



جامعة وهران للعلوم والتكنولوجيا محمد بوضياف



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de la Recherche Scientifique  
Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed BOUDIAF  
DEPARTEMENT CHIMIE ORGANIQUE INDUSTRIELLE

**Spécialité : Génie des Matériaux**

**Présenté par**

***BENBAYER Chahinez***

**MAITRE DE CONFERENCES B à l'Université des Sciences et de la technologie d'Oran  
Mohamed BOUDIAF**

Intitulé du cours

Caractérisation des polymères

**Année universitaire 2017/2018**

# AVANT PROPOS

---

## Table des matières

<b>Avant propos</b> .....	<b>2</b>
Table des matières .....	3
Introduction générale .....	<b>8</b>
Introduction .....	8
1-Analyses physico - chimiques des polymères .....	8
a- <i>Composition et structure chimiques</i> .....	8
b- <i>Masses molaires (Mn, Mw, polydispersité)</i> .....	8
2- Définition d'un polymère .....	8
3- Classement des polymères .....	9
a- Par structure .....	9
b- Par propriétés thermiques et mécaniques .....	9
b.1- Polymère thermoplastique.....	9
b.2- Polymères thermodurcissable .....	10
b.3- Les élastomères .....	10
4- Obtention des polymères .....	10
4.1- Polyaddition .....	10
4.2- Polycondensation .....	10
5- Isomérisation de configuration .....	11
<i>Tacticité</i> .....	10
6- DEGRÉ DE POLYMÉRISATION ET MASSE MOLÉCULAIRE .....	12

## Chapitre I

### SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION ULTRAVIOLET (UV)

Introduction .....	14
1-Appareillage .....	14
2-Principe de fonctionnement .....	14
3- Allure du spectre d'absorption UV-visible : $A = f(\lambda)$ .....	15
4- Relation entre le spectre d'absorption et la couleur .....	16

## Chapitre II

### SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (IR)

<b>Introduction .....</b>	<b>18</b>
1- Principe de la spectroscopie infrarouge .....	18
2- Molécule diatomique.....	18
3- Etude des principales bandes caractéristiques.....	19
4- Liaisons d'hydrogène .....	19
5-Appareillage .....	21
6-Présentation du spectre IR .....	21
7-Les groupes fonctionnels .....	22

## Chapitre III

### RESONNANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN)

<b>Introduction .....</b>	<b>25</b>
1-Principe de la RMN .....	25
<i>Spin nucléaire</i> .....	25
2-Le déplacement chimique .....	26
3- Référence = TMS.....	27
4-Principaux facteurs influençant le déplacement chimique.....	27
5-Le couplage spin-spin .....	28
6-Multiplicité du signal .....	29
7-Calcul de la forme des multiplets .....	29
8-Cas de plusieurs couplages .....	30
9-Interprétation des spectres .....	30
10- Etude configurationnelle .....	31

## Chapitre VI

### CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STERIQUE (SEC)

<b>Introduction .....</b>	<b>34</b>
1-Principe de la séparation.....	34
2-Temps de séjour dans la colonne.....	35
3-Volume d'élution.....	36
4-Les phases.....	37
4.1 -Les phases stationnaires.....	37
4.1.1- Les gels hydrophiles : -->filtration de gel.....	37
4. 1.2- Les gels hydrophobes : --> perméation de gel.....	37
4.1.3- Domaine de perméation des gels.....	37
4.2- Les phases mobiles .....	38
5- Applications.....	38
6-APPLICATIONS TYPIQUES .....	39
7- THERMOPLASTIQUES/THERMODURCISSABLES .....	39

## Chapitre V

### ANALYSES THERMIQUES : ATG, ATD et DSC

<b>Introduction .....</b>	<b>42</b>
---------------------------	-----------

#### I- ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)

<b>Introduction .....</b>	<b>42</b>
I-1- Principe .....	42
I-2 Application aux polymères .....	44
I-3 Caractérisation de la dégradation thermique des matériaux et détermination de la stabilité des matériaux .....	45
I-4- L'analyse thermique .....	45

I-5-Limite de l'analyse thermogravimétrique .....	46
---	----

## **II- Analyse Thermique Différentielle (ATD)**

<b>Introduction .....</b>	<b>46</b>
---------------------------	-----------

II-1-Principe de détection de la technique ATD .....	46
--	----

II-2-Principe de détection de la technique ATD .....	47
--	----

II-3-Quelques applications de la technique ATD.....	48
---	----

## **III- Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)**

<b>Introduction .....</b>	<b>48</b>
---------------------------	-----------

III-1-Mesure du phénomène thermique «propre» à l'échantillon mesure de $T = T_{\text{réf}} - T_{\text{échantnt}}$ .....	48
---	----

III-2-Principe de la DSC .....	49
--------------------------------	----

III-3-Quelques applications de la méthode DSC .....	49
---	----

III-4-Détermination d'une chaleur de transformation (réaction, fusion, ...) .....	51
---	----

III-5-Détermination de la capacité thermique: $m.C_p$ .....	52
---	----

# **Introduction générale**

# Cours : caractérisation des polymères

## Introduction

Les polymères omniprésents dans notre environnement quotidien, constituent une classe de matériaux bien connus, utilisations visibles, matières plastiques (polystyrène, polyéthylène, PVC,...), résines (polyesters, polyamides, polyuréthanes), élastomères (caoutchouc), cellulose, amidon, fibres textiles, silicone etc ...

### 1- Analyses physico-chimiques des polymères

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 pourront 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. 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 où les principales méthodes sont :

#### *a- Composition et structure chimiques*

Spectroscopie UV, spectroscopie IR et RMN

#### *b- Masses molaires ( $M_n$ , $M_w$ , polydispersité)*

Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC), analyses thermiques (DSC, TGA, ATD), MALDI-TOFF, viscosimétrie, diffusion de la lumière et réfractométrie.

### 2- Définition d'un polymère :

Un polymère est une macromolécule, organique ou inorganique, constituée de l'enchaînement répété d'un même motif, le monomère (du grec monos: un seul ou une seule, et meros : partie), reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes.

Dans la macromolécule suivante  $\dots A-A-A-A-A-A-A \dots = [-A-]_n$ , l'unité constitutive est A ; elle est formée d'un groupe d'atomes qui se répète.

Les réactions chimiques permettant de passer d'un monomère A à la macromolécule  $[-A-]_n$  s'appellent polymérisation. Ainsi, l'éthylène  $CH_2=CH_2$  (monomère) conduit par polymérisation par ouverture de la double liaison au polyéthylène (polymère)  $[-CH_2-CH_2-]_n$ .

Il existe :



-Des polymères naturels : cellulose, caoutchouc, protéine, laine.

-Des polymères synthétiques : polyéthylène (PE), polychlorure de vinyle (PVC), polystyrène (PS), polyéthylène téréphtalate (PET)...

### 3- Classement des polymères

#### a- Par structure

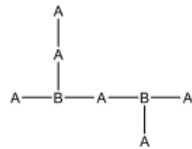
On distingue :

- Les homopolymères : formés à partir d'un unique monomère. Exemple : PS

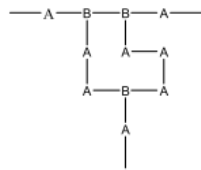
- Les copolymères : formés à partir de monomères différents. Exemple : PET

On distingue les polymères :

- Linéaires : A-A-A-A-A-A-A-A,



- Ramifiés :



- Réticulés :



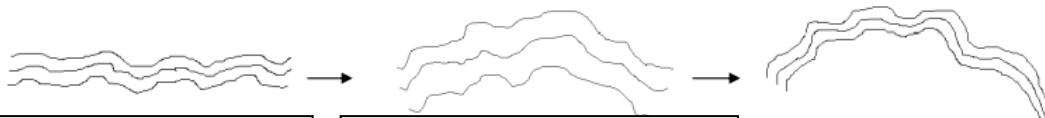
#### b- Par propriétés thermiques et mécaniques

Les différences de propriétés résultent de la différence de structure des polymères et des interactions ou véritables liaisons entre les chaînes.

##### b.1- Polymère thermoplastique

Sous l'effet de la chaleur, il se ramollit et devient malléable, en se refroidissant, il se durcit en conservant la forme donnée à chaud. Ex : PE, PS, Polyamide.

Explication : Les polymères thermoplastiques sont linéaires ou ramifiés.



Polymères froids et durs : les chaînes sont proches grâce aux interactions intermoléculaires (Van der Waals ou liaisons H)

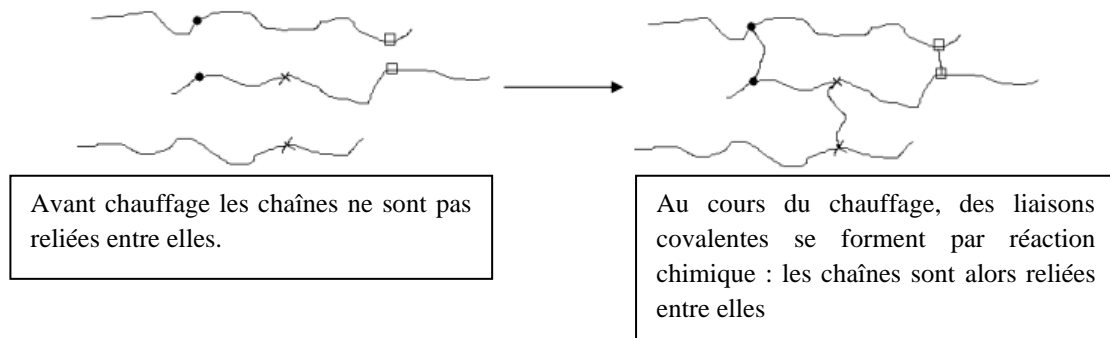
Polymères chauds et malléables : les chaînes sont éloignées : les interactions intermoléculaires se sont rompues sous l'effet de la chaleur. On donne une

Polymères froids et durs : les interactions intermoléculaires se reforment, en conservant la forme

## b.2- Polymère thermodurcissable

Sous l'effet de la chaleur, il devient dur et ne peut plus fondre. Une nouvelle hausse de température mènerait à une destruction du polymère.

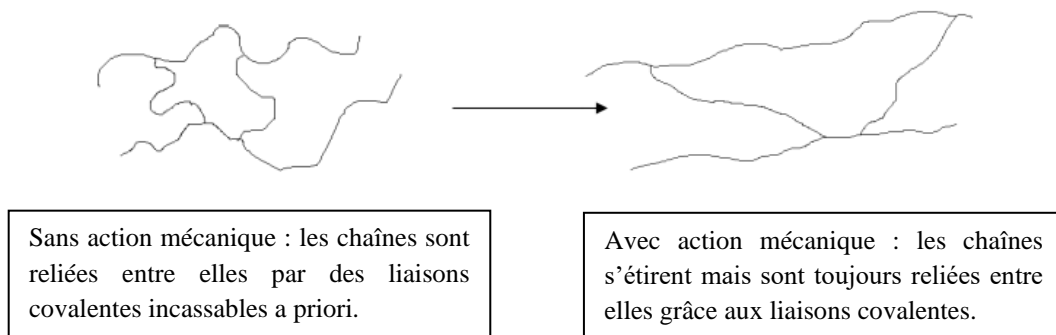
Explication : les polymères thermodurcissables sont réticulés : ils sont obtenus par réaction chimique : les réticulations (liaisons covalentes) sont formées au cours du chauffage et ne peuvent ensuite plus être rompues.



## b. 3- Les élastomères

Ils s'étirent sous l'effet d'une action mécanique et reviennent à leur forme initiale lorsque l'action mécanique cesse. Ex : caoutchouc, polyester.

Explication : les élastomères sont des polymères réticulés :



## 4- Obtention des polymères

2 types de réactions de polymérisation :

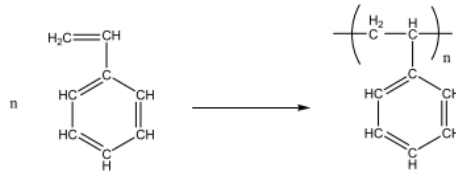
- **La polymérisation en chaîne** : un centre actif initial unique (ion, radical ou complexe organométallique) provenant d'un initiateur permet la formation d'une chaîne de polymère. La chaîne ne peut croître que par réaction d'un monomère avec la fonction chimique réactive située à l'extrémité de la chaîne en croissance.
- **La polymérisation par étapes** : les macromolécules formées par réactions par étape, entre les fonctions chimiques réactives portées par les molécules monomères ou polymères. Chaque molécule peut croître par réaction avec n'importe quelle autre molécule (mono, di, tri, tétra, etc -mère).

On les obtient de deux façons différentes :

- Polyaddition : on additionne les monomères : il n'y a pas de pertes d'atomes.

Cette réaction concerne les polymères découlant des monomères possédant des fonctions alcène (C=C) (exemple : PE, PS, PVC).

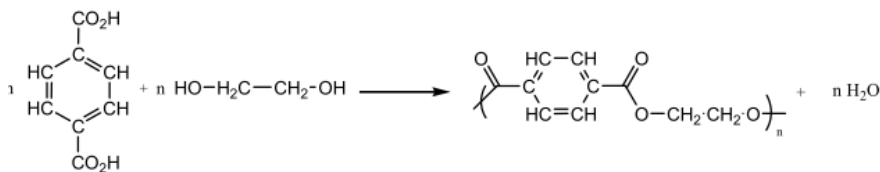
Exemple :



- Polycondensation : les monomères réagissent entre eux pour former le polymère. Elimination d'une petite molécule à chaque étape, comme une molécule d'eau.

Cette réaction concerne les autres polymères : les polyesters et les polyamides.

Exemple :



## 5- Isomérisie de configuration

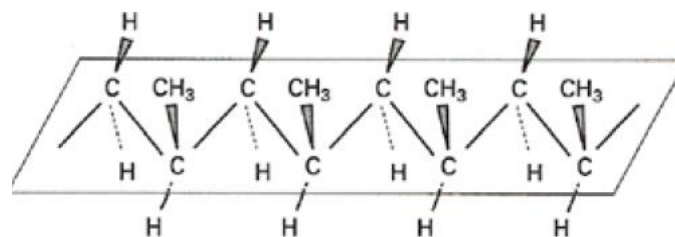
### Tacticité :

La tacticité ne concerne que les molécules asymétriques ; il s'agit de molécules de même formule chimique dont l'arrangement des radicaux monovalents R le long du squelette de la molécule est différent d'une chaîne à l'autre.

Prenons le cas de l'éthylène et du PE sur lequel on a greffé un radical R à la place d'un atome d'hydrogène. R peut être un atome de Cl, F ou un groupe CH<sub>3</sub> ou C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

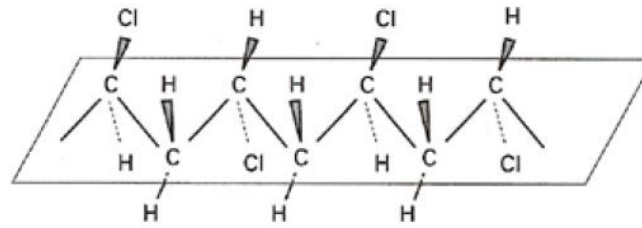
Le groupement R rend le monomère asymétrique ; Il y a plusieurs façons de le lier sur le squelette de la chaîne  $-\text{[CH}_2\text{-CH]}_n-$  :

- les radicaux R sont tous du même côté du plan : on a un polymère linéaire Isotactique.



Polypropylène isoactique

- les radicaux R sont situés alternativement de part et d'autre du plan : le polymère est linéaire syndiotactique.



PVC Syndiotactique

- les radicaux R sont fixés au hasard, de façon aléatoire : le polymère est linéaire atactique

## 6- DEGRÉ DE POLYMÉRISATION ET MASSE MOLÉCULAIRE

Un polymère peut être caractérisé par son degré de polymérisation ou sa masse moléculaire. Le degré de polymérisation est le nombre total de monomères contenus dans une macromolécule.

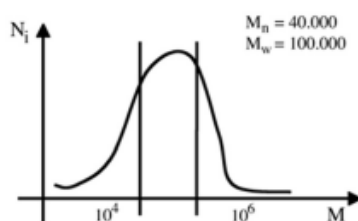
Lorsque ce degré de polymérisation (DP) est inférieur à 30, on parle d'oligomère et lorsqu'il est supérieur à 30, c'est un polymère.

Lorsqu'on observe un polymère de synthèse ou un polymère naturel, il est souvent constitué d'un mélange de chaînes macromoléculaires de tailles différentes avec des degrés de polymérisation différents.

La masse moléculaire M d'un matériau polymère est calculée de deux façons :

$M_w$  : est la masse moléculaire moyenne de toutes les macromolécules présentes dans le matériau,

$M_n$  : est la masse moléculaire majoritaire dans le mélange.



$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

Figure 3 : Distribution des masses moléculaires d'un polymère poly-dispersé

Lorsque  $M_n$  est égal à  $M_w$ , toutes les chaînes macromoléculaires du polymère ont la même masse moléculaire et le même degré de polymérisation.

Un copolymère résulte de l'union, régulière ou non de plusieurs motifs monomères différents.

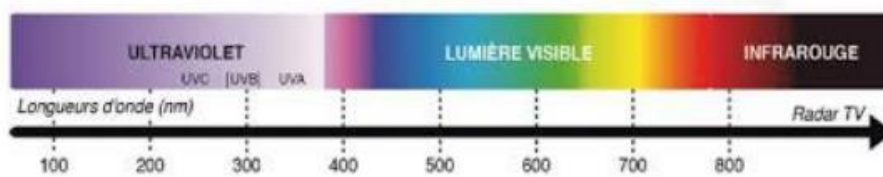
# **Chapitre I**

## **Spectrométrie d'absorption UV**

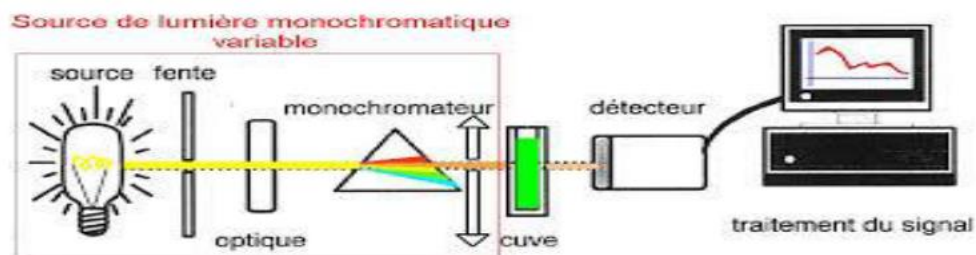
## Introduction :

La Spectroscopie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'UV-lointain (10-200 nm), du proche-UV (200-400 nm), du visible (400-800 nm) ou du proche infrarouge (750-1400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Cette spectroscopie fait partie des méthodes de spectroscopie électronique. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

Dans une molécule, les transitions électroniques ont lieu dans la région de l'ultraviolet et du visible.



## 1-Appareillage :



Le spectrophotomètre UV-visible est constitué des éléments suivants :

- Source de lumière monochromatique : **Visible** : Lampe à incandescence à Tungstène et iode. **UV** : Lampe à arc à Deutérium ou à Xenon ou mercure.
- Monochromateur (sélection de la longueur d'onde) : Prisme et réseau.
- Cuve : En verre pour le visible et Quartz pour l'UV.
- Détecteur : Photomultiplicateur ou photopiles.

Les différentes configurations des spectromètres UV/VIS :

- Spectromètres à optique monofaisceau, de type monocanal.
- Appareils à optique inversée, de type multicanaux.
- Spectromètres à optique double faisceau (type séquentiel).

## 2-Principe de fonctionnement :

La spectroscopie UV-Visible se réalise à l'aide d'un spectrophotomètre. Lorsque la cuve contenant la solution est placée dans un spectroscope, elle reçoit un rayonnement d'intensité

$I_0$ . Une partie de cette lumière incidente notée  $I_0$  est absorbée par le milieu et le reste, noté  $I$ , est transmis. L'intensité ( $I$ ) du rayonnement issu de la cuve est donc inférieure à l'intensité du rayonnement initial ( $I_0$ ). La fraction de la lumière incidente absorbée par une substance de concentration  $C$  contenue dans une cuve de longueur  $l$  est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon l C.$$

Avec :

- $A$  : L'absorbance, c'est la capacité d'une espèce chimique à absorber une lumière (comprise entre 0 et 2)

- $\epsilon$  : Le coefficient d'extinction molaire (coefficient d'absorption molaire); c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ).

- $\epsilon$  est le coefficient d'absorption spécifique si  $C$  en g/L ( $L \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$ ).

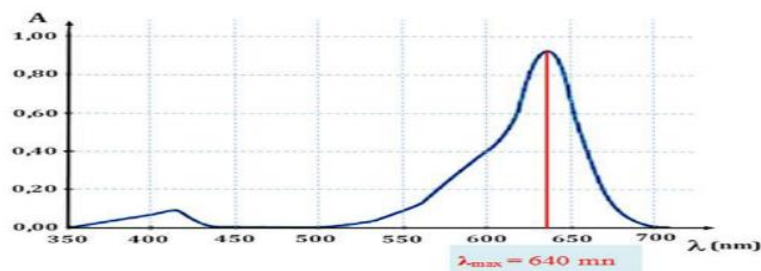
- $l$  : La largeur (épaisseur) de la cuve en cm.

- $C$  : La concentration de la solution ( $mol \cdot L^{-1}$ ).

### 3-Allure du spectre d'absorption UV-visible : $A = f(\lambda)$

-Spectre UV-visible : tracé de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde (usuellement exprimée en nm).

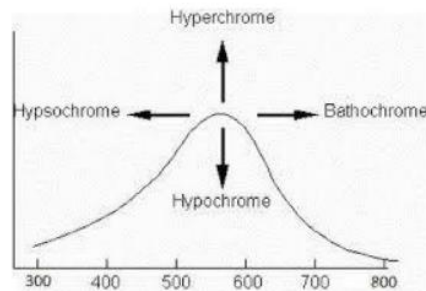
-Bande caractérisée par position  $\lambda_{max}$ , son intensité reliée au coefficient d'extinction molaire  $\epsilon_{max}$ .



L'absorbance provient de groupements chimiques appelés **chromophores**. Les chromophores sont des molécules chimiques contenant dans leur structure des doubles liaisons conjuguées. Un chromophore est un groupement fonctionnel qui peut donner une transition électronique. Les systèmes conjugués sont définis par une alternance de liaisons simples et de liaisons doubles ou par un système constitué d'une liaison double suivi d'une liaison simple lié à un atome portant un doublet d'électrons non lié. Les électrons des doubles liaisons sont délocalisés à l'ensemble du chromophore et ils peuvent se déplacer le long de la molécule. La conséquence directe de cet effet est que le chromophore peut absorber des photons de certaines longueurs d'onde. Plus le nombre de doubles liaisons conjuguées est grand, plus la longueur d'onde d'absorption est décalée vers les grandes longueurs d'onde (vers le domaine de visible).

Les **auxochromes** : sont constitués d'un groupement d'atomes situés au voisinage direct du chromophore, et qui intervient alors sur la délocalisation électronique de celui-ci. Ils sont capables de modifier la longueur d'onde  $\lambda_{max}$  absorbée par le chromophore, ainsi que la valeur de l'absorbance correspondante. On peut citer plusieurs effets :

- Effet bathochrome : Augmentation de  $\lambda_{\max}$
- Effet hypsochrome : Diminution de  $\lambda_{\max}$
- Effet hyperchrome : Augmentation de l'absorbance.
- Effet hypochrome : Diminution de l'absorbance



La spectroscopie d'absorption UV est une méthode d'analyse beaucoup plus sensible que la spectrométrie infrarouge. La spectrométrie d'absorption UV-visible n'est pourtant pas utilisée comme une méthode de routine d'identification des polymères. En effet, contrairement aux spectres infrarouges, les spectres UV-visible des polymères ne présentent généralement pas de bandes d'absorption suffisamment caractéristiques pour permettre l'identification des échantillons.

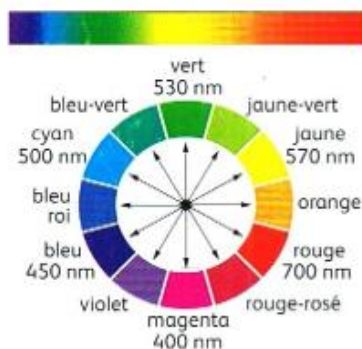
Les principales applications de la spectrométrie UV-visible dans le domaine des polymères concernent plus spécialement l'**analyse d'adjuvants, colorants, pigments** et l'**analyse du vieillissement des polymères** abordées sur un plan qualitatif (identification des chromophores) ou purement quantitatif (mesure du « jaunissement »).

#### 4-Relation entre le spectre d'absorption et la couleur

→ Les molécules organiques possédant au moins 7 doubles liaisons conjuguées sont visibles car elles absorbent des radiations visibles ( $400\text{nm} < \lambda < 800\text{nm}$ )

→ La couleur perçue : c'est la couleur complémentaire de la couleur correspondant au pic d'absorption

→ Les molécules organiques possédant entre 1 et 6 doubles liaisons conjuguées absorbent des radiations dans le domaine de l'ultraviolet ( $\lambda < 400\text{nm}$ )



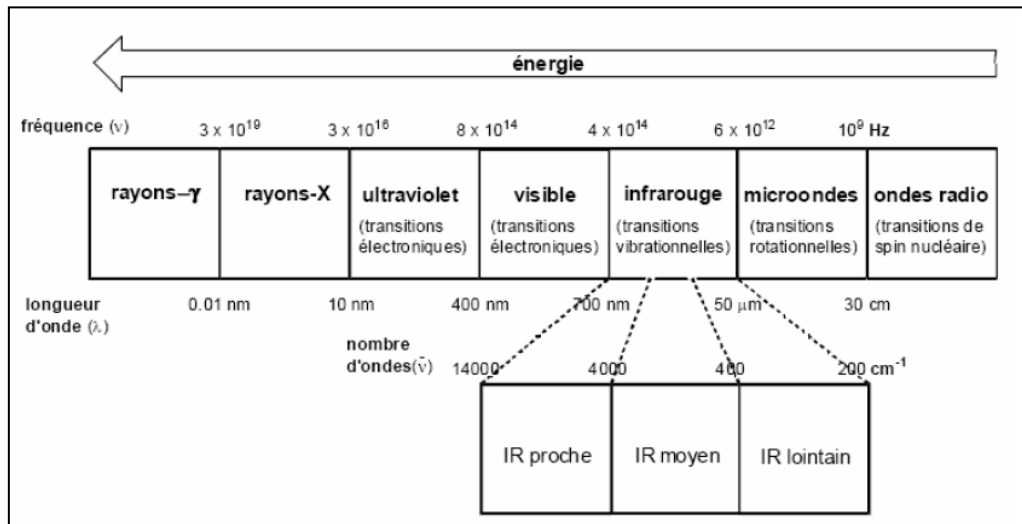


## **Chapitre II**

### **Spectroscopie Infrarouge**

## Introduction :

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de  $0,8\mu\text{m}$  à  $1000\mu\text{m}$ . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge ( $0,8$  à  $2,5\mu\text{m}$ ) soit  $12500$ - $4000\text{ cm}^{-1}$ ), le moyen infrarouge ( $2,5$  à  $25\mu\text{m}$  soit  $4000$ - $400\text{ cm}^{-1}$ ) et le lointain infrarouge ( $25$  à  $1000\mu\text{m}$  soit  $400$ - $10\text{ cm}^{-1}$ )



## Le spectre électromagnétique

### 1- Principe de la spectroscopie infrarouge

La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques. Généralement dans la majorité des spectroscopies optiques comme la spectroscopie de fluorescence, l'absorption d'énergie permet à un électron d'une liaison chimique de passer d'un état fondamental à un état excité. Dans le cas de la spectroscopie d'absorption IR, le rayonnement émis par la source polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle.

### 2- Molécule diatomique

Les molécules diatomiques (H-H, H-Cl, C=O,...), ne vibrent que d'une seule façon, ils se déplacent, comme s'ils étaient attachés par un ressort, en se rapprochant et s'éloignant l'un de l'autre : c'est la vibration de valence.

On peut donc représenter une molécule diatomique comme étant constituée de deux masses ( $m_A$  et  $m_B$ ) reliées par un ressort de constante de force  $k$  et de longueur  $r$ , qui se tend et se détend à une certaine fréquence  $\nu$ . Le modèle mathématique employé est alors celui du vibreur harmonique. Il se compose de deux masses en équilibre à une certaine distance  $r_e$ ,

toute variation de cette distance  $x$  ( $x = r - r_e$ ) génère une force  $F$  de rappel proportionnelle à  $x$ . (boule accrochée à un ressort).

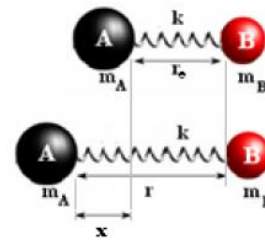
$$F = -k x \quad F = m \gamma = m \frac{d^2 x}{dt^2} \quad kx = -m \frac{d^2 x}{dt^2}$$

C'est l'équation différentielle d'un mouvement en  $\cos(t)$ , en posant :  $x = A \cos 2\pi \nu t$

il vient  $-k/m A \cos 2\pi \nu t = -4\pi^2 \nu^2 A \cos 2\pi \nu t$

$k/m = 4\pi^2 \nu^2$  d'où

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$



### 3- Etude des principales bandes caractéristiques

En spectroscopie IR, les spectres représentent la transmittance ( $T$ ) en fonction du nombre d'onde ( $\lambda$ ). La transmittance est égale au pourcentage de rayonnement ayant traversé la cellule de mesure par rapport au rayonnement incident. Quant au nombre d'onde (exprimé en  $[\text{cm}^{-1}]$ ), il est égal à l'inverse de la longueur d'onde. Pour interpréter un tel spectre, on utilise des tables indiquant les plages d'absorption caractéristiques des différentes fonctions chimiques.

On peut en fait distinguer trois régions principales dans un spectre IR  $\rightarrow (4000-1500 \text{ cm}^{-1})$ : Zone des fonctions, c'est dans cette région que se trouvent les pics correspondant aux transitions vibrationnelles d'allongement de la plupart des groupes fonctionnels (R-C-H, R-OH, R-N-H, R-CH=O, R-CO-R, R-COOH,.....)

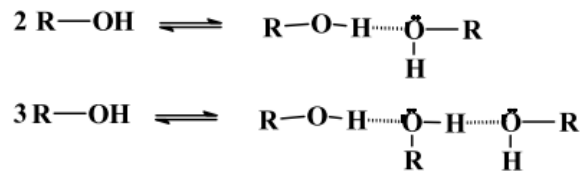
$\rightarrow (1500-1000 \text{ cm}^{-1})$ : Empreinte digitale, il s'agit d'une région comportant de nombreux petits pics correspondant aux transitions vibrationnelles de déformation. Cette région est totalement caractéristique de la molécule.

$\rightarrow (1000-400 \text{ cm}^{-1})$ : Région de faible énergie, on observe surtout des transitions vibrationnelles de déformation hors du plan des liaisons C-H des alcènes et des composés aromatiques. Il s'agit en fait d'une région moins importante que les deux précédentes.

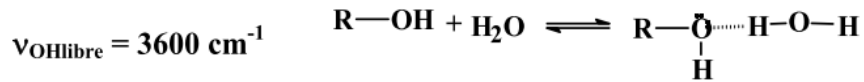
### 4- Liaisons d'hydrogène

#### a- liaison d'hydrogène intermoléculaire

- Dans un milieu concentré, les alcools forment des liaisons d'hydrogène intermoléculaire entre deux ou plusieurs molécules d'alcool :



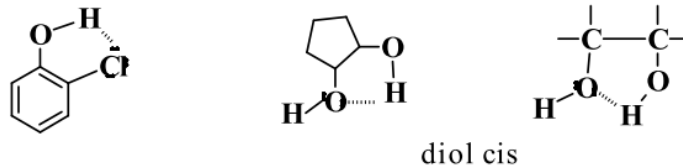
- dans un milieu dilué, c'est la formation des monomères :



$$\rightarrow \nu_{\text{OH associé}} = 3300 \text{ cm}^{-1}$$

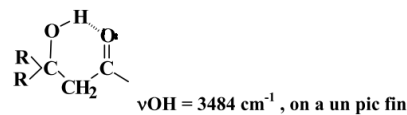
Lorsqu'il y a une association, on aura une nouvelle fréquence. On constate que si la solution est concentrée  $\nu_{\text{OH}} = \nu_{\text{OH associé}} = 3300 \text{ cm}^{-1}$ , si la solution est diluée  $\nu_{\text{OH}} = \nu_{\text{OH libre}} = 3600 \text{ cm}^{-1}$ . C'est la liaison d'hydrogène intramoléculaire qui est à l'origine de la variation de la valeur de la fréquence.

### b- Liaison d'hydrogène interamoléculaire

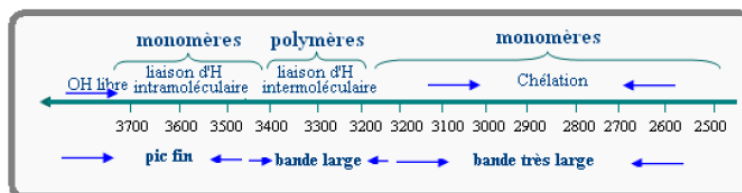
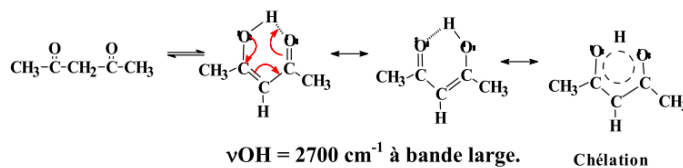


Dans ce cas la dilution n'a aucun effet sur ce type de liaison, la fréquence de vibration de la liaison -OH ( $\nu_{\text{OH}}$ ) reste la même que celle de  $\nu_{\text{OH libre}}$ .

- $\beta$  céto-alcool



- Acétyl-acétone



## 5- Appareillage

Il existe deux sortes de spectromètre IR: le spectromètre à balayage et le spectromètre à transformée de Fourier.

\* Un spectromètre IR à balayage s'agit du modèle le plus classique, semblable aux spectrophotomètres utilisés en spectroscopie UV-visible.

\* Un spectromètre IR à transformée de Fourier (IRTF) est identique à un spectromètre à balayage le système dispersif est remplacé par un interféromètre (de Michelson) dont la position est ajustée par laser.

Ils sont composés des éléments suivants : source, échantillon, système dispersif et détecteur

Globalement, pour les deux types de spectromètres, les sources et les détecteurs peuvent être les mêmes. Schématiquement, cet appareil se présente ainsi:

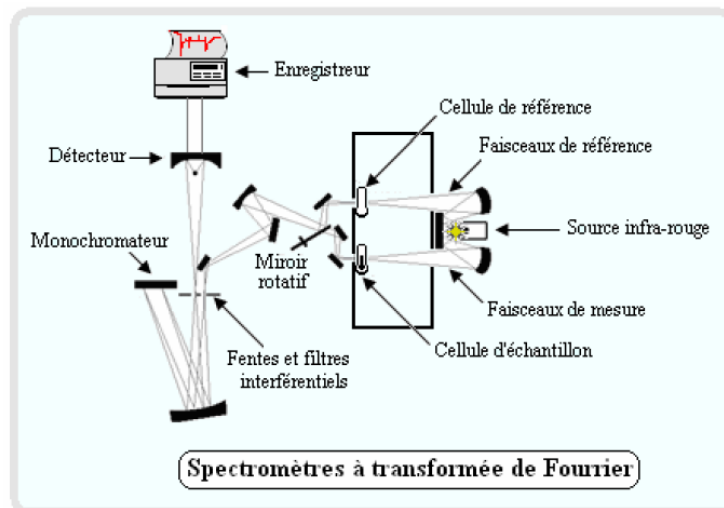


Schéma du principe du spectromètre Infra-Rouge

## 6-Présentation du spectre IR

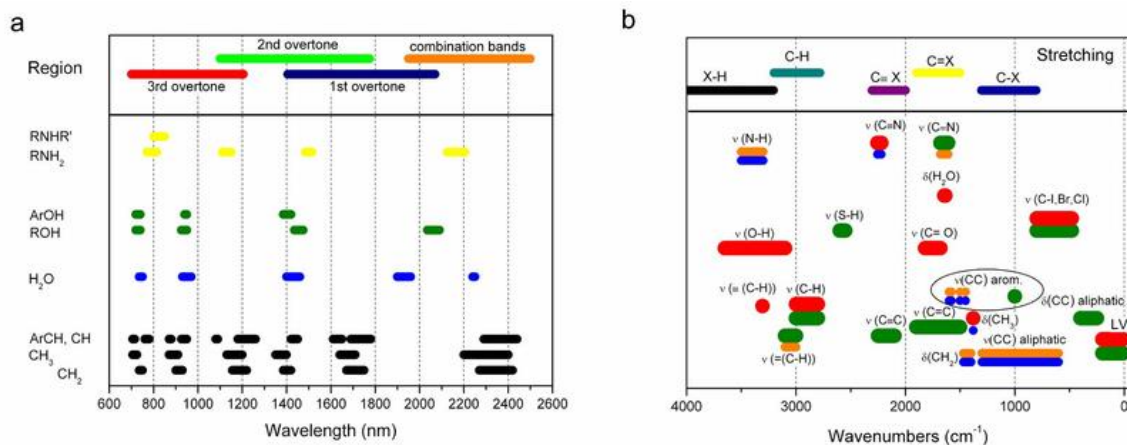
En ordonnée, la transmittance en %, qui représente le pourcentage de lumière ayant traversé l'échantillon.

En abscisse, le nombre d'onde (l'inverse de la longueur d'onde) en  $\text{cm}^{-1}$

Il existe deux zones principales dans un spectre IR voir la figure suivante :

Une première zone à gauche correspondant à un nombre d'onde supérieur à  $1400 \text{ cm}^{-1}$  où se trouvent les bandes caractéristiques des liaisons de la molécule

Une seconde zone à droite correspondant à un nombre d'onde inférieur à  $1400 \text{ cm}^{-1}$  appelée « empreinte digitale » que nous ne pourrons pas analyser à cause de sa complexité.



## 7-Les groupes fonctionnels

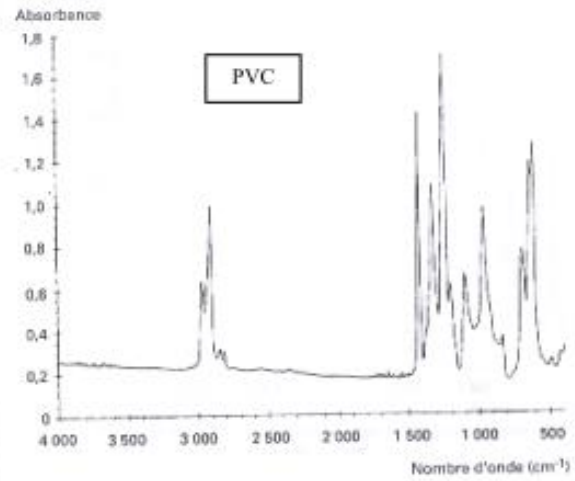
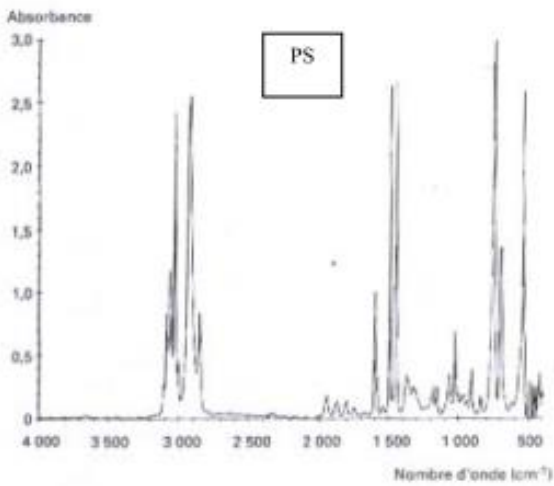
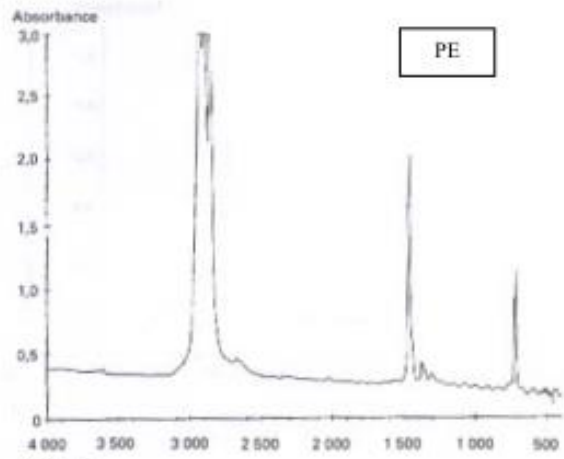
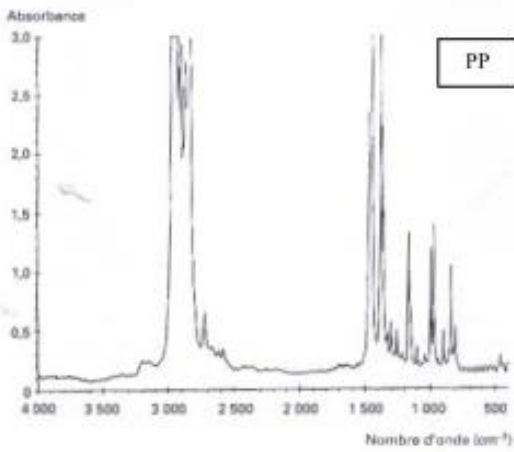
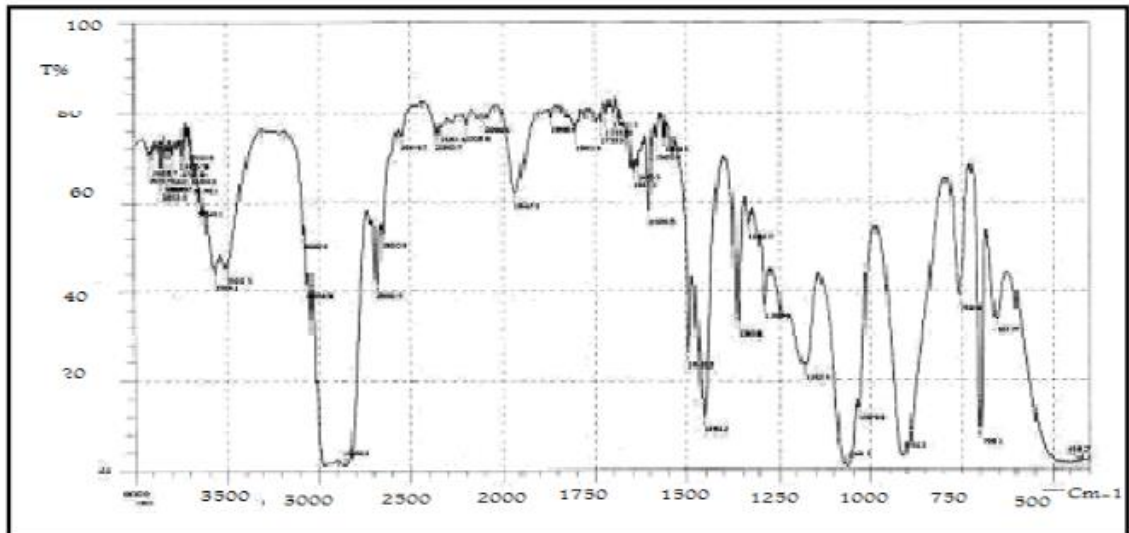
Les groupements d'atomes (appelés aussi groupes fonctionnels) les plus courants et détectables par spectre IR sont :

- Les alcools, les acides carboxyliques, les aldéhydes, les cétones, les esters, les amines et les amides.

Afin d'identifier les groupes fonctionnels présents dans une molécule, on dispose de tables suivantes :

Fonction	liaison	Nombre d'onde	intensité
Alcool	O-H alcool libre	De 3580 à 3670	Forte (fin)
	O-H alcool lié	De 3200 à 3400	Forte (large)
Acide carboxylique	O-H alcool lié	De 3200 à 3400	Forte (large)
	C=O acide	De 1680 à 1720	Forte
Aldéhyde	C trigonal -H aldéhyde	De 2750 à 2900	Moyenne
	C=O aldéhyde	De 1650 à 1730	Forte
Amide	C=O	De 1650 à 1700	Forte
	N-H amide	De 3100 à 3500	Moyenne
	N-H amide	De 1560 à 1640	Forte / moyenne
Amine	N-H amine	De 3100 à 3500	Moyenne
	N-H amine	De 1560 à 1640	Forte / moyenne
Ester	C=O ester	De 1700 à 1750	Forte
	C-O ester	1000 et 1300	2 absorptions
Cétone	C=O cétone	De 1650 à 1730	Forte

Exemple de quelques polymères représentés dans les spectres IR suivants :



## **Chapitre III**

# **Résonance Magnétique Nucléaire RMN**



## Introduction

La Résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique d'analyse qui permet de déterminer la structure d'une molécule organique.

Il existe plusieurs types de RMN : RMN-1H, RMN-13C, RMN-9F. Celle que nous allons étudier est la RMN du proton, c'est-à-dire celle mettant en jeu les atomes d'hydrogène, atomes composés d'un proton et d'un électron.

La RMN consiste à soumettre une molécule à un champ magnétique. Ce dernier permet de faire résonner les atomes d'hydrogène de la molécule. Les différentes fréquences de résonance des atomes d'hydrogène sont consignées dans un graphique permettant de déterminer la structure de la molécule.

### 1-Principe de la RMN :

#### Spin nucléaire :

Le noyau doit posséder un moment magnétique :  $\mu = \gamma I \rightarrow I$  (nombre de spin)  $\neq 0$

Avec ( $\gamma$  = constante gyromagnétique) caractéristique de chaque noyau.



Z : n° atomique (nbre de protons)  
A : nbre de masse (protons + neutrons)

Si: A et Z pairs  $I = 0$  : 12 C, 16 O

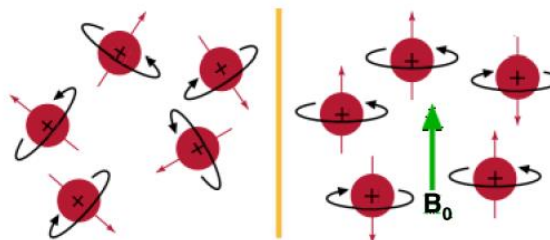
A pair, Z impair  $I = n$  : 14 N, 2H ( $I = 1$ )

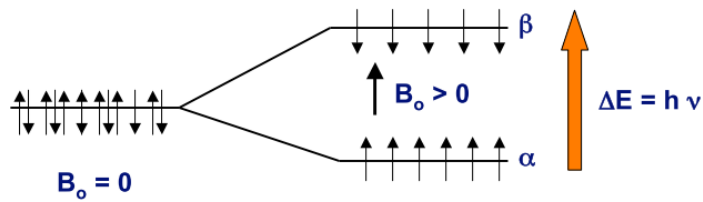
A impair  $I = n/2$  : 1 H, 13 C, 15 N, 31 P ( $I = 1/2$ )

Les états de spin du noyau sont quantifiés, m (nombre quantique magnétique) peut prendre les valeurs  $m = +I, I-1, \dots, -I+1, -I$ , soit pour  $I = 1/2$  :  $m = +1/2, m = -1/2$ .

En l'absence de champ magnétique, les moments magnétiques des noyaux sont orientés de manière aléatoire.

Lorsqu'on applique un champ magnétique  $B_0$ , les moments s'alignent avec  $B_0 //$  ou anti  $// \rightarrow$  2 niveaux énergétiques  $\alpha$  et  $\beta$  (levée de dégénérescence)





$$E = -\mu B = -\gamma m \frac{h}{2\pi} B_0 \rightarrow E_\alpha = -1/2 \gamma \frac{h}{2\pi} B_0$$

$$E_\beta = +1/2 \gamma \frac{h}{2\pi} B_0$$

$$\Delta E = h\nu = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0$$

Différence de population sur les niveaux  $\alpha$  et  $\beta$  donnée par la distribution de Boltzmann :

$$N_\alpha / N_\beta = e^{\Delta E / kT}$$

$$B_0 = 9,5 \text{ T (400 MHz pour 1 H)} : \Delta E = 2,68 \cdot 10^{-25} \text{ J} \quad \text{et} \quad N_\alpha / N_\beta = 1,000065$$

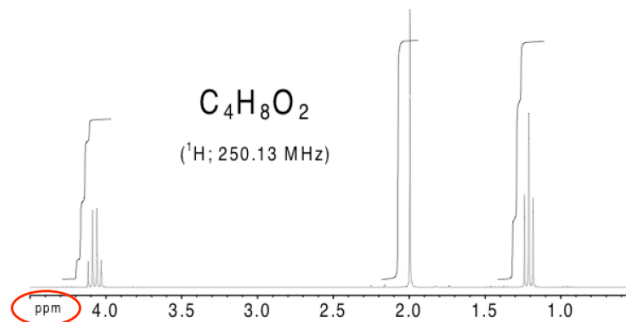
$\nu = \gamma/2\pi B_0$  fréquence de résonance : l'irradiation à cette  $\nu$  permet de modifier les populations ( $N_\alpha = N_\beta$ ) puis retour à la distribution normale  $\rightarrow$  seule une très faible quantité de spins est responsable du signal RMN.

D'un point de vue énergétique, le spin, « objet quantique », ne peut occuper que certains états (au nombre de  $2I+1$ ):

$\rightarrow$  Un spin  $1/2$  occupe 2 niveaux énergétiques sous l'effet d'un champ magnétique

$\rightarrow$  Effet Zeeman = interaction entre le champ magnétique et le spin

## 2-Le déplacement chimique :



-  $\delta$  déplacement chimique est exprimé en parties par million (ppm)

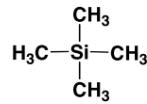
$$\delta = 10^6 \frac{\nu - \nu_{\text{réf.}}}{\nu_0}$$

Fréquence de résonance du noyau

fréquence "théorique" d'après  $B_0$

$\nu_{\text{réf.}}$  : fréquence d'un noyau de référence

### 3-Référence = TMS



TMS : tétraméthylsilane

Les 12 noyaux  $^1\text{H}$  sont équivalents :  $\delta = 0$  ppm

La grande majorité des noyaux  $^1\text{H}$  des molécules organiques sont moins blindés que les noyaux du TMS  $\rightarrow \delta > 0$  ( $0 < \delta < 10$  ppm)



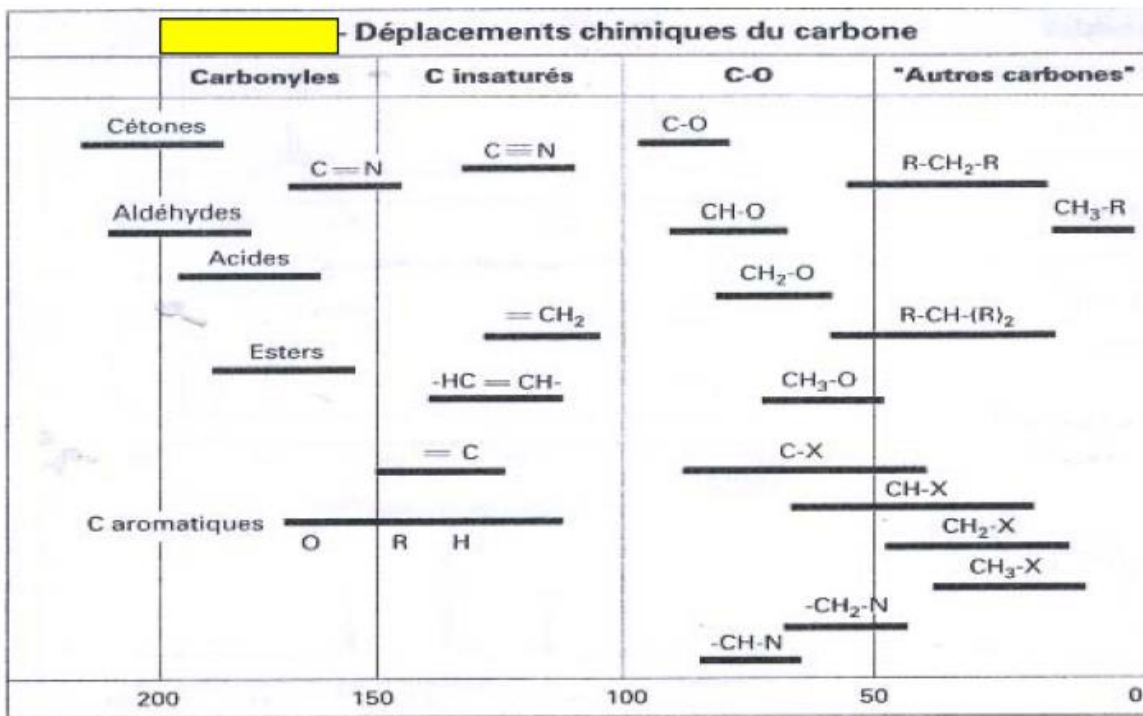
### 4-Principaux facteurs influençant le déplacement chimique

- Electronégativité des atomes voisins  $\nearrow$  (effet -I)  $\searrow$  de la densité électronique  $\rightarrow$  déblindage
- Effets d'anisotropie (champs magnétiques générés par liaisons  $\pi$ )

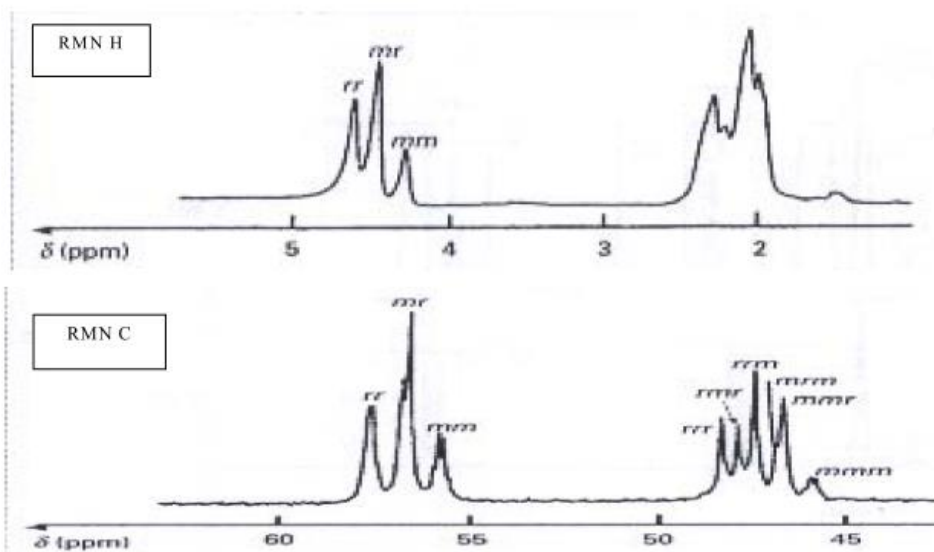
### GAMME DE DÉPLACEMENT CHIMIQUE DE H

- Déplacements chimiques de l'hydrogène (en ppm)											
11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
	-C(=O)H				=CH	=CH <sub>2</sub>		CH <sub>3</sub> -N		CH <sub>3</sub> -R	
								CH <sub>2</sub> -N		CH <sub>2</sub> -R	
				=CH conjuguées				CH <sub>3</sub> -C=O			
								CH <sub>2</sub> -C=O			
								CH <sub>3</sub> -C=			
								-CH <sub>2</sub> -C=			
	C(=O)OH							CH <sub>3</sub> -O			
		C=O	NO <sub>2</sub>	R	NH <sub>2</sub>	Ar-H		CH <sub>2</sub> -O		CH <sub>3</sub> -Ar	
		Ar-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>						CH-O		CH <sub>2</sub> -Ar	
			Ar-OH					CH <sub>3</sub> -X			CH <sub>3</sub> -Si
								CH <sub>2</sub> -X			
								CH-X			

## GAMME DE DÉPLACEMENT CHIMIQUE DE C



Exemple : PVC RMN <sup>13</sup>C (125 MHz) : détection des triades.



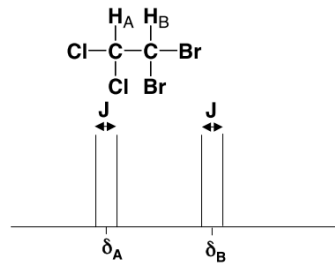
### 5-Le couplage spin-spin

Soient deux noyaux A et B de spins  $\neq 0$  voisins :

L'orientation des spins de A dans  $B_0$  peut influencer le champ magnétique local autour de B par l'intermédiaire des électrons des liaisons, et vice-versa

→ A et B sont couplés avec une constante de couplage J (en Hz)

## Exemple

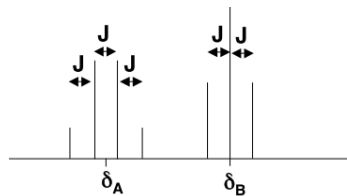


## 6-Multiplicité du signal

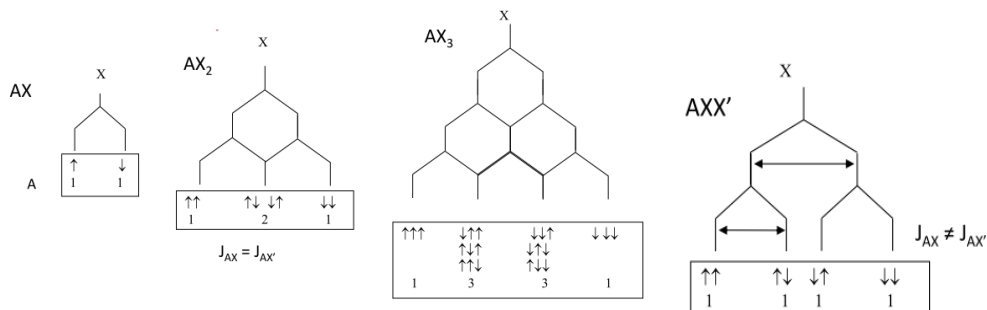
Si couplage avec plusieurs noyaux n, la multiplicité du signal sera :  $(2nI + 1)$  raies

Soit  $n + 1$  raies pour les noyaux  $I = \frac{1}{2}$

Ex:  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Br}$



## 7-Calcul de la forme des multiplets



## Triangle de Pascal

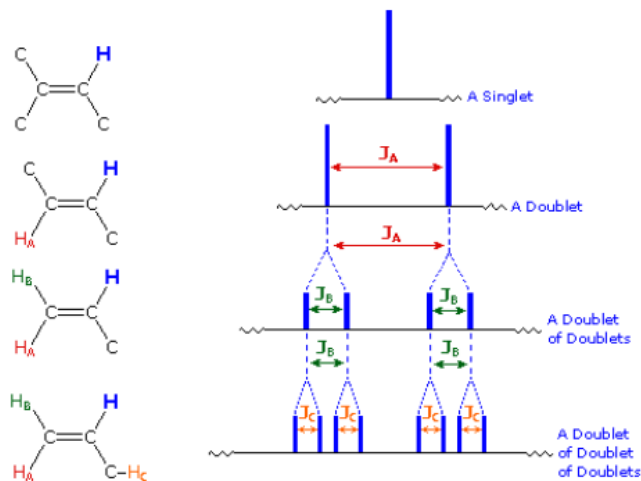
Nombre de voisins

Nombre de raies

1					
1	1				
1	2	1			
1	3	3	1		
1	4	6	4	1	
1	5	9	9	5	1

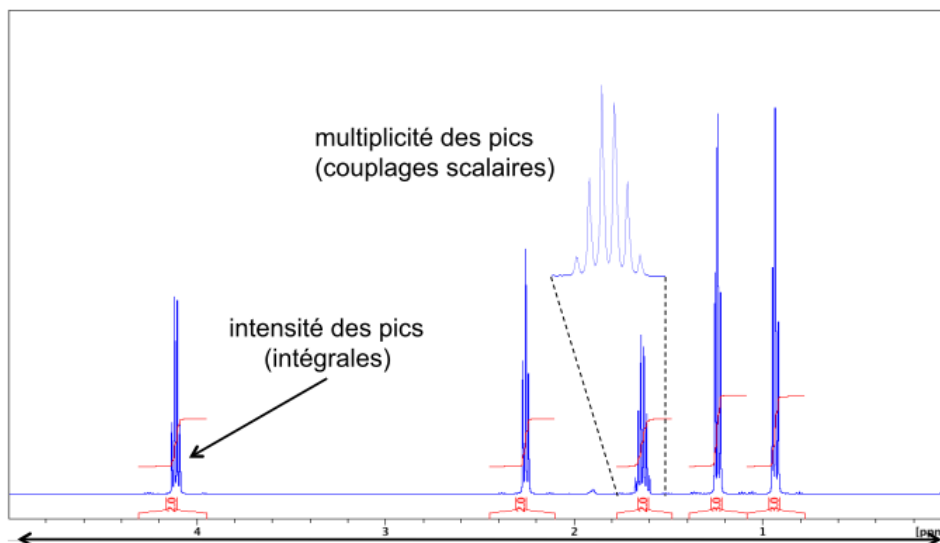
Intensité relatives des raies

## 8-Cas de plusieurs couplages



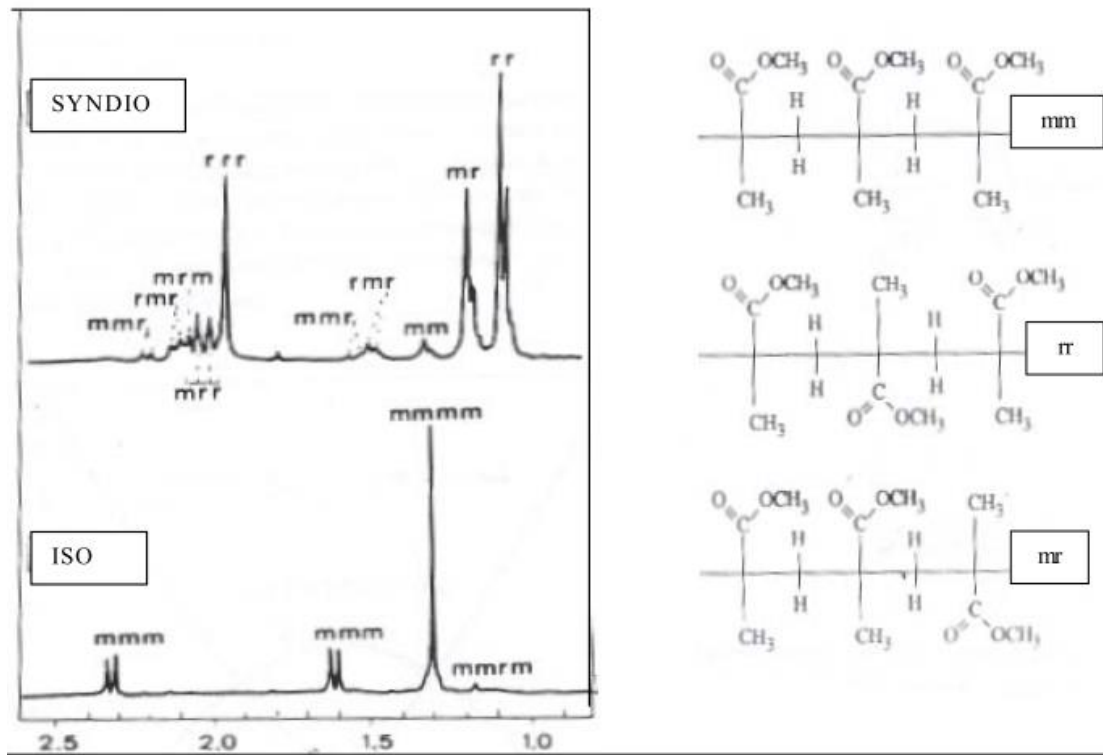
## 9-Interprétation des spectres

- Autant de signaux que de groupes de noyaux équivalents
- Courbe d'intégration : nombre de noyaux pour chaque signal
- Déplacement chimique : reconnaître protons aliphatiques, aromatiques, éthyléniques, protons "échangeables" (OH, NH), H aldéhyde,... estimation possible grâce aux tables pour une analyse plus précise
- Multiplicité des signaux et valeurs des J : groupes de noyaux voisins, "connectivité" entre protons (attention : si A est couplé avec B, alors B est couplé avec A et on doit retrouver J dans les deux signaux)



## 10- Etude configurationnelle

### Exemple 1: Etude configurationnelle DU PMMA



En solution et à basse température ( $T < T_g$ ), changements de conformation chaînes polymères lents  $\Rightarrow$  contribution sur spectres RMN des différentes configurations.

Exemple : RMN 1-H, à 500 MHz du PMMA dans chlorobenzène à 100°C : pas de couplage protons  $\text{CH}_3$  avec 1H voisins  $\Rightarrow$  3 pics [1,1-1,4 ppm]  $\equiv$  groupements  $\alpha$ -méthyle = triades isotactique (mm), syndiotactique (rr) et hétérotactique (mr). Entre 1,5 et 2,5 ppm, chaîne  $\equiv$  séquences de 2 unités monomères = diades méso (m) et racémique (r).

POLYMÈRE SYNDIOTACTIQUE : protons H a et H b du  $\beta$ -CH<sub>2</sub> magnétiquement équivalents (diade racémique)  $\Rightarrow$  un seul pic de résonance (singulet à 1ppm) pour les 2 protons.

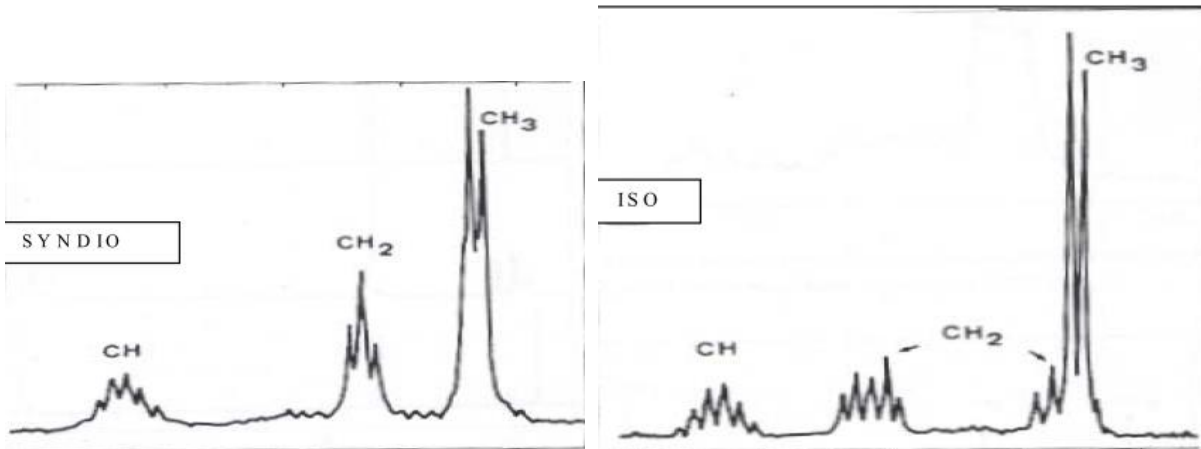
POLYMÈRE ISOTACTIQUE : Ha et Hb hétérostériques (diade méso), environnements des protons différents  $\Rightarrow$  spectre constitué de 2 doublets (quadruplet) de constante 2J<sub>HH</sub> spectre AB. Pour résonance protonique de  $\alpha$ -CH<sub>3</sub>, pas de couplage entre protons et environnement différent dans triades  $\Rightarrow$  fréquences de résonance différente.

### Exemple 2: Etude configurationnelle DU PP

Dans le cas du PP,  $\forall$  diade considérée, protons Ha et Hb couplés avec protons tertiaires Hc et spectres RMN 1H à 220 MHz du PP en solution dans dichlorobenzène à 165°C complexes.

POLYMÈRE SYNDIOTACTIQUE poly(r) : couplage Ha et Hb avec Hc  $\Rightarrow$  triplet.

POLYMÈRE ISOTACTIQUE poly(m) : Ha et Hb  $\Rightarrow$  2 multiplets attribuables aux protons anti (Hb) à 1,3 et sym (Ha) à 1 p.p.m.





## **Chapitre VI**

### **Chromatographie d'Exclusion Stérique**

## Introduction

C'est la technique incontournable pour caractériser les polymères.

- Distribution en masses molaires
- Masses molaires moyennes :  $M_n$ ,  $M_w$
- Indice de polydispersité  $I_p = M_w/M_n$

La chromatographie d'exclusion stérique SEC est une méthode de chromatographie en phase liquide permettant de séparer des macromolécules en fonction de leur volume hydrodynamique. Elle est notamment utilisée pour faire l'étude de polymères. Suivant la nature des deux phases en présence, elle est encore désignée par chromatographie sur gel perméable GPC.

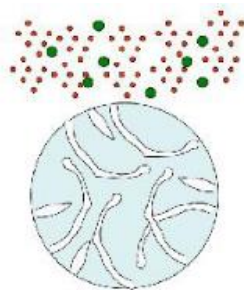
### 1-Principe de la séparation :

Méthode fondée sur la différence de pénétration des molécules de l'échantillon dans les pores de la phase stationnaire

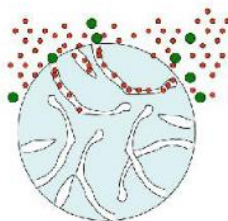
La séparation des molécules s'effectue donc en fonction de leur taille et de leur forme.

Les molécules sont entraînées par la phase mobile à travers la phase stationnaire constituée de grains poreux. La phase stationnaire est aussi appelé GEL.

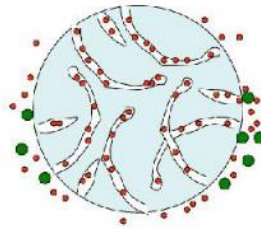
#### 1- Mélange de molécules de tailles différentes



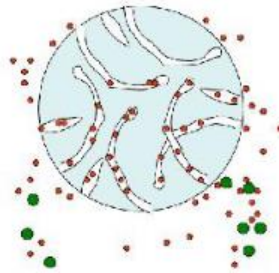
#### 2- Petites et moyennes molécules peuvent pénétrer dans les pores; les grosses en sont exclues



#### 3- La phase mobile entraîne l'ensemble des molécules

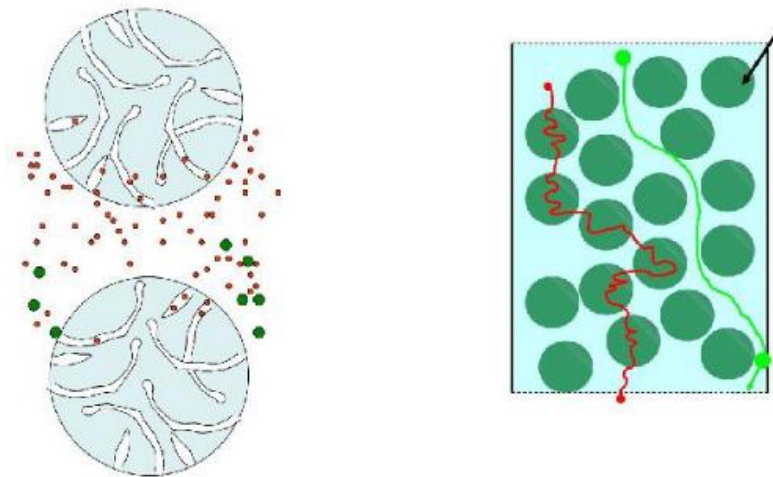


4- Les molécules incluses dans le gel ont une vitesse de migration plus faible que les grosses



Les petites et les grosses molécules sont donc éluées différemment :

- Les petites et moyennes molécules sont éluées plus tardivement puisque incluses dans le gel.
- Les grosses molécules (diamètre supérieur à celui des pores) exclues sont donc éluées les premières.



## 2-Temps de séjour dans la colonne

Le temps de séjour d'une molécule X dans la colonne dépend de son coefficient de diffusion à travers les pores:

$$K_D = \frac{[X]_{stat}}{[X]_{mob}}$$

$[X]_{sta} = C$  dans la phase intra-granulaire

$[X]_{mob} = C$  dans le liquide extra-granulaire

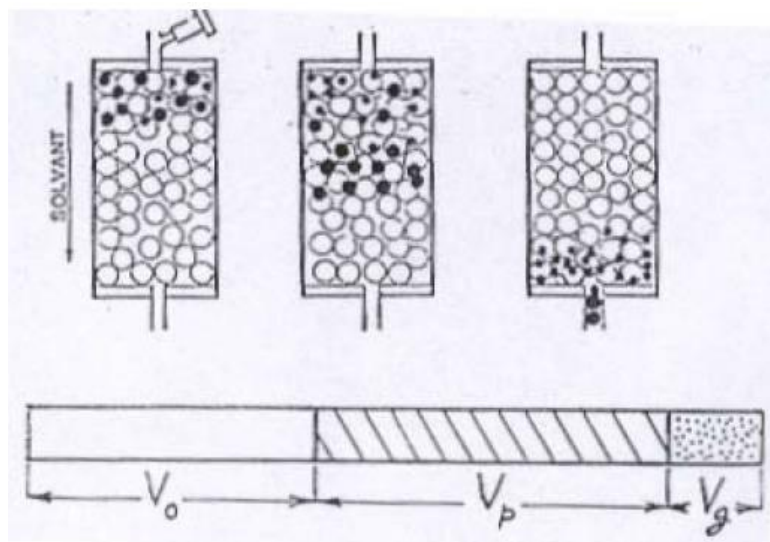
- si  $K_d = 0$ ,

- Molécules totalement exclues de la phase stationnaire.
- Migration rapide.
- Elles sortent en premier.
  - si  $0 < K_d < 1$
- Les molécules sont séparées par la phase stationnaire.
- plus elles sont petites, plus  $K_d$  est élevé donc leur temps de séjour est important.
  - si  $K_d = 1$
- Les molécules diffusent parfaitement dans la phase et sortent en dernier.
  - si  $K_d > 1$
- Un autre phénomène se rajoute à l'exclusion stérique : phénomène de partition (interaction entre soluté et phase stationnaire)

### 3-Volume d'élution :

C'est le volume total de la colonne décomposé en 3 parties :

- $V_0$  (volume intergranulaire, volume interstitiel ou volume mort),  $V_p$  (volume poreux total),  $V_g$  (volume occupé réellement par gel).



-Les molécules éluées dans l'ordre inverse de leurs tailles (donc de leurs masses moléculaires)

- volume d'élution =  $V_e$  (ou volume de rétention  $V_r$ ) =  $D$  (débit) x  $t$  (temps)

$V_e = V_i + K_D * V_p$  soit

$$K_D = \frac{V_e - V_i}{V_p} = \frac{V_e - V_i}{V_m - V_i}$$

$V_i$  (ou  $V_0$ ) = volume interstitiel = volume d'exclusion totale

= volume de phase mobile à l'extérieur des grains de phase stationnaire

→ Mesuré avec une grosse molécule (non retenue)

$V_p$  = volume de la phase stationnaire = volume des pores = volume de phase mobile à l'intérieur des grains de phase stationnaire

$V_m$  = volume mort = volume de phase mobile dans la colonne =  $V_p + V_i$

→ Mesuré avec une petite molécule (fortement retenue)

## 4-Les phases

### 4.1 -Les phases stationnaires

-Gel = solide poreux et liquide qu'il contient :

- Petites billes sphériques ( $\varnothing$  de 40 à 300 $\mu$ m)
- Porosité très homogène ( $\varnothing$  des pores de 4 à 50 nm) définie par le procédé de fabrication

- Polymères réticulés de nature organique ou minérale.

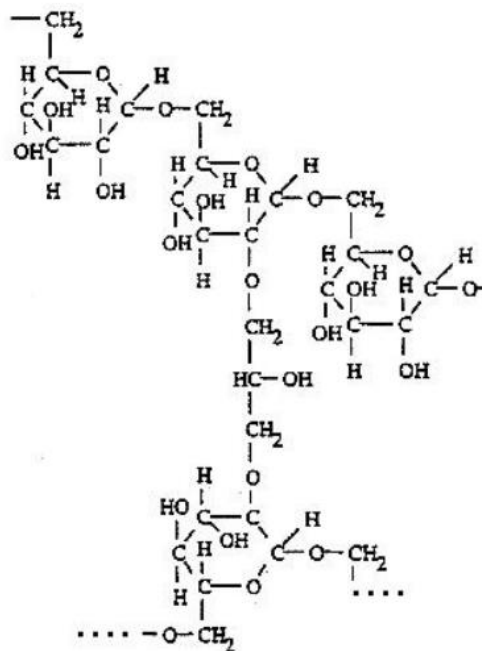
- Plus le gel est réticulé, plus les pores seront petits

#### 4.1-1-Les gels hydrophiles : -->filtration de gel

- Gel de dextrane (Séphadex) : polyhoside polymérisé

- Gel de polyacrylamide (Biogel)

Utilisation : séparation de molécules solubles (polysaccharide,protéines...). dans les éluants polaires



#### 4-1-2- Les gels hydrophobes : --> perméation de gel

- gel de polystyrène

- divinylbenzène (Styragel)

Utilisation : séparation de molécules peu polaires ou apolaires (lipides, polymères synthétiques ...)

La phase mobile utilisée est apolaire

#### 4-1-3- Domaine de perméation des gels :

Une phase stationnaire présente une masse inférieure et une masse supérieure

→ pas de séparation possible en dessous et au dessus de ces masses

pour  $M < M_{int}$ , les molécules ont le même coefficient de diffusion  $K_D = 1$ .

pour  $M > M_{sup}$ , les molécules ont un  $KD = 0$ .

→ pas de séparation dans les deux cas

#### 4.2- Les phases mobiles

Tout solvants purs ou mélange de solvants. Impératifs:

- Pas de réactions avec la phase stationnaire (réaction chimique, ionisation, solubilisation)

-Elution possible des molécules : la  $\phi$  mobile doit solubiliser les molécules et pénétrer dans la  $\phi$  stationnaire

Molécules,  $\phi$  stationnaire et  $\phi$  mobile doivent avoir des polarités voisines pour espérer une séparation.

- Filtration sur gel : éluant à base d'eau

- Perméation sur gel : éluant de nature organique

#### 5- Applications

-Calculs des masses molaires moyennes ( $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_z$ ), de l'indice de polydispersité et de la distribution en masse molaire.

**Etape 1** : établissement d'une droite étalon.

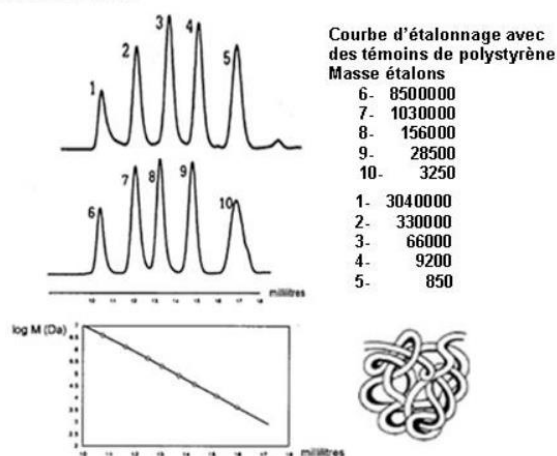
- On réalise pour cela une chromatographie de macromolécules de masses connues et de structures analogues à celles analysées.
- On trace en suite  $\log(M_{standards}) = f(V_e \text{ standards})$

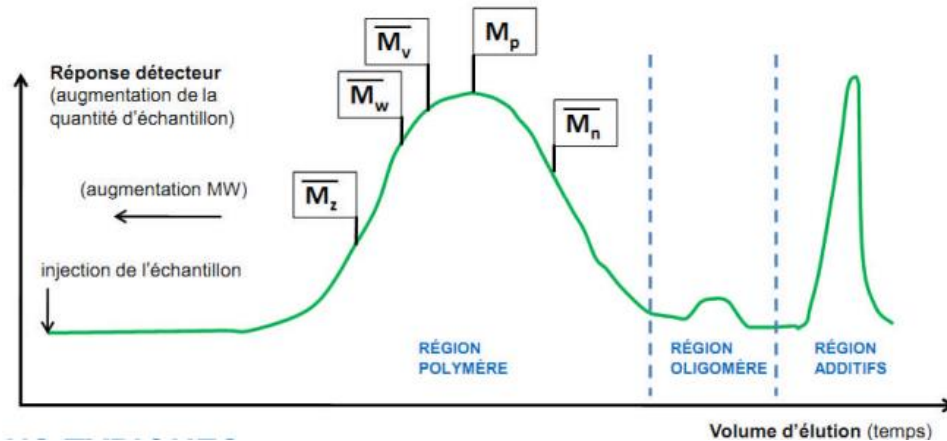
**Etape 2** : chromatographie de l'échantillon de composition inconnue.

→ Nombre de composés et leur  $V_e$

- On reporte les  $V_e$  sur la droite étalon, ce qui permet d'obtenir la masse moléculaire de chacune des différentes fractions

Colonne PLgel-MIXED-B 10  $\mu$ m. Dimensions : 2\*(300mm\*7.5mm). Eluant :Tétrahydrofurane.  
Débit :1mL/min. Détection UV





## 6-APPLICATIONS TYPIQUES :

- Synthèse de polymère
- Impact transformation et recyclage
- Suivi de vieillissement et coloration
- Empreinte de matières premières
- Expertise dégradation et mécanisme
- Viscosité et branchements
- Filtration sur gel : Purification de protéines après leur extraction : un gel très réticulé va retenir les petites molécules utilisées lors de l'extraction

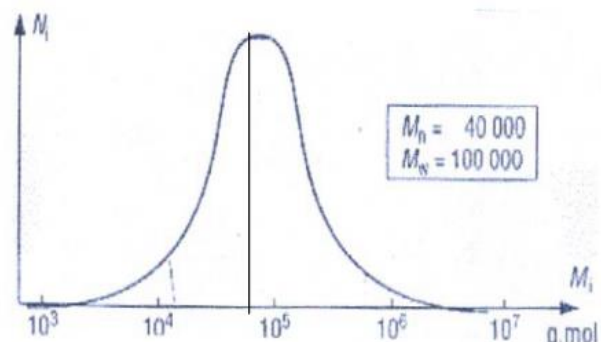
## 7-THERMOPLASTIQUES/THERMODURCISSABLES

POLYMERES THERMOPLASTIQUES (LINEAIRES) : Passage état rigide état malléable par faible  $\hat{E}$  de T  $\Rightarrow$  faciles à mettre en œuvre  $M = n M_n$  ( $n$  = degré de polymérisation)

$$\text{en nombre } M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

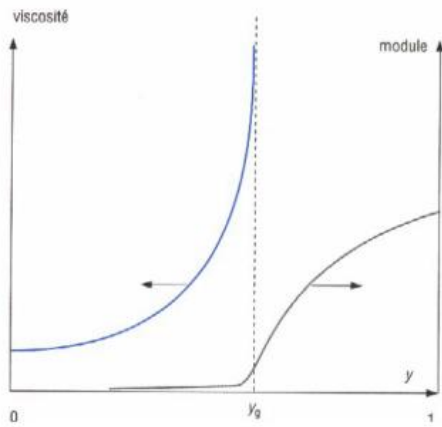
$$\text{en poids } M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$

$$\text{d'ordre } z \quad M_z = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2}$$

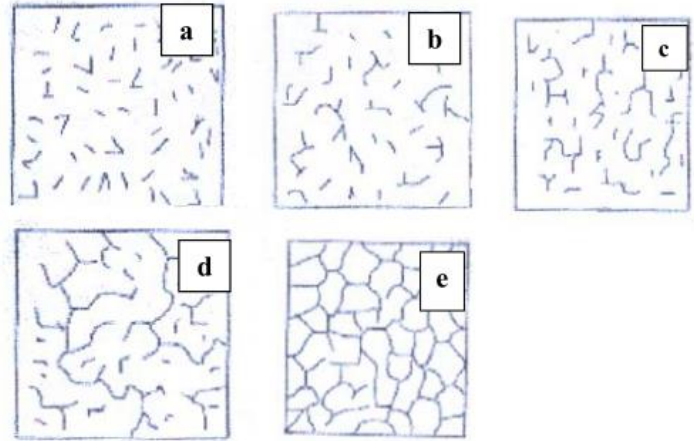


**Indice de polymolécularité (polydispersité)  $IP = M_w / M_n$**

POLYMERES THERMODURCISSABLES (TRIDIMENSIONNELS) Réseau 3 D  $\Rightarrow$  insolubles et infusibles ; mise en œuvre avant réticulation



Variation viscosité et module d'élasticité en fonction du taux d'avancement  $y$  de la réaction.



Schématisme des étapes de réticulation  
 (a) mélange monomères di et trifonctionnel  
 (b), (c) et (d) : étapes intermédiaires  
**Point de gel** voisin de (d)



## **Chapitre V**

### **ANALYSES THERMIQUES : ATG, ATD et DSC**

## Introduction :

Un groupe de techniques pour lesquelles une propriété de l'échantillon est mesurée en fonction du temps ou de la température

- Analyse thermique différentielle (ATD) : différence de température entre l'échantillon et la référence (inerte thermiquement)
- Analyse enthalpique différentielle (DSC) et calorimétrie: différence de flux thermique (puissance)
- Analyse thermogravimétrique (ATG) : variation de masse de l'échantillon.

Propriété	Technique	Application
Masse	Thermogravimétrie (ATG)	Déshydratation, décomposition, pyrolyse, désorption, oxydation, adsorption, cinétique.
Flux thermique	Differential Scanning Calorimetry (DSC)	Fusion, cristallisation, transition de phase, transition vitreuse, dénaturation, décomposition, oxydation, combustion, adsorption, désorption, catalyse, chaleur spécifique, cinétique.
Chaleur	Calorimétrie	Réaction, adsorption, mélange, dilution, dissolution, formation, catalyse, chaleur spécifique.
Longueur, volume	Analyse thermomécanique (TMA)	Dilatation, expansion, transition de phase, transition vitreuse.

## Domaines d'applications de l'analyse thermique

Polymères et résines, produits alimentaires, produits pharmaceutiques et biochimiques, produits chimiques, domaine de l'énergie, matières premières minérales, métaux et alliages, céramiques et composites et matériaux pour le nucléaire ....

### I- L'analyse thermogravimétrie ATG

#### Introduction

L'Analyse Thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie est une technique expérimentale d'étude macroscopique de la matière, elle mesure la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est exposé à une température dans une atmosphère contrôlée.

Toute technique de mesures où le changement d'une propriété d'un échantillon est lié à une variation de température imposée.

#### I-1- Principe

L'ATG est une technique d'analyse qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon à l'aide d'une thermo-balance en fonction de la température (ou du temps) dans un milieu inerte (gaz inerte: Azote et Argon ou Hélium pour des essais à haute température) ou oxydant (dioxygène).

Thermo-balance : mesure la perte (émission de vapeurs) ou le gain (fixation de gaz) de masse en fonction du temps et/ou de la température

Quatre facteurs interviennent dans la thermogravimétrie :

—L'échantillon, la masse, le temps et l'environnement.

L'objectif est de caractériser les matériaux par mesure direct de leur variation de masse dans le thermo gramme qui correspond à la dégradation du polymère et donc à la libération de gaz  
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 ci-dessous, 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.

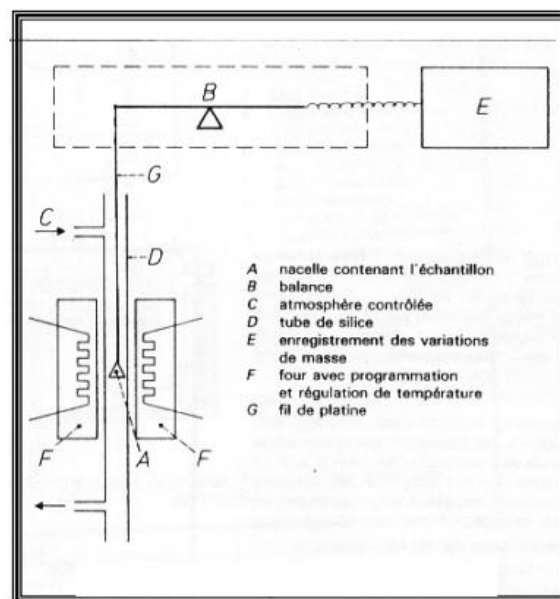
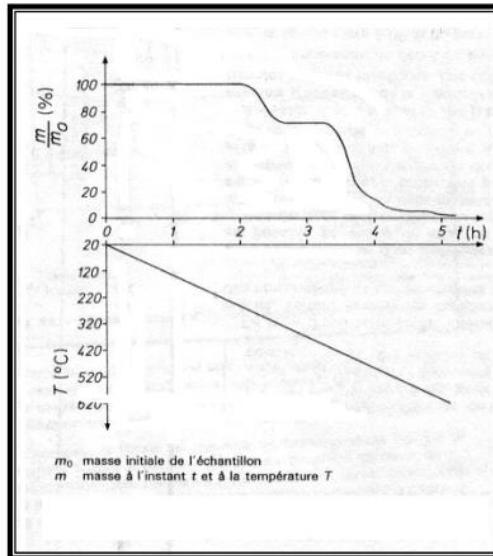


Schéma de principe d'un appareil de thermogravimétrie

Les thermogrammes se présentent généralement comme indiqué sur la figure.

Les paliers représentent la perte de masse associée à la dégradation des particules jusqu'à la consommation de la masse totale utilisée qui est à peu près 10mg.

Aux environs de 100°C, on a l'évaporation des molécules d'eau. Entre 150 et 350°C, généralement c'est les molécules organiques. Au-delà de 350°C, c'est les matières inorganiques.



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

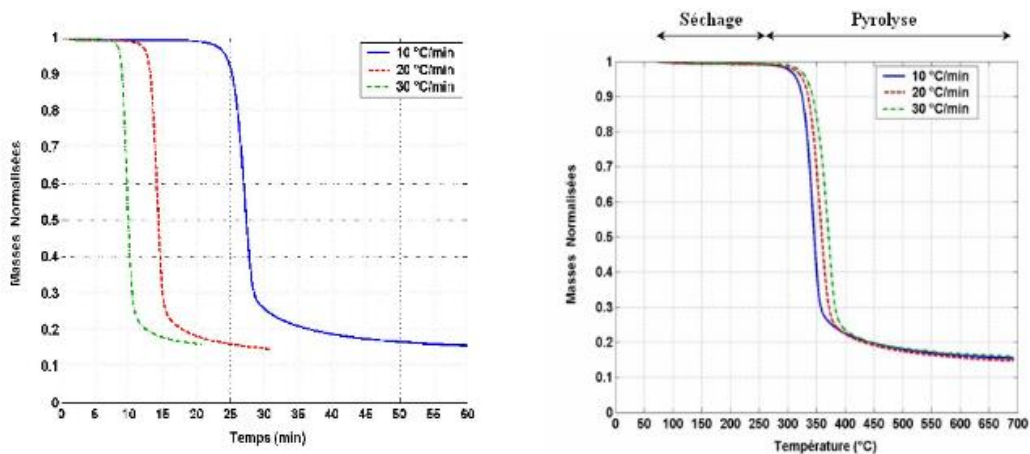
## I-2 Application aux polymères

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

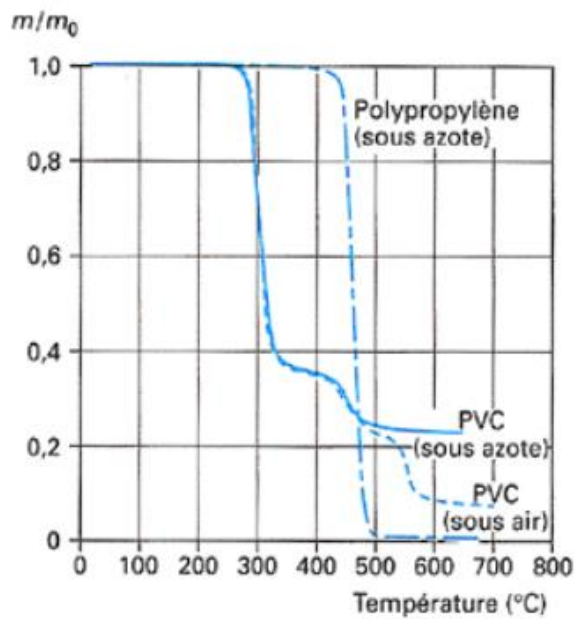
Notons au passage que la masse et la géométrie de l'échantillon qui gouvernent les transferts thermiques au sein de la matière et éventuellement la diffusion des réactifs ou des produits, peuvent influencer notablement la cinétique de dégradation. Il est donc nécessaire d'utiliser des échantillons comparables 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.

### Exemple :

1- Pyrolyse (sous azote) de cellulose à 10, 20 et 30°C/ min (même masse initiale)



## 2- Thermogrammes du PVC sous air et sous azote et du polypropylène sous azote.



### I-3- Caractérisation de la dégradation thermique des matériaux et détermination de la stabilité des matériaux :

Des valeurs particulières de températures peuvent être repérées :

- La température à partir de laquelle une perte de masse est observée.
- La température correspondant à la pente maximale.
- La partie finale de la courbe permet de déterminer si la dégradation thermique est totale ou si elle conduit à la formation d'un résidu solide.
- La comparaison des thermogrammes obtenus sous azote et sous air met en évidence l'influence exercée par l'oxygène.

### I-4- 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 ATD.

## **I-5-Limite de l'analyse thermogravimétrique**

Certaines transformations ne s'accompagnent pas d'une variation de masse : fusion, cristallisation, transitions vitreuses..... Ces transformations ne sont pas détectées / quantifiées par l'analyse thermogravimétrique Pas d'information sur les gaz produits, pas facile de «modéliser», influence des paramètres opératoires. C'est pour cela, il existe des couplages : ATG-DSC, ATG-ATD. Analyse des gaz ATG-IR par infrarouge à transformée de fourrier (spectre) et ATG-GC-MS : chromatographie gaz (séparation) + spectroscopie de masse.

## **II- Analyse Thermique Différentielle (ATD)**

### **Introduction**

L'analyse thermique différentielle (ATD), en anglais *Differential Thermal Analysis (DTA)*, est une technique d'analyse thermique qui consiste à suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte, c'est-à-dire dépourvu d'effets thermiques dans le domaine de température étudié.

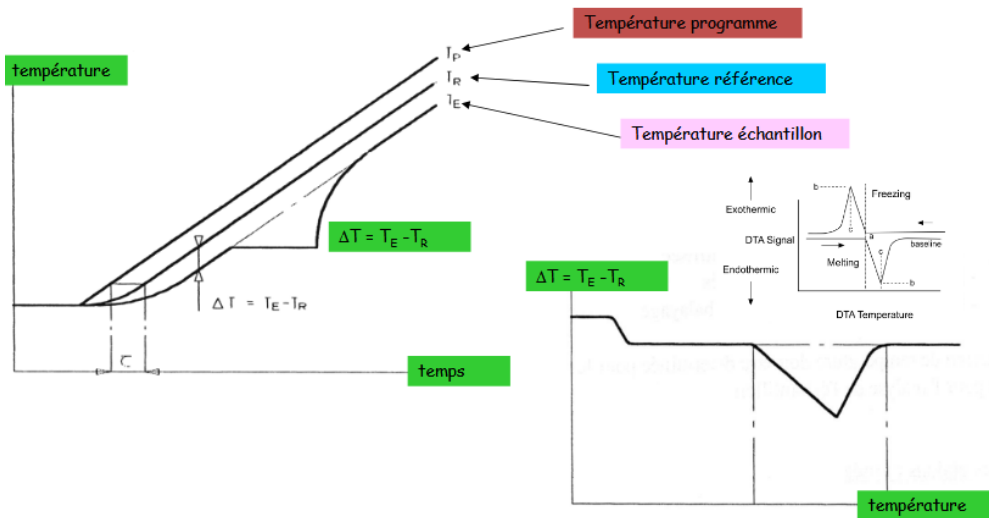
C'est une technique dans laquelle la différence de température entre un échantillon et un matériau référence est mesurée en fonction du temps ou de la température pendant que la température de l'échantillon est programmée, dans une atmosphère contrôlée.

### **II-1-Principe de détection de la technique ATD**

L'ATD est une technique qui utilise le chauffage (ou le refroidissement) d'une substance à analyser et d'une substance inerte (référence) afin d'enregistrer la différence de température ( $\Delta T$ ) entre les deux. Le graphique obtenu est la « courbe thermique différentielle », qui provient du changement de composition chimique et de la structure cristalline de l'échantillon. Quand la température de l'échantillon augmente plus vite que celle de la référence, une réaction exothermique a lieu. Au contraire, si la température de l'échantillon prend plus de temps à augmenter en comparaison avec la référence, il y a absorption de température et le pic est endothermique.

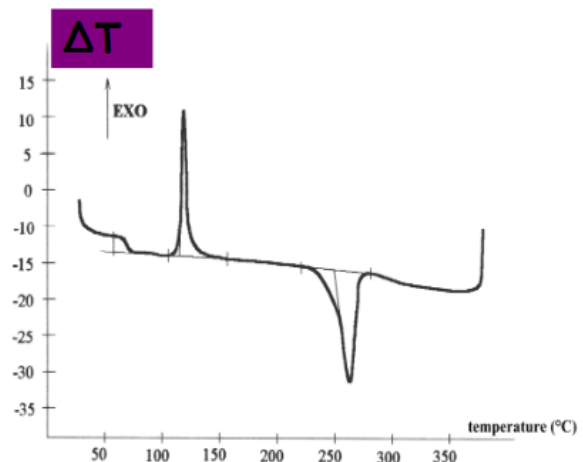
L'ATD est très peu utilisée pour la caractérisation de polymères car les signaux issus des changements de phase ou d'état de la matière sont de très faible amplitude.

L'ATD est une technique de choix pour caractériser les phénomènes endothermiques ou exothermiques caractéristiques des minéraux argileux.



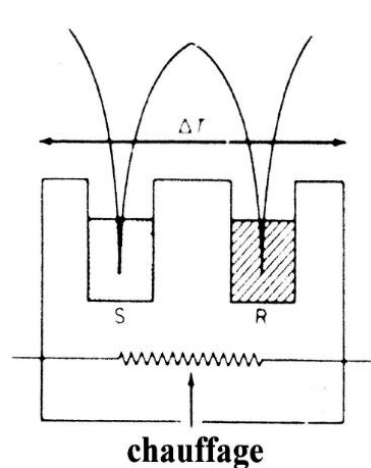
-Endothermique pour la fusion, dénaturation, gélatinisation, déshydratation, transition vitreuse, pyrolyse,...

-Exothermique pour la cristallisation, gélification, oxydation, polymérisation, fermentation, décomposition,...



## II-2-Principe de détection de la technique ATD

Montage différentiel de thermocouples dans le creuset Mesure et le creuset Référence Ensemble monté dans un bloc chauffant à température régulée Mesure de la f.e.m. aux bornes du thermocouple, proportionnel à l'écart de température  $\Delta T$  entre Mesure et Référence.



## II-3-Quelques applications de la technique ATD

- Fusion et cristallisation
- Transitions de phase (transition vitreuse, ordre-désordre,...)
- Diagramme de phase
- Déshydratation et déhydroxylation
- Décomposition
- Oxydation et réduction

## III- Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)

### Introduction

La calorimétrie différentielle à balayage (en anglais, *Differential Scanning Calorimetry* ou DSC) est une technique d'analyse thermique. Elle mesure les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence inerte (par exemple l'alumine ou encore l'air).

### III-1-Mesure du phénomène thermique «propre» à l'échantillon mesure de $T = T_{\text{réf}} - T_{\text{échantnt}}$

ATD renseigne sur les effets thermiques des réactions de l'échantillon :

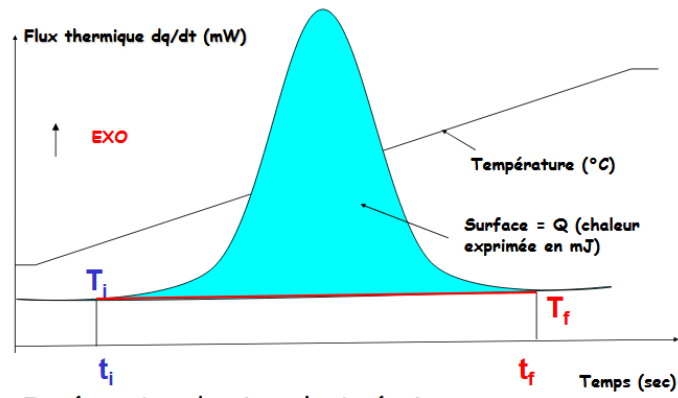
- En l'absence de transformation, l'écart reste faible (ligne de base).
- S'il y a transformation, la température de l'échantillon s'écarte de la référence.

Elle permet de déterminer aussi les transitions de phase :

- la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) des matériaux amorphes : polymères, verres (Inorganiques, organiques ou métalliques) et des liquides ioniques ;
- les températures de fusion et de cristallisation ;
- les enthalpies de réaction, pour connaître les taux de réticulation de certains polymères.

Les analyses sont réalisées sous balayage d'un gaz inerte (par exemple, l'azote ou l'argon) pour éviter toute réaction du matériau à étudier avec l'atmosphère du four.





### III-2-Principe de la DSC :

-On impose le même profil de température (le plus souvent linéaire) à l'échantillon et à la référence.

-On mesure le flux thermique pour maintenir les deux températures identiques. Ce flux est la compensation des effets thermiques des phénomènes sur l'échantillon étudié

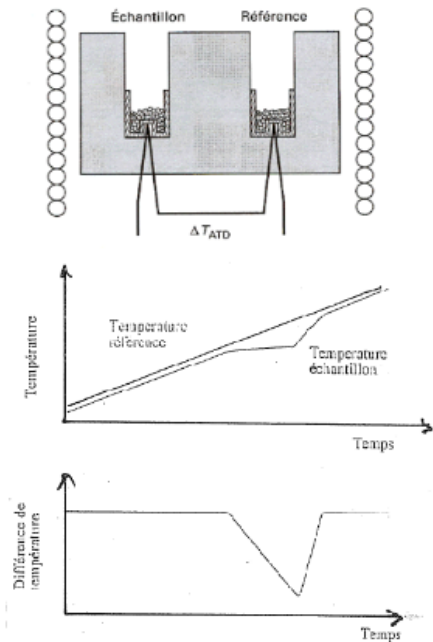
### III-3-Quelques applications de la méthode DSC

- Changements de phase : fusion, cristallisation, sublimation, évaporation
- Transitions de phase : ordre-désordre, polymorphisme, point de curie
- Transition vitreuse
- Dénaturation
- Gélification, gélatinisation
- Déshydratation, déhydroxylation
- Dégradation, pyrolyse, décomposition
- Oxydation, combustion, réduction
- Réaction, polymérisation, réticulation, vulcanisation
- Chaleur spécifique, cinétique, pureté,...

## Quels sont les paramètres opératoires ?

- Profil de température imposé :  
vitesse de chauffe  $\beta$  :  $T(t) = T_0 + \beta t$ 
  - $\beta = 0$  : expérience isotherme
  - $\beta = \text{cte}$  : expérience dynamique
- atmosphère
  - neutre, oxydante, réductrice
  - débit, pression
- masse échantillon
  - forte ou faible ?
- porte échantillon
- durée d'une expérience

 Obtention d'un thermogramme



### Exemple :

#### 1- analyse du PET :

Echantillon: Polyéthylène téréphtalate PET

→ Masse: 25,88 mg, Creuset: aluminium

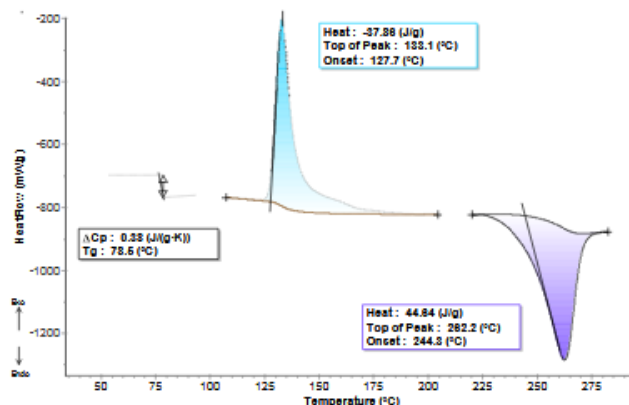
→ Gaz: air, Vitesse: 10°C/min

→ La courbe DSC présente les transformations suivantes:

-Tg à 78,5°C avec une variation du Cp égale à 0,38J/g/K

-Cristallisation à 133,1°C (sommet) et une enthalpie égale à 37,8 J/g

-Fusion à 262,2°C (sommet) et une enthalpie égale à 44,6 J/g



## 2- Dégradation de l'oxalate de calcium :

On mesure :

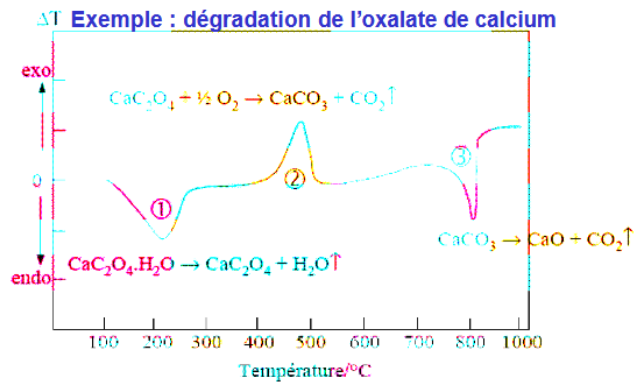
- un  $\Delta T$  négatif
- et/ou
- un  $\Delta T$  positif



Réaction endothermique



Réaction exothermique



## 3- Principe d'étalonnage :

- Avec un constituant extra pur , par exemple :

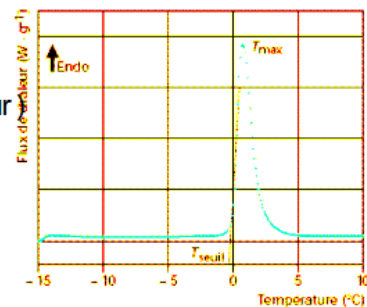
Échantillon d'indium :  $T_{\text{fusion}} = 156,6^\circ\text{C}$   $\Delta H_{\text{fusion}} = 28,45 \text{ J/g}$

Eau extra pur :  $T_{\text{fusion}} = 0^\circ\text{C}$   $\Delta H_{\text{fusion}} = 333,0 \text{ J/g}$

On distingue en général :

$T_{\text{seuil}}$  = T changement de phase (corps pur)  
 $T_{\text{max}}$   
 $T_{\text{fin}}$

$$K (\text{J/unité aire}) = \frac{m \cdot \Delta H}{\text{Aire du pic}}$$

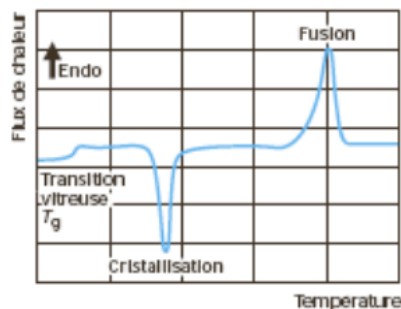


Aspects Qualitatifs - Informations sur la stabilité des matériaux (plutôt ATD) : Détection des phénomènes tels que les changements de phase, les transitions vitreuses, les cristallisations, les fusions.

## III-4-Détermination d'une chaleur de transformation (réaction, fusion, ...)

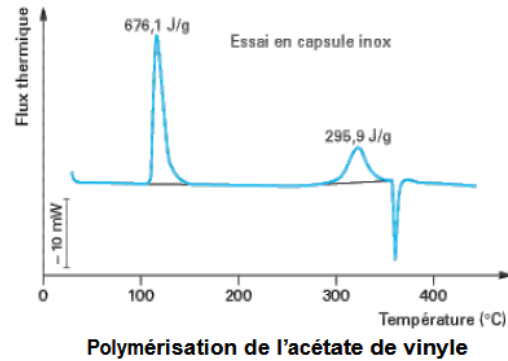
A pression constante, la chaleur de transformation est égale à la variation d'enthalpie

→ calculée à partir de l'aire du pic



→ Besoin d'un étalonnage préalable

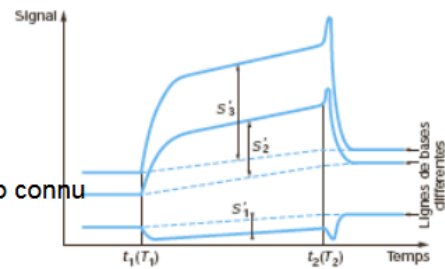
- Après étalonnage : 
$$\Delta H = \frac{\text{Aire du pic}}{m \cdot K} \text{ (J/unité aire)}$$



### III-5-Détermination de la capacité thermique: m.Cp

On impose le même prof il de température (palier T1, rampe T1→T2 et palier T2) lors de 3 expériences :

- 1) 2 creusets vides
- 2) 1 creuset vide et  
1 creuset avec échantillon (masse m) avec Cp connu
- 3) 1 creuset vide et  
1 creuset avec échantillon (masse m') avec Cp' inconnu



- 1- Détermination température caractéristique
- 2- Identification de matériaux : thermogramme → base de données
- 3- Identification de la pureté d'un matériau : Par exemple  $T_{\text{fusion}} = f(\text{pureté})$
- 4- Application cinétique de transformation : A partir du signal du flux au cours du temps, on peut remonter à une cinétique de transformation en testant des modèles cinétiques