

Notions fondamentales

I- Introduction

La chimie moderne a donné naissance à l'industrie des matériaux organiques de synthèse dont leur apparition a entraîné le monde dans une révolution comparable à celle de la métallurgie au dernier siècle [1], le terme de polymère est très ancien puisque des 1866 Berthelot mentionnait que « le styrolène (le styrène actuel), chauffé à 200°C pendant quelques heures, se transforme en un polymère résineux ». N'était-ce pas le premier polymère synthétique reconnu ? C'est probable. Il n'en demeure pas moins que la notion de polymère, dans le sens que nous lui donnons aujourd'hui, a dû attendre les années 1920, avec les travaux de **STAUDINGER** (prix Nobel 1953) pour être acceptée.

Les polymères sont partout, ils sont utilisés dans tous les aspects de la vie quotidienne et il n'est plus question de les ignorer.

Avec l'amélioration de leurs propriétés ils ont perdu leur mauvaise réputation et plus que jamais, on peut dire : « Il n'y a pas de mauvais polymères, on n'en connaît que de mauvaises applications. »

Dans le tableau I-1 sont sélectionnées quelques dates importantes qui ont jalonné la progression d'un domaine en pleine expansion beaucoup parmi elles correspondant à la découverte de nouveaux matériaux, suivie de leur développement. Il est important de ne pas oublier l'effort de recherche réalisé en amont de ces succès industriels ainsi que le très remarquable accroissement des connaissances qu'il a généré [2].

Tableau I-1 : Grandes dates de l'histoire des polymères [2]

1838 :A.PAYEN réussi à extraire du bois un composé de formule $(C_6H_{10}O_5)$ auquel il donne le nom de cellulose.

1844 :C.GOODYEAR met au point la vulcanisation du caoutchouc naturel.

1846 :C.SCHONBEIN obtient la nitrocellulose, premier polymère « artificiel », par action d'un mélange sulfo-nitrique sur la cellulose.

1866 :M.BERTHELOT découvre que « le styrolène, chauffé à 200°C pendant quelques heures, se transforme en un polymère résineux ».

1883 :H.de CHARDONNET obtient une « soie artificielle » par filage d'un collodion à base de nitrocellulose.

1907 :A.HOFMANN réalise les premiers caoutchoucs synthétiques par polymérisation de diènes conjugués.

1910 :L.BAEKELAND met au point le premier procédé industriel de production d'un polymère synthétique ; les polymères formo-phénoliques sont produits sous le nom de « bakélite ».

1919 :H.STAUDINGER introduit la notion de macromoléculaire puis réalise la polymérisation de nombreux monomères éthyléniques. Il peut être considéré comme le père de la science macromoléculaire.

1925 :T.SVEDBERG apporte la preuve de l'existence des macromolécules en mesurant leur masse molaire par ultracentrifugation.

1928 :K.MEYER et H.MARK relie la structure chimique à la structure cristallographique des polymères.

1933 :E.FAWCETT et R.GIBSON, ingénieurs de I.C.I (Royaume-Uni), réalisent la polymérisation radicalaire de l'éthylène sous haute pression.

1938 :W.CAROTHERS (Du Pont de Nemours) et son équipe préparent les premiers polyamides synthétiques (connus sous le nom de « nylons »).

1942 :P.FLORY et M.HUGGINS proposent une théorie des solutions macromoléculaires.

1943 :O.BAYER synthétise les premiers polyuréthanes.

1947 :T.ALFREY et C.PRICE proposent la théorie de la copolymérisation en chaîne.

1953 :K.ZIEGLER découvre la polymérisation de l'éthylène sous basse pression.

1954 :G.NATTA obtient et identifie le polypropène isotactique.

1955 :M.WILLIAMS, R.LANDEL et J.FERRY proposent une relation entre le temps de relaxation des chaînes et la température de transition vitreuse.

1956 :M.SZWARC établit les principes des polymérisations « vivantes », à partir de ses travaux sur la polymérisation anionique du styrène.

1957 :A.KELLER obtient et caractérise les premiers monocristaux macromoléculaires.

1959 :J.MOORE met au point la chromatographie d'exclusion stérique.

1960 : Découverte des élastomères thermoplastiques et mise en évidence des morphologies correspondantes.

1974 : Développement des polyamides aromatiques par la firme Du Pont de Nemours.

1980 : W.KAMINSKY et H.SINN découvrent l'effet des aluminoxanes, la polymérisation des oléfines amorcée par les métallocènes.

1982:Une équipe de Du Pont de Nemours, dirigée par O.WEBSTER découvre la polymérisation par transfert de groupe des monomères acryliques et donne le temps à une multitude de travaux de recherche sur le contrôle de la polymérisation de ces monomères.

1982 :T.OTSU introduit la notion de contrôle des polymérisations radicalaires, cette notion sera appliquée par E.RIZZARDO ET D.SOLOMON (1985) puis par M.GEORGE (1992), à la polymérisation contrôlée du styrène.

1986 :D.TOMALIA réalise la synthèse des premiers dendrimères.

1992 :D.TIRREL synthétise le premier polymère parfaitement iso moléculaire par ingénierie génétique.

1994 :M.SAWAMOTO et K.MATYJASZEWSKI mettent au point la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome.

2000 : Après plus de vingt années de travaux sur les polymères conducteurs intrinsèques, H.SHIRASKAWA A.J.HEEGER A.G.McDIARMID sont récompensés par prix Nobel de Chimie.

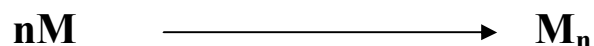
II- Définition des polymères

Qu'appelle-t-on polymère ? Plusieurs réponses peuvent être données, mais pour l'instant, seule l'une d'elles est proposée.

La définition la plus généralement acceptée est celle d'un système formé par un ensemble de macromoléculaires de grande dimension, issues de l'assemblage covalent d'un grand nombre d'unités répétitives plus communément appelées unités (ou motifs) monomères.

Les édifices macromoléculaires ainsi définis ont des dimensions moléculaires caractérisées par leur masse molaire très supérieure à celles des molécules simples, il en résulte, pour le polymère résultant des propriétés nouvelles utilisables, en particulier dans le domaine des matériaux [2].

Le processus dont on a parlé peut être schématisé comme suit :



Où **M** est la molécule de monomère, **M_n** est la molécule de polymère.

n : le nombre de motifs monomères de la macromolécule (le degré de polymérisation) [3].

Lorsque les motifs élémentaires sont tous identiques, le polymère est appelé homopolymère, dans le cas contraire c'est à dire de nature différentes on les appelle copolymères [4].

III-Classification des polymères organiques

Il existe plusieurs modes de classification selon les propriétés retenues pour les caractériser. Nous indiquons ci après les classifications les plus courantes selon leur :

III-1-Origine

On peut les classer en trois catégories :

- **Les polymères naturels** sont issus des règnes végétal ou animal. Leur importance est considérable [2].

Parmi ces polymères on peut citer les polymères biologiques dont la cellulose est formée de motifs glucoses et les protéines qui sont des polyamides formés de motifs d'acides aminés. Leur importance économique et leur rôle dans les mécanismes vitaux lourds ont assuré une place de premier ordre depuis les trois dernières décades [5].

- **Les polymères artificiels** sont obtenus par modification chimique de polymères naturels de façon à transformer certaines de leurs propriétés. On cite comme exemple, les esters cellulosiques : (nitrocellulose, acétate de cellulose...) ont toujours connu une certaine importance économique.
- **Les polymères synthétiques** totalement issus du génie de l'homme, sont obtenus par polymérisation de molécules monomères [2].

Cependant on peut remarquer que les structures réalisées par synthèse sont souvent proches de celles des polymères naturels.

III-2 Domaine d'application [2]

Il est difficile de proposer une classification exhaustive tant que la variété des propriétés a multiplié les applications des polymères comme matériaux en trois grandes catégories :

- **Les polymères de grande diffusion** (encore appelés polymères de commodité) dont la production annuelle s'évalue par millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien pour tous. Le polyéthylène, le polystyrène, le PVC et quelques autres sont à classer dans cette catégorie d'une importance économique considérable.
- **Les polymères techniques** ont des caractéristiques mécaniques qui leur permettent de se substituer de plus en plus aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques...). Pour de nombreuses applications, les polyamides, les poly acétals... font partie de cette famille.
- **Les polymères spéciaux** (ou polymères de fonction) présentent généralement une propriété spécifique qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photoactifs, thermostables, adhésifs... etc.

III-3 Structure et dimensionnalité

Les polymères peuvent encore être classés en trois catégories :

- **Polymères linéaires (ou monodimensionnels)**

Pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre (éventuellement) élevé mais fini d'unités monomères, de tels systèmes correspondant à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire peut être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun une unité monomère figure-1 [2].

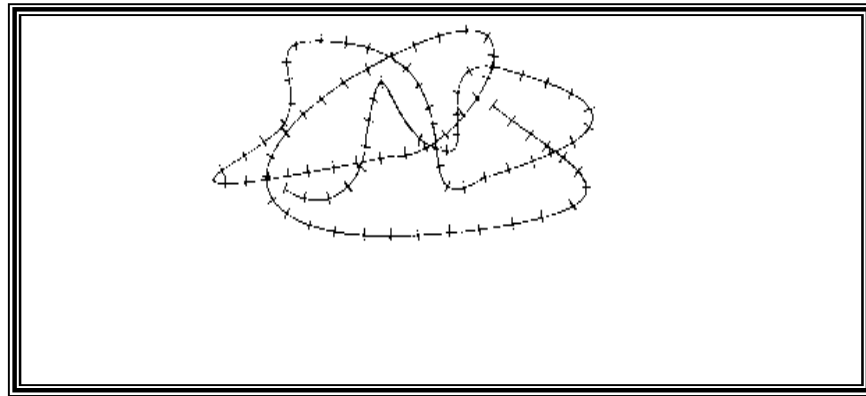


Figure-1 Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire

- **Polymères bidimensionnels** : dont certains peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine ...) dans le domaine des polymères synthétiques se sont encore des curiosités de laboratoire. Ils se présentent sous la forme de feuilles bidimensionnelles, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples figure-2.

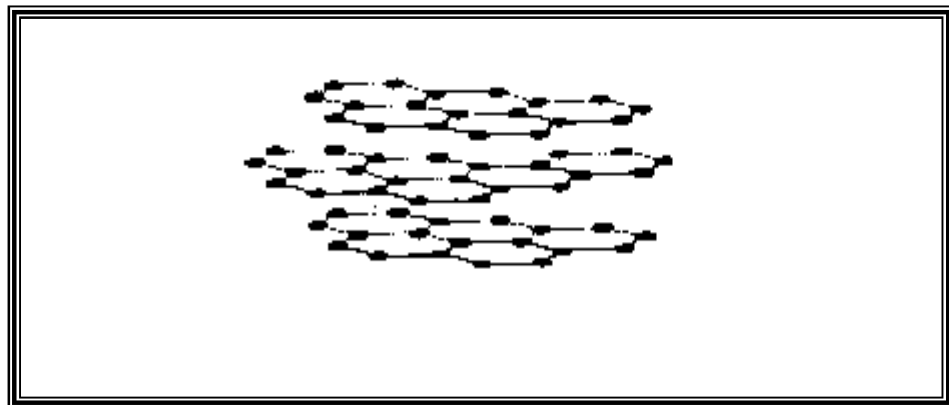


Figure-2 Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel
" le carbone graphite"

- **Polymères tridimensionnels** : qui résultent de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux ou encore de la réticulation (formation d'un réseau tridimensionnel) par voie physique ou chimique, de polymère linéaire. 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. Ils représentent environ 30% des polymères industriels, ils sont beaucoup moins élastiques que linéaires [7].

III-4 Leur nature chimique

- **Polymère minéraux** : sont constitués par des chaînes renfermant un seul corps simple comme, le diamant, le graphite, le phosphore et le soufre, ou par des chaînes renfermant plusieurs hétéronomes comme les silicates, les acides polyphosphoriques et les chlorures de polyphosphonitriles[8].
- **Polymères organiques** : c'est la classe la plus riche, ils constituent presque la totalité des polymères d'utilisation courante, les principaux polymères organiques de synthèse sont : les polyoléfines, les polyvinylyles, les polyamides, les polyesters, les polyacryliques et les polydiènes [8].
- **Polymères mixtes**: sont doués de propriétés intéressantes dont une bonne résistance thermique (300-350°C). L'hétéroatome peut être soit dans la chaîne principale soit dans les motifs latéraux [8].

N.B _____

La classification selon la structure est extrêmement importante puisque toutes les propriétés des systèmes macromoléculaires, celles mécaniques en particulier, sont très fortement influencées par la dimensionnalité des systèmes polymériques.

III-5 Comportements thermiques [9]

- **Thermoplastiques** : soumis à une élévation de température modérée, les polymères deviennent mous mais sans modification de liaisons chimiques.
- **Thermodurcissables** : les températures élevées provoquent des réactions de pontage et réticulations irréversibles qui conduisent à des réseaux rigides tridimensionnels.
- **Thermoélastiques** : l'objectif des recherches actuellement est la mise au point de polymères capables de conserver l'élasticité à des températures modérément élevées, à fin de palier à la limitation thermique qui est un point faible des élastiques actuels.

IV- Stéréochimie des polymères

La formation des chaînes macromoléculaires par les réactions de polymérisation, donne lieu à de nombreuses possibilités d'irrégularités structurales. En polymérisation vinylique les motifs monomères peuvent s'unir régulièrement dans le même sens (enchaînement tête à queue) ou en sens inverse (tête à tête et queue à queue) .

D'où on peut distinguer plusieurs types de polymères vinyliques qui diffèrent entre eux par la configuration spatiale de leurs carbones asymétriques, ainsi si :

- Tous les carbones asymétriques ont la même configuration spatiale R ou S, on parle de polymère *isotactique*.
- Lorsque la configuration spatiale des atomes asymétriques est inversée à chaque addition d'une molécule de monomère, on obtient un polymère *syndiotactique*.
- Dans le cas où la configuration spatiale peut être alterner sans suivre aucun ordre, on obtient un polymère *atactique*. [10 ,11]

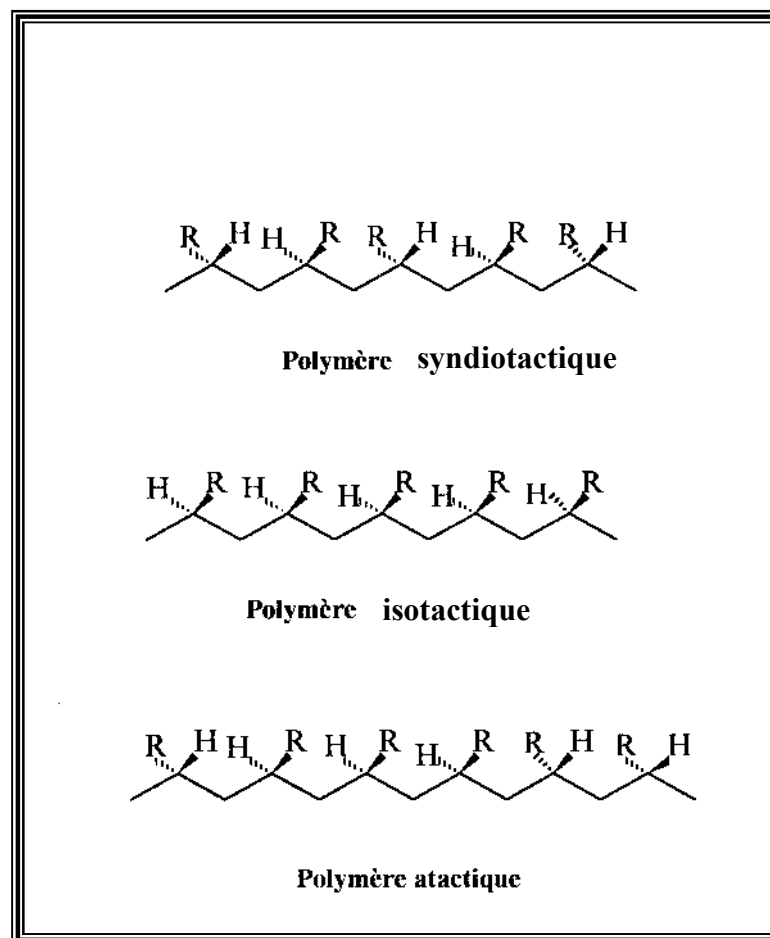


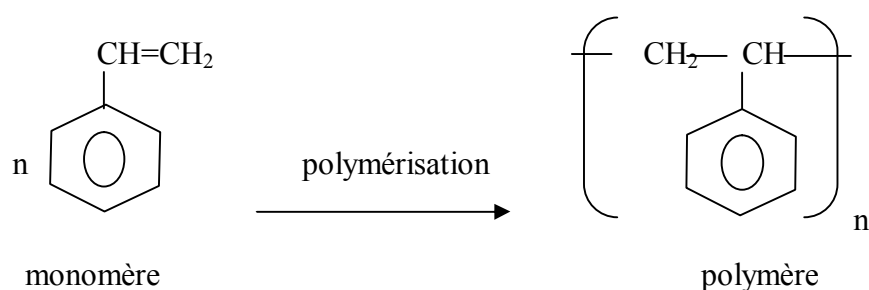
Figure3 -Trois types stéréochimiques fondamentaux de polymères

V- Polymérisation

Les polymères sont synthétisés en reliant les molécules de monomères entre elles par des liaisons chimiques covalentes.

Cette réactivité chimique de monomères résulte de la présence de groupements fonctionnels capables de former des liaisons chimiques avec d'autres molécules de monomères [12].

Ce processus peut être expliqué par l'exemple suivant :



Où n est le degré de polymérisation.

La polymérisation peut se faire en masse, en solution, en suspension et en émulsion.

V-1 Polymérisation en masse

Réalisée en ajoutant un catalyseur au monomère liquide, où deux cas peuvent se présenter :

- a) le polymère est soluble dans le monomère et le liquide devient de plus en plus visqueux.
- b) le polymère est insoluble, il se précipite et le monomère s'adsorbe sur la surface du polymère. Cette méthode est peu employée pour la fabrication de grande quantité de polymère, on l'utilise néanmoins pour la fabrication de glaces ou de blocs de polyméthyl - méthacrylate (ce corps est soluble dans le monomère) [13] .

V-2 Polymérisation en solution

Le monomère est en solution dans une grande quantité de solvant, qu'il faut ensuite évaporer, cette méthode est peu employée [14].

V-3 Polymérisation en suspension

Le monomère catalysé est dispersé dans une solution aqueuse par agitation énergique, se fragmente en sphères ; contrairement à la première méthode. La chaleur de la réaction peut-être aisément évacuée. Les stabilisateurs de suspension (talc, alumine, bentonite) sont ajoutés pour empêcher l'agglomération des particules. Le lavage des perles permet l'élimination des impuretés pour obtenir des produits purs [15].

V-4 Polymérisation en émulsion

L'utilisation d'agent émulsifiant (savons, acides gras sulfonés) conduit à une émulsion de particules plus petites que dans le cas précédent.

La polymérisation s'effectue à l'aide d'un catalyseur soluble dans l'eau. Ce procédé favorise l'obtention de produits de masses moléculaires plus grandes, mais l'inconvénient majeur est l'élimination très difficile des agents émulsifiants [15].

Mélanges et alliages

I- Introduction

Les polymères sont les matériaux qui se développent le plus rapidement sur le plan structural. Ils occupent une place très importante dans l'économie mondiale. Environ un tiers de la production des plastiques courants est utilisée pour la fabrication des mélanges de polymères [26].

Lorsque les polymères sont dégradés parce que leurs propriétés sont trop faibles pour les emplois envisagés, la voie des alliages et des associations physiques donne de bons résultats [16].

Les matériaux polymères sur le marché répondent sans doute pour moitié à l'addition de charges et d'additifs organiques et minéraux [17].

Le concept de mélanger physiquement deux polymères existants ou plus pour obtenir de nouveaux produits ou pour résoudre un problème qui n'a pas été développé, maintenant attire l'intérêt répandu et l'utilisation commerciale.

La connaissance prospère de ce concept exige différentes mises en œuvre et des techniques pour développer de nouveaux polymères.

Les mélanges de polymères sont souvent reportés par la contraction « polyblends » et quelque fois comme « alliages » un terme emprunté de métallurgie [18].

Les propriétés d'un mélange polymérique dépendent de sa composition, des propriétés de ses composants, des régimes de mélangeage et des processus technologiques ainsi que de la compatibilité des mélanges [19].

II- Intérêt des mélanges et alliages

Les mélanges de polymère s'offrent plusieurs avantages économiques, il est évident qu'élaborer un matériau nouveau à partir de polymère déjà connu est moins coûteux et plus rapide que d'en synthétiser un, dont les propriétés ne sont pas connues à partir d'un monomère.

Ce qui est recherché c'est l'addition des propriétés favorables des composants en gommant les défauts individuels. Dans d'autres cas l'addition d'un polymère moins onéreux abaisse le prix de l'alliage sans trop perdre sur les propriétés techniques recherchées, c'est le cas du mélange compatible [21,22].

Les premières tentatives de mélangeage de polymères, pour obtenir des propriétés intermédiaires entre celles des constituants, sont aussi anciennes que les polymères synthétiques eux mêmes et sont le plus souvent soldées par des échecs attribués à l'absence de miscibilité des polymères entre eux.

Dans les années soixante, la réalisation de structures macromoléculaires nouvelles, telles que copolymères séquencés, greffés, PS choc , ABS a montré que cette non miscibilité des polymères pouvait être mise à profit pour obtenir des propriétés originales différentes de celles des polymères constitutifs [23].

Ainsi la recherche des relations structures-propriétés des systèmes hétérogènes, a permis de développer de nouveaux matériaux, par simple mélangeage de polymères conventionnels.

Par ailleurs d'un point de vue écologique, les mélanges de polymères sont utilisés pour encourager le recyclage des déchets des matières plastiques [24].

Les efforts se sont orientés vers le développement de mélanges dont le nombre de constituants peut parfois atteindre six. Ces matériaux sont obtenus par des procédés réactifs ou par contrôle de la stabilité de la morphologie [25].

Il est donc intéressant dans un premier temps, d'examiner les causes thermodynamiques du phénomène de non miscibilité.

III- Thermodynamique des mélanges de polymères [26,27]

Il n'existe aucune théorie générale prenant en compte à la fois la polymolécularité, le nombre de constituants du mélange et la structure chimique (homopolymère ou copolymère) des mélanges macromoléculaires.

L'analyse est généralement simplifiée dans le cas de deux homopolymères A et B isomoléculaires [23].

La thermodynamique est essentielle pour comprendre le comportement des mélanges de polymères .Le premier problème qui se pose concerne la miscibilité ou non des constituants du mélange [26].

La miscibilité de deux constituants d'un mélange impose (condition nécessaire mais pas suffisante) que la variation d'enthalpie libre du système $\Delta G_{\text{mél}}$ soit négative or on a à la température T (K) considérée [23,27] :

$$\Delta G_{\text{mél}} = \Delta H_{\text{mél}} - T\Delta S_{\text{mél}}$$

L'entropie du mélange $\Delta S_{\text{mél}}$, toujours positive, est donc favorable à la miscibilité. Or $\Delta S_{\text{mél}}$, qui est élevée dans le cas de systèmes binaires simples, est très faible dans le cas de systèmes binaires macromoléculaires figure -4.

Le terme entropie est d'autant plus faible que les chaînes concernées sont longues et n'est généralement pas suffisant pour compenser les interactions répulsives entre les unités de nature chimique différente. Ces interactions reflètent la nature endothermique du processus de mélange et se traduisent par une $\Delta H_{\text{mél}} > 0$. Dans ces conditions, l'enthalpie libre du mélange est positive, ce qui est favorable à la démixtion du polymères.

Toutefois, les mélanges miscibles peuvent être obtenus lorsque les chaînes sont courtes ou lorsque l'enthalpie de mélange n'est que faiblement positive. En revanche, lorsque des liaisons attractives type liaison hydrogène se forment entre des unités de natures chimiques différentes, l'enthalpie libre du mélange est négative. Toutes les conditions sont alors réunies pour que le mélange formé soit homogène.

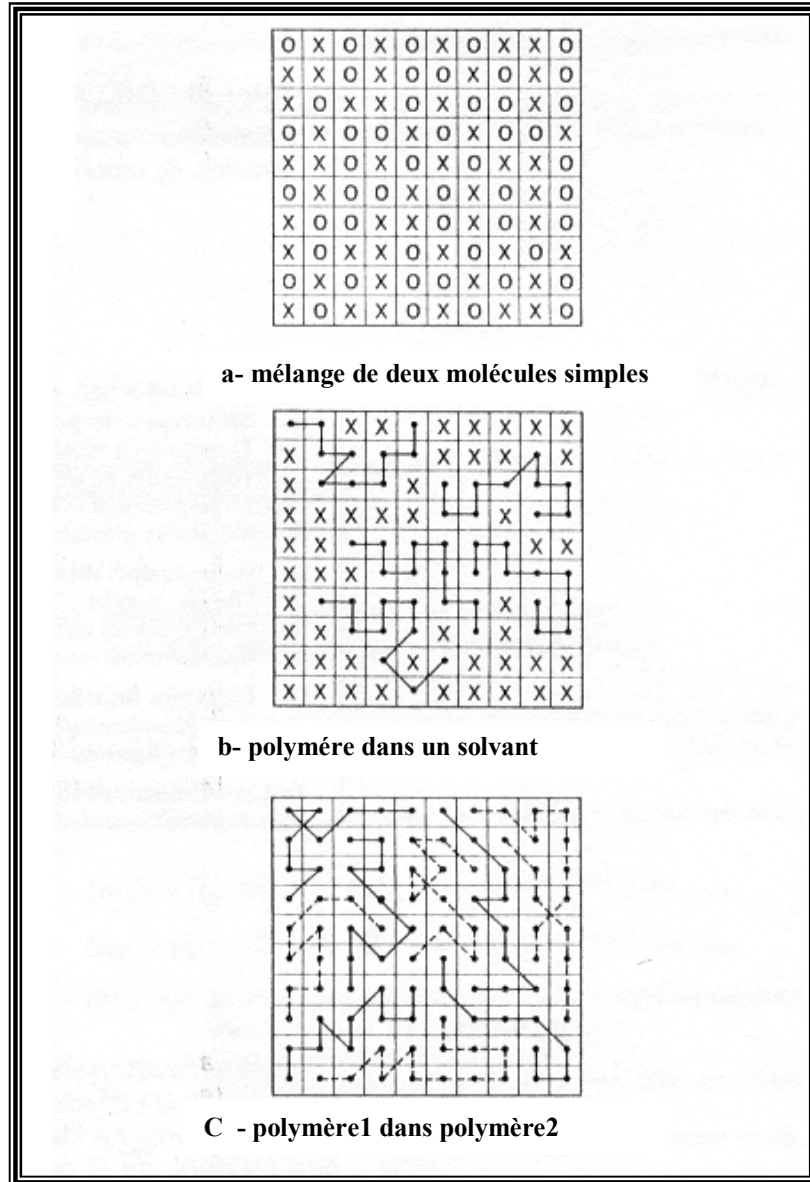


Figure-4 Représentation schématique de différents systèmes binaires

$$\Delta S_{\text{mél}} = K \log W$$

avec :

W: le nombre de complexions c'est-à-dire nombre des différentes combinaisons possibles pour les composants du système.

K : constante de Boltzmann.

IV- Méthodes de préparation des mélanges de polymères (techniques de mélangeage)

La structure des mélanges de polymères est très étroitement liée à la technique utilisée pour leurs réalisations [23].

Les méthodes utilisées pour mélanger un polymère avec un ou plusieurs autres polymères afin d'obtenir une préparation homogène convenable sont principalement de deux sortes :

a- le malaxage à l'état fondu

C'est la technique la plus importante pour la préparation et également pour la fabrication des mélanges polymériques. Dans ce cas la préparation est complètement fondue et le composé est déjà prêt pour la transformation finale. Au début le principal motif, le critère économique : dans le temps c'est l'amélioration des produits finaux et au temps actuel c'est l'application dans le domaine technique. Les propriétés de base ne sont pas additives mais on peut trouver un compromis convenable [28].

La majorité des mélanges polymériques sont préparés par des moyens mécaniques :

- Extrudeuse à double ou à un seul vis.
- Malaxeur à rouleaux rotatifs (à deux cylindres).
- Mélangeur interne

Dans ce cas, la température doit être supérieure à la température de transition vitreuse (et même à la température de fusion si l'un des constituants est cristallin) pour que la dispersion soit efficace. Le cisaillement lié au malaxage peut provoquer une dégradation partielle qui aboutit parfois à la formation de copolymères séquencés ou greffés [23,29].

b- mélange en solution

Le mélange peut être aussi réalisé à partir des solutions de deux polymères dans le même solvant. L'utilisation de cette technique est très limitée à l'échelle de production vu le coût élevé des solvants qui se répercute directement sur le prix des produits finis. Le mélange peut être récupéré à partir de la solution par évaporation du solvant, par co-précipitation ou par lyophilisation [29].

V- Propriétés des mélanges de polymères

Les mélanges de polymères sont réalisés pour différentes raisons : améliorer une propriété spécifique (exemple résistance à l'impact), faire apparaître certaines propriétés, étendre la performance de la résine à des applications spécifiques de l'ingénierie, telles que l'amélioration du recyclage des déchets [30].

Pour les producteurs de résines, mélanger des polymères, fournit un moyen permettant l'amélioration de la performance d'une résine donnée et par conséquent l'augmentation des ventes.

Par contre, les transformateurs cherchent à générer un ensemble de propriétés pour des applications prédéfinies. La tâche la plus difficile et la plus intéressante est le développement de mélanges possédant un ensemble de propriétés bien définies. Pour cela une procédure systématique doit être appliquée.

La procédure commence par la sélection des constituants du mélange qui possèdent au moins une propriété recherchée. Cette tâche peut être facilitée par une liste de résines et leur contribution principale dans le mélange.

L'expérience indique que l'addition d'un polymère à un autre peut induire une réponse spécifique. Donc la stratégie pour modifier un polymère est de sélectionner un modificateur causant ainsi l'effet désiré.

Ensuite, il faut sélectionner le meilleur modificateur parmi ceux qui pourraient convenir. La sélection est basée sur le principe de compensation des propriétés. Les mélanges non compatibles sont introduits afin de réduire les tensions interfaciales [20].

Enfin, la méthode de fabrication est choisie, du fait que la performance d'un mélange ne dépend pas seulement des propriétés des ingrédients et de la composition, mais aussi la morphologie, l'objectif principal de cette étape est de générer et maintenir la morphologie désirée en sélectionnant les méthodes de comptabilisation, de formulation et de mise en œuvre.

Le facteur économique doit être considéré à chacune des étapes. Une approche alternative consiste à déterminer le rapport coût/performance pour différentes compositions. L'un des problèmes les plus sérieux est de trouver des données fiables concernant les performances du mélange à long terme et son vieillissement [21].

VI- Méthode d'étude de la miscibilité des polymères

VI-1-Contrôle de la miscibilité [23]

- transparence des films du mélange A-B
- microscopie optique ou électronique
- étude du phénomène de transition vitreuse :

Soit par la loi des mélanges :

$$T_{VAB} = \Phi_A T_{VA} + (1 - \Phi_A) T_{VB}$$

avec :

T_{VAB} : la température de transition vitreuse du mélange de polymères A-B.

T_{VA} : la température de transition vitreuse du polymère A.

T_{VB} : la température de transition vitreuse du polymère B.

Soit par la loi de Fox :

$$1 / T_{VAB} = W_A / T_{VA} + (1 - W_A) / T_{VB}$$

avec :

W_A : fraction massique de A.

Soit par la relation de Gordan-Taylor :

$$T_{VAB} = \frac{W_A T_{VA} + K (1 - W_A) T_{VB}}{W_A + K (1 - W_A)}$$

K : constante dépendant du système, proportionnelle au rapport T_{VA} / T_{VB}

VI-2-Méthode d'étude à l'échelle moléculaire

- mise en évidence par RMN à l'état solide
- transfert d'énergie donneur accepteur

- fluorescence excimère : lorsque l'un des constituants du mélange contient des noyaux aromatiques, la mesure des interactions entre ces noyaux donne des renseignements sur leur état de dispersion dans le milieu [23].

VI-3-détermination des diagrammes de phases

- diffusion de la lumière visible pour des hétérogénéités de dimensions supérieures à 100 nm.
- diffusion des rayons X pour des hétérogénéités de dimensions supérieures à 10 nm.
- diffusion des neutrons lents pour des hétérogénéités de dimensions supérieures à 5nm [23].