

Université de M'sila

Faculté de technologie (ST)

Département de Génie mécanique

Niveau : 1<sup>ère</sup> Année M1 GM

**Série 02 de TD sur la microstructure des polymères**

**TAUX DE CRISTALLINITE**

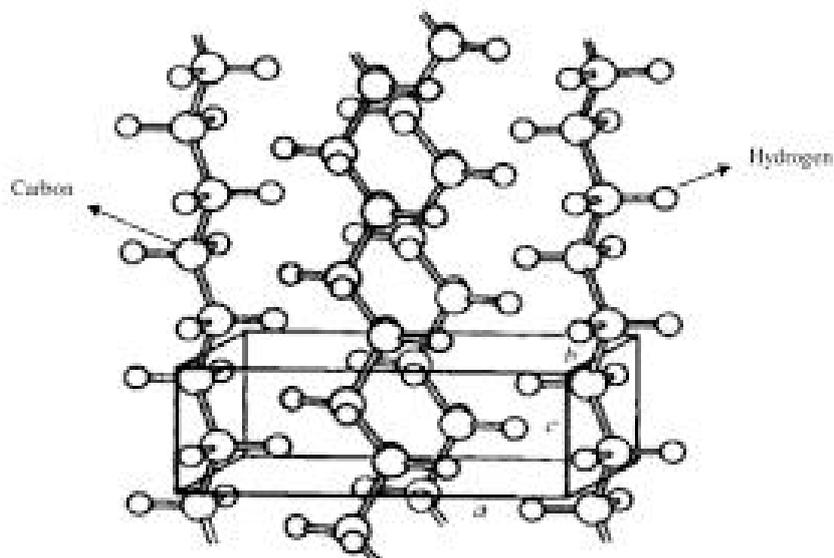
**Exercice 01**

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 ( $\rho_c$  et  $\rho_a$ ) 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

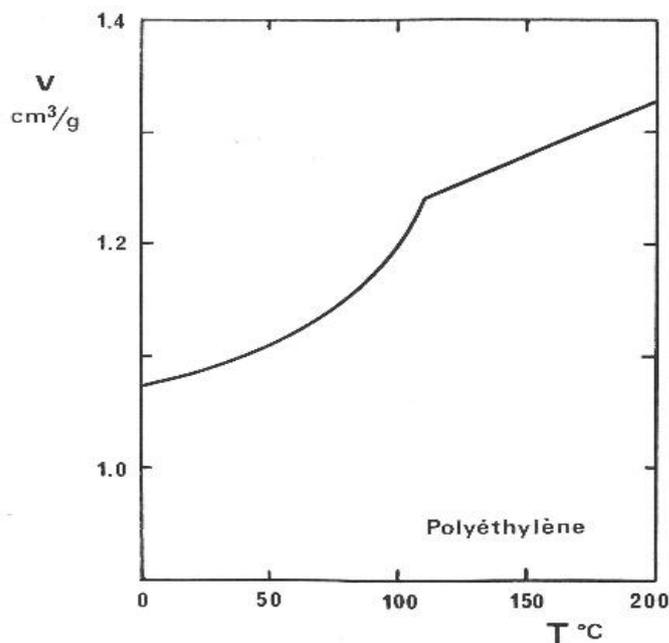
La maille est un parallélépipède rectangle dont les côtés ont pour valeurs, à 25 °C :  $a = 0,740$  nm,  $b = 0,493$  nm,  $c = 0,2534$  nm. Comment s'appelle le système cristallin dans lequel cristallise le polyéthylène ?

- Citer un exemple de métal cristallisant dans le même système.
- Quel est le motif cristallographique associé à cette maille ?
- En déduire la masse volumique  $\rho_c$  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,  $\rho$ ,  $\rho_a$ ,  $\rho_c$  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  $\alpha_c$  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 cristalllographique est constitué de deux CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, l'un situé à un sommet de la maille, l'autre en son centre.

La masse molaire d'une unité CH<sub>2</sub> est de 14 g. D'où l'expression de  $\rho_c$  est :

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

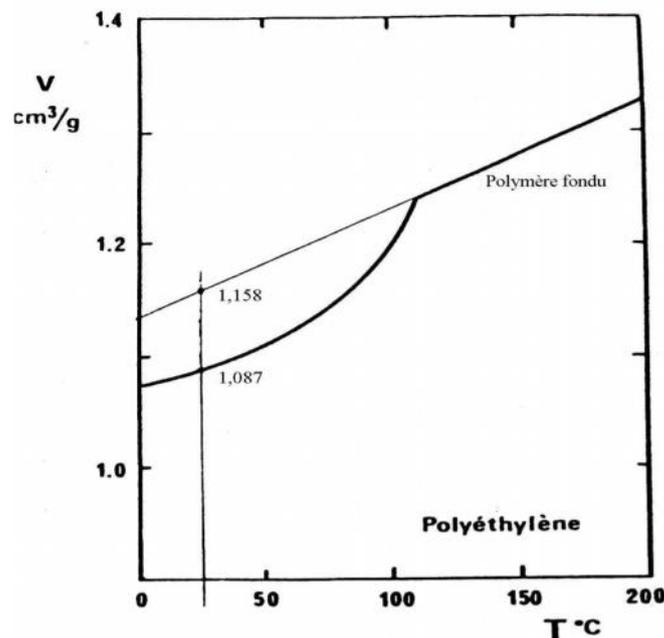
Avec N le nombre d'Avogadro (N = 6,022 10<sup>23</sup>).

## 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 :  $v = 1,087 \text{ cm}^3/\text{g}$  ;
- 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 :  $v_a = 1,158 \text{ cm}^3/\text{g}$ .



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).

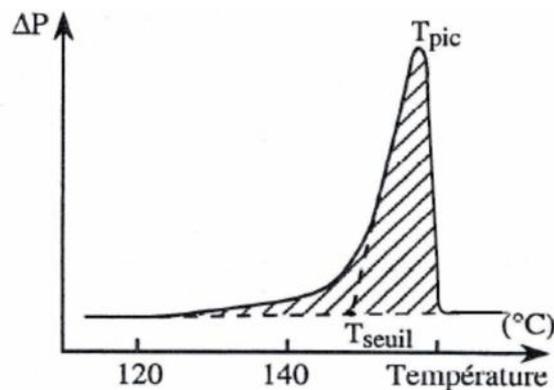
Ainsi, la Figure 2 montre le thermogramme de fusion d'un échantillon de polypropylène lors d'une montée en température à 10 K/min depuis la température ambiante.

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  $\Delta H$  et  $\Delta H_c$  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*