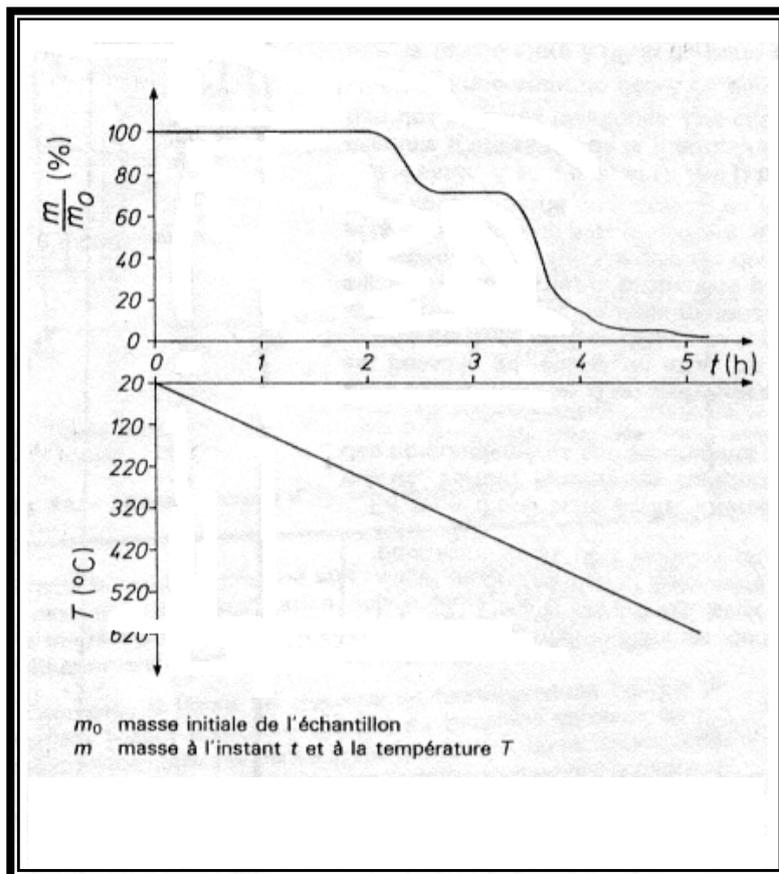


Figure.6 : Allure d'un thermogramme pour détermination de la perte de masse en fonction du temps et de la température

Une variante qui connaît actuellement beaucoup de succès dans le domaine des polymères, consiste à mesurer directement la quantité d'énergie échangée par l'échantillon avec le milieu [analyse enthalpique ou (calorimétrique) différentielle D S C " différentiel scanning calorimetry"] grâce à des appareils sophistiqués, permettant de mettre en œuvre des programmes complexes de température avec cycles, paliers, etc.

Dans de larges domaines de températures (**par exemple** : -150, +1000 °C pour les polymères) et pouvant fonctionner en atmosphère contrôlée et éventuellement sous pression [79].

## 2. Applications aux polymères [80,81]

### a- Identification à l'aide d'atlas de thermogrammes

Le thermogramme d'un polymère industriel contient suffisamment d'informations, pour que l'on puisse envisager de l'utiliser dans des applications d'analyse quantitative.

L'existence de collections importantes de thermogrammes (par exemple la collection Stadler plus de 700 thermogrammes de matières plastiques) permet d'envisager une approche empirique utilisant éventuellement des polymères, par exemple les polyesters insaturés.

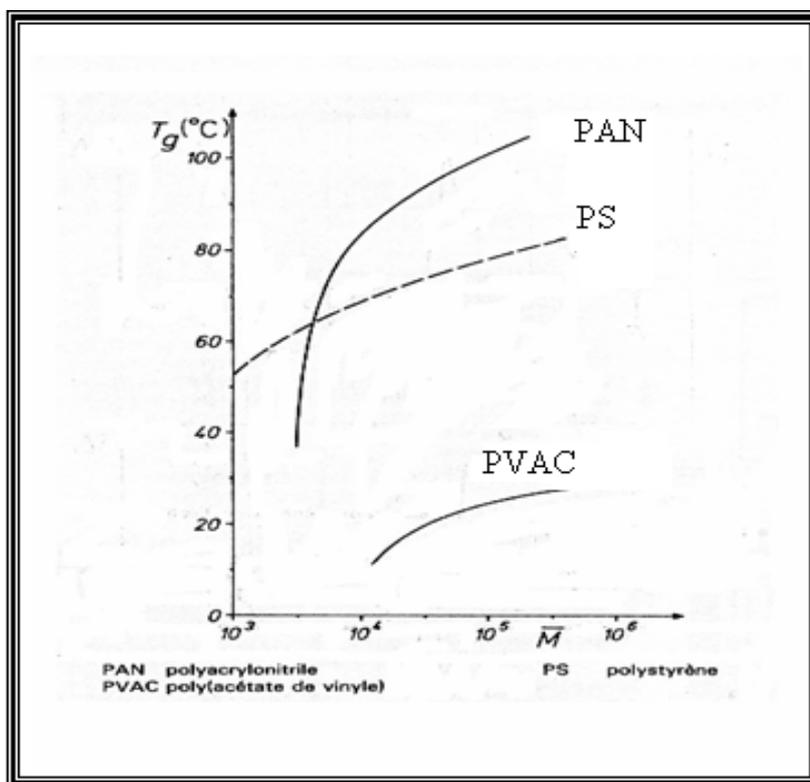
**b- Analyse de mélanges de polymères et de systèmes composites**

Si les méthodes spectrométriques se révèlent les plus intéressantes pour l'identification de mélanges de polymères très différents par leurs structures (par exemple: mélange de polystyrène et du polybutadiène), elles peuvent présenter des difficultés dans le cas où les polymères appartiennent à la même famille et contiennent les mêmes types de groupements chimiques, par exemple: mélange de polyéthylène basse densité et polyéthylène haute densité. Dans ce cas l'ATD est probablement la méthode d'analyse la plus rapide et la plus efficace

On peut en dire autant pour les composites du type emballages multicouches avec pellicule cellulosique, polyéthylène ou PVC, etc....

**c- Transition vitreuse dans les polymères et les copolymères linéaires**

La température de transition vitreuse  $T_g$  dépend d'un certain nombre de facteurs structuraux tels que l'orientation, la stéréorégularité, la présence de groupes latéraux (avec des groupes polaires volumineux  $T_g$  croît, avec des ramifications aliphatiques  $T_g$  décroît) avec la masse molaire **Figure.7**.



**Figure .7 :** Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la masse macromoléculaire moyenne

#### d- Fusion des polymères linéaires

La température de fusion des polymères linéaires est comme la température de transition vitreuse, une fonction croissante de la masse macromoléculaire.

Le polyéthylène pour lequel on peut disposer de polymères de référence très proches de la perfection cristalline (paraffines normales), a fait l'objet de nombreuses études; la cristallisation, le phénomène exothermique peut également être étudié par ATD.

#### e- Etude de la dégradation thermique et de la combustion

L'ATD fréquemment couplée à la thermogravimétrie et à l'analyse des produits volatils de dégradation (CPG, SM,...) est un outil particulièrement puissant pour l'étude de la thermo dégradation et de la combustion des polymères car elle fournit des renseignements exploitables à la fois sur le plan pratique (température de début de dégradation, exo ou endothermicité, études comparatives) et sur le plan fondamental (étude cinétique, identification des mécanismes etc...).

### IV.2.3. Spectroscopie infrarouge I.R

Parmi toutes les méthodes d'analyses des polymères, la spectrophotométrie infrarouge (I.R) occupe une place privilégiée pour trois raisons:

- elle fournit aux matières plastiques des informations extrêmement abondantes concernant la structure des macromolécules, mais aussi concernant la nature et la concentration des adjuvants et des charges éventuelles, ou morphologie (cristallinité, orientation etc...)
- elle donne lieu à une littérature très abondante, il existe par ailleurs des ouvrages spécialisés dans le domaine des polymères et plusieurs atlas de spectres spécifiques aux matières plastiques ont été publiés.
- le coût des appareils et leur facilité d'emploi mettent cette méthode à la portée des laboratoires les plus modestes [25].

Il y a un peu plus d'une dizaine d'années, la spectroscopie infrarouge était pratiquée à l'aide d'instruments dispositifs et leurs sensibilités restreintes limitaient fortement l'emploi de cette technique, mais de nos jours, les applications de la spectroscopie infrarouge connaissent un essor fabuleux depuis l'introduction des méthodes interférométriques, ou les appareils modernes sont basés sur un interféromètre de type Michelson **Figure.8** et grâce notamment aux opérations de traitement mathématique de l'interférogramme par des algorithmes rapides de transformée de Fourier permettant ainsi la reconstruction d'un spectre en fréquence. Cette révolution a donné naissance à une nouvelle génération d'instruments à la fois performants en vitesse d'acquisition et en sensibilité.

L'analyse des longueurs d'onde s'effectue de façon temporelle grâce à un codage par modulation de fréquences; toutes les longueurs d'ondes sont vue en même temps par le détecteur et sont ensuite discontinuées numériquement par analyse de Fourier[64].

SE : une lame mince à faces parallèles

$M_1$  et  $M_2$  : deux miroirs plans orthogonaux,

l'un est fixe, l'autre mobile.

S : une source de rayonnement IR.

D : un détecteur.

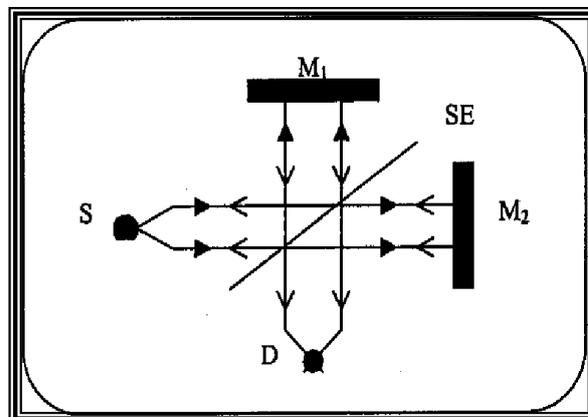


Figure.8 : Interféromètre de Michelson

#### IV.2.3.1 Pour les copolymères et les mélanges industriels

Les mesures quantitatives dans le cas d'un copolymère ou d'un mélange de polymères et d'adjuvants, le spectre global est sensiblement la somme des spectres des différents composants, avec éventuellement en plus quelques nouvelles bandes caractéristiques de l'interaction entre ces composants.

Les recouvrements partiels ou totaux de bandes font qu'une bonne partie des informations est difficilement utilisable directement, cependant dans des systèmes relativement simples (binaires ou ternaires), quelques pics isolés peuvent suffire pour une identification sûre [80].

#### IV.2.3.2 Utilisation de routine de la spectroscopie infrarouge

**a- La spectroscopie IR :** est utilisée en routine pour des identifications de polymères et pour des analyses quantitatives de co-monomères, d'adjuvants ou d'irrégularités structurales bien déterminées dans des familles relativement homogènes de matériaux (contrôle de la production) [82].

#### **b- Identification des polymères :**

On opère généralement non pas par interprétation directe du spectre à identifier mais par comparaison avec des spectres de référence de matières connues.

On dispose pour cela de plusieurs atlas, mais le nombre actuel de polymères commerciaux est tels (plusieurs milliers) que la recherche de spectre de référence doit être orientée. Ces critères d'orientation peuvent être divers :

- les critères fonctionnels, le matériau est-il thermoplastique, thermo rigide, transparent, thermostable, sous forme de film, d'objet injecté, chargé de fibres de verre, ces derniers permettent en général de limiter la recherche à quelques familles de polymères.
- les critères physico-chimiques, densité, température de fusion, allure de combustion, fonctions chimiques, qui sont détectables à première vue dans le spectre I.R etc...[25]

### c- Etude de la dégradation thermique

Les transitions structurales intervenant au cours de la dégradation thermique et surtout de la thermo-oxydation peuvent être suivies par infrarouge [25].

## IV.3. Caractérisations mécaniques

### IV.3.1. La Traction :

Essais de base pour les plastiques homogènes ; elle permet de déterminer la contrainte à la rupture, l'allongement à la rupture, le module d'élasticité.

Une éprouvette de géométrie parfaitement définie **Figure.9** est encastrée à ces deux extrémités dans des mors ou des mâchoires. L'un de ces mors fixe est relié pour la mesure des efforts à un système dynamométrique par une rotule de telle sorte que l'axe des efforts soit confondu avec celui de l'éprouvette, l'autre mors mobile est relié à un système d'entraînement à vitesse de déplacement plus rarement ou de charge constante **Figure.10** [82].

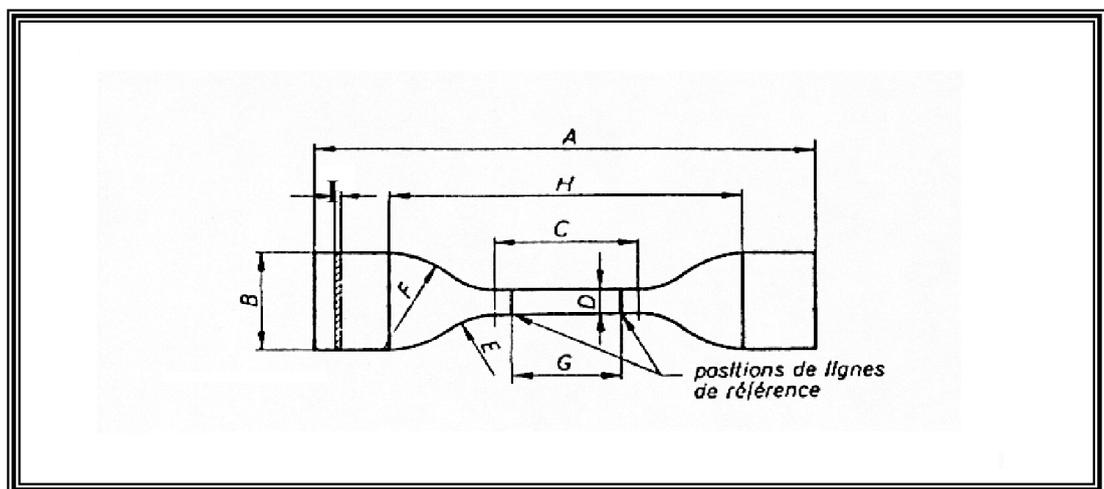
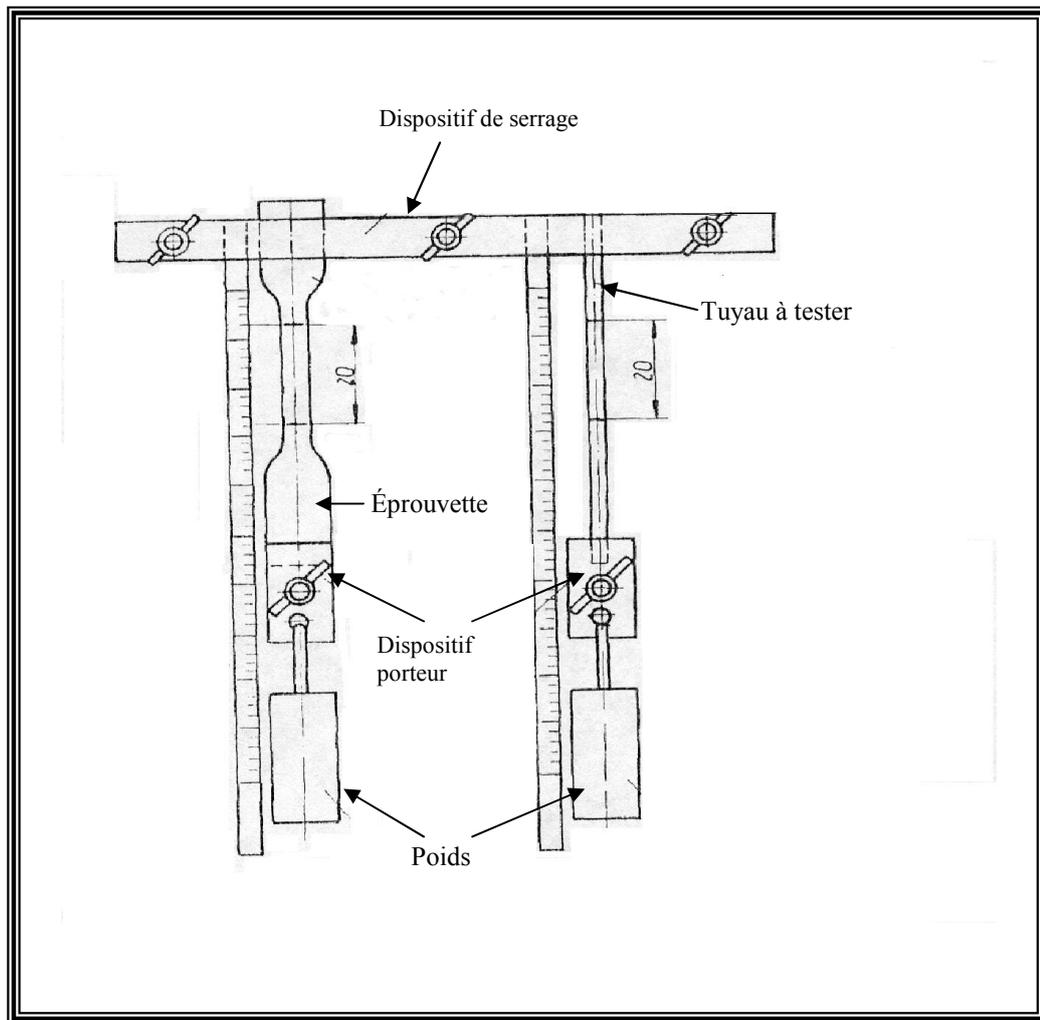


Figure.9 : Eprouvette altère pour test de traction

Dimensions:

A Longueur totale minimale	75.00	mm
B Largeur des extrémités	$12.5 \pm 1.0$	mm
C Longueur de la partie calibrée	$25.0 \pm 2.0$	mm
D Largeur de la partie calibrée	$4.00 \pm 0.4$	mm
E Petit rayon	$8.00 \pm 1.0$	mm
F Grand rayon	$12.5 \pm 2.0$	mm
G Distance entre les lignes de référence	$20.0 \pm 1.0$	mm
H Distance initiale entre mâchoires	$62.5 \pm 5.0$	mm
I Epaisseur	2.00	mm



**Figure.10** : Schéma d'un appareil de l'essai de traction à la rupture

La contrainte à la rupture a été calculée en accord avec la relation suivante :

$$R(\sigma) = F / S$$

F: la force appliquée (N)

S: section de l'éprouvette (mm<sup>2</sup>)

L'allongement à la rupture a été calculé à partir de la relation

$$\text{All \%} = \frac{l - l_0}{l_0} \times 100$$

**All** : allongement à la rupture en %

*l* : allongement final mesuré en mm , *l*<sub>0</sub> : allongement d'essai initial mesuré en mm

### IV.3.2 Essai de la dureté

La dureté d'un matériau est la résistance de celui-ci à l'enfoncement d'un pénétrateur de forme et de dimension données (bille en acier ou un cône en diamant).

On appelle indice de dureté de pénétration Shore ou plus couramment dureté Shore A ou Shore D, le résultat de la mesure effectuée selon un mode opératoire bien déterminé et réalisé à l'aide d'un duromètre Shore A ou d'un duromètre Shore D.

L'éprouvette peut avoir une forme quelconque (carrée, rectangulaire ou disque) à condition que les dimensions permettent l'obtention d'au moins cinq mesures en des emplacements différents distants entre eux d'au moins 6 mm et distants des bords de l'éprouvette d'au moins 12 mm. La face de l'éprouvette sur laquelle doit être effectuée la mesure doit être aussi plane que possible. Il est préférable d'utiliser des éprouvettes à deux faces parallèles de telle sorte à avoir la face d'essai plane et horizontale.

La dureté Shore est exprimée de la manière suivante :

$$\text{Dur. Shore } X = M$$

X : étant la lettre correspondante au type de duromètre Shore utilisé : A ou D.

M : valeur moyenne calculée.

### IV.3.3 Essai de résistance a la pénétration à température élevée

On dépose les échantillons dans l'appareil d'essai et on les soumet à poids de charge égale à 200 g puis on les met dans l'étuve pendant une heure à température fixée.

Après l'écoulement de la durée d'essai, les échantillons sous contrainte, sont refroidis en les arrosant à l'eau.

En pratique une incision transversable ou longitudinale à l'endroit de l'empreinte **(Figure.11)**. [83]

On mesure la profondeur de pénétration à l'aide d'un microscope de mesure, on détermine l'épaisseur de paroi moyenne de l'échantillon, hors de l'empreinte suivant la formule :

$$\text{Empreinte} = e_1 - e_2$$

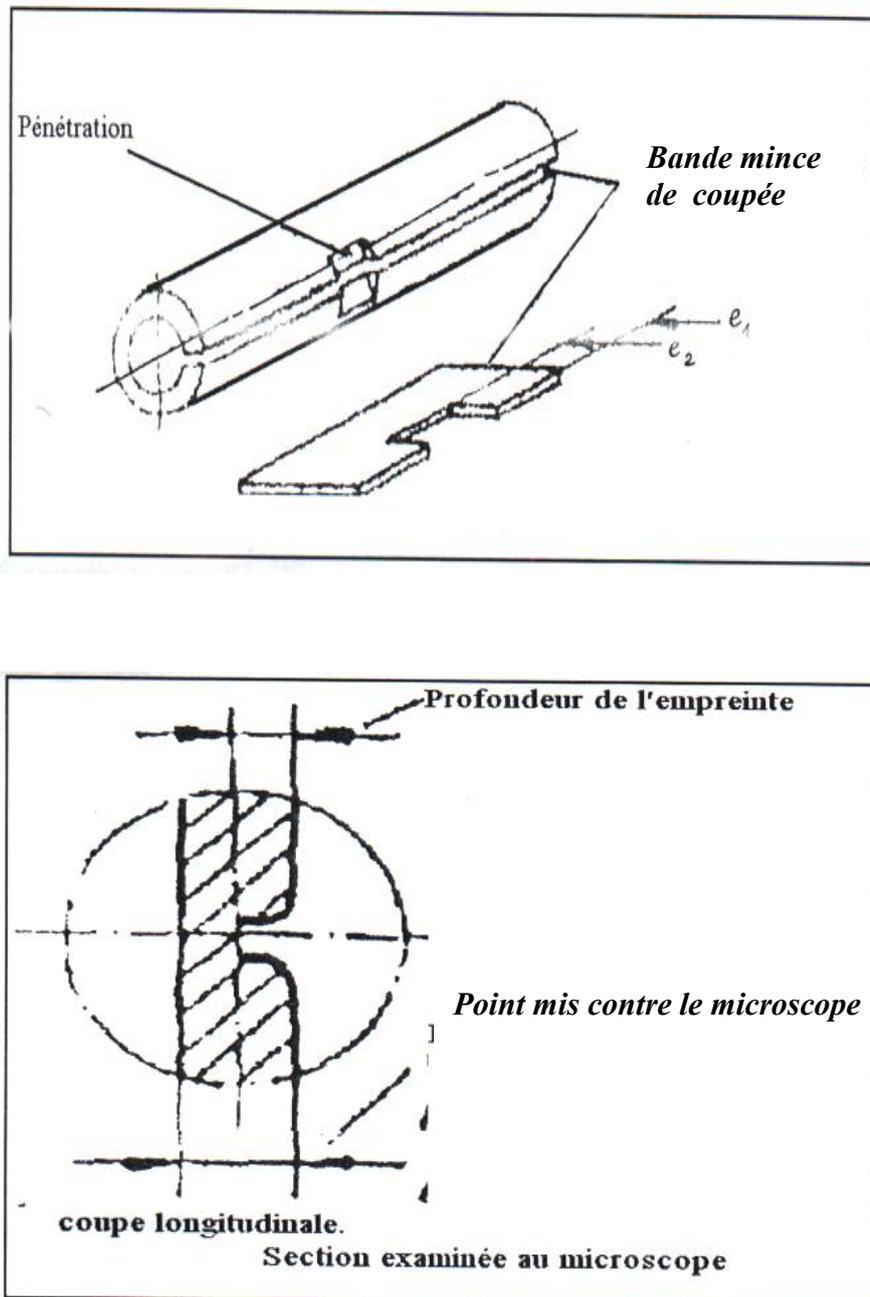


Figure.11 : Mesure de la profondeur de l'empreinte

#### IV.3.4 Perte de masse

Tous les essais évoqués précédemment sont des essais instantanés c'est-à-dire permettant de déterminer les caractéristiques du matériau à court terme, il est certain qu'en fonction des conditions d'utilisation, ces caractéristiques vont évoluer dans le temps, il est donc nécessaire d'envisager des essais à long terme qui tiennent compte des contraintes mécaniques.

La perte de masse se base sur la pesée de l'échantillon avant et après le traitement thermique La perte de masse a été calculé à partir de la relation suivante:

$$\mathbf{P = \Delta P / S}$$

P: perte de masse g/mm<sup>2</sup>

$\Delta P$  : différence de poids en g.

S: la surface de l'éprouvette en mm<sup>2</sup>, ou cette surface est calculée à l'aide de la relation suivante:

$$\mathbf{S = \frac{180 \times E + 1256}{100}}$$

E : épaisseur de l'éprouvette en mm.