

Université de M'sila

Faculté de technologie (ST)

Département de Génie mécanique

Niveau : 1^{ère} Année M1 GM

Série 02 de TD sur la microstructure des polymères

TAUX DE CRISTALLINITE

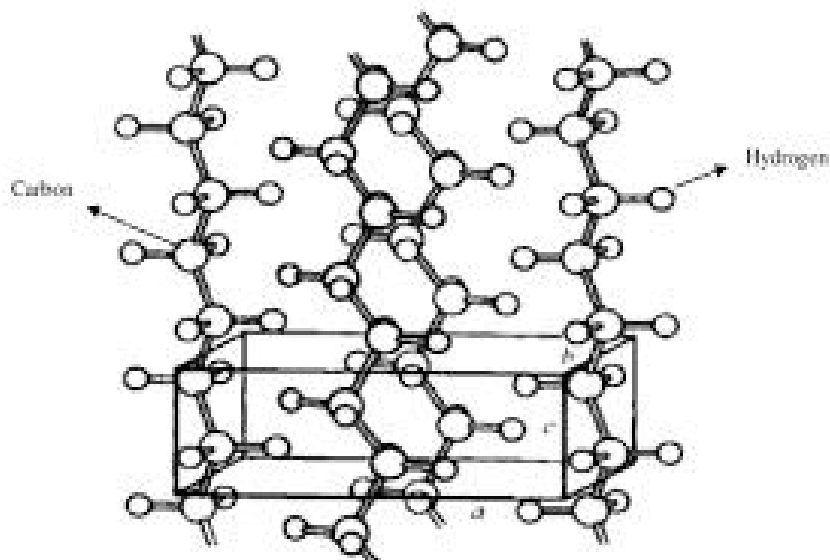
Exercice 01

Montrer que l'on peut déterminer le taux de cristallinité d'un polymère (en masse et en volume) à partir d'une mesure de sa masse volumique (ou de son volume spécifique v), si l'on connaît les masses volumiques respectives (ρ_c et ρ_a) des phases cristalline et amorphe.

Exercice 02 :

STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DU POLYETHYLENE

La Figure ci-contre représente l'arrangement des atomes de carbone et d'hydrogène dans la structure du polyéthylène.



Arrangement des atomes de carbone et d'hydrogène dans la structure du polyéthylène

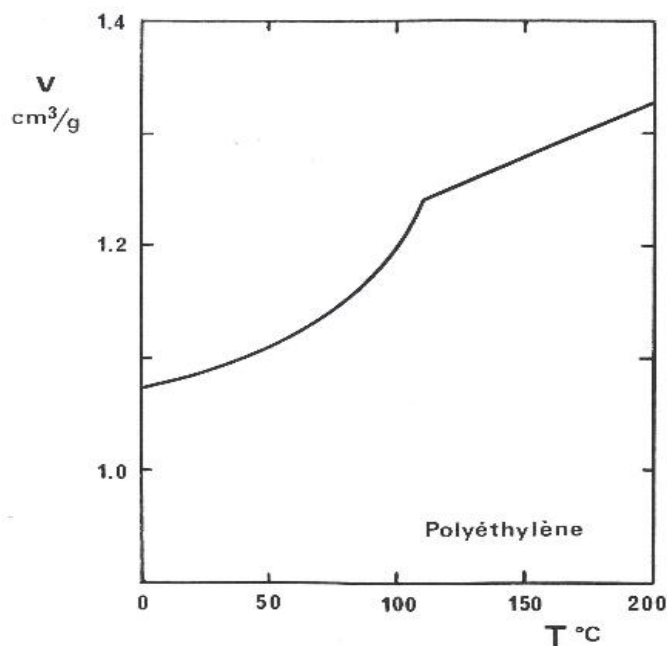
La maille est un parallélépipède rectangle dont les côtés ont pour valeurs, à 25 °C : $a = 0,740$ nm, $b = 0,493$ nm, $c = 0,2534$ nm. Comment s'appelle le système cristallin dans lequel cristallise le polyéthylène ?

- Citer un exemple de métal cristallisant dans le même système.
- Quel est le motif cristallographique associé à cette maille ?
- En déduire la masse volumique ρ_c de la phase cristalline.

Exercice 03 :

DETERMINATION EXPERIMENTALE DU TAUX DE CRISTALLINITE EN VOLUME

Le volume spécifique d'un échantillon de polyéthylène a été mesuré au cours d'un refroidissement très lent de 200 à 0 °C. Les résultats de cette mesure sont présentés sur la Figure ci-dessous sous forme d'une courbe volume spécifique-température. Déterminer le taux de cristallinité (en masse et en volume) de cet échantillon de polyéthylène à 25 °C.



Evolution du volume spécifique du polyéthylène en fonction de la température

Question 4

DETERMINATION EXPERIMENTALE DU TAUX DE CRISTALLINITE EN MASSE

Montrer que l'on peut déterminer le taux de cristallinité en masse à partir de l'enregistrement d'un thermo-gramme de fusion, connaissant la masse de l'échantillon.

Question 5

On considère un modèle à deux phases (arrangement de périodicité L de lamelles cristallines d'épaisseur e et de zones interlamellaires amorphes). Calculer le taux de cristallinité, en volume et en masse.

Corrigé de la série

Réponse à EXO 01

Soient M , M_a , M_c les masses, V , V_a , V_c les volumes, ρ , ρ_a , ρ_c les masses volumiques, v , v_a , v_c les volumes spécifiques de l'échantillon, de la phase amorphe et de la phase cristalline, respectivement. Le taux de cristallinité en masse x_c a pour expression :

$$x_c = M_c/M$$

Le taux de cristallinité en volume α_c a pour expression :

$$\alpha_c = V_c/V$$

On voit que :

$$x_c = \frac{\rho_c V_c}{\rho V} = \frac{\rho_c}{\rho} \alpha_c = \frac{v}{v_c} \alpha_c$$

On a :

$$V = V_c + V_a = \frac{M}{\rho} = \frac{M_c}{\rho_c} + \frac{M_a}{\rho_a} = \frac{M_c}{\rho_c} + \frac{(M - M_c)}{\rho_a}$$

D'où

$$\frac{1}{\rho} = \frac{x_c}{\rho_c} + \frac{(1-x_c)}{\rho_a}$$

ainsi

$$x_c = \frac{\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_a}}{\frac{1}{\rho_c} - \frac{1}{\rho_a}} = \frac{v - v_a}{v_c - v_a} = \frac{v_a - v}{v_a - v_c}$$

Et

$$\alpha_c = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}$$

Réponse à EXO 02

Le motif cristallographique est constitué de deux CH₂-CH₂, l'un situé à un sommet de la maille, l'autre en son centre.

La masse molaire d'une unité CH₂ est de 14 g. D'où l'expression de ρ_c est :

$$\rho_c = \frac{4 \times 14}{N_{abc}} = 1,006 \text{ g/cm}^3$$

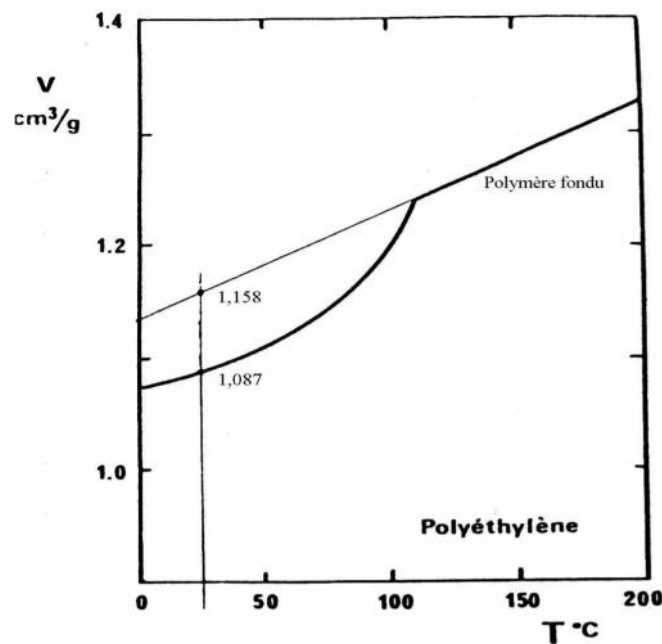
Avec N le nombre d'Avogadro (N = 6,022 10²³).

Réponse à EXO 03

$$v_c = 1/\rho_c = 1/1,006 = 0,994 \text{ cm}^3/\text{g}$$

De la courbe de variation du volume spécifique, on tire ci-après) :

- le volume spécifique de l'échantillon à 25 °C : v = 1,087 cm³/g ;
- le volume spécifique de la phase amorphe à 25 °C, obtenu par extrapolation de la courbe de variation du volume spécifique à l'état fondu : v_a = 1,158 cm³/g.



Il en résulte :

$$x_c = \frac{1,158 - 1,087}{1,158 - 0,994} = 0,433$$

$$a_c = 0,433 \frac{\rho}{\rho_c} = \frac{0,433}{1,006 \times 1,087} = 0,396$$

Réponse à EXO 04

$$\alpha_c = \frac{e}{L}, \quad x_c = \frac{\rho_c}{\rho} \frac{e}{L} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{\rho} = \frac{x_c}{\rho_c} + \frac{(1-x_c)}{\rho_a}$$

$$x_c = \frac{e}{L} [x_c + (1-x_c) \frac{\rho_c}{\rho_a}] = \frac{e}{L} [x_c (1 - \frac{\rho_c}{\rho_a}) + \frac{\rho_c}{\rho_a}]$$

$$x_c [1 - \frac{e}{L} (1 - \frac{\rho_c}{\rho_a})] = \frac{e}{L} \frac{\rho_c}{\rho_a}$$

$$x_c = \frac{e}{L} \frac{\rho_c}{\rho_a + \frac{e}{L} (\rho_c - \rho_a)}$$

Réponse à EXO 05

Le taux de cristallinité peut être déterminé par calorimétrie (DSC Differential Scanning Calorimetry). Au cours d'une montée en température à vitesse programmée, l'appareil enregistre la puissance $DP = dQ/dt$ fournie pour chauffer et fondre l'échantillon, en fonction du temps (ou de la température).

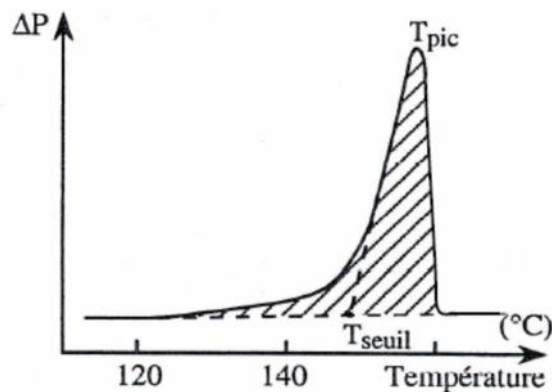
Ainsi, la Figure 2 montre le thermogramme de fusion d'un échantillon de polypropylène lors d'une montée en température à 10 K/min depuis la température ambiante.

L'aire sous la courbe $dQ/dt = f(t)$, après soustraction de la ligne de base, est l'enthalpie ou chaleur latente de fusion Q de l'échantillon.

Si est M la masse de l'échantillon et M_c la masse de la phase cristalline, on a :

$$Q = M \Delta H = M_c \Delta H_c \quad \text{d'où} \quad x_c = M_c/M = \Delta H/\Delta H_c$$

où ΔH et ΔH_c sont les enthalpies de fusion par gramme d'échantillon et par gramme d'échantillon totalement cristallin, respectivement.



Thermogramme obtenu par calorimétrie différentielle à balayage sur un échantillon de polypropylène