

République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de
l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique Université A.
MIRA – BEJAIA
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



POLYCOPIÉ DE COURS

CARACTÉRISATION DES POLYMÈRES

Présenté par
Dr. HAMOUR Noura

Cours destinés aux étudiants Master 2

Domaine : Sciences et Technologies

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Polymères

Sommaire	
PREAMBULE	
Chapitre 1 : Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	
1. Généralités sur les spectres électromagnétiques	01
1.1. Définition d'un spectre	01
1.2. Rappel théorique	01
1.3. Spectre électromagnétique	01
1.4. Interaction radiation électromagnétique-matière	03
1.5. Phénomènes spectroscopiques	04
1.6. Domaines d'application de la spectroscopie	05
2. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	05
2.1. Introduction	05
2.2. Principe	06
2.3. Spectre RMN	07
2.4. Blindage des noyaux	09
2.5. Facteurs influençant δ	11
2.6. Appareillage	11
Chapitre 2 : Diffraction des rayons X (DRX)	
1. Introduction	13
2. Principes de la DRX	13
3. Spectre	16
4. Diffraction des RX sur poudres	16
5. Production des rayons X	17
6. Absorption des rayons x	18
7. Appareillage	19
7.1. Diffractomètre	19
7.2. Traitement et interprétation des données	20
7.3. Taux de cristallinité (X%)	21
Chapitre 3 : Caractérisation thermique par analyse thermogravimétrie (ATG), analyse enthalpique différentielle (DSC)	
1. Caractérisation thermiques	22
1.1. Domaines d'applications de l'analyse thermique	22
1.2. Analyse thermique thermogravimétrie (ATG)	22
1.2.1. Principe	23
1.2.2. Allure théorique de courbe obtenue par ATG	25
1.2.3. Interprétation cinétique d'une courbe ATG	27
1.2.4. Quelques applications pour la thermogravimétrie	28
1.2.5. Caractérisation de la dégradation thermique des matériaux et détermination de la stabilité des matériaux	28
1.3. Analyse enthalpique différentielle (DSC)	28
1.3.1. Principe	28

Chapitre 4 : Caractérisation des polymères par chromatographie en phase gazeuse (CPG)	
1. Méthodes Chromatographiques	38
1.1. Historique	38
1.2. Définition	38
1.3. Principe	38
1.4. Types de chromatographie	39
2. La chromatographie sur colonne en phase gazeuse (CPG)	39
2.1. Principe d'une installation de CPG	40
2.2. Description d'un chromatographe	40
2.3. Gaz	41
2.4. Injecteur	41
2.5. Colonne (phase stationnaire)	42
2.6. Four	43
2.7. Détecteur	44
2.8. En pratique	45
2.9. Analyse quantitative en CPG	46
3. Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)	46
3.1. Principe	46
3.2. Appareillage	47
4. Chromatographie échangeuse d'ions	50
Chapitre 5 : Caractérisation des polymères par diffusion de la lumière	
1. Diffusion de la lumière	54
1.1. Définition	55
2. Diffusion de la lumière par une surface rugueuse	55
2.1 Représentation d'une surface rugueuse	56
2.1.1 Paramètres caractérisant la rugosité	57
2.1.2 Modélisation de la lumière diffusée par une surface rugueuse	58
2.1.3. Diffusion de la lumière par particule	60
Chapitre 6 : Caractérisation mécanique des polymères	
1. Essais Mécaniques	64
2. Normalisation des essais mécaniques	64
3. Essai de traction	64
3.1. Principe de l'essai de traction	65
4. Essai de choc	70
4.1. Historique	70
4.2. Définition de l'essai du choc	71
4.3. Principe d'essai	71
4.4. Eprouvettes pour la résilience	71
4.4.1. Eprouvettes CHARPY U	71
4.4.2. Eprouvette Mesnager	72

4.4.3. Epreuve DVM	72
4.4.4. Epreuves CHARPY V	72
4.5. Photo d'un mouton pendule Charpy	73
4.6. Schématisation de l'essai de résilience	73
4.7. Calcul de la résistance Kcv	74
4.8. Différents types d'épreuves CHARPY V	74
4.9. Pendule d'impact, 25 Nm	74
4.9.1. Description d'un mouton pendule Charpy	74
4.9.2. Essais	74
4.9.3. Conception de l'appareil	75
Chapitre 7 : Microscopie électronique à balayage (MEB)	
1. Définition	76
2. Différents types de microscopie	76
2.1. Microscopie optique (MO)	76
2.2. Microscopie électronique (ME)	76
2.3. Différentes d'interactions électron/ matière pour MET/MEB	77
2.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	78
2.4.1 Définition	78
2.4.2 Principe	78
2.4.3. Appareillage	79
2.4.4. Caractéristiques du microscopie électronique à balayage	80
2.4.5 Préparation des échantillons	81
2.4.6. Application de la microscopie électronique à balayage (MEB)	81
Références Bibliographiques	

PREAMBULE

Le présent polycopié constitue un support pédagogique d'une grande importance, destiné aux étudiants de master en génie des procédés des polymères ainsi que ceux en master en matériaux. Il pourra aussi être consulté avantageusement par ceux qui ressentent le besoin de mettre à jour leurs connaissances dans ce domaine. Pour une meilleure compréhension de cours, les étudiants doivent avoir des pré requis concernant la connaissance aux différents aspects fondamentaux de la chimie organique, macromoléculaire ainsi que la physico-chimie des polymères afin de permettre à l'étudiant de répondre aux besoins des différents secteurs de la recherche, de santé et de l'environnement.

Dans ce contexte, le cours est simplifié et structuré en cinq chapitres : le premier concerne la caractérisation des polymères par RMN qui permet de déterminer la structure d'une molécule organique. Dans le second chapitre est abordée, la caractérisation des polymères par DRX qui permet d'obtenir des informations quantitatives sur l'arrangement des éléments d'un matériau polymère, ainsi que des informations qualitatives pour identifier les composés cristallins et leurs formes, en mesurant la diffraction de rayons X sur ces derniers. Avoir des informations précises sur la structure cristalline d'un matériau est essentielle pour comprendre ses propriétés physiques et chimiques. Le troisième chapitre accède à la caractérisation thermique des polymères par analyse thermogravimétrie (ATG), analyse enthalpique différentielle (DSC) qui mesure les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence inerte. Le quatrième chapitre est consacré à la caractérisation des polymères par CPG qui repose sur l'équilibre de partage des analytes entre une phase stationnaire et une phase mobile gazeuse. La séparation des analytes repose sur la différence d'affinité de ces composés pour la phase mobile et pour la phase stationnaire. Le cinquième chapitre aborde la caractérisation des polymères par diffusion de la lumière. Le chapitre six est basé sur la caractérisation mécanique des polymères, le dernier chapitre consacré aux définitions et aux applications de la microscopie électronique à balayage (MEB)

Objectifs de l'enseignement

- ✓ Consiste en la connaissance des techniques de caractérisation des matériaux polymères et assimiler les notions de base dans la synthèse et le comportement des macromolécules.
- ✓ Permettre d'avoir un outil de travail et de référence recouvrant les connaissances qui leur sont demandées

Chapitre 1 : Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

1. Généralités sur les spectres électromagnétiques

La spectroscopie est l'étude des interactions d'un rayonnement électromagnétique avec des ensembles de molécules ; la spectroscopie d'absorption est la plus répandue. Des quantum d'énergies apportées par les ondes électromagnétiques frappent l'échantillon et sont absorbés.

La quantité d'énergie absorbée dépend de la longueur d'onde du faisceau incident puisque suivant la valeur de la fréquence ν de la radiation électromagnétique, différentes transitions peuvent se produire entre les divers états d'énergie propre aux molécules de l'échantillon. La spectroscopie fournit des informations sur l'identité, la structure et les niveaux énergétiques des atomes et des molécules du fait de l'interaction des rayonnements électromagnétiques avec la matière. Pratiquement les techniques spectrales sont utilisées pour l'identification d'un composé organique.

1.1. Définition d'un spectre

Sur un axe, tracé en abscisse, sont portées les longueurs d'onde ou les fréquences des énergies pour lesquelles la molécule a présenté des interactions. A chacune de ces longueurs d'onde va apparaître un signal nommé pic, rai, bande ou massif, selon son aspect. L'ensemble constitue le spectre.

1.2. Rappel théorique

Une onde électromagnétique comporte à la fois un champ électrique et un champ magnétique oscillant à la même fréquence. Ces deux champs, perpendiculaires l'un par rapport à l'autre se propagent dans un milieu selon une direction orthogonale. La propagation de ces ondes s'effectue à une vitesse qui dépend du milieu considéré. Dans le vide, la vitesse de propagation est égale à $3 \cdot 10^8$ m/s.

Les ondes électromagnétiques sont généralement caractérisées par les grandeurs suivantes :

- La fréquence (ν) : exprimée généralement en Hz
- Longueur d'onde (λ) : exprimé généralement en nm $\lambda = c/\nu$
- Nombre d'onde (σ ou $\bar{\nu}$) : exprimé généralement en cm^{-1} $\bar{\nu} = 1/\lambda$
- L'énergie (E) : exprimée en Joule (J) $E = h \cdot \nu$

1.3. Spectre électromagnétique

Le spectre électromagnétique représente la répartition des ondes électromagnétiques en fonction de leur longueur d'onde, de leur fréquence ou bien encore de leur énergie (figure ci-dessous).

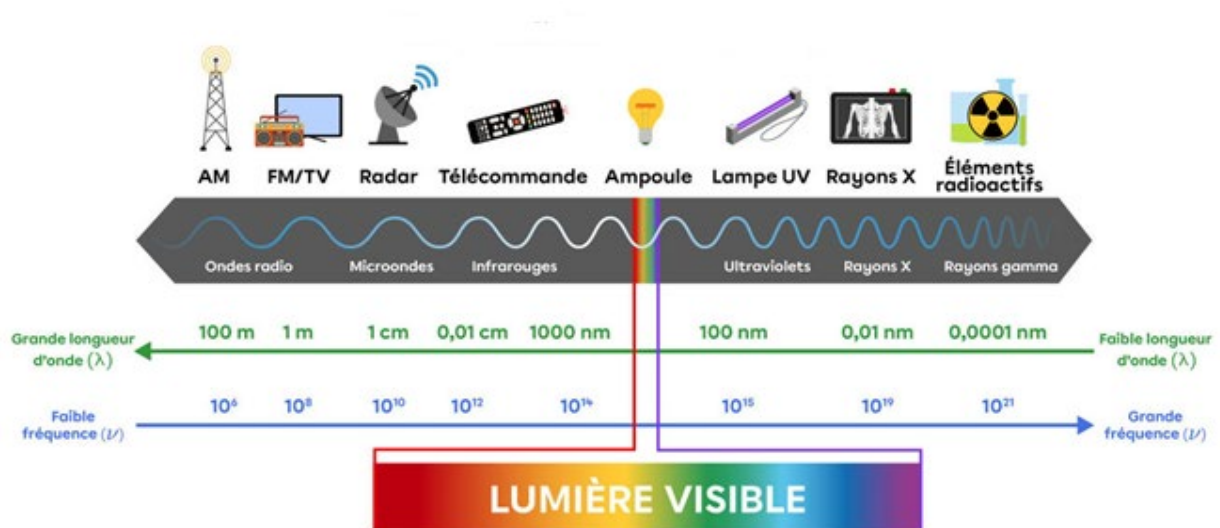


Figure 1 : Spectre électromagnétique.

+ Les rayons gamma (γ)

Ils sont dus aux radiations émises par les éléments radioactifs, très énergétiques ; ils traversent facilement la matière et ils sont très dangereux pour les cellules vivantes. Leurs longueurs d'onde s'étendent de 10^{-14} à 10^{-12} m.

+ Les rayons X

Rayonnements très énergétiques traversant plus ou moins facilement les corps matériels et un peu moins nocifs que les rayons gamma. Ils sont utilisés notamment en médecine pour les radiographies et dans l'industrie. Les rayons X ont des longueurs d'onde comprises entre un 10^{-12} et 10^{-8} m.

+ Les ultraviolets

Rayonnements qui restent assez énergétiques, ils sont nocifs pour la peau. Leurs longueurs d'onde s'échelonnent de 10^{-8} à $4 \cdot 10^{-7}$ m.

+ Le domaine visible

Correspond à la partie très étroite du spectre électromagnétique perceptible par notre œil. Il s'étend de $4 \cdot 10^{-7}$ (lumière bleue) à $8 \cdot 10^{-7}$ (lumière rouge).

+ L'infrarouge

Rayonnement émis par tous les corps dont la température est supérieure au zéro absolu. La gamme des infrarouges couvre les longueurs d'onde allant de $8 \cdot 10^{-7}$ à 10^{-3} m.

+ Les ondes radio

Ce domaine de longueurs d'onde est le plus vaste du spectre électromagnétique et concerne les ondes qui ont les plus basses fréquences. Il s'étend des longueurs d'onde de quelques cm à plusieurs km.

1.4. Interaction radiation électromagnétique-matière

A. Energie de molécule

La molécule possède un mouvement interne des électrons, un mouvement de rotation et un mouvement de vibration des atomes. Tous ces mouvements sont quantifiés. On remarque que les mouvements de translation ne sont pas quantifiés et on ne le prend pas en compte. L'énergie d'une molécule en première approximation (approximation de born – oppenheimer) est écrite sous la forme suivante :

$$E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}$$

E_{el} : énergie électronique (mouvement des électrons)

E_{vib} : énergie vibrationnelle (Oscillation de noyaux)

E_{rot} : énergie rotationnelle (rotation d'ensemble de la molécule) Ces trois énergies ont des ordres de grandeurs très différents : $E_{el} \gg E_{vib} \gg E_{rot}$

Les niveaux d'énergie électronique, vibrationnelle et rotationnelle sont représentés par un diagramme énergétique et par des nombres quantiques n , v et J .

n : nombre quantique électronique ;

v : nombre quantique vibrationnelle ;

J : nombre quantique rotationnelle.

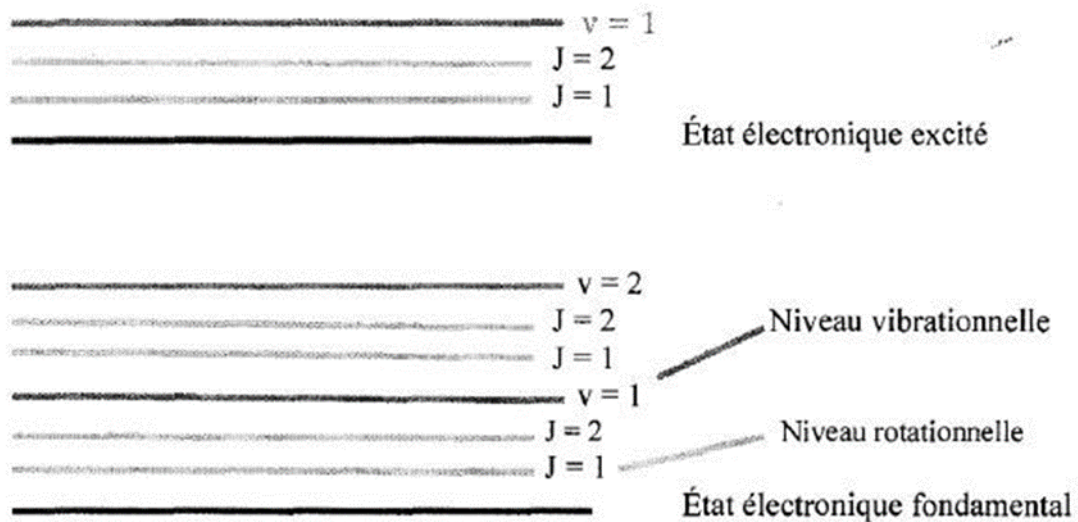


Figure 2 : Diagramme énergétique.

Il est important de retenir que les différences d'énergie entre les niveaux d'énergie (de même nature) sont très différentes :

$$\Delta E_{el} \gg \Delta E_{vib} \gg \Delta E_{rot}$$

1.5. Phénomènes spectroscopiques

✓ Absorption

Si une matière est soumise à l'action d'un faisceau de lumière d'énergie donnée, un photon peut être absorbé. Le système passe du niveau d'énergie E_i au niveau d'énergie E_f .

$$h\nu = E_f - E_i$$

$$E_f > E_i$$

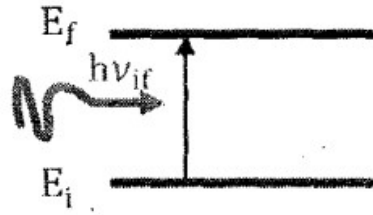


Figure 3 : Schéma illustre le processus d'absorption.

✓ Emission

Un système d'énergie E_f peut émettre spontanément un photon pour descendre sur un niveau inférieur E_i tel que :

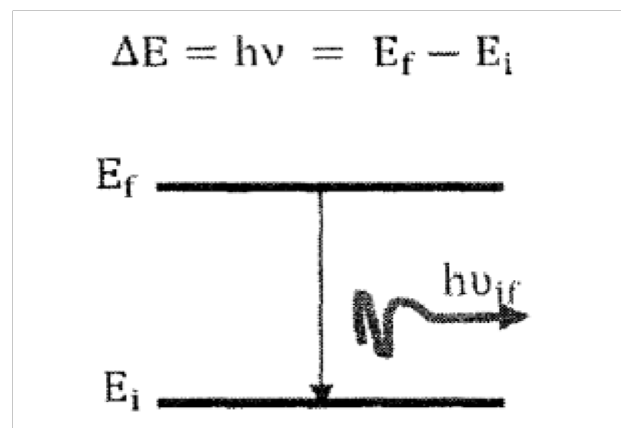


Figure 4 : Schéma illustre le processus d'émission

✓ Diffusion

Le choc entre la matière et une radiation de fréquence ν_0 peut renvoyer le photon dans une autre direction avec ou sans modification de son énergie, on dit qu'il y a une **diffusion**.

- Lorsque l'énergie des ondes diffusées reste inchangée par rapport à l'énergie des ondes excitatrices, le choc est dit élastique. Ceci correspond à la diffusion Rayleigh ou diffusion élastique ($\nu_0 = \nu_d$).

ν_d : fréquence de l'onde diffusée

- Lorsque l'énergie des ondes diffusées change par rapport à l'énergie des ondes excitatrices, le choc est dit inélastique. Ce phénomène porte le nom de **diffusion Raman** ou **diffusion inélastique**.

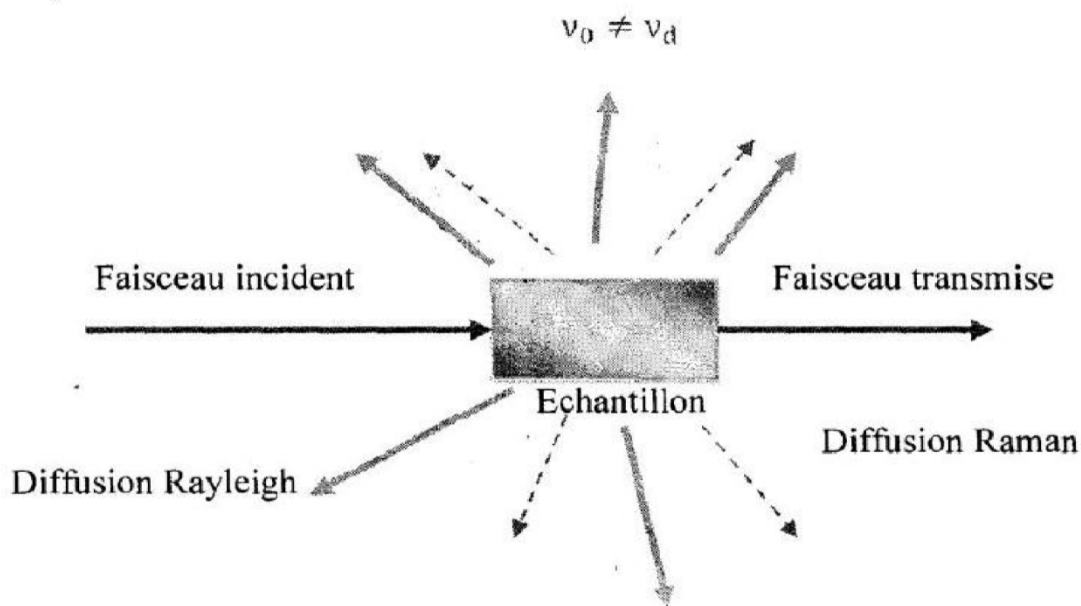


Figure 5 : Schéma du processus de diffusion.

1.6. Domaines d'application de la spectroscopie

Les applications des techniques spectrométriques couvrent différents domaines :

- ✓ Domaines d'analyse en biochimie et toxicologie ;
- ✓ Domaines d'analyse environnementale ;
- ✓ Domaine industriel (industrie pharmaceutique, chimique,...). La spectroscopie permet de :
 - Identifier les molécules
 - Déterminer la structure des composées.
 - Faire une étude cinétique d'une réaction ou dosage
 - Déterminer les mécanismes réactionnels
 - Faire des analyses médicales (IRM, scintigraphie, mammographie,...)

2. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

2.1. Introduction

La RMN constitue actuellement la technique la plus puissante et la plus générale d'analyse structurale des composés organiques. Elle précise la formule développée et la stéréochimie des molécules. Elle revêt une importance particulière en chimie organique, en biochimie et en chimie macromoléculaire (polymères, gels, matériaux). Elle a fait également ses preuves dans la caractérisation de molécules biologiques et minérales (verres, céramiques...) et a trouvé des applications dans les domaines agroalimentaire (contrôle de qualité) et pharmaceutique.

Enfin, l'imagerie médicale RMN (dite IRM), connue du grand public, ainsi que la RMN in vivo se développent fortement aujourd'hui.

2.2. Principe

On place un échantillon de matière dans un champ magnétique intense de valeur B_0 (de quelques Tesla). L'appareil émet une série d'impulsions d'ondes radio, de fréquence ν donnée, qui interagissent avec les noyaux d'hydrogène. Les protons entrent en résonance et vibrent à cette fréquence ν . En retournant à leur état initial, les protons émettent une onde électromagnétique qui est enregistrée puis traitée afin d'obtenir le spectre RMN.

La RMN repose sur la propriété appelée le magnétisme nucléaire, qu'ont certains atomes, possédant un moment de spin I non nul (c'est-à-dire un nombre de masse A et/ou un numéro atomique Z impairs), de pouvoir prendre plusieurs orientations bien définies, auxquelles correspondent des niveaux d'énergie distincts, quand ils sont placés dans un champ magnétique B_0 .

- L'un de basse énergie, si le moment magnétique est parallèle et de même sens que le champ extérieur,
- L'autre d'énergie plus élevée, si le sens est contraire.

La différence d'énergie ΔE entre ces deux états est proportionnelle au champ extérieur. La transition du niveau bas au niveau haut peut avoir lieu par absorption d'une radiation de fréquence ν telle que $\Delta E = h\nu$.

Lorsque la transition a lieu, on dit qu'il y a résonance du noyau.

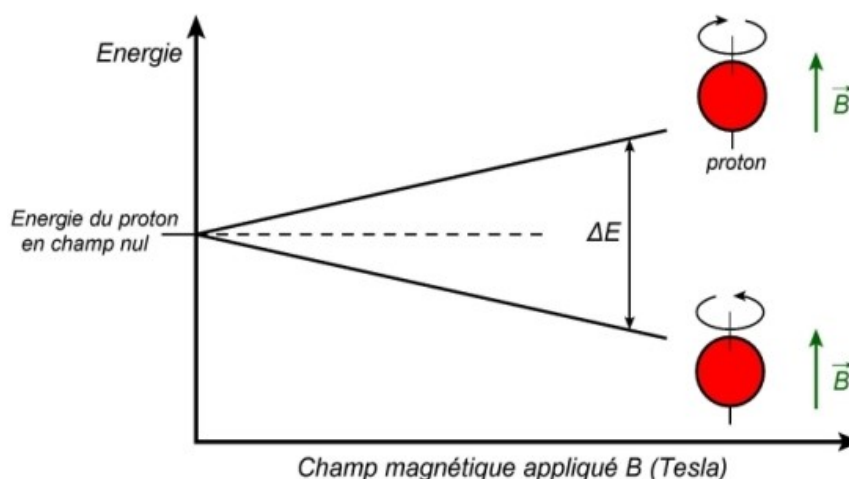
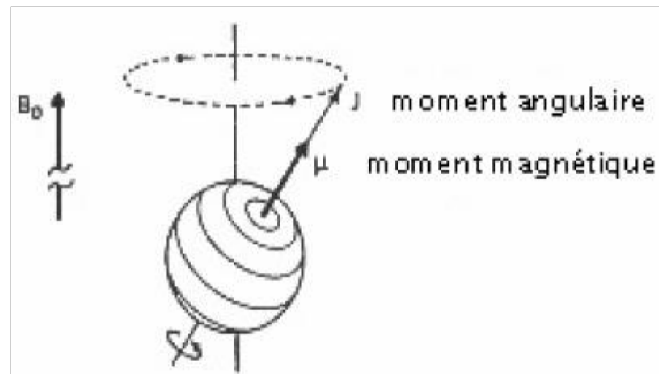


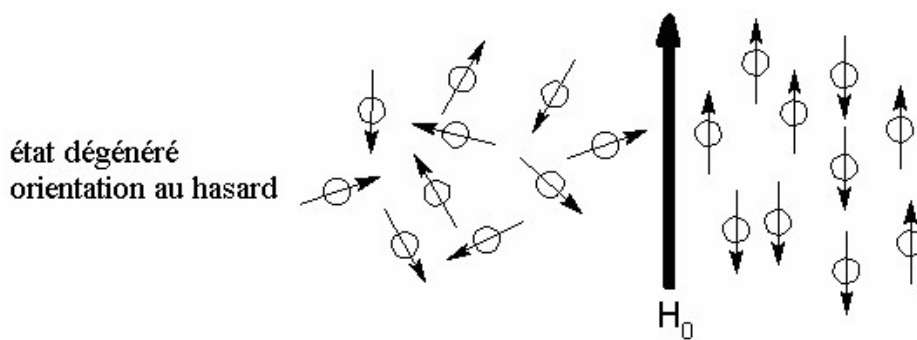
Figure 6 : Différence d'énergie entre les états de spin α et β du noyau d'hydrogène selon la puissance du champ magnétique externe.

Par exemples, les noyaux ^{13}C ($A=13$ et $Z=6$) et ^{19}F ($A=19$ et $Z=9$) donneront un signal de résonance, alors que les noyaux ^{12}C ($A=12$ et $Z=6$) et ^{16}O ($A=16$ et $Z=8$) ne peuvent pas être étudiés par RMN.

Un spin nucléaire: de manière imagée, on peut voir le spin comme une rotation d'une particule sur elle-même.



En absence de champ magnétique externe, les moments magnétiques de spin sont orientés au hasard. Par contre, sous l'action d'un champ magnétique statique H_0 , ces moments vont s'aligner selon la direction du champ imposé.



La sensibilité varie suivant les noyaux. Ainsi, le proton ^1H (abondance isotopique 99.98%) ou le noyau ^{19}F (abondance isotopique 100%) sont plus faciles à détecter que le noyau ^{13}C en raison de sa faible abondance isotopique (1.1%) et de par sa nature. Les trois principaux noyaux étudiés en RMN sont le proton ^1H , le carbone ^{13}C et le phosphore ^{31}P . Néanmoins, depuis quelques années, on tend à généraliser les études vers d'autres noyaux, dits noyaux de " routine " comme par exemples, l'isotope ^{95}Mo du molybdène.....

Le principe de la RMN du proton (RMN1H) consiste à :

- utiliser un champ magnétique B_0 pour orienter les "spins" nucléaires des atomes,
- exciter ces spins par une onde radio à la fréquence de résonance, ce qui fait basculer certains spins,
- après l'excitation, les spins reviennent à leur état initial (relaxation).

2.3. Spectre RMN

Spectre RMN est constitué d'un ensemble de signaux, constitués d'un ou plusieurs pics fins. Chaque signal correspond à un atome ou groupe d'atomes d'hydrogène.

L'environnement de l'atome ou du groupe d'atomes influe sur :

- la position du signal, repérée en abscisse par une valeur appelée le déplacement chimique δ .
- la multiplicité du signal : c'est le nombre de pics le composant.
- Une courbe d'intégration se superpose au spectre. Elle est constituée de paliers successifs.

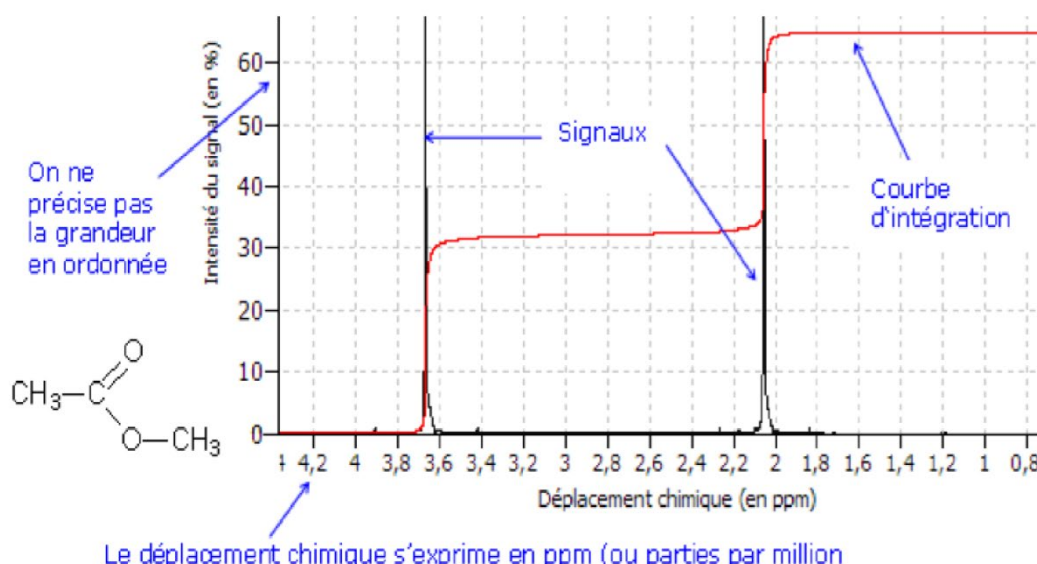
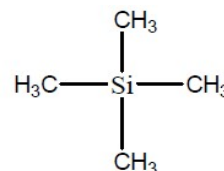
Le tétraméthylsilane est utilisé comme référence à la fois en RMN ^1H et ^{13}C pour les raisons suivantes :

- Composé inerte et volatil ($T_{\text{eb}} = 27^\circ\text{C}$).

- Il donne un seul signal en RMN ^1H

(12 H équivalents) et en RMN ^{13}C (4C équivalents).

- Il sert d'origine dans l'échelle des déplacements chimiques, sa fréquence de résonance est inférieure dans les deux cas aux fréquences des composés organiques.



Courbe d'intégration

La hauteur est proportionnelle au nombre de protons équivalents responsables du signal correspondant.

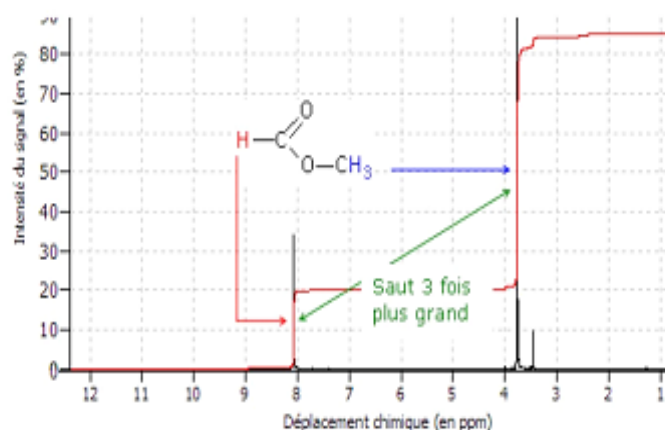
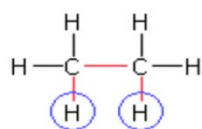


Figure 7 : Spectre RMN du méthanoate d'éthyle.

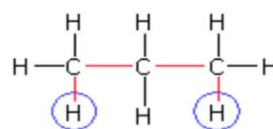
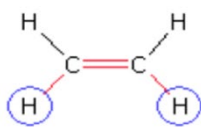
Multiplicité des signaux : Le signal de résonance peut comporter plusieurs pics et est alors appelé multiplet (doublet, triplet, quadruplet, ...).

Cette démultiplication des signaux est due aux interactions entre des protons voisins non équivalents.

Deux protons sont dits voisins s'ils sont séparés par trois liaisons, simples ou multiples.

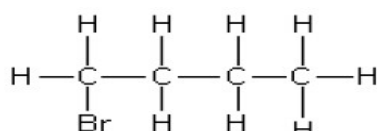


Protons voisins



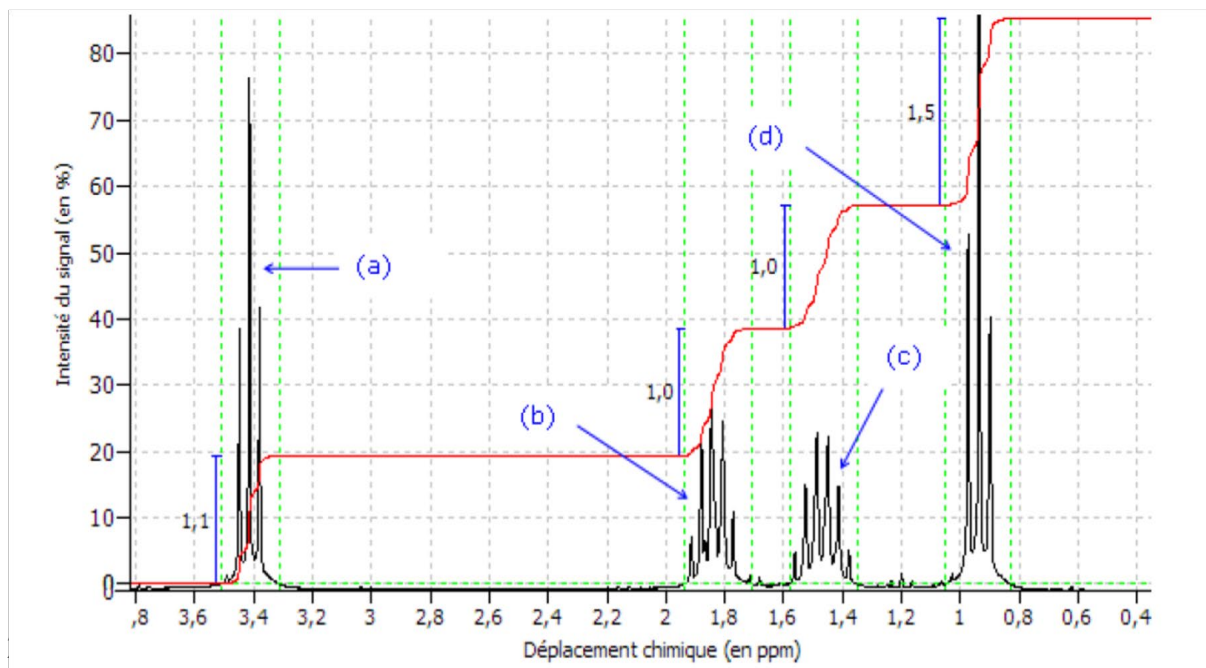
Protons non voisins

Règle des (n+1)-uplets : Un groupe de protons équivalents (a) ayant pour voisins n protons (b) non équivalents, (a) présente un signal de résonance sous forme d'un multiplet (n+1) pics.



Protons équivalents	Nombre de protons	Protons voisins	Nombre de pics du signal	Hauteur intégration
Protons du groupe (a)	2	2	3	2
Protons du groupe (b)	2	4	5	2
Protons du groupe (c)	2	5	6	2
Protons du groupe (d)	3	2	3	3

2.4. Blindage des noyaux



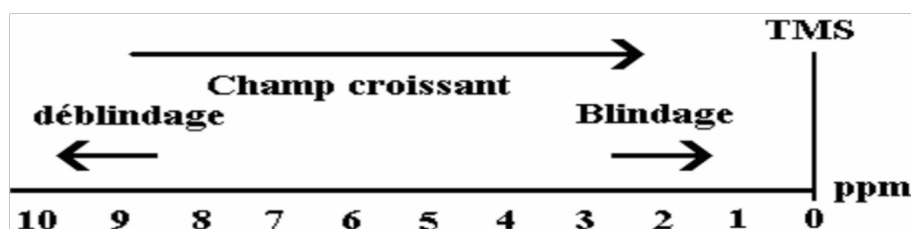
Lorsqu'on soumet une molécule à un champ magnétique externe, ce champ agit non seulement sur les spins nucléaires, mais en même temps il induit dans un plan perpendiculaire à sa direction, une circulation des électrons autour du proton. D'où l'existence d'un champ magnétique interne.

Ce champ peut s'additionner au champ extérieur : c'est le phénomène de déblindage. Ce champ peut s'opposer au champ extérieur : c'est le phénomène de blindage ou d'écran.

Plus le blindage est intense, plus le proton doit être soumis à un champ extérieur fort pour que se produise la résonance. Ceci se traduit par un déplacement des pics d'absorption vers la droite du spectre. L'inverse dans le cas du déblindage.

L'intensité du blindage ou du déblindage dépend donc de l'environnement du proton, donc de la structure chimique du composé, et en particulier est très sensible à la présence d'électrons π ou d'électrons libres.

Si les protons ont le même environnement chimique ils résonnent pour le même champ : ils sont dits équivalents.



Le déplacement chimique d'un proton dépend :

- ❖ nature de l'atome qui le porte (carbone, azote ou oxygène le plus souvent).
- ❖ des substituant portés par cet atome.
- ❖ nature des atomes adjacents et des substituant portés par ces derniers (OH, Cl, NO₂...).

2.5. Facteurs influençant δ

Effets électroniques

Un effet électronique attracteur déblindé les protons, le signal se déplace vers les grands δ .

Un effet électronique donneur blindé les protons, le signal se déplace vers les faibles δ .

Exemple : $R-CH_2-R$ δ (1,2 - 1,4 ppm) R : groupement alkyl donneur.

$R-CH_2-X$ δ (3,1 - 3,7 ppm) X : halogène attracteur.

Liaison hydrogène

Les hydrogènes engagés dans des liaisons H, résonnent sur un large domaine de δ (OH entre 0,5 et 7,7 ppm).

2.6. Appareillage

Nous constatons dans un spectromètre de résonance magnétique nucléaire, les éléments suivants :

- Un aimant extrême puissant qui a pour objectif de créer un champ magnétique. Nous pouvons faire varier ce champ de façon continue dans une plage relativement étroite au moyen d'un générateur de balayage.
- Un émetteur de fréquence radio.
- Un récepteur de fréquence radio.
- Un enregistreur et son intégrateur.
- Un support qui permet de situer l'échantillon par rapport au champ principal à la bobine d'émission et à celle de réception.

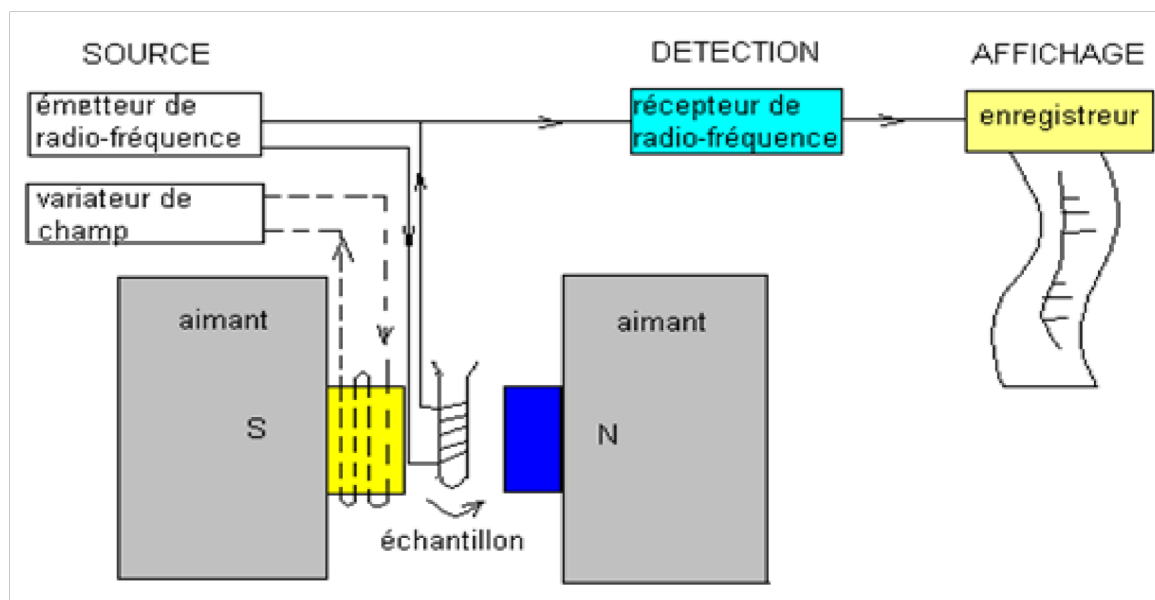


Figure 8 : Schéma d'un spectromètre RMN.

La plupart des spectres RMN proton sont enregistrés pour des composés dissous dans un solvant. Pour éviter des spectres faisant apparaître le signal du solvant, la plupart des spectres RMN 1H sont

enregistrés dans un solvant contenant du deutérium. Dans le cas du chloroforme déterré (CDCl_3 : le solvant le plus utilisé), un singlet est observé à 7,26 ppm. On utilise également l'acétone- d_6 ($\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$), le méthanol- d_4 (CD_3OD) ou l'eau lourde (D_2O). Pour le méthanol, un quintuplet 1:2:3:2:1 est observé à 3,31 ppm.

Pour les spectres de RMN, nous utilisons en général comme solvants le CCl_4 et le CS_2 qui ne donnent aucun signal. Nous utilisons également d'autres solvants qui présentent un seul pic comme le CH_3Cl , le benzène, le cyclohexane, le DMSO, le dioxanne ou certains solvants deutérés tels que le CD_3Cl , l'acétone- d , l'acétonitrile- d , le DMSO- d ou l'eau lourde qui ne présentent aucune adsorption dans la région des fréquences radio correspondant à la résonance magnétique nucléaire.

Chapitre 2 : Diffraction des rayons X (DRX)

1. Introduction

Les rayons X (RX) ont été découverts par Röntgen en 1895 et leur nature ondulatoire a été mise en évidence en 1913 avec la réalisation des premières expériences de diffraction suggérées par Von Laue. Ultérieurement, Barkla a montré le caractère transversal de ces ondes établissant ainsi qu'il s'agissait d'ondes électromagnétiques.

La cristallographie aux rayons X ou diffractométrie de rayons X (DRX, on utilise aussi souvent l'abréviation anglaise XRD pour X-ray diffraction) est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. La diffraction n'ayant lieu que sur la matière cristalline, on parle aussi de radiocristallographie. Pour les matériaux non

Cristallins, on parle de diffusion. La diffraction fait partie des méthodes de diffusion élastique.

Cette méthode utilise un faisceau de rayons X qui rencontre le cristal provoquant la dispersion du faisceau lumineux dans des directions spécifiques. Par la mesure des angles et de l'intensité des rayons réfractés, il est possible d'obtenir une image tridimensionnelle de la densité électronique dans le cristal. À partir de cette densité, la position moyenne des atomes du cristal peut être déterminée, ainsi que leurs liaisons chimiques, leur entropie et d'autres informations. L'appareil de mesure s'appelle un diffractomètre. Les données collectées forment le diagramme de diffraction ou diffractogramme.

2. Principes de la DRX

La diffraction des rayons X sur monocristal permet d'étudier les structures cristallines.

La diffraction sur poudres est principalement utilisée pour l'identification de phases. C'est une méthode non destructive utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons polycristallins.

Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde. Lorsque les rayons X entrent en contact avec la matière, plusieurs phénomènes peuvent se produire :

- L'absorption (transformation de l'énergie absorbée en chaleur par la vibration du réseau).
- La transmission, fraction de rayons X qui n'interagit pas avec l'échantillon (utilisée en imagerie).
- La fluorescence, émission d'un rayonnement X secondaire lors de l'excitation du matériau par le rayonnement X incident utilisé pour déterminer la composition chimique des matériaux.
- La diffusion, phénomène consistant en un changement de direction d'une particule ou en l'émission d'un photon à la suite d'une collision avec un électron d'une orbitale atomique. Cette

diffusion peut impliquer ou non un changement d'énergie. S'il n'y a pas de changement d'énergie, on parle de diffusion élastique (ou diffusion Rayleigh).

Dans le cas contraire on parlera de diffusion inélastique (ou diffusion Compton).

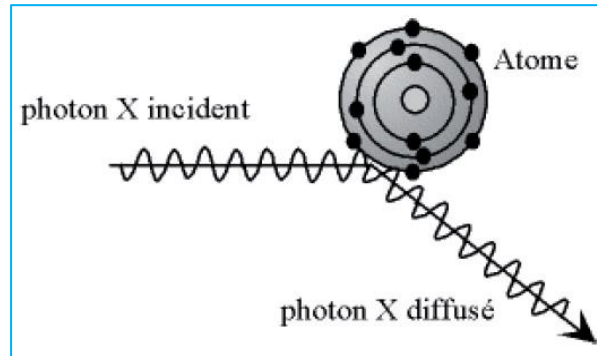


Figure 1 : Diffusion élastique (les photons X rebondissent en gardant la même énergie).

L'interaction rayons X – matière peut s'expliquer par les équations de Maxwell décrivant le couplage entre les champs électrique et magnétique de l'onde incidente et les charges des électrons et du noyau d'un atome. L'utilisation des rayons X pour l'étude de la matière présente plusieurs avantages, notamment, leurs longueurs d'onde sont du même ordre de grandeur que les distances interatomiques.

Lorsque les rayons X atteignent les plans réticulaires des réseaux cristallins, soit ils entrent en contact avec les nuages électroniques des atomes constituant ce plan, soit ils ne rencontrent pas d'obstacle et peuvent continuer jusqu'au plan suivant. Ces plans sont séparés par des distances caractéristiques qui dépendent de la nature du matériau analysé (distances réticulaires). Les interférences des rayons vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, le flux de photons sera plus ou moins important : ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X.

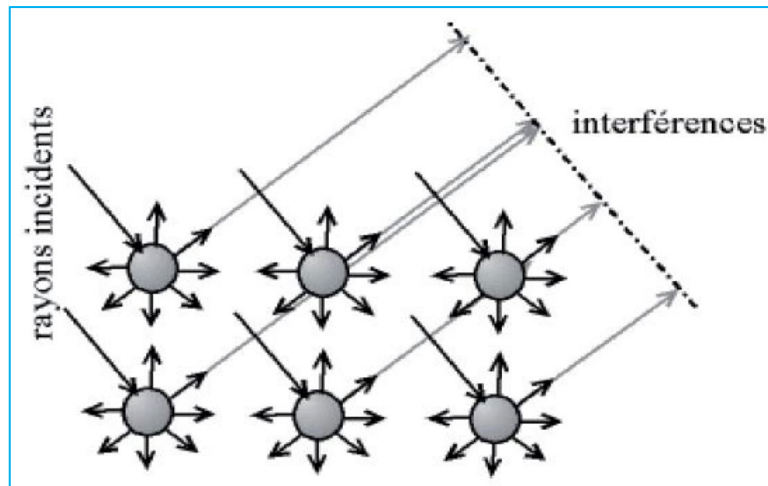


Figure 2 : Interférences des ondes diffruées - Phénomène de diffraction.

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées pics de diffraction, peuvent être déterminées par la loi de Bragg :

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

Où d est la distance inter réticulaire, θ est l'angle d'incidence des rayons X, n est un entier et λ est la longueur d'onde des rayons X.

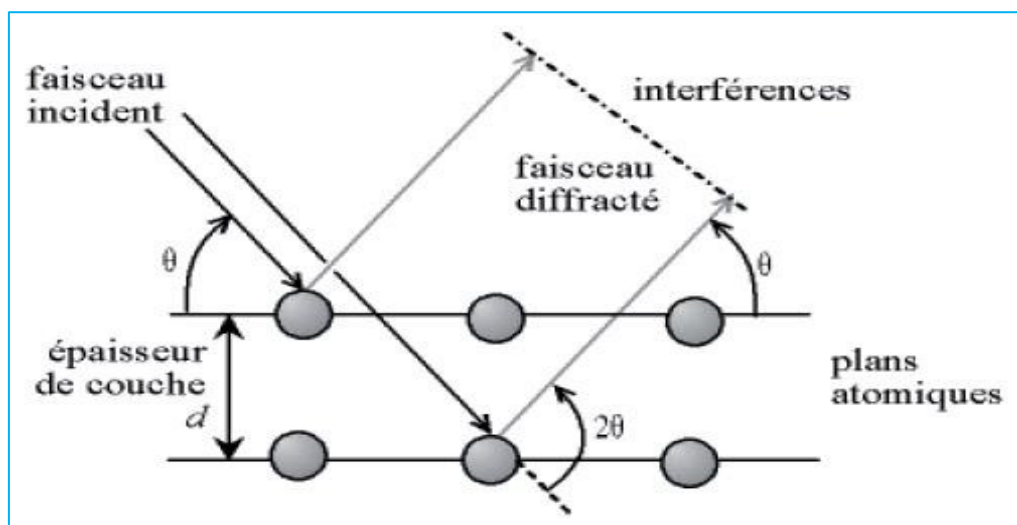


Figure 3 : Schéma de la loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives.

Dans un même composé, plusieurs familles de plan peuvent être présentes. C'est pour cette raison qu'un balayage angulaire assez large est effectué. La variation de l'angle permet de déterminer les angles pour lesquels n est entier dans l'équation de Bragg.

L'angle étant ainsi connu et la longueur d'onde étant prédéterminée et constante, il est alors possible de déterminer la distance réticulaire.

3. Spectre

L'intensité relative des pics de diffraction est calculée en divisant l'intensité absolue d'un pic par l'intensité absolue du pic le plus intense puis convertie en pourcentage. Les valeurs d'intensité absolue ne sont généralement pas utilisées car elles varient avec les paramètres instrumentaux et expérimentaux. L'aire sous les pics est proportionnelle au nombre d'atomes détectés correspondant au plan de ce pic et à la densité du nuage électronique de l'atome.

Le spectre de diffraction est spécifique et unique à une seule phase, même si des phases ont la même composition chimique. La position des pics ainsi que leurs intensités relatives sert à des comparaisons dans des bases de données menant ainsi à l'identification de la ou des phases présentes.

La première étape consiste à chercher des spectres compatibles dans des bases de données. Une comparaison est ensuite faite entre les résultats expérimentaux et le spectre de référence. La dernière étape consiste en l'identification des phases en acceptant ou non la comparaison.

4. Diffraction des RX sur poudres

La méthode de diffraction X sur poudre a été mise en place par P. Debye et P. Scherrer. Un faisceau monochromatique de rayons X est dirigé sur l'échantillon de poudre qui est composé d'un très grand nombre de petits monocristaux d'orientation aléatoire. En raison de leur grand nombre, il en existe toujours beaucoup pour lesquels une famille de plans réticulaires (hkl) respecte la relation de Bragg. L'intensité d'une raie (hkl) sera donc égale au nombre de cristaux en position de Bragg multiplié par l'intensité diffractée par un cristal élémentaire. Cette intensité est directement proportionnelle au facteur de structure F_{hkl} . Ce facteur est lié à la nature des atomes dans le plan et à leur position dans la maille cristalline. Pour plusieurs familles de plans, la diffraction permet d'obtenir un ensemble de cônes de diffraction dont le sommet est commun. L'ouverture du cône correspond à 2θ et l'axe est le faisceau incident.

Il existe un cône pour chaque valeur de distance inter réticulaire (d_{hkl}) et il est alors possible d'établir la liste des différents d_{hkl} présents dans l'échantillon étudié. L'indexation de ces anneaux de diffraction est effectuée par un programme informatique permettant d'analyser ce spectre rapidement.

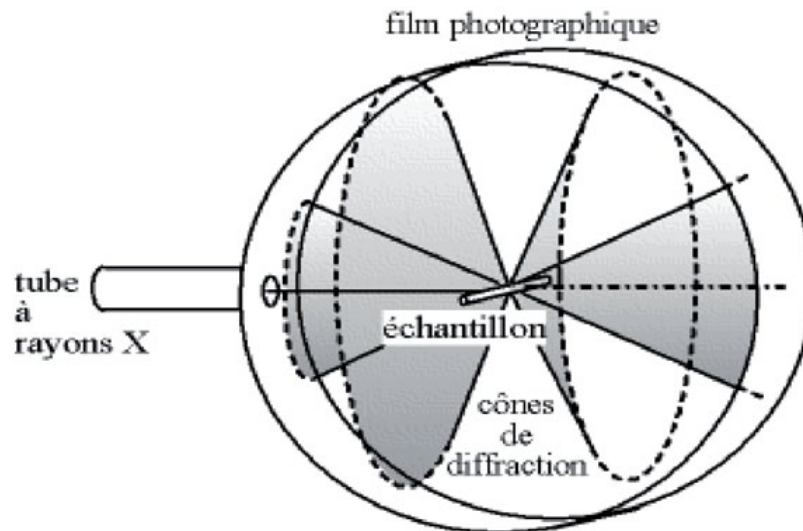


Figure 4 : Cônes de diffraction et anneaux de Debyedans une chambre de Debye-Scherrer.

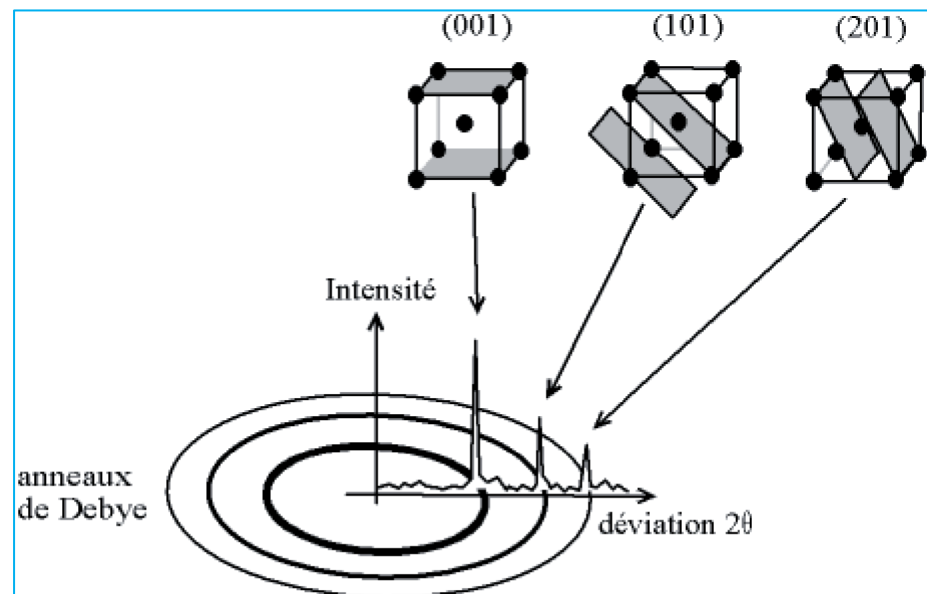


Figure 5 : Indexation des pics (association d'un pic de diffraction d'un plan (hkl)).

L'analyse de poudres poly cristallines par diffraction des rayons X permet l'identification des différentes phases présentes dans l'échantillon et leurs quantifications respectives. D'autres informations peuvent aussi être déterminées par cette méthode, telles que les mesures de contrainte, de texture, de la taille des cristallites et la détermination de structure.

5. Production des rayons X

Les rayons X sont produits par l'interaction d'électrons avec une cible métallique (figure 6). Les électrons sont émis par un filament chauffé par effet Joule (électrons thermiques). Ces électrons sont accélérés par une différence de potentiel et dirigés vers une cible métallique (anode ou

anticathode). La production de photons X est due à la décélération rapide des électrons lors de leur impact sur la cible. Remarquons que le rendement de production des rayons X est faible, typiquement de l'ordre de 0,2% ; le reste de l'énergie se dissipe sous forme de chaleur. Il est donc nécessaire d'évacuer cette chaleur (nécessité d'un système de refroidissement) et d'utiliser des matériaux de cible bons conducteurs thermiques et de point de fusion élevé (métaux réfractaires : tungstène, molybdène ou très bons conducteurs : cuivre).

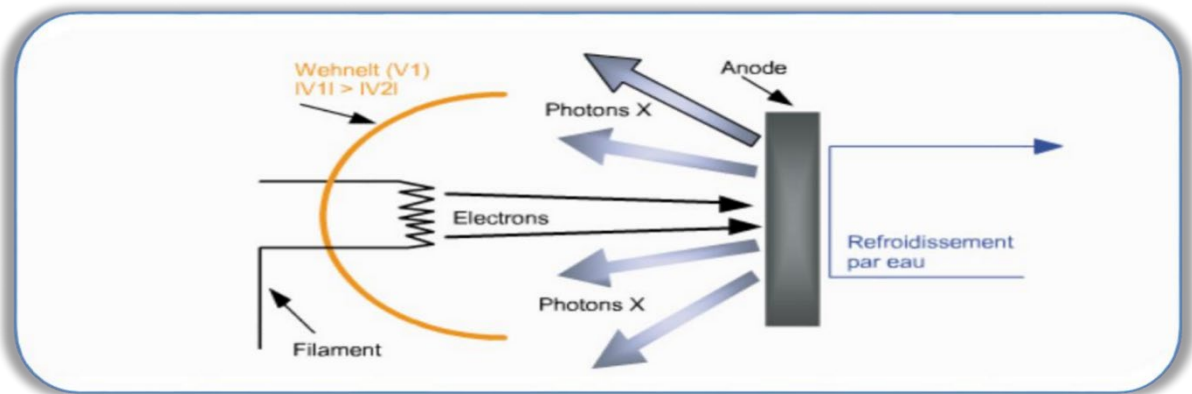
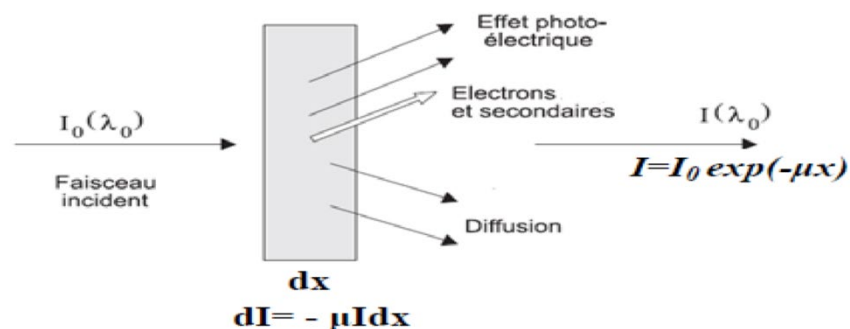


Figure 6 : Schéma de principe de la production des rayons X.

6. Absorption des rayons x

L'absorption totale résulte de deux phénomènes : la diffusion et l'effet photoélectrique. La première cause d'absorption produit des effets à peu près négligeables vis-à-vis de la seconde. Elle résulte de la diffusion cohérente donc sans changement de longueur d'onde (diffusion Thomson) et de la diffusion incohérente (diffusion Compton).



Coefficient d'absorption

L'intensité d'un faisceau de rayons-X est affectée par son absorption dans le milieu traversé et dépend du coefficient d'absorption μ .

Si la traversée de l'épaisseur dx réduit l'intensité du faisceau entrant I^0 d'une valeur $-dI$ proportionnelle à I (le nombre de photons arrêtés dans la tranche dx est proportionnel au nombre de photons qui y entrent), on a :

$$dI = -\mu \cdot I \cdot dx$$

Par intégration on tire : $I = I_0 \exp(-\mu x)$ (Loi de Lambert)

μ : est le coefficient d'absorption massique de l'écran.

x : est l'épaisseur de l'écran,

7. Appareillage

7.1. Diffractomètre

L'appareil de mesure s'appelle un «*diffractomètre* ». Les données collectées forment le «*diffractogramme* ». La configuration standard d'un diffractomètre est constituée de cinq parties :

- ❖ **Générateur de rayons X** : Tube de Coolidge
- ❖ **Le monochromateur** : Le but de cet élément est de faire une sélection sélective d'un faisceau poly-chromatique en rayons monochromatiques.
- ❖ **Fentes/Collimateur**, le rayonnement émis est défini par un système de fentes (fentes Sollers) et de fenêtres situées avant et après l'échantillon qui sert à recentrer les déviations du faisceau de rayons X sur l'échantillon.
- ❖ **L'ensemble goniomètre** : C'est l'ensemble constitué de le détecteur, le porte échantillon ou le tube de rayons X, qui sert à régler les angles d'incidence et de diffraction. Le tout est bien entendu enfermer dans un bâti blindé afin de confiner les rayons X (une exposition prolongée aux rayons X peut provoquer des cancers).



Le dispositif goniomètre



- ❖ **Un détecteur** : Lorsque le détecteur va recevoir les rayons diffractés par le cristal, il les transforme en signal (des raies) informatique sur l'ordinateur.

Le diffractogramme nous donne directement les valeurs de l'intensité diffusée en fonction de 2θ .
Le temps d'acquisition d'un diffractogramme est d'environ 4h/échantillon.

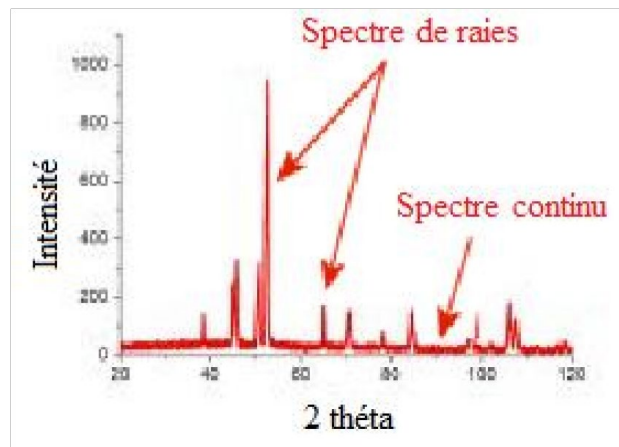


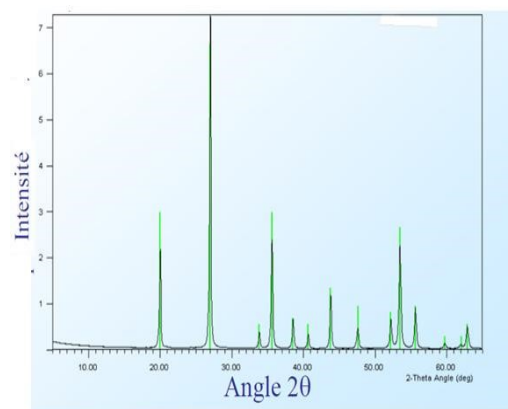
Figure 7 : Exemple d'un spectre DRX.

7.2. Traitement et interprétation des données

Le traitement des diffractogramme ou spectres s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches ASTM. A partir d'un produit inconnu, on devrait pouvoir retrouver, par comparaison, les composés issus de base de données (contenant tout les diagrammes de diffraction X des composés connus ou référencés à ce jour) qui pourraient identifier l'ensemble de ses pics.

Cette base a donc été créée, aujourd'hui nommée "Powder Diffraction File"(PDF). Elle est mise à jour annuellement et distribuée par l'International Centre For Diffraction Data (ICDD).

Plus de 120 000 fiches actuellement enregistrées contient au moins l'ensemble des couples (d_{hkl} , I) pour chaque pic connu. Elles nous renseignent aussi souvent sur la structure du matériau, les conditions opératoires, les plans hkl,... etc.



PDF # 060266, Wavelength = 1.5405 (Å)

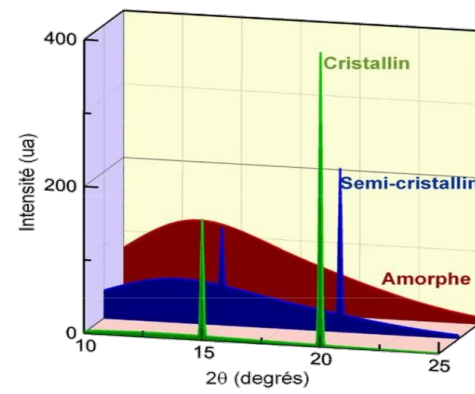
06-0266 Quality: *
ZrSiO₄
CAS Number:
Molecular Weight: 183.30
Volume(CD): 250.76
Dx: 4.669 Dm: 4.600
S.G.: I4₁/amd (141)
Cell Parameters:
a: 6.504 b: c: 5.979
SS/FOM: F30-56(0118, 46)
I/cor: 4.30
Rad: CuKα1
Lambda: 1.5405
Filter: Ni

Mineral Name:
Zircon

d(Å)	int	h	k	l	d(Å)	int	h	k	l	d(Å)	int	h	k	l
4.4340	45	1	0	1	1.3620	8	2	0	4	.95820	2	4	1	5
3.3020	100	2	0	0	1.2900	6	4	3	1	.93320	2	6	1	3
2.6500	8	2	1	1	1.2590	8	2	2	4	.93210	2	2	7	0
2.5180	45	1	1	2	1.2480	4	4	1	3	.92010	2	4	4	4
2.3360	10	2	2	0	1.1883	12	5	1	2	.91570	4	6	4	0
2.2170	6	2	0	2	1.1672	2	4	4	0	.89940	6	3	1	6
2.0660	20	3	0	1	1.1079	6	4	0	4	.89150	6	5	5	2
1.9080	14	1	0	3	1.1006	6	6	0	0	.88630	8	6	0	4
1.7510	12	3	2	1	1.0682	2	6	1	1	.85610	6	5	2	5
1.7120	40	3	1	2	1.0590	8	5	3	2	.85270	2	4	7	3
1.6510	14	4	0	0	1.0506	8	4	2	4	.83290	4	7	3	2
1.5470	4	4	1	1	1.0442	8	6	2	0	.82560	1	7	2	3
1.4950	4	0	4	1	1.0015	2	3	2	5	.82560	1	8	0	0
1.4770	8	4	2	0	.97450	6	1	1	6	.81160	3	7	4	1
1.3810	10	3	3	2	.97130	6	6	3	1					

7.3. Taux de cristallinité (X%)

$$X(\%) = \frac{A_c}{A_c + A_{Am}} \cdot 100$$



Chapitre 3 : Caractérisation thermique par analyse thermogravimétrie (ATG), analyse enthalpique différentielle (DSC)

Introduction

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

1. Caractérisation thermiques

Des caractéristiques thermiques des polymères sont couramment déterminées lors d'études du comportement de ces polymères vis à vis de l'augmentation de la température. Le premier est la température de transition vitreuse T_g , c'est -dire la température à la quelle un polymère passe de l'état vitreux à l'état caoutchouteux. C'est au-delà de cette température que le matériau est mouillable. La deuxième est la température de décomposition T_d à partir de laquelle on observe la dégradation de ce polymère. Deux méthodes, entre autres, permettant l'analyse thermique des polymères sont l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse thermique différentielle (ATD).

L'ATG permet de déterminer la température de dégradation T_d d'un composé et l'ATD est utilisé pour déterminer sa température de transition vitreuse T_g .

Ces deux caractéristiques thermiques sont dépendantes non seulement du type de chaîne greffée, mais aussi du degré de la substitution (DS).

1.1 Domaines d'applications de l'analyse thermique

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

1.2 Analyse thermique thermogravimétrie (ATG)

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

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

Il y a trois modes possibles :

- ✓ **Mode isotherme** : la mesure se fait à température constante
- ✓ **Mode quasi-isotherme** : l'échantillon est chauffé seulement quand sa masse n'est variée pas. Lorsque la masse change la température est maintenue constante.
- ✓ **Mode dynamique**(le plus utilisé): l'échantillon est chauffé dans un environnement contrôlé (sous vide, gaz neutre, etc.). La montée en température est réglée de sorte à chauffer l'échantillon progressivement, de préférence d'une manière linéaire.

1.2.1 Principe

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

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

Quatre facteurs interviennent dans la thermogravimétrie : - L'échantillon, la masse, le temps et l'environnement.

L'objectif est de caractériser les matériaux par mesure directe de leur variation de masse dans le thermogramme qui correspond à la dégradation du polymère et donc à la libération de gaz. La dégradation thermique des matériaux se traduit souvent par l'émission de substances volatiles : eau de cristallisation, molécules provenant du craquage des modifications de structure (thermogravimétrie), elle apporte des informations intéressantes sur le mécanisme de dégradation et peut être utilisée sur le plan analytique.

Le schéma de principe est donné en figure ci-dessous, dans le cas qui nous intéresse, la méthode expérimentale la plus courante est celle qui consiste à faire croître la température de l'échantillon de façon linéaire avec le temps et à enregistrer l'évolution de la masse de ce dernier.

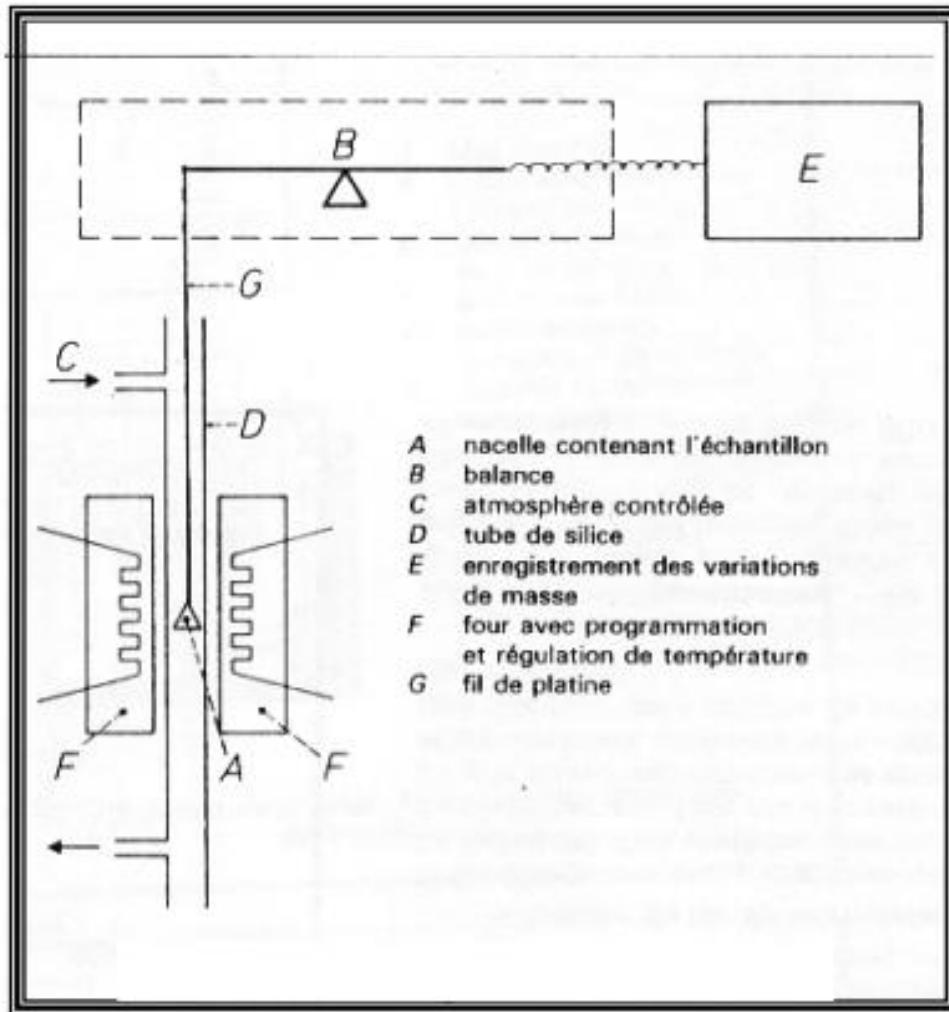


Figure 1 : Schéma de principe d'un appareil thermogravimétrie.

Un appareil se compose typiquement d'une enceinte étanche permettant de maîtriser l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'un module de pesée (**microbalance**), d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur permettant de piloter l'ensemble et d'enregistrer les données.

La microbalance est normalement sous atmosphère inerte (par exemple diazote ou argon) ; ce gaz constitue un « couvercle » empêchant le gaz réactif de pénétrer dans l'enceinte du module de pesée, et le gaz doit être moins dense que le gaz réactif. L'appareil dispose d'un système de refroidissement, habituellement à circulation d'eau, afin de limiter les parties chaudes.

Selon les modèles, l'appareil peut être plus ou moins automatisé (commandes de la pompe à vide et ouverture et fermeture des gaz manuelles, ou bien commandes automatisées avec électrovannes). Pour accrocher l'échantillon, on utilise typiquement une des solutions suivantes

- ❖ on l'entoure d'un fil de platine
- ❖ on le perce d'un trou, et on l'accroche à un fil de platine (technique de l'hameçon

- ❖ on le place dans une nacelle, de fil de platine tressé (facilite le flux de gaz) ou d'alumine (plus inerte à haute température), la nacelle étant accrochée à la suspenste.

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

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

1.2.2 Allure théorique de courbe obtenue par ATG

L'allure ci-dessous présente la perte de masse en fonction de la température d'un matériau. Nous observons que là où la courbe TG présente un plateau horizontal, L'extremum local de la courbe TG correspond à un point d'inflexion sur la courbe TG, c'est-à-dire là où la masse est perdue avec une vitesse maximale. Cette température T_{max} est aussi une caractéristique de l'échantillon, comme c'est le cas des températures initiales et finales des dégradations sur la courbe ATG.

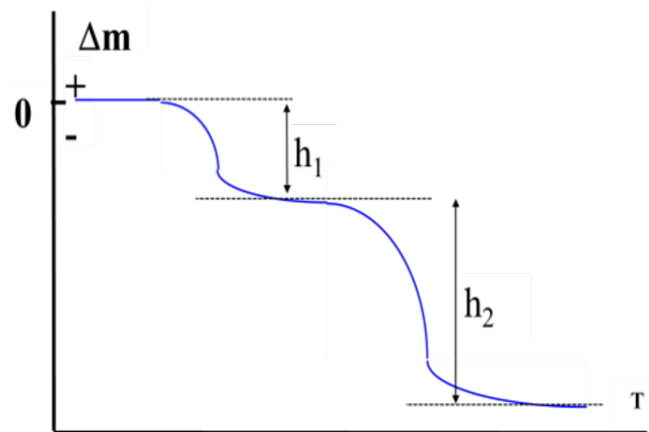


Figure 2 : Perte de masse d'un matériau en fonction de température.

La thermogravimétrie est une méthode quantitative. Les appareils modernes permettent de mesurer des variations de masse d'environ 10^{-6} g. Précision de 0,5 à 0,1 % selon la thermo balance employée.

1.2.2.1 Familles de courbes TG qui peuvent être observées

Courbe 1 : on observe aucune décomposition pas de perte de masse sur la gamme de température. Une transformation, une fusion, une polymérisation ou une autre réaction a pu avoir lieu ; il faut utiliser une autre technique pour en savoir plus (couplage DSC, par exemple). Aucun produit volatil ne s'est échappé.

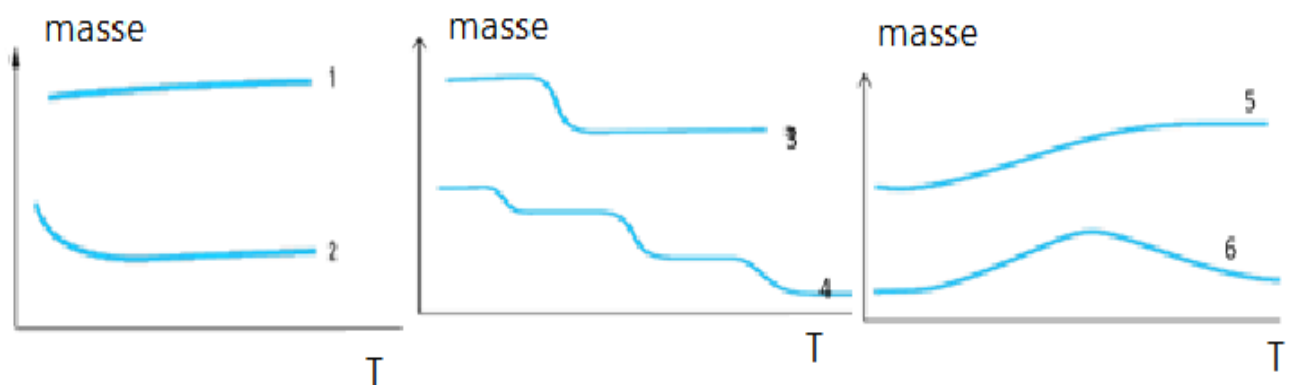
Courbe 2 : perte de masse est rapide, souvent caractéristique d'une évaporation ou d'une déshydratation.

Courbe 3 : décomposition de l'échantillon en une seule étape. On peut ainsi définir la limite de stabilité en fonction de la température, et en déduire des paramètres cinétiques tout comme la stœchiométrie de la réaction.

Courbe 4 : décomposition en plusieurs étapes. Un ensemble de températures de limite de stabilité peut être défini pour chaque étape. Des études stœchiométriques de réaction et ou cinétiques complexes peuvent être réalisées.

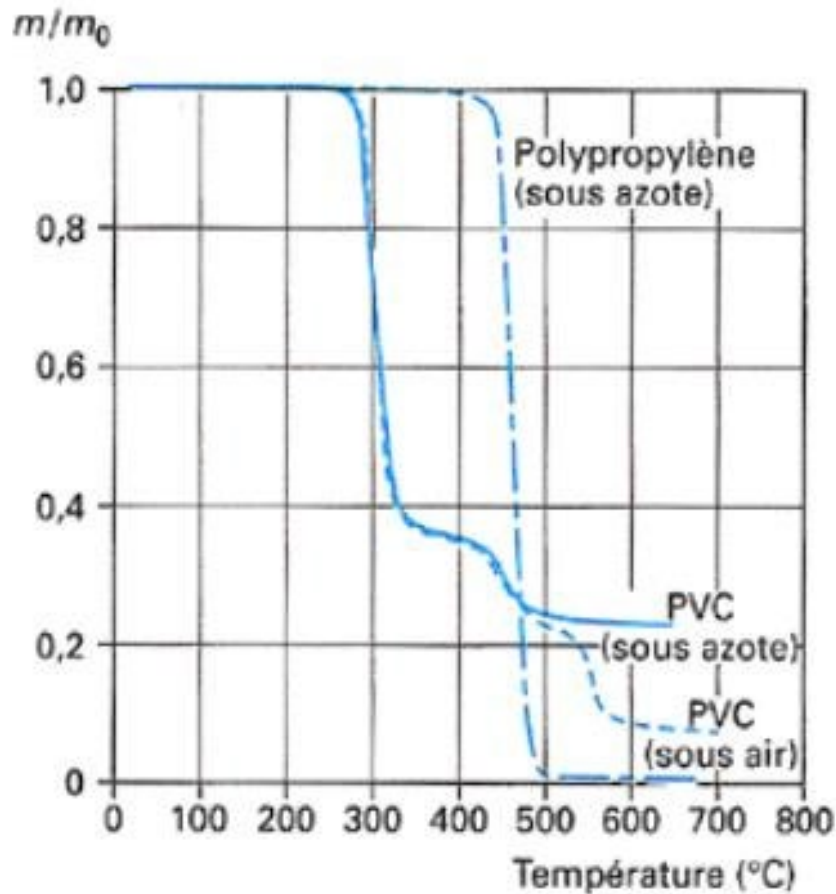
Courbe 5 : prise de masse liée à la réaction de l'échantillon avec l'atmosphère, exemple typique d'une oxydation d'un métal donnant un composé non volatil.

Courbe 6 : l'ensemble de réactions donnant lieu à une prise puis à une perte de masse (par exemple, une réaction d'oxydation, l'oxyde se décomposant à plus haute.



Exemple

Thermogrammes du polychlorure de vinyle (PVC) et polypropylène (PP) sous air et sous azote et du polypropylène sous azote.



1.2.3 Interprétation cinétique d'une courbe ATG

➤ Equation de vitesse de décomposition :

$$\frac{dm}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) m^n \quad (\text{I})$$

$\frac{dm}{dt}$: la variation de masse en fonction du temps

m : masse de l'échantillon

A : facteur de fréquence

E_a : énergie d'activation

n : ordre de la réaction

➤ En prenant le Ln de l'équation (I) on obtient :

$$\ln\left(\frac{dm}{dt}\right) = \ln A - \frac{E_a}{RT} + n \ln m$$

➤ En réalisant deux enregistrements à vitesse de chauffage constante, sur un échantillon de masse différente on obtient :

$$n \ln m_1 - \ln\left(\frac{dm_1}{dt}\right) = -\ln A + \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$

$$n \ln m_2 - \ln\left(\frac{dm_2}{dt}\right) = -\ln A + \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

$$(2) - (1) \rightarrow n = \frac{\ln\left(\frac{dm_2}{dt}\right) - \ln\left(\frac{dm_1}{dt}\right)}{\ln m_2 - \ln m_1}$$

En réalisant différentes mesures à des vitesses de chauffage différentes, on obtient différentes vitesses de perte de masse et plusieurs valeurs de la température pour une perte de masse donnée.

1.2.4 Quelques applications pour la thermogravimétrie

On distingue différents types d'applications :

- **La catalyse** : préparation des catalyseurs, mesure de leur surface spécifique, changement de phase, tracé des isothermes d'adsorption de différents gaz ou vapeurs et calcul des chaleurs ésothériques correspondantes .
- **La chimie** : décomposition thermique ou par réaction solide-solide, gaz-solide .
- **La mesure des surfaces spécifiques des poudres**: adsorption des gaz, détermination du taux d'humidité, vitesse d'évaporation, de vaporisation, de séchage
- **Les métaux et alliages**: calcination, oxydation, réduction, corrosion

1.2.5 Caractérisation de la dégradation thermique des matériaux et détermination de la stabilité des matériaux

Des valeurs particulières de températures peuvent être repérées : -La température à partir de laquelle une perte de masse est observée.

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

1.3 Analyse enthalpique différentielle (DSC)

Introduction

La calorimétrie à balayage différentiel est une technique que nous utilisons pour étudier ce qui arrive aux polymères lorsqu'ils sont chauffés. Nous l'utilisons pour étudier ce que nous appelons les transitions thermiques d'un polymère. Et que sont les transitions thermiques ? Ce sont les changements qui se produisent dans un polymère lorsqu'on le chauffe. La fusion d'un polymère cristallin en est un exemple. La transition vitreuse est aussi une transition thermique.

1.3.1 Principe

La calorimétrie à balayage différentiel est une technique utilisée pour étudier ce qui arrive aux polymères lorsqu'ils sont chauffés. Cette technique sert à étudier les transitions thermiques d'un

polymère. Les transitions thermiques sont les changements qui interviennent dans un polymère quand on le chauffe. La fonte d'un polymère cristallin ou la transition vitreuse en sont des exemples. La première étape consiste à le chauffer, évidemment. C'est ce que l'on fait dans la calorimétrie à balayage différentiel. Le polymère est chauffé dans un dispositif qui ressemble à cela :

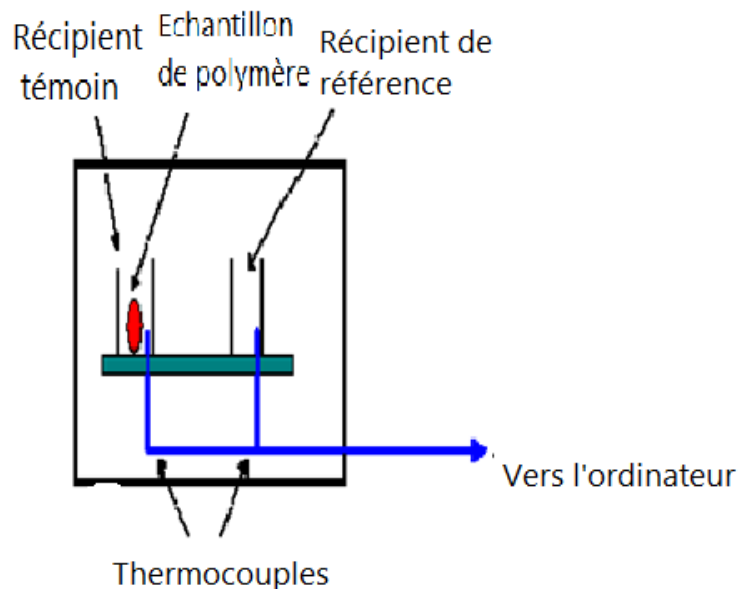


Figure 3 : Principe d'une DSC.

Il y a deux récipients, dans l'un des deux, le récipient témoin, on met notre échantillon de polymère. L'autre, qu'on laisse vide, est le récipient de référence. Les deux récipients se trouvent dans un four qui chauffe habituellement à quelque chose comme 10°C/minute. Chaque récipient contient un thermocouple relié à un ordinateur. L'ordinateur fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence, et les convertit en flux de chaleur.

L'échantillon de polymère représente de la matière supplémentaire dans le récipient témoin par rapport au récipient de référence. La présence de cette matière supplémentaire et son "inertie thermique" font que le récipient témoin ne sera pas à la même température que le récipient de référence. On mesure la quantité de chaleur supplémentaire à fournir au récipient témoin lors d'une manipulation DSC. Sur l'axe des abscisses nous traçons la température (du four) et sur l'axe des ordonnées nous traçons la différence de chaleur entre les deux récipients, témoin et référence.

➤ Explication de la courbe de DSC obtenue

La capacité de chaleur

Quand nous commencerons à chauffer nos deux récipients, l'ordinateur tracera la différence entre les chaleurs des deux récipients en fonction de la température. C'est-à-dire, nous tracerons la chaleur absorbée par le polymère en fonction de la température.

La courbe ressemblera à ceci :

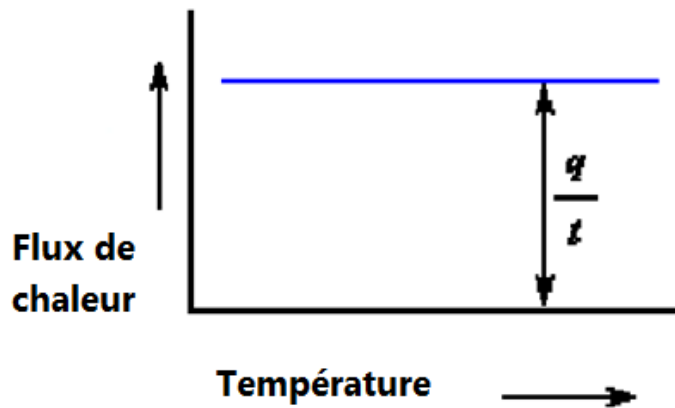


Figure 4 : Courbe d'une chaleur absorbée par un polymère en fonction de la température. Le flux de chaleur à une température donnée est plein de renseignements. Il va être donné en unités de chaleur q par unité de temps t . La vitesse de chauffage est l'augmentation T de la température par unité de temps t .

$$\frac{\text{Chaleur}}{\text{Temps}} = \frac{q}{t} = \text{Flux de chaleur}$$

$$\frac{\text{Augmentation de la Température}}{\text{Temps}} = \frac{\Delta T}{t} = \text{vitesse de chauffage}$$

Divisons maintenant le flux de chaleur q/t par la cadence de chauffage T/t . Nous obtenons la chaleur supplémentaire fournie, divisée par l'augmentation de la température.

$$\frac{\frac{q}{t}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{q}{\Delta t} = \text{Capacité de chaleur}$$

➤ Température de la transition vitreuse

La DSC nous apprend beaucoup plus sur un polymère que sa capacité de chaleur. En effet lorsque nous chauffons le polymère un petit peu plus. Après une certaine température, notre tracé se décalera soudainement vers le bas, comme ceci :

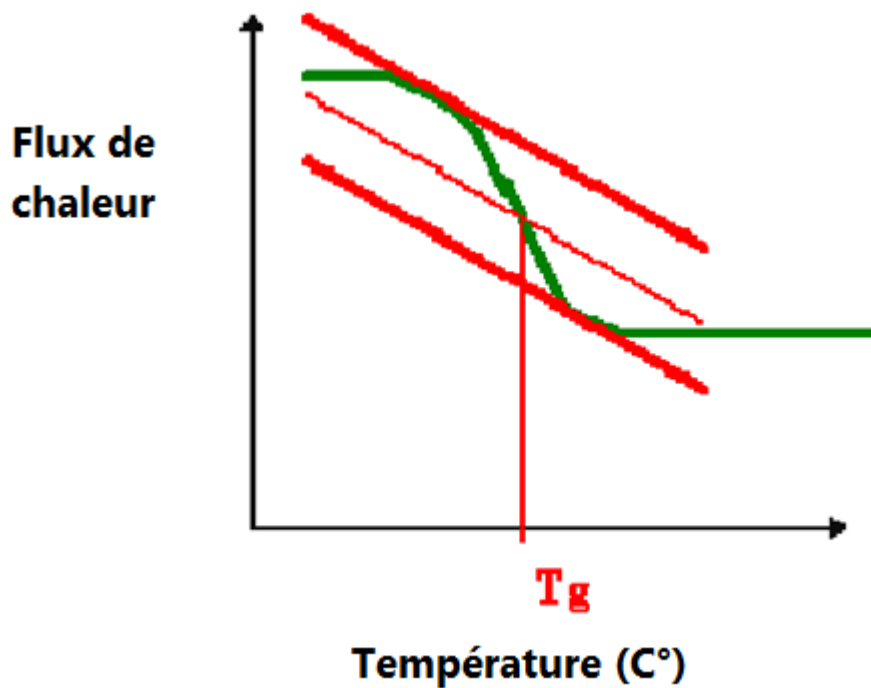


Figure 5 : Flux de chaleur en fonction de la température

Cela signifie que le flux de chaleur augmente, et que la capacité de chaleur de notre polymère augmente.

Ceci se produit parce que le polymère vient juste de passer par la phase de transition vitreuse. Et comme nous savons, les polymères ont une capacité de chaleur plus élevée au-dessus de la température de transition vitreuse.

Grâce à ce changement de capacité de chaleur ayant lieu à la transition vitreuse, nous pouvons utiliser la DSC pour mesurer la température de transition vitreuse d'un polymère.

On remarque que le changement ne se produit pas instantanément, mais a lieu sur une plage de températures. Cela rend la détermination exacte de T_g plutôt difficile, mais nous utilisons la méthode bien connue des tangentes pour déterminer T_g , (Figure 5).

➤ La cristallisation

Au-dessus de la transition vitreuse, les polymères sont très mobiles. Ils s'agitent et se tortillent, ne restent jamais en position très longtemps. Quand les polymères atteignent la bonne température, ils ont gagné assez d'énergie pour entrer dans des arrangements très ordonnés que nous appelons des cristaux.

Quand les polymères se transforment en ces arrangements cristallins, ils expulsent de la chaleur, que le thermocouple du récipient témoin peut mesurer. Cette augmentation du flux de chaleur se voit très bien sur la courbe du flux de chaleur en fonction de la température.

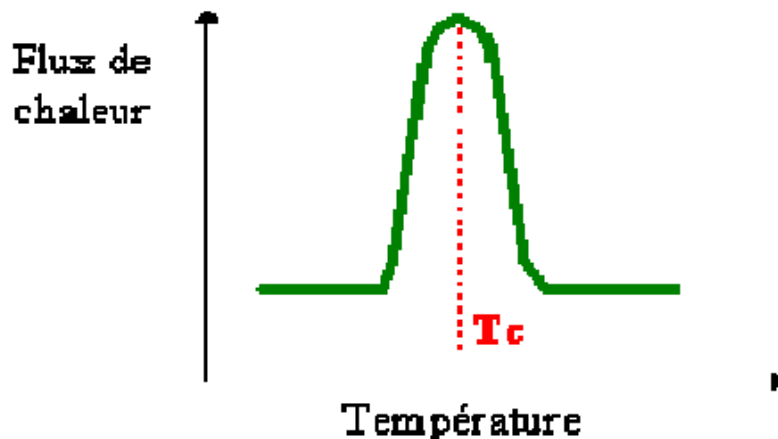


Figure 6 : Courbe d'une température de cristallisation d'un polymère.

La température au point le plus haut est appelée Température de cristallisation du polymère : T_c

Il est également possible de mesurer l'aire du " pic ", qui est la valeur de la chaleur latente de cristallisation du polymère. Cette hausse nous indique que le polymère peut cristalliser. Si on analyse un polymère 100% amorphe, comme le polystyrène atactique, nous n'obtiendra pas de hausse sur la courbe, parce que de tels matériaux ne cristallisent pas.

En outre, parce que le polymère dégage la chaleur quand il se cristallise, nous appelons la cristallisation une transition exothermique.

➤ La fusion

La chaleur peut permettre à des cristaux de se former dans un polymère, mais trop de chaleur peut conduire à leur démantèlement. Si nous continuons à chauffer notre polymère après son point de cristallisation T_c , nous atteindrons peut être une autre transition thermique appelée fusion.

Quand nous atteignons la température de fusion du polymère T_f , ces cristaux de polymère commencent à s'écrouler, c'est qu'ils fusionnent. Les chaînes de molécules sortent de leurs arrangements ordonnés, et commencent à bouger librement. Il existe une chaleur latente de fusion aussi bien qu'une chaleur latente de cristallisation. Quand les cristaux de polymère fondent, ils ont besoin d'absorber de la chaleur. La fusion est une transformation du premier ordre. Cela signifie que lorsque l'on atteint la température de fusion, la température du polymère ne s'élèvera pas tant que tous les cristaux n'aient pas fondus. Cette absorption de chaleur pendant la fusion (baisse de température au niveau du thermocouple du récipient témoin) apparaît sous la forme d'un grand creux sur notre courbe de DSC.

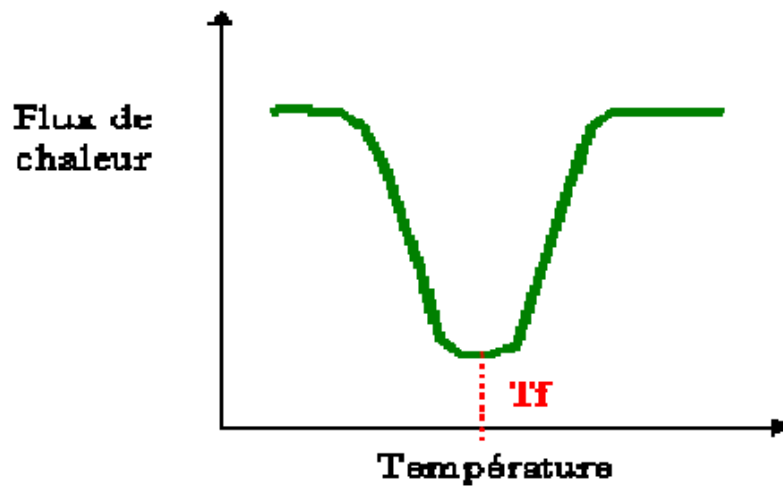


Figure 7 : Courbe d'absorption de chaleur par un polymère : température de fonte.

Ainsi, nous pouvons mesurer la chaleur latente de fusion en mesurant l'aire de cette crête. La température la plus basse du creux est appelée température de fonte du polymère, T_f .

Puisque nous devons donner de l'énergie au polymère pour le faire fondre, la fusion est une transition endothermique.

On rassemble sur la même courbe la température de transition vitreuse, la température de cristallisation et la température de fusion d'un polymère.

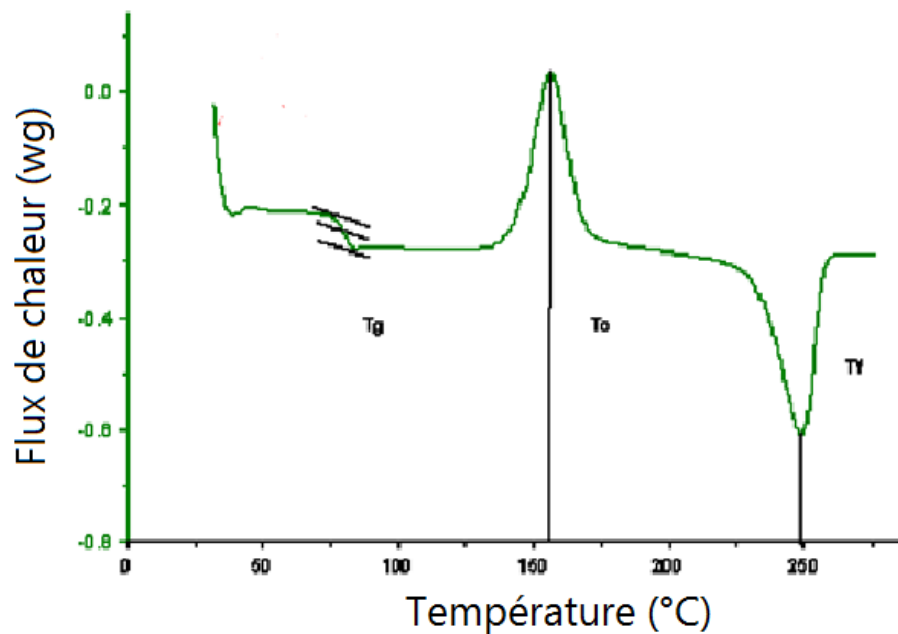


Figure 8 : Courbe DSC du P.E.T.

Le pic de cristallisation et le creux de fusion apparaîtront seulement pour les polymères qui peuvent former des cristaux. Les polymères complètement amorphes ne montreront ni cristallisation ni

fusion. Mais les polymères à la fois cristallins et amorphes passeront par les trois étapes décrites plus haut.

Si on regarde la courbe de DSC, on constate une grande différence entre la transition vitreuse et les deux autres transformations, cristallisation et fusion thermique. Pour la transition vitreuse, il n'y a ni crête ni creux. C'est parce qu'il n'y a aucune chaleur latente dégagée, ou absorbée par le polymère.

La seule chose que nous voyons à la température de transition vitreuse est un changement de la capacité de chaleur du polymère. Puisqu'il y a changement de celle-ci, mais qu'il n'y a aucune chaleur latente impliquée, la transition vitreuse est appelée transformation du second ordre. Les transitions comme la fusion et la cristallisation, qui ont des chaleurs latentes, sont des transformations du premier ordre.

➤ **Pourcentage de cristallinité**

Beaucoup de polymères sont à la fois amorphes et cristallins. La DSC nous permet de le calculer le degré de cristallinité d'un polymère

Si nous connaissons la chaleur latente de fusion, ΔH_m , il est possible de trouver la réponse.

La première chose que nous devons faire est de mesurer l'aire du grand creux de fusion du polymère.

Notre courbe est un tracé d'écoulement de chaleur par gramme de matière, en fonction de la température.

Le flux de chaleur est un flux dégagé par seconde, ainsi, l'aire du creux est donnée en

$$Aire = \frac{Chaleur \times Température}{Temps \times Masse} = \frac{Joule \times Kelvin}{Seconde \times Gramme} = \frac{Jk}{Sg}$$

En règle générale, on divise l'aire par la vitesse de chauffage de la machine DSC. L'unité de la vitesse de chauffage est le K/s. Ainsi, l'expression devient :

$$\frac{Aire}{Vitesse\ de\ chauffage} = \frac{\frac{Jk}{Sg}}{\frac{K}{S}} = \frac{J}{g}$$

L'expression est maintenant en Joules par gramme. Mais comme nous connaissons la masse de l'échantillon, nous pouvons la rendre plus simple encore.... Il suffit de la multiplier par la masse de l'échantillon.

$$\left(\frac{J}{g}\right) \times g = J$$

Nous avons donc calculé la chaleur dégagée lors de la fusion du polymère.

Nous pouvons calculer la chaleur totale absorbée lors de la cristallisation du polymère. La chaleur de total dégagée pendant la fusion sera appelée $H_{f\text{ total}}$ ou ΔH_f , et nous appellerons la chaleur de la cristallisation $H_{c\text{ totale}}$ ou ΔH_C .

Maintenant nous allons soustraire les deux:

$$H_{f\text{ totale}} - H_{c\text{ totale}} = H'$$

H' est la chaleur dégagée par la partie de l'échantillon qui était déjà à l'état cristallin avant que nous chauffions le polymère au-dessus de la température de cristallisation.

Nous voulons savoir quelle proportion du polymère était cristalline avant que nous le chauffions pour qu'il devienne cristallin. C'est pourquoi nous soustrayons la chaleur dégagée lors de la cristallisation.

Avec H' , nous pouvons connaître le pourcentage de cristallinité. Nous allons diviser H' par la chaleur spécifique de fonte H_{m^*} .

Où la chaleur spécifique de la fonte est la quantité de chaleur dégagée par une certaine quantité, habituellement un gramme, d'un polymère.

H' est en Joules, et la chaleur spécifique de fonte est habituellement donnée en Joules par gramme, ainsi nous obtiendrons une réponse en grammes que nous appellerons m_c .

$$\frac{H'}{H_{m^*}} = m_c \frac{J}{\frac{J}{g}} = g$$

C'est la masse totale de polymère qui était cristallin au-dessous de T_c .

Divisons ce nombre par la masse de notre échantillon m_{total} , nous obtenons le pourcentage de l'échantillon qui était cristallin.

$$\frac{m_c}{m_{\text{totale}}} = \text{Fraction cristalline}$$

$$\text{Fraction cristalline} \times 100 = \% \text{ cristallinité}$$

C'est aussi pour obtenir le pourcentage de cristallinité que l'on utilise la machine DSC.

➤ Applications DSC

Quelques applications de l'analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage dans le domaine des plastiques ou des polymères sont listées ci-dessous :

- * Identifier le point de ramollissement d'un matériau.
- * Comparer les effets des additifs sur un matériau.
- * Déterminer la température de transition vitreuse (T_g).
- * Déterminer le taux de cristallinité et la température de fusion (T_f).
- * Déterminer la température minimum du procédé de fabrication d'un matériau.
- * Déterminer la quantité d'énergie nécessaire pour fondre le matériau.
- * Quantifier la chaleur spécifique du matériau (C_p).
- * Exécuter un test de stabilité sous oxygène, Durée d'Induction de l'Oxydation (OIT : Oxydation Induction Time)
- * Comprendre et quantifier les cinétiques de réaction d'un matériau thermo durcissable pendant sa cuisson.
- * Comparer le degré de cuisson d'un matériau par rapport à un autre.
- * Caractériser un matériau lorsqu'il réagit sous lumière Ultraviolette.
- * Caractériser un matériau lors de sa cuisson thermique.
- * Déterminer la température de cristallisation (T_c) pendant un refroidissement.

Les possibilités étendues de la DSC pour la caractérisation des matériaux sont illustrées par les exemples représentatifs suivants :

➤ Exemple d'un matériau thermoplastique

La structure interne des thermoplastiques est fortement affectée par l'histoire thermique subie par le matériau au cours de sa transformation. En particulier, une vitesse de refroidissement plus ou moins rapide depuis l'état liquide peut engendrer une structure plus cristalline ou plus amorphe. La présence d'une transition vitreuse en DSC indique une structure amorphe, alors que la présence d'un pic endothermique de fusion indique une structure cristalline. Un matériau trempé présente une structure totalement amorphe comme le prouve l'intensité de sa transition vitreuse. Cette structure se réarrange au chauffage en une structure cristalline plus stable (pic exothermique de recristallisation) avec fusion à plus haute température. En revanche, le matériau refroidi lentement présente une structure fortement cristalline comme en témoignent l'absence de pic de recristallisation et une très faible amplitude de la transition vitreuse. Cet exemple montre que la DSC est méthode de choix pour étudier l'effet des conditions de transformation sur la structure des matériaux. Elle permet également de simuler les différentes conditions de transformation afin

d'obtenir un produit de structure bien définie. D'autre part, le pourcentage de cristallinité peut être déterminé directement en comparant la chaleur de fusion du produit analysé à celle d'un étalon de cristallinité connue. De la même manière, il est souvent possible de déterminer la composition d'un mélange de polymères en comparant les pics de fusion relatifs à chaque composant dans le mélange avec le pic de fusion de chaque composant pris séparément. C'est le cas par exemple des mélanges polyéthylène/polypropylène. Ce type de détermination n'est valide, cependant, que si les échantillons utilisés ont subi la même histoire thermique.

Exemple d'application

✓ analyse du polypropylène

Echantillon : polypropylène PP- Masse : 25,88 mg, Creuset : aluminium - Gaz : air, Vitesse: 10°C/min

- La courbe DSC présente les transformations suivantes :

- Tg à 78,5°C avec une variation du Cp égale à 0,38J/g/K -Cristallisation à 133,1°C (sommet) et une enthalpie égale à 37,8 J/g -Fusion à 262,2°C (sommet) et une enthalpie égale à 44,6

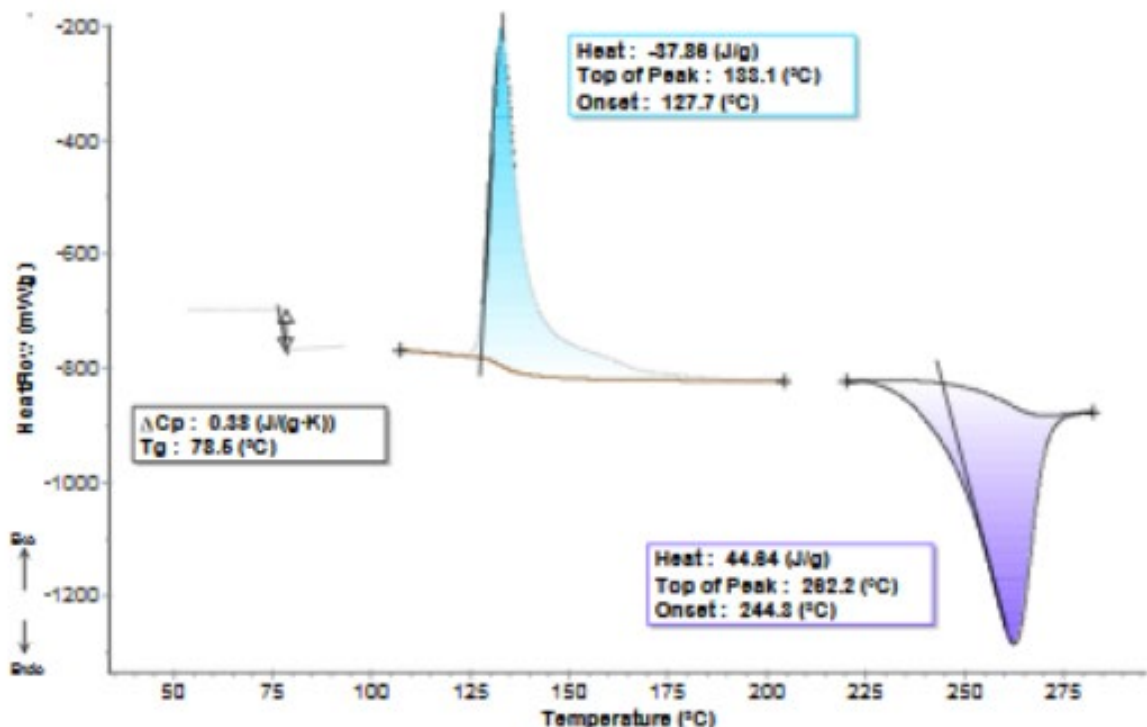


Figure 9 : Courbe DSC du Polypropylène.

Chapitre 4 : Caractérisation des polymères par chromatographie en phase gazeuse (CPG)

1. Méthodes Chromatographiques

1.1. Historique

La chromatographie (du grec chroma : couleur et graphein: écrire) a été inventée par le botaniste Mikhail Tswett dans les années 1900. La première chromatographie a été réalisée par ce botaniste en 1905. Il a réalisé la séparation de pigments végétaux de la chlorophylle sur une colonne remplie de carbonate de calcium avec de l'éther de pétrole. Des bandes colorées qui se déplacent le long de la colonne à des vitesses propres sont obtenues.

Le prix Nobel de chimie est attribué en 1952 aux biochimistes Martin et Synge pour leur contribution au développement de la chromatographie moderne.

1.2. Définition

La chromatographie est une méthode de séparation des constituants présents dans des mélanges variés. Elle sert en analyse pour purifier, identifier et doser des composés au sein d'échantillons divers.

Le principe de base repose sur les équilibres de concentration qui apparaissent lorsqu'un composé est mis en présence de deux phases non miscibles, l'une dite stationnaire, est emprisonnée dans une colonne ou fixée sur un support et l'autre, dite mobile, se déplace au contact de la première. Si plusieurs composés sont présents, ils se trouvent entraînés à des vitesses différentes, provoquant leur séparation.

1.3. Principe

La chromatographie est une méthode physique de séparation basée sur les différentes affinités d'un (des) composé(s) à l'égard de deux phases (stationnaire et mobile). Le principe de cette technique est basé sur la migration différentielle des divers solutés contenus dans un échantillon analysé. L'échantillon est entraîné par la phase mobile au travers de la phase stationnaire qui a tendance à retenir plus ou moins les composés de l'échantillon à l'aide d'interactions comme les forces de Van der Waals ou les liaisons hydrogène.

Une fois la phase stationnaire traversée, les composés sont élués. Les différents composants de l'échantillon ont généralement une affinité différente pour l'une et l'autre des deux phases. Il en résulte une différence de vitesse de progression des produits et donc d'élution. Ceci permet de les séparer les uns des autres voire de les identifier. Cette vitesse de séparation est fortement indépendante de la nature des phases mobile et stationnaire.

1.4. Types de chromatographie

Les méthodes chromatographiques peuvent être classées selon le support de la phase stationnaire en:

- Chromatographie sur colonne (HPLC, CPG, et les colonnes de silice).
- Chromatographie sur surface (chromatographie sur couches minces ou CCM, chromatographie sur papier).

Elles peuvent être classées aussi selon la nature de la phase mobile en:

- Chromatographie en phase gazeuse (CPG).
- Chromatographie en phase liquide (CPL):
- Chromatographie sur couche mince (CCM).
- Chromatographie de partage centrifuge (CPC).
- Chromatographie liquide haute pression (ou performance) (HPLC).

Suivant le type de chromatographie, elle peut servir à identifier (CCM, HPLC, CPG), à séparer ou à purifier les composés d'une réaction (chromatographie sur colonne, HPLC).

Cette technique peut également, grâce à un témoin, permettre de quantifier un produit (CPG, HPLC).

2. La chromatographie sur colonne en phase gazeuse (CPG)

Cette technique, appelée aussi GLC (gaz liquide chromatographie), est basée sur la répartition des analytes entre un liquide et une phase gazeuse. Elle est largement utilisée aussi bien comme méthode qualitative et quantitative d'un grand nombre d'analytes du fait de sa haute sensibilité, de sa reproductibilité et de sa rapidité. C'est la technique appropriée pour la séparation d'analytes à faible polarité.

La phase stationnaire est constituée d'un liquide à base de silicone qui imprègne une matrice solide, inerte et granuleuse. L'ensemble est contenu dans une colonne d'acier ou de verre de 1 à 3 m de long (généralement enroulée sur elle-même) et de 2 à 4 mm de diamètre.

La phase mobile est constituée d'un gaz vecteur inerte comme l'azote, l'hélium ou l'argon. La colonne est maintenue à une température élevée par l'intermédiaire d'un four. Sous l'effet de la température les analytes sont volatilisés et peuvent être séparés. La base de cette séparation correspond à la différence des coefficients de partage des analytes volatilisés entre la phase liquide et la phase gazeuse.

2.1 Principe d'une installation de CPG

Un appareil de CPG réunit dans un bâti unique, outre les trois modules classiques, injecteur, colonne et détecteur, un four thermostatée qui permet de porter, si nécessaire, la colonne à une température élevée.

L'analyse débute à l'instant où on introduit une très petite quantité de l'échantillon, sous forme liquide ou gazeuse, dans l'injecteur, qui a la double fonction de le porter à l'état de vapeur et de l'amener dans le flux gazeux en tête de la colonne. Celle-ci se présente comme un tube de faible section enroulé sur lui-même, de 1 à plus de 100 m de longueur suivant les cas et contenant la phase stationnaire. Cette colonne est placée dans une enceinte à température régulée. Elle peut servir à des milliers d'injections successives. La phase gazeuse qui a traversé la colonne passe dans un détecteur avant de sortir à l'air libre (Figure 1).

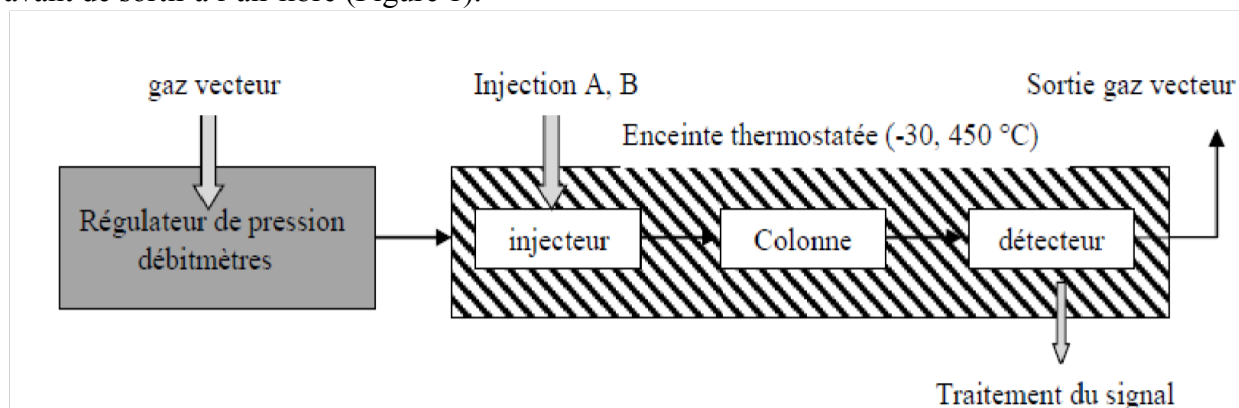


Figure 1 : Principe d'une CPG.

2.2 Description d'un chromatographe

Les appareils de chromatographie gazeuse sont appelés chromatographes (Figure 2). Ils sont principalement composés :

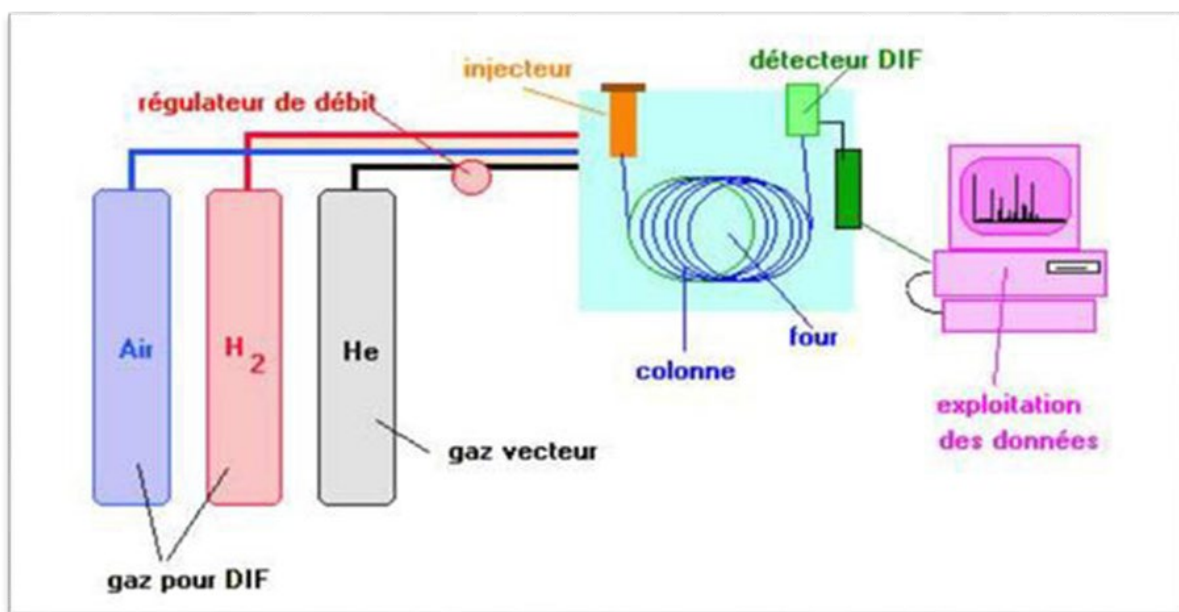


Figure 2 : Un chromatographe d'une CPG.

2.3 Gaz

On utilise comme phase mobile l'un des trois gaz suivants : l'hélium, le diazote ou le dihydrogène. Ils proviennent soit d'un cylindre sous pression soit d'un générateur (électrolyse de l'eau pour H₂ et séparation de l'air pour N₂), ce qui a l'avantage de fournir sur place un gaz très pur. Ce gaz vecteur doit être exempt de traces d'hydrocarbures, de vapeur d'eau et de dioxygène qui se comportent comme des impuretés préjudiciables pour certaines phases stationnaires polaires et qui réduisent la sensibilité des détecteurs. C'est la raison pour laquelle on place un double filtre, desséchant et réducteur, juste en amont du chromatographe. La principale propriété des gaz vecteurs est leur insolubilité dans les liquides. Leur signal électrique n'apparaîtra pas sur le chromatogramme.

2.4 Injecteur

Ce système permet à la fois l'introduction de l'échantillon dans la colonne du chromatographe, ainsi que la volatilisation des analytes. La température de l'injecteur doit être réglée de manière à entraîner la vaporisation de tous les analytes de l'échantillon : elle est généralement maintenue à 50°C au-dessus de la température d'ébullition de l'analyte le moins volatil.

L'introduction se fait à l'aide d'une micro seringue (le volume à injecter est généralement voisin de 1 µL) à travers un septum (qui assure l'étanchéité) dans un *liner* (typiquement un tube de verre rempli d'un petit morceau de coton).

Si l'échantillon contient des espèces non-volatiles, celles-ci sont retenues sur le coton et donc non-injectées dans la colonne, ce qui permet de la protéger. Les espèces volatiles sont vaporisées et entraînées par le gaz vecteur vers la tête de la colonne.

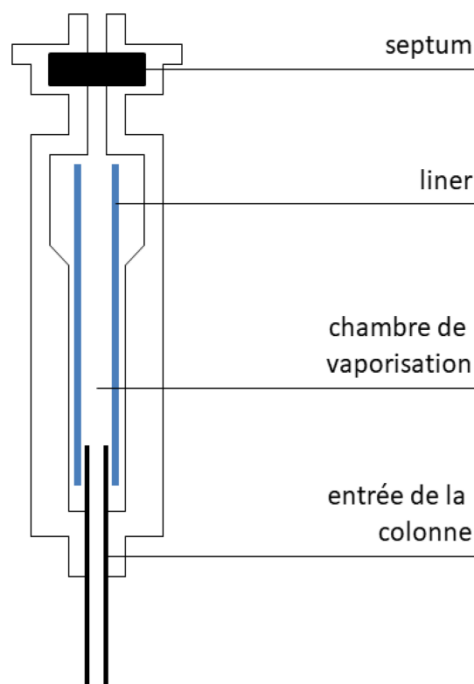


Figure 3 : Schéma d'un injecteur.

2.5 Colonne (phase stationnaire)

Il existe deux types de colonnes : les colonnes remplies et les colonnes capillaires. Les colonnes remplies ont un diamètre de quelques millimètres et une longueur de l'ordre du mètre. Elles sont remplies de granules de support inerte, généralement de la silice, dont la surface est imprégnée ou greffée avec la phase stationnaire. Elles sont aujourd'hui supplantées par les colonnes capillaires, dont le pouvoir de résolution est bien supérieur.

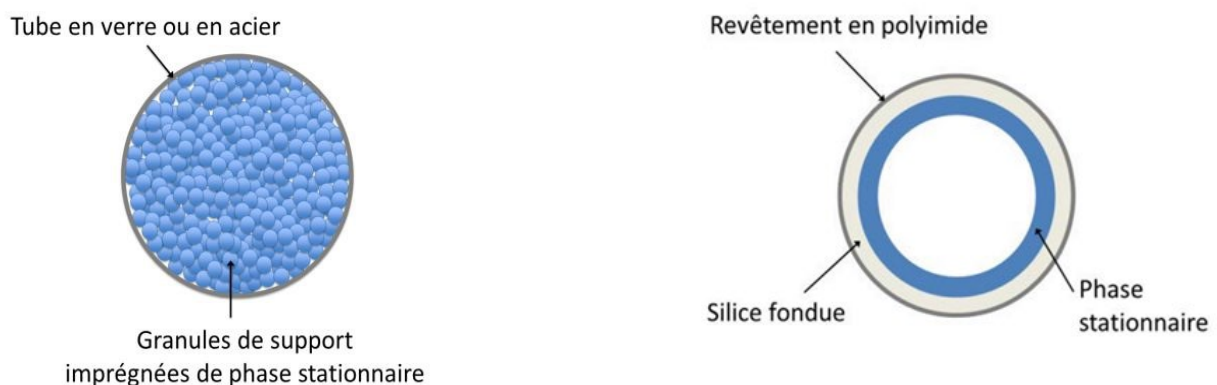


Figure 4 : Schéma (en coupe) d'une colonne remplie (à gauche) et d'une colonne capillaire (à droite).

Les colonnes capillaires sont de simples tubes d'acier inoxydable, de verre ou de silice fondue (matériau inerte vis-à-vis de la phase stationnaire et des échantillons) de diamètre intérieur compris

entre 0,1 et 0,5 mm, et d'une longueur typique de plusieurs dizaines de mètres, pouvant aller jusqu'à 100 m. Pour tenir dans l'appareil, la colonne est enroulée, avec des spirales ayant 10 à 30 cm de diamètre. La surface interne de ce tube est recouverte d'un film de 0,1 à 5 μm d'épaisseur constitué de la phase stationnaire. Ce film est mis en place par greffage ou simple déposition, le greffage étant généralement préféré pour des raisons de stabilité thermique. Par exemple, la Carbowax® est une colonne capillaire comportant un film polaire de polyéthylène glycol greffé en surface, film qui constitue la phase stationnaire. La SE-30® est une colonne capillaire apolaire comportant un film de polydiméthylsiloxane qui constitue la phase stationnaire.

2.6 Four

La colonne est contenue dans un four de type chaleur tournante, dont la température est précisément ajustable (typiquement entre 20 °C et 350 °C) et programmable. Les températures utilisables en pratique dépendent des domaines de stabilité en température de la colonne utilisée, et de ceux des composés analysés.

Plus la température du four (et donc de la colonne) est élevée, plus les analytes se déplacent rapidement dans la colonne, mais moins ils interagissent avec la phase stationnaire, et donc moins les analytes sont séparés. Plus la température du four est basse, meilleure est la séparation des analytes mais plus longue est l'analyse. Le choix de la température est donc un compromis entre la durée de l'analyse et le niveau de séparation désiré.

Une méthode pour laquelle la température est gardée constante tout au long de l'analyse est appelée « isotherme ». A l'inverse, on peut choisir d'augmenter la température du four au cours de l'analyse : cette méthode est appelée « gradient ».

D'une manière générale, une méthode isotherme tend à donner des pics larges pour les espèces les plus retenues, et donc une moins bonne séparation. Ce phénomène est partiellement dû à la diffusion : plus une espèce chimique circule longtemps dans la colonne, plus elle a le temps de diffuser, élargissant ainsi le pic, et donc diminuant la hauteur des pics par la même occasion.

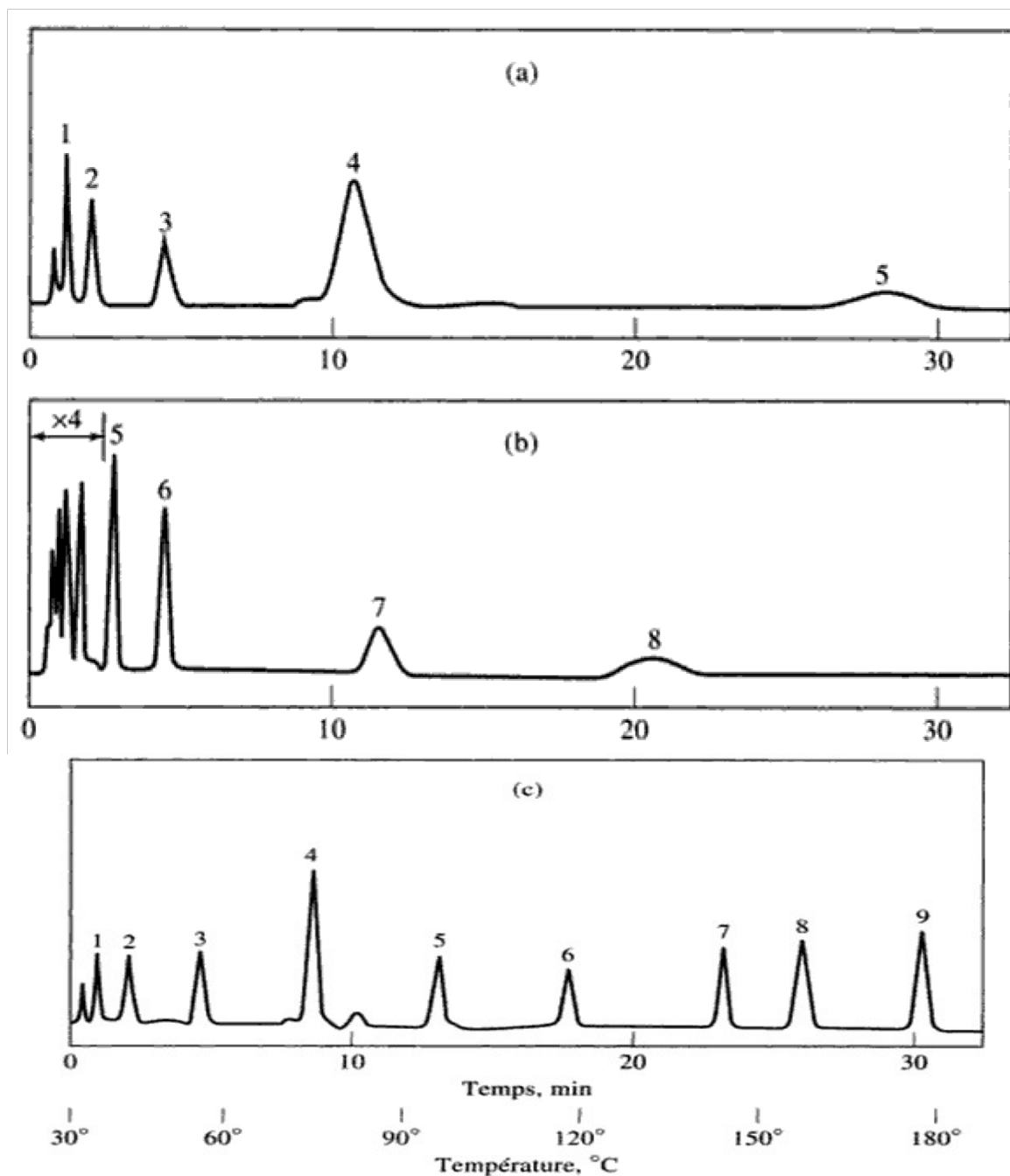


Figure 5 : chromatogrammes d'un même échantillon réalisés dans différentes conditions : (a) avec une méthode isotherme à 45 °C ; (b) avec une méthode isotherme à 145 °C ; (c) avec une méthode utilisant un gradient de température de 30 °C à 180 °C sur 30 minutes.

2.7 Détecteur

En sortie de colonne, les analytes rencontrent le détecteur, aujourd'hui généralement couplé à un enregistreur numérique du signal qui permet son traitement. Cet élément mesure en continu une grandeur proportionnelle à la quantité des différents analytes. Il en existe de nombreux modèles, dont

- Le FID (en anglais flamme ionisation detector, en français détecteur à ionisation de flamme), qui est le plus utilisé. La sortie de colonne traverse une flamme maintenue à une tension d'une centaine de volts. La pyrolyse ionise les composants, provoquant l'apparition d'un courant électrique entre les électrodes, ensuite amplifié. Typiquement utilisé avec les gaz vecteurs azote, hélium et hydrogène
- Le TCD (en anglais thermal conductivity detector, en français détecteur à conductivité thermique), ou catharomètre. La sortie de colonne arrive sur l'une des résistances d'un pont de Wheatstone ; le passage de composants fait varier la tension aux bornes du pont. Typiquement utilisé avec les gaz vecteurs hélium et hydrogène.
- Le MS (en anglais mass spectrometer, en français spectromètre de masse), généralement en mode EI (electron ionisation) ou CI (chemical ionisation), qui provoque l'ionisation des molécules organiques éluées et analyse ces ions. Ce couplage GC-MS (Gas Chromatography-Mass Spectrometry) permet, au-delà de la simple détection de présence d'espèces chimiques, d'avoir des informations concernant lesdits composants. Typiquement utilisé avec les gaz vecteurs azote, hélium et hydrogène.

2.8 En pratique

Mode opératoire pour réaliser une analyse CPG

- Vérifier qu'une colonne (ou plusieurs) est/sont déjà en place dans le chromatographe.
- Programmer le four. Si des conditions expérimentales adéquates sont déjà connues, les utiliser. Sinon :
 - ✓ Une méthode de type gradient est souvent suffisante. Balayer une grande plage de température, par exemple de 50 à 250 °C sur 10 min.
 - ✓ Si une méthode isotherme est désirée, commencer par le même gradient, puis resserrer les valeurs extrémales par itération pour obtenir le pic correspondant à l'analyte d'intérêt au temps de rétention jugé adéquat.
- Préparer une solution d'échantillon à une concentration environ égale à 1 mg.ml⁻¹, dans un solvant volatil (par exemple diéthyléther, cyclohexane, acétate d'éthyle).
- Choisir la colonne. Par défaut, une colonne apolaire est suffisante. On réserve généralement l'utilisation de colonnes polaires aux cas où les volatilités des analytes à séparer sont très proches.
- Injecter environ 1 µL dans l'injecteur. Par défaut, on peut choisir comme température de l'injecteur la plus haute température atteinte dans le four pendant l'analyse.

➤ Afin de nettoyer la colonne, on peut la laisser quelques minutes à la température maximale d'utilisation. Ceci permet de débarrasser la colonne des analytes les moins volatiles qui ne sont pas sortis de la colonne à la fin de l'analyse, et risquent de sortir lors d'une injection ultérieure.

2.9 Analyse qualitative en CPG

La nature des composants est donnée par le temps au bout duquel apparaît le pic (temps de rétention). C'est le temps mis par les molécules d'un composé à analyser (soluté) pour parcourir le trajet entre l'entrée et la sortie de la colonne. Pour mettre en relation le temps et la nature chimique, on se sert d'un échantillon de référence (témoins).

L'identification des composés dont les temps de rétention sont voisins et les spectres de masse presque identiques (certains types d'isomères) est évidemment difficile. Une méthode actuelle consiste à choisir un standard interne ou un composé dont on sait qu'il est présent dans tous les échantillons à analyser et par l'intermédiaire du logiciel d'analyse on bloque la valeur de son temps de rétention pour les différentes analyses, mêmes si elles sont effectuées avec des appareils différents. Ceci a pour effet de conserver également les temps de rétention des autres composés du mélange, facilitant leur identification. Cette approche qui évite de recourir aux indices de rétention est possible avec les appareils modernes.

Une fois identifiée les solutés intéressants, le chromatogramme permet aussi une analyse quantitative grâce à la mesure de l'aire des pics on utilise essentiellement la triangulation.

3. Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

Chromatographie liquide haute performance, souvent désignée par son abréviation CLHP – HPLC en anglais –, constitue une technique analytique très générale d'emploi. Elle dérive de la forme la plus ancienne de la chromatographie liquide sur colonne dont les performances, en termes de sélectivité et de résolution, se sont trouvées grandement améliorées par la miniaturisation et l'utilisation de phases stationnaires très élaborées.

C'est une méthode de séparation analytique dont développement de phases stationnaires a permis de représenter les différents types de la chromatographie conventionnelle (chromatographie dite basse pression). L'HPLC n'est pas un nouveau type de chromatographie mais résulte de l'aboutissement des progrès de l'instrumentation en ce sens qu'elle met en œuvre des pressions de pompage élevées, des colonnes de microparticules qui minimisent le temps des cinétiques d'absorption, de partage, d'exclusion ou d'affinité des molécules tout en augmentant la vitesse de flux de la phase mobile.

3.1 Principe

Ces phases, constituées de la réunion de microparticules sphériques dont le diamètre est compris entre 2 et 5 micromètres ou de matériaux monolithiques poreux conduisent à une perte de charge

importante dans la colonne. Il faut donc exercer sur la phase mobile une forte pression pour obtenir un débit convenable. Pour marquer cette particularité de la technique, la lettre P du sigle CLHP a pendant longtemps correspondu au mot pression. La migration forcée d'une phase liquide au contact d'une phase stationnaire se retrouve dans plusieurs techniques chromatographiques. La particularité de la CLHP est de faire intervenir des mécanismes d'échange soluté/phase mobile/phase stationnaire basés sur les coefficients d'adsorption ou de partage.

3.2 Appareillage

Une installation de CLHP comporte divers modules spécialisés, qui se présentent dans des boîtiers distincts ou intégrés dans un même châssis pour des raisons de moindre encombrement. L'appareillage se compose d'un réservoir contenant la phase mobile, d'un système de pompage, d'un injecteur, d'une colonne chromatographique (éventuellement thermostatée), d'un détecteur et d'un système d'acquisition des données (avec un logiciel pour traiter les signaux).

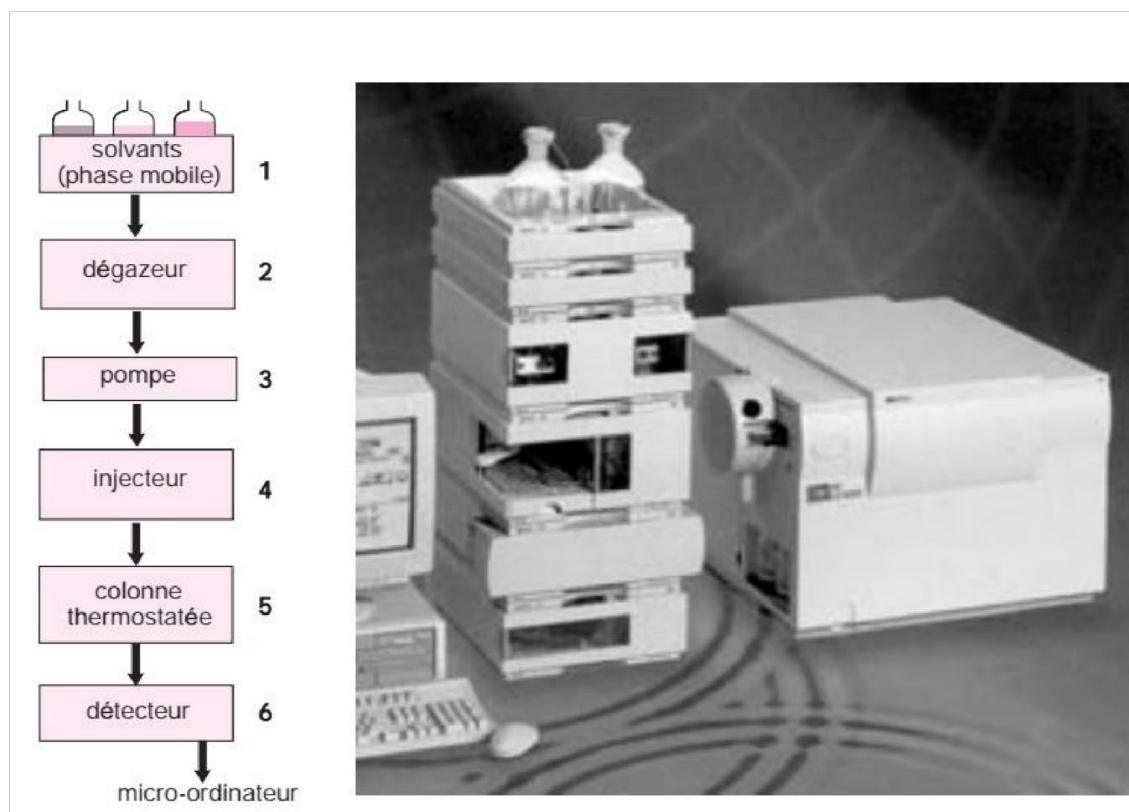


Figure 6 : Schéma d'une installation d'HPLC.

❖ Le réservoir de la phase mobile

Il contient la phase mobile en quantité suffisante. Plusieurs flacons d'éluant (solvant de polarités différentes) sont disponibles pour pouvoir réaliser des gradients d'élution (mélange de plusieurs solvants à des concentrations variables) à l'aide de la pompe qui réalise le mélange demandé.

❖ La pompe

Toute installation de HPLC comporte au moins une pompe pour forcer le passage de la phase mobile à travers la colonne dont le remplissage est très compact. Il en résulte une pression importante au niveau de l'injecteur. Celle-ci peut atteindre 20 000 kPa (200 bars). Selon la phase mobile on distingue deux types de chromatographie :

- La chromatographie isocratique où la composition de la phase mobile est maintenue constante pendant la séparation (Figure 2).
- ✓ La chromatographie en gradient où la composition de la phase mobile varie progressivement ou par paliers (Figure 3).

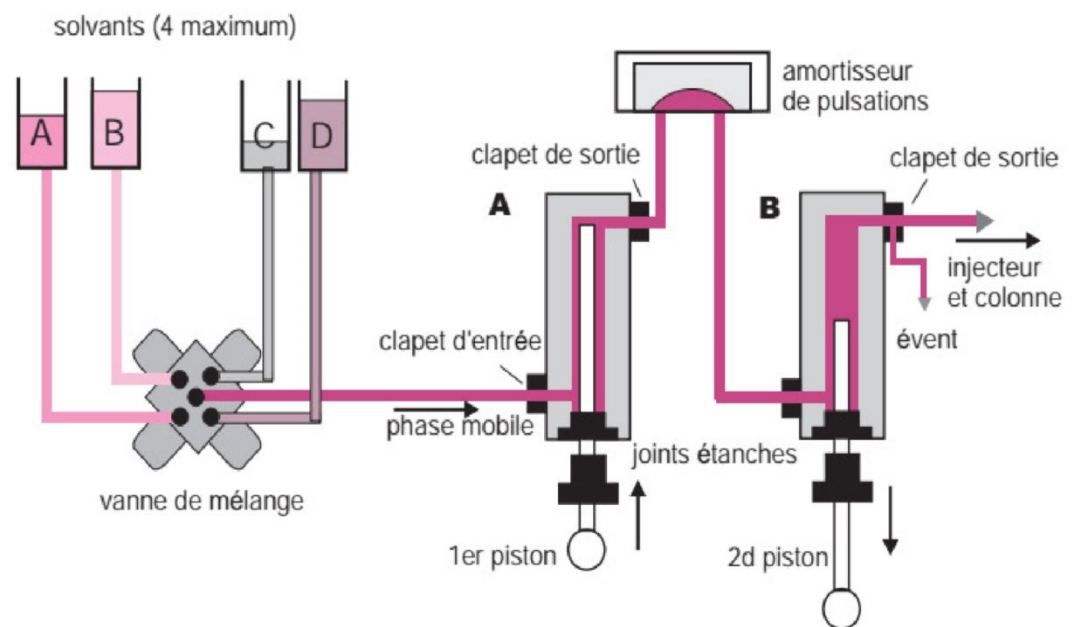


Figure 7 : Principe de fonctionnement d'une pompe à deux têtes en série.

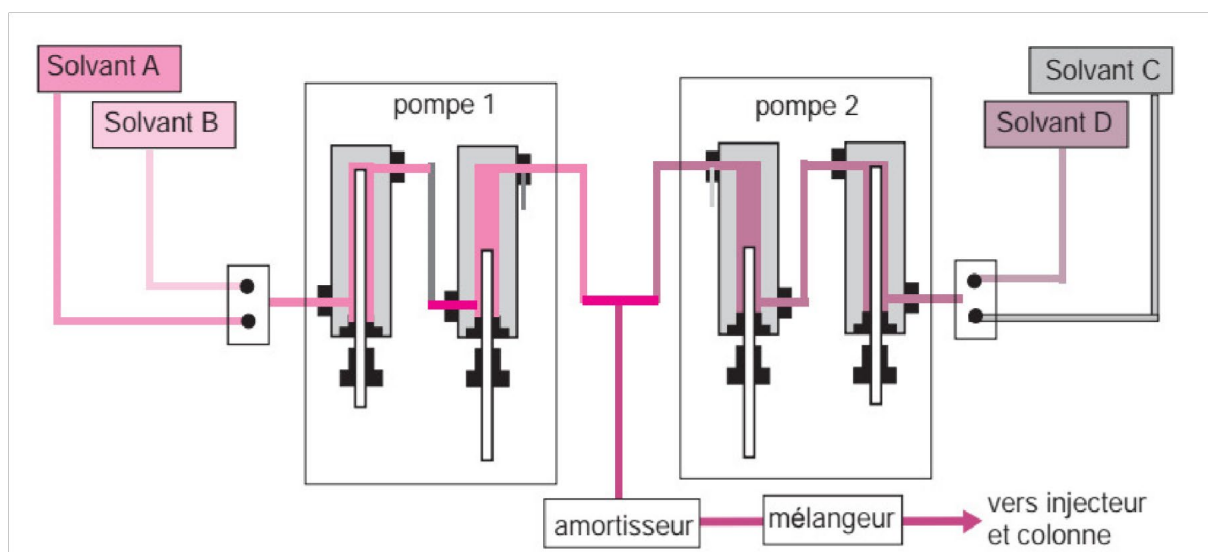


Figure 8 : Exemple de configuration pour gradient haut pression.

❖ L'injecteur

- Manuelle : l'injecteur comporte une vanne à plusieurs voies montée sur le parcours de la phase mobile, juste avant la colonne. L'échantillon à analyser est introduit avec une micro-seringue dans un petit volume tubulaire appelé boucle ; l'échantillon est ainsi inséré avec un flux de phase mobile.
- Automatique : l'injection se fait automatiquement, l'injecteur utilisé comporte une vanne à boucle d'échantillonnage d'une capacité fixe, cette boucle permet d'introduire l'échantillon sans modifier la pression dans la colonne.

❖ La colonne

La colonne se présente comme un tube, le plus souvent en acier, dont la longueur et le diamètre présentent des différences selon les modèles. Les colonnes « standard » dont le diamètre interne (DI) est d'environ 4,5 mm et la longueur de 10 cm, sont de plus en plus supplantées par des colonnes de plus faibles diamètres, baptisées narrow-bore (DI 2-4 mm), micro-bore (DI 1-2 mm), capillaires remplies (DI 0,1-1 mm). Ces modèles sont apparus suite à l'évolution des phases stationnaires customisées et pour simplifier les problèmes de couplage.

❖ Phases stationnaires

La recherche d'une bonne résolution chromatographique par voie de conséquence d'une efficacité élevée, a conduit à la création de phases stationnaires de nature et de structures variées. Pour raccourcir les temps d'analyse, il faut tenter d'accélérer dans la colonne les transferts entre les phases mobile et fixe.

Parmi tous les matériaux qui ont été ou sont actuellement utilisés pour la confection des phases stationnaires, le gel de silice tient une place prépondérante.

❖ Le détecteur

Les systèmes de détection doivent avoir une sensibilité suffisamment haute et stable pour mesurer une quantité d'échantillon appliquée sur la colonne souvent très faible. En outre, cette détection se faisant dans une cellule de faible volume nécessite une énergie lumineuse importante. Les modes de détection les plus courants reposent sur les propriétés optiques des composés : absorption, fluorescence et indice de réfraction.

❖ L'enregistreur

L'enregistreur reçoit un signal électrique proportionnel à la concentration de l'analyte qui traverse le détecteur. Ce signal est traité, amplifié puis utilisé pour tracer le chromatogramme. Pour qu'un pic soit exploitable, on considère généralement que le rapport signal / bruit doit être au moins de trois.

Le bruit se traduit par des oscillations plus ou moins marquées autour de la ligne de base, ce bruit de fond aléatoire provient de diverses causes :

- ✓ La variation de température ;
- ✓ La pression ;
- ✓ L'instabilité cétonique.

4. Chromatographie échangeuse d'ions

Elle permet la séparation de molécules chargées (la séparation est en fonction de la charge électrique). La phase stationnaire est un solide ayant des propriétés particulières que l'on appelle un échangeur d'ions constitué par une résine porteuse de groupements ionisés négativement ou positivement, exerçant des interactions électrostatiques (ioniques) avec des composés (protéines) ionisées. Les échangeurs d'ions sont des macromolécules insolubles portant des groupements ionisables ayant la propriété d'échanger de façon réversible certains de leurs ions au contact d'autres ions provenant d'une solution (Figure 4).

C'est une séparation des composés basée sur des interactions ioniques réversibles entre une phase stationnaire appelée échangeur d'ion, des contre ions échangeables ou mobiles et un soluté ou protéine chargé.

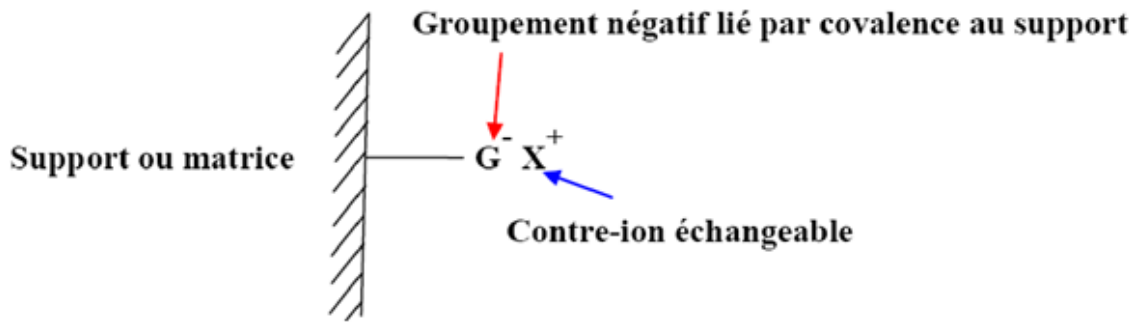


Figure 9 : Schéma d'une résine échangeuse de cations (résine cationique).

A) Les échangeurs d'ions

Ce sont des solides plus ou moins poreux, gélifiables le plus souvent, se présentant sous forme granulée. Ils constituent un réseau de macromolécules insolubles. Il existe deux grands groupes de résines utilisées dans ce type de chromatographie) :

1. Les résines échangeuses de cations dont la phase stationnaire possède des groupements fonctionnels de nature anionique se classent en fonction de leur aptitude à l'ionisation en :
 - Résines cationiques fortes : Résines sulfoniques (très fortement ionisées quel que soit le pH).
 - Résines cationiques intermédiaires : Résines phosphoriques.
 - Résines cationiques faibles : Résines carboxyliques (non ionisées en milieu acide fort). -- -- --
 - résines cationiques très faibles : Résines phénoliques (ionisées en milieu basique uniquement).
2. Les résines échangeuses d'anions dont la phase stationnaire possède des groupements fonctionnels de nature cationique se classent en fonction de leur aptitude à l'ionisation en :
 - ☐ Résines anioniques fortes (résines à amine quaternaire).
 - ☐ Résines anioniques faibles (résine à amine secondaire).

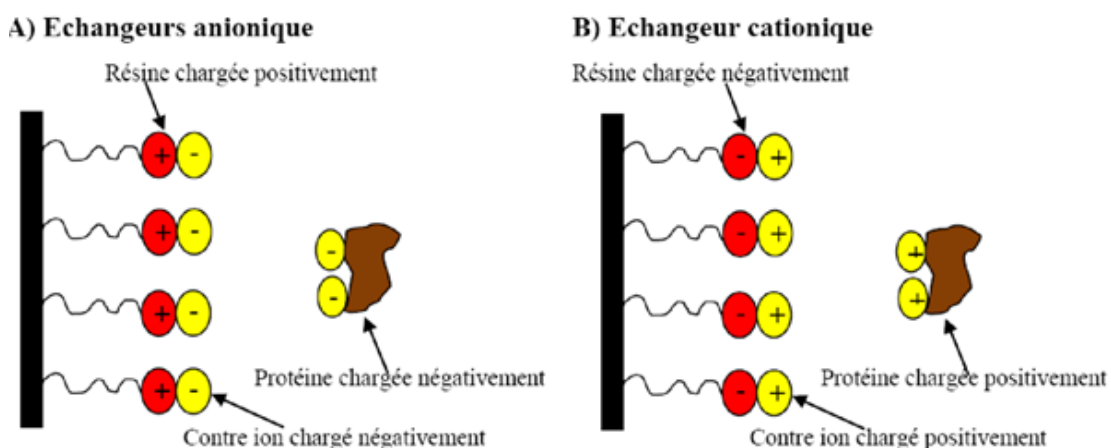
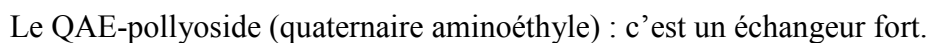
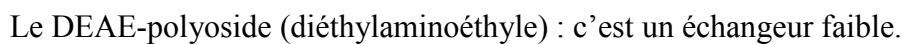


Figure 10 : Les différents types d'échange ioniques.

Le CM-pollyoside (carboxyméthyle) : c'est un échangeur faible.



- Choisir la phase mobile ;
- Remplir la colonne ;
- Equilibrer la colonne (fixation des contre ions) ;
- Injecter l'échantillon (l'étape de fixation ou adsorption des protéines) ;
- Effectuer l'élution (étape de désorption par la Fi ou pH). - Récupérer les fractions ;
- Analyser le chromatogramme ;
- Régénérer le gel.

Donc, la colonne est remplie, sans irrégularité, puis équilibrée (l'effluent doit avoir la même composition que l'éluant). Lorsque le dépôt de l'échantillon est fait, on procède à une élution soit en modifiant le pH, soit en modifiant la force ionique de l'éluant. On peut opérer avec un gradient continu ou un gradient discontinu.

Le pH influe sur la charge nette de la protéine (caractère amphotère):

- Si le pH du milieu est supérieur au point isoélectrique de la protéine, cette dernière devient chargée négativement: Pour l'éluer, il faut diminuer le pH. Les protéines seront chargées positivement et elles décrocheront de la résine.
- Si le pH du milieu est inférieur au point isoélectrique de la protéine, cette dernière devient chargée positivement: Pour l'éluer, il faut augmenter le pH. Les protéines seront chargées négativement, elles décrocheront de la résine.

La force ionique exerce un effet de compétition entre la protéine fixée et des autres ions (déplacement des ions fixés «les protéines» par un autre ion qui est fortement chargé et de concentration plus élevée (exp. Cl^- , HO^- , Na^+ , H^+ ...)).

Chapitre 5 : Caractérisation des polymères par diffusion de la lumière

Introduction

La lumière et plus généralement les ondes électromagnétiques sont un moyen privilégié pour sonder et observer le monde qui nous entoure. Cependant pour que le scientifique puisse extraire à partir de ses mesures optiques une information objective sur le milieu qu'il étudie, il est nécessaire qu'il connaisse les lois d'interaction de la lumière avec la matière. Au cours de l'histoire, afin d'en déterminer les lois, ces interactions ont été divisées en sous-familles dont les principales sont la réfraction, la diffraction et la diffusion. Cette dernière, la diffusion, est sans aucun doute la plus générale car elle englobe les deux autres.

Le phénomène de diffusion de la lumière se rencontre partout dans notre vie quotidienne.

En effet, le bleu du ciel, la couleur blanche du lait, le scintillement des étoiles, l'absorption de la peinture sont des exemples de situation où la diffusion de la lumière est responsable de l'effet observé.

Les premières études de la diffusion lumineuse ont été faites dans le cadre de l'observation astronomique. En effet le flux lumineux qui vient des étoiles jusque dans nos télescopes a subi une atténuation due à la lumière diffusée dans les nuages de poussières qu'il a rencontré sur son parcours. La diffusion apparaît donc là comme un défaut que les astronomes ont voulu estimer. Mais les physiciens se sont très vite rendu compte que cette diffusion n'avait pas seulement atténué le faisceau de lumière mais avait changé ses propriétés, entre autre de polarisation. A partir de là, la diffusion n'était plus vue comme un défaut.

1. Diffusion de la lumière

Les phénomènes de diffusion de la lumière interviennent lorsque des hétérogénéités structurelles apparaissent soit dans le volume du milieu de propagation, soit à la surface de séparation entre deux matériaux de caractéristiques optiques différentes.

Les inhomogénéités de volume traduisent des variations plus ou moins locales de l'indice de réfraction et les hétérogénéités en surface correspondent à la rugosité des interfaces.

Dans les deux cas de figure, les phénomènes de diffusion sont liés à l'interaction de la lumière avec une répartition aléatoire de structures volumiques ou superficielles engendrant des modifications dans la direction de propagation d'une partie du faisceau lumineux.

1.1 Définition

La diffusion est une interaction de la lumière avec la matière au cours de laquelle la direction du rayonnement incident et sa polarisation sont modifiées. La lumière ainsi diffusée porte l'information de dépolarisation.

La diffusion est le phénomène qui se produit lorsqu'un objet apparaît coloré. La lumière du soleil est réémise dans toutes les directions par l'objet et certaines fréquences sont réémises plus que d'autres. La diffusion explique notamment pourquoi le ciel est bleu, le soleil est jaune à midi et rouge au coucher.

Toute onde quelle que soit sa nature électromagnétique comme la lumière, acoustique ou encore quantique, diffuse de façon générale quand elle se propage dans un milieu hétérogène. Un milieu est dit optiquement hétérogène, si son indice de réfraction ne reste pas constant et varie d'une façon irrégulière dans le milieu.

La lumière ne diffuse pas toujours dans un milieu hétérogène. Pour qu'il y soit diffusion, il faut aussi que la taille des objets diffusants ou l'échelle typique de variation de l'indice, ne soit pas trop petite devant la longueur d'onde, car dans ce cas l'onde se propage en ligne droite comme si le milieu était homogène.

Un milieu est optiquement homogène, si son indice de réfraction ne dépend pas des coordonnées et reste constant dans tout le volume du milieu.

2. Diffusion de la lumière par une surface rugueuse

La surface porte beaucoup d'informations sur les propriétés physique, chimique, thermique, et optique d'un corps solide qu'elle limite.

L'interaction de la lumière avec une surface plane lisse est un problème dont la description est simple. La réflexion ou la réfraction sont décrites géométriquement par les lois de Snell-Descartes, les modifications de phase et d'amplitude sont données par les lois de Fresnel. Toutefois, ces lois simples sont loin de rendre compte de tous les phénomènes observés. Ainsi, dans le cas d'un miroir de qualité optique, il est possible de voir le point d'impact d'un faisceau sans qu'il soit nécessaire de placer son œil sur le chemin du faisceau réfléchi... ce qui est en contradiction avec les lois de Snell-Descartes. La lumière observée est de la lumière diffusée par la surface. Cela est dû à une très faible rugosité dont la hauteur quadratique moyenne est de quelques angströms. Malgré cette très faible valeur, la surface diffuse de la lumière est détectable par l'œil.

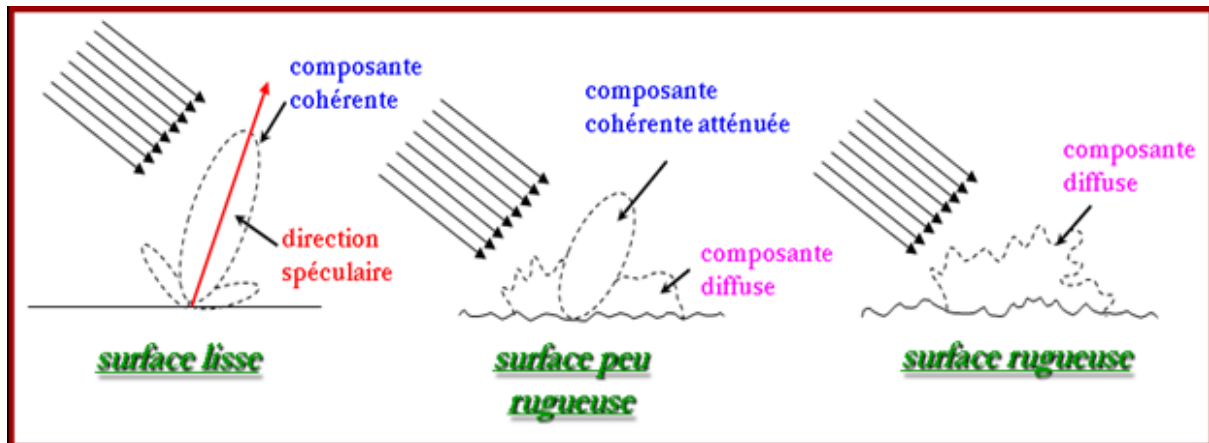


Figure 1 : Diffusion de la lumière par différents états de surfaces.

La lumière diffusée par une surface rugueuse contient des informations sur la rugosité de la surface.

2.1 Représentation d'une surface rugueuse

Partons du constat qu'une surface réelle n'est jamais parfaitement lisse mais toujours altérée par différents types de défauts qui se répartissent aléatoirement sur toute la surface. Selon leur nombre et leur amplitude, une surface s'écarte alors plus ou moins d'un plan moyen et on la qualifie souvent de plus ou moins rugueuse. Autrement dit, on appellera rugosité l'écart par rapport au niveau de référence qui matérialise la surface idéale. La rugosité, dont les irrégularités géométriques sont telles que la distance entre deux pics est inférieure à $500\text{ }\mu\text{m}$, est constituée de stries et de sillons (défauts pseudopériodiques), de piqûres, d'arrachements et de marques d'outils (défauts apériodiques). La rugosité traduit enfin ce que l'on appelle l'état de surface. Cet état de surface est principalement dû aux procédés d'élaboration (usinage, polissage, moulage,...).

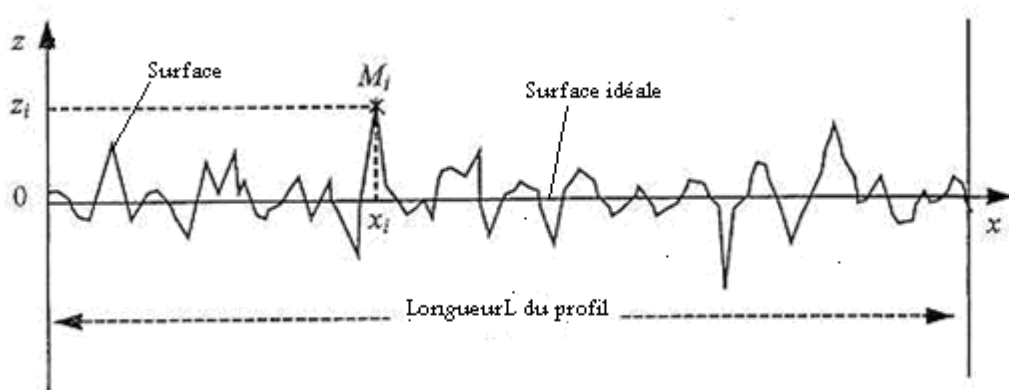


Figure 2 : Représentation schématique d'une surface rugueuse.

2.1.1 Paramètres caractérisant la rugosité

A partir d'un profil de longueur L dit "profil rugueux", il est possible de définir différents paramètres statistiques et fonctions permettant de caractériser au mieux une surface rugueuse

□ L'écart moyen arithmétique R_a du profil :

Il représente la moyenne arithmétique des écarts $|Z_i|$ du profil par rapport à la ligne moyenne ;

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |z_i|$$

□ La hauteur quadratique moyenne aussi notée R_q

Elle représente la racine carrée de la valeur moyenne des carrés des écarts Z_i par rapport à la ligne moyenne ;

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n z_i^2}$$

□ La fonction d'autocréation des aspérités

Si on admet que le profil de rugosité de la surface est donné par la fonction, où est la distance mesurée sur une ligne droite le long de la surface. La fonction d'auto variance est calculée à partir du profil de surface par l'expression suivante :

$$G(\tau) = \frac{1}{Le} \int_0^{Le} z(\rho) z(\rho + \tau) d\rho$$

Ou :

$G(\tau)$: Fonction d'auto variance

Le : Longueur d'évaluation

τ : Distance du changement latéral du profil

Si, la fonction d'auto variance est positive et elle est égale à la rugosité quadratique moyenne. La version normalisée de la fonction d'auto variance est nommée fonction d'auto corrélation donnée :

$$C(\tau) = \frac{G(\tau)}{\delta^2}$$

□ La longueur de corrélation

Elle représente la distance moyenne séparant deux motifs voisins d'aspérités. Ce paramètre est défini à partir de la fonction d'auto corrélation, comme étant la distance séparant le point où la valeur de cette fonction est maximale (c'est-à-dire à l'origine) et celui où la valeur est diminuée d'un rapport e lorsque G est définie par une exponentielle :

$$G(\tau) = \frac{G(0)}{e}$$

Pour des mesures de diffusion ou autres, on définit :

□ La densité spectrale de puissance (dsp) :

Elle est définie comme la transformée de Fourier de la fonction d'autocréation :

$$|S(k)|^2 = TF[G(\tau)]$$

On peut également montrer que la rugosité est liée à la dsp par la relation :

$$\mathcal{S}^2 = \int_{k=0}^{k=\infty} |S(k)|^2 2\pi k dk$$

Avec k la fréquence spatiale (inverse de la période spatiale).

Enfin, il faut noter que ces paramètres statistiques ne permettent en aucun cas de remonter au profil réel de la surface (creux, bosses, stries ou sillons) mais représentent uniquement une indication moyenne de l'état de surface considérée pour une gamme donnée de fréquences spatiales.

Décrivons brièvement les effets de la rugosité. Lorsque la valeur de la hauteur quadratique moyenne de la surface augmente, on observe une diminution de la réflectivité spéculaire (c'est-à-dire dans la direction donnée par les lois de Snell-Descartes) et une augmentation de la lumière diffusée. Parallèlement, l'absorption de lumière (lumière transformée en chaleur) augmente. Des phénomènes d'absorption très importants peuvent apparaître pour des surfaces métalliques lorsque l'on diminue la réflectivité de l'interface air-milieu opaque. En ce qui concerne la répartition dans l'espace de la lumière diffusée, elle dépend fortement de la structure transverse de la rugosité.

2.1.2 Modélisation de la lumière diffusée par une surface rugueuse

La diffusion par une surface rugueuse a été largement étudiée et de nombreuses approches ont été développées. On peut classer ces méthodes en deux grandes catégories : les méthodes asymptotiques et les méthodes rigoureuses.

A- Les méthodes asymptotiques

Sont aussi appelées méthodes approchées. Les plus connues sont la méthode de perturbation ou la méthode de Kirchhoff. Aucune méthode asymptotique n'est totalement générale, ni totalement rigoureuse.

☐ **La méthode de Kirchhoff**

Cette méthode est valable pour des rugosités telle que :

$$\sigma < \frac{\lambda}{20} \text{ et } \tau_c > \sigma$$

C'est une méthode idéale utilisée pour le calcul de champ diffusé en réflexion et en transmission dans le cas des faibles rugosités que la surface soit métallique ou diélectrique. Elle permet dans le cas du métal de prendre en compte les effets des plasmons de surface et aussi la nature vectorielle des ondes électromagnétiques. Comme l'expression du champ diffusé est analytique et explicite, le calcul est extrêmement rapide.

B- les méthodes rigoureuses

Englobent entre autre, la méthode des moments (MM) et les méthodes des éléments finis (MEF) et les différences finies (FDTD).

Les méthodes rigoureuses présentent l'inconvénient de nécessiter une place mémoire qui augmente avec les dimensions de la surface étudiée. La résolution de ces méthodes requiert ainsi, dans certain cas, un temps de calcul qui peut s'avérer très important.

☐ **La méthode par éléments finis**

Cette méthode consiste à discrétiser l'équation d'Helmholtz dans l'espace et à résoudre numériquement avec les conditions aux limites. Elle est applicable dans toutes les formes de particules mais dans un domaine fini, leurs précisions est fonction du maillage qui doit être choisi en fonction de la forme des particules.

☐ **La méthode de différences finies dans le domaine temporel (FDTD)**

Cette méthode consiste à discrétiser les équations de Maxwell, en espace et en temps, puis à les résoudre à partir des valeurs initiales. Elle est appliquée dans toutes les formes de particules mais dans un domaine fini.

☐ **Les méthodes modales**

Sont basées sur la décomposition des champs sur une base de fonctions orthogonales. L'application des théorèmes intégraux permet de retrouver les liens entre les coefficients de décompositions des champs. Un exemple est la méthode de T-Matrix.

2.1.3 Diffusion de la lumière par particule

Quand la lumière interagit avec un agrégat de particules, la lumière diffusée dépend de nombreux paramètres : la taille des particules comparées à la longueur d'onde, leurs propriétés optiques (absorption, indice de réfraction, conductivité), leurs formes, l'orientation de l'agrégat par rapport à l'onde incidente, la densité en particules de l'agrégat, etc.

Les premières théories développées (fin XIX et début XX), pour traiter la diffusion de lumière par particule et qui sont très utilisées, sont la théorie de Rayleigh et la théorie de Lorenz- Mie.

2.1.3.1 Théorie de Rayleigh

La diffusion de Rayleigh concerne la diffusion de la lumière par des particules très petites comparées à la longueur d'onde. En raison de la très petite taille de particule, on assume que la forme de la particule n'a pas d'influence.

En effet, lorsque la particule est soumise à une onde plane monochromatique, de longueur d'onde λ , le champ électrique de cette onde induit dans la particule à un moment dipolaire oscillant. Donc toutes les molécules oscillent en phase sous l'effet du champ électrique incident. Le vecteur champ électrique diffusé par la particule dans une direction est la somme, en phase, des champs dus aux molécules. Ces interférences nécessairement constructives font que l'intensité en diffusion de la particule est le produit de l'intensité d'une de ses molécules par le carré de leur nombre.

La section efficace en diffusion angulaire d'une petite particule de rayon « r » (donc de volume V) et comportant « N » molécules par unité de volume, est donc égale à :

$$\xi_p(\theta) = (N_m V)^2 \cdot \xi_{mol}(\theta)$$

$$\xi_p(\theta) = \frac{(16\pi^4 r^6)}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{(n^2 - 1)}{n^2 + 2} \right)^2 \cdot \sin^2 \theta$$

$$\xi_p = \frac{128\pi^5 r^6}{3\lambda^4} \cdot \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2$$

Ou :

ξ_p : Section efficace en diffusion angulaire de la particule.

θ : Angle entre l'axe du dipôle et la direction d'émission.

N_m : Nombre de molécule

r : Rayon de la particule

λ : Longueur d'onde

n : Indice de réfraction de la particule

$\xi_{\text{réel}}(\theta)$: Section efficaces en diffusion angulaire de la molécule

$$\xi_{\text{mol}}(\theta) = \frac{9\pi^2}{N^2\lambda} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \cdot \sin^2\theta$$

Dans le cas de diffusion Rayleigh de la lumière naturelle, si les particules du milieu sont électriquement isotropes et n'absorbent pas de lumière, l'intensité de la lumière diffusée par une unité de volume du milieu sous l'angle par rapport à la propagation de la lumière incidente, est donnée par :

$$I_{\theta} = a \frac{N_0 V^2}{D^2 \lambda^4} \cdot (1 + \cos^2) \cdot i_0$$

Ou :

I_0 : Intensité de la lumière incidente

λ : Longueur d'onde de la lumière incidente

D : Distance entre le volume diffusant et le point d'observation

N_0 : Nombre de particule par unité de volume du milieu

V : Volume d'une particule

a : Coefficient dépendant du degré d'hétérogénéité du milieu trouble c'est-à-dire des indices de réfraction et du milieu ou elles se trouvent (n et n_0), lorsque $n = n_0$, $a=0$

Il résulte de cette formule que toutes les autres conditions étant égales, l'intensité de la lumière diffusée est inversement proportionnelle à la puissance quatre de la longueur d'onde.



Figure 3 : Diffusion de Rayleigh.

Pour cette raison, dans la lumière diffusée la radiation de petites longueurs d'ondes prédomine. Dans le cas de lumière transmise, c'est la radiation des grandes longueurs d'onde qui prédomine. La lumière bleue est à peu près diffusée avec une intensité 10 fois plus grande que la lumière rouge. C'est la raison qui explique l'observation de la couleur du ciel bleue pendant la journée, mais peut paraître rouge quand on regarde directement vers le ciel l'aube ou au coucher du soleil.

2.1.3.2 Théorie de Mie

Le premier à avoir résolu le problème de la diffusion de la lumière par une particule sphérique en utilisant la théorie de l'électromagnétisme de Maxwell est Gustav Mie en 1908.

La théorie de la diffusion de mie concerne la diffusion d'une onde électromagnétique par une particule de forme sphérique homogène dont le rayon est du même ordre de grandeur que l'onde incidente.

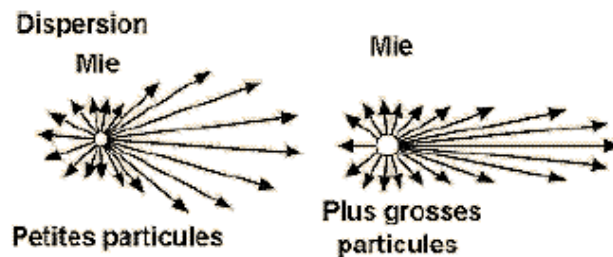


Figure 4 : Diffusion de Mie.

Cette théorie montre que l'intensité de la lumière diffusée en fonction de la longueur d'onde, décroît fortement à partir d'une longueur d'onde environ égale à la taille de la particule. Au-dessus de cette valeur, elle ne dépend pratiquement pas de la longueur d'onde du rayonnement.

La théorie de Mie est beaucoup plus complexe que celle de la diffusion Rayleigh. La plupart des notions introduites dans la théorie de la lumière incidente et la dimension de la particule sont deux paramètres qui déterminent le paramètre « q » qui est l'un des paramètres de base de la théorie de Mie qui est donnée par :

$$q = \frac{2\pi r}{\lambda}$$

Avec :

r : Rayon de la particule

λ : Longueur d'onde de la lumière incidente.

Si q tend vers 0, on se ramène dans la théorie de la diffusion Rayleigh. Si q est très grand, par exemple pour le cas des gouttes de pluie, éclairées par une lumière visible, le phénomène est expliqué par les lois de diffraction, de réflexion et de réfraction.

Les deux modèles (théories de mie et Rayleigh) sont très performants mais possèdent deux limites importantes :

D'abord ils ne rendent pas compte des propriétés de diffusion de particules n'ayant pas une symétrie sphérique, ensuite ils ne peuvent être utilisés que dans le cas où les particules sont suffisamment espacées entre elles pour que leurs interactions puissent être négligées. C'est à dire que ce sont des modèles adaptés à l'étude de la diffusion de milieux peu denses.

Cependant, de nouveaux besoins ont vu le jour concernant la diffusion de la lumière par des particules non sphériques et dans des milieux plus denses, comme par exemple l'interaction de la lumière avec des matières biologiques. Dans ce cas-là, on parle de la diffusion multiple.

2.1.3.3 La diffusion multiple

La diffusion multiple se produit si la densité des particules est grande ou si les particules sont près les uns aux autres à comparer à la longueur d'onde. Chaque particule fait non seulement des éparpillements la lumière incidente, mais la lumière est diffusée par les autres aussi.

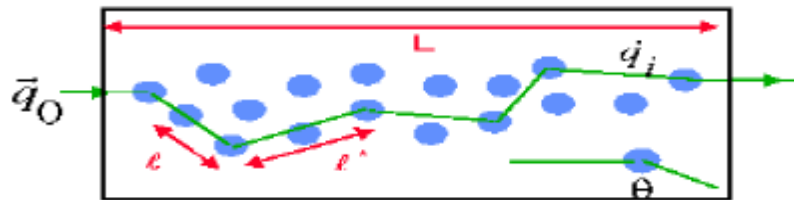


Figure 5 : Exemple d'un chemin de diffusion multiple.

Par exemple en nuages, seulement 10% de la lumière diffusée est due à la diffusion simple, le reste est dû à la diffusion multiple. Plusieurs critères peuvent être employés pour identifier le procédé de diffusion multiple. Il y a diffusion multiple quand l'augmentation du nombre de particules n'induit pas la même augmentation de l'intensité diffusée. La diffusion multiple peut également être identifiée et quand l'extinction augmente plus rapidement que le nombre de particules. La diffusion multiple est également la cause d'une diminution du degré de polarisation.

Chapitre 6 : Caractérisation mécanique des polymères

Introduction

Les propriétés mécaniques des matériaux sont d'un grand intérêt, puisqu'elles conditionnent non seulement les problèmes de mise en forme des matériaux polymères, mais également leur comportement en service dans des applications industrielles extrêmement diversifiées. Le choix du matériau d'une pièce industrielle dépendra des propriétés mécaniques comme la résistance, la dureté et la ductilité. Il est donc nécessaire de mesurer ces grandeurs physiques, par des essais mécaniques. L'essai de traction est le procédé expérimental le plus largement utilisé dans l'étude du comportement mécanique des matériaux, il permet de déterminer qualitativement si un matériau est fragile ou ductile rigide ou souple. Il aide aussi à quantifier certaines propriétés mécaniques, telles que le module d'élasticité, la résistance maximale ou la contrainte et l'allongement à la rupture en traction, suivant la nature du matériau.

1. Essais Mécaniques

Les essais mécaniques constituent la plus ancienne discipline des essais de matériaux et leur importance n'a cessé de croître. D'ailleurs certaines caractéristiques peuvent être déterminées par ces essais et notre présent travail sera consacré aux essais de traction.

2. Normalisation des essais mécaniques

Des organismes nationaux et internationaux normalisent ces essais (AFNOR – Association Française de Normalisation, ISO - International Standardisation Organisation, ASTM - American Society for Testing and Materials)

La normalisation des essais porte sur :

- La géométrie de l'éprouvette (une éprouvette est une pièce de dimensions normalisées utilisée lors d'essais mécaniques visant à déterminer le comportement du matériau soumis à différents efforts mécaniques comme la traction, la torsion, la flexion...)
- La préparation de cette éprouvette,
- Les machines d'essai et leur étalonnage,
- Les techniques expérimentales mises en œuvre,
- Le dépouillement et la présentation des données.

3. Essai de traction

La traction offre l'avantage de proposer un système de contrainte simple. Cependant, dans la plupart des conditions, l'éprouvette testée présente une instabilité géométrique qui conduit à une striction après la limite élastique σ_e . Néanmoins, nous avons utilisé cette technique pour étudier le

comportement de notre matériau aux différentes températures et aux différentes vitesses de déformation.

L'essai de traction uniaxiale permet la détermination des caractéristiques mécaniques telles que la contrainte à rupture des échantillons, la déformation à rupture ou bien encore le module d'Young des matériaux.

3.1 Principe de l'essai de traction

L'essai de traction est réalisé sur une machine de traction (figure 1) consiste à exercer une force de traction croissante sur l'éprouvette étudiée de longueur et de section connus et à mesurer l'évolution de cette en fonction de l'allongement de l'éprouvette jusqu'à sa rupture (figure 1)

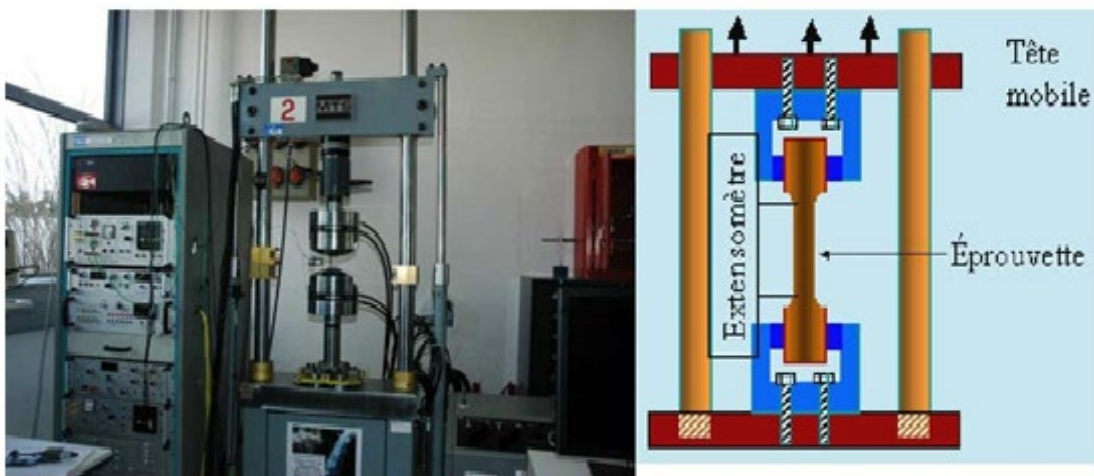


Figure 1 : Machine de traction.

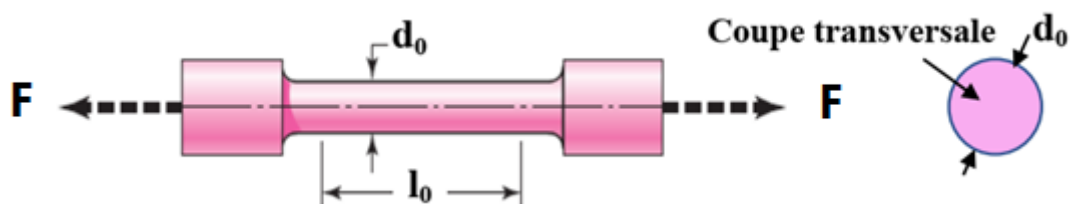


Figure 2 : Essai de traction.

Une simple courbe contrainte-déformation constituera un bon élément de base pour connaître le comportement mécanique d'un matériau donné.

Pour une éprouvette ductile de longueur initiale l_0 et de section initiale S_0 , la courbe contrainte-déformation pour une expérience de traction uniaxiale est donnée sous la forme suivante (figure 3) :

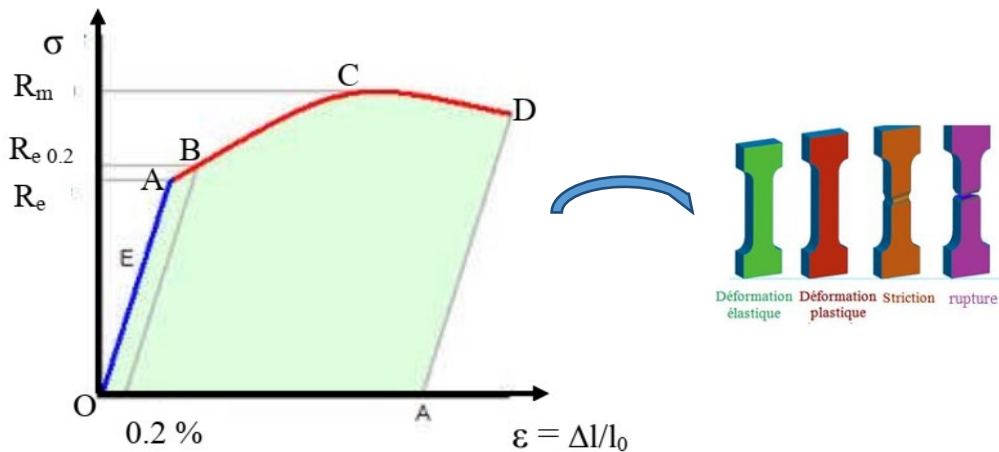


Figure 3 : Courbe contrainte-déformation pour une traction uniaxiale d'un matériau polymères ductile.

σ : contrainte, MPA $\sigma \text{ contrainte} = F \text{ Force} / S \text{ Surface}$.

F : force, N.

ε : déformation = $\Delta l / l_0$; Δl est l'allongement.

Re: limite apparente d'élasticité.

La droite OA correspond à la déformation élastique totalement réversible : quand les forces sont appliquées sur le corps, celui-ci change sa forme, mais retrouve sa forme initiale quand les formes extérieures sont retirées.

La relation entre la contrainte et la déformation (loi de Hooke), est définie par la théorie d'élasticité linéaire des milieux continus ; les deux principales hypothèses de cette théorie sont:

1. Les propriétés du corps sont homogènes et ne varient pas d'un point à l'autre
2. Elles sont les mêmes dans toutes les directions, cette deuxième hypothèse implique que le matériau est isotrope.

D'où cette relation est : $E = \sigma / \varepsilon$; E est le module d'Young (module d'élasticité), il représente la pente de la droite OA.

Re : contrainte à la limite élastique, correspond au seuil d'écoulement plastique (MPa). Quand OA n'est pas rectiligne, on doit utiliser la limite conventionnelle d'élasticité Re 0.2 qui correspond à un allongement plastique de 0.2%.

La courbe AC est le domaine de déformation plastique homogène (déformation visqueuse) : si on supprime la force de traction, il y a un retour élastique suivant une parallèle à OA et il reste une déformation permanente contrairement à la déformation élastique, elle est irréversible et dépend du temps et l'état d'origine n'est pas retrouvé.

Re: la résistance à limite de traction, cette valeur est utilisée la limite d'endurance à la fatigue. Pour CD domaine de striction : la déformation n'est pas homogène et la force nécessaire pour déformer le matériau diminue alors que l'allongement continue d'augmenter : cette instabilité est appelé instabilité plastique. La striction parait. En D il y a rupture de l'éprouvette.

Dans la réalité, la section varie à chaque instant et s'éloigne de sa valeur initiale, il en va de même pour l'allongement relatif réel. Pour une déformation homogène, il existe des relations entre les contraintes et les déformations vraies et nominales :

$\sigma_v = \sigma_n(1 + \epsilon_n)$; $\epsilon_v = \ln(1 + \epsilon_n)$. La figure 4 montre les deux courbes vraie et nominale

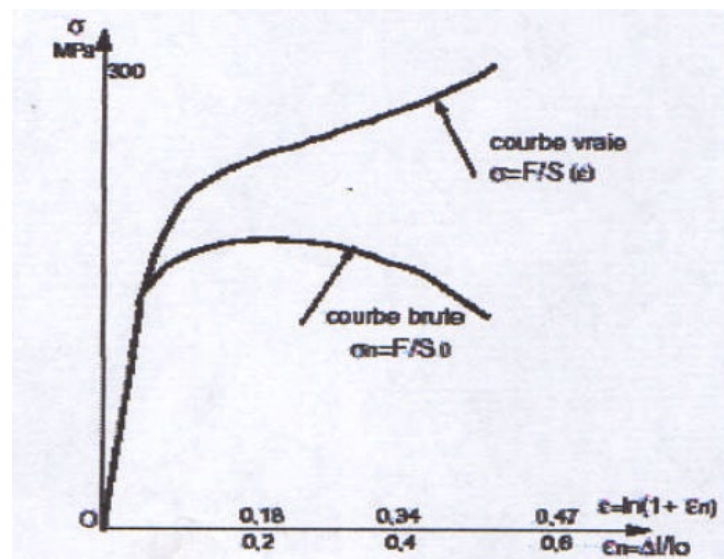


Figure 4 : Courbe brute (nominale) et vraie d'un matériau polymères ductile pour une traction uniaxiale.

Le système vidéo de traction (figure 5), à base d'un logiciel permet de visualiser sur l'écran les deux courbes vraie et nominale de la relation contrainte-déformation. L'éprouvette est soumise à une traction avec la possibilité de faire varier la vitesse de déformation ou la température du milieu, l'existence d'un four, l'expérience permet de savoir à chaque instant les valeurs de l'allongement Δl , la force appliquée F , et la largeur de l'échantillon b .

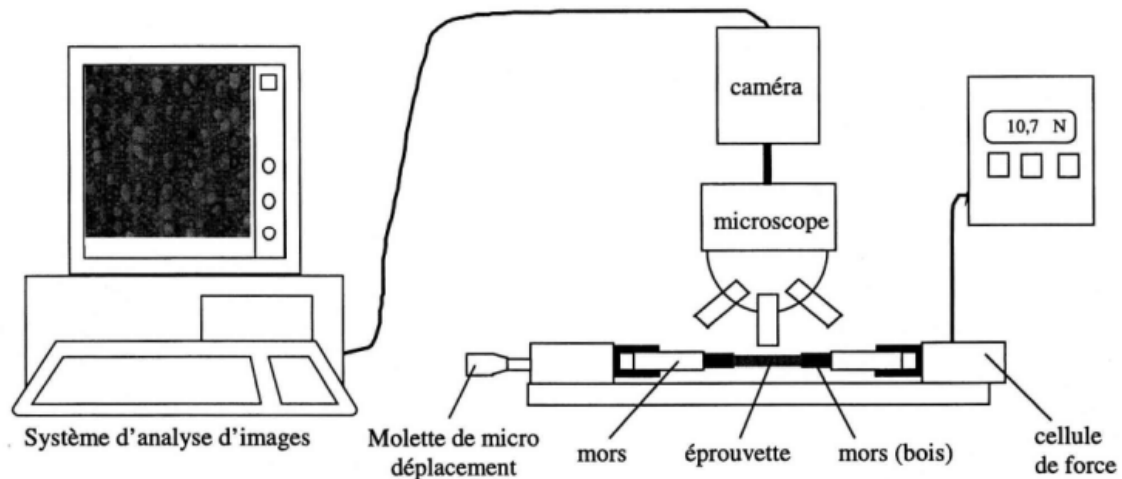


Figure 5 : Système vidéo de traction.

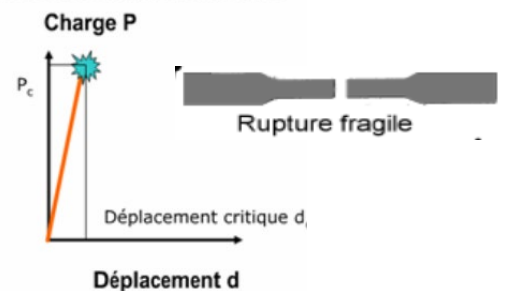
Remarque

Une rupture peut se faire de deux manières :

• **Rupture fragile** : la pièce casse dans la phase élastique, les morceaux rompus n'ont pas de déformation résiduelle.

- Une rupture fragile présente un aspect brillant à grain

RUPTURE FRAGILE

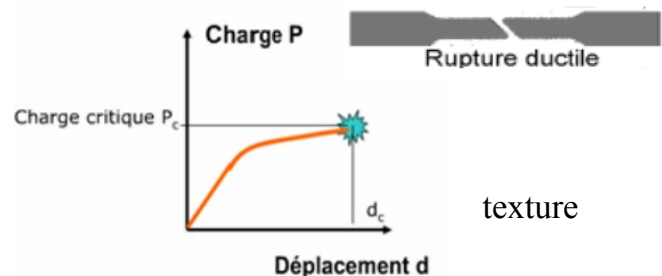


• **Rupture ductile** : avant la rupture, la

- pièce passe par une phase élastique, puis plastique, puis de striction ; elle rompt dans la phase de striction ;

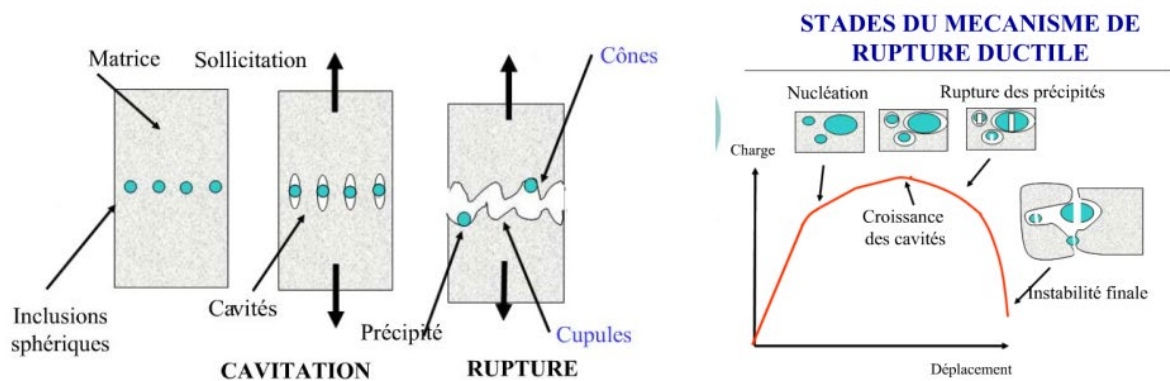
- Une rupture ductile présente un aspect mat avec fibreuse

RUPTURE DUCTILE



✓ **Décrire le mécanisme de la rupture ductile (schéma à l'appui).**

La rupture ductile se caractérise par une forte énergie de rupture, une importante déformation à la rupture et un faciès mat et fibreux. La présence d'inclusions (précipités) et sous l'application d'une sollicitation on note la formation de cavités. A une forte déformation plastique on note des déchires des ligaments entre cavités. Les surfaces de ruptures montrent la présence de cupules et de cônes caractérisant la rupture ductile. Les différents stades s'identifient sur la courbe charge-déplacement.



Le teste de traction peut également définir certaines caractéristiques à savoir : la contrainte à la rupture, l'allongement à la rupture (déformation), le module d'Young et l'énergie de rupture.

❖ **La contrainte** détermine avec quelle intensité les atomes du matériau sont écartés les uns des autres ou comprimés les uns sur les autres. Cette contrainte est, pour une traction simple, la force qui agit sur une unité de surface du matériau.

$$\sigma = F/S \quad \text{Elle se mesure en Pascal (Pa).}$$

(1 Pa = 1 N/m²). Les valeurs étant très élevées, on utilise les méga pascals : 1 MPa = 10⁶ Pa = 1 N/mm². Et 1 GPa = 1 000 MPa = 10⁹ Pa.

❖ **La déformation** indique dans quelles proportions les liaisons inter atomiques (à l'échelle microscopique) et la structure elle-même (l'objet, à l'échelle macroscopique) ont été déformées. La déformation, pour une traction simple, est le rapport de l'allongement (L'allongement est sans unité) à la longueur initiale.

$$\varepsilon = (L - L_0) / L_0 \quad \text{Exprimée en \%}$$

E élevé → matériau ductile ; ε faible → matériau fragile

❖ Le module d'Young

La pente de la partie linéaire OA (figure 3) représente le module d'Young (E) exprimé en MPa ou en GPa, appelé aussi module d'élasticité. On appelle **loi de Hooke** la relation :

$$\sigma = E * \varepsilon$$

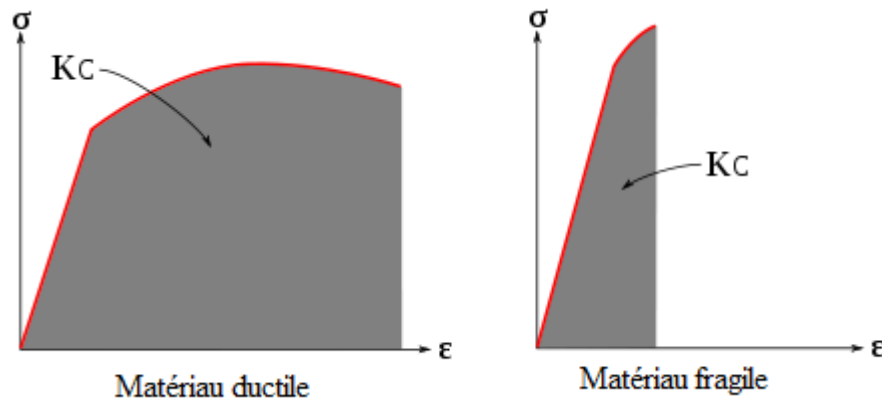
Le module d'YOUNG caractérise la raideur (rigidité) du matériau : E élevé → matériau rigide

E faible → matériau souple

❖ Énergie de rupture

L'énergie de rupture (KC) s'obtient en intégrant la courbe de traction, autrement dit c'est l'aire de la surface sous la courbe contrainte-déformation. Elle caractérise la ténacité du matériau. KC élevé → matériau tenace ; KC faible → matériau fragile.

$$K_C = \int_0^B \sigma \cdot \varepsilon$$



On peut également définir certaines caractéristiques déterminées par l'essai de traction

➤ **La rigidité** est fonction de l'énergie des liaisons entre les atomes ou les molécules. Elle est donnée par le module d'YOUNG. Plus ce module est élevé, plus le matériau est rigide.

➤ **La résistance** caractérise la contrainte maximale qu'un matériau supporte avant de se rompre.

➤ **La ductilité** correspond à la capacité d'un matériau à se déformer de façon permanente avant de se rompre. Plus l'allongement à la rupture est élevé, plus le matériau est considéré comme ductile. A l'opposé, on parle d'un matériau fragile.

➤ **La ténacité** représente la quantité d'énergie absorbée à la rupture par un matériau. Elle est égale à l'aire de la surface sous la courbe contrainte-déformation. Cette caractéristique est importante pour les céramiques.

4. Essai de choc

4.1 Historique

Le premier à avoir introduit la notion de mesure de la force résiduelle nécessaire pour obtenir la rupture d'un matériau est l'américain Russel en 1897 (publication à l'American Society of Civil Engineers). Il mit au point en 1896 une machine de rupture ancêtre du mouton pendule actuel. Cependant Russel ne considérait pas la présence de l'entaille sur l'éprouvette comme importante et effectuait la majeure partie de ses essais sans entaille. En 1897, le français Frémont présenta une machine, à l'occasion d'une publication au bulletin des ingénieurs civils. La force de rupture était mesurée à l'aide d'un ressort. Georges Charpy en 1901 proposa le mouton pendule encore utilisé actuellement. Il effectua également une étude très complète et rigoureuse qui permit de proposer une méthode reproductible et fiable. À la différence de Russel, il considéra la présence de l'entaille comme fondamentale et standardisa sa forme. Son objectif était de classer les matériaux (et en particulier les métaux) en fonction de leur résilience. Il n'envisageait pas l'étude du type de rupture (ductilité, fragilité) ce qui est le cas aujourd'hui.

4.2 Définition de l'essai du choc

L'essai de résilience (essai au choc) consiste à rompre, par un seul choc, une éprouvette préalablement entaillée en son milieu et à mesurer l'énergie W (en joules) absorbée par la rupture. La résilience est définie par la lettre K (Joules/cm²).

L'essai se réalise sur une machine appelée mouton pendule rotatif. On mesure la résistance au choc du matériau.

4.3 Principe d'essai

Cet essai est destiné à mesurer l'énergie nécessaire pour rompre en une seule fois une éprouvette préalablement entaillée. On utilise un mouton-pendule muni à son extrémité d'un couteau qui permet de développer une énergie donnée au moment du choc. Cette énergie est classiquement, dans le cas de la norme européenne, de 300 joules.

L'énergie absorbée est obtenue en comparant la différence d'énergie potentielle entre le départ du pendule et la fin de l'essai. La machine est munie d'index permettant de connaître la hauteur du pendule au départ ainsi que la position la plus haute que le pendule atteindra après la rupture de l'éprouvette.

L'énergie obtenue (en négligeant les frottements) est égale à :

$$K = m \cdot g \cdot h - m \cdot g \cdot h' \quad (1)$$

$$K = m \cdot g \cdot (h - h') \quad (2)$$

m = masse du mouton-pendule [kg]

g = Accélération terrestre. [$m \cdot s^{-2}$] (9.80665)

h = hauteur du mouton-pendule à sa position de départ [m]

h' = hauteur du mouton-pendule à sa position d'arrivée [m]

La graduation de la machine permet généralement d'obtenir directement une valeur en joule.

4.4 Eprouvettes pour la résilience

4.4.1 Eprouvettes CHARPY U

Une éprouvette est un barreau usiné de section carrée de 10 mm de côté et dont la longueur est 55 mm. L'entaille de 2 mm de largeur et de 5 mm de profondeur se termine par un fond cylindrique de 1 mm de rayon. La résilience est alors mesurée et précisée selon le symbole K_{cu} .

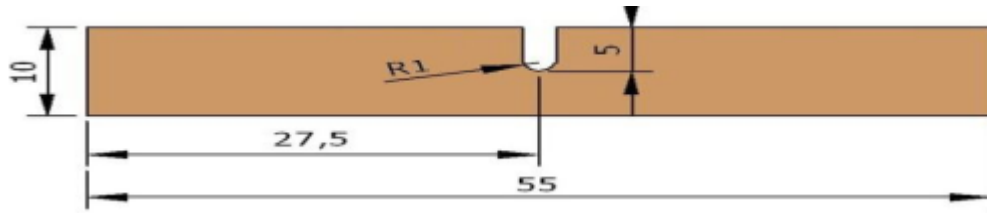


Figure 6 : Epreuves CHARPY U

4.4.2 Epreuve Mesnager

Les éprouvettes **Mesnager** et **DVM** sont identiques avec pour seule variante la profondeur de l'entaille (3mm et 2mm).

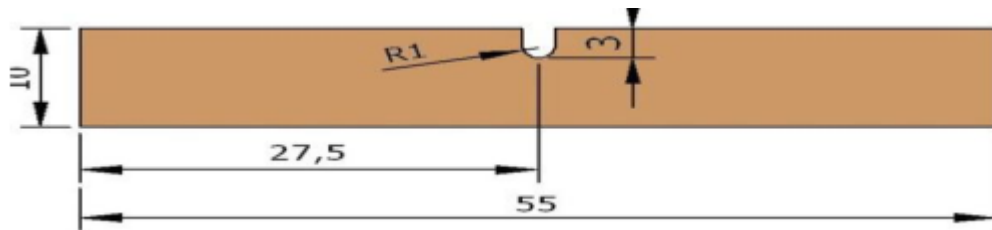


Figure 7 : Epreuve Mesnager

4.4.3 Epreuve DVM

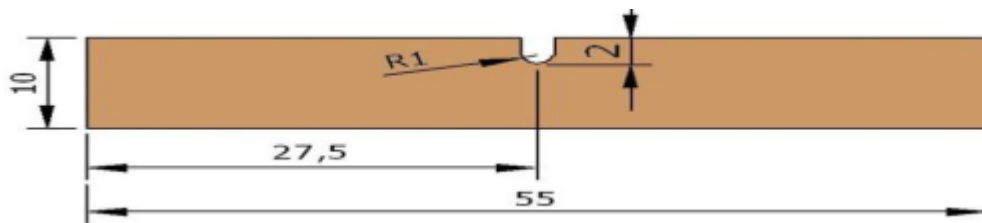


Figure 8 : Epreuve DVM

4.4.4 Epreuves CHARPY V

Pour un essai avec une éprouvette Charpy V, l'éprouvette sera entaillée en V de 2 mm de profondeur et avec un angle de 45° dont les dimensions sont les mêmes que pour les éprouvettes Charpy U. On précise par le symbole Kcv l'essai de résilience en V.

4.5 Photo d'un mouton pendule Charpy



Figure 8 : Photo d'un mouton pendule Charpy.

4.6 Schématisation de l'essai de résilience

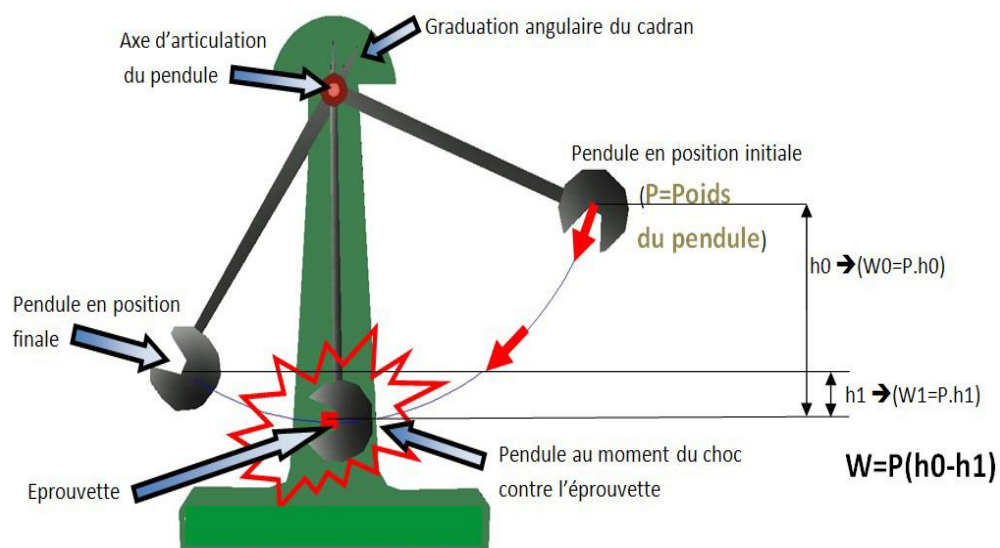


Figure 9 : Schématisation de l'essai de résilience.

-Au départ, le pendule est placé à une hauteur paramétrée qui devra délivrer une énergie normalisée de 294 Joules (si l'on tient compte de la gravité de $9,81 \text{ m/s}^2$) -Le pendule est libéré, ce qui grâce à son propre poids, provoquera un choc.

L'éprouvette encaissera une partie du choc, mais sera brisée.

- Le pendule continuera dans son élan jusqu'à une certaine hauteur, ce qui permettra de mesurer l'énergie absorbée par l'éprouvette.

- L'énergie absorbée est calculée grâce à $W = P (h_0 - h_1)$ (P en N).

4.7. Calcul de la résistance K_{cv}

$$K_{cv} (J/cm^2) = W/S \quad (3)$$

Avec : W en Joules et S en cm^2

4.8. Différents types d'éprouvettes CHARPY V

Normales (55x10x10) : Surface de rupture : $0,8 \text{ cm}^2$

Réduites (55x7,5x10) : Surface de rupture : $0,6 \text{ cm}^2$

Réduites (55x5x10) : Surface de rupture : $0,4 \text{ cm}^2$

4.9. Pendule d'impact, 25 Nm



4.9.1 Description d'un mouton pendule Charpy

Le mouton-pendule est un appareil solide, spécialement conçu pour l'enseignement technique. Il



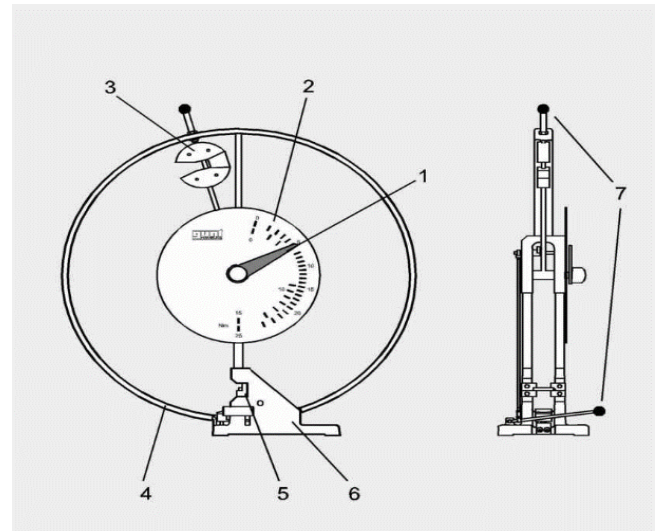
sert à réaliser l'essai de résilience qui fait parties des tests de matériaux classiques. Ceci permet d'évaluer la qualité et les caractéristiques de rupture de différents matériaux métalliques. Mais l'appareil peut également être utilisé avec des échantillons non métalliques. L'énergie de choc nécessaire à la déformation de l'échantillon est indiquée sur un afficheur muni d'une échelle de grandes dimensions. Un déclenchement à deux mains accroît la sécurité de l'utilisateur. Un couvercle de protection pour l'espace de travail et une acquisition de données mesurées sur PC est en outre disponible en accessoire. Les caractéristiques de base de l'appareil sont conformes à la norme DIN 50115. Ses avantages didactiques résident dans la simplicité de montage et dans la possibilité d'observation directe de tous les processus. Avec les autres appareils de la série WP, cet appareil fait partie d'un cours complet sur les principes de base des essais de matériaux.

4.9.2 Essais

- Détermination de l'énergie de choc
- Détermination de la résilience
- Evaluation de la surface de rupture
- Courbe d'énergie de choc-température
- Influence de la forme des entailles sur l'énergie de choc
- Influence du type de matériau et du traitement thermique préalable sur l'énergie de choc
- Influence de la température des échantillons sur l'énergie de choc.

4.9.3 Conception de l'appareil

- 1 aiguille entraînée, 2 échelles de mesure,
- 3 marteaux avec poids additionnels amovibles,
- 4 anneau de protection, 5 logements
- 5 avec échantillon, 6 pied,
- 7 déclenchements à deux mains et frein



Conclusion

Les matériaux polymères apportent de nombreux avantages fonctionnels : résistance mécanique et chimique, légèreté, maintenance réduite, liberté de formes. Ils permettent d'augmenter la durée de vie de certains équipements grâce à leurs propriétés mécaniques. Ils contribuent au renforcement de la sécurité grâce à une meilleure tenue aux chocs. L'essai de choc est utilisé pour déterminer la résistance des matériaux à la rupture cette résistance aux chocs est inversement liée à la nature du matériau.

Chapitre 7 : Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

1. Définition

La microscopie est l'observation d'un échantillon (placé dans une préparation microscopique plane de faible épaisseur) à travers le microscope. La microscopie permet de rendre visible des éléments invisibles à l'œil nu, soit par leur taille, soit par leurs couleurs.

L'instrument d'optique nécessaire à cette observation met en œuvre des éléments optiques qui agissant par réfraction, réflexion et même diffraction, sur un flux lumineux traversant la préparation (biologie) ou réfléchi par elle (métallographie), construisent une image observable par l'œil humain ou vers un système d'affichage ou d'enregistrement vidéo.

2. Différents types de microscopie

La microscopie est divisée en deux grands types :

- La microscopie optique
- La microscopie électronique

2.1 Microscopie optique (MO)

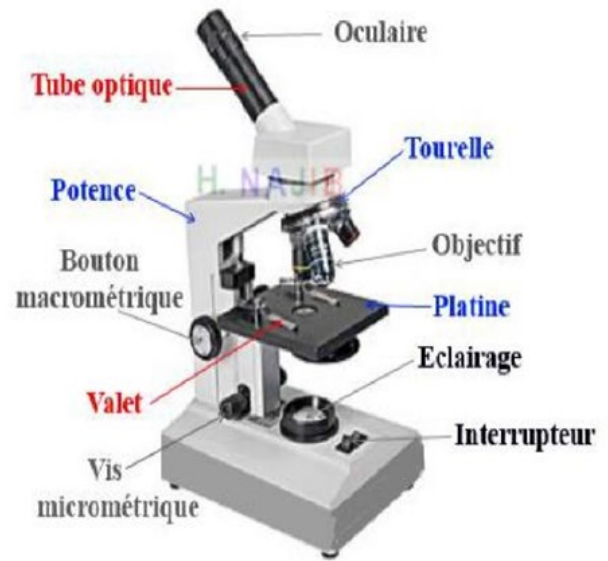
Appelée aussi microscopie photonique. Elle consiste à grossir l'image optique d'un objet de petites dimensions en utilisant un microscope optique. Cet appareil utilise des lentilles optiques pour former l'image en contrôlant le faisceau lumineux et pour illuminer l'échantillon. Elle permet l'observation de la structure globale des cellules eucaryotes. Les meilleurs microscopes optiques sont limités à un grossissement de 2000 fois (figure.1a).

2.2 Microscopie électronique (ME)

Un faisceau d'électrons est utilisé pour produire une image. L'objet est bombardé par un faisceau d'électrons. Le microscope électronique utilise des lentilles électrostatiques et des lentilles magnétiques pour former l'image. Le ME révèle l'ultra structure des cellules eucaryotes et permet une observation plus poussée de la structure procaryote. La longueur d'onde d'un faisceau d'électrons est plus courte que celle de la lumière résultant en une meilleure résolution, allant jusqu'à 2 millions de fois (Figure 1).



(b) Microscope électronique



(a) Microscope optique

Figure 1 : Différents types de microscopes.

On distingue, selon les types d'images, les microscopes conventionnels (transmissions), dont la conception dérive naturellement de celle des microscopes photoniques, et les microscopes à balayage dont l'origine s'inspire des systèmes de télévision. Dans le premier cas, on éclaire avec une famille de lentilles condenseurs une zone relativement étendue de l'échantillon et un système optique composé de plusieurs lentilles après l'échantillon (lentilles objectif, intermédiaire, projectif) en donne une image agrandie ou un cliché de diffraction. Dans le second cas un système d'éclairement focalise une sonde primaire en une sonde incidente sur l'échantillon et il n'existe pas d'optique après l'échantillon. C'est un jeu approprié de détecteurs et spectromètres (pour l'analyse) qui recueillent les différents signaux consécutifs à l'interaction. L'image est obtenue au moyen d'un dispositif de balayage séquentiel de la sonde et d'une visualisation synchronisée des divers signaux recueillis.

2.3 Différentes d'interactions électron/ matière pour MET/MEB

La figure 2 résume les différentes interactions électrons/matière dans MEB et MET et leurs applications.

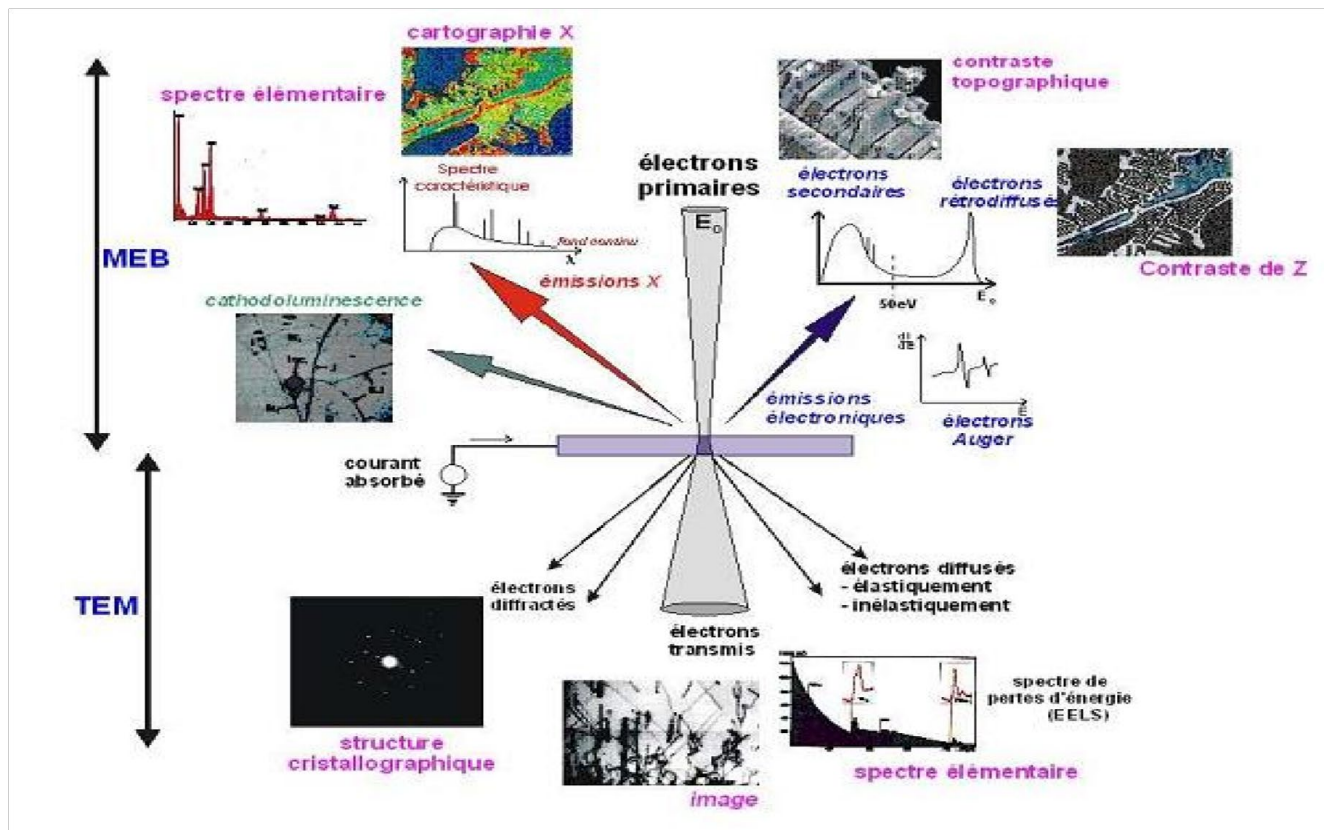


Figure 2 : Les différentes interactions électrons/matière dans MEB et MET.

2.4 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

2.4.1 Définition

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

2.4.2 Principe

Dans un Microscopie Électronique à Balayage, un faisceau d'électrons est projeté sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon génère plusieurs types d'émissions, comme le montre le schéma simplifié ci-contre. Les électrons secondaires de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique.

L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

Les électrons rétrodiffusés donnent une image avec un contraste chimique sur une surface plane.
Les photons X rendent possible l'analyse chimique en Spectroscopie à Dispersion d'Énergie (EDS).

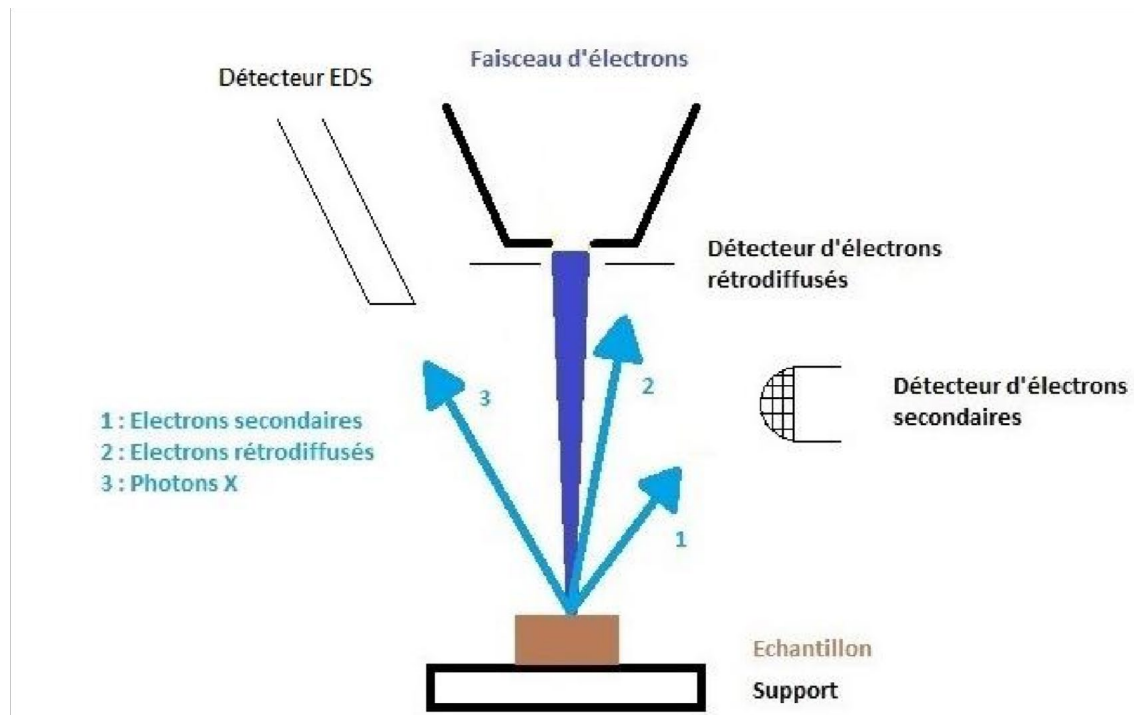


Schéma 1 : Principe d'un microscope électronique à balayage.

2.4.3 Appareillage

Comme le schématise la figure 3, un microscope électronique à balayage est constitué principalement par :

- ✓ une colonne maintenue sous un vide secondaire
- ✓ une source d'électrons appelée canon et d'un dispositif de haute tension, accélérateur des électrons.
- ✓ un ensemble de lentilles électromagnétiques appelés condenseurs destiné à former un pinceau fin et intense
- ✓ une lentille électromagnétique finale appelée « objectif » qui permet de focaliser le faisceau sur la surface à examiner.
- ✓ *f* un diaphragme objectif
- ✓ *f* un dispositif de déflexion piloté par un générateur de balayage
- ✓ *f* un platine porte-objet mobile
- ✓ des détecteurs
- ✓ *f* un système de visualisation d'image couplé de manière synchrone au même générateur de balayage

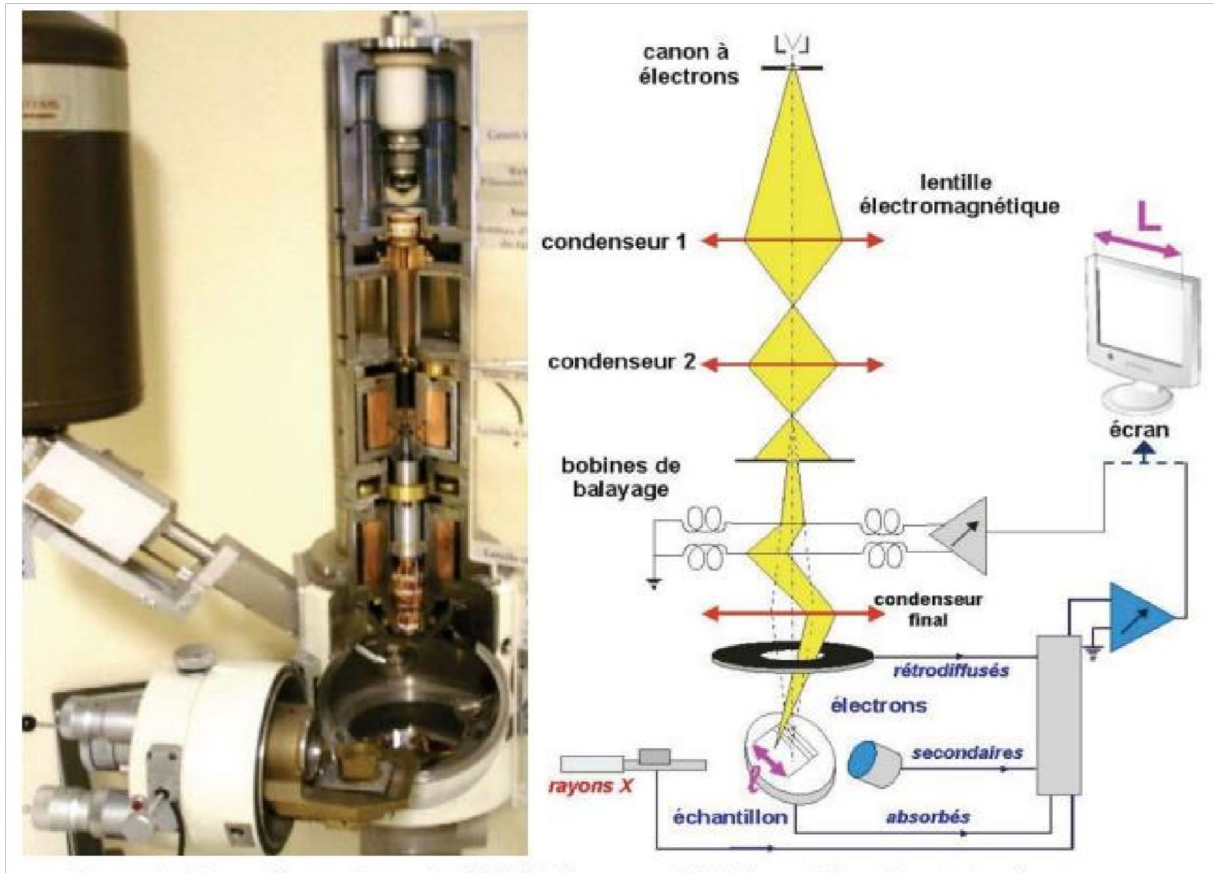


Figure 3 : Coupe d'une colonne Jeol 35CF (document CMTC) et schéma de principe du microscope électronique à balayage.

2.4.4 Caractéristiques du microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique d'investigation de la surface d'échantillons massifs avec, pour principales caractéristiques :

- une grande résolution spatiale (de l'ordre du 1 nm)
- *f* des possibilités de grossissements continus, de x10 à x100 000 et plus une très grande profondeur de champ : spectaculaire "effet de relief"
- une grande richesse d'information en imagerie
- la possibilité d'analyse chimique élémentaire
- *f* peu ou pas de préparation d'échantillon mais l'échantillon est sous vide et soumis à un bombardement électronique ce qui peut poser un problème pour les échantillons fragiles ou isolants
- *f* une simplicité d'utilisation
- *f* un vaste domaine d'utilisation (de la métallurgie à la biologie)

2.4.5 Préparation des échantillons

L'utilisation d'un MEB en mode conventionnel (pression de l'ordre de 10^{-3} Pa) impose deux contraintes majeures aux échantillons à étudier : qu'ils soient conducteurs électriquement et qu'ils supportent la mise sous vide. Le grand avantage des échantillons métalliques est qu'ils répondent très généralement à ces deux contraintes. Il faut donc que la surface des échantillons à étudier soit conductrice, dans le cas contraire (présence d'oxydes, de revêtements de surface, ...), il faudra les métalliser au préalable.

2.4.6 Application de la microscopie électronique à balayage (MEB)

La Microélectronique et les nanotechnologies utilisent massivement le MEB comme outil d'observation. La science des matériaux ont recours au MEB pour étudier les microstructures de matériaux ainsi que leur surface de manière à mieux comprendre certaines propriétés physiques et mécaniques.

Références Bibliographiques

1. Canet, D. (2002). La RMN concepts, méthodes et applications (Dunod).
<https://www.fnac.com/c1316536/UniverSciences>
2. Keeler, J. (2010). Comprendre la spectroscopie RMN, Wiley.
3. Levitt, M. H. (2008). Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance (2nd ed.). Wiley.
4. Bérar, J. F., Bessière, M., & Lefebvre, S. (1989). Nouvelles possibilités offertes par le rayonnement synchrotron pour la diffraction sur poudres et monocristaux. *Journal de Chimie Physique*, 86, 1473–1489. <https://doi.org/10.1051/jcp/1989861473>
5. Authier, A. (2013). Early Days of X-Ray Crystallography. Oxford University Press.
6. Cullity, B. D., & Stock, S. R. (2001). Éléments de diffraction des rayons X, Pearson.
7. Pecharsky, V., & Zavalij, P. (2003). Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. Kluwer Academic Publishers.
8. Brown, M. E. (Ed.). (2004). Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications (Springer Dordrecht). Kluwer Academic Publishers. <https://doi.org/10.1007/0-306-48404-8>
9. Speyer, R. (1994). Analyse thermique des matériaux (Génie des matériaux), CRC Press.
10. Gaisford, S., Vicky, K., & Haines, P. (2016). Principles of Thermal Analysis and Calorimetry. The Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/9781788017275>
11. Brown, M. E. (Ed.). (2004). Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications (Springer Dordrecht). Kluwer Academic Publishers. <https://doi.org/10.1007/0-306-48404-8>
12. Lemaitre, J., Chaboche, J.-L., Benallal, A., & Desmorat, R. (2020). Mécanique des matériaux solides—3e éd. Dunod.
13. Ward, I., & Sweeney, J. (2013). Mechanical Properties of Solid Polymers. In Mechanical Properties of Solid Polymers: Third Edition (3rd ed.).
<https://doi.org/10.1002/9781119967125>
14. Hodgkinson, J. M. (2000). Mechanical Testing of Advanced Fibre Composites. Woodhead Publishing.
15. Sperling, L. H. (2006). Introduction to Physical Polymer Science. Wiley-Interscience.
16. Sparkman, O., Penton, Z., & Kitson, F. G. (2011). Gas Chromatography and Mass Spectrometry: A Practical Guide. Gas Chromatography and Mass Spectrometry: A Practical Guide. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-17039-3>

17. Nollet, L. M. L., & Lambropoulou, D. A. (2017). *Chromatographic Analysis of the Environment: Mass Spectrometry Based Approaches*, Fourth Edition. CRC Press.
18. Campbell, D. (2017). *Polymer Characterization: Physical Techniques*, 2nd Edition. CRC Press.
19. Kowalska, T., Sajewicz, M., & Sherma, J. (2020). *Chromatographic Techniques in the Forensic Analysis of Designer Drugs*. CRC Press.
20. Vert, M. (2006). *Biodégradation, bioactivité et applications thérapeutiques biomédicales. actualité chimique*.
21. 22. Campbell, D. (2017). *Polymer Characterization: Physical Techniques*, 2nd Edition. CRC Press.
22. Chanda, M. (2013). *Introduction à la science et à la chimie des polymères: Une approche par la résolution de problèmes*, deuxième. CRC Press.
23. Williams, D. B., & Carter, C. B. (2009). *Microscopie électronique à transmission: Manuel de science des matériaux (ensemble de 4 volumes)*, Springer.
24. Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2018). *Microscopie électronique à balayage et microanalyse par rayons X*. Springer.
25. Murphy, D. B., & Davidson, M. W. (2013). *Principes fondamentaux de la microscopie optique et de l'imagerie électronique*, Wiley-Blackwell.
26. Kuo, J. (2014). *Electron Microscopy: Methods and Protocols*. <https://doi.org/10.1007/978-1-62703-776-1>