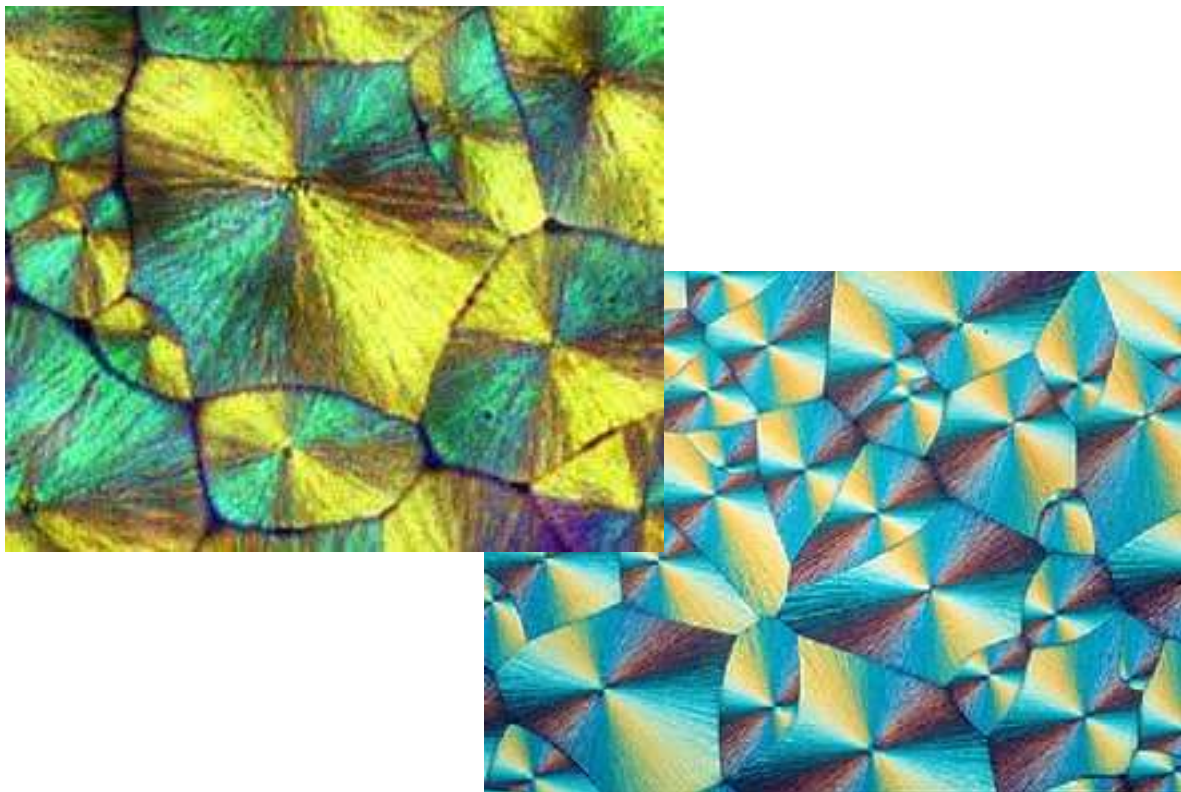


**3ème ANNEE**  
**MATERIAUX MESURES CAPTEURS**



**TRAVAUX PRATIQUES**  
**1<sup>er</sup> semestre**

# MATERIAUX MESURES CAPTEURS

## Bât. Blaise PASCAL (501), salle T111, 1<sup>er</sup> étage

TP 1 : Microscopie à force atomique page 3

TP 2 : Le photomultiplicateur page 11

TP 3 : Pulvérisation cathodique page 17

Enseignants : Erwan Fourmond, Aleksandra Apostoluk, Fabien Mandorlo

## Bât. Blaise PASCAL (502), rez-de-chaussée

TP 4 : Modules élastiques (méthode dynamique) page 25

TP 5 : Conductivité thermique page 31

TP 6 : Analyse thermique différentielle page 36

TP 7 : Dilatométrie page 40

Enseignants : Guilhem Baeza, Bernard Normand, Julien Morthomas

## Bât. Jules Verne (403), 2<sup>ème</sup> étage

TP 8 : Cinétique de cristallisation page 44

TP 9 : Propriétés thermomécaniques des polymères page 51

TP 10 : Identification des polymères page 64

TP 11 : Polycondensation de l'acide 11-amino-undécanoïque page 84

Enseignants : Aurélia Charlot, Julien Bernard, Jocelyne Galy, Alain Rousseau

**Pour ces TP : Port de la blouse obligatoire**

\*

# TP 1 : Microscopie à force atomique (AFM)

## Consignes de sécurité : A RESPECTER IMPERATIVEMENT

Il est formellement interdit de toucher aux panneaux électriques muraux, disjoncteurs, fusibles ainsi qu'aux blocs multiprises.

L'AFM est un instrument puissant mais fragile : le manipuler avec précaution, et éviter toute agitation dans la pièce pendant les acquisitions.

Ce T.P. a pour but de vous familiariser avec une des techniques de caractérisation de surfaces structurées. Cette technique permet d'obtenir de nombreuses informations sur la topologie (profils, dimensions...) et la rugosité de surface.

|          |  |          |
|----------|--|----------|
| <b>1</b> | <b>PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE L'AFM.....</b>                  | <b>4</b> |
| 1.1      | INTERACTIONS ET MODES D'UTILISATION                              | 4        |
| 1.2      | MESURE DE LA DEVIATION DU LEVIER                                 | 5        |
| 1.3      | ..... RESOLUTION   | 6        |
| <b>2</b> | <b>APPLICATIONS.....</b>   | <b>6</b> |
| 2.1      | MESURES DE FORCES :  | 6        |
| 2.2      | MESURES MAGNETIQUES ET ELECTRIQUES (EN MODE RESONNANT LINEAIRE): | 7        |
| 2.3      | MESURES OPTIQUES EN CHAMP PROCHE :                               | 7        |
| 2.4      | MESURES DE PROPRIETES MECANIQUES :                               | 7        |
| 2.5      | ..... NANOTECHNOLOGIES   | 8        |
| <b>3</b> | <b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>                                       | <b>8</b> |
| <b>4</b> | <b>MANIPULATIONS .....</b>                                       | <b>8</b> |
| 4.1      | DISPOSITIF EXPERIMENTAL  | 8        |
| 4.2      | TRAVAIL A EFFECTUER  | 8        |

Le microscope à force atomique (ou AFM pour Atomic Force Microscope) est un dérivé du microscope à effet tunnel (ou Scanning Tunneling Microscope, STM), qui peut servir à visualiser la topologie de la surface d'un échantillon ne conduisant pas l'électricité. Une autre technique a été développée par la suite : la microscopie optique en champ proche (SNOM : Scanning Near Optical field Microscopy).

Le développement de ces trois techniques est une avancée très importante dans le domaine de la caractérisation des surfaces des matériaux. Leur point commun est lié à l'utilisation de matériaux piézo-électriques pour le contrôle du déplacement des pointes (STM, AFM) ou des fibres optiques (SNOM). Sans le développement de ces nouveaux systèmes de balayages par piézo-électriques et sans une parfaite immunité aux vibrations ambiantes, ce type de techniques n'auraient pas été développées.

## 1 Principe de fonctionnement de l'AFM

Le principe se base sur les interactions entre l'échantillon et une pointe montée sur un microlevier. La pointe balaie (scanne) la surface à représenter, et l'on agit sur sa hauteur selon un paramètre de rétroaction. Un ordinateur enregistre cette hauteur et peut ainsi reconstituer une image de la surface.

La différence entre l'AFM et le STM réside dans la mesure prise en compte pour la rétroaction utilisée : le STM utilise le courant tunnel, l'AFM utilise la déviation du levier, c'est-à-dire indirectement les forces d'interactions entre la pointe et la surface.

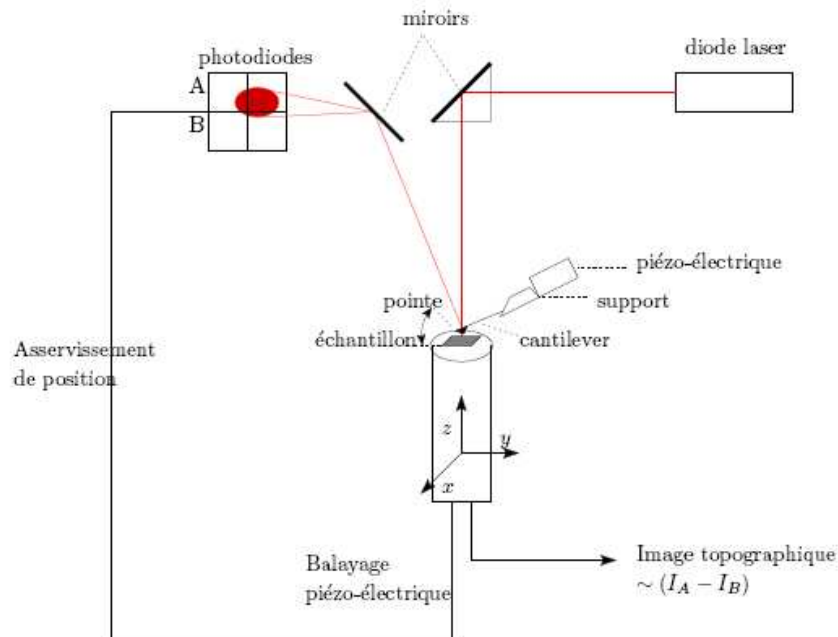


Figure 1 : Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique

### 1.1 Interactions et modes d'utilisation

Les atomes ont souvent tendance à s'attirer ; lorsque l'affinité des atomes est grande, ils se lient pour former une molécule ou un cristal, mais dans la plupart des cas, cette attraction est très faible et n'est perceptible qu'à très faible distance (il s'agit de force de Van der Waals). À l'inverse, lorsqu'ils sont très proches, les atomes se repoussent du fait de la soumission des électrons du cortège électronique au principe d'exclusion de Pauli (Figure 2). Il y a donc une

sorte de « distance d'équilibre » : si les atomes s'éloignent, une force les rappelle, et s'ils se rapprochent, une force les repousse.

On utilise donc cette attraction/répulsion entre les atomes surfaciques et la pointe sondeuse. La pointe est montée sur un levier très flexible ; la mesure de la flexion du levier (dans un sens ou dans l'autre) donne une mesure directe de la force d'interaction entre la surface sondée et la pointe.

Il existe **trois modes d'utilisation de l'AFM** : le mode contact, le mode non-contact (dit aussi mode résonnant), et enfin le mode contact intermittent (mode tapping).

- Le **mode contact** consiste à utiliser les forces répulsives : la pointe appuie sur la surface, elle est donc repoussée du fait du principe de Pauli, et le levier est dévié. La rétroaction s'effectue sur la mesure de la direction de la déviation.
- Le mode **contact intermittent** (*tapping*), de loin le plus utilisé, consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance (typiquement de l'ordre de la dizaine de kHz), avec une certaine amplitude. Quand la pointe interagit avec la surface (essentiellement de façon répulsive), l'amplitude décroît (parce que la fréquence de résonance change). La rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du levier.

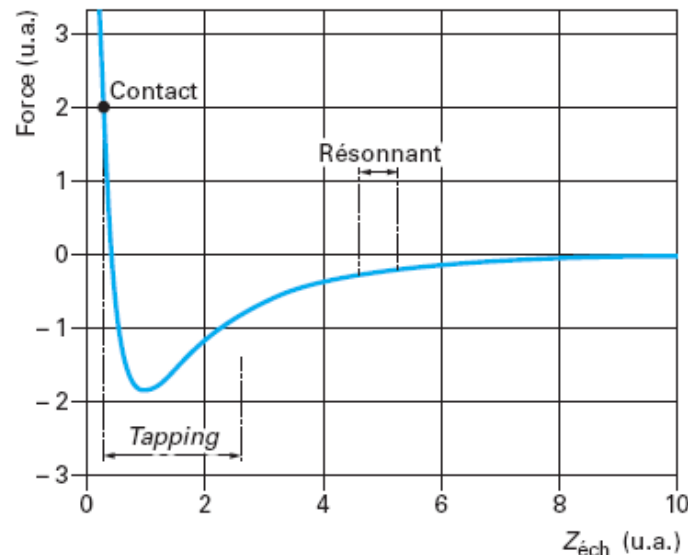


Figure 2 : Courbe d'interaction pointe-surface (de type Lennard-Jones) : les différents modes de fonctionnement de l'AFM

- Le mode **non-contact** utilise, lui, les forces attractives. Difficile à gérer, il est très peu utilisé en pratique, parce que ces forces sont faibles, et nécessitent un environnement à faible bruit. Par ailleurs, la couche d'adsorbats (toute surface à l'air ambiant est recouverte d'une couche de l'ordre du nm d'épaisseur d'eau et de divers polluants) vient largement affecter les mesures - le vide est plus que conseillé pour obtenir une résolution suffisante en pratique. La rétroaction s'effectue soit sur la déviation, mais bien évidemment il s'agit d'une déviation du levier qui va dans l'autre sens que dans le cas du mode contact, soit sur l'amplitude des oscillations.

## 1.2 Mesure de la déviation du levier

Il existe plusieurs façons de mesurer la déviation du levier. La plus courante, et de loin, est la mesure via réflexion d'un laser (mais ce n'est pas celle de l'AFM utilisé en TP).

La pointe est alors montée sur un levier réfléchissant. Un rayon laser se réfléchit sur le levier (Figure 1). Si le rayon laser dévie, c'est que le levier s'est infléchi (dans un sens ou dans l'autre), et donc est révélateur des forces d'interactions entre la pointe et la surface. La mesure de la déviation de la pointe passe donc par celle de la position du faisceau laser réfléchi, ce qui s'effectue au moyen d'un quadrant de photodiodes - c'est-à-dire une photodiode circulaire divisée en quatre parts égales, selon deux diamètres.

### **1.3 Résolution**

La résolution de l'appareil correspond essentiellement à la dimension du sommet de la pointe (on parle de rayon de courbure). Mis à part le mode non-contact, dont on a déjà souligné la difficulté de mise en pratique, l'AFM utilise des forces répulsives, c'est-à-dire du contact. Il en résulte que les pointes trop fines s'usent rapidement - sans compter la détérioration de la surface ! C'est là tout l'intérêt du mode « tapping » : puisque le contact est intermittent, les pointes s'usent bien moins vite, et on peut donc utiliser des pointes très fines (de l'ordre d'une dizaine de nm).

La résolution latérale est donc de l'ordre de la dizaine de nanomètres, mais la résolution verticale est par contre de l'ordre de l'ångström : on peut aisément visualiser des marches atomiques sur une surface propre.

Enfin, la surface visualisable dépend de la céramique piézoélectrique utilisée, et peut aller de la centaine de nanomètres à environ 150 micromètres.

## **2 Applications**

### **2.1 Mesures de forces :**

On peut réaliser des mesures locales de force en contact ou hors contact. C'est le cas dans le domaine de la biologie cellulaire où l'on mesure ainsi le potentiel d'interaction interfaciale entre 2 cellules/molécules ou la force d'adhésion existant entre elles. Des manipulations de nanodissection peuvent également être réalisées.

L'une des applications les plus fascinantes dans ce domaine est l'étude in vitro de l'ADN et des interactions ADN-protéines. L'AFM permet en effet d'observer à l'air ambiant ou même en milieu liquide les molécules individuelles absorbées sur une surface, avec une résolution nanométrique. Le mode contact intermittent est à la fois suffisamment doux avec la surface de l'échantillon et suffisamment sensible pour que l'ADN et les protéines soient observés sans être détériorés par la pointe AFM lors du balayage. La surface sur laquelle les molécules sont déposées est en général le mica, car il est facile d'obtenir avec ce matériau une surface plane et propre à l'échelle atomique. La force d'adsorption de l'ADN et des protéines sur le mica dépend principalement de la charge de la surface et des concentrations en ions dans la solution de dépôt. Pour l'observation à l'air ambiant les molécules doivent être complètement immobilisées sur la surface. Il est possible de cartographier la position des protéines le long des molécules d'ADN, mais également de caractériser les variations de conformation de l'ADN, soit intrinsèques à sa séquence soit induites par la liaison des protéines. Pour l'observation en milieu liquide, un compromis est nécessaire : les molécules doivent à la fois être suffisamment adsorbées sur la surface pour ne pas être emmenées par la pointe de l'AFM lors du balayage, et rester suffisamment mobiles pour qu'il soit possible de suivre des

interactions au cours du temps. La résolution temporelle dans ces expériences est de l'ordre de quelques secondes avec les AFMs actuels.

## **2.2 Mesures magnétiques et électriques (en mode résonnant linéaire):**

On emploie généralement une technique de double balayage : un premier passage en contact intermittent permet de déterminer la topographie de la surface ; il est suivi d'un deuxième passage au cours duquel la pointe survole la même ligne à une distance constante de la surface (typiquement 10 ou 20 nm, pour éliminer les forces de Van der Waals).

Les pointes **magnétiques** peuvent être aimantées suivant leur axe ou perpendiculairement à l'aide d'un aimant. L'AFM magnétique est employé pour analyser les structures en domaines d'alliages, de petites particules ou de plots magnétiques ainsi que les réseaux de vortex dans les supraconducteurs. L'énergie d'interaction entre la pointe et la surface peut être décrite comme celle du champ créé par l'échantillon sur les dipôles de la pointe.

La détection de la résonance électronique de spin, dans un gradient de champ comparable aux gradients interatomiques locaux, a également été observée à l'aide d'une pointe ferromagnétique.

Les **mesures électriques** sont importantes pour la microélectronique. Cependant, comme les autres types de caractérisation locale, elles peuvent être précieuses pour révéler des différences dans la physico-chimie des surfaces. Plusieurs types de mesures électriques ont été effectués par AFM.

Pour les modes résonnants, on utilise une pointe conductrice qui interagit avec l'échantillon par l'intermédiaire des forces de Coulomb. Le dopage des semi-conducteurs, la présence de charges localisées, la polarisation électrique ou les valeurs du travail d'extraction sont ainsi révélées par un changement des caractéristiques de résonance du cantilever. Cette fonctionnalité de l'AFM est très utilisée en microélectronique où elle sert pour l'analyse de défauts (piste coupée, zones d'accumulation de charge...).

## **2.3 Mesures optiques en champ proche :**

La diffraction de la lumière impose une limite, voisine d'une demi longueur d'onde, à l'utilisation de l'interaction lumière-matière comme sonde locale en microscopie. La microscopie optique en champ proche, ou SNOM (scanning nearfield optical microscopy), permet de mesurer des propriétés optiques avec une résolution de quelques dizaines de nanomètres dans le domaine visible. Cette résolution est habituellement obtenue en venant sonder le champ proche optique avec une fibre optique taillée en pointe dont l'extrémité conique est métallisée afin d'y confiner le champ électromagnétique.

## **2.4 Mesures de propriétés mécaniques :**

La mesure des propriétés mécaniques des surfaces prend actuellement une grande importance. La mise au point de matériaux composites, par exemple, en est une bonne illustration : la distribution des modules d'élasticité conditionne le comportement macroscopique des échantillons. Sur un plan plus fondamental, des questions se posent sur le profil de la température de transition vitreuse des polymères au voisinage d'une surface ou sur les mécanismes d'adhésion ou de frottement.

## 2.5 Nanotechnologies

Le domaine des nanotechnologies concerne les objets dont les dimensions caractéristiques sont inférieures au micromètre. Le domaine est vaste et intéresse aussi bien la microélectronique (circuits intégrés), la biologie (cellules ou puces à ADN), la physique (nanoparticules)], la chimie (molécules) et la nanométrie.

La lithographie de silicium assistée par STM/AFM est une voie de recherche à bas coût. Sous tension pointe-surface, l'oxydation locale du silicium est possible. L'attaque par la potasse (KOH) de la structure de surface oxydée permet la réalisation de nanofils de silicium. La manipulation de nanocristaux de silicium, obtenus par dépôt chimique en phase vapeur sur un wafer de silice oxydé, est possible en AFM en utilisant à la fois le mode contact et le mode tapping.

Le contraste d'imagerie en AFM peut être déduit de l'interaction spécifique entre la pointe et la surface. Il est possible d'utiliser des pointes fonctionnalisées chimiquement. Elles permettent d'induire des réactions chimiques locales, de faire de l'imagerie de surface, chimique ou biologique, à l'échelle nanométrique. Comme la pointe est modifiée de façon spécifique (groupement OH, CH<sub>3</sub>, COOH...), il est possible de différencier les groupements chimiques présents en surface en mesurant la force d'adhésion ou de frottement.

L'AFM réserve encore de nombreuses améliorations et perfectionnements et est une des clés du domaine stratégique des nanotechnologies.

## 3 Bibliographie

- Jean-Claude RIVOAL et Christian FRÉTIGNY : *Microscopie à force atomique*. Tech. De l'ingénieur, R-1-394.Manipulations

## 4 Dispositif expérimental

Le matériel disponible pour réaliser ce TP est le suivant :

- AFM nanoeducator, développé par la société NT-MDT ([www.ntmdt.com](http://www.ntmdt.com)),
- Logiciel d'acquisition des données et de traitement des images,
- Une boîte d'échantillons à analyser
- Un kit de fabrication/réparation des pointes.

Une documentation en anglais du microscope AFM. Il est impératif d'en prendre connaissance avant l'acquisition des premières images.

### 4.1 Travail à effectuer

- Écrire le protocole de mesure complet.
- Bien indiquer sur chacune de vos images les paramètres d'acquisition.
- Etudier dans votre compte-rendu l'impact des paramètres de mesure sur la qualité d'image.



#### 4.1.1 Echantillon de calibration :

Afin de s'assurer du bon état de la pointe avec laquelle nous allons réaliser différentes images, il est important d'imager un échantillon dont la géométrie est connue. Ici, nous allons utiliser une surface structurée par un réseau de traits régulièrement espacés. La mesure de la période, la largeur et la hauteur de ces marches doit alors coïncider avec les valeurs fournies par le fabricant.

Pour le montage de ce premier échantillon, notez bien les instructions de l'enseignant (le matériel est extrêmement fragile). Sur cet échantillon, on pourra étudier l'influence des différents paramètres (vitesse de balayage,  $x_{xx}$ ,  $y_{yy}$ , feedback loop gain) permettant d'optimiser l'acquisition de l'image.

- Étudier le profil de l'image pour le comparer avec la référence. Si le profil n'est pas correct, d'où peuvent venir les erreurs ? Que faut-il faire pour corriger le problème ?
- Calculer la largeur de la pointe en utilisant l'image du profil.
- Étudier l'influence de la vitesse de balayage de la pointe sur le profil du relief. C'est le seul paramètre que vous pouvez faire varier pendant l'acquisition. La vitesse optimale peut aussi dépendre du *feedback Loop Gain*. Optimisez ces paramètres pour une meilleure mesure possible.

Après avoir obtenu une image correcte de la surface de l'échantillon,

- utiliser l'interface graphique pour mesurer la géométrie du réseau
- appliquer une transformée de Fourier, appliquer un filtre dans l'espace réciproque, et revenir à l'image réelle filtrée. Comment procéder pour supprimer le bruit de l'image de départ ?
- En partant de l'image de départ, et en retournant dans l'espace de Fourier, déduire une façon de calculer la période du réseau. Comment améliorer la précision du résultat ?

#### 4.1.2 Echantillon DVD/CD :

Il s'agit d'un disque DVD, laquelle est normalement lue par un LASER de 650 nm de l'ongueur d'onde. Sur chaque sillon parcouru par le LASER, des motifs plus ou moins longs permettent d'obtenir le flux d'information binaire (successions de 0 et 1 logiques). Ces motifs ont tous la même largeur, mais leur longueur peut varier en fonction des informations à lire.

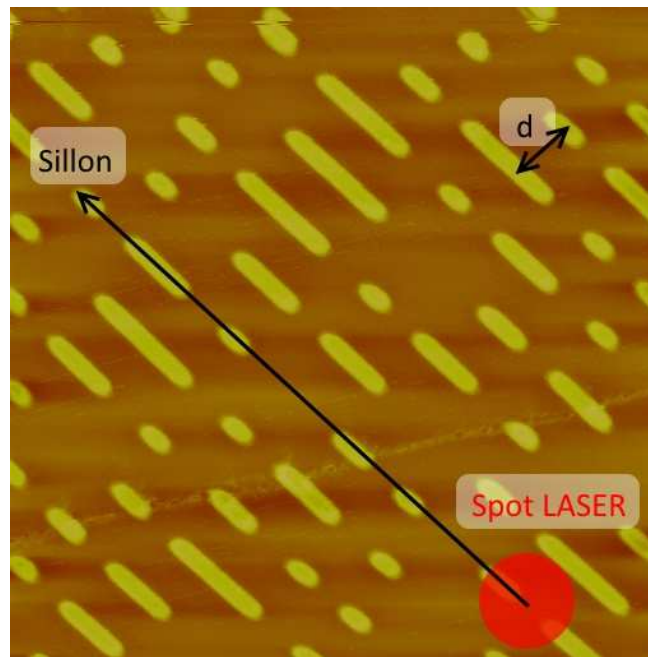


Figure 3. Surface d'un DVD (les échelles ne sont volontairement pas données)

Pour chaque image, mentionner les paramètres que vous utilisez pour le visualiser. Après un parcours rapide de l'échantillon sur un champs de quelques micromètres, choisir une taille de la surface permettant d'observer suffisamment de motifs ? Quelle est alors le choix de la surface étudiée (en  $\mu\text{m} \times \mu\text{m}$ ) ? Quel est le nombre de pixels ? La distance entre pixels ? Quelle est la taille mémoire (en ko) d'une telle image (sans compression) sachant que chaque pixel est codé sur 2 octets ?

A partir des différentes images que vous avez réalisées, mesurer la distance  $d$  qui sépare deux sillons (fig. 3). Mesurer la largeur des motifs, et identifier les différentes longueurs des motifs. Quelle est la longueur élémentaire ?

- Déduire des différentes mesures la taille maximale du spot LASER pour que la lecture d'un sillon ne soit pas interférée par le sillon voisin.
- On pourra réaliser différentes acquisitions à différentes échelles pour affiner les mesures, et traiter l'image si besoin.

Pour enregistrer vos images, utilisez le sous répertoire correspondant au nom de votre groupe (A, A', B....etc.) dans le répertoire C:\Program Files\NT-MDT\Nanoeducator\Work\TP3SGM\nom du groupe.

## TP 2 Le photomultiplicateur (PM)

### Consignes de sécurité : A RESPECTER IMPERATIVEMENT

Il est formellement interdit de toucher aux panneaux électriques muraux, disjoncteurs, fusibles ainsi qu'aux blocs multiprises.

#### Précautions d'emploi du Photomultiplicateur :

- Mettre l'alimentation du PM à 0V quand vous ne vous en servez pas.
- Limiter la tension de sortie du PM : ne pas dépasser 20 V.

Cette manipulation permet de vérifier les caractéristiques essentielles d'un photomultiplicateur et de se familiariser avec les mesures de flux lumineux.

Reportez-vous à l'énoncé disponible sur la table, qui peut présenter des informations plus à jour que celles disponibles dans votre polycop.

### 5 Principe de fonctionnement

Un photomultiplicateur (PM) est un détecteur réservé à la mesure de très faible intensités lumineuses, qui réalise une conversion flux lumineux (photon) → courant (flux d'électrons) (Figure 3).

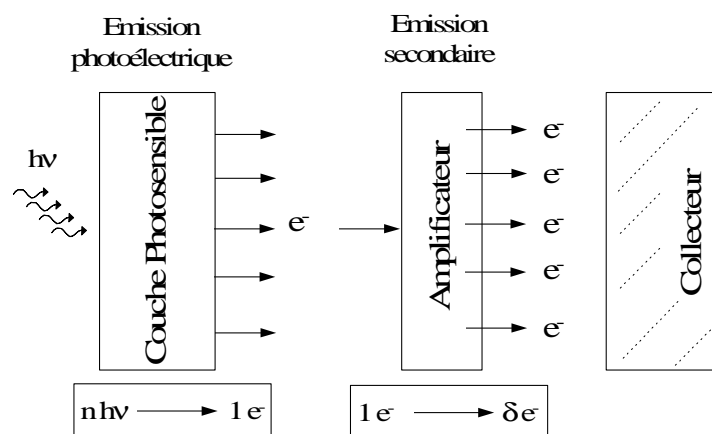


Figure 3 : Principe de fonctionnement du photomultiplicateur.

#### 5.1 Constitution d'un photomultiplicateur

Un photomultiplicateur comprend :

- une photocathode «  $P_k$  »,
- une optique électronique d'entrée « O »,
- une suite de cibles métalliques à l'émission secondaire appelées dynodes  $D_i$ ,
- une anode collectrice A.

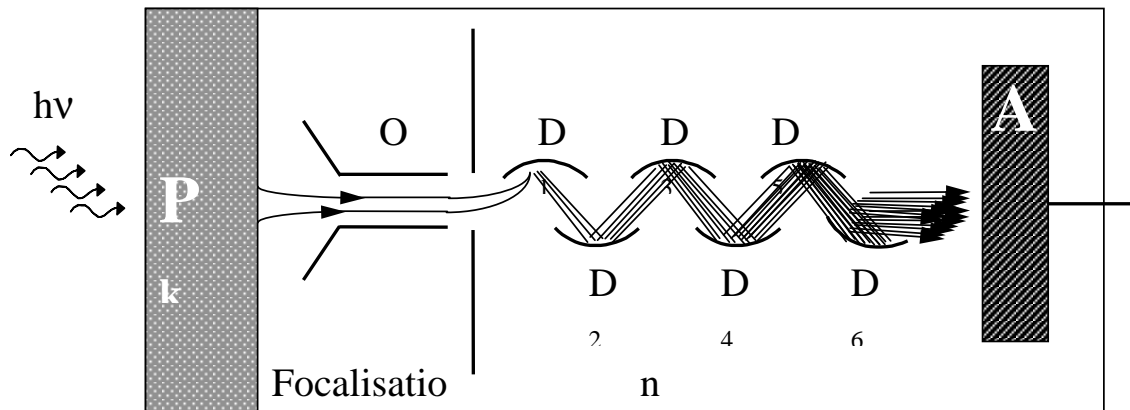


Figure 4 : Constitution du photomultiplicateur.

L'ensemble est enfermé dans une enceinte en verre où l'on a réalisé un vide de l'ordre de  $10^{-8}$  Torr. La circulation des électrons ne doit en effet pas être perturbée par la présence de molécules de gaz. La photocathode, sous l'effet des photons  $h\nu$ , émet  $N$  électrons canalisés par l'optique d'entrée sur la première dynode. Si le coefficient d'émission secondaire des  $n$  dynodes est  $\delta$ , le nombre d'électrons secondaires captés par l'anode est  $N\delta^n$ . Le gain du photomultiplicateur est  $G = \delta^n$ .

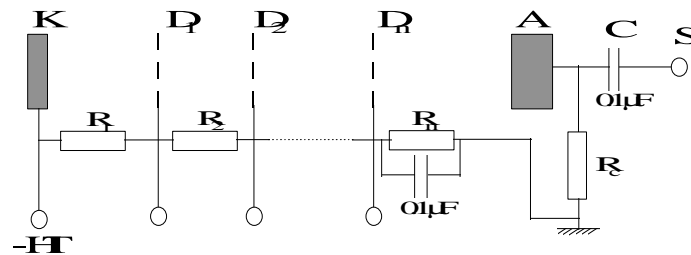


Figure 5 : Schéma électrique du PM.

Le schéma électrique est représenté sur la Figure 5. La polarisation de  $n$  dynodes est effectuée par un pont de résistances. La photocathode est portée à  $-HT$  (Haute Tension), le circuit anodique étant relié à la masse. Le signal est mesuré en tension en sortie, entre le point S et la masse.

## 5.2 Phénomènes d'émission

Quatre phénomènes d'émission d'électrons interviennent dans un photomultiplicateur :

- **l'émission photoélectrique** : au niveau de la surface sensible du détecteur (la *photocathode*), c'est à dire l'extraction d'électrons du matériau constituant la photocathode par les photons incidents dont l'énergie est supérieure au travail de sortie du métal. L'utilisation de ce processus pour la réalisation des détecteurs se trouve donc limitée au proche infrarouge ( $\lambda = 1.2 \mu\text{m}$  pour une couche photosensible Ag-O-Cs). **l'émission secondaire**, qui consiste dans l'émission de  $\delta$  électrons ( $2 < \delta < 10$ ) par un métal bombardé par un électron ( $\delta$  est le coefficient d'émission secondaire). Ce phénomène est utilisé pour l'amplification du courant de photocathode toujours faible. **l'émission thermoélectrique** : les électrons acquièrent assez d'énergie grâce à la chaleur ambiante pour s'extraire du métal. C'est l'effet Schottky. **l'émission de champ**, produite par l'existence de champs électriques élevés au voisinage des électrodes émettrices d'électrons (photocathodes, dynodes de l'amplificateur). Connue aussi sous le nom de l'effet Fowler-Nordheim, l'émission de champ est une forme de l'effet tunnel dans lequel les électrons traversent une barrière du potentiel en présence d'un champ électrique

élevé. Ce phénomène dépend fortement des propriétés du matériau et de la forme de la cathode particulière, de sorte que des allongements plus élevés (l'allongement d'une forme bidimensionnelle est le rapport de sa plus longue dimension à sa dimension plus courte) produisent des courants plus élevés d'émission de champ.



Figure 6: A) photomultiplicateur; B) vue de dessus : la fenêtre d'entrée : photocathode ; C) les dynodes, déflecteurs en arc de cercle.

## 6 Matériel

On dispose du matériel suivant dont une partie est présenté sur les figures 5 et 6:

- une source de lumière : lampe à incandescence, reliée par fibre optique.
  - un monochromateur à réseau (1200 traits/mm): la rotation du réseau se fait manuellement.
- La lecture des longueurs d'onde se fait en Angström.**
- une alimentation haute tension 300-1550 V capable de débiter 5 mA et fournissant une tension soit négative, soit positive.
  - le photomultiplicateur (résistance de sortie  $R_c=150 \text{ k}\Omega$ )
  - matériel d'optique: lentilles, filtres neutres (de 2, 10, 28, 66 et 97 % de transmission).

- Un fluxmètre Thorlabs PM30-120. Sa cellule sensible est une photodiode au silicium, de sensibilité 50nW – 50mW, utilisable dans la gamme de longueur d'onde 400 – 1100nm.

## 7 Bibliographie

- R. FOURNIÉ & R. COELHO : *Diélectriques – Bases théoriques*. Techniques de l'ingénieur D2300.

---

## 8 Manipulations et mesures

*Consultez en priorité l'énoncé disponible sur la table en TP, qui présente la version la plus récente.*

### Précautions d'emploi du PM :

- mettre l'alimentation du PM à 0 quand vous ne vous en servez pas.
- Limiter la tension de sortie du PM : ne pas dépasser 20 V. Si le signal de sortie est trop élevé, cela signifie que le signal lumineux à l'entrée est trop fort. Cela risque de détériorer les dynodes. Limitez donc le flux lumineux à l'entrée du PM, en fermant la fente de sortie du monochromateur.

### 8.1 Mise en route

Vérifier le bon fonctionnement du PM de la façon suivante:

- Mettre en marche la lampe. Régler correctement l'alignement des différents éléments, ainsi que les largeurs des fentes d'entrée et de sortie du monochromateur. Un bon ordre de grandeur est 1 mm en entrée, et 0,3 mm en sortie.
- Sélectionner une longueur d'onde dans le rouge (vers 650 nm). Polariser le photomultiplicateur avec une HT réglée à - 1500 V et relever la tension en sortie. Dans le cas d'un bon réglage optique, elle doit atteindre au moins quelques volts. Vérifier en fermant (jusqu'à la fermeture complète) la fente d'entrée que cette tension diminue.

### 8.2 Caractéristiques sous obscurité

Isoler le photomultiplicateur de la lumière en fermant les fentes d'entrée et de sortie du monochromateur. Mesurer et tracer le courant d'obscurité  $I_o$  en fonction de la haute tension (HT variant de - 700 à - 1550 V). A quoi est dû ce courant ? Comment pourrait-on le diminuer ? Comment faut-il polariser le photomultiplicateur ? Évaluer le rapport signal/bruit en comparant avec les mesures sous éclairage suivantes.

### 8.3 Caractéristiques sous éclairage

- Éclairer le PM avec de la lumière rouge obtenue à l'aide de la lampe du monochromateur. Dans ces conditions, tracer la caractéristique courant-haute tension  $I = f(HT)$  à l'éclairement fixe. Conclusion ? Évaluer le nombre de dynodes dans le PM à l'aide du calcul présenté dans l'annexe 2.
- Fixer  $V = -1500$  V et tracer la caractéristique courant en fonction de l'éclairement. La variation du flux lumineux se fera à l'aide des filtres neutres (filtres gris). Conclusion ?
- Tracer la courbe de réponse spectrale  $I = f(\lambda)$  du photomultiplicateur en faisant varier la longueur d'onde à l'aide du monochromateur. Parcourir **tout le domaine spectral disponible (de 350 à 1200 nm)**, ne pas se limiter au domaine visible. Un filtre d'ordre doit être monté pour les longueurs d'onde supérieures à 650 nm. **Effectuer au moins une trentaine de mesures** pour avoir une courbe bien définie. Veillez à utiliser la meilleure sensibilité des appareils de mesure afin d'obtenir une bonne résolution spectrale.
- Que nous donne comme information la courbe tracée ?

- Mesurer le spectre d'émission de la lampe en fonction de la longueur d'onde à l'aide du fluxmètre avec la même résolution que la mesure précédente. Attention : le signal mesuré avec le fluxmètre est très faible, il peut être nécessaire d'ouvrir davantage les fentes du monochromateur (d'abord celle d'entrée). Comment peut-on remonter à la réponse spectrale du photomultiplicateur ?
- Comparer le photomultiplicateur avec le flux mètre.

### Annexe 1 Données sur le photomultiplicateur 150 CVP

- Photocathode : semi-transparente, frontale, sensible dans le proche infrarouge, Composition : Ag-O-Cs, Diamètre utile : 32 mm, Maximum de sensibilité pour  $\lambda = 0,8 \pm 0,1 \mu\text{m}$ , Sensibilité en lumière blanche moyenne :  $25 \mu\text{A/lm}$ , Sensibilité en lumière blanche minimum :  $15 \mu\text{A/lm}$ , Sensibilité en infrarouge moyenne :  $3 \mu\text{A/lm}$ , Courant d'obscurité :  $10^{-12} \text{ A/cm}^2$ .
- Multiplicateur d'électrons : Nombre de dynodes : 10, Composition : Ag, Mg, O, Cs, Capacités anode-dernière dynode : 3 pF, Capacités anode-ensemble de dynodes : 5 pF.
- Caractéristiques nominales de l'ensemble, Sensibilité anodique : - Pour 20 A/lm, Courant d'obscurité :  $20 \mu\text{A}$  maxi, Tension totale d'alimentation : 1800 V max,
- Pour 1800 V : Moyenne : 100 A/l, Minimum : 20 A/lm, Linéarité : 30 mA
- Valeur à ne pas dépasser  
Tension totale : 1800 V,  
Courant anodique permanent : 1 mA,  
Dissipation anodique : 0,5 W.

### Annexe 2 Étude de la réponse en fonction de la haute tension de polarisation à flux lumineux constant

J.J. Marchand

Considérons un photomultiplicateur dont la photocathode reçoit un flux lumineux  $F$ . Le nombre d'électrons émis par la photocathode est proportionnel à  $F$  via la constante  $K_1$ . Le courant résultant  $I_{ph}$  vaut :

$$I_{ph} = K_1 F$$

Ce courant est amplifié par la succession des dynodes, au nombre de  $n$ . Supposons que toutes ces dynodes présentent le même gain en courant  $\delta$ . Le courant au niveau de l'anode, et donc au niveau de la dernière dynode, sera :

$$I_{ph} = \delta^n I_{ph} = \delta^n K_1 F$$

L'amplification en courant entre deux dynodes est proportionnelle à l'énergie qu'acquière les électrons entre ces deux dynodes. Si  $V$  est la haute tension de polarisation du photomultiplicateur, la tension de polarisation entre deux dynodes successives est  $V/n$ . L'énergie d'accélération des électrons est donc  $qV/n$  et le coefficient d'amplification  $\delta$  est proportionnel à  $qV/n$ . On peut donc poser :

$$\delta = K_2 V, \text{ avec } K_2 \text{ constante}$$

et

$$I_{ph} = K_1 F K_2^n V^n$$

Finalement,

$$\ln I_{ph} = \ln(K_1 F K_2^n) + n \ln V$$

$$\ln I_{ph} = cste + n \ln V$$

En traçant le logarithme de la réponse du photomultiplicateur en fonction du logarithme de la tension de polarisation, on doit obtenir une droite de pente  $n$ , correspondant au nombre de dynodes.



## TP3 Pulvérisation cathodique

### Consignes de sécurité : A RESPECTER IMPERATIVEMENT

Il est formellement interdit de toucher aux panneaux électriques muraux, disjoncteurs, fusibles ainsi qu'aux blocs multiprises.

La pompe turbomoléculaire et la sonde 4 pointes sont particulièrement délicats à manipuler. Bien se conformer aux instructions.

Ce T.P. a pour but de vous familiariser avec une des techniques de dépôt de couches minces la pulvérisation cathodique. Corollairement, nous essayerons de déterminer l'épaisseur du dépôt effectué et d'étudier les caractéristiques optiques du métal en couche mince.

### 9 Principe

C'est en 1852 que Grove et plus tard Plücker montrèrent que l'établissement d'une décharge électrique entre deux électrodes conductrices placées dans une enceinte où règne une pression réduite de gaz inerte, entraînait l'apparition à l'anode d'une couche mince du composé constituant l'électrode antagoniste. Ce phénomène, longtemps perçu comme l'effet limitatif de la durée de vie des tubes à gaz, ne fut repris que cent ans plus tard pour être étudié et développé pour la production de films minces.

La pulvérisation cathodique (en anglais : *sputtering*) est donc une technique de dépôt de film mince. Elle consiste à bombarder une cible solide contenant le matériau à déposer avec un flux de gaz ionisé, en général l'Argon, qui constitue un plasma. Des atomes neutres sont alors arrachés de la cible et viennent se déposer sur le substrat, constituant généralement l'anode (procédé diode) (Figure 7). Le dépôt s'effectue sous atmosphère contrôlée, à basse pression ( $P \approx 10^{-2}$  mbar). Notons cette technique de dépôt se classe dans les méthodes de *dépôt physique en phase vapeur* (en anglais : PVD).

Différentes configurations sont possibles selon la nature de l'élément à déposer. Un descriptif plus approfondi des procédés est fourni dans la documentation Alcatel disponible en TP.

Les avantages de cette technique de dépôt sont les suivants :

- une bonne uniformité d'épaisseur des couches formées ;
- possibilité de déposer sur de grande surface ;
- un assez bon rendement en matière déposée ;
- elle permet de déposer une très large gamme de matériaux.

Ses inconvénients :

- une faible vitesse de dépôt (environ une couche atomique par seconde) ;
- une certaine difficulté à obtenir des couches très pures, en raison du travail dans un gaz ionisé.

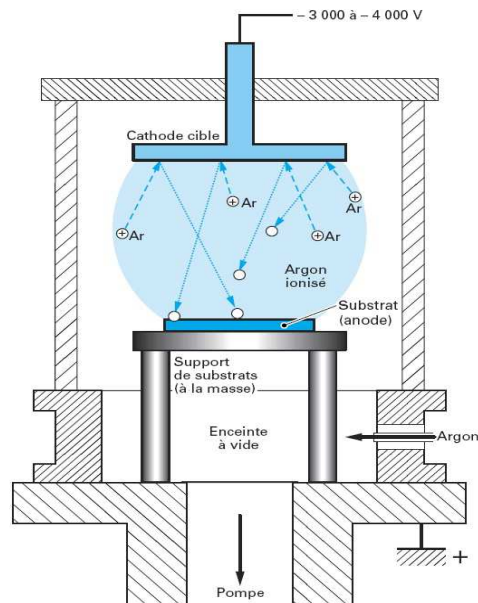


Figure 7 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique (M. Massénat, Tech. Ingénieur)

Cette technique de dépôt de films minces est très répandue. Citons particulièrement les domaines de la microélectronique (dépôts métalliques pour les contacts électriques), et du photovoltaïque (dépôt d'oxyde transparents conducteurs pour cellule photovoltaïque en couche mince). Citons aussi le développement de revêtements anticorrosion, ou encore les couches antireflets pour applications optiques.

## 10 Mesures des épaisseurs

Les techniques de mesure des épaisseurs de films déposés sont très variées, et se heurtent à plusieurs difficultés.

Tout d'abord pour les épaisseurs faibles la structure du dépôt est lacunaire. Il y a dans un premier temps nucléation sur la surface du substrat puis formation d'îlots avant d'atteindre une certaine homogénéité. La mesure de l'épaisseur n'aura donc qu'une valeur moyenne, valeur qui sera liée à la dépendance de la technique avec une structure discontinue.

D'autre part, les lois régissant les phénomènes physiques utilisés au cours de la mesure et bien définis pour les matériaux massifs divergent beaucoup dès qu'elles sont appliquées aux couches minces ; là aussi elles sont mal connues et dépendent de différents paramètres qui sont difficilement cernables comme la propreté du support, la pollution de l'installation,...

Les résultats des mesures effectuées pour évaluer l'épaisseur d'un dépôt dépendront donc de la méthode employée et l'on ne pourra souvent accéder pour les couches très minces qu'à une estimation de leur épaisseur.

### 10.1 Mesures optiques

A partir d'une plaquette recouverte d'un dépôt d'argent d'épaisseur connue on pourra comparer la courbe théorique en fonction de la longueur d'onde de la transmission calculée d'après les valeurs des  $i$  et  $R$  avec la courbe expérimentale obtenue avec le spectrophotomètre.

#### 10.1.1 Principe de la mesure par spectrophotométrie

Le spectrophotomètre permet de mesurer l'intensité lumineuse traversant un échantillon, sous une incidence normale, et à une longueur d'onde donnée  $\lambda_0$  (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Cette mesure est relative, et doit être comparée avec un abaque. Les échantillons sont constitués de fine couche d'argent déposées sur une lame de verre. En mesurant le flux lumineux transmis, et donc la quantité de lumière absorbée dans la couche étudiée, il est possible à partir des propriétés optiques du matériau de remonter à son épaisseur.

La spectrophotométrie est une technique très utilisée, particulièrement pour la mesure de concentration de solutions liquides. Pour la détermination de l'épaisseur de couches « solides » minces, on préférera majoritairement l'ellipsométrie, qui fera l'objet d'un TP 4SGM. Le spectrophotomètre demeure néanmoins la technique de mesure la plus simple.

Nous allons nous désormais nous intéresser à l'abaque permettant de remonter à l'épaisseur d'Ag à partir du résultat obtenu en spectrophotométrie.

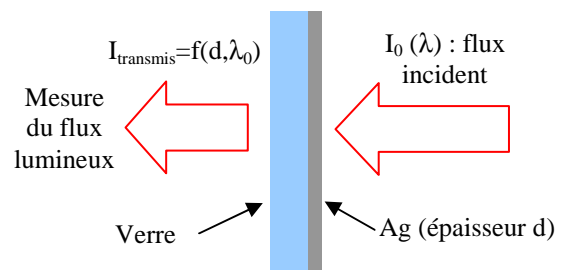


Figure 8 : Principe de la mesure de transmission optique.

#### 10.1.2 Rappel des propriétés optiques des métaux

La propagation d'une onde électromagnétique dans un solide est caractérisée par un nombre complexe  $n$  qui correspond à l'indice optique du matériau :

- Sa partie réelle  $\Re(n)$  correspond à l'indice de réfraction ;

- Sa partie imaginaire  $\Im m(n)$  correspond à l'indice d'extinction. Le coefficient d'absorption  $\alpha$  d'un matériau est lié ce paramètre puisque  $\alpha = 4\pi \cdot \Im m(n) / \lambda_0$ .

Le tableau 1 contient les indices optiques pour différents matériaux à une longueur d'onde de 500 nm. Notons que dans le domaine de la lumière visible, la réflexion en surface est le régime dominant pour les métaux<sup>1</sup>. Historiquement, l'argent a été longtemps utilisé pour réaliser des miroirs.

|            | Air   | Verre | Or   | Argent |
|------------|-------|-------|------|--------|
| $\Re e(n)$ | 1.000 | 1.505 | 0,84 | 0,13   |
| $\Im m(n)$ | 0     | 0     | 1,84 | 2,93   |

Tableau 1 : Propriétés optiques de quelques matériaux à une longueur d'onde de  $\lambda_0 = 0.5 \mu\text{m}$ .

### 10.1.3 Transmission pour des couches épaisses

On considère qu'une couche est épaisse si le déphasage que subit l'onde dans le matériau est largement supérieur à  $\pi/2$ , soit encore des épaisseurs grandes devant  $\lambda_0 / (4 \cdot \Re e(n))$ . Dans ce cas, on peut se contenter d'utiliser les coefficients  $R_{n1/n2}$  de réflexion en incidence normale entre deux matériaux d'indices complexes  $n_1$  et  $n_2$ , avec :

$$R_{n1/n2} = \left| \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right|^2 \quad (1)$$

Dans le cas de notre lame de verre couverte d'Ag, on a donc<sup>2</sup> :

$$I_{\text{transmis}} / I_0 = T = (1 - R_{\text{air/Ag}}) \cdot e^{-\alpha_{\text{Ag}} \cdot d} \cdot (1 - R_{\text{Ag/verre}}) \cdot (1 - R_{\text{verre/air}}) \quad (2)$$

Ce qui conduit à :

$$T = I_{\text{transmis}} / I_0 < I_{\text{transmis}} / I_0|_{d=0} = 3.6 \times 10^{-3} \quad (3)$$

Dans le cas de l'argent, le rapport  $\lambda_0 / (4 \cdot \Re e(n))$  est de l'ordre du micron : cette approche risque donc de retourner un résultat erroné pour les couches que nous cherchons à déposer, avec une épaisseur maximale de l'ordre de quelques centaines de nanomètres.

### 10.1.4 Transmission pour des couches minces en incidence normale

Lorsqu'un rayon optique traverse un empilement de couches minces :

- soit on traverse une interface (en fig. 3 (a) par exemple), ce qui génère des signaux réfléchis et transmis.
- soit on se propage dans un milieu, ce qui revient à modifier la phase et l'atténuation du signal optique en fonction de l'épaisseur parcourue (en fig. 3 (b) par exemple)

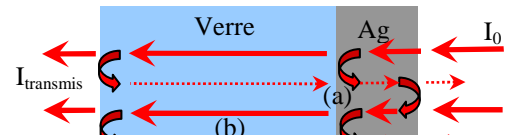


Figure 9 : Cas des couches minces, en considérant les réflexions multiples

Dans tous les cas, on fait apparaître de multiples réflexions et un certain nombre de signaux qui se propagent dans le sens contraire de  $I_0$  (pointillés sur la figure 3), lesquels peuvent faire apparaître des interférences.

<sup>1</sup> L'argent devient transparent pour des longueurs d'onde inférieures à 160 nm.

<sup>2</sup> Le lecteur attentif aura noté que pour  $d=0$ , on devrait trouver  $T_0 = I_{\text{transmis}} / I_0 = (1 - R_{\text{air/verre}})^2$ , ce qui n'est pas la limite qu'on obtient avec l'équation 3 lorsque  $d$  tend vers 0. Une approximation empirique consisterait à utiliser  $T = (1 - R_{\text{air/verre}})^2 \cdot \exp(-\alpha_{\text{Ag}} \cdot d)$

Dans les deux cas, on peut utiliser un formalisme matriciel de Jones qui prend en compte les réflexions multiples au sein des différentes couches. Deux types de matrices interviennent donc pour décrire notre structure (tableau 2).

| Matrice d'interface entre le milieu d'indice $n_1$ et $n_2$   | Matrice de propagation dans un milieu $n_1$ sur une longueur $d_1$   |
|---|--|
| $I_{n1/n2} = \frac{1}{t_{n1/n2}} \cdot \begin{bmatrix} 1 & r_{n1/n2} \\ r_{n1/n2} & 1 \end{bmatrix}$ <p>Avec <math>t_{n1/n2} = \frac{2 \cdot n_1}{n_1 + n_2}</math> et <math>r_{n1/n2} = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}</math></p> | $P_{n1} = \begin{bmatrix} \exp(-\beta_1) & 0 \\ 0 & \exp(\beta_1) \end{bmatrix}$ <p>Avec <math>\beta_1 = 2\pi \cdot n_1 \cdot d_1 / \lambda_0</math></p> |

Tableau 2 : Les deux types de matrices de Jones décrivant de façon élémentaire les relations aux interfaces ( $I_{n1/n2}$ ) ou lors d'une propagation ( $P_{n1}$ )

L'ensemble d'un empilement de N couches peut alors se décrire de la façon suivante :

$$M = I_{air/n_1} \cdot \left( \prod_{i=1}^N P_{n_i} \cdot I_{n_i/n_{i+1}} \right) \cdot P_{n_N} \cdot I_{n_N/air} \quad (4)$$

Ce qui permet de récupérer les coefficients de transmission  $T=|1 / M_{11}|^2$  et de réflexion  $R=|M_{12} / M_{11}|^2$  de l'ensemble de l'empilement, et donc par différence, on peut obtenir la portion de signal absorbé :  $A=1-T-R$ .

Pour nos échantillons (de l'argent sur 1 mm de verre), on peut donc tracer l'évolution théorique des coefficients de transmission T, de réflexion R et d'absorption A (figure 3). On remarque que la transmission peut atteindre 94%, pour une épaisseur optimale, du fait d'interférences destructives limitant le signal réfléchi.

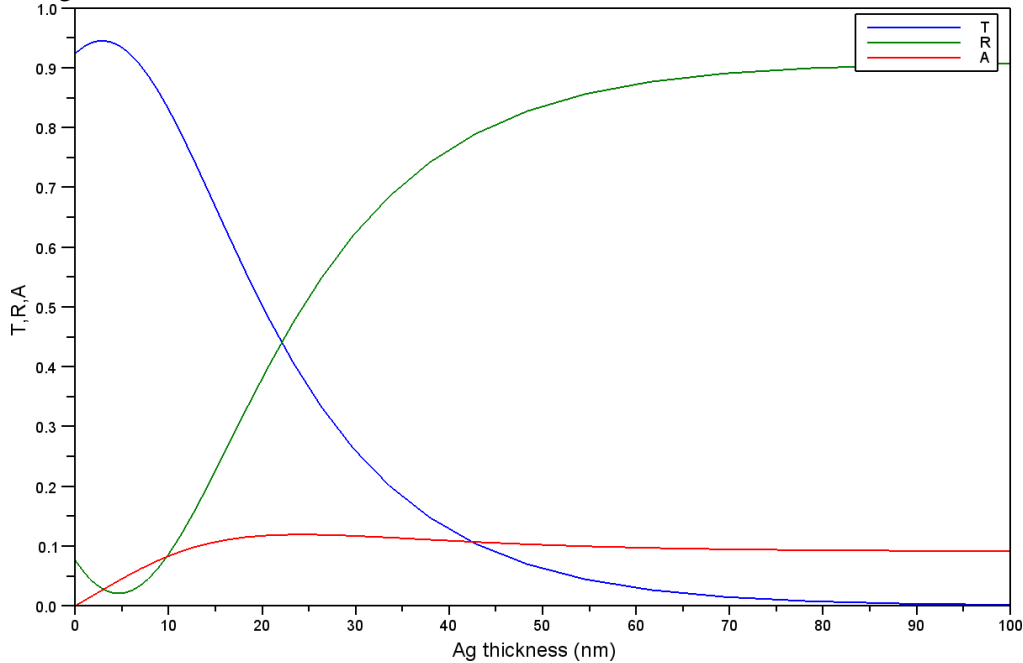


Figure 10 : Calcul de la réflexion R, la transmission T et l'absorption A sous incidence normale à la longueur d'onde de 500 nm, pour une couche d'argent d'épaisseur variable déposée sur 1 mm de verre.

## 10.2 Mesures électriques

La valeur de la résistivité  $\rho$  d'un matériau en couche mince est liée à son épaisseur, et reste beaucoup plus forte que la résistivité du matériau massif. En effet, le libre parcours moyen L des électrons de conduction est considérablement raccourci par les chocs sur les frontières du matériau dès que son épaisseur  $x$  est inférieure à  $L_T$  (par exemple pour l'or massif  $L_T$  calculé est de 812 Å).

Pour une meilleure approche de l'épaisseur, on pourra utiliser la courbe expérimentale jointe de WILKINSON extraite de "Vacuum Deposition of Thin Films" et relative aux valeurs de  $\rho$  pour l'or déposé sur du verre (Figure 12), et pour de l'argent (Figure 11).

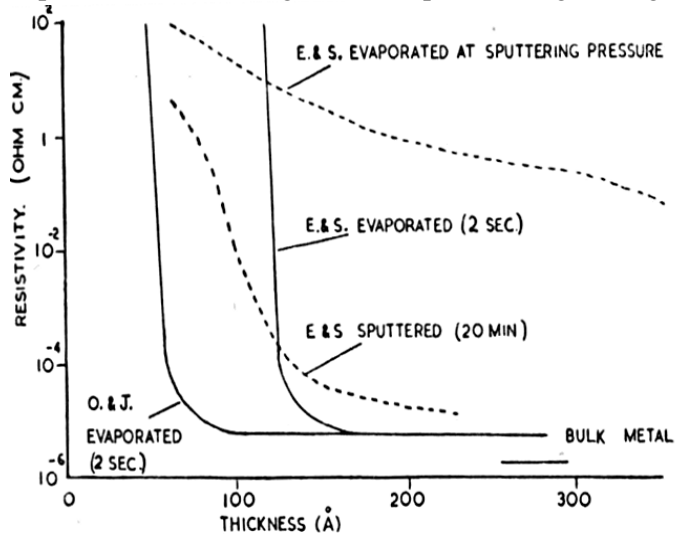


Figure 11. Résistivité de l'argent pour de fines couches obtenues par évaporation ou pulvérisation.

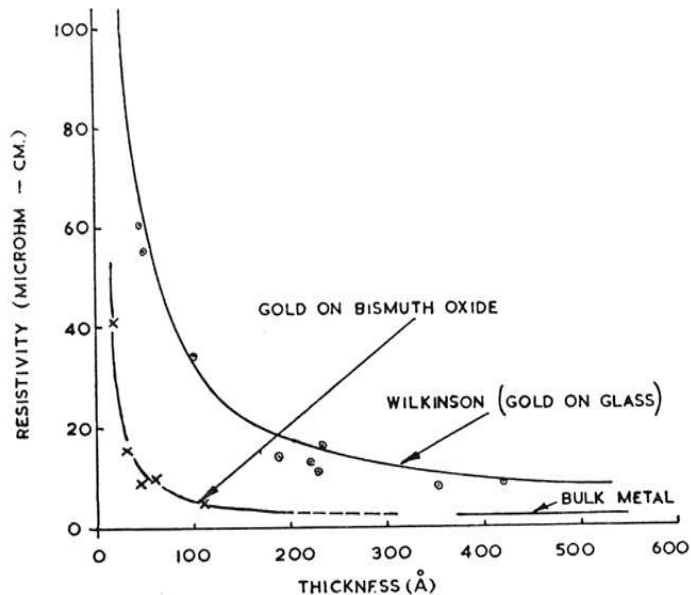


Figure 12. Résistivité de l'or en fonction de l'épaisseur.

## 11 Bibliographie

- AJA International, Inc. : *What is sputtering*. <http://www.ajaint.com/whatis.htm>.
- J-J Bessot : *Dépôts par Pulvérisation Cathodique*. Techniques de l'Ingénieur, vol. M 1 657.
- A. Billard & F. Perry : *Pulvérisation cathodique magnétron*. Techniques de l'Ingénieur, vol. M 1 654.
- M. Massénat : *Circuit en couches minces – Couches minces traditionnelles*. Techniques de l'Ingénieur, vol. M 3 365.
- D. L. Windt : *IMD Overview*. <http://www.rxollc.com/idl/imd/index.html>.

## 12 Manipulations

### 12.1 Matériel

L'appareil utilisé pour la pulvérisation cathodique est le modèle *S 150 Edwards* : il utilise le procédé diode alimenté par une haute tension continue. La description détaillée des divers composants de cette installation se trouve dans la documentation technique jointe.



Figure 13 : Bloc de pulvérisation Edwards

- 1 bloc de pulvérisation cathodique avec cathode Ag et une bouteille d'argon,
- Un groupe à vide comprend une pompe à palettes (5m<sup>3</sup>/h), une jauge Pirani (vide primaire) et une pompe moléculaire et son alimentation pour le vide secondaire (cf. TP Techniques du vide),
- Un piège à azote liquide,
- Une vanne reliant l'enceinte et le groupe de pompage,
- 1 spectrophotomètre,
- 1 sonde 4 pointes.

Données expérimentales :

- Pression de fonctionnement (équilibre entre l'entrée d'argon et le pompage)  $\approx 2.10^{-1}$  Torr,
- Intensité de courant de fonctionnement : 50 mA.

### 12.2 Technique opératoire

**Précaution d'emploi : l'opérateur qui intervient pour les changements d'échantillon doit impérativement mettre des gants, pour éviter de laisser des traces de doigts dans l'enceinte.**

Mettre en place l'échantillon sélectionné,

- Refermer l'enceinte sans oublier la protection en Plexiglas,
- Ouvrir l'eau de refroidissement de l'électrode support,
- Mettre en route la pompe primaire. La jauge Pirani indique la pression dans l'enceinte. Vérifié que le vide primaire se fait bien dans l'enceinte : le couvercle doit rester bloqué. Si la jauge reste bloquée sur la position 760 Torr, il faut stopper la pompe, faire une entrée d'air et déplacer la cloche pour trouver une meilleure position d'étanchéité du joint caoutchouc.
- Attendre quelques minutes l'obtention du vide limite (quelques  $10^{-2}$  Torr), ouvrir la bouteille d'Argon et régler le débit de la fuite réglable pour que la pression se stabilise aux environs de  $2.10^{-1}$  Torr.

**REMARQUE IMPORTANTE - Cette fuite réglable est très fragile. Ne pas la brutaliser, ni forcer lors de sa fermeture.**

- Mettre en route la H.T. et éventuellement le chronomètre. La pulvérisation est visualisée par la décharge lumineuse entre les électrodes, Le réglage variable du débit d'Argon permet de se fixer sur une valeur particulière du courant de pulvérisation (50 mA est une valeur optimale).
- Arrêt de l'installation. La HT est coupée soit automatiquement par le timer, soit manuellement. Fermer la vanne d'admission d'Argon. Couper la pompe et faire une entrée d'air.

### 12.3 Étude des conditions de dépôt

Les dépôts sont réalisés sur des plaques de verre (lame pour microscopie optique).

#### 12.3.1 Détermination des conditions optimales de dépôt

Réaliser 5 ou 6 dépôts, de 1 minute chacun, sur le même échantillon, pour différentes pressions de dépôt. Pour chaque dépôt, relever :

- La pression ;
- L'épaisseur déposée ;
- Les valeurs de tension et de courant.

Tracer les courbes épaisseur=f(Pression), et épaisseur=f(courant). Commentaires ?

#### 12.3.2 Préparation des couches pour l'étude

Réaliser ensuite 6 dépôts sur 6 substrats distincts dans les mêmes conditions (optimales) de pression et de tension, pour 6 temps différents (de 1 à 6 minutes).

### 12.4 Étude des propriétés des couches

**ATTENTION :** Les dépôts étudiés sont fragiles et doivent être manipulés avec précaution. La moindre rayure rend sans valeur une mesure de conductibilité électrique ou de transmission optique.

#### 12.4.1 Mesure de transmission optique

La détermination de la transmission optique à l'aide du spectrophotomètre Philips SP6-400 permet d'accéder, connaissant les constantes optiques du métal, aux épaisseurs de dépôt. On prendra soin de procéder à une mesure de référence sur un substrat de verre vierge.

Compléter la fonction « $\text{TRA}(n_0, n_{\text{Ag}}, n_{\text{SiO}_2}, d_{\text{Ag}}, d_{\text{SiO}_2}, \lambda)$ » dans le script Scilab

« $\text{C:\TP\TP\_Pulverisation.sce}$ » de sorte à définir M à partir des matrices d'interface et de propagation. On pourra alors exécuter le script qui peut alors retourner l'épaisseur d'Argent lorsqu'on donne une valeur de transmission.

On pourra tracer l'épaisseur d'Ag mesuré par spectrophotométrie en fonction de la mesure obtenue par le piézo-électrique. Commentaires ?

#### 12.4.2 Mesure de résistivité

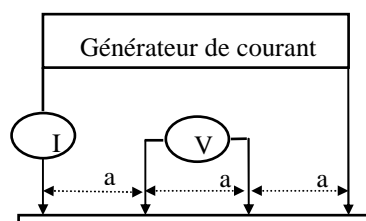


Figure 14 : dispositif de mesure de la résistivité.

On utilisera la tête de mesure de résistivité (Figure 14), dont le fonctionnement sera détaillé lors d'un TP du 2<sup>ème</sup> semestre (*Caractérisation électrique de matériaux semi-conducteurs*). A cette fin, on réglera la pression d'application des pointes à une faible valeur (20) et on déterminera la résistivité de la couche vaporisée en utilisant la relation, qui sera démontrée au deuxième semestre :

$$\rho = 4.52e \frac{V}{I} \quad (5)$$

Avec :

- $e$  l'épaisseur de la couche,
- $V$ , la tension entre les deux pointes internes,
- $I$ , le courant traversant la couche mince.

Tracer l'évolution de  $\rho$  (en  **$\Omega.cm$** ) en fonction de l'épaisseur de la couche (donnée par le capteur piézo-électrique). Commentaires ?

Quelle est la corrélation possible entre les différentes techniques de mesures ? Quelles sont celles qui semblent les plus fiables ?



## TP 4

# MESURES DES MODULES ELASTIQUES PAR METHODE DYNAMIQUE

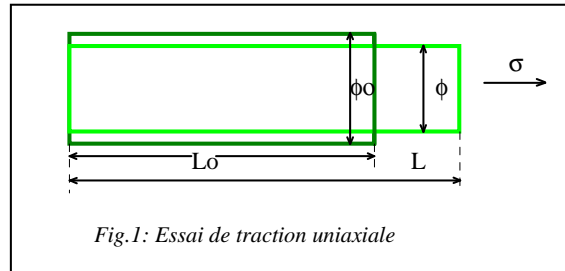
### 1. INTRODUCTION:

Tous les matériaux changent de forme sous l'effet d'une contrainte appliquée. Généralement, pour de faibles sollicitations, cette déformation est réversible, et est alors dite élastique.

Pour la plupart des solides, le domaine élastique est linéaire, c'est-à-dire la déformation est proportionnelle à la contrainte appliquée. Le coefficient de proportionnalité est appelé constante élastique. Suivant les symétries, un certain nombre de constantes d'élasticité sont nécessaires pour caractériser le comportement des matériaux.

Dans l'hypothèse de matériaux isotropes, (hypothèse qui sera faite tout au long de ces manipulations), deux constantes sont nécessaires pour prévoir le comportement sous toute sollicitation mécanique.

Ces constantes de proportionnalité sont les suivantes définies à partir d'un essai uniaxial:



#### (1) Module de Young (ou longitudinal)

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (1)$$

avec  $\sigma$ , contrainte définie comme le rapport de la force sur la section initiale et  $\varepsilon$  comme le rapport de l'allongement longitudinal sur la longueur initiale. L'unité est celle d'une contrainte puisque l'allongement est sans dimension, et on utilise généralement le **GPa**.

#### (2) Module de Poisson

$$\nu = -\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \quad (2)$$

avec  $\varepsilon_2$  défini comme le rapport de l'allongement transversal sur le diamètre initial. Ce coefficient est sans dimension et est compris entre 0 et 0,5.

Bien que ces deux modules soient suffisants pour complètement caractériser le comportement de matériaux isotropes, d'autres modules reliés aux deux précédents sont également utilisés:

- le **module de cisaillement** (Coulomb) est défini comme le rapport de proportionnalité entre la contrainte de cisaillement et l'angle unitaire de cisaillement ;
- le **module de compressibilité** est défini comme l'opposé du rapport entre la pression hydrostatique appliquée et l'augmentation de volume relative.

En mécanique des milieux continus élastiques, on montre les relations suivantes entre ces différents coefficients:

$$B = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (3a,b)$$

Différentes méthodes existent pour mesurer ces modules, et une des plus précises et des plus simples est la méthode de vibration de barreaux.

Le principe consiste à enregistrer les fréquences de résonance d'un barreau de forme géométrique simple sur lequel les relations entre la fréquence de résonance et les propriétés élastiques sont connues. Cette méthode présente l'avantage de déformations faibles (propriétés réellement élastiques) et d'une grande rapidité de mesure.

## 2. OSCILLATIONS D'UN BARREAU

Différents systèmes de vibration sont obtenus lors de la vibration d'un barreau cylindrique, c'est-à-dire des ondes longitudinales, transversales et de cisaillement.

Les modes de sollicitation longitudinale et de cisaillement sont des modes simples qui peuvent être facilement calculés analytiquement dans le cas d'un barreau de longueur infinie. Le calcul est donné dans l'encart en annexe.

### 2.1. Fréquences longitudinales

Dans le cas d'un barreau de longueur infinie, l'expression du module est la suivante:

$$E = \rho \left( \frac{2 \cdot L \cdot f_L}{P} \right)^2 \quad (4)$$

Cette solution est rigoureusement exacte pour un barreau cylindrique ayant un rapport d'élongation  $\phi/L$  infini. En pratique, ce n'est jamais le cas et le tableau suivant indique les corrections à apporter en multipliant ces coefficients par le module calculé dans la relation (4) lorsque ce rapport augmente.

| $\phi/L$ | Module de poisson |         |         |         |         |
|----------|-------------------|---------|---------|---------|---------|
|          | 0,15              | 0,2     | 0,25    | 0,3     | 0,35    |
| 0        | 1                 | 1       | 1       | 1       | 1       |
| 0,05     | 0,99972           | 0,99950 | 0,99922 | 0,99888 | 0,99848 |
| 0,1      | 0,99886           | 0,99798 | 0,99686 | 0,99549 | 0,99389 |
| 0,15     | 0,99736           | 0,99533 | 0,99277 | 0,98967 | 0,98609 |
| 0,2      | 0,99509           | 0,99138 | 0,98670 | 0,98117 | 0,97480 |

### 2.3 Oscillations de torsion

Le calcul développé en oscillation longitudinale dans le cas d'un barreau de longueur infinie peut facilement être adapté à la torsion d'un barreau cylindrique et conduit à une solution similaire, avec cette fois le module de cisaillement.

$$G = \rho \left( \frac{2 \cdot L \cdot f_t}{P} \right)^2 \quad (5)$$

Dans ce cas, la solution est exacte indépendamment du rapport d'élongation du cylindre.

Lorsque la section est différente, l'équation précédente doit être modifiée en multipliant par un facteur R.

Lorsque la section est carrée ou rectangulaire et d'épaisseur b, ce facteur correctif est égal à:

$$R = R_0 \left[ 1 + P^2 (b/L)^3 (0,01746 + 0,00148P + 0,00009P^2) \right] \quad (6)$$

avec  $R_0 = 1,18559$  pour une section carrée d'épaisseur b (incertitude  $\approx 1\%$ )

$$R_0 = \frac{1 + (b/a)^2}{4 - 2,521(a/b)(1 - \frac{1,991}{e^{\pi b/a} + 1})} \text{ pour une section rectangulaire.} \quad (7)$$

### 2.3. Oscillations transversales

Dans le cas de vibration en flexion, il n'existe pas de solution analytique. Des solutions numériques de grande précision sont néanmoins disponibles.

Pour un barreau de section circulaire, les solutions pour les 3 premiers modes sont les suivantes:

$$E = 1,261886 \frac{\rho \cdot L^4}{\phi^2} \cdot f_{f1}^2 \cdot T_1 \quad (8)$$

$$E = 0,1660703 \frac{\rho \cdot L^4}{\phi^2} \cdot f_{f2}^2 \cdot T_2 \quad (9)$$

$$E = 0,04321184 \frac{\rho \cdot L^4}{\phi^2} \cdot f_{f3}^2 \cdot T_3 \quad (10)$$

avec  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_3$  facteurs de correction dépendant du module de poisson et du rapport d'élongation du cylindre ( $T_1 = 1$  pour un cylindre infini)

| $T_1$<br>$\phi/L$ | Module de poisson, $\nu$ |          |          |          |          |
|-------------------|--------------------------|----------|----------|----------|----------|
|                   | 0,15                     | 0,2      | 0,25     | 0,3      | 0,35     |
| 0                 | 1                        | 1        | 1        | 1        | 1        |
| 0,02              | 1.002029                 | 1.002053 | 1.002077 | 1.002100 | 1.002124 |
| 0,04              | 1.008102                 | 1.008199 | 1.008295 | 1.008388 | 1.008482 |
| 0,06              | 1.018186                 | 1.018405 | 1.018619 | 1.018826 | 1.019038 |
| 0,08              | 1.032233                 | 1.032618 | 1.032994 | 1.033360 | 1.033733 |
| 0,1               | 1.050174                 | 1.050765 | 1.051344 | 1.051916 | 1.052484 |
| 0,12              | 1.071920                 | 1.072753 | 1.073577 | 1.074393 | 1.075202 |
| 0,14              | 1.097378                 | 1.098495 | 1.099599 | 1.100694 | 1.101782 |
| 0,16              | 1.126452                 | 1.127884 | 1.129302 | 1.130711 | 1.132113 |

| $T_2$<br>$\phi/L$ | Module de poisson, $\nu$ |          |          |          |          |
|-------------------|--------------------------|----------|----------|----------|----------|
|                   | 0,15                     | 0,2      | 0,25     | 0,3      | 0,35     |
| 0                 | 1                        | 1        | 1        | 1        | 1        |
| 0,02              | 1.005683                 | 1.005776 | 1.005863 | 1.005952 | 1.006039 |
| 0,04              | 1.02260                  | 1.023019 | 1.023376 | 1.023728 | 1.024077 |
| 0,06              | 1.050734                 | 1.051537 | 1.052327 | 1.053108 | 1.053883 |
| 0,08              | 1.089613                 | 1.091015 | 1.092401 | 1.093775 | 1.095137 |
| 0,1               | 1.138949                 | 1.141103 | 1.143235 | 1.145352 | 1.147455 |
| 0,12              | 1.198394                 | 1.201441 | 1.204465 | 1.207470 | 1.210461 |
| 0,14              | 1.267633                 | 1.271711 | 1.275764 | 1.279800 | 1.283822 |
| 0,16              | 1.346414                 | 1.351656 | 1.356876 | 1.362084 | 1.367288 |

| $T_3$<br>$\phi/L$ | Module de poisson, $\nu$ |          |          |          |          |
|-------------------|--------------------------|----------|----------|----------|----------|
|                   | 0,15                     | 0,2      | 0,25     | 0,3      | 0,35     |
| 0                 | 1                        | 1        | 1        | 1        | 1        |
| 0,02              | 1.011020                 | 1.011214 | 1.011405 | 1.011594 | 1.011780 |
| 0,04              | 1.043810                 | 1.044578 | 1.045334 | 1.046082 | 1.046824 |
| 0,06              | 1.097648                 | 1.099340 | 1.101014 | 1.102673 | 1.104318 |
| 0,08              | 1.171565                 | 1.174505 | 1.177421 | 1.180314 | 1.183191 |
| 0,1               | 1.264564                 | 1.269056 | 1.273517 | 1.277955 | 1.282376 |
| 0,12              | 1.375799                 | 1.382127 | 1.388429 | 1.394714 | 1.400992 |
| 0,14              | 1.504653                 | 1.513102 | 1.521541 | 1.529982 | 1.538439 |
| 0,16              | 1.650780                 | 1.661643 | 1.672528 | 1.683453 | 1.694432 |

*Facteurs de correction,  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_3$  pour la flexion d'un cylindre*

Dans le cas d'un barreau à section rectangulaire, la solution est la suivante pour le mode de résonance fondamental:

$$E = 0,94642 \frac{\rho \cdot L^4}{e^2} \cdot f_f^2 \cdot T \quad (11)$$

avec  $e$  épaisseur du barreau et  $T$  facteur de correction donné par la relation suivante:

$$T = 1 + 6,585 \left( 1 + 0,0752\nu + 0,8109\nu^2 \right) \left( \frac{e}{L} \right)^2 - 0,868 \left( \frac{e}{L} \right)^4 - \frac{8,340 \left( 1 + 0,2023\nu + 2,173\nu^2 \right) \left( \frac{e}{L} \right)^4}{1 + 6,338 \left( 1 + 0,14081\nu + 1,536\nu^2 \right) \left( \frac{e}{L} \right)^2}$$

### 3. MESURES:

Différents principes de mesure existent pour générer et enregistrer les fréquences de résonance. Le plus simple consiste à faire vibrer l'échantillon librement et à enregistrer les différentes fréquences de résonance. Cependant, le temps de vibration est relativement court et la mesure est par conséquent difficile. Notons qu'un appareil simple, le Grindo-Sonic est basé sur ce principe. L'appareil mesure automatiquement la fréquence la plus élevée, ce qui ne permet généralement pas d'avoir accès à l'ensemble des fréquences de résonance. Généralement, c'est la résonance en flexion qui produit les amplitudes les plus élevées.

Une autre méthode consiste à travailler en oscillations forcées, à l'aide par exemple d'un quartz émetteur et d'un quartz récepteur. En balayant les fréquences, un pic important sera obtenu chaque fois que l'on sera à la résonance.

### Ordre de grandeur des modules de quelques matériaux:

| Classe:    | matériau            | E (GPa)      | $\nu$     |
|------------|---------------------|--------------|-----------|
| Métaux     | Aluminium           | 70           | 0,33      |
|            | Aciers              | 190-210      | 0,27-0,3  |
|            | Tungstène           | 340-380      | 0,2       |
|            | Bronze              | 96-120       | 0,34      |
|            | Cuivre              | 110-120      | 0,33-0,36 |
| Polymères  | Nylon               | 2,1-2,8      | 0,4       |
|            | Caoutchouc          | 0,0007-0,004 | 0,45-0,5  |
|            | Epoxy               | 3-4          |           |
| Céramiques | Verres              | 48-83        | 0,2-0,27  |
|            | carbure de silicium | 400          | 0,16      |
|            | nitrure de silicium | 300-350      | 0,27      |
|            | alumine             | 380          | 0,28      |

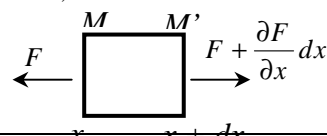
#### Annexe I : Calcul de fréquence de résonance longitudinale

On considère la propagation d'une onde plane le long de l'éprouvette de longueur  $L$ . Soit  $u$  le déplacement au point de coordonnée  $x$ . La déformation de l'élément  $dx$  est donnée par  $\partial u / \partial x$ . La force qui s'exerce sur la section  $S$  est alors donnée par:

$$F = S \cdot E \cdot \frac{\partial u}{\partial x} \quad (I-1)$$

Si on considère maintenant un élément de volume  $MM'$  de longueur  $dx$ , il est soumis à la résultante des forces:

$$\frac{\partial F}{\partial x} dx = SE \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} dx \quad (I-2)$$



La masse de cet élément de volume est  $\rho S dx$ , où  $\rho$  représente la densité du matériau. L'équation du mouvement étant régie par l'équation générale de la mécanique:  $F = m\gamma$ , l'eq.(I-1) peut s'écrire:

$$SE \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} dx = \rho S dx \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \quad (I-3)$$

Soit encore:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{E}{\rho} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (I-4)$$

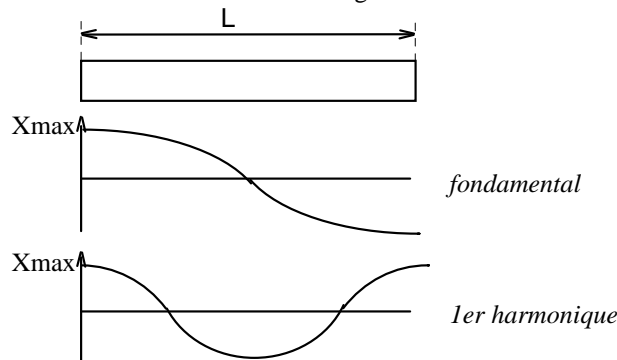
En posant que la vitesse de propagation  $v$  est égale à:

$$v = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (I-5)$$

on obtient l'équation de propagation des ondes planes dans un solide:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (I-6)$$

Pour qu'un barreau vibre en oscillations longitudinales, dans le cas d'ondes stationnaires, il faut que la longueur  $L$  du barreau corresponde à un nombre entier  $P$  de demi-longueurs d'onde  $\lambda$ .



Cette condition s'écrit alors:

$$P \cdot \frac{\lambda}{2} = L \quad \text{avec} \quad \lambda = \frac{v}{f_L} \quad (I-7,8)$$

avec,  $\lambda$  longueur d'onde,  $P = 1$  pour le fondamental, 2 pour le 1er harmonique et  $f_L$  fréquence de résonance.

En reportant l'équation (I-8) dans la (I-7) et en éliminant la vitesse à partir de la relation (I-5), on en déduit une relation entre le module d'Young et la fréquence de résonance :

$$E = \rho \left( \frac{2 \cdot L \cdot f_L}{P} \right)^2$$

### MANIPULATION:

Le but est de mesurer les différents modules d'une série de matériaux différents. Les matériaux à étudier seront proposés sur place durant le TP.

Ces mesures se dérouleront ne plusieurs étapes :

- visualisation du mode de résonance principal,
- calcul prévisionnel des fréquences de résonance,
- acquisition d'un spectre complet,
- mesure précise des fréquences « expérimentales » et comparaison avec les fréquences « théoriques »,
- calcul des modules « bruts »,
- détermination des facteurs de correction  $T_b$ ,
- calculs d'incertitude.

### Prérequis :

- notions d'élasticité,

- *calculs d'incertitudes et chiffres significatifs.*

***Ce qu'il faut retenir :***

- *principe de la méthode de détermination des modules, avantages et inconvénients par rapport aux essais mécaniques,*
- *ordre de grandeur des modules des grandes classes de matériaux et des métaux courants, unités.*

# TP 5 CONDUCTIVITE THERMIQUE

## Introduction:

La conductivité thermique est une caractéristique importante des matériaux qui varie de plusieurs ordres de grandeurs. Pour les applications requérant un bon transfert de chaleur, on recherchera une conductivité thermique élevée. C'est le cas par exemple des échangeurs de chaleur dans les centrales électriques ou bien des radiateurs montés sur les composants électroniques. Pour les applications où le transfert doit être limité, on choisira des matériaux isolants à faible conductivité thermique. C'est le cas par exemple des parois de four ou bien des isolations de maisons.

Différentes méthodes permettent de mesurer la conductivité thermique. Pour simplifier, on peut les décomposer en méthodes statiques où le champ de température est constant et en méthodes dynamiques, où la variation de température au cours du temps est enregistrée.

La plus simple des méthodes statiques consiste à imposer un flux de chaleur constant et de mesurer l'écart de température entre deux faces parallèles d'un échantillon. On détermine ainsi directement la conductivité thermique.

Parmi les méthodes dynamiques, la méthode dite du flash laser est maintenant la plus employée. Une courte impulsion thermique de forte intensité est absorbée sur la surface frontale d'un échantillon en forme de disque, initialement à une température constante. La chaleur absorbée diffuse au travers de l'échantillon et l'on mesure l'élévation de température en fonction du temps sur la face opposée. Cette méthode permet de déterminer directement la diffusivité thermique, à partir de laquelle on peut déduire la conductivité thermique. Cette méthode est difficilement applicable à des matériaux fortement hétérogènes et mauvais conducteurs. Dans ce dernier cas, une technique simple, beaucoup utilisée, est la méthode dite du fil chaud. Elle consiste à envoyer une puissance constante dans un fil électrique noyé à l'intérieur du matériau dont on veut mesurer la conductivité. Il suffit de mesurer l'élévation de température du fil en fonction du temps. C'est la méthode que nous allons employer.

## 1. Equation de la chaleur :

Elle est basée sur la loi de Fourier qui exprime que le flux de chaleur par diffusion  $\vec{q}$  est proportionnel au gradient de température  $T$  selon :

$$\vec{q} = -k \cdot \text{grad}(T)$$

avec  $k$  conductivité thermique.

En supposant qu'il n'y a pas de transport de matière, le bilan de conservation d'énergie sur un élément de volume conduit à l'équation générale :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho c_p T) - \text{div}(\vec{q}) = \dot{Q}$$

où  $\rho$  est la densité,  $c_p$  la chaleur massique et  $\dot{Q}$  la production de chaleur volumique par unité de temps. En remplaçant l'équation de Fourier dans la précédente on obtient :

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} - \text{div}(k \cdot \text{grad}(T)) = \dot{Q}$$

En ajoutant des conditions aux limites, cette dernière équation permet de résoudre tout problème de transfert thermique.

Nous pouvons la simplifier pour un cas unidimensionnel, en supposant que la conductivité est indépendante de la température et en introduisant la diffusivité thermique  $\chi = \frac{k}{\rho \cdot c_p}$  :

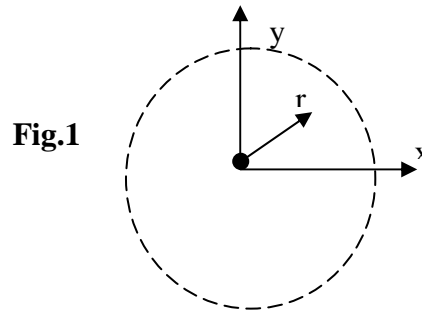
$$\frac{\partial T}{\partial t} - \chi \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \dot{Q}$$

## 2. Méthode du fil chaud.

Nous allons décrire en détail la méthode du fil chaud qui sera appliquée ici pour mesurer la conductivité d'une brique réfractaire.

### 2.2 Descriptions mathématiques

Le principe consiste à insérer un fil résistif dans un échantillon de forme idéale cylindrique de diamètre suffisamment grand pour être considéré comme infini. Ce fil permet de générer une source linéique de chaleur au centre de la section de l'échantillon. Cette émission constante de chaleur se dissipe radialement dans l'échantillon. Du fait de la symétrie, en considérant l'échantillon suffisamment long, le problème peut être considéré comme unidimensionnel. La variation de température  $T(r, t)$  dépend donc des constantes  $\rho$ ,  $c_p$  et ainsi que de la longueur du fil chaud  $L$ .



En considérant la source de chaleur (le fil électrique) comme purement linéique de longueur infinie et d'épaisseur nulle et l'échantillon de dimension infinie, la température initiale au temps  $t=0$  nulle, on montre que la solution est donnée par la série :

$$T(r, t) = \frac{P}{4\pi kL} \left( -\gamma - \ln \left( \frac{r^2}{4\chi t} \right) + \frac{r^2}{4\chi t} - \frac{1}{4} \left( \frac{r^2}{4\chi t} \right)^2 + \dots \right) \quad (1)$$

où  $P$  représente la puissance dissipée dans le fil.

Pour des valeurs de  $\frac{r^2}{4\chi t}$  voisines de 0 (donc en  $r = 0$  et  $t$  suffisamment grand), on peut se contenter du premier terme et l'équation devient :

$$T(r, t) = \frac{P}{4\pi kL} \left( -\gamma - \ln \left( \frac{r^2}{4\chi t} \right) \right) \quad (2)$$

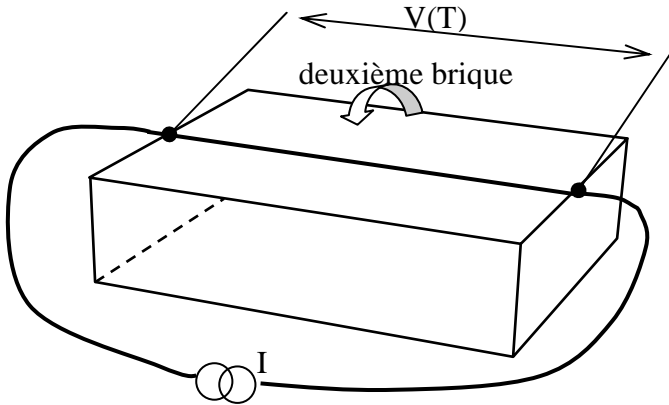
Par conséquent, la représentation de la variation de température en fonction de  $\ln(t)$  donne une droite dont la pente permet de déterminer la conductivité thermique.

### 2.2 Dispositif expérimental

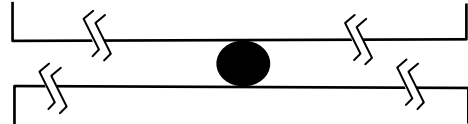
Lorsque l'on souhaite effectuer des mesures à hautes températures, le choix du métal du fil est critique, car il ne doit pas s'oxyder. Le platine est alors le métal le plus universel. A température ambiante, ce problème n'intervient pas et un métal courant comme le cuivre convient tout à fait. Cette méthode est



utilisée pour des matériaux réfractaires souvent disponibles sous forme de briques. Le fil métallique sera donc disposé entre 2 briques (Cf. Fig.2). On envoie une puissance électrique donnée dans le fil et sa température doit être mesurée en fonction du temps. Pour cela deux techniques peuvent être utilisées : soit en mettant un thermocouple au contact du fil chaud, soit en évaluant la variation de résistivité du fil.



**Fig.2**



**Fig.3**

La première méthode est très simple à mettre en œuvre mais elle présente l'inconvénient d'une mesure très locale. La deuxième méthode offre une mesure moyenne de la température du fil chaud, mais elle nécessite un calibrage de l'évolution de la résistivité du métal avec la température.

La puissance dissipée ne doit pas être trop importante afin que l'augmentation de température du fil n'excède pas quelques dizaines de degré. Plus elle est faible et plus la mesure est effectuée à une température précise.

Nous allons appliquer un courant constant  $I$  dans le conducteur. Il suffit alors de mesurer la tension aux extrémités de la brique pour calculer d'une part la puissance dissipée  $P$  et d'autre part la résistance du fil de cuivre. La résistivité du fil métallique variant linéairement avec la température selon :

$$\rho(T) = A \cdot T + B$$

on pourra facilement exprimer la température du fil.

### 2.3 Sources d'erreurs

Elles sont multiples, mais les principales sont les suivantes.

Le fil n'étant pas de rayon nul, on vérifiera si la troncature de la relation (2) au premier ordre est suffisante.

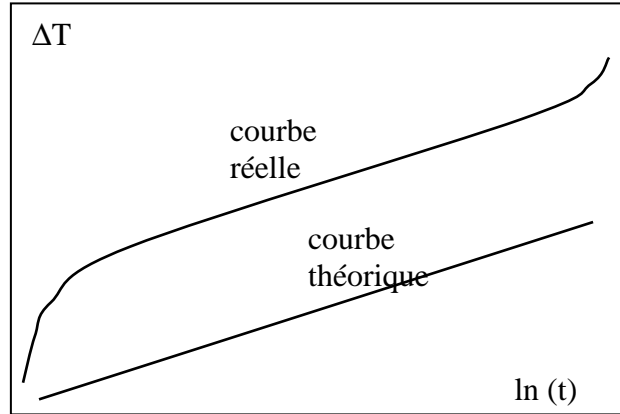
Le calcul de la résistivité est effectué en considérant que le fil est cylindrique, or il peut être partiellement aplati lorsqu'on pose la brique supérieure.

La figure 3 montre une coupe du montage au niveau du fil. La jointure n'est pas parfaite, et le fil est au contact d'un peu d'air. On pourrait imaginer que de la chaleur va être évacuée par convection. En fait si le fil est suffisamment fin ( $< 1\text{mm}$ ), il n'y a pas de convection et cet effet est négligeable.

La conduction entre le fil et le matériau à analyser n'étant pas parfaite (il existe une résistance de contact), aux premiers instants la loi de variation de température avec  $\ln(t)$  n'est pas linéaire, et est plus rapide. Cependant, au bout de quelques secondes, le régime est établi, et la pente n'est plus affectée par cette résistance de contact (Fig.4).

L'échantillon n'étant pas de dimension infinie, pour les temps suffisamment longs, la courbe réelle s'écarte de la pente théorique à cause des effets de bords.

Le générateur régulant en courant n'est pas instantanément à son régime permanent. Il faut donc surveiller sa valeur, et ne sélectionner des points de mesures que lorsque ce courant est stable.



**Fig.4:** écart de température en fonction du temps

#### ANNEXE : Calcul de la température

La solution analytique proposée est déduite d'une fonction de Green, analogue à un potentiel  $u$ . Elle consiste à trouver une fonction  $v(x, y, z)$  qui soit solution de l'équation de la chaleur sur un domaine  $S$ . Aux frontières de  $S$ , la fonction doit s'annuler (donc à l'infini dans notre exemple). De plus la limite de  $v \rightarrow 0$  lorsque  $t \rightarrow \infty$  (condition initiale) pour tous les points de  $S$  sauf au point  $P(x', y')$ , localisation de la source de chaleur.

Cette fonction peut s'exprimer selon :

$$v = \frac{Q}{4\pi\chi t} \exp \left[ -\frac{(x-x')^2 + (y-y')^2}{4\chi t} \right]$$

Si la source de chaleur est en  $x' = 0$  et  $y' = 0$  et si l'on pose  $x^2 + y^2 = r^2$ , l'expression de  $u$  devient :

$$v = \frac{Q}{4\pi\chi t} e^{-r^2/4\chi t}$$

La température peut donc s'exprimer par :

$$T(r, t) = \frac{Q}{4\pi\chi} \int_0^t \frac{e^{-r^2/4\chi t}}{t} dt$$

En effectuant un changement de variable avec  $u = \frac{r^2}{4\chi t}$ , la relation devient :

$$T(r, t) = \frac{Q}{4\pi\chi} \int_{\frac{r^2}{4\chi t}}^{\infty} \frac{e^{-u}}{u} du$$

En exprimant la fonction exponentielle sous la forme d'une série entière et en divisant par  $u$ , on peut exprimer le terme dans l'intégrale comme :

$$\frac{e^{-u}}{u} = \frac{1}{u} - 1 + \frac{u^2}{2} + \dots + (-1)^n \frac{u^n}{n!} + \dots$$

On peut donc facilement trouver une primitive de cette série, et le résultat de l'intégrale est donc la suivante:

$$\left[ \ln u - u + \frac{u^2}{4} + \dots + (-1)^n \frac{u^n}{n \cdot n!} + \dots \right]_{\frac{r^2}{4\lambda t}}^{\infty}$$

Sachant que  $\lim_{n \rightarrow \infty} \ln u - u + \frac{u^2}{4} + \dots + (-1)^n \frac{u^n}{n \cdot n!} + \dots = -\gamma$

où  $\gamma = 0,5772\dots$  est la constante d'Euler.

Donc T s'exprime selon :

$$T(r, t) = \frac{Q}{4\pi k} \left( -\gamma - \ln \left( \frac{r^2}{4\lambda t} \right) + \frac{r^2}{4\lambda t} - \frac{1}{4} \left( \frac{r^2}{4\lambda t} \right)^2 + \dots \right)$$

## MANIPULATION :

Vous allez effectuer des mesures de conductivité thermique sur des briques de béton alumineux réfractaire, par la méthode du fil chaud. Vous devrez réaliser le montage électrique permettant d'avoir accès aux grandeurs mesurées et déterminer la valeur du courant à imposer en fonction des caractéristiques du fil, avant de réaliser les mesures. La démarche mise en place pour remonter aux valeurs de la température à partir des mesures de courant et de tension sera détaillée. Vous évalueriez les incertitudes associées à ces mesures et comparerez cette méthode de détermination de la conductivité thermique à d'autres méthodes plus classiques.

## Prérequis :

- Notions de conductivité thermique
- Développements limités
- Avoir en tête des ordres de grandeur des valeurs de la résistivité et de la capacité calorifique pour les oxydes (ici alumine) pourra être utile

## Ce qu'il faut retenir :

- Principe de la méthode du fil chaud, avantages et limites.
- Unités et ordres de grandeur des valeurs de conductivité thermique.

# TP6 Analyse thermique Différentielle

## INTRODUCTION

L'analyse thermique est l'étude de la variation de température en fonction du temps d'un matériau au cours de son chauffage ou le plus souvent de son refroidissement. Toute modification de structure, d'état, de constitution etc. correspond à un dégagement ou à une absorption de chaleur (réactions exo ou endothermiques respectivement) qui se traduira par une anomalie sur la courbe d'analyse.

## LOI DE REFROIDISSEMENT

Un matériau qui n'est sujet à aucune transformation dans les limites de températures étudiées et qui se refroidit dans un milieu de température constante  $T_0$  voit sa température suivre une loi exponentielle. On se place dans le cas d'un échantillon dont la température est à tout instant homogène (petit échantillon, et échange pas trop rapide). La perte de chaleur du système  $\delta Q$  étant proportionnelle à l'écart entre sa température  $T$  et la température du milieu extérieur  $T_0$  (loi de Fourier pour un échange convectif).

$$\delta Q = K(T - T_0) dt$$

pendant ce temps la température de l'échantillon varie de  $dT$  tel que :

$$\delta Q = -C \cdot dT$$

$$\text{d'où } \frac{-dT}{T - T_0} = \frac{K}{C} dT \quad \text{et} \quad T = T_0 + \Delta T_i \exp(-K/C)t$$

avec  $C$  capacité calorifique du matériau,  $K$  une constante d'échange de chaleur et  $\Delta T_i$  l'écart de température initial. Lorsque le matériau subit une transformation, la loi exponentielle n'est plus respectée et présente des anomalies.

## ANALYSE THERMIQUE SIMPLE

Lors de changement de phase, lorsqu'on laisse refroidir **un corps pur** à partir de l'état liquide, sa température suit une loi de refroidissement exponentielle jusqu'au point de solidification. Pendant toute la transformation liquide-solide, sa température demeure constante et on obtient une courbe de refroidissement telle que présentée sur la figure 1

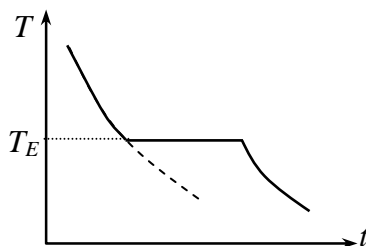


Fig .1

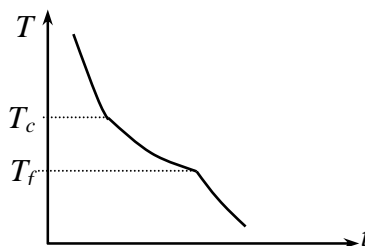


Fig .2

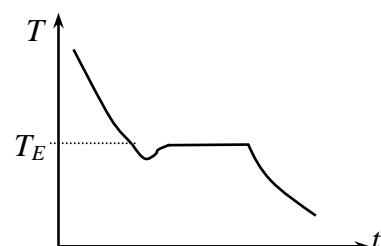
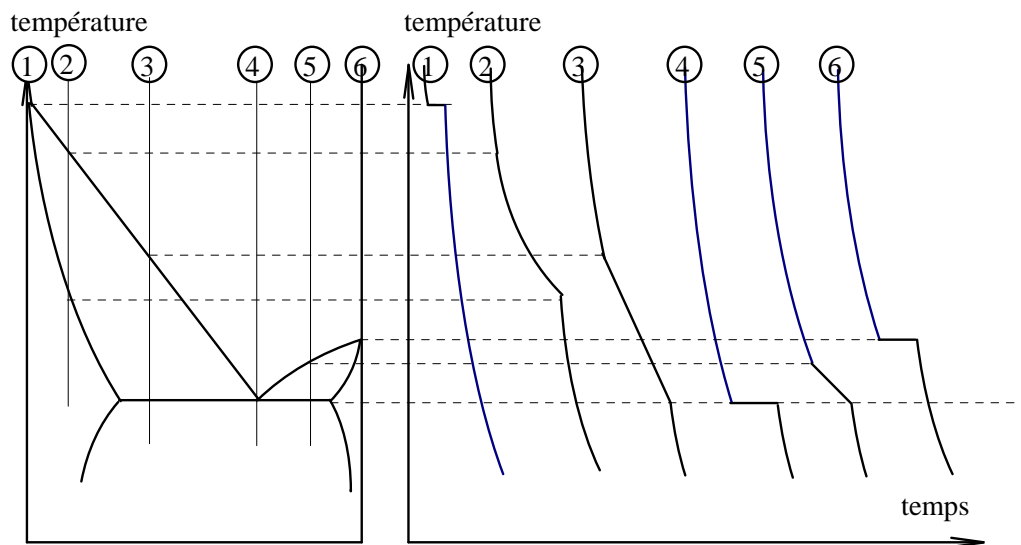


Fig .3

Dans le cas d'un **mélange**, la température de solidification commençante  $T_c$  est différente de la température de fin de solidification  $T_f$  et la température du système évolue pendant la transformation entre ces deux valeurs. La courbe de variation de température en fonction du temps aura l'allure de la figure 2.

En présence de **surfusion** d'un corps pur, la température de l'échantillon diminue en dessous de la température de fusion avant de remonter à celle-ci (Figure 3).

La technique d'analyse simple permet d'établir un diagramme de phase comme cela est montré dans la figure 4.

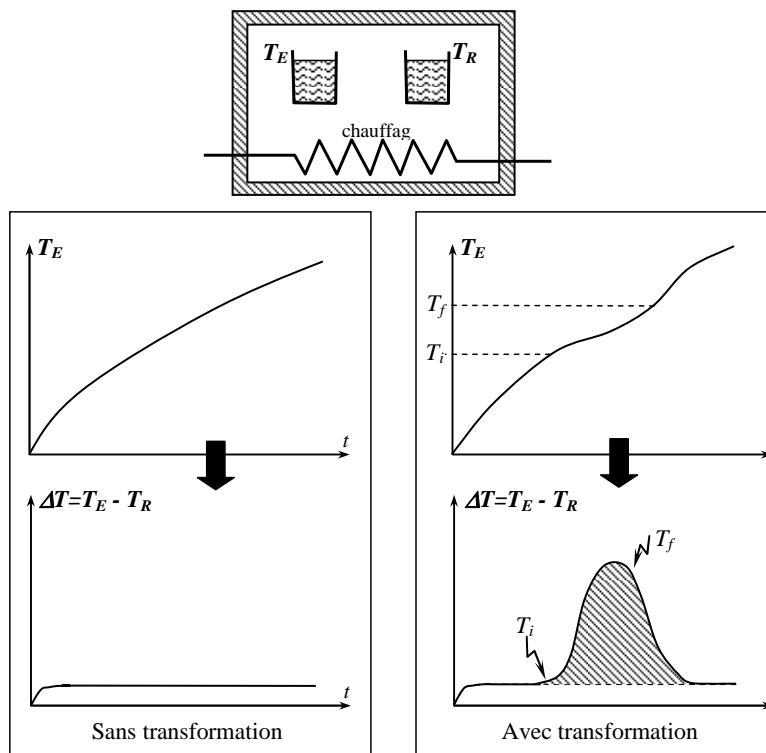


## ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

Dans le cas de réactions ou de transformations mettant en jeu de faibles quantités de chaleur, l'analyse simple est très imprécise car la sensibilité de la mesure de température est limitée. Cet inconvénient est supprimé dans l'analyse thermique différentielle où l'on mesure en fonction du temps la différence de température entre l'échantillon à étudier et un matériau inerte. En l'absence de réaction ou de transformation dans l'échantillon, la différence de température reste faible ou nulle à toute température puisque l'échantillon et la référence suivent sensiblement la même loi de refroidissement. On peut donc utiliser une grande sensibilité pour la mesure de la différence de température et avoir une bonne détection de toute réaction.

La figure 5 illustre le système de base de l'ATD avec les courbes schématiques correspondantes. Quand aucune réaction ne se produit dans l'échantillon, on observe généralement une valeur non nulle de  $\Delta T$  qui peut être attribuée à plusieurs causes : dissymétrie de la cellule de mesure, position des éléments de mesure de température, capacité et conductivité calorifiques différentes entre l'échantillon et la référence. La courbe ainsi produite constitue ce que l'on appelle la ligne de base que l'on s'efforcera toujours de rendre le plus voisine de  $\Delta T = 0$  afin de pouvoir travailler avec le maximum de sensibilité. Lorsqu'une réaction se produit dans l'échantillon (température  $T_i$ ), il se produit un écart par rapport à cette ligne de base. La réaction se termine à la température  $T_f$  et la température de l'échantillon mettra un certain temps pour revenir à celle du système. La température de fin de transformation se situera sur la courbe  $\Delta T$  quelque part sur la partie retour vers la ligne de base.

Suivant la cellule et surtout l'aspect cinétique de la réaction, la température  $T_f$  peut se situer pratiquement au sommet du pic (transformation solide-liquide) ou nettement au delà (transformation solide-solide). L'ATD permettra donc de détecter clairement la température de début de réaction mais pas la fin de celle-ci.



## ANALYSE QUANTITATIVE

Au moment de la réaction ou de la transformation, on peut écrire la loi d'évolution de  $\Delta T$  sous la

$$\text{forme : } \frac{m \cdot \Delta H}{g \cdot k} = \int_{t_1}^{t_2} \Delta T \cdot dt$$

Avec  $m$ , la masse de l'échantillon,  $g$  une constante géométrique de l'appareillage,  $k$  la conductivité thermique du porte échantillon,  $\Delta H$  l'enthalpie de réaction (pression constante),  $\Delta T$  écart par rapport à la ligne de base, supposée idéale et  $t_1, t_2$  les temps correspondant respectivement au début et à la fin de l'écart par rapport à la ligne de base. Cette expression est simplifiée, car on suppose la température de l'échantillon homogène et on considère la surface du pic indépendante de la chaleur spécifique de l'échantillon. De manière pratique, la relation précédente peut donc être ré-écrite selon :

$$m \cdot \Delta H = K \cdot A$$

avec  $A$  l'aire du pic et  $K$  constante de calibration de l'appareillage qui sera déterminée par l'utilisation de transitions connues. Elle varie en fonction de la température et doit donc être mesurée pour plusieurs transitions échelonnées en température.

## **MANIPULATIONS :**

Vous allez étudier un échantillon de composition cuivre-zinc-aluminium par analyse thermique différentielle. Il présente un changement de structure cristallographique. Vous devrez mettre en place l'échantillon, régler les différents paramètres, comme le réglage du pont de wheatstone de mesure, et du programmeur de température. Pendant que votre mesure se déroule, on vous donnera à dépouiller une courbe obtenue sur le même échantillon, dans les mêmes conditions, exceptée la montée en température deux fois plus lente.

Vous aurez à :

- vérifier que les variations de courant dans le pont de wheatstone affectent peu les mesures,
- calculer les enthalpies massiques de transformation,
- déterminer les températures de transition,
- évaluer les incertitudes sur les mesures,
- comparer les enthalpies selon la montée et la descente en température et selon la vitesse de variation de température,
- vous prendrez soin de vérifier les vitesses de variation de température.

## **PRE-REQUIS :**

- Calcul des mailles dans un circuit électrique (pont de Wheatstone)
- Notion de thermodynamique : définition de l'enthalpie

## **A RETENIR :**

- Connaître le principe d'une analyse thermique différentielle et ce que l'on peut mesurer.
- Savoir calculer une enthalpie de transformation d'un échantillon à partir de la mesure de l'aire de cet échantillon, de celle d'une référence, en connaissant les caractéristiques de la référence, sans note.
- Connaître les unités de l'enthalpie massique ou molaire de transformation.
- Comprendre et être capable de calculer mes courants tensions dans le pont de wheatstone.

# TP 7 DILATOMETRIE

## 1. INTRODUCTION:

Les matériaux se contractent ou se dilatent lorsqu'ils sont soumis à des variations de température. A ces variations régulières peuvent se superposer des variations plus brutales dues à des phénomènes de changement de phase.

La dilatométrie est une technique permettant d'enregistrer ces variations. Elle est donc utilisée pour différentes applications:

- mesure des coefficients de dilatation pour des applications de calculs mécaniques,
- étude des changements de phase,
- étude du frittage.

## 2. COEFFICIENTS DE DILATATION:

### *Coefficient de dilatation linéaire.*

Différents types de coefficients sont généralement définis. Le plus courant est le **coefficient de dilatation linéaire**. Il est défini comme la dérivée de l'allongement unitaire par rapport à la température à force ou pression constante

$$\alpha = \frac{1}{L} \cdot \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_F \quad (1)$$

avec  $\alpha$ , coefficient de dilatation linéaire,  $L$ , longueur de l'échantillon et  $T$  température.

En général, ce coefficient dépend de la température, et la connaissance de cette variation fine est nécessaire pour effectuer des calculs de contrainte mécanique fins.

Ce coefficient étant relativement complexe à manipuler, un **coefficient moyen** entre deux températures est également parfois défini. C'est généralement cette valeur qui est donnée dans les prospectus de fabricants de matériaux. Il est défini comme:

$$\alpha_{T_0}^T = \frac{1}{T - T_0} \cdot \frac{L - L_0}{L_0} \quad (2)$$

avec  $L_0$ , longueur de l'échantillon à la température  $T_0$  et  $L$  longueur de l'échantillon à la température  $T$ .

### *Coefficient de dilatation volumique:*

On définit également des coefficients de dilatation volumique, mais qui sont utilisés de façon moins courante. Similairement, aux coefficients linéaires, on définit le coefficient vrai comme la dérivée de l'augmentation de volume unitaire par rapport à la température:

$$\alpha_v = \frac{1}{V} \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_F \quad (3)$$

et le coefficient moyen entre 2 températures:

$$\alpha_{vT_0}^T = \frac{1}{T - T_0} \cdot \frac{V - V_0}{V_0} \quad (4)$$

avec  $V$  et  $V_0$  volumes de l'échantillon aux températures  $T$  et  $T_0$  respectivement.



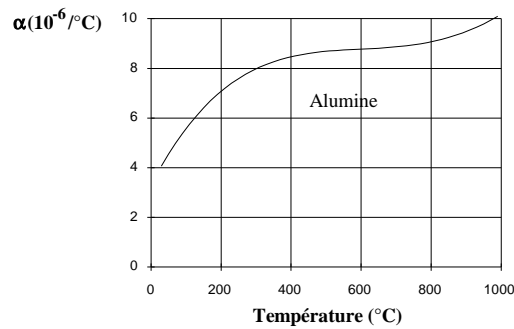


Fig.1. Coefficient de dilatation linéaire en fonction de la température. Résultats mesurés à partir d'un dilatomètre mécanique simple, et interpolés par un polynôme du 4ième degré.

Dans les solides isotropes, le coefficient de dilatation linéaire est le même suivant toutes les directions et le coefficient de dilatation volumique peut alors être calculé à partir du coefficient linéaire suivant la relation :

$$\alpha_v = 3\alpha \quad (5)$$

Dans le cas des solides anisotropes comme les cristaux, ou bien les cas d'anisotropie de fabrication, on est amené à définir des coefficients particuliers suivant les directions. Par exemple si la mesure est effectuée le long d'un axe de haute symétrie ou bien perpendiculairement, on définit alors:  $\alpha_{//}$  et  $\alpha_{\perp}$ .

La relation entre le coefficient volumique et ces coefficients linéaires est modifiée et devient:

Pour les cristaux des systèmes uniaxes (quadratique, hexagonal et trigonale):

$$\alpha_v = \alpha_{//} + 2\alpha_{\perp} \quad (6)$$

Pour les cristaux biaxes (rhomboédrique, monoclinique, triclinique):

$$\alpha_v = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 \quad (7)$$

*Dépendance avec la température:*

La dépendance du coefficient de dilatation avec la température peut généralement s'exprimer par une fonction polynomiale que l'on détermine expérimentalement. A titre d'exemple les variations avec la température du coefficient de dilatation de l'alumine (10% de porosité) sont représentées sur la figure1.

### 3. METHODES DE MESURE.

La principale difficulté est la mesure d'un faible déplacement à des températures variant parfois dans une gamme étendue.

Il existe des méthodes optiques, par visée directe d'un échantillon portant des marques, ou par méthode interférométrique. L'avantage est d'éviter tout contact avec l'échantillon et donc notamment, aucune pression n'est exercée.

Les méthodes les plus utilisées sont les méthodes mécaniques. Dans ce cas un poussoir vient en contact avec l'échantillon et transmet le déplacement à un capteur de déplacement.

Deux méthodes différentes de mesure existent:

#### *Dilatométrie simple :*

On mesure directement le déplacement du poussoir par rapport au porte-échantillon qui doit être réalisé dans le même matériau que le poussoir. Si l'on admet que longitudinalement, le porte-échantillon et le poussoir sont à la même température, leurs dilatations se compensent sauf sur la longueur de l'échantillon (Fig.2).

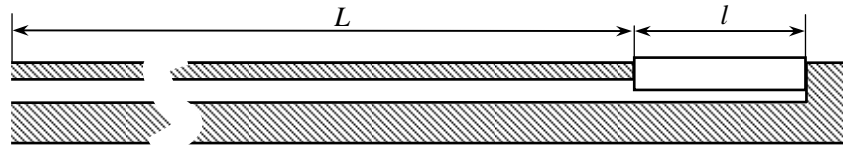


Fig.2 Schéma de la dilatométrie simple. Les dilatations du support et du poussoir se compensent sur la longueur  $L$ .

Il est donc nécessaire de corriger la dilatation du support sur la longueur  $l$  et par conséquent de connaître le coefficient de dilatation linéaire du support sur la gamme de températures étudiée. Pour limiter les erreurs de mesure, le support et le poussoir doivent être réalisés dans un matériau ayant un coefficient de dilatation aussi faible que possible et en tout cas faible devant de celui du matériau à étudier.

### ***Dilatométrie différentielle :***

On utilise deux porte-échantillons identiques et l'on amplifie la différence de variation de longueur entre l'échantillon et un échantillon de référence connu. Une sensibilité très grande peut alors être obtenue, mais les problèmes d'homogénéité de température entre les deux échantillons sont accrus.

### ***Ordres de grandeur des coefficients de dilatation linéaire de quelques matériaux:***

| Classe:    | matériau            | $\alpha(10^{-6}K^{-1})$ |
|------------|---------------------|-------------------------|
| Métaux     | Aluminium           | 23                      |
|            | Aciers              | 10-18                   |
|            | Tungstène           | 4,3                     |
|            | Bronze              | 20                      |
|            | Cuivre              | 17                      |
| Polymères  | Nylon               | 75-100                  |
|            | Caoutchouc          | 130-200                 |
|            | Epoxy               | 40-60                   |
| Céramiques | Verres              | 5-11                    |
|            | Silice vitreuse     | 0,5                     |
|            | nitride de silicium | 3                       |
|            | alumine             | 8                       |

### **Annexe I : Dilatation et contraintes:**

Lorsque les matériaux subissent des variations de température, à cause des variations de dilatation, des contraintes pouvant conduire à des endommagements importants peuvent être générées dans les matériaux.

L'exemple le plus simple, est le cas d'un matériau fixé à ses extrémités et subissant une variation de température importante. (Exemple simplificateur des ponts)

On peut alors calculer la contrainte apparaissant dans un tel cas. Si l'on suppose que le coefficient de dilatation  $\alpha$  est indépendant de la température, l'allongement obtenu pour une variation de température  $\Delta T$  est égal à:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} = \alpha \cdot \Delta T$$

En utilisant la loi de Hooke, puisqu'on suppose qu'on a un état de contrainte uniaxial, on obtient la contrainte engendrée au sein du matériau:

$$\sigma = E \cdot \alpha \cdot \Delta T$$

où  $E$  est le module de Young du matériau.

La figure 1 montre que dans le cas de grandes variations de température, il devient nécessaire de tenir compte des variations avec la température.

### MANIPULATION:

Pour des questions de temps de manip vous étudierez deux échantillons :

- le premier que l'enseignant vous aidera à disposer dans le dilatomètre de mesure sera étudié à basse température entre 20 et 150°C,
- le deuxième que vous disposerez seuls dans le dilatomètre sera étudié entre 150 et 500°C.

Dans les deux cas, on vous demande

- d'évaluer l'évolution des coefficients de dilatation thermique linéaire avec la température en tenant compte des changements de phase éventuels (transition vitreuse et transition allotropique),
- de déterminer les températures de changement de phase,
- d'évaluer les incertitudes de mesure.

### Prérequis :

- Calcul approché d'une dérivée,
- Utilisation simple d'Excel,
- Notions de changement de phase dans les matériaux.

### Ce qu'il faut retenir :

- connaître les définitions des coefficients de dilatation thermique,
- savoir dépouiller un coefficient de dilatation, en tenant compte d'une correction due à un appareil de mesure, sans note,
- connaître quelques techniques de calcul numérique de dérivées à partir d'une série de points de mesures,
- connaître les ordres de grandeur des coefficients de dilatation thermique de matériaux courants, notamment par classe de matériau,
- connaître les variations dilatométriques dues aux changements de phase.

## **8 : Cinétiques de cristallisation des polymères**

### **1- But du TP**

Le but de ce TP est de se familiariser avec la cristallinité des polymères :

- 1) en observant la croissance des cristaux ou sphérolites d'un poly(oxyde d'éthylène) (de deux masses molaires différentes). On mesurera la vitesse de croissance de ces cristaux (ou cinétique de croissance) en fonction de la température de cristallisation (cristallisation isotherme) et de la masse molaire des polymères.
- 2) en visualisant des sphérolites issus de polymères de grande consommation étudiés également pendant le TP 10 « Identification des Polymères » (PP, PA, PET).

Les objectifs sont :

- Connaître la **structure cristalline des polymères**, l'arrangement des chaînes dans le cristal.
- Comprendre les mécanismes de cristallisation des polymères.

### **2- Cristallinité et cinétique de cristallisation (Consulter aussi le cours de Matériaux Macromoléculaires)**

Certains polymères sont semi-cristallins, ils présentent une partie cristalline (ordonnée) et une partie amorphe (sans ordre). Lorsque le polymère est cristallisé depuis l'état fondu, il existe 3 niveaux d'organisation de la morphologie cristalline : la **maille cristalline**, la **lamelle** et le **sphérolite** (figure 1). La phase amorphe est présente entre les lamelles et les sphérolites.

La cristallisation commence par une **étape de nucléation** qui est la création de germes cristallins très petits au sein d'une phase amorphe. La nucléation peut être homogène, par apparition spontanée de zones organisées au sein du polymère ou hétérogène par alignement des macromolécules autour d'hétérogénéités présentes dans le polymère fondu (impuretés, poussières, résidus de catalyseur ou agents de nucléation).

A partir de ces germes, les lamelles vont croître dans les trois dimensions et former un sphérolite à la symétrie sphérique. Cette étape appelée **croissance primaire** ralentit puis s'arrête lorsque les sphérolites se rencontrent, occupent l'espace et prennent alors une géométrie polyédrale. On peut observer les sphérolites en lumière polarisée entre polariseur et analyseur croisés. Ils dessinent alors une « croix de Malte » caractéristique. (voir figure 2 a et b).

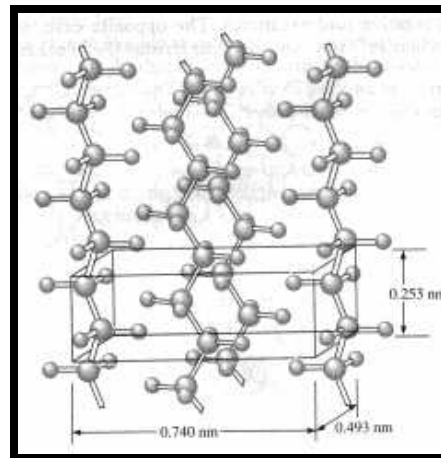
La **vitesse de cristallisation** et le taux de cristallinité final dépendent de plusieurs facteurs : la structure chimique du polymère, la température de cristallisation (pour une cristallisation en isotherme) ou la vitesse de refroidissement (pour une cristallisation en descente en température), la masse molaire du polymère, la présence d'hétérogénéités nucléantes, ....

### La maille cristalline

- Les macromolécules se présentent en conformation de zig-zag planaire ou d'hélice et **s'alignent** les unes par rapport aux autres dans la **maille cristalline**.

Echelle inférieure au nm

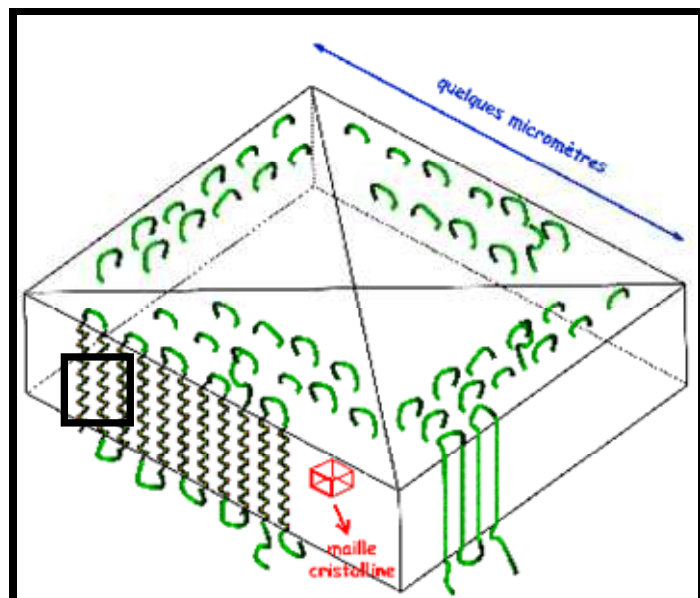
*La figure présente la maille cristalline du polyéthylène dans laquelle la chaîne a une conformation de zig-zag planaire.*



### La lamelle cristalline

- Les mailles cristallines s'organisent dans un monocristal, la lamelle cristalline

Epaisseur environ 10 nm



### Le sphérolite

- Les lamelles s'organisent à leur tour au sein d'une superstructure plus grande, le sphérolite

Echelle du micron à quelques millimètres

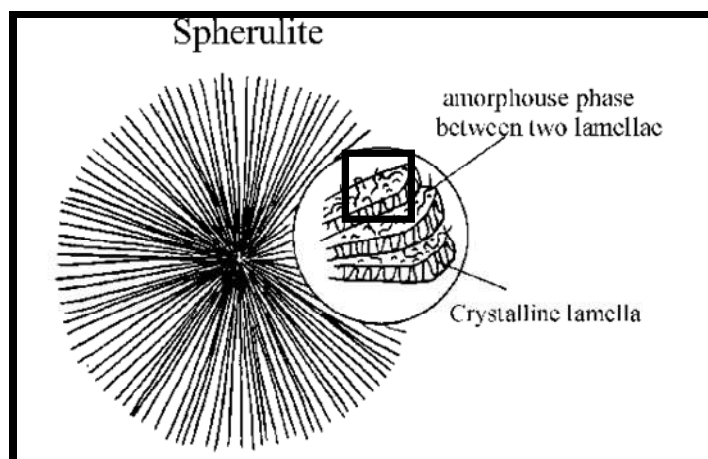


Figure 1. Structure d'un polymère semi-cristallin

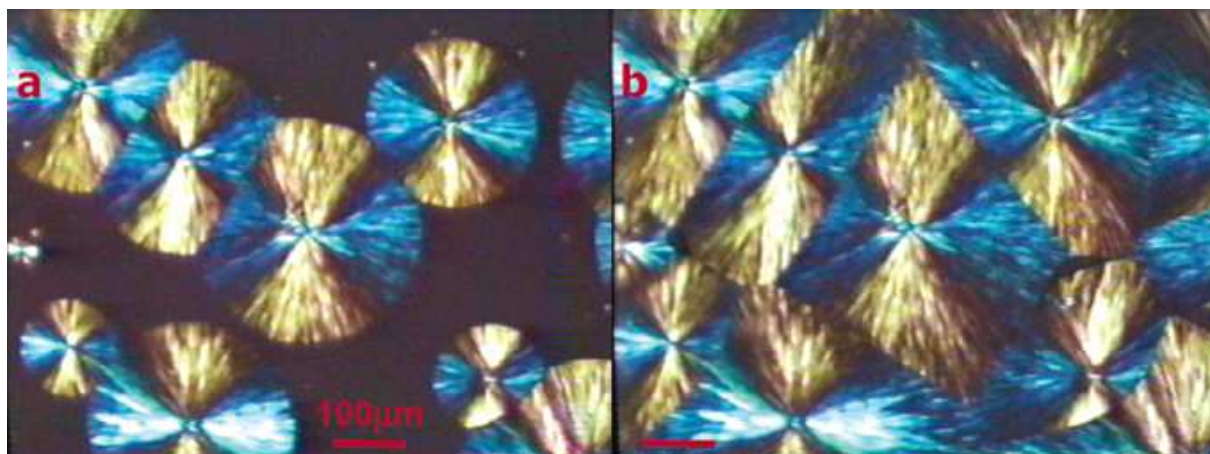


Figure 2. Sphérolites de poly(oxyde d'éthylène) ou POE (ou polyéthylène glycol)  
(a) en cours de croissance cristalline  
(b) à la fin de la croissance

### **3- Partie expérimentale**

#### **3. 1. Le poly(oxyde d'éthylène)**

Le poly(oxyde d'éthylène) ou POE est un polymère non toxique et soluble dans l'eau. Il est utilisé dans une grande variété d'applications : peintures, dispersant, prépolymère pour fabriquer des polyuréthanes, additif pour le dentifrice, films hydrosolubles, médicaments...

Sa structure chimique est la suivante :  $\text{H} - (\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2)_n - \text{OH}$

On l'appelle **aussi polyéthylène glycol ou poly(oxyde d'éthylène)**.

Le thermogramme d'un POE de masse molaire moyenne en nombre de l'ordre de  $4\,000\text{ g.mol}^{-1}$  obtenu par DSC (calorimétrie à balayage différentielle) est présenté sur la Figure 3. La montée en température révèle un pic endothermique correspondant à la fusion des zones cristallines (courbe de première chauffe). Lors de la descente en température, un pic exothermique lié à la cristallisation des chaînes POE est observé. On remarque que la température de cristallisation ne correspond pas à celle de fusion. Entre ces deux transitions ( $\Delta T = T_f - T_c$  est appelé degré de surfusion), le polymère se trouve dans un état métastable, c'est le domaine de surfusion.

*Remarque : L'analyse étant réalisée à partir d'une température supérieure à  $10^\circ\text{C}$ , la température de transition vitreuse du POE n'est pas observée.*

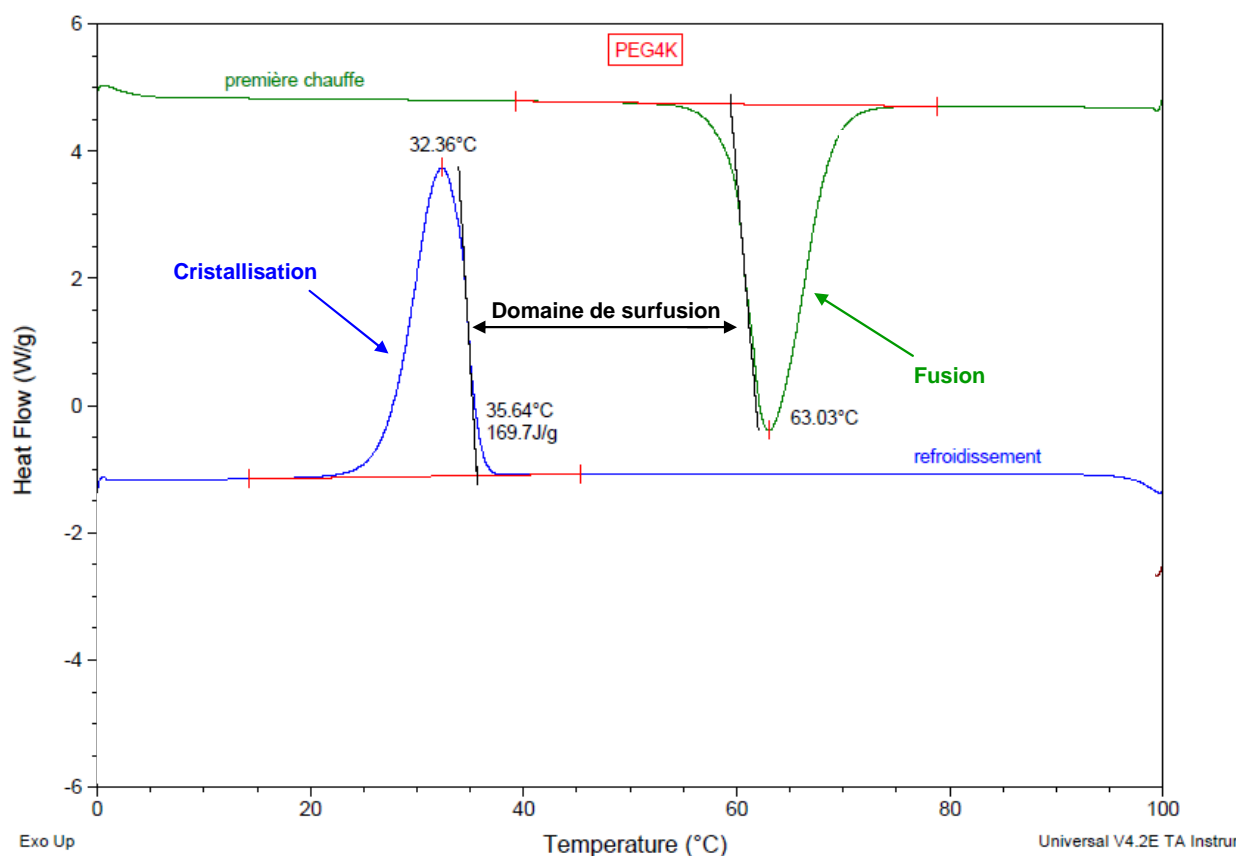


Figure 3 : Thermogramme du POE de masse molaire moyenne en nombre  $\sim 4\,000\text{ g.mol}^{-1}$

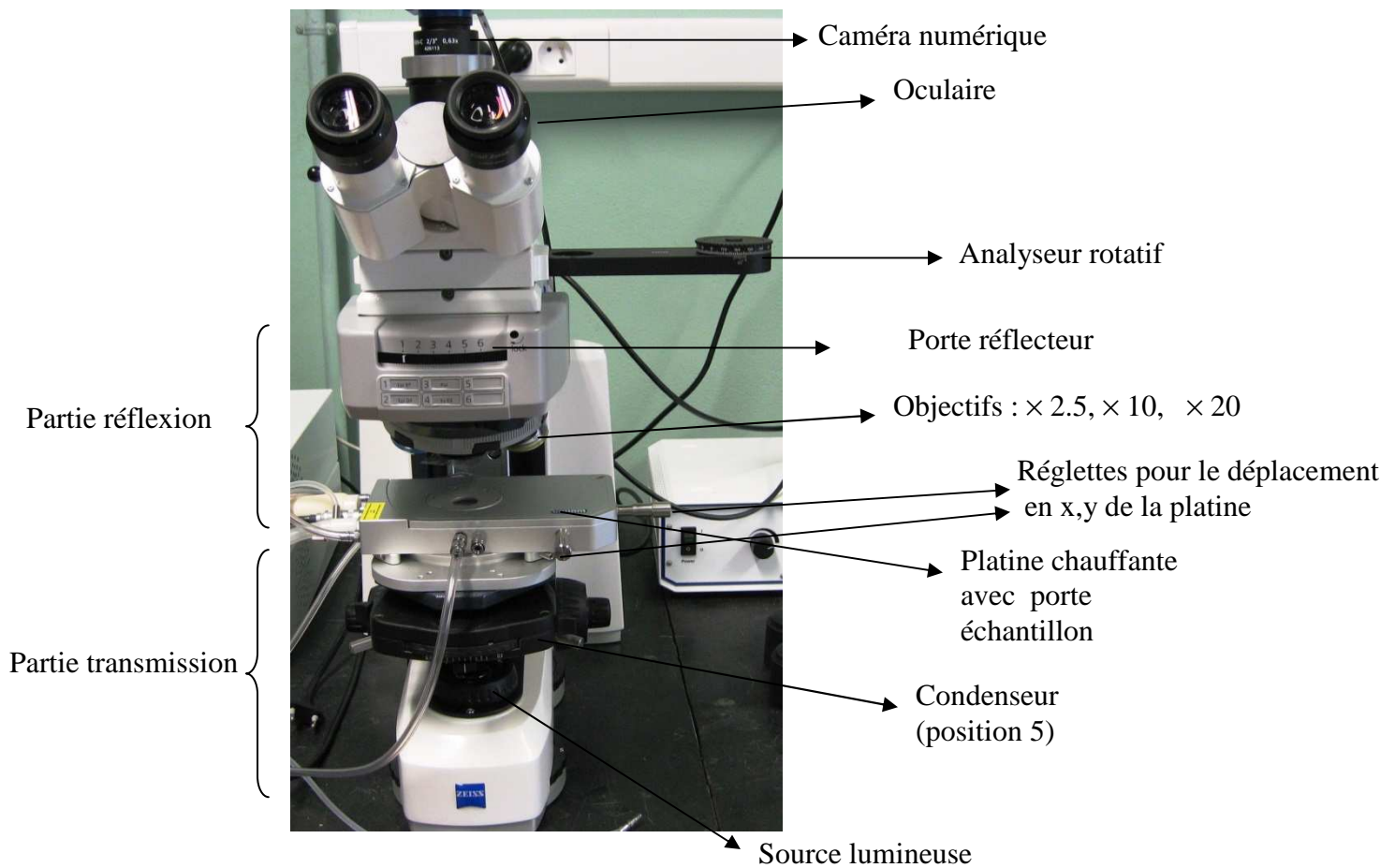
Le tableau suivant illustre l'influence de la masse molaire sur la valeur de température de fusion.

| $\overline{M}_n$ : masse molaire moyenne en nombre ( $\text{g. mol}^{-1}$ ) | 300 | 400 | 600 | 1500 | 2000 | 4000 | 6000 | 15000 | 20000 |
|---|-----|-----|-----|------|------|------|------|-------|-------|
| Température de transition vitreuse ( $^{\circ}\text{C}$ )                   | -80 |     |     |      |      |      |      |       |       |
| Température de fusion ( $^{\circ}\text{C}$ )                                | -10 | 8   | 25  | 48   | 55   | 63   | 65   | 68    | 68    |

### 3.2. Cinétiques de croissance des sphérolites en fonction de la température de cristallisation ( $T_c$ ).

On utilise deux POE de masse molaire  $\overline{M}_n = 4\,000\text{ g.mol}^{-1}$  et  $\overline{M}_n = 10\,000\text{ g.mol}^{-1}$ .

Vous disposez d'un microscope optique équipé d'une caméra numérique et d'une platine de régulation en température (schéma ci-dessous). Ce microscope peut être utilisé en mode transmission ou en mode réflexion. Au cours de ce TP, vous travaillerez en mode réflexion en lumière polarisée (position 3 sur le porte réflecteur à 6 positions combiné à l'analyseur en position poussée : analyseur et polariseur croisés), ce qui permettra d'observer des sphérolites qui ont la particularité d'être biréfringents. **Vous disposez également d'un manuel d'utilisation simplifié du microscope et de son logiciel dans la salle de TP auquel vous pourrez vous référer.**



Durant la première heure, vous suivrez une formation concernant le fonctionnement de la platine chauffante du microscope (pré-réglée à une température fixe), la préparation des échantillons, la mise en place de l'échantillon, les différents réglages optiques à effectuer, la capture d'images successives ainsi que le traitement des images par le logiciel.

Une fois cette formation terminée, vous répéterez le protocole expérimental établi lors de la formation afin de visualiser la croissance des sphérolites à différentes températures (40°C, 35°C, 30°C, 25°C, 20°C, 10°C, 5°C et 0°C). Le logiciel Axio Vison et le menu Linkam control vous permettent de réguler précisément la température au sein de la cellule chauffante : il s'agit de la température à laquelle votre échantillon cristallise. L'objectif est d'observer le phénomène de cristallisation **en conditions isothermes** et ainsi d'évaluer l'influence de  $T_c$  sur la cinétique de cristallisation.

Rappel : **ATTENTION : Pour positionner et retirer un échantillon, toujours basculer les objectifs en position intermédiaire afin de ne pas abimer les objectifs (très onéreux !!!) contre la fenêtre de fermeture de la platine chauffante**

Donc pour chaque échantillon :



1. Pour chaque échantillon (chaque masse molaire), réaliser les réglages concernant le temps d'exposition, la balance des blancs, la netteté et la luminosité, en suivant le protocole présenté lors de la première heure de formation. Le mode opératoire présentant les différentes étapes à suivre est de plus indiqué dans le manuel d'utilisation simplifié du microscope à disposition dans la salle de TP.
2. Fixer la température désirée sur le logiciel Linkam control:
  - **Commencer par la  $T^{\circ}$  la plus haute ( $40^{\circ}\text{C}$ ). Pour se faire, utiliser le mode manuel, appliquer une rampe de  $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , sur « Lnp » indiquer la valeur de 7, et sur « hold » la valeur max de 999. Manuellement, après chaque analyse à une  $T$  donnée, vous changerez la valeur de  $T^{\circ}$ . Pour des températures inférieures à  $30^{\circ}\text{C}$ , fixer le « Lnp » à 25, afin d'accélérer le refroidissement. La régulation de température est assurée par un flux d'azote liquide.**
  - Pour un échantillon d'une masse donnée, ne pas modifier les réglages (focus, position x, y de la platine chauffante)
3. Positionner une pointe de spatule de POE (de masse molaire 4000 ou 10000 g/mol) entre la lame et la lamelle. ATTENTION : il est nécessaire de positionner la poudre spécifiquement dans la zone d'observation du microscope, comme schématisé ci-dessous



4. Fondre le polymère entre la lame et la lamelle sur la plaque chauffante externe située dans la salle de TP (quelques secondes suffisent)
5. Une fois le polymère fondu, positionner très rapidement l'échantillon sur le porte échantillon incorporé dans la platine chauffante du microscope, refermer le couvercle et visualiser la germination directement sur l'écran de l'ordinateur. Si nécessaire, vous réadapterez le focus pour améliorer la netteté de l'image durant la croissance des sphérolites. Une fois qu'un premier germe apparaît, focalisez sur celui-ci et appuyer sur le bouton « snap » afin de préenregistrer une image. Réitérez cette prise d'image à quelques secondes d'intervalle (5 images suffisent !!) afin de suivre l'évolution du diamètre des sphérolites.
6. Une fois la prise d'images terminée à une  $T^{\circ}$  donnée, traiter les images en ajoutant sur chaque cliché la barre d'échelle (scale bar) et la valeur du diamètre d'un sphérolite. Puis, enregistrer chaque image (format .jpeg) en cliquant sur « Save as ». Enregistrer ces images en suivant **l'arborescence suivante dossier TP 3SGM -> dossier que vous créerez avec date de la séance de TP-> dossier portant comme nom la  $T^{\circ}$  de travail (donc vous créerez un fichier par température de cristallisation).**

Attention : Ne pas **modifier le nom de l'image car celle-ci porte, par défaut, comme nom l'heure à laquelle vous avez effectué l'acquisition**, ce qui permet d'accéder au temps de cristallisation. Exemple : une image enregistrée à 10h45 et 12s portera comme nom : 104512. **Ne pas introduire de clef USB sur ce PC !**

Remarque : il est nécessaire de traiter l'image **avant** l'enregistrement car une fois l'image jpeg créée, vous n'avez plus accès au traitement.

Ensuite, pour une température donnée, relever les valeurs de diamètre des sphérolites et les valeurs de temps, ce qui permettra (à la fin de la séance de TP ou après) de représenter l'évolution du diamètre en fonction du temps, et ainsi de déterminer la vitesse de croissance des sphérolites à une température et une masse molaire donnée.

### **3.3. Observation de la structure cristalline de polymères de grande consommation**

Vous avez à votre disposition différents polymères semi-cristallins qui ont été cristallisés préalablement sur des lames de microscopie. Vous observerez les sphérolites à température ambiante et mesurerez leur diamètre via le logiciel Axiovision. Aucun échantillon ne sera préparé dans cette partie du TP.

## **4- Exploitation des résultats (feuille de résultats et compte-rendu)**

- Rappelez, d'un point de vue structural, **les conditions nécessaires** à la cristallisation d'un polymère.
- Dans **quelle plage de température** un polymère peut-il cristalliser ? Pourquoi ?
- 1) Tracez l'évolution du diamètre des sphérolites en fonction du temps pour chaque température, ce qui vous permettra d'accéder à la vitesse de croissance des sphérolites ( $v_{\text{crist}}$ ) et 2) tracez l'évolution de  $v_{\text{crist}}$  en fonction de la température, ceci pour chacune des masses molaires de POE.

Commentez **l'allure de la courbe** et les tendances observées en fonction de la température et de la masse molaire. Tenir compte de la **surfusion**, de la **mobilité** et de la **viscosité** des chaînes de POE qui sont directement liées à la  $T^\circ$  à laquelle la cristallisation se produit et à la masse molaire des chaînes.

- Industriellement pourquoi la connaissance des cinétiques de cristallisation, même approximative, se révèle importante ?
- Discutez les différences observées entre les différents échantillons (POE, PP, PA et PET).

## TP 9 : Comportement thermomécanique des polymères

### 1. But du TP

Le but du TP est de comprendre les relations entre **le comportement mécanique de polymères thermoplastiques de grande diffusion, la température et leurs transitions** (transition vitreuse et fusion). Pour cela nous allons :

- Réaliser un test de **torsiométrie**,
- Réaliser deux **tests thermomécaniques** normalisés, industriels : un test de flexion sous charge appelé HDT « Heat Distorsion Temperature » et un test appelé « point Vicat »
- Caractériser les **transitions thermiques** dans les polymères (transition vitreuse, fusion) par microcalorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Les objectifs sont :

- savoir quels polymères sont semi-cristallins ou amorphes
- savoir situer la température de transition vitreuse et la température de fusion des polymères les plus courants
- savoir quels phénomènes se produisent lors de la transition vitreuse, la fusion et l'écoulement
- savoir décrire les changements des propriétés mécaniques lors du passage de ces transitions lorsque l'on fait varier la température.

### 2. Rappels : les transitions thermiques (Consulter le cours de Matériaux Macromoléculaires)

#### **a. Polymères amorphes et semi-cristallins**

Il existe deux familles de polymères thermoplastiques : les amorphes et les semi-cristallins.

Les polymères **amorphes** ne diffractent pas les rayons X et donc ne présentent pas d'organisation spatiale à courte distance. La cohésion du matériau est assurée par les interactions entre chaînes à très courte distance, (liaisons hydrogènes, liaisons type van der Waals...) et par les enchevêtrements (image du plat de spaghetti...). Ces polymères amorphes présentent une transition vitreuse, **T<sub>g</sub>**, et une température d'écoulement, **T<sub>e</sub>**.

Lorsque les chaînes présentent une grande symétrie, une régularité stérique, ou de fortes interactions intra et intermoléculaires, les matériaux polymères peuvent cristalliser partiellement. Les cristallites de taille variable sont dispersés dans la partie amorphe du matériau d'où le nom de **semi-cristallin**. Ces polymères possèdent une température de transition vitreuse, **T<sub>g</sub>**, et une température de fusion, **T<sub>f</sub>**.

#### **b. Transition vitreuse des polymères**

En dessous de la température de transition vitreuse **T<sub>g</sub>** d'un polymère, l'agitation thermique est trop faible pour surmonter les forces d'interaction entre les segments de chaînes. Celles-ci sont donc figées dans des conformations rigides et **le matériau ne présente presque aucune souplesse**. Il est dans un **état vitreux**. Lorsque l'on augmente la température, il arrive une zone de température où l'agitation

thermique réussit à vaincre les forces d'interaction entre les segments de chaîne. Au-delà de ce domaine de température, **le matériau acquiert la souplesse propre à l'état caoutchoutique.**

**Ce changement d'état est révélé par la variation de toutes les propriétés physiques** intimement associées aux mouvements moléculaires dans un matériau. Parmi celles-ci, on retrouve les propriétés volumiques telles que le volume spécifique, le coefficient de dilatation, les propriétés élastiques telles que le module de Young, les propriétés diélectriques, les propriétés thermiques telles que l'enthalpie et la capacité calorifique et bien d'autres propriétés.

Dans le cas des propriétés thermiques, nous observons que la transition vitreuse est accompagnée **d'un changement de pente de l'enthalpie** en fonction de la température. Ce comportement indique que la transition vitreuse est une transition thermodynamique de pseudo deuxième ordre. Ce changement de pente dans la courbe de l'enthalpie avec la température laisse prévoir que la courbe de la capacité calorifique,  $C_p = (dH/dT)_p$ , en fonction de la température **doit montrer un saut à la transition vitreuse.** (figure1)

On considère  $T_g$  soit au début du phénomène (onset), soit milieu du phénomène (midpoint), soit en fin de phénomène (endpoint).

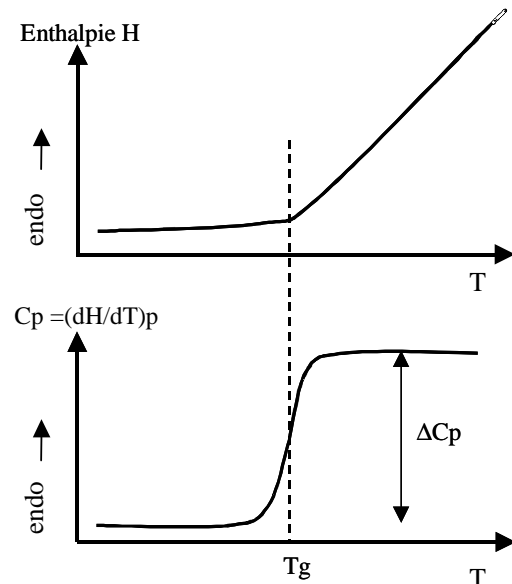


Figure 1. Variation de l'enthalpie et de la capacité calorifique pour un polymère amorphe

**La transition vitreuse concerne les polymères amorphes et également la phase amorphe des polymères semi-cristallins.**

### c. Fusion des polymères semi-cristallins

Par rapport aux polymères amorphes, les polymères semi-cristallins présentent en plus de la transition vitreuse associée à la phase amorphe un phénomène de **fusion** de la phase cristalline. Contrairement aux petites molécules qui présentent une température de fusion bien définie, **les matériaux macromoléculaires présentent une fusion étalée sur plusieurs degrés.** Ce phénomène s'explique par le fait que la température de fusion des cristaux dépend à la fois de la taille et du degré de perfection de ces derniers. Les cristaux les plus gros et les plus parfaits auront une température de fusion plus élevée que les autres.

Les dimensions et le nombre de cristaux formés dans un polymère semi-cristallin dépendent de la **structure** et de la **masse molaire** de ce dernier. Elles dépendent aussi de **l'histoire thermique du matériau**, c'est-à-dire de la vitesse de refroidissement lors de la cristallisation, ou bien de la température de cristallisation lorsque celle-ci est effectuée dans des conditions isothermes à une température inférieure à  $T_f$ . Le refroidissement très rapide d'un échantillon à une température inférieure à  $T_f$ , est appelé la trempe. Le traitement thermique d'un échantillon déjà cristallisé, à une température voisine de  $T_f$  est appelé le recuit. Ce dernier a pour but d'améliorer la perfection des cristaux de l'échantillon.

Dans le cas des propriétés thermiques, nous observons que la fusion est accompagnée **d'un saut d'enthalpie en fonction de la température**. Ce saut dans la courbe de l'enthalpie avec la température laisse prévoir que la courbe de la capacité calorifique,  $C_p = (dH/dT)_p$ , en fonction de la température **doit montrer un pic à la fusion**. (figure 2)

On considère  $T_f$  soit au début du phénomène (onset), soit milieu du phénomène (midpoint).

Pour évaluer la cristallisation incomplète des polymères, on doit définir la fraction de l'échantillon se trouvant sous forme cristalline. L'aire déterminée par le pic de fusion correspond à la chaleur de fusion,  $\Delta H_f$ . La mesure de cette grandeur pour une quantité connue de polymère permettra de déterminer **le degré de cristallinité  $X_c$**  de l'échantillon si l'on connaît la chaleur de fusion théorique  $\Delta H_f^*$ , que l'on devrait mesurer si le polymère était complètement cristallin (équation 1).

$$X_c = \Delta H_f / \Delta H_f^* \quad (1)$$

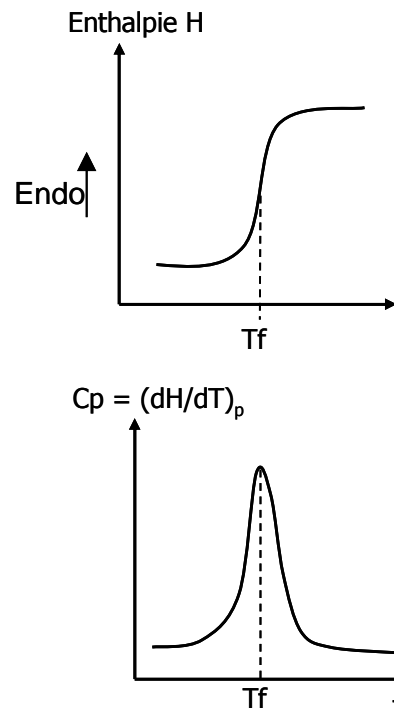
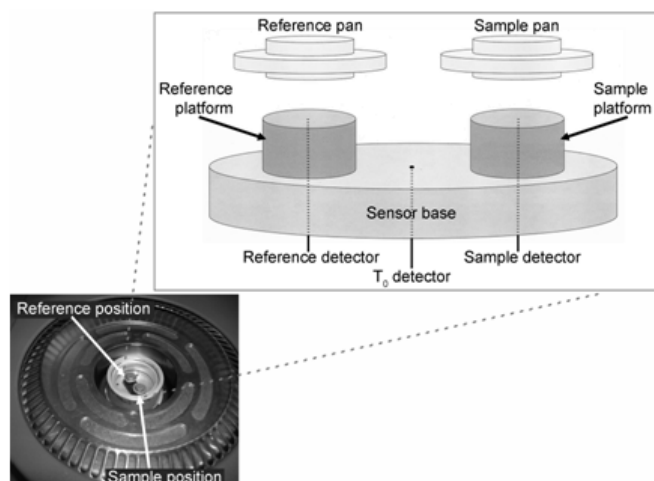


Figure 2. Variation de l'enthalpie et de la capacité calorifique pour un semi-cristallin au passage de la fusion

#### d. Mesure par microcalorimétrie différentielle à balayage (differential scanning calorimetry ou DSC)

Les phénomènes de transition vitreuse et de fusion (ou cristallisation) se traduisent donc par des variations des propriétés thermiques que l'on peut mesurer par calorimétrie. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est utilisée pour repérer et mesurer les changements d'état dans les polymères (échantillons de 3 à 10 mg)). L'appareillage mesure la différence d'énergie à fournir à 2 capsules métalliques (l'échantillon et une capsule de référence vide) pour que celles-ci suivent une rampe de température (Figure 3). Cette technique permet de suivre aussi bien la transition vitreuse, la fusion, ou la cristallisation au cours d'une variation linéaire de la température.



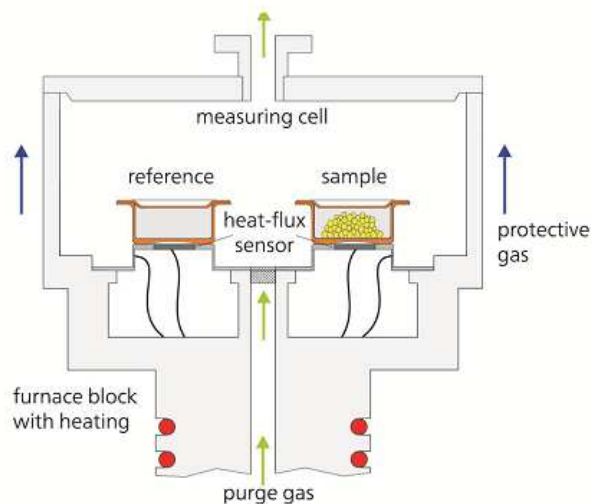


Figure 3. Appareil de DSC et schéma illustrant le principe de DSC

### **3. Rappels : Propriétés mécaniques en fonction de la température (propriétés thermomécaniques)**

D'une façon générale, le changement d'état d'un polymère est accompagné par un changement de ses propriétés physiques (masse volumique, indice de réfraction, transparence,...) et mécaniques.

Dans un polymère amorphe, ou dans la partie amorphe d'un polymère semi-cristallin, une élévation de la température va induire une augmentation de la « mobilité » des chaînes à l'échelle moléculaire. Comme on vient de le voir ces changements induisent des variations de capacité calorifique mais aussi, macroscopiquement, l'augmentation de mobilité moléculaire se traduit par une diminution du module de rigidité : le polymère devient de plus en plus souple. L'existence de transitions thermiques dans les polymères s'accompagne donc aussi de variations des propriétés mécaniques (par exemple la rigidité) en fonction de la température.

Pour un polymère thermoplastique amorphe, l'étude de la variation du module d'élasticité en fonction de la température, montre l'existence de deux zones de température particulièrement importantes

- La première correspond au **phénomène de transition vitreuse** ( $T_g$ ) c'est à dire au **passage de l'état vitreux** (module élevé) à **l'état caoutchoutique** (module faible).
- A plus haute température, la deuxième correspond à **la fluidification, au passage de l'état caoutchoutique à l'état visqueux** ( $T_e$  = température d'écoulement).

Pour un polymère semi-cristallin, il s'ajoute le phénomène de **fusion de la phase cristalline** ( $T_f$ ) qui est la seule véritable transition de phase thermodynamique que l'on puisse observer pour un polymère, la transition vitreuse et la fluidification étant davantage des phénomènes cinétiques que thermodynamiques.

Le diagramme d'état caractéristique des matériaux macromoléculaires est illustré en figure 4. On y retrouve la zone de transition vitreuse caractérisée par la température de transition vitreuse,  $T_g$ , la zone de fusion de la phase cristalline caractérisée par la température de fusion,  $T_f$ .

Les températures de transition vitreuse, de fusion et de fluidification définissent en partie les propriétés mécaniques auxquelles on doit s'attendre à la température d'utilisation d'un polymère donné. Suivant les valeurs de  $T_g$ , de  $T_f$  et de  $T_e$ , un polymère thermoplastique pourra être utilisé comme matériau rigide vitreux (amorphe ou semi-cristallin avec  $T < T_g$ ), comme élastomère (amorphe avec  $T_g < T$ ), comme un matériau ductile (semi-cristallin avec  $T_g < T < T_f$ ) ou encore comme un polymère fluide ( $T > T_g$  et  $T_f$ ).

La température de fluidification/écoulement se situe au dessus de  $T_g$  ou de  $T_f$  mais est indétectable en DSC. Elle se mesure par des essais rhéologiques ou viscoélastiques. C'est la température à laquelle le module chute, le polymère commence à s'écouler. Sa connaissance est utile pour déterminer comment mettre en œuvre le polymère dans les machines de transformation (extrudeuse, presse à injecter, etc).

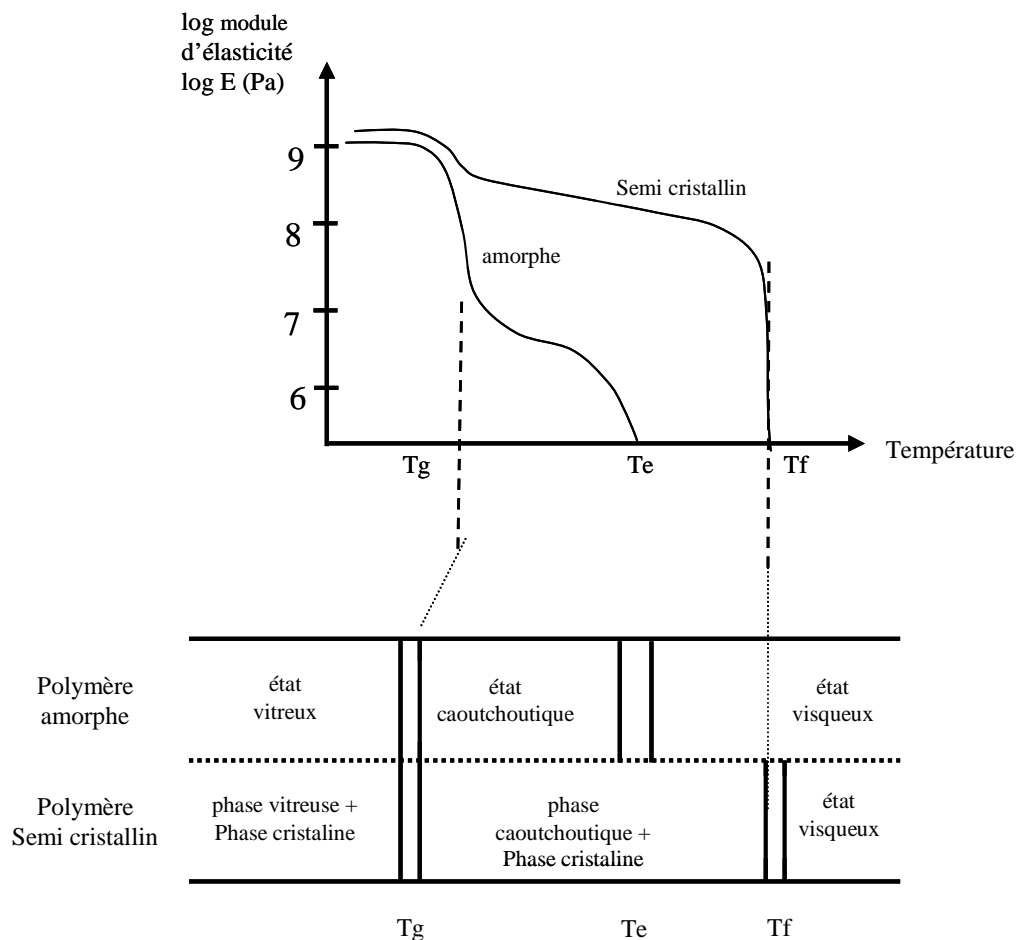


Figure 4. Variation du module d'élasticité d'un polymère en fonction de la température. Les différents états.

## **4. Partie expérimentale – Exploitation des résultats**

Trois types d'expérience sont à réaliser et interpréter : la torsiométrie, le HDT et le point Vicat. Une expérience est juste à interpréter : la DSC (courbes fournies à la fin de ce TP).

### **a. Torsiométrie (variation de la rigidité avec la température)**

Il est conseillé de commencer le TP par la torsiométrie. Un manuel décrivant très précisément les protocoles de mesure à suivre est à disposition en salle de TP. La méthode consiste à **imposer une déformation en torsion (mesures en cisaillement) à un échantillon parallélépipédique et à suivre (i) les variations du couple transmis par l'échantillon et (ii) la relaxation en fonction de la température (égale à la différence entre le couple transmis instantané et le couple transmis relaxé)**. Le couple transmis est proportionnel au module de rigidité du polymère testé et le phénomène de relaxation reflète l'aptitude d'un matériau à revenir dans son état initial après avoir été déformé mécaniquement.

L'appareil est constitué d'un moteur fixant l'angle de torsion (mors supérieur), d'un capteur de couple (mors inférieur), et d'un four tubulaire s'abaissant sur l'éprouvette. Vous pouvez régler l'angle de torsion pour une déformation maximum (souvent 20°). Un temps d'arrêt de 3 ou 4 secondes est imposé entre chaque torsion. Le logiciel enregistre en continu le couple transmis instantané (unité arbitraire), le couple transmis relaxé et la variation de température.

Deux matériaux seront étudiés : **le polystyrène (PS)** puis **le polyéthylène téréphtalate (PET, un polyester)**. Entre chaque échantillon, vous refroidirez le four pendant environ 10 min en remontant le four ou sous flux d'air.

Pour le polystyrène, faites le test de torsiométrie de la température ambiante jusqu'à **130 °C**. Pour le PET, faites un premier test de torsiométrie de la température ambiante jusqu'à **180 °C**, stoppez la mesure, laissez refroidir et observez l'aspect macroscopique de l'échantillon. Laissez ce même échantillon entre les mors et réalisez une seconde mesure de la température jusque **130 °C**. **Pensez bien à noter la température de début et de fin de test** car l'ordinateur n'indique pas les valeurs exactes de températures mais indique sa variation dans le temps (rampe linéaire).

Le dépouillement de cette manipulation n'est pas normalisé : plusieurs méthodes complémentaires sont possibles, suivant ce qu'on veut faire de l'essai :

Vous pouvez suivre le module du matériau à travers l'évolution du couple. Vous déterminerez la température à laquelle le matériau a perdu n% du couple initial. Essayez **avec n = 10, 50, 90**. Vous comparerez les températures obtenues par ces pourcentages avec les températures obtenues avec les autres essais (DSC, Vicat, HDT). **Commentez ces comparaisons.**

Vous pouvez déterminer le couple « relaxé ». Les courbes ont une enveloppe externe (couple transmis instantané) et une enveloppe interne (couple transmis relaxé). La différence entre les deux enveloppes est la relaxation (en unité arbitraire) durant le temps d'arrêt. **Tracez la relaxation en fonction de la température. Le maximum de la relaxation donne accès à la température de transition vitreuse. Expliquez les variations.**

Pour le PET : observez la courbe de couple et l'aspect de l'échantillon avant et après chaque essai. Que remarquez-vous ? Quelles sont les différences par rapport au PS ? Qu'en conclure ?



### **b. Température de déformation sous charge (Heat Distorsion Temperature ou HDT) et point de ramollissement Vicat.**

Ces deux essais normalisés sont utilisés par les producteurs de matières plastiques pour quantifier la tenue thermomécanique de leurs produits. Ce sont les résultats de ces tests que l'on trouve sur les fiches techniques des polymères commerciaux. L'idée générale est la même : mesurer la déformation que subit un polymère lors d'une élévation de température et l'application d'une sollicitation mécanique. Ce qui différencie les deux essais est la sollicitation mécanique, la forme de l'échantillon et la façon d'exprimer le résultat de l'essai. Les deux dispositifs se trouvent immergés dans le même bain thermostaté dont la température croît suivant une rampe définie par la norme (**que vous trouverez dans un classeur en salle de TP sur le poste de travail**).

#### ▪ **Point de ramollissement Vicat**

Comme le rappelle le nom de Vicat (un fabricant de ciments), cet essai est inspiré de l'étude des mortiers. On mesure l'enfoncement d'une aiguille de 1 mm<sup>2</sup> dans le matériau sous une charge normalisée (10N ou 50N). La norme NF T 51-021 décrit l'essai et vous est fournie.

A l'aide d'un capteur de déplacement, on suit l'enfoncement de l'aiguille et on considère le point Vicat comme la température pour laquelle un enfoncement de 1 mm est obtenu (figure 5).

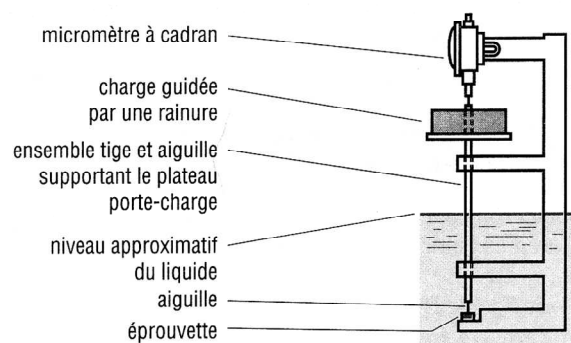


Figure 5. Schéma d'un appareil Vicat

#### ▪ **Température de déformation sous charge (HDT)**

Cet essai permet de déterminer la température à partir de laquelle une éprouvette chargée subit une déformation conventionnelle (figure 6). La charge de flexion, la flèche et la forme de l'éprouvette seront définies dans la norme T51-222 jointe en annexe.

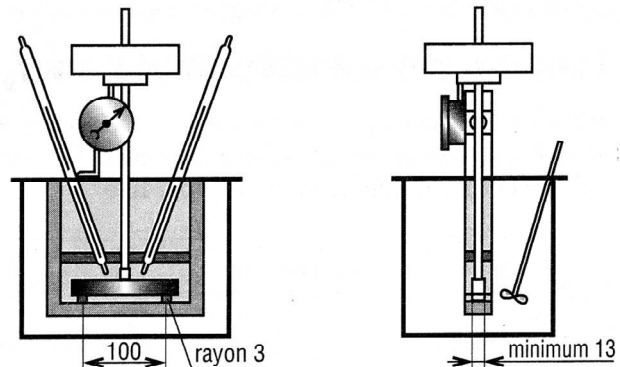


Figure 6. Schéma d'un appareil de HDT

Deux matériaux seront étudiés : le polystyrène (PS) et le polypropylène (PP).

- **Flexion sous charge (ou HDT):** avec l'aide de la norme située dans le classeur sur le poste de travail, vous calculerez la charge à appliquer (typiquement, autour de 20-40 g)  $P$  sur les éprouvettes testées selon la méthode « B » ( $n=4,5 \text{ daN/mm}^2$ , la distance entre les appuis  $D$  est 100 mm).

- **Point Vicat :** définissez les conditions d'essai au vu de la norme.

- Réalisez simultanément les deux essais (HDT et Vicat) sur le PS, puis sur le PP, et reportez les résultats sur la fiche de résultats ainsi que dans votre compte-rendu. Expliquez les différences de

comportement, faites le lien avec la microstructure des polymères et avec les valeurs de transition thermique déterminées par les autres techniques expérimentales.

### **c. Microcalorimétrie différentielle à balayage (DSC)**

A la fin de ce TP vous trouverez :

1) les thermogrammes (variations du flux thermique en fonction de la température) des polymères précédemment étudiés (PP, PS, PET). Ces enregistrements ont été effectués lors d'une montée en température de 10 K/min. Notez bien que les variations du début de l'enregistrement sont dues à la stabilisation de l'appareil et ne sont pas dues à des transitions thermiques.

- Déterminez les températures de transition vitreuse et/ou de fusion des différents polymères et reportez-les sur la fiche de résultats.
- Quelles apparentes anomalies (au niveau des  $T_g$ ) pouvez-vous observer sur certaines DSC ?
- Proposez une interprétation des « largeurs » de ces transitions.
- Connaissant l'aire sous le pic de fusion, déterminez à l'aide des valeurs de  $\Delta H_f^*$  données dans le tableau ci-dessous le taux de cristallinité à température ambiante des polymères semi cristallins. (Attention aux valeurs obtenues pour le PET -> faites le lien avec vos résultats obtenus sur le PET par le test de torsionométrie).

|                      |               |                           |
|----------------------|---------------|---------------------------|
| Polymère             | Polypropylène | polyéthylène téréphtalate |
| $\Delta H_f^*$ (J/g) | 207           | 140                       |

selon B. Wunderlich, Thermal Analysis, Academic Press, 1990, pp. 417-431.

2) les thermogrammes du polystyrène enregistrés à quatre vitesses de montée en température, ainsi qu'une superposition de ces quatre signaux (donc tracés à la même échelle en X et Y).

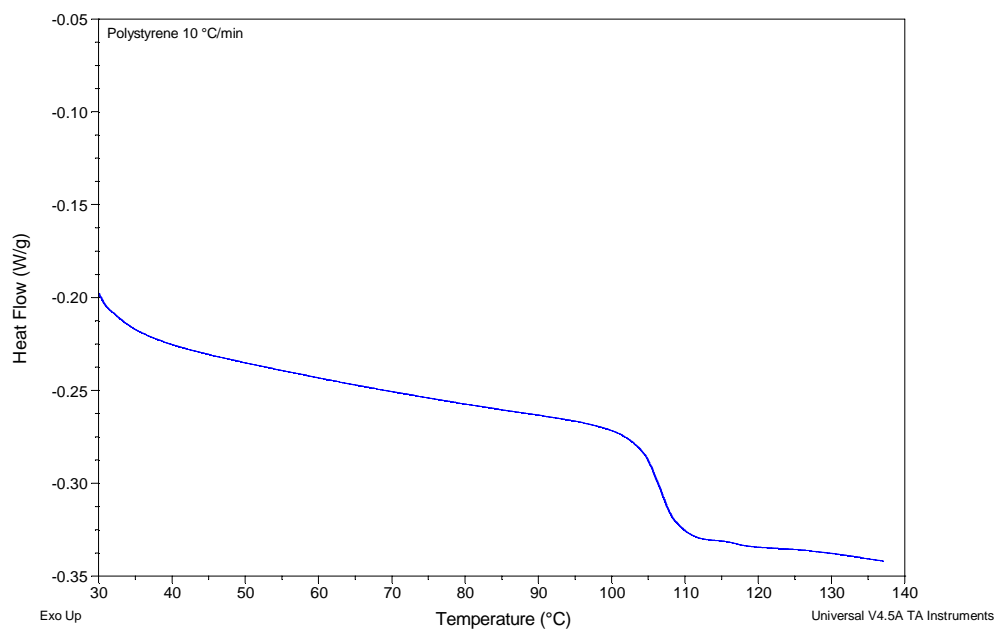
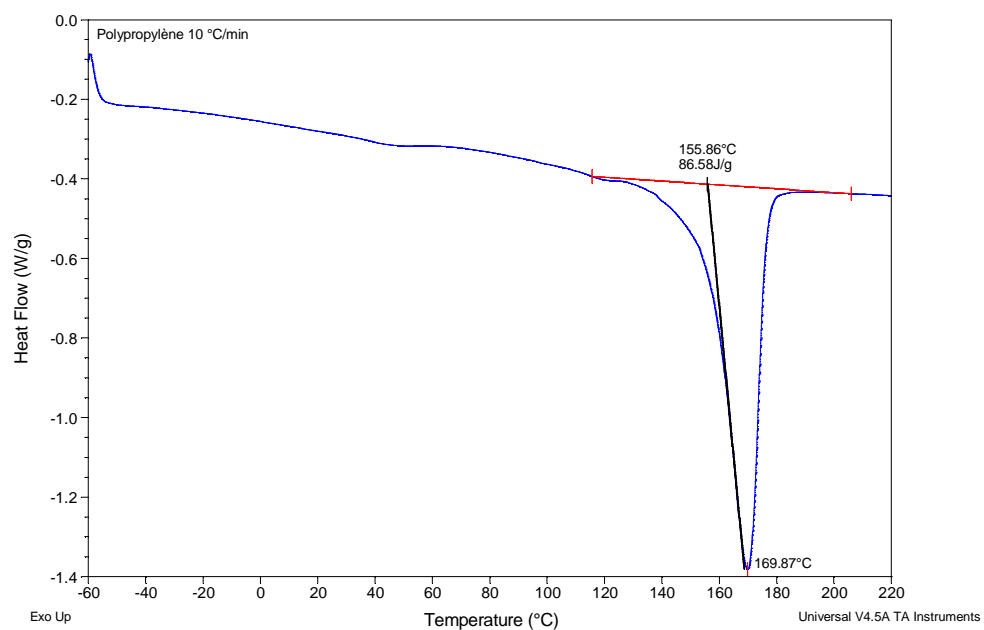
- qu'observez-vous sur les valeurs de température de transition vitreuse ?
- proposer une interprétation pour ces observations.

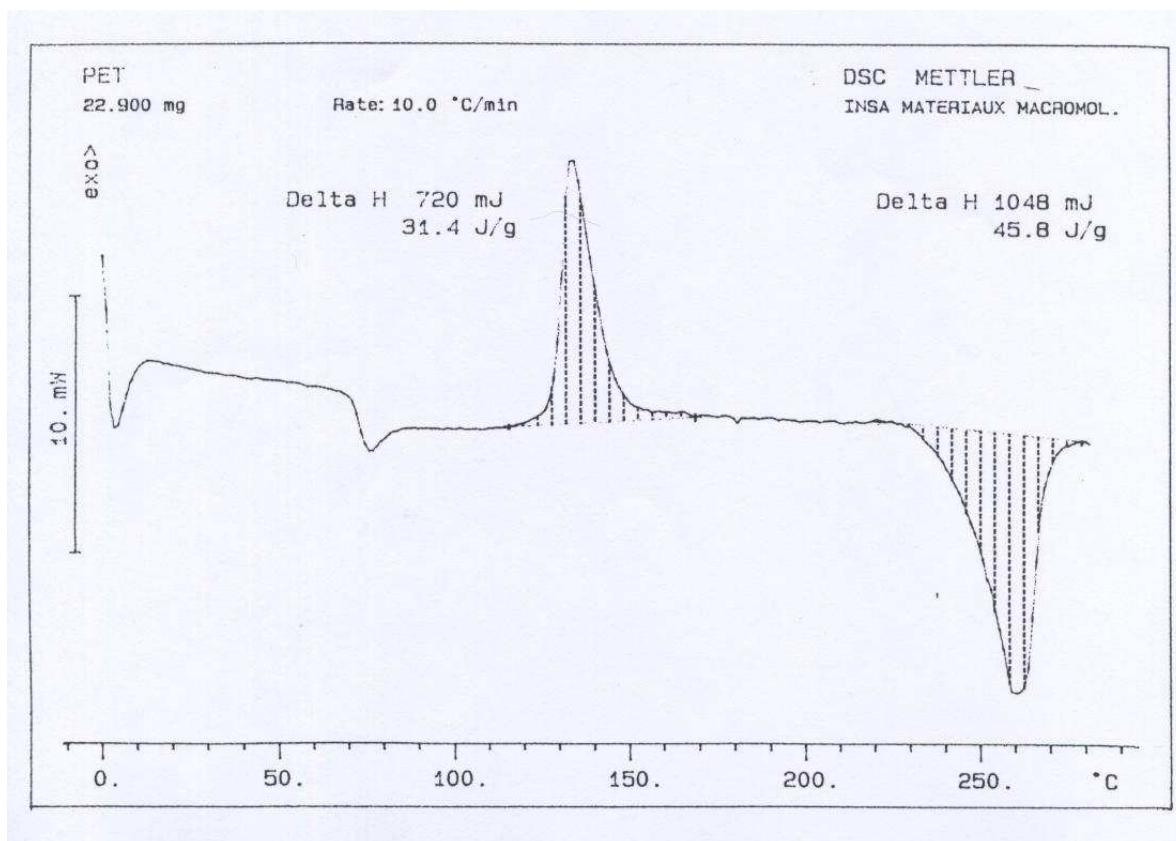
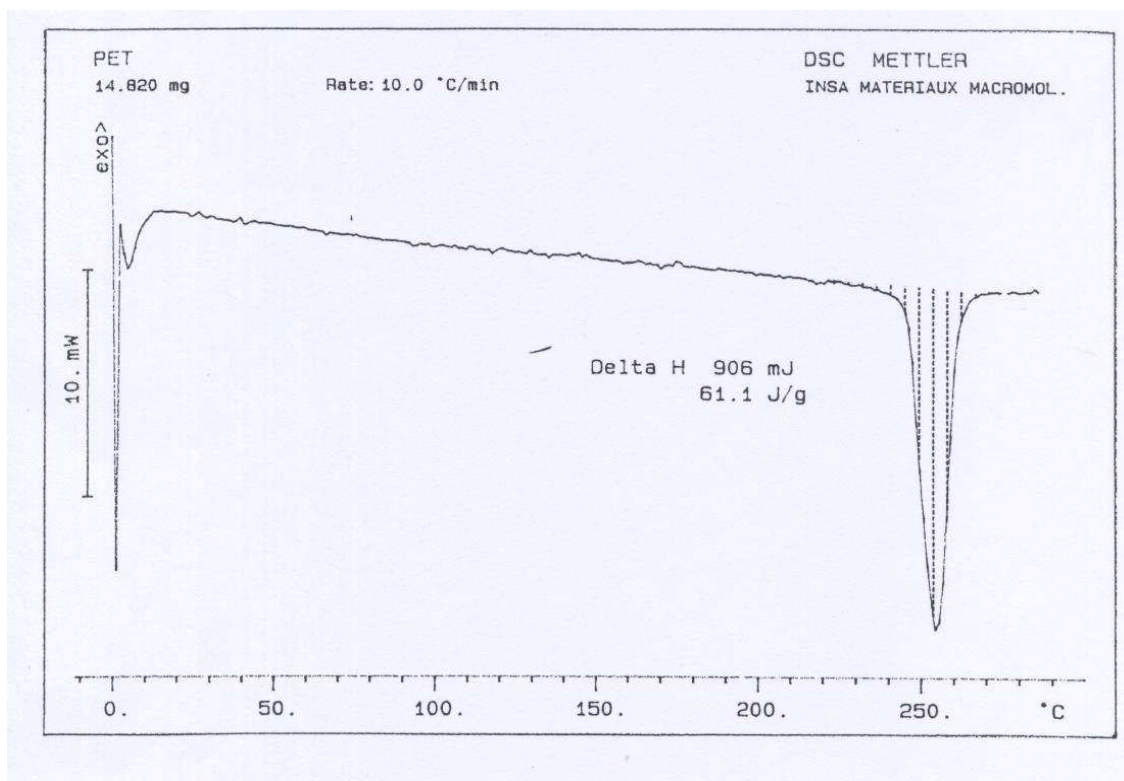
#### Questions diverses

- Vous avez exploité les résultats de quatre techniques de caractérisation, les résultats vous semblent ils cohérents ? Comment expliquez-vous les différences observées entre les différentes techniques ? Leur complémentarité ?
- Quels sont les avantages et les limites de chaque test ?
- A la vue des valeurs des transitions thermiques et des températures déterminées lors des essais thermomécaniques, pouvez-vous définir une plage d'utilisation pour les matériaux ? Donnez des exemples d'application.
- Qu'avez-vous appris d'important, pour un ingénieur matériau, lors de ce TP ?

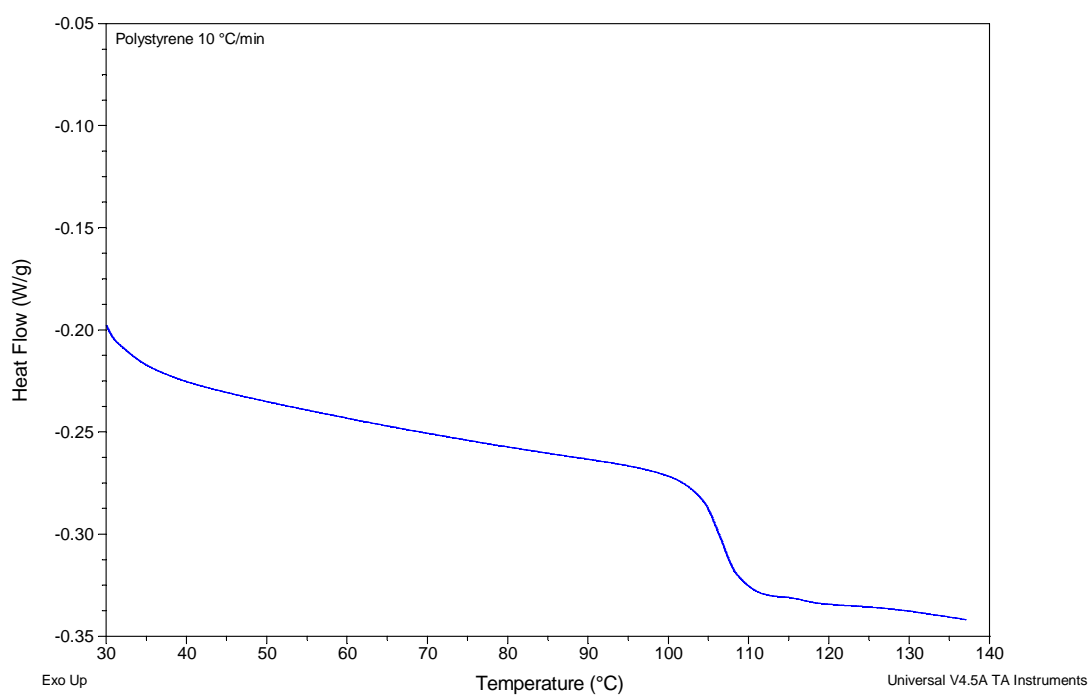
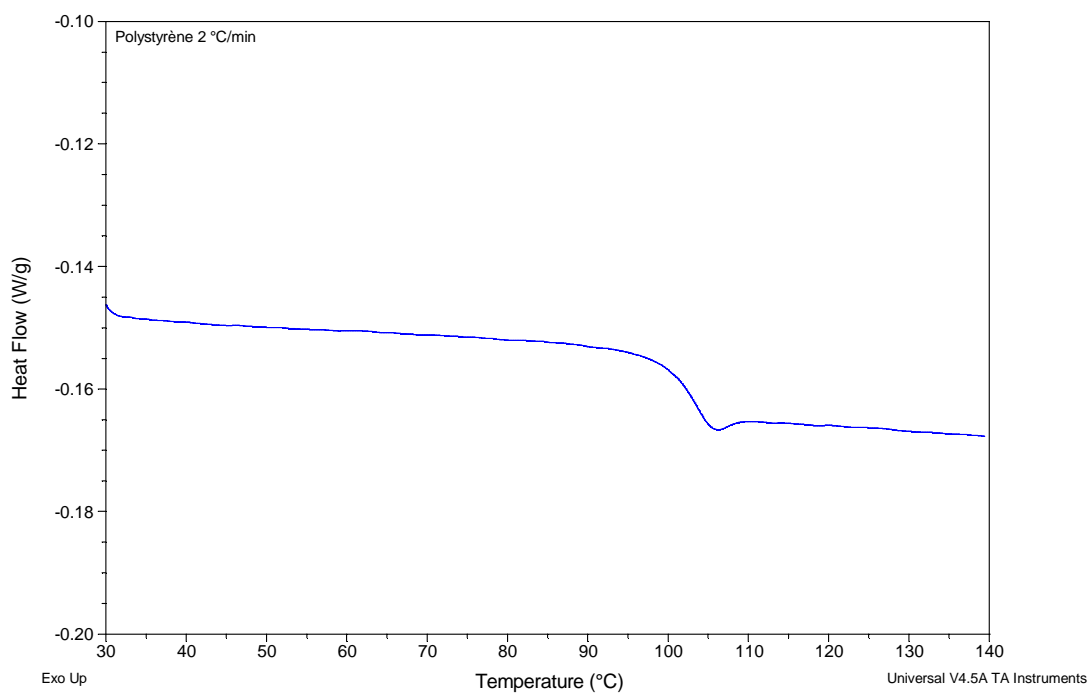
## Courbes DSC – appareil TA Instruments ou Mettler

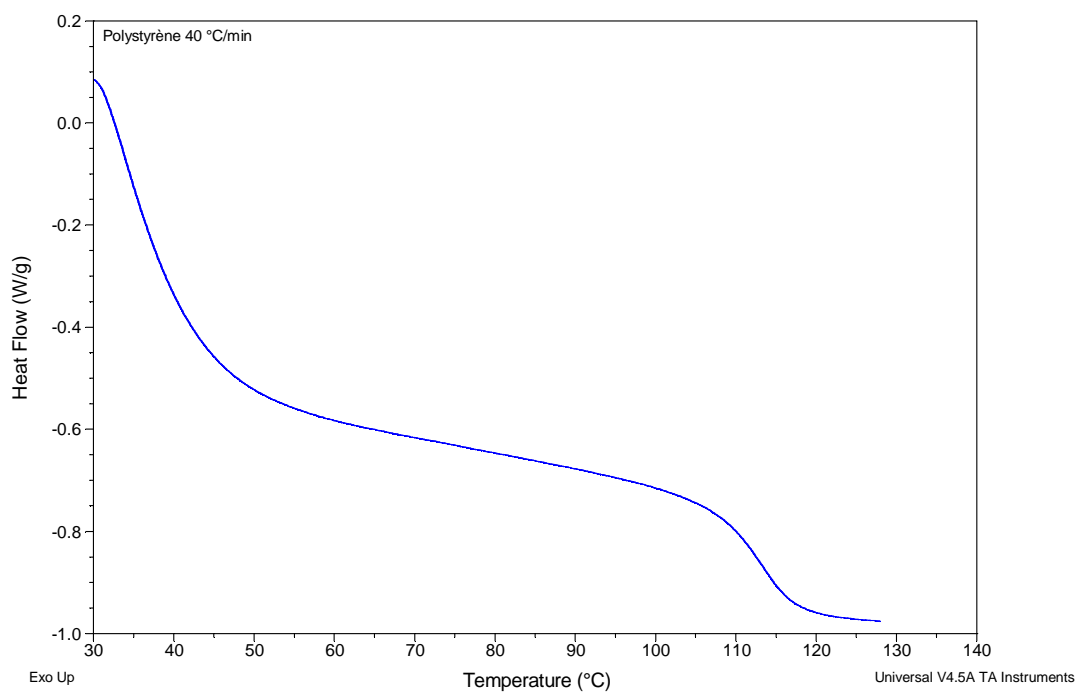
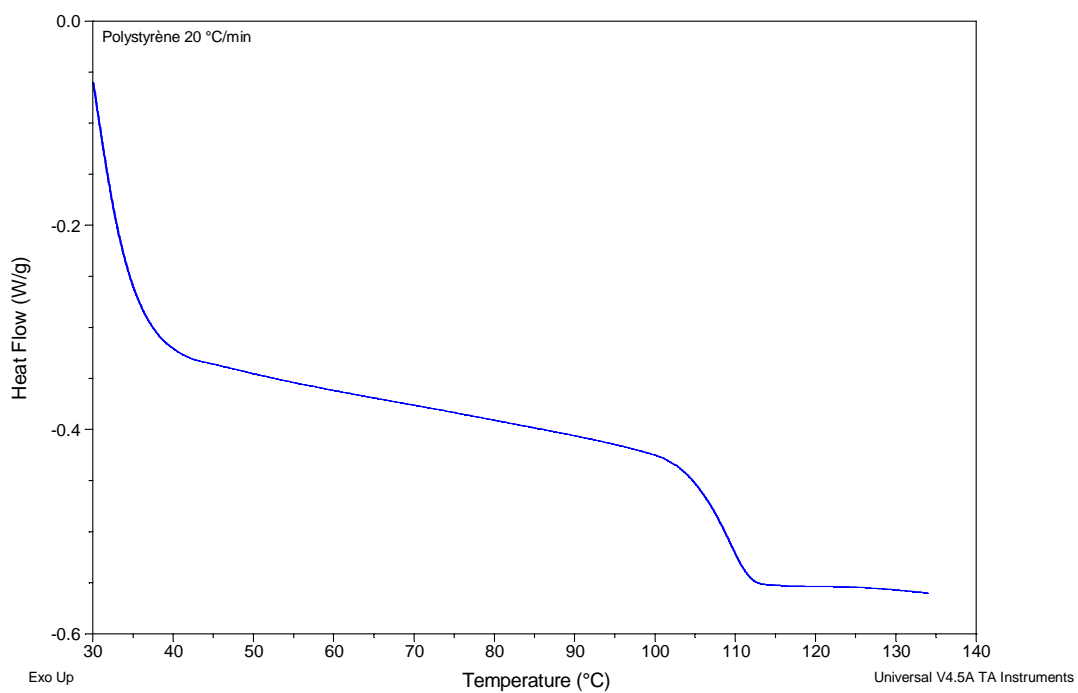
### 1) PP, PS, PET vitesse de montée en température : 10°C/min



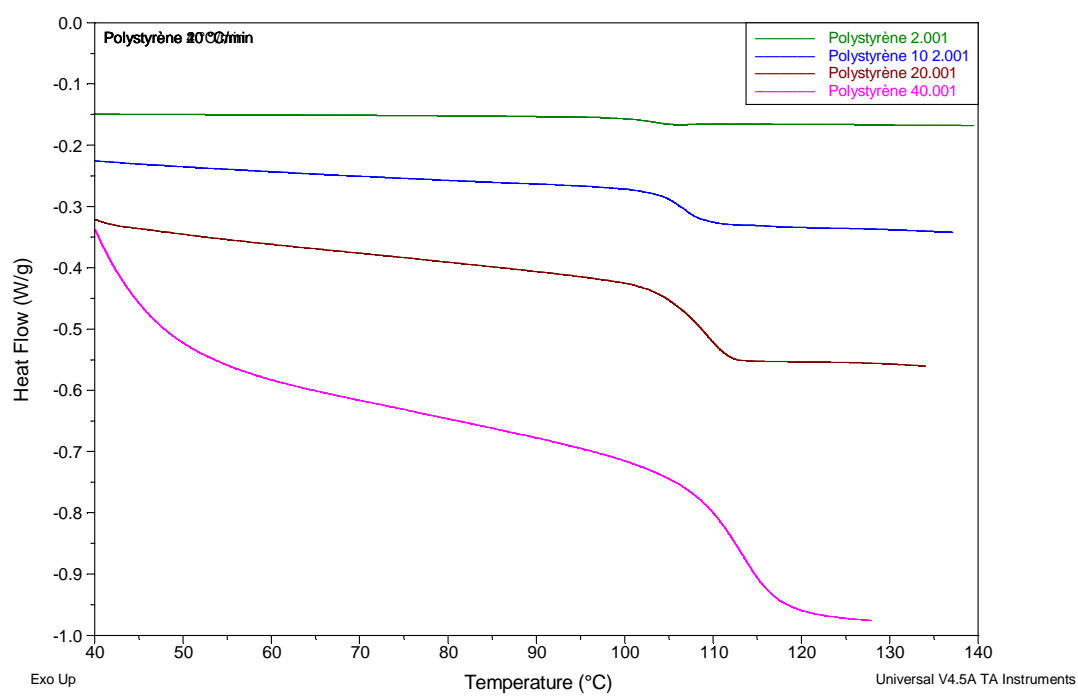


2) PS : vitesse de montée en température : 2, 10, 20 et 40 °C/min





### 3) Superposition des signaux enregistrés à différentes vitesses



## **TP 10. Identification et propriétés d'usage des polymères de grande consommation**

**Le port d'une blouse en coton et de lunettes de sécurité est obligatoire pendant le TP.  
Toutes les manipulations de solvants se font avec des gants et sous la hotte.**

### **1- But du TP**

Le but de ce TP est de connaître et de savoir distinguer les grandes familles de polymères. Pour vous familiariser avec les matières plastiques, vous réaliserez, des expériences simples sur des objets de la vie courante permettant d'identifier les polymères et de les associer à leurs applications typiques.

Les objectifs sont :

- connaître les grandes familles de polymères à savoir les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères ainsi que leurs domaines d'application.
- savoir citer quelques polymères appartenant à chaque famille, savoir dessiner la formule chimique de leur motif de répétition, connaître leur microstructure (semi-cristallin ou amorphe) et leurs propriétés.

### **2- Introduction**

**311 millions de tonnes de plastique** ont été produits dans le monde en 2014, contre 299 millions de tonnes en 2013.

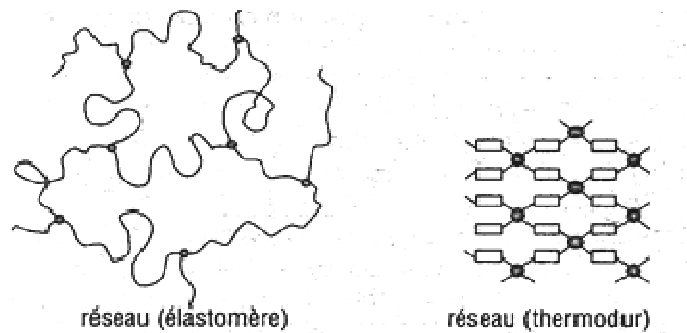
Le tableau I donne la structure du motif de répétition, le nom et l'abréviation usuelle des principaux polymères linéaires industriels. Le tableau II et la figure 1 présentent les tonnages caractéristiques de vente de matières plastiques en Europe et les principaux secteurs d'utilisation. Polyéthylène (PE), polypropylène (PP), polychlorure de vinyle (PVC), polystyrène (PS) et polyéthylène téréphtalate (PET) représentent environ 75 % de la demande totale de plastique en Europe (données 2014).

La famille des thermoplastiques regroupe les macromolécules dont les chaînes ne sont pas pontées par des liaisons covalentes, comme schématisé ci-dessous. Les polymères peuvent être linéaires ou posséder des ramifications (c'est le cas du polyéthylène basse densité). Les thermoplastiques peuvent être solubilisés dans des solvants dans la mesure où les interactions (affinités chimiques) polymère/solvant sont favorisées par rapport aux interactions polymère/polymère (voir partie 5 pour plus de détail).



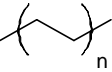
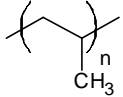
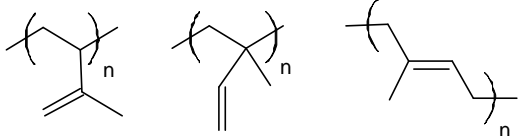
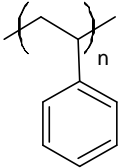
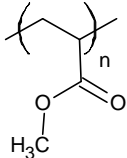
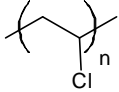
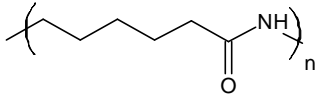
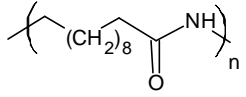
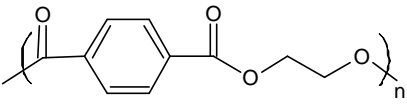
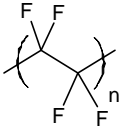


Les réseaux macromoléculaires (thermodurcissables et élastomères) sont des matériaux dans lesquels les chaînes sont reliées entre elles par des liaisons chimiques covalentes (schéma ci-dessous).



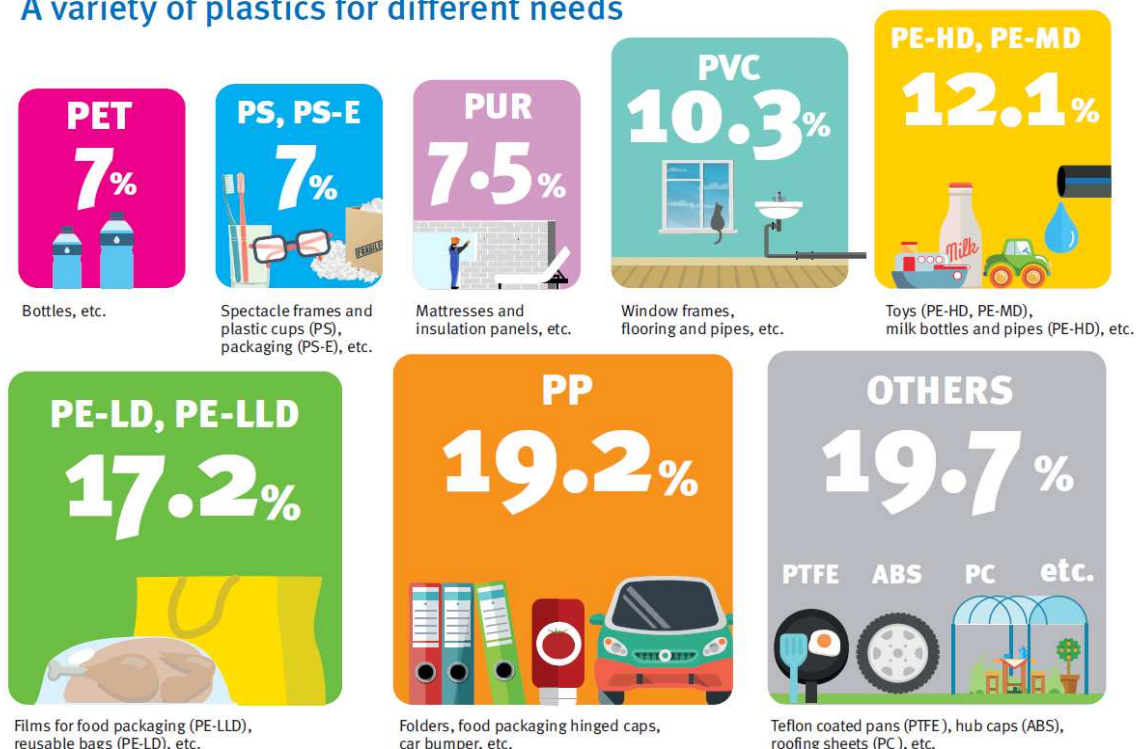
La particularité des réseaux macromoléculaires **est qu'ils ne peuvent pas être solubilisés par un solvant** de par la présence des réticulations chimiques entre les chaînes polymère. Toutefois, si le système présente des affinités chimiques avec un solvant donné, il est alors possible **de gonfler** le réseau dans le solvant. Ce gonflement macroscopique implique une expansion du réseau due à la diffusion des molécules de solvant au sein du réseau réticulé.

**Tableau I. Nom, abréviation classique et motif répétitif des principaux polymères linéaires**

|                               |             |  |
|-------------------------------|-------------|--|
| Polyéthylène                  | <b>PE</b>   |     |
| Polypropylène                 | <b>PP</b>   |     |
| Polyisoprène                  | <b>PB</b>   |    |
| Polystyrène                   | <b>PS</b>   |    |
| Poly(méthacrylate de méthyle) | <b>PMMA</b> |   |
| Poly(chlorure de vinyle)      | <b>PVC</b>  |   |
| Polyamide 6                   | <b>PA6</b>  |  |
| Polyamide 11                  | <b>PA11</b> |  |
| Poly(téréphtalate d'éthylène) | <b>PET</b>  |  |
| Poly(tétrafluoroéthylène)     | <b>PTFE</b> |   |

**Tableau II. Demande des plasturgistes par type de matériaux en Europe.(données 2014)**

### A variety of plastics for different needs

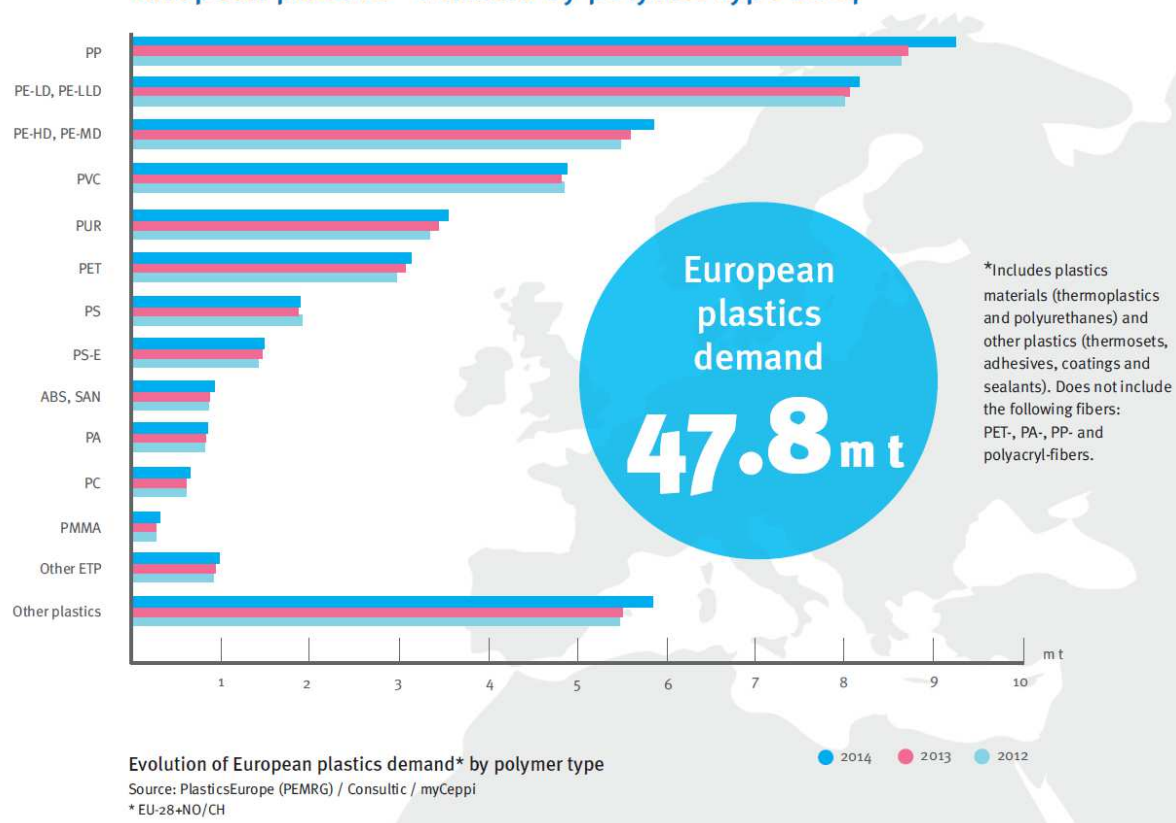


European plastics demand\* by polymer type 2014

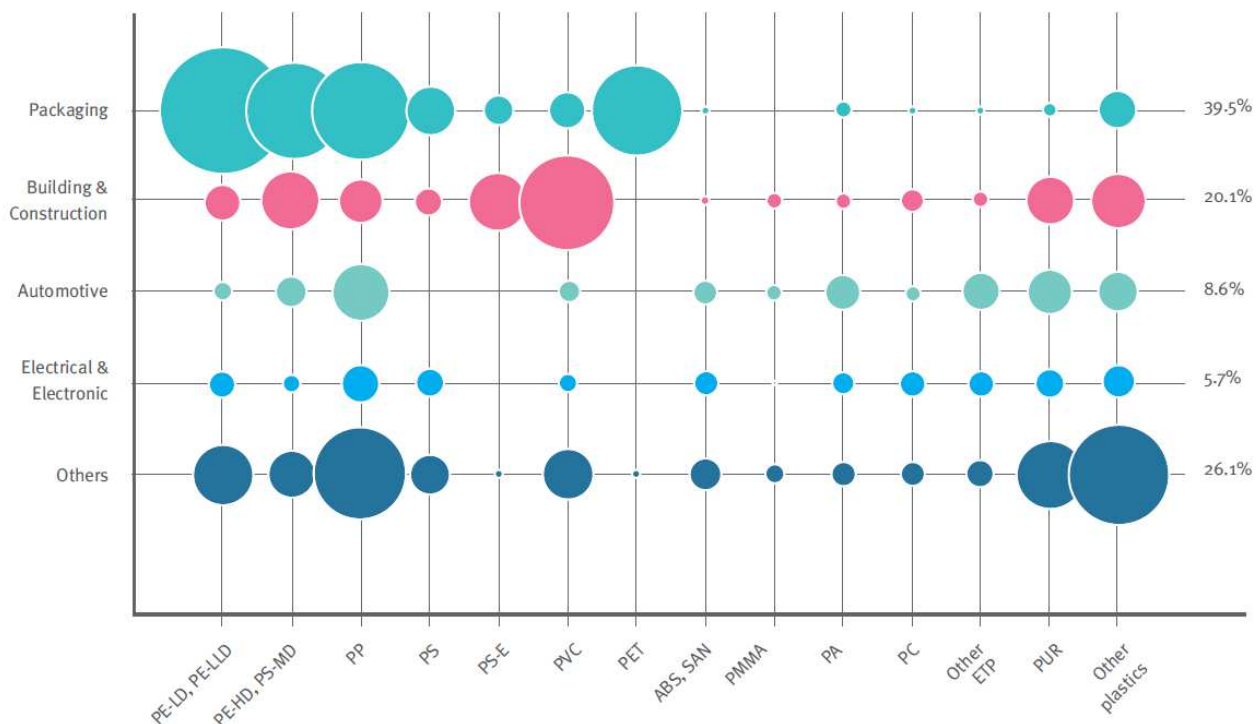
Source: PlasticsEurope (PEMRG) / Consultic / myCepi

\* EU-28+NO/CH

### European plastics\* demand by polymer type 2014



## Packaging, building & construction and automotive are the top three markets for plastics



European plastics demand\* by segment and polymer type 2014

Source: PlasticsEurope (PEMRG) / Consultic / myCepi

\* EU-28+NO/CH

**Figure 1 : Principales utilisations des matières plastiques (2014)**

### Code d'identification des polymères pour le recyclage.

Le plastique doit être trié par type pour le recyclage car chaque type de plastique a des propriétés différentes. L'industrie du plastique a créé un système de sept codes :



### **3- Transparence et densité**

#### **3-a-Transparence et coloration**

L'opacité ou la transparence est liée à l'existence ou non d'hétérogénéités qui diffusent la lumière visible (ex : cristaux ou sphérolites, charges minérales, additifs). Lorsque la taille de ces hétérogénéités est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de la lumière visible, alors il y a diffusion de la lumière et le matériau a une apparence opaque ; a contrario, si la taille des objets diffusants est inférieure à  $\lambda/4$  environ alors il n'y a plus de diffusion et le matériau est transparent.

**Un polymère amorphe pur sera donc transparent tandis qu'un polymère semi-cristallin pur pourra être transparent, translucide ou opaque en fonction de la taille des cristallites et des sphérolites.**

Si le squelette macromoléculaire devient conjugué (doubles liaisons alternées par exemple) ou si le polymère est oxydé, alors il peut y avoir une coloration (du jaune au brun). De plus, la présence d'adjuvants ou additifs tels que des stabilisants anti UV, anti oxydants, agents de mise en œuvre, colorants, pigments, ignifugeants, plastifiants (abaissement de  $T_g \rightarrow$  matériau souple comme dans le cas du PVC), de renforts ou de charges (fibres de verre, noir de carbone, talc, mica, silice,... ) destinés à renforcer le matériau et/ou à abaisser son prix induit une coloration notable même dans le cas des polymères amorphes et une perte de transparence.

#### **3-b-Densité-Masse volumique**

La masse volumique  $\rho$  d'un corps homogène est définie par le quotient de sa masse sur son volume :  $\rho = \frac{m}{V}$  en  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$  (on peut également l'exprimer en  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). La densité d'un matériau est, pour les solides et les liquides, le rapport de la masse volumique de ce matériau à celle de l'eau. Pour mesurer la masse volumique, un pycnomètre peut être utilisé. Le pycnomètre est une fiole jaugée qui permet de mesurer des volumes avec une grande précision.



**Pycnomètre**

## 4- Tests de combustion

La combustion d'un polymère est une dégradation thermique qui émet des gaz constituant le combustible. La combustion de la phase gazeuse se fait toujours dans l'air (nécessité de O<sub>2</sub>). Les polymères contenant les atomes **C, H, O et N à squelette aliphatique** sont généralement **inflammables** alors que les polymères comportant beaucoup de **cycles aromatiques** dans leur squelette sont **peu inflammables**. Les polymères contenant des **halogènes** (F, Cl) sont peu combustibles et ils présentent une **auto-extinction**.

Les gaz émis par la dégradation thermique dépendent de la nature chimique du polymère. Les **polyoléfines** (polyéthylène (PE), polypropylène (PP)...) émettent du **CO<sub>2</sub> et des hydrocarbures aliphatiques**. Le **polychlorure de vinyle** (PVC) émet **de l'acide chlorhydrique** gazeux. Les polyuréthanes (PU) peuvent parfois dégager de l'acide cyanhydrique (très toxique). Le polystyrène (PS) se décompose dès 280 à 300°C et **brûle en émettant CO** (toxique), CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O.

Une fois enflammés, les polymères se différencient par la couleur de la flamme, les fumées et leur aptitude à fondre et à « goutter ». Le comportement au feu de certains polymères usuels est présenté dans le tableau III.

**Tableau III : Comportement à la flamme du PVC, PS, PA, PMMA, PE et PTFE**

| Polymères non modifiés        | Inflammabilité                                 | Quantité et couleurs des fumées | Aptitude à fondre et à goutter | Odeur en brûlant             | Divers   |
|-------------------------------|--|---------------------------------|--------------------------------|------------------------------|--|
| PVC souple                    | Moyennement inflammable                        | Epaisses fumées noires          | Gouttes                        | <b>Acide et piquante</b>     | Certaines qualités s'éteignent seules<br>Résidus charbonneux |
| Poly(chlorure de vinyle)      | Peu inflammable                                | Epaisses fumées noires          | -                              | <b>Acide et piquante</b>     | Le produit s'éteint seul<br>Résidus charbonneux              |
| PVC rigide                    |  |                                 |                                |                              |  |
| Polystyrène                   | Très inflammable                               | Epaisses fumées noires          | Gouttes enflammées             | Gaz                          | <b>Bulle en brûlant<br/>Fumerons noirs</b>                   |
| Polyamides                    | Peu inflammable<br>Flamme à base bleue         | Fumées blanches                 | Nombreuses gouttes filantes    | Corne brûlée<br>Vapeurs pH>8 | Certaines qualités s'éteignent seules                        |
| Poly(méthacrylate de méthyle) | Moyennement inflammable<br>Flamme à base bleue | -                               | -                              | Pomme                        | <b>Crépité</b>   |
| Poly(éthylène)                | Moyennement inflammable<br>Flamme à base bleue | Fumées blanches                 | Nombreuses gouttes enflammées  | Bougie                       | -  |
| Poly(tétrafluoroéthylène)     | Ininflammable (non propagation de la flamme)   |                                 |                                |                              | Le produit s'éteint seul<br>Emanation de HF très toxique     |

*La plupart des polymères peuvent être modifiés en vue d'améliorer leur comportement au feu. En conséquence, dans certains cas, l'identification ne peut être faite à l'aide de ce tableau.*

## 5- Test de solubilité

Le phénomène de dissolution consiste à individualiser les molécules d'un composé dans un autre composé appelé solvant. La mise en solution d'un polymère peut être rapide ou peut durer plusieurs heures et même plusieurs jours.

Un polymère mis en présence d'un solvant subit d'abord un gonflement : le liquide pénètre à l'intérieur de la masse solide et écarte les macromolécules. Ce gonflement peut s'accroître jusqu'à la

dissolution complète des macromolécules au sein du solvant (attention toutefois aux micro ou nano gels qui sont des agrégats souvent invisibles à l'œil). La solubilité d'un polymère thermoplastique dépend d'un certain nombre de facteurs comme : i) les **forces d'attraction** existant au sein des chaînes, ii) sa **masse molaire** (les composés de faible masse se dissolvent plus facilement), iii) sa **microstructure** (semi-cristallin ou amorphe) : un polymère semi-cristallin est peu soluble, iv) les **ramifications et la copolymérisation** qui détruisent la symétrie de la chaîne et accroissent la solubilité, v) la **température** qui en général favorise la solubilité des polymères, et vi) la **structure chimique** qui définit l'affinité du polymère avec le solvant.

\* Le paramètre d'interaction polymère/solvant  $\chi_{12}$  est un paramètre spécifique d'un couple polymère/solvant et s'exprime comme :

$$\chi_{12} = \frac{(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} \text{ avec } \delta_1 \text{ et } \delta_2 \text{ étant respectivement les paramètres de solubilité du}$$

**polymère et du solvant.** Le paramètre de solubilité peut se définir comme :  $\sqrt{\frac{\Delta E}{V}}$  avec  $\Delta E$  l'énergie libre de vaporisation du constituant à l'état pur et  $V$  le volume molaire du constituant.



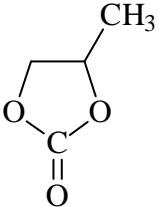



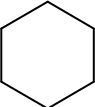







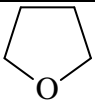


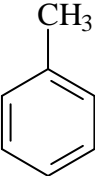



\* **Le comportement macroscopique d'un polymère vis-à-vis d'un solvant peut être simplement prévu par la valeur du paramètre  $\chi_{12}$ .** La dissolution ou la séparation de phases sera conditionnée par l'amplitude du terme  $\Delta H_M$ , c'est-à-dire  $\chi_{12}$ .

- pour un mauvais solvant ( $\delta_1 - \delta_2$ ) sera grand et  $\chi_{12}$  sera positif,  $\Delta H_M \gg 0$
- pour un bon solvant ( $\delta_1 - \delta_2$ ) sera faible et  $\chi_{12}$  sera faiblement positif.

Les tableaux IV et V donnent les paramètres  $\delta$  des solvants (Tab. IV) et des polymères (Tab. V) utilisés dans le TP.

**Comme indiqué précédemment, de par sa structure chimique, un polymère thermodurcissable (ou réseau réticulé) est insoluble dans tous les solvants organiques ; il n'y aura donc que gonflement du réseau, dans la mesure où le réseau présente des affinités chimiques pour le solvant utilisé (analogies au niveau de la structure chimique).**

**Tableau IV : Formule, facteur de risque, masse volumique et paramètre de solubilité de différents solvants utilisés.**

| Solvant                | Formule   | Facteur de risque   | Masse volumique @25°C (g/mL) | Paramètre de solubilité $\delta$ ( $\sqrt{MPa}$ ) |
|------------------------|---|---|------------------------------|---|
| Acétone                | $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$                   |     | 0,79                         | 20,2  |
| Carbonate de propylène |    |    | 1,204                        | 27,2  |
| Chloroforme            | $\text{CHCl}_3$   |     | 1,48                         | 19,0  |
| Cyclohexane            |  |   <br> | 0,78                         | 16,8  |
| n-Décane               | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_3$   |     | 0,73                         | 15,4  |
| Eau                    | $\text{H}_2\text{O}$  |   | 1                            | 47,7  |
| Ethanol                | $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$   |    | 0,79                         | 26,0  |
| Tétrahydrofurane       |  |     | 0,89                         | 18,6  |
| Toluène                |  |     | 0,86                         | 18,1  |



## 6- Microstructure d'un polymère

Les polymères et réseaux **amorphes** ne présentent pas d'organisation spatiale à courte distance. La cohésion du matériau est assurée par les interactions entre chaînes à très courte distance, (liaisons hydrogènes, liaisons type Van der Waals...) et par les enchevêtrements (image du plat de spaghetti...). Les polymères amorphes présentent **une transition vitreuse  $T_g$  et une température d'écoulement mais ne possèdent pas de température de fusion  $T_f$** .

Lorsque les chaînes présentent une grande symétrie, une régularité stérique, ou de fortes interactions intra et intermoléculaires, les matériaux polymères peuvent cristalliser partiellement si leur cinétique de cristallisation est suffisamment rapide. Les cristallites de taille variable sont dispersées dans la partie amorphe du matériau d'où le nom de **semi-cristallin** et non de cristallin comme dans le cas des petites molécules. **Les polymères semi-cristallins possèdent une température de transition vitreuse  $T_g$  (celle des zones amorphes), une température de fusion  $T_f$  (fusion des domaines cristallins) et une température de cristallisation  $T_c$** . Les dimensions et le nombre de cristaux formés dans un polymère semi-cristallin dépendent notamment de la **structure** et de la **masse molaire** de ce dernier.

**En dessous de la température de transition vitreuse** d'un polymère, l'agitation thermique est trop faible pour surmonter les forces d'interaction entre les segments de chaînes. Celles-ci sont donc figées dans des conformations rigides et **le matériau ne présente presque aucune souplesse**. Lorsque l'on augmente la température, il arrive une zone de température où l'agitation thermique réussit à vaincre les forces d'interaction entre les segments de chaîne. Au-delà de ce domaine de température, **le matériau acquiert la souplesse propre à l'état caoutchoutique**.

**Ce changement d'état est révélé par la variation de toutes les propriétés physiques** intimement associées aux mouvements moléculaires dans un matériau. Parmi celles-ci, on retrouve les propriétés volumiques telles que le volume spécifique, le coefficient de dilatation, **les propriétés élastiques telles que le module de Young**, les propriétés diélectriques, les propriétés thermiques telles que l'enthalpie et la capacité calorifique et bien d'autres propriétés.

## 7- Propriétés mécaniques des polymères

Les polymères sont utilisés dans de nombreuses applications pour lesquelles leurs propriétés mécaniques (comme la rigidité, la résistance au choc, la souplesse ou une grande élasticité) sont exploitées. Suivant leur microstructure (**cristallin, amorphe, réticulé ou non**) et leurs températures de transitions thermiques, les matériaux polymères ont, à **température ambiante**, un comportement mécanique défini. Celui-ci peut être :

- **fragile** (haut module de rigidité ~ **de l'ordre du GPa**, dur, cassant, **non déformable**),
- **ductile** (module plus faible ~ **de l'ordre de quelques centaines de MPa**, déformable),
- **élastomère** (souple avec **un très faible module  $< 1$  MPa**, **très déformable**, caoutchoutique).

Ce comportement peut-être révélé lors d'essais mécaniques en traction par exemple. Toutefois **juste macroscopiquement en manipulant les échantillons, il est possible d'évaluer de façon qualitative et comparative les modules de rigidité ainsi que les allongements à la rupture**.

**Dans le tableau V sont données des indications sur le comportement mécanique à température ambiante relatif à certains des polymères utilisés pendant la séance de TP.**

**Tableau V : Caractéristiques physico-chimiques des polymères étudiés**

| Polymère  | Masse volumique $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) | Paramètre de solubilité $\delta$ ( $\sqrt{MPa}$ ) | Module en traction (MPa@25°C) et comportement mécanique | Tf (°C)                      | Tg (°C) |
|---|---|---|---|------------------------------|---------|
| Poly(chlorure de vinyle)<br>PVC rigide              | 1,40  | 20  | 2200-3000   | -                            | 75-85   |
| Poly(éthylène)<br>PEhd et PEbd                      | 0,94-096 (hd)<br>0,91-0,93 (bd)             | 16  | 800-1200 (hd)<br>200-300 (bd)                           | 128-135 (hd)<br>110-120 (bd) | -110    |
| Poly(éthylène téréphtalate)<br>PET                  | 1,30-1,34                                   | 23,1  | 2000  | 255                          | 73      |
| Poly(hexaméthylène adipamide)<br>PA6,6 ou Nylon 6,6 | 1,12  | 27,7  | 2800 (sec)<br>(1500 avec 2,5% d'eau)                    | 265                          | 50      |
| Poly(isoprène) Réticulé                             | 0,90  | 16,7  | < 1 MPa   | -                            | -50°C   |
| Poly(méthacrylate de méthyle)<br>PMMA               | 1,18  | 21  | 3100-3300   | -                            | 110     |
| Poly(styrène)<br>PS                                 | 1,04 -1,05                                  | 18  | 3300  | -                            | 90      |
| Poly(tétrafluoroéthylène)<br>PTFE                   | 2,14  | 13  | 350-750   | 320-340                      | 123     |

Comme indiqué précédemment dans la partie 6, les propriétés mécaniques dépendent de la température (et de la vitesse de sollicitation). Un polymère se comportera totalement différemment selon qu'il se trouve à une température inférieure ou supérieure à sa température de transition vitreuse. Par exemple, un polymère fragile manipulé au-dessus de sa  $T_g$  peut devenir malléable et déformable.

## **8- Signature chimique par IRTF**

La spectroscopie par absorption dans le domaine de l'infrarouge est devenue une méthode très employée **pour révéler la nature des liaisons entre atomes dans une molécule**. Elle permet l'analyse qualitative et quantitative du matériau à partir de l'examen d'échantillons à l'état solide, liquide ou gazeux.

*Principe :* Un échantillon irradié par source infrarouge absorbe partiellement ces longueurs d'ondes. Ces absorptions sont caractéristiques des liaisons chimiques qui constituent le composé. On obtient alors un spectre infrarouge, formé de plusieurs bandes d'absorption. L'identification de ces bandes permet de reconstituer la structure. L'absorption d'une radiation de fréquence  $\nu$  fait passer une molécule d'un état d'énergie  $E_0$  à un état d'énergie supérieure  $E_1$  où :

$$E1 - E0 = h\nu = \frac{c}{h\lambda}$$

avec  $h$  = constante de Planck,  $\lambda$  = longueur d'onde,  $c$  = vitesse de la lumière,  $\nu$  = fréquence.

L'unité usuelle en spectroscopie infrarouge est le nombre d'onde  $\bar{\nu}$  exprimé en  $\text{cm}^{-1}$  :

$\bar{\nu} = \frac{10^4}{\lambda}$  où  $\lambda$  est la longueur d'onde exprimée en  $\mu\text{m}$ . On admet en pratique que l'intensité de

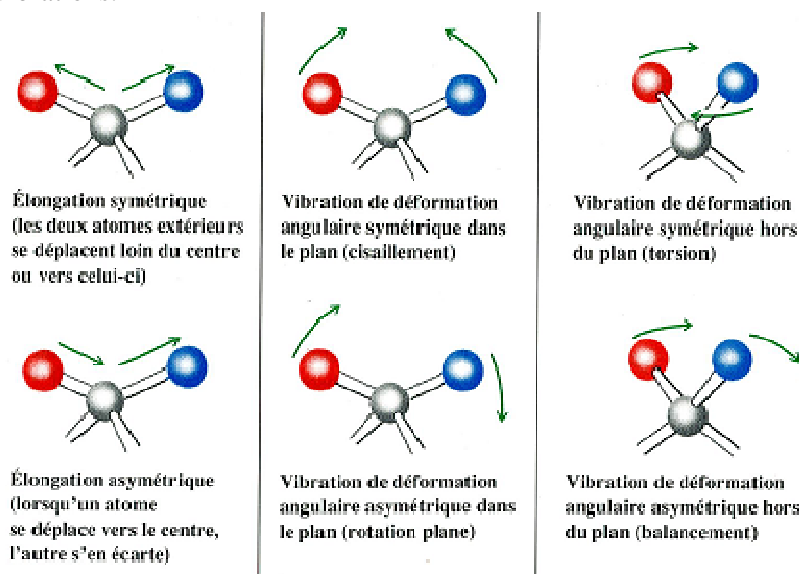
l'absorption d'une substance à la longueur d'onde  $\lambda$  est régie par la loi de Beer-Lambert :

$$\log \frac{I}{I_0} = -\epsilon l C = -A$$

avec  $I_0$  = intensité lumineuse incidente,  $I$  = intensité lumineuse transmise,  $A$  = absorbance (ou densité optique),  $L$  = épaisseur de l'échantillon,  $\epsilon$  = coefficient d'absorption molaire,  $C$  = concentration.

Cette relation constitue la base des analyses quantitatives.

Les fréquences infrarouge absorbées correspondent soit à une vibration possible, soit à une combinaison de vibrations.



### Divers modes de vibration pouvant se réaliser au niveau d'un carbone tétraédrique.

Si l'on fait défiler successivement toutes les fréquences infrarouges, on peut enregistrer le spectre de la molécule. Ce spectre infrarouge délivre une véritable empreinte digitale de la molécule. En pratique, on ne cherche pas à identifier toutes les bandes : seules les plus intenses sont intéressantes.

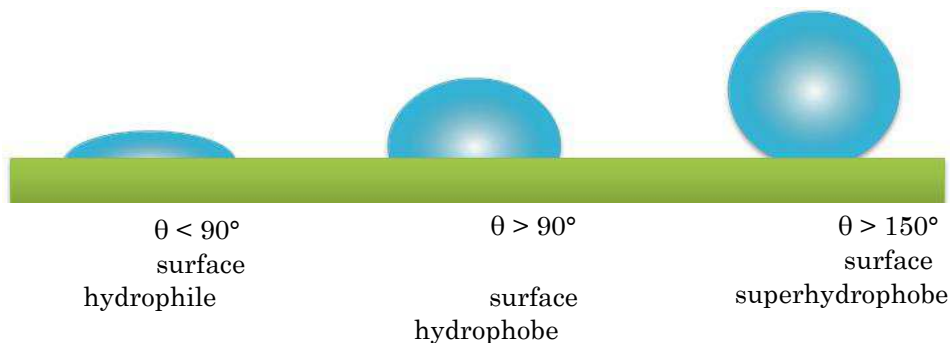
Voici un lien sur lequel vous pourrez trouver une base de données IR pour l'attribution des différentes liaisons :

[http://www.unice.fr/cdiec/animations/spectroscopie/infra\\_rouge/infra\\_rouge.htm](http://www.unice.fr/cdiec/animations/spectroscopie/infra_rouge/infra_rouge.htm)

## 9- Energie de surface et tension superficielle

Les matériaux polymères présentent des propriétés de surface qui diffèrent de leurs propriétés en volume. Ces propriétés peuvent être étudiées par des techniques expérimentales permettant d'accéder à la mouillabilité, qui est une notion reflétant la chimie de surface (polaire, apolaire). Ces propriétés liées également aux phénomènes d'adhésion permettent de savoir si par exemple un matériau peut être peint, imprimé ... Par dépôt de gouttes d'eau sur une surface, on peut qualifier une surface d'hydrophobe ou d'hydrophile. En effet, l'angle de contact avec l'eau que l'on nomme  $\theta_{\text{eau}}$  reflète cette propriété. Comme représenté sur la figure ci-après :

- la surface est hydrophile quand l'angle de contact avec l'eau est faible et tend vers zéro (cas à gauche), comme par exemple l'eau déposée sur du verre non traité qui est très polaire
- la surface est hydrophobe lorsque l'angle de contact avec l'eau est supérieur à  $90^\circ$  (cas du milieu), il y alors un mauvais mouillage dû au fait que les interactions interfaciales entre le liquide déposé et le matériau solide ne sont pas favorisées), comme par exemple le téflon avec l'eau,
- la surface est nommée super- hydrophobe lorsque l'angle de contact avec l'eau est supérieur à  $150^\circ$  (cas de droite)



Un exemple très intéressant est celui des feuilles de Lotus que l'on trouve en Asie et qui présente un caractère de superhydrophobie (cf figure ci-dessous). Ces surfaces sont nommées auto-nettoyantes et énormément de travaux de recherche visent à développer de type de revêtement : c'est ce qu'on appelle le biomimétisme.



## **10- Manipulations**

Vous disposez de 8 types de polymères sous différentes formes, notés de A à H, et utilisés dans la vie courante. Pour les échantillons dans le bac H, deux types de matériau sont proposés. **Nommez les H et H'** (demandez à votre enseignement si vous n'êtes pas certain de bien visualiser ces deux types de matériaux).

Vous prélèverez de petits échantillons (soit directement des grains, de la poudre, ou morceaux découpés à partir d'objets d'usage). Vous effectuerez des analyses sur ces échantillons afin de les identifier en vous appuyant sur le maximum d'arguments possibles (au moins deux).

**Les polymères que vous analyserez et devrez identifier sont répertoriés dans le tableau V.**

### **10-1- Transparence**

**Commentez l'aspect macroscopique visuel des matériaux : transparent, translucides ou opaque.**

### **10-2- Solubilité**

Placer l'échantillon (poudre ou deux trois grains) dans le solvant correspondant (environ 10 mL de solvant dans un flacon en verre sous agitation). **Tester séparément chaque solvant :**

- l'échantillon **B** dans le chloroforme, le THF et l'éthanol
- l'échantillon **D** dans le décane, l'acétone et l'éthanol
- l'échantillon **F** dans l'acétone, le chloroforme et l'éthanol
- l'échantillon **H** dans l'éthanol et le toluène
- l'échantillon **H'** dans l'éthanol et le toluène

Laisser environ 1 heure en solution. Interpréter en fonction de l'aspect macroscopique final (solubilisation, non solubilisation, gonflement ou non). Vous utilisez des solvants organiques, expliquez les risques liés à leur utilisation à l'aide des symboles sur l'étiquette et les précautions que vous devez prendre (tableaux IV).

**A partir des informations données ci-dessus, des valeurs des paramètres de solubilité, et de la famille de polymères (thermoplastique versus réseau), commentez et suggérez une première attribution de ces 4 matériaux polymères.**

### **10-3- Masse volumique**

#### *10-3-a- Eau et propylène carbonate*

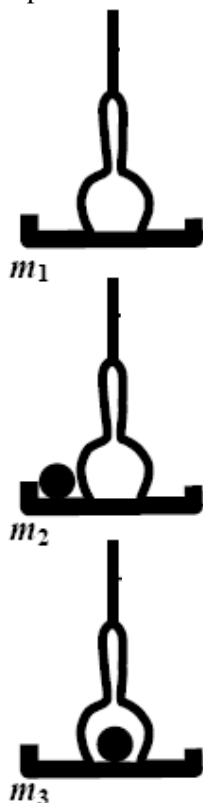
Introduisez chacun des matériaux de A à G ( $2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$ ) dans de l'eau et dans du propylène carbonate (utilisez un seul flacon par solvant).

**Observez et commentez (est-ce que les échantillons coulent ou flottent dans ces solvants ?). En se basant sur les données fournies dans les tableaux IV et V, quels polymères pouvez-vous déjà identifier ?**

### 10-3-b- Pycnomètre

Pour l'évaluation de la masse volumique, vous disposez d'un pycnomètre. **Attention, il faut utiliser un échantillon pesant au moins 500 mg et vous allez utiliser le cyclohexane (justifier ce choix).**

Principe de la mesure :



Le pycnomètre est rempli complètement de solvant jusqu'en haut, bien essuyer avant la pesée, on obtient une première masse  $m_1$ .

Ensuite, pour chaque échantillon solide, on procède aux deux pesées  $m_2$  et  $m_3$  schématisées ci-contre. Dans chaque cas le pycnomètre doit contenir du solvant jusqu'en haut. Toutes les manipulations doivent être faites avec soin (bien éliminer les bulles d'air, les gouttes de solvants). Après chaque remplissage, attention de bien essuyer et sécher le pycnomètre.

La masse volumique du solide est donnée par la formule

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{m_3 - m_1} \cdot \rho_s \quad \text{où } \rho_s \text{ est la masse volumique du solvant}$$

calculée à partir de la masse du pycnomètre vide et de la masse  $m_1$  sachant que le volume du **pycnomètre est gravé sur le flacon** (comparez avec la masse volumique indiquée sur la bouteille de solvant)

Déterminez en utilisant les informations du tableau V et le pycnomètre, les masses volumiques des échantillons **F** et **G**. Si vous avez le temps, effectuez 2 mesures pour chaque échantillon.

**A partir des valeurs obtenues, proposez une identification.**

### 10-4- Test d'inflammabilité :

Testez à la flamme les échantillons d'objets **A, B, C, D, F**, et **G** de la vie courante.

**Attention :** la combustion des plastiques est dangereuse : elle peut dégager des gaz toxiques (HCl, HCN) ; les gouttes brûlantes de plastique peuvent couler et coller sur la peau. **Ne pas utiliser de gants en latex ou nitrile pour cette expérience** On fera les tests sur des petites quantités, **sous hotte** et au-dessus d'un bécher d'eau. Enflammez les produits avec le brûleur. Essayez d'apprécier l'inflammabilité des polymères, le temps pour avoir l'inflammation. **Y-a-t-il auto-extinction, auto-entretien ?** Observez attentivement la flamme, les fumées et tester l'acidité et la basicité des fumées à l'aide du papier pH. Proposez une identification en vous aidant du tableau III.

**Remarque : Le test de combustion est très efficace**, il permet très souvent d'identifier un polymère ou la famille à laquelle il appartient alors soyez observateurs !

#### **10-5- Analyse à partir de la microstructure**

**A partir des données du tableau V sur la microstructure des polymères, précisez si chacun des polymères est amorphe ou semi-cristallin.** Citez et expliquez le principe d'une méthode expérimentale vous permettant d'accéder au type de microstructure (lien Tg, Tf, Tc).

#### **10-6- Analyse du comportement mécanique**

Vous manipulerez manuellement les échantillons **A**, **D**, **H** et **H'** afin d'estimer de façon qualitative et comparative le module d'Young et le caractère déformable. En vous appuyant sur les données du tableau V relatives au comportement mécanique de chacun des polymères, identifiez chacun de ces échantillons en précisant quel comportement ils ont (ductile, fragile ou élastomère).

Placez les échantillons **D** et **E** sous forme de barreaux pendant 15 minutes dans une étuve préchauffée à 150 °C.

**Qu'observez-vous ? Justifiez.**

#### **10-7- Energie de surface et tension superficielle**

Observez le comportement d'une goutte d'eau déposée sur une plaque de polymère **D** et **G**. Commentez. Faites le lien avec les propriétés de mouillabilité (hydrophobie, hydrophilie).

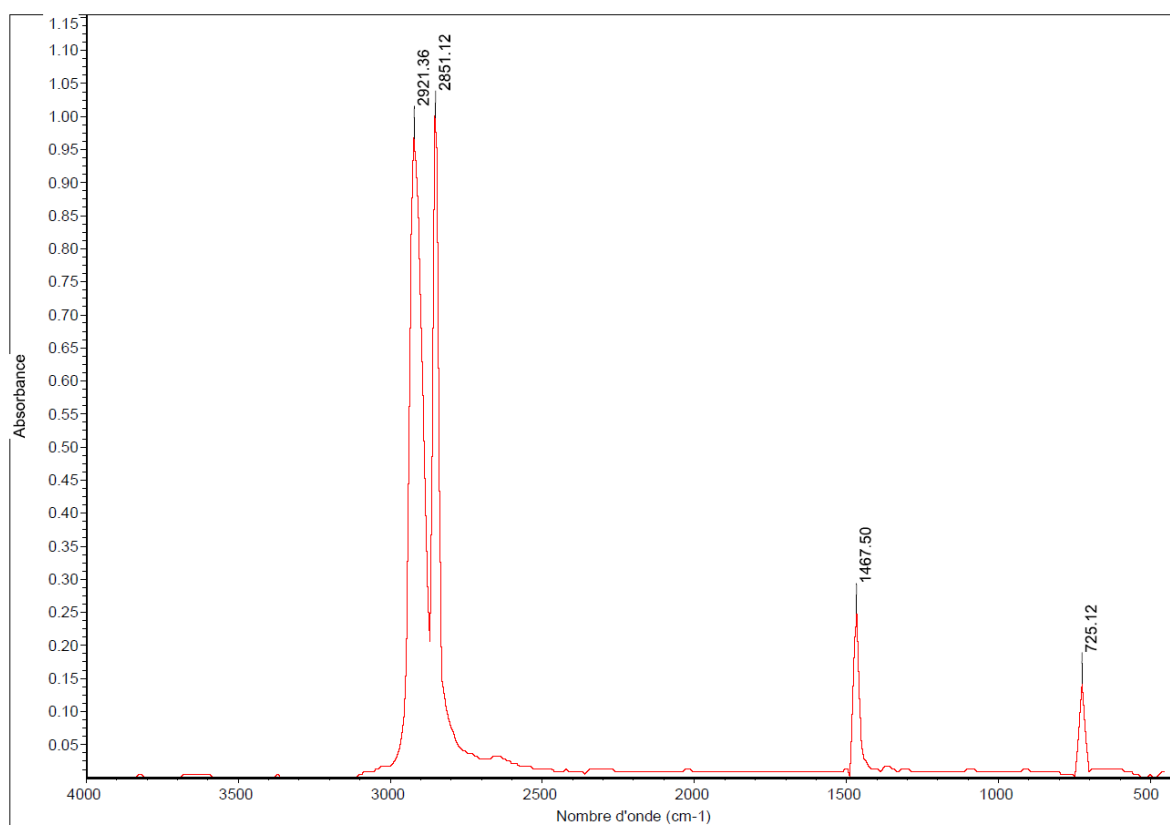
#### **10-8- Analyse IRTF**

Vous avez à votre disposition ci-dessous les spectres IRTF de chacun des polymères ainsi que des tables donnant les fréquences de vibration de la plupart des liaisons chimiques. Aidez-vous des informations obtenues avec ces spectres pour compléter et/ou valider vos indentifications. L'objectif n'est pas de tout attribuer mais **d'identifier les grandes familles de liaisons chimiques** (C=O carbonyle, amide, amine, cycle aromatique, aliphatique) caractéristiques d'un polymère vous permettant d'affiner et de confirmer votre attribution.

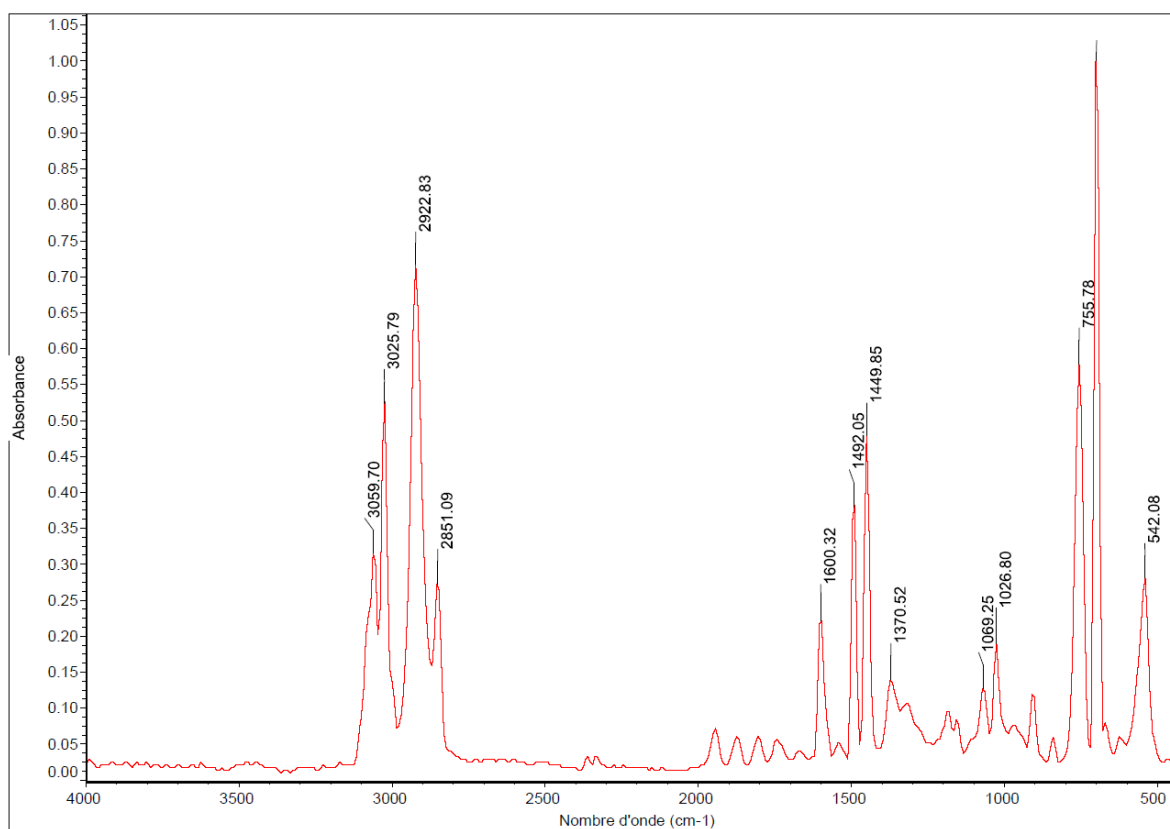
Voici un lien sur lequel vous pourrez trouver une base de données IR pour l'attribution des différentes liaisons :

[http://www.unice.fr/cdiec/animations/spectroscopie/infra\\_rouge/infra\\_rouge.htm](http://www.unice.fr/cdiec/animations/spectroscopie/infra_rouge/infra_rouge.htm)

### Spectre IRTF Echantillon A

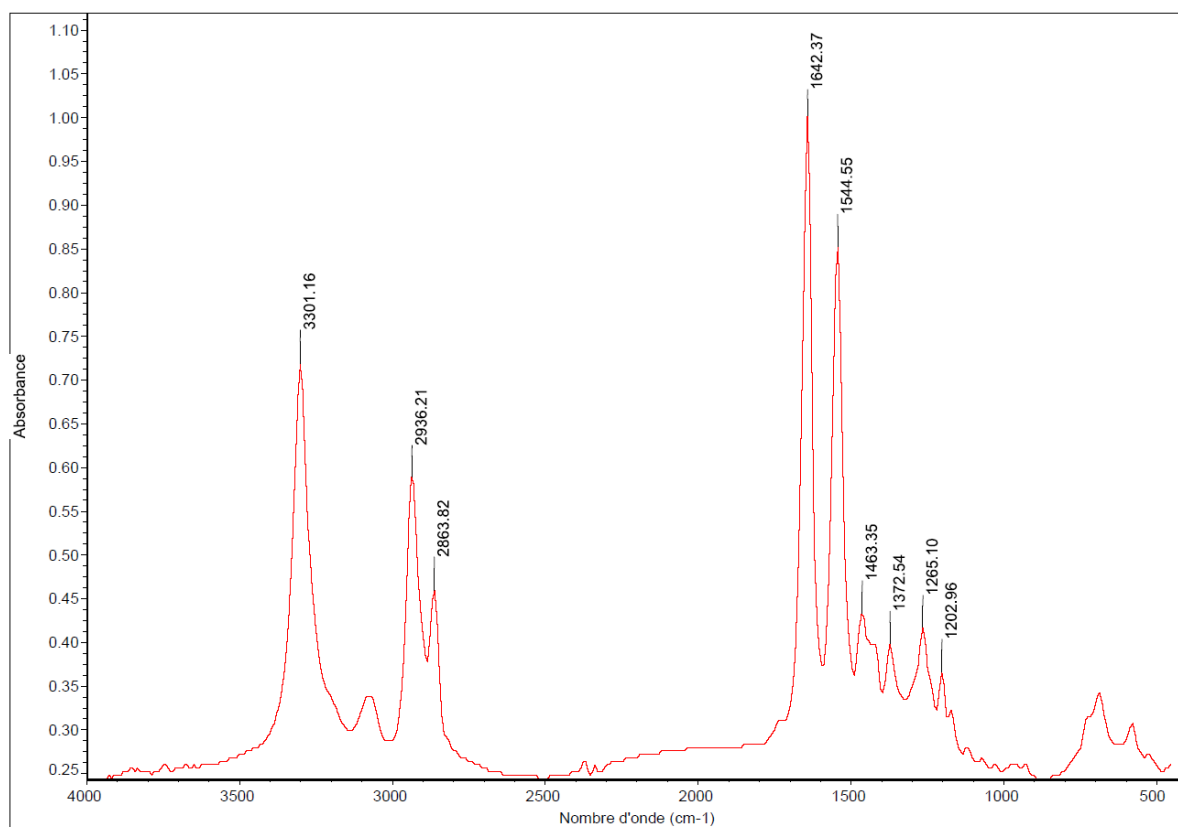


### Spectre IRTF Echantillon B

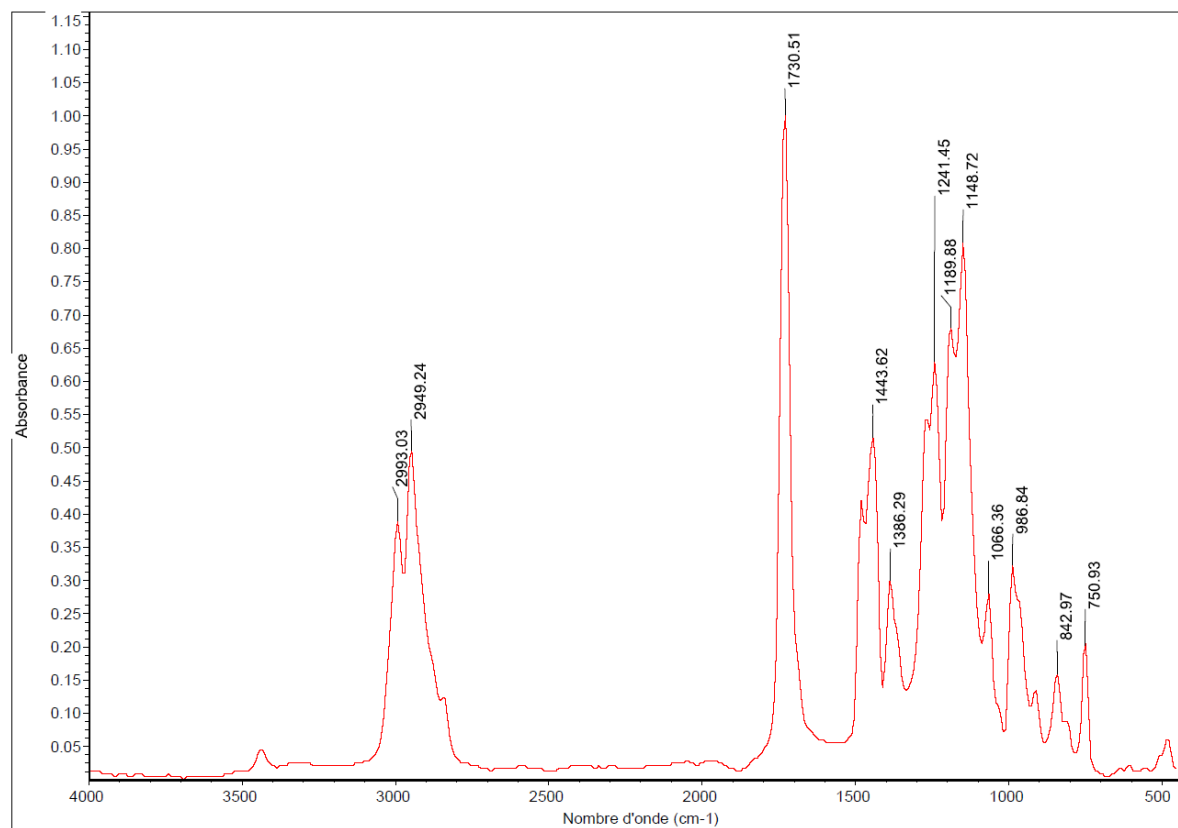




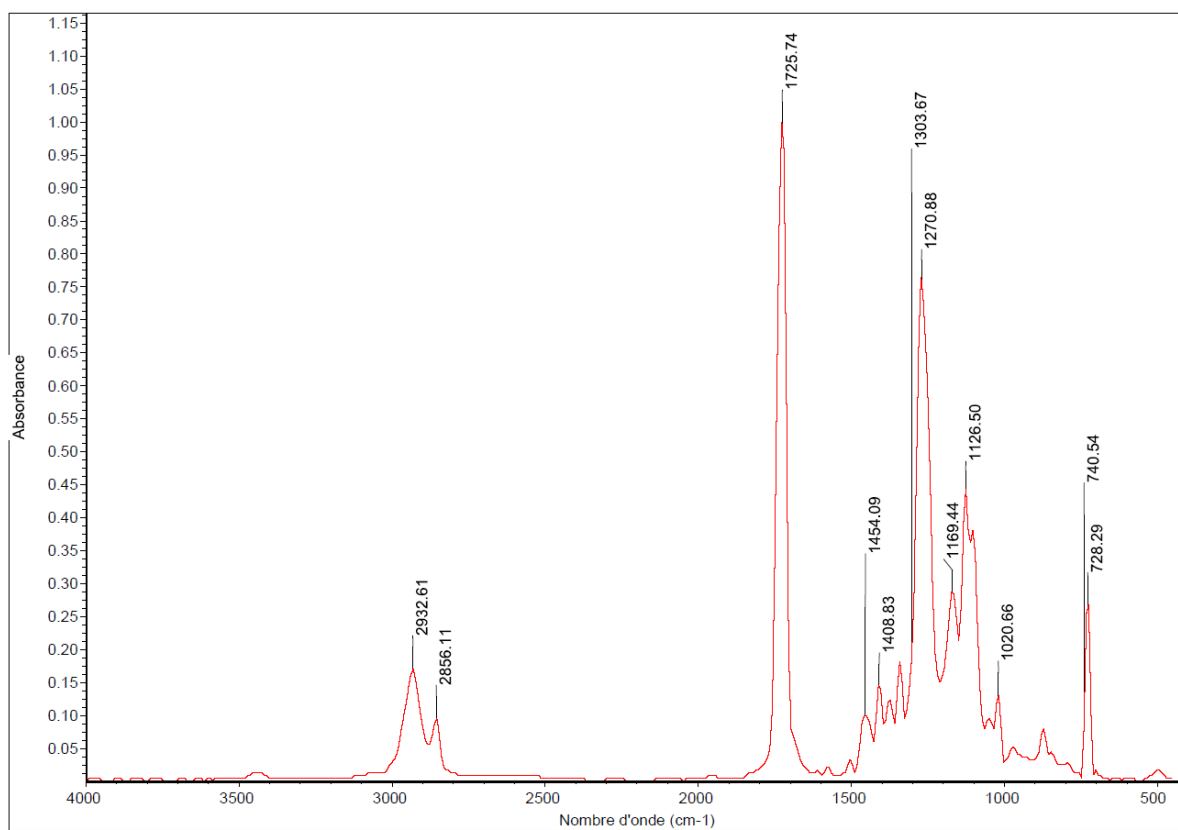
### Spectre IRTF Echantillon C



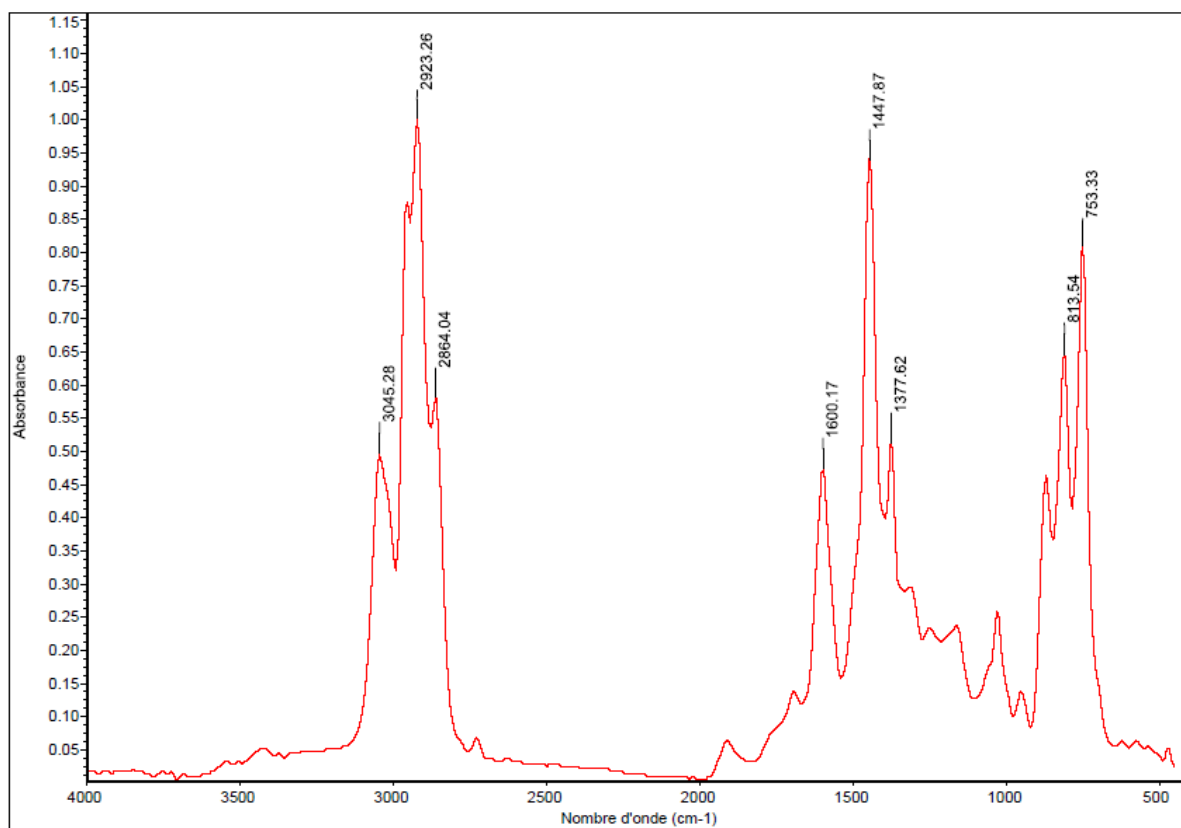
### Spectre IRTF Echantillon D



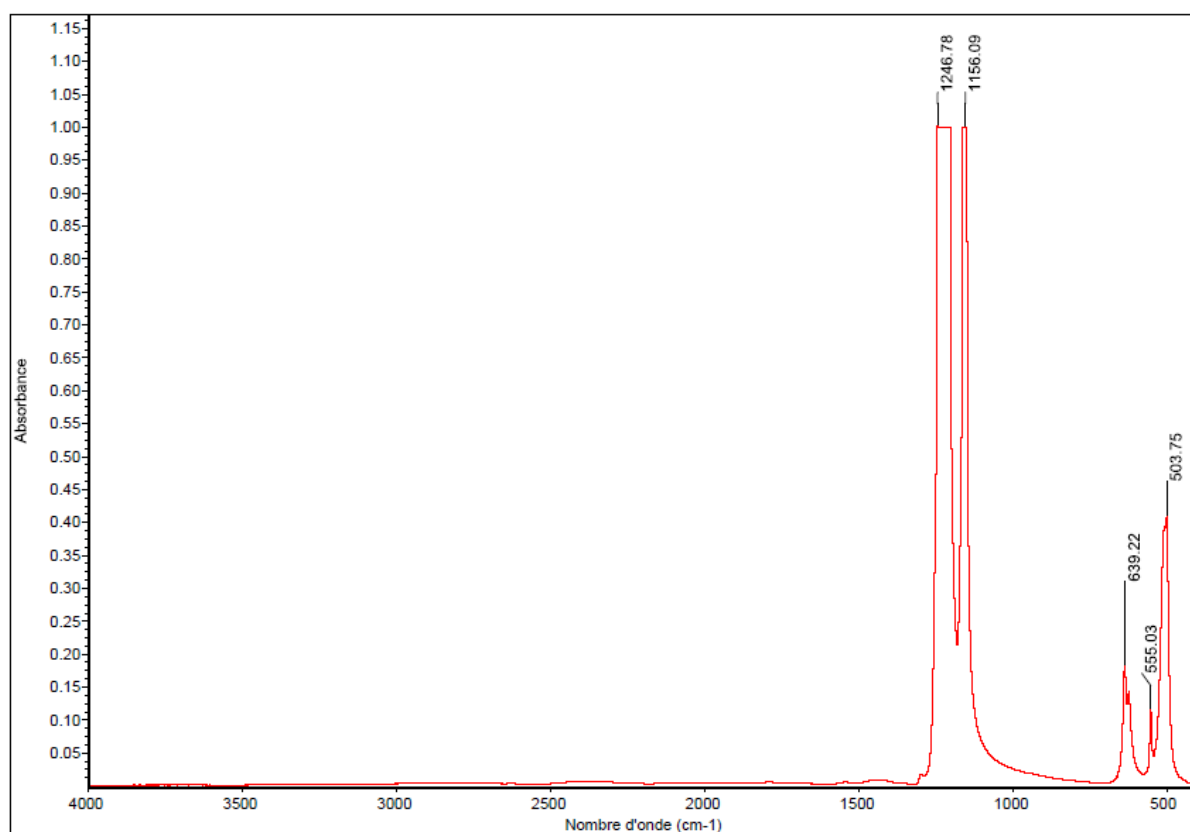
### Spectre IRTF Echantillon E



### Spectre IRTF Echantillon F



## Spectre IRTF Echantillon G



## 11- Exploitation des résultats et Compte-rendu

Rédigez votre compte-rendu en argumentant et justifiant chacune de vos hypothèses. Il est indispensable de croiser au moins deux résultats pour identifier chaque échantillon de polymères.

oOo

## TP 11 . Synthèse d'un polyamide par polycondensation de l'acide 11-amino-undécanoïque

Le port d'une blouse en coton et de lunettes de sécurité est obligatoire pendant le TP.  
Toutes les manipulations se font avec des gants et sous la hotte.

### 1. But du TP

Le but du TP est de vous familiariser avec deux types de connaissances : la **polycondensation** qui est un des modes de synthèse des polymères, et la notion de **degré de polymérisation, de masse molaire et de dispersité** des chaînes macromoléculaires.

Pour cela, on réalisera la synthèse du polyamide 11 et on déterminera le degré de polymérisation de ce polymère par réaction de dosage.

Les objectifs sont :

- être capable d'écrire la formule chimique d'un monomère ainsi que sa réaction de polycondensation et le polymère formé, savoir identifier le motif de répétition.
- connaître les particularités de ce mode de synthèse de polymères,
- savoir ce que sont le degré moyen de polymérisation en nombre ( $\overline{DP}_n$ ) et la masse molaire moyenne en nombre ( $\overline{M}_n$ ).

Et - prendre conscience de l'importance de la nature des extrémités de chaîne.

### 2. Introduction

En cours, deux modes de synthèse macromoléculaire sont étudiés :

- un mode qui procède par addition successive de molécules sur un centre actif ; il s'agit de la **polymérisation en chaîne**, comme la polymérisation radicalaire ou ionique,
- et un mode qui met en jeu une réaction chimique entre monomères possédant des groupements fonctionnels différents ; il s'agit de **polymérisation par étapes**, comme la polycondensation ou la polyaddition.

Une polymérisation par polycondensation mène à l'élaboration de macromolécules nommées polycondensats et est un procédé de synthèse très utilisé au plan industriel. Historiquement, son nom provient du fait que souvent une molécule est libérée lors de la réaction, molécule qu'il faut éliminer (par condensation) pour déplacer l'équilibre, ce qui n'est pas le cas pour une réaction de polyaddition. Les polymères de la famille des **polyesters** (alcool + acide carboxylique), des **polyamides** (amine + acide carboxylique), sont produits par polycondensation alors que les **polyuréthanes** sont synthétisés par polyaddition.

### 3. Rappels théoriques

### a) Polycondensation

Les réactions de polycondensation s'effectuent à partir de monomères au minimum difonctionnels (portant deux fonctions réactives). Si la fonctionnalité moyenne est supérieure à deux, on formera des réseaux tridimensionnels. Les monomères difonctionnels permettent donc de produire des chaînes polymères linéaires. Deux cas de figure sont possibles (figure 1). Soit ce sont deux monomères différents qui portent des fonctions réactives différentes et chacun des monomères possède les mêmes fonctions réactives (cas I : A-A + B-B). Soit un monomère unique porte les deux fonctions (cas II : A-B). C'est ce second cas qui va nous intéresser. Dans ce dernier cas, on évite alors les problèmes liés à la sur- ou sous stœchiométrie des fonctions réactives, ce qui impacte directement la nature des bouts de chaînes.

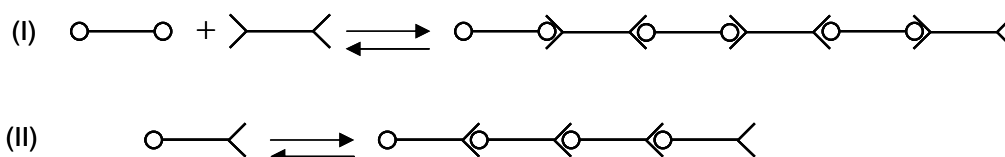


Figure 1. Types de réactions entre monomères difonctionnels.

Les réactions de polycondensation évoluent par étapes. Il y a d'abord formation de dimères, puis de trimères, de tétramères et ainsi de suite jusqu'à la formation de polymères de haute masse molaire. Le milieu réactionnel est **un mélange de molécules de différentes longueurs**, réactives et dont le **degré de polymérisation augmente avec le temps de réaction**.

### b) Longueur de chaîne

Les longueurs de chaîne des polymères sont caractérisées par deux grandeurs moyennes : le degré moyen de polymérisation en nombre,  $\overline{DP}_n$  et la masse molaire moyenne en nombre,  $\overline{M}_n$ .

Prenons le cas de la synthèse d'un polyamide (objet de ce TP), résultant de la réaction entre des fonctions amine et acide carboxylique.

Soit  $N_0$ , le nombre initial de groupements amine présents dans le milieu réactionnel et  $N$ , le nombre de groupements amine présents au temps  $t$ . La différence entre ces deux grandeurs  $N_0 - N$  représente le nombre de groupements ayant réagi au temps  $t$ . Le degré d'avancement,  $p$ , de la réaction est la fraction de groupements ayant réagi, c'est-à-dire :

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0}$$

La masse molaire des chaînes produites par polycondensation est directement reliée à l'avancement de la réaction.

Le degré de polymérisation moyen en nombre s'écrit en fonction de  $p$ :

$$DP_n = \frac{1}{(1 - p)} \text{ ou } DP_n = \frac{N_0}{N}$$

$$\text{ou } DP_n = \frac{\overline{M}_n}{M_0}$$

avec  $\overline{M}_n$  la masse molaire moyenne en nombre des chaînes polymères et  $M_0$  la masse molaire du motif de répétition (qui peut être différente de celle du monomère !).

## **4. Partie expérimentale**

Le monomère que nous allons polymériser est l'**acide 11-amino-undécanoïque (cas II)**. Le polymère obtenu sera un polyamide, le poly(undécanamide) plus communément appelé **polyamide 11 (PA 11)**. C'est un polymère commercial biosourcé (le Rilsan de la société Arkema) utilisé pour fabriquer des tuyaux industriels ou pour l'automobile (transport d'air comprimé, d'huile,...), des éléments de téléphones portables ou d'articles de sport.

### **a) Polymérisation – Procédé expérimental**

Mettre l'étuve à chauffer avec une consigne réglée à 200°C.

La réaction est effectuée à 200 °C **en masse** dans cinq coupelles en aluminium pendant des durées respectives de 5, 10, 15, 20 et 25 minutes (+ 5 minutes pour fondre le monomère). **Environ 1,5 g** de monomère solide est introduit dans chacune des coupelles (attention de bien étaler le monomère dans la coupelle) et les coupelles sont introduites de façon simultanée dans l'étuve. Le temps nécessaire à la fusion du monomère est de 5 minutes. Ce temps est décompté du temps total de réaction, (le temps initial de la réaction commence après la fusion).

Par conséquent, après 10, 15, 20, 25 et 30 minutes les coupelles sont sorties de l'étuve et le polymère est broyé très finement au mortier.

### **b) Dosage des groupements amine terminaux**

La masse molaire  $M_n$  et le  $\overline{DP}_n$  de chacun des échantillons sont déterminés par dosage des groupements amine terminaux par titrage avec une solution d'acide chlorhydrique en présence d'un indicateur coloré (bleu de thymol).

Pour ce faire, on dissoudra **entre 0,75 et 1 g** de chaque échantillon (pesé avec précision) dans des flacons en verre contenant environ 20 à 25 ml de mélange phénol – méthanol (70/30 %).

Il est important de manipuler avec précautions car le mélange phénol/méthanol **est extrêmement toxique** : utilisation de gants, de lunettes et manipulation sous hotte uniquement.

Après avoir fermé chacun des flacons en verre, chacun des mélanges est porté à 60 °C et agité jusqu'à dissolution complète du polymère, en utilisant la plaque chauffante adaptée.

Après avoir ramenée la solution à température ambiante en posant chacun des flacons sur la table sous la hotte, un dosage de chacune de ces solutions est effectué avec une solution de HCl (par incréments de 0,2 ml) en présence du bleu de Thymol (une pointe de spatule ajoutée dans le milieu réactionnel suffit). Doser également le monomère non passé à l'étuve. Utiliser une concentration en acide chlorhydrique de 1 N pour le dosage du polymère et 0,1 N pour tous les polymères. Le monomère

peut être facilement solubilisé dans le mélange phénol – méthanol à température ambiante. Le saut de pH se visualise lorsque le milieu réactionnel passe **de l'orange au rose foncée**.

## **5. Exploitation des résultats (feuille de résultats et compte-rendu)**

- Dessinez la formule chimique de l'acide 11-undécanoïque
- Ecrivez la réaction de polycondensation produisant le polyamide 11. N'oubliez pas de représenter les bouts de chaîne.
- Quels sont les avantages d'utiliser ce monomère par rapport à l'utilisation d'un diacide carboxylique mélangé à une diamine ?
- Le polyamide se solubilise difficilement dans les solvants classiques : expliquer pourquoi.
- Expliquer pourquoi le mélange phénol-méthanol est un bon solvant du polyamide.
- Quels sont les intérêts d'effectuer la réaction de polymérisation à 200 °C ?
- Rappelez les définitions de  $\overline{DP}_n$  et  $\overline{M}_n$ . Expliquez clairement ce que ces grandeurs représentent.
- Donner la réaction chimique qui a lieu pendant le dosage. Justifier le changement de concentration de la solution d'acide utilisée pour effectuer le dosage.
- Partant des définitions précédemment données et sachant que vous dosez les fonctions amine du matériau, donner les formules littérales permettant de déterminer la masse molaire moyenne en nombre  $\overline{M}_n$  et le  $\overline{DP}_n$  (en fonction du nombre de mol d'amine dosés, de la masse initiale dosée et de la masse molaire du motif de répétition) des échantillons que vous avez synthétisés.
- A partir de ces formules, calculer numériquement  $\overline{DP}_n$  et  $\overline{M}_n$  des polymères et du monomère non réagi. Commentez vos résultats.
- Vos commentaires sur ce TP ?

oOo

## SECURITE

Le port d'une blouse en coton et de lunettes de sécurité est obligatoire pendant le TP.  
Toutes les manipulations de solvants se font avec des gants et sous la hotte.

### Les pictogrammes

Sur tous les flacons de produits chimiques figurent obligatoirement un ou plusieurs des pictogrammes suivants. Ils servent à identifier les produits dangereux ;

Tableau VI : **Symboles et indications de danger**



**explosif**



**comburant**



**inflammable**



**toxicité aiguë**



**toxicité maximale ou CMR**



**nocif ou irritant**



**corrosif**



**dangereux pour l'environnement**



**gaz sous pression**

### Les étiquettes

Elles sont présentes sur l'emballage des produits chimiques et elles vous indiquent tout ce qu'il faut savoir pour apprivoiser un produit.



## **Les phrases H et P**

Elles s'ajoutent aux pictogrammes, toujours selon les directives internationales. On peut trouver le sens des phrases H et P dans les catalogues de produits chimiques.

**Les phrases de risque ("phrases H")** sont des indications présentes sur les étiquettes de produits chimiques, qui indiquent les risques encourus lors de leur manipulation. Elles se présentent sous la forme d'un H suivi d'un ou de plusieurs nombres, chacun correspondant à un risque particulier.

Les **conseils de prudence ("phrases P")** conseillent l'utilisateur quant aux précautions à prendre lors de leur manipulation ou utilisation de produits chimiques : **F** suivi d'un ou de plusieurs nombres, chacun correspondant à un conseil particulier.

**Les phrases de risque ("phrases H")** sont des indications présentes sur les étiquettes de produits chimiques, qui indiquent les risques encourus lors de leur manipulation. Elles se présentent sous la forme d'un H suivi d'un ou de plusieurs nombres, chacun correspondant à un risque particulier.

Les **conseils de prudence ("phrases P")** conseillent l'utilisateur quant aux précautions à prendre lors de leur manipulation ou utilisation de produits chimiques : **F** suivi d'un ou de plusieurs nombres, chacun correspondant à un conseil particulier.

## ***Phrases de risque H***

|   |
|---|
| <b>H200</b> – Explosif instable.  |
| <b>H201</b> – Explosif; danger d'explosion en masse.  |
| <b>H202</b> – Explosif; danger sérieux de projection.   |
| <b>H203</b> – Explosif; danger d'incendie, d'effet de souffle ou de projection.                     |
| <b>H204</b> – Danger d'incendie ou de projection.   |
| <b>H205</b> – Danger d'explosion en masse en cas d'incendie.  |
| <b>H220</b> – Gaz extrêmement inflammable.  |
| <b>H221</b> – Gaz inflammable.  |
| <b>H222</b> – Aérosol extrêmement inflammable.  |
| <b>H223</b> – Aérosol inflammable.  |
| <b>H224</b> – Liquide et vapeurs extrêmement inflammables.  |
| <b>H225</b> – Liquide et vapeurs très inflammables.   |
| <b>H226</b> – Liquide et vapeurs inflammables.  |
| <b>H228</b> – Matière solide inflammable.   |
| <b>H240</b> – Peut exploser sous l'effet de la chaleur.   |
| <b>H241</b> – Peut s'enflammer ou exploser sous l'effet de la chaleur.                              |
| <b>H242</b> – Peut s'enflammer sous l'effet de la chaleur.  |
| <b>H250</b> – S'enflamme spontanément au contact de l'air.  |
| <b>H251</b> – Matière auto-échauffante; peut s'enflammer.   |
| <b>H252</b> – Matière auto-échauffante en grandes quantités; peut s'enflammer.                      |
| <b>H260</b> – Dégage au contact de l'eau des gaz inflammables qui peuvent s'enflammer spontanément. |
| <b>H261</b> – Dégage au contact de l'eau des gaz inflammables.                                      |
| <b>H270</b> – Peut provoquer ou aggraver un incendie; comburant.                                    |
| <b>H271</b> – Peut provoquer un incendie ou une explosion; comburant puissant.                      |
| <b>H272</b> – Peut aggraver un incendie; comburant.   |
| <b>H280</b> – Contient un gaz sous pression; peut exploser sous l'effet de la chaleur.              |
| <b>H281</b> – Contient un gaz réfrigéré; peut causer des brûlures ou blessures cryogéniques.        |
| <b>H290</b> – Peut être corrosif pour les métaux.   |
| <b>H300</b> – Mortel en cas d'ingestion.  |

|  |
|--|
| <b>H301</b> – Toxique en cas d'ingestion.  |
| <b>H302</b> – Nocif en cas d'ingestion.  |
| <b>H304</b> – Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires.                              |
| <b>H310</b> – Mortel par contact cutané.   |
| <b>H311</b> – Toxique par contact cutané.  |
| <b>H312</b> – Nocif par contact cutané.  |
| <b>H314</b> – Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves.  |
| <b>H315</b> – Provoque une irritation cutanée.   |
| <b>H317</b> – Peut provoquer une allergie cutanée.   |
| <b>H318</b> – Provoque des lésions oculaires graves.   |
| <b>H319</b> – Provoque une sévère irritation des yeux.   |
| <b>H330</b> – Mortel par inhalation.   |
| <b>H331</b> – Toxique par inhalation.  |
| <b>H332</b> – Nocif par inhalation.  |
| <b>H334</b> – Peut provoquer des symptômes allergiques ou d'asthme ou des difficultés respiratoires par inhalation.            |
| <b>H335</b> – Peut irriter les voies respiratoires.  |
| <b>H336</b> – Peut provoquer somnolence ou vertiges.   |
| <b>H340</b> – Peut induire des anomalies génétiques.   |
| <b>H341</b> – Susceptible d'induire des anomalies génétiques.  |
| <b>H350</b> – Peut provoquer le cancer.  |
| <b>H351</b> – Susceptible de provoquer le cancer.  |
| <b>H360</b> – Peut nuire à la fertilité ou au fœtus.   |
| <b>H361</b> – Susceptible de nuire à la fertilité ou au fœtus.   |
| <b>H362</b> – Peut être nocif pour les bébés nourris au lait maternel.   |
| <b>H370</b> – Risque avéré d'effets graves pour les organes.   |
| <b>H371</b> – Risque présumé d'effets graves pour les organes.   |
| <b>H372</b> – Risque avéré d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée.   |
| <b>H373</b> – Risque présumé d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée. |
| <b>H400</b> – Très toxique pour les organismes aquatiques.   |
| <b>H410</b> – Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.                          |
| <b>H411</b> – Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.                               |
| <b>H412</b> – Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.                                 |
| <b>H413</b> – Peut être nocif à long terme pour les organismes aquatiques.   |
| <b>EUH 001</b> – Explosif à l'état sec.  |
| <b>EUH 006</b> – Danger d'explosion en contact ou sans contact avec l'air.   |
| <b>EUH 014</b> – Réagit violemment au contact de l'eau.  |
| <b>EUH 018</b> – Lors de l'utilisation, formation possible de mélange vapeur-air inflammable/explosif.                         |
| <b>EUH 019</b> – Peut former des peroxydes explosifs.  |
| <b>EUH 044</b> – Risque d'explosion si chauffé en ambiance confinée.   |
| <b>EUH 029</b> – Au contact de l'eau, dégage des gaz toxiques.   |
| <b>EUH 031</b> – Au contact d'un acide, dégage un gaz toxique.   |
| <b>EUH 032</b> – Au contact d'un acide, dégage un gaz très toxique.  |
| <b>EUH 066</b> – L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau.                                      |
| <b>EUH 070</b> – Toxique par contact oculaire.   |
| <b>EUH 071</b> – Corrosif pour les voies respiratoires.  |
| <b>EUH 059</b> – Dangereux pour la couche d'ozone.   |
| <b>EUH 201</b> – Contient du plomb. Ne pas utiliser sur les objets susceptibles d'être mâchés ou sucés par des enfants.        |

|   |
|---|
| <b>EUH 201A</b> – Attention! Contient du plomb.   |
| <b>EUH 202</b> – Cyanoacrylate. Danger. Colle à la peau et aux yeux en quelques secondes. À conserver hors de portée des enfants.   |
| <b>EUH 203</b> – Contient du chrome (VI). Peut produire une réaction allergique.  |
| <b>EUH 204</b> – Contient des isocyanates. Peut produire une réaction allergique.   |
| <b>EUH 205</b> – Contient des composés époxydiques. Peut produire une réaction allergique.  |
| <b>EUH 206</b> – Attention! Ne pas utiliser en combinaison avec d'autres produits. Peut libérer des gaz dangereux (chlore).   |
| <b>EUH 207</b> – Attention! Contient du cadmium. Des fumées dangereuses se développent pendant l'utilisation. Voir les informations fournies par le fabricant. Respectez les consignes de sécurité. |
| <b>EUH 208</b> – Contient . Peut produire une réaction allergique.  |
| <b>EUH 209</b> – Peut devenir facilement inflammable en cours d'utilisation.  |
| <b>EUH 209A</b> – Peut devenir inflammable en cours d'utilisation.  |
| <b>EUH 210</b> – Fiche de données de sécurité disponible sur demande.   |
| <b>EUH 401</b> – Respectez les instructions d'utilisation pour éviter les risques pour la santé humaine et l'environnement.   |

#### *Phrases de prudence P*

|   |
|---|
| <b>P101</b> – En cas de consultation d'un médecin, garder à disposition le récipient ou l'étiquette.              |
| <b>P102</b> – Tenir hors de portée des enfants.   |
| <b>P103</b> – Lire l'étiquette avant utilisation.   |
| <b>P201</b> – Se procurer les instructions avant utilisation.   |
| <b>P202</b> – Ne pas manipuler avant d'avoir lu et compris toutes les précautions de sécurité.                    |
| <b>P210</b> – Tenir à l'écart de la chaleur/des étincelles/des flammes nues/des surfaces chaudes. – Ne pas fumer. |
| <b>P211</b> – Ne pas vaporiser sur une flamme nue ou sur toute autre source d'ignition.                           |
| <b>P220</b> – Tenir/stocker à l'écart des vêtements/.../matières combustibles                                     |
| <b>P221</b> – Prendre toutes précautions pour éviter de mélanger avec des matières combustibles...                |
| <b>P222</b> – Ne pas laisser au contact de l'air.   |
| <b>P223</b> – Éviter tout contact avec l'eau, à cause du risque de réaction violente et d'inflammation spontanée. |
| <b>P230</b> – Maintenir humidifié avec...   |
| <b>P231</b> – Manipuler sous gaz inerte.  |
| <b>P232</b> – Protéger de l'humidité.   |
| <b>P233</b> – Maintenir le récipient fermé de manière étanche.  |
| <b>P234</b> – Conserver uniquement dans le récipient d'origine.   |
| <b>P235</b> – Tenir au frais.   |
| <b>P240</b> – Mise à la terre/liaison équipotentielle du récipient et du matériel de réception.                   |
| <b>P241</b> – Utiliser du matériel électrique/de ventilation/d'éclairage/.../ antidéflagrant.                     |
| <b>P242</b> – Ne pas utiliser d'outils produisant des étincelles.   |
| <b>P243</b> – Prendre des mesures de précaution contre les décharges électrostatiques.                            |
| <b>P244</b> – S'assurer de l'absence de graisse ou d'huile sur les soupapes de réduction.                         |
| <b>P250</b> – Éviter les abrasions/les chocs/.../les frottements.   |
| <b>P251</b> – Récipient sous pression: ne pas perforer, ni brûler, même après usage.                              |
| <b>P260</b> – Ne pas respirer les poussières/fumées/gaz/brouillards/vapeurs/ aérosols.                            |
| <b>P261</b> – Éviter de respirer les poussières/fumées/gaz/brouillards/vapeurs/ aérosols.                         |
| <b>P262</b> – Éviter tout contact avec les yeux, la peau ou les vêtements.  |
| <b>P263</b> – Éviter tout contact avec la substance au cours de la grossesse/pendant l'allaitement.               |
| <b>P264</b> – Se laver ... soigneusement après manipulation.  |
| <b>P270</b> – Ne pas manger, boire ou fumer en manipulant ce produit.   |
| <b>P271</b> – Utiliser seulement en plein air ou dans un endroit bien ventilé.                                    |

|   |
|---|
| <b>P272</b> – Les vêtements de travail contaminés ne devraient pas sortir du lieu de travail.   |
| <b>P273</b> – Éviter le rejet dans l'environnement.   |
| <b>P280</b> – Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/ du visage.               |
| <b>P281</b> – Utiliser l'équipement de protection individuel requis.  |
| <b>P282</b> – Porter des gants isolants contre le froid/un équipement de protection du visage/ des yeux.                                |
| <b>P283</b> – Porter des vêtements résistant au feu/aux flammes/ignifuges.  |
| <b>P284</b> – Porter un équipement de protection respiratoire.  |
| <b>P285</b> – Lorsque la ventilation du local est insuffisante, porter un équipement de protection respiratoire.                        |
| <b>P231 + P232</b> – Manipuler sous gaz inerte. Protéger de l'humidité.   |
| <b>P235 + P410</b> – Tenir au frais. Protéger du rayonnement solaire.   |
| <b>P301</b> – EN CAS D'INGESTION:   |
| <b>P302</b> – EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU:   |
| <b>P303</b> – EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU (ou les cheveux)::   |
| <b>P304</b> – EN CAS D'INHALATION:  |
| <b>P305</b> – EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX:  |
| <b>P306</b> – EN CAS DE CONTACT AVEC LES VÊTEMENTS:   |
| <b>P307</b> – EN CAS d'exposition:  |
| <b>P308</b> – EN CAS d'exposition prouvée ou suspectée:   |
| <b>P309</b> – EN CAS d'exposition ou d'un malaise:  |
| <b>P310</b> – Appeler immédiatement un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin.   |
| <b>P311</b> – Appeler un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin.   |
| <b>P312</b> – Appeler un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin en cas de malaise.   |
| <b>P313</b> – Consulter un médecin.   |
| <b>P314</b> – Consulter un médecin en cas de malaise.   |
| <b>P315</b> – Consulter immédiatement un médecin.   |
| <b>P320</b> – Un traitement spécifique est urgent (voir ... sur cette étiquette).   |
| <b>P321</b> – Traitement spécifique (voir ... sur cette étiquette).   |
| <b>P322</b> – Mesures spécifiques (voir ... sur cette étiquette).   |
| <b>P330</b> – Rincer la bouche.   |
| <b>P331</b> – NE PAS faire vomir.   |
| <b>P332</b> – En cas d'irritation cutanée:  |
| <b>P333</b> – En cas d'irritation ou d'éruption cutanée:  |
| <b>P334</b> – Rincer à l'eau fraîche/poser une compresse humide.  |
| <b>P335</b> – Enlever avec précaution les particules déposées sur la peau.  |
| <b>P336</b> – Dégeler les parties gelées avec de l'eau tiède. Ne pas frotter les zones touchées.  |
| <b>P337</b> – Si l'irritation oculaire persiste:  |
| <b>P338</b> – Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer. |

|  |
|--|
| <b>P340</b> – Transporter la victime à l'extérieur et la maintenir au repos dans une position où elle peut confortablement respirer.                                 |
| <b>P341</b> – S'il y a difficulté à respirer, transporter la victime à l'extérieur et la maintenir au repos dans une position où elle peut confortablement respirer. |
| <b>P342</b> – En cas de symptômes respiratoires:   |
| <b>P350</b> – Laver avec précaution et abondamment à l'eau et au savon.  |
| <b>P351</b> – Rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes.  |
| <b>P352</b> – Laver abondamment à l'eau et au savon.   |
| <b>P353</b> – Rincer la peau à l'eau/se doucher.   |

|  |
|--|
| <b>P360</b> – Rincer immédiatement et abondamment avec de l'eau les vêtements contaminés et la peau avant de les enlever.  |
| <b>P361</b> – Enlever immédiatement les vêtements contaminés.  |
| <b>P362</b> – Enlever les vêtements contaminés et les laver avant réutilisation  |
| <b>P363</b> – Laver les vêtements contaminés avant réutilisation.  |
| <b>P370</b> – En cas d'incendie:   |
| <b>P371</b> – En cas d'incendie important et s'il s'agit de grandes quantités:   |
| <b>P372</b> – Risque d'explosion en cas d'incendie.  |
| <b>P373</b> – NE PAS combattre l'incendie lorsque le feu atteint les explosifs.  |
| <b>P374</b> – Combattre l'incendie à distance en prenant les précautions normales.   |
| <b>P375</b> – Combattre l'incendie à distance à cause du risque d'explosion.   |
| <b>P376</b> – Obturer la fuite si cela peut se faire sans danger.  |
| <b>P377</b> – Fuite de gaz enflammé: Ne pas éteindre si la fuite ne peut pas être arrêtée sans danger.   |
| <b>P378</b> – Utiliser ... pour l'extinction.  |
| <b>P380</b> – Évacuer la zone.   |
| <b>P381</b> – Éliminer toutes les sources d'ignition si cela est faisable sans danger.   |
| <b>P390</b> – Absorber toute substance répandue pour éviter qu'elle attaque les matériaux environnants.  |
| <b>P391</b> – Recueillir le produit répandu.   |
| <b>P301 + P310</b> – EN CAS D'INGESTION: appeler immédiatement un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin.   |
| <b>P301 + P312</b> – EN CAS D'INGESTION: appeler un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin en cas de malaise.   |
| <b>P301 + P330 + P331</b> – EN CAS D'INGESTION: rincer la bouche. NE PAS faire vomir.  |
| <b>P302 + P334</b> – EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU: rincer à l'eau fraîche/poser une compresse humide.  |
| <b>P302 + P350</b> – EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU: laver avec précaution et abondamment à l'eau et au savon.   |
| <b>P302 + P352</b> – EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU: laver abondamment à l'eau et au savon.  |
| <b>P303 + P361 + P353</b> – EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU (ou les cheveux): enlever immédiatement les vêtements contaminés. Rincer la peau à l'eau/se doucher.  |
| <b>P304 + P340</b> – EN CAS D'INHALATION: transporter la victime à l'extérieur et la maintenir au repos dans une position où elle peut confortablement respirer.   |
| <b>P304 + P341</b> – EN CAS D'INHALATION: s'il y a difficulté à respirer, transporter la victime à l'extérieur et la maintenir au repos dans une position où elle peut confortablement respirer.   |
| <b>P305 + P351 + P338</b> – EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer. |
| <b>P306 + P360</b> – EN CAS DE CONTACT AVEC LES VÊTEMENTS: rincer immédiatement et abondamment avec de l'eau les vêtements contaminés et la peau avant de les enlever.   |
| <b>P307 + P311</b> – EN CAS d'exposition: appeler un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin.  |
| <b>P308 + P313</b> – EN CAS d'exposition prouvée ou suspectée: consulter un médecin.   |
| <b>P309 + P311</b> – EN CAS d'exposition ou de malaise: appeler un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin.  |
| <b>P332 + P313</b> – En cas d'irritation cutanée: consulter un médecin.  |
| <b>P333 + P313</b> – En cas d'irritation ou d'éruption cutanée: consulter un médecin.  |
| <b>P335 + P334</b> – Enlever avec précaution les particules déposées sur la peau. Rincer à l'eau fraîche/poser une compresse humide.   |
| <b>P337 + P313</b> – Si l'irritation oculaire persiste: consulter un médecin.  |
| <b>P342 + P311</b> – En cas de symptômes respiratoires: appeler un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin.  |
| <b>P370 + P376</b> – En cas d'incendie: obturer la fuite si cela peut se faire sans danger.  |
| <b>P370 + P378</b> – En cas d'incendie: utiliser ... pour l'extinction.  |
| <b>P370 + P380</b> – En cas d'incendie: évacuer la zone.   |
| <b>P370 + P380 + P375</b> – En cas d'incendie: évacuer la zone. Combattre l'incendie à distance à cause du risque d'explosion.   |

|  |
|--|
| <b>P371 + P380 + P375</b> – En cas d'incendie important et s'il s'agit de grandes quantités: évacuer la zone. Combattre l'incendie à distance à cause du risque d'explosion. |
| <b>P401</b> – Stocker ...  |
| <b>P402</b> – Stocker dans un endroit sec.   |
| <b>P403</b> – Stocker dans un endroit bien ventilé.  |
| <b>P404</b> – Stocker dans un récipient fermé.   |
| <b>P405</b> – Garder sous clef.  |
| <b>P406</b> – Stocker dans un récipient résistant à la corrosion/récipient en ... avec doublure intérieure résistant à la corrosion.   |
| <b>P407</b> – Maintenir un intervalle d'air entre les piles/palettes.  |
| <b>P410</b> – Protéger du rayonnement solaire.   |
| <b>P411</b> – Stocker à une température ne dépassant pas ... oC/... oF.  |
| <b>P412</b> – Ne pas exposer à une température supérieure à 50 oC/122 oF.  |
| <b>P413</b> – Stocker les quantités en vrac de plus de ... kg/... lb à une température ne dépassant pas ... oC/... oF.   |
| <b>P420</b> – Stocker à l'écart des autres matières.   |
| <b>P422</b> – Stocker le contenu sous ...  |
| <b>P402 + P404</b> – Stocker dans un endroit sec. Stocker dans un récipient fermé.   |
| <b>P403 + P233</b> – Stocker dans un endroit bien ventilé. Maintenir le récipient fermé de manière étanche.  |
| <b>P403 + P235</b> – Stocker dans un endroit bien ventilé. Tenir au frais.   |
| <b>P410 + P403</b> – Protéger du rayonnement solaire. Stocker dans un endroit bien ventilé.  |
| <b>P410 + P412</b> – Protéger du rayonnement solaire. Ne pas exposer à une température supérieure à 50 oC/ 122 oF.   |
| <b>P411 + P235</b> – Stocker à une température ne dépassant pas ... oC/... oF. Tenir au frais.   |
| <b>P501</b> – Éliminer le contenu/récipient dans ...   |

Les produits CMR (Cancérogène, Mutagène et toxique pour la Reproduction) sont identifiés .:

- H340** : Peut induire des anomalies génétiques (remplace R46).
- H341** : Susceptible d'induire des anomalies génétiques (remplace R68).
- H350** : Peut provoquer le cancer (remplace R45, R49).
- H351** : Susceptible de provoquer le cancer (remplace R40).
- H360** : Peut nuire à la fertilité ou au fœtus (remplace R60, R61).
- H361** : Susceptible de nuire à la fertilité ou au fœtus (remplace R62, R63).
- H362** : Peut être nocif pour les bébés nourris au lait maternel (remplace R64).

*Au laboratoire, ils sont actuellement représentés par un pictogramme qui est un crabe*



*donc il faut les manipuler sous une hotte avec le port des lunettes, d'une blouse et des gants. Et avertir son entourage lors de son utilisation. Ils sont mis dans des armoires de sécurité spéciales CMR.*

oOo