

Polymères - III. Températures de transition

Anne Mertens

Plan

- Transition vitreuse - T_g (polymères amorphes)
- Physiquement: mouvements moléculaires
- Détermination de T_g
- Facteurs influençant T_g
- Etat amorphe métastable

Transition vitreuse

Polymères **amorphes** ont 2 comportements \neq , en fonction de T:

→ Durs et rigides à "basse" T,

→ Mous et flexibles à "haute" T

- PMMA et polystyrène sont rigides à T_{ambiante} , flexibles à 125°C .
- Polybutadiène et polyisoprène sont rigides à -195°C , flexibles à T_{ambiante} .

⇒ Les polymères ont des propriétés viscoélastiques dépendantes de T.

⇒ Température de **transition vitreuse** (T_g).

Si $T > T_g$ → le polymère est caoutchouteux (flexible)

Si $T < T_g$ → le polymère est vitreux (rigide)

Mouvements moléculaires

Dans un polymère amorphe, on a 4 catégories de mouvements moléculaires :

1. Translation de molécules entières → permet l'écoulement.
2. Flexion et torsion combinée de segments (40 à 50 atomes) de molécules → Elasticité du matériau (Force de rappel).
3. Mouvement de quelques atomes le long de la chaîne principale ou à côté des groupes fonctionnels.
4. Vibration des atomes autour de leur position d'équilibre, même si les atomes n'ont pas des positions d'équilibre régulières au sein du polymère amorphe (\neq mailles cristallines).

Les mouvements sont classés par énergie d'activation décroissante.

Plan

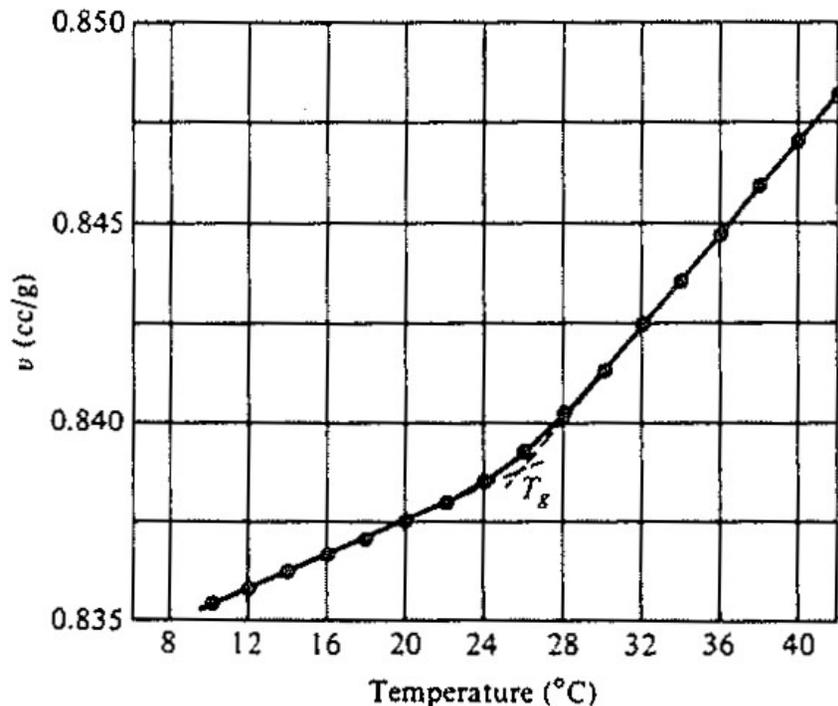
- Transition vitreuse - T_g (polymères amorphes)
- Physiquement: mouvements moléculaires
- Détermination de T_g
- Facteurs influençant T_g
- Etat amorphe métastable

Détermination de T_g

Suivi d'une propriété p. ex.: volume spécifique (v) en fonction de T.

→ Augmentation brutale de la pente de la courbe ($v=f(T)$)

→ On déduit T_g par extrapolation des 2 segments.



- Pas de rupture nette entre état vitreux et état caoutchouteux.
- La transition se fait sur une plage de température autour de T_g .
- Méthode alternative: mesure de l'indice de réfraction du matériau.

Détermination de T_g

La vitesse de chauffage ou de refroidissement pendant la mesure influence la valeur de T_g !

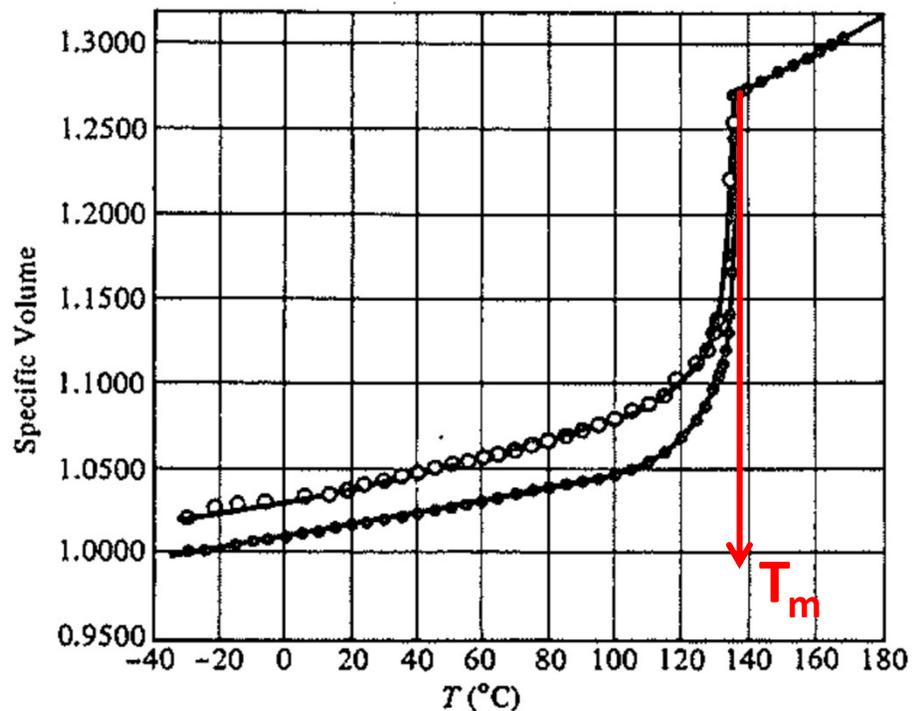
- Les longues molécules enchevêtrées ne peuvent répondre instantanément à un changement de T .
- Difficulté des mesures thermodynamiques sur les polymères.
- Il faut privilégier un chauffage lent pour permettre aux molécules d'adopter leur configuration d'équilibre

Détermination de T_g

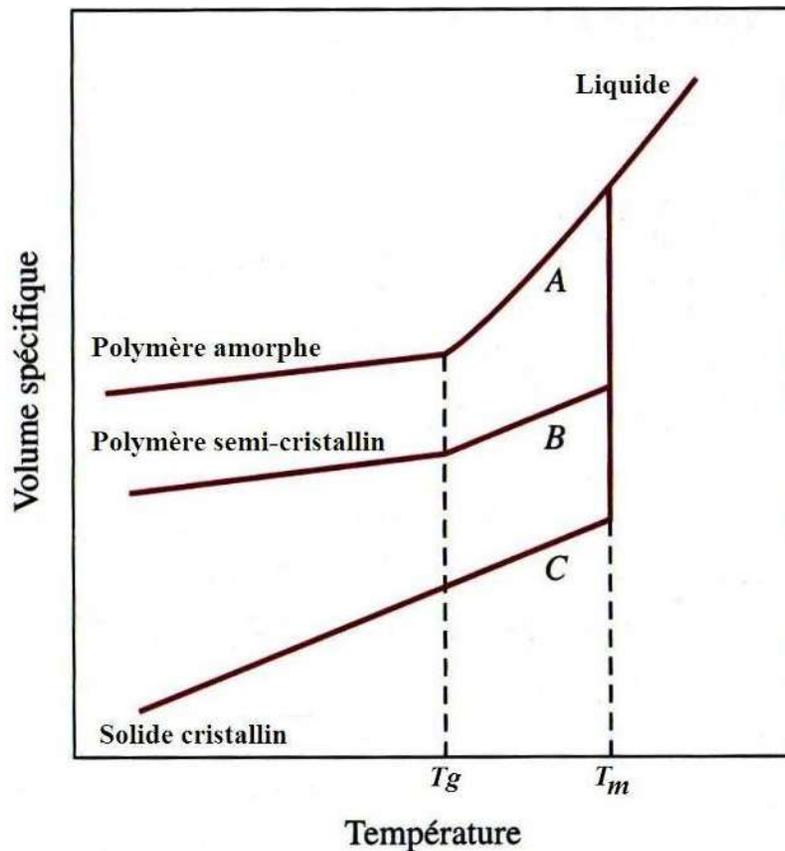
Pour les **polymères semi-cristallins**, le volume spécifique présente une discontinuité marquée à la température de cristallisation/fusion, et un changement de pente correspondant à T_g .

Fusion (T_m) = Transformation du 1^{er} ordre (v - T discontinu)

T_g = Transformation de 2^{ème} ordre (v - T continu, dv/dT - T discontinu)



Détermination de T_g



Tous les polymères ont une fraction amorphe (courbes A, B)

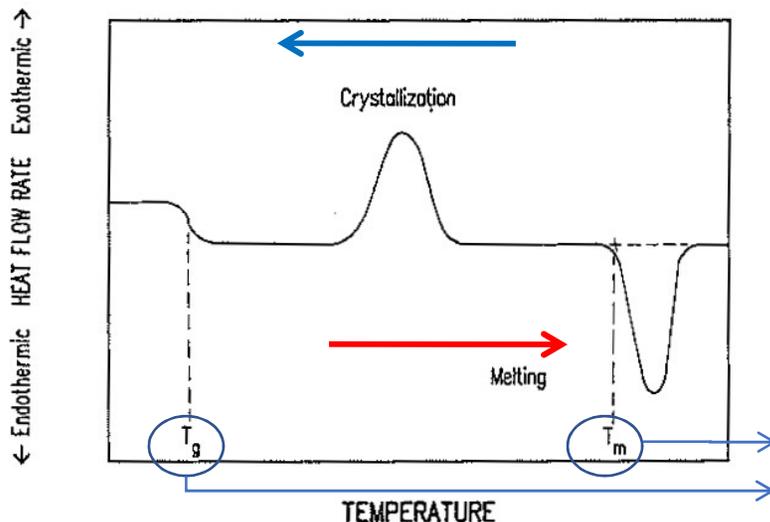
⇒ Ils ont tous une T_g

A l'inverse, tous les polymères n'ont pas un point de fusion/solidification cristallin car ils ne cristallisent pas tous (courbe A)

Détermination de T_g

→ Calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry: DSC)

- De petits échantillons de polymères et une référence inerte sont chauffés séparément, et à la même T .
- L'enthalpie est mesurée en fonction de T (ΔH référence et échantillon).



Les chaînes de polymères ne répondent pas instantanément au changement de T
⇒ Mesure pas à l'équilibre.
($v= 5$ à $20^\circ\text{C}/\text{min}$)

⇒ Incertitude sur la plage de T_g

Polymère semi-cristallin

Détermination T_g

A $T=T_g$, besoin plus de puissance pour maintenir la vitesse de chauffe de l'échantillon

→ Abaissement de la courbe DSC

A $T=T_m$, la **fusion** absorbe de l'énergie à T fixe (chaleur latente de fusion)

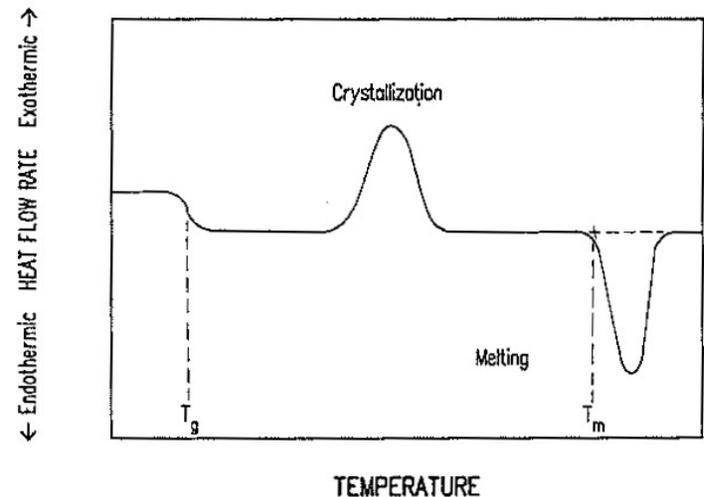
→ La chaleur absorbée par l'échantillon ↑

→ Creux ou pic endothermique

Au refroidissement, la **crystallisation** se produit libérant une grande quantité de chaleur.

La cristallisation (solidification) se produit à $T < T_m$ (surfusion de germination)

→ Pic exothermique



Plan

- Transition vitreuse - T_g (polymères amorphes)
- Physiquement: mouvements moléculaires
- Détermination de T_g
- Facteurs influençant T_g
- Etat amorphe métastable

Facteurs influençant Tg

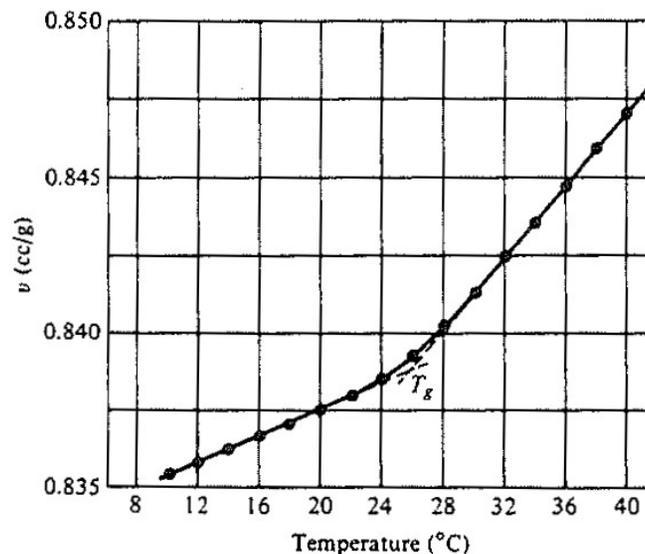
1. Le volume libre de polymère v_f = volume du polymère qui n'est pas occupé par les molécules elles-mêmes.

$$v_f = v - v_s$$

où v : volume spécifique du polymère (g/cm^3) et
 v_s : volume spécifique des molécules compactées (g/cm^3)

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

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



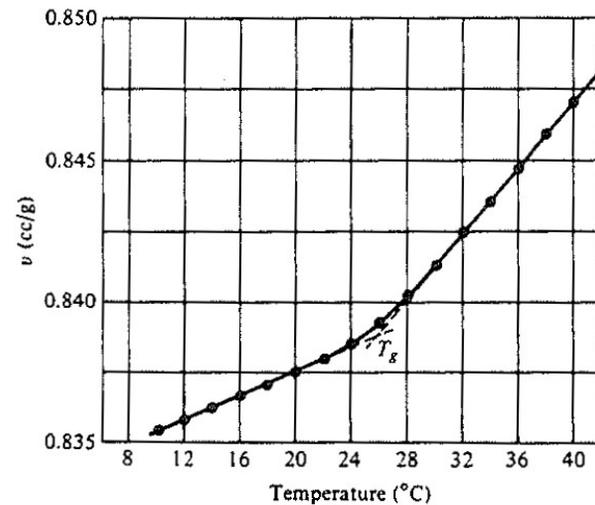
Facteurs influençant Tg

1. Le volume libre de polymère v_f

Tg \uparrow lorsque la pression extérieure \uparrow .

En effet, les hautes pressions compriment les polymères et réduisent v_f ($v_s \approx \text{cst}$).

\Rightarrow La mobilité des molécules \downarrow et Tg \uparrow car il faut plus d'énergie thermique pour provoquer les mouvements des chaînes de polymère.



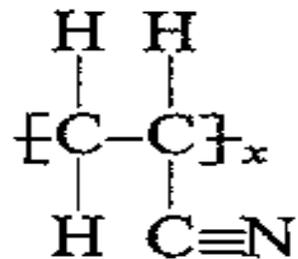
Facteurs influençant Tg

2. Forces d'attractions entre les molécules.

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

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

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

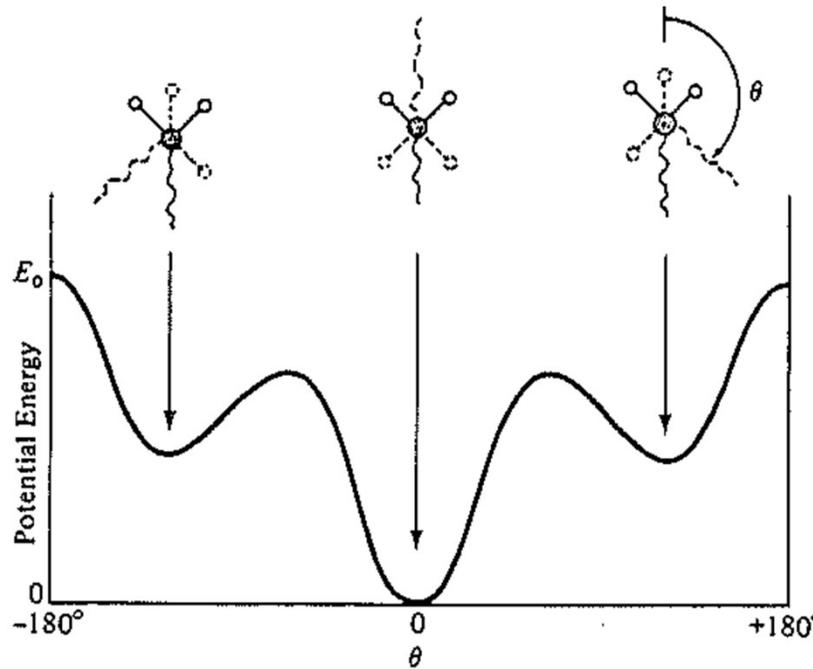


Facteurs influençant Tg

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

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

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



Pour un mouvement de type 1 et 2, il faut pouvoir effectuer une rotation complète

Facteurs influençant Tg

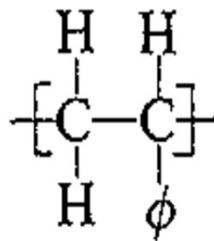
3. Mobilité interne des chaînes

Tg (poly- α -méthylstyrène) > Tg polystyrène

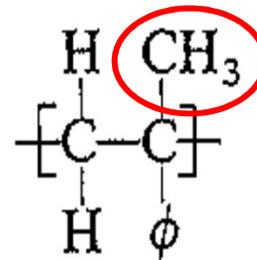
Le groupe méthyle introduit une gêne géométrique supplémentaire pour la rotation des liaisons

⇒ Energie d'activation ↑

⇒ Tg ↑



Polystyrene



Poly(α -methylstyrene)

Facteurs influençant Tg

4. La rigidité des chaînes.

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

Exemples:

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

⇒ Ces polymères sont très utiles pour des applications à relativement hautes températures mais sont très difficiles à mettre en forme

Facteurs influençant Tg

5. La longueur de chaîne.

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

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

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

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

- La diminution de Tg avec x est seulement perceptible pour les chaînes relativement courtes.
- Pour les polymères commerciaux, x est suffisamment grand pour que

$$T_g \approx T_g^\infty$$

Facteurs influençant Tg

5. La longueur de chaîne.

L'ajout de plastifiant aux polymères les rend plus souples.

Le plastifiant agit comme intermédiaire entre les chaînes en formant des liaisons secondaires de moins forte intensité que les chaînes elles-mêmes.

→ Facilite les mouvements de type 1 et 2, pour rappel:

1. Translation de molécules entières
2. Flexion et torsion combinée de segments (40 à 50 atomes) de molécules
3. Mouvement de quelques atomes le long de la chaîne principale ou à côté des groupes fonctionnels.
4. Vibration des atomes autour de leur position d'équilibre.

→ Revient à utiliser un polymère ayant des longueurs de chaîne plus courtes

Facteurs influençant Tg

Résumé

1. Le volume libre de polymères
2. Les forces d'attraction entre les molécules
3. La mobilité interne des chaînes
4. La rigidité des chaînes
5. La longueur des chaînes.

Plan

- Transition vitreuse - T_g (polymères amorphes)
- Physiquement: mouvements moléculaires
- Détermination de T_g
- Facteurs influençant T_g
- Etat amorphe métastable

Etat amorphe métastable

Pour un polymère qui peut cristalliser:

Le point de fusion du cristal (T_m) est un point de changement de phase.
(cf. métaux, céramiques et molécules organiques à bas poids moléculaire)

L'énergie de Gibbs associé à la fusion est donnée par $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$

Au point de fusion (T_m) de la phase cristalline: $\Delta G_m = 0$ et $T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m}$

ΔH_m est l'énergie nécessaire pour vaincre les forces de liaisons cristallines à T et P cstes, et est indépendante de la longueur de chaîne pour autant qu'elle soit assez grande.

ΔS_m est une mesure du désordre.

Etat amorphe métastable

Pour un polymère qui peut cristalliser:

Plus les chaînes sont courtes et plus le désordre \uparrow ($\Delta S_m \uparrow$) lors de la fusion.

$\Rightarrow T_m$ de la partie cristalline \downarrow lorsque la longueur de chaîne \downarrow .

\Rightarrow La dispersion de la longueur de chaîne entraîne une dispersion de T_m .

Pour les chaînes de polymères fortement liées entre elles, il en résulte une énergie de liaison plus forte $\Rightarrow \Delta H_m \uparrow \Rightarrow T_m \uparrow$.

De même, les chaînes peu mobiles et qui le restent à l'état liquide entraînent une entropie de fusion (ΔS_m) plus faible $\rightarrow T_m \uparrow$

Etat amorphe métastable

Pour un polymère qui peut cristalliser:

Lors d'un refroidissement rapide de $T_1 > T_m$ à $T_2 < T_g$, on peut obtenir un état amorphe métastable même si l'état équilibre correspond à une fraction cristalline.

→ Les chaînes sont peu mobiles en-dessous de T_g et ne peuvent pas atteindre leur configuration d'équilibre.

Cet état amorphe persiste tant que le matériau est maintenu en-dessous de T_g . Un recuit du matériau à T telle que $T_g < T < T_m$ permet alors de contrôler la cristallisation

Etat amorphe métastable

Fabrication en deux étapes des bouteilles en PET

1. Mise à forme de préformes de forte épaisseur à l'état amorphe (trempe en-dessous de T_g depuis l'état liquide)
2. Réchauffage et soufflage rapide de la préforme entre T_g et T_m . Le recuit de la matière provoque sa cristallisation en de très fins cristallites ($<$ que la longueur d'onde de la lumière visible \Rightarrow La bouteille reste transparente). Le haut de la bouteille (partie du bouchon) qui n'a pas subi de recuit reste amorphe.

