

Annexe : Définitions structure des polymères et taux de cristallinité

Conception des pièces en plastique pour éviter les
défauts géométriques

Edité le 01/01/2004

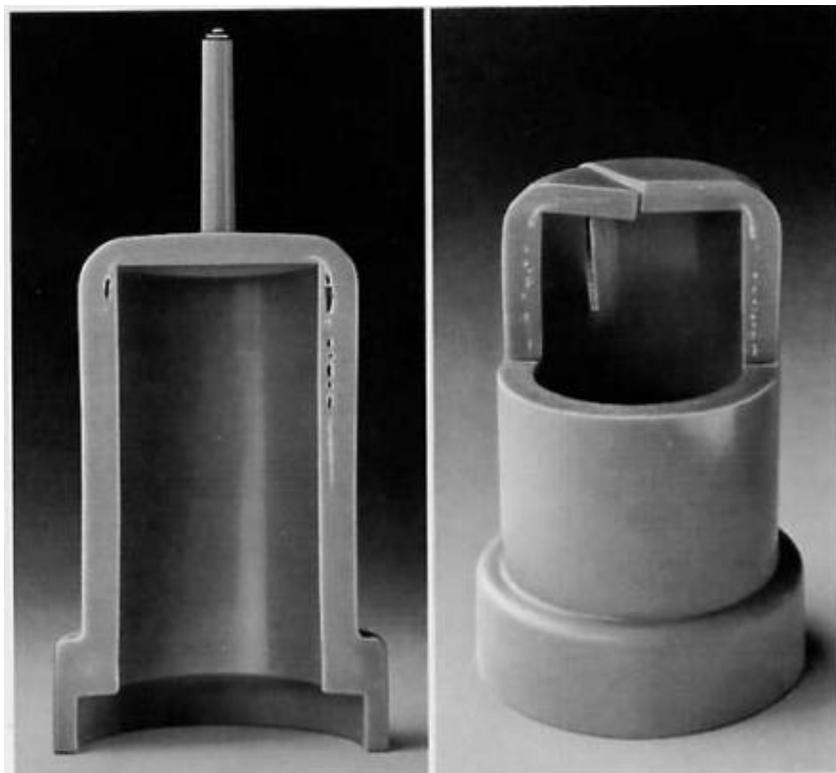
Cédric LUSSEAU - Jean-Loup PRENSIER

L'état cristallin est caractérisé par l'existence d'un ordre à grande distance. Les chaînes ayant adopté une conformation régulière en zigzag plan ou en hélice, s'empaquettent de façon ordonnée et compacte. On connaît une grande diversité de formes cristallines mais la plus répandue est la lamelle. L'épaisseur de la lamelle, c'est-à-dire la longueur du segment de chaîne entre deux replis successifs, est typiquement de quelques dizaines de motifs monomères (environ 10 nm). Les polymères cristallisent lorsqu'ils ont une structure régulière. Comme il réside souvent des irrégularités (des ramifications par exemple), le polymère ne cristallise que partiellement. On dit alors de lui qu'il est semi-cristallin.

Le polymère semi-cristallin comporte donc deux phases :

- La phase amorphe
- La phase cristalline (qui est plus dense que la phase amorphe)

L'image ci-dessous montre l'arrangement d'un polymère semi cristallin. Les cristallites qui ont un arrangement ordonné occupent un volume moins grand que les parties amorphes (non ordonnées).



L'arrangement de la matière se fait durant la mise en œuvre. Cette contraction est appelée retrait. Le retrait du PP (Polypropylène), lorsqu'il passe de la température est de 22% en volume. Ceci crée des vides à l'intérieur de la matière.

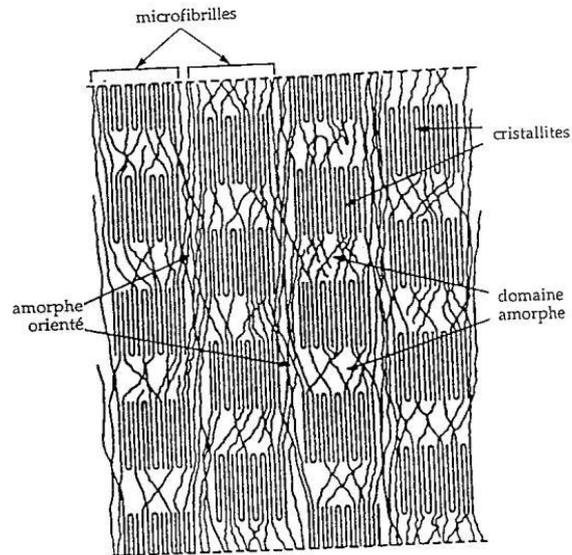


Figure 1 : Modèle de Prevorsek schématisant la structure d'une fibre de polyéthylène téréphtalate (D.C.Prevorsek, G.A. Tipak, P.J. Harget, A.C. Reimschuessel. *J.Macromol.Sci.-Phys.*, B9(4), 733-759, 1794

Le caractère partiellement cristallin des polymères est défini avec le taux de cristallinité. Il détermine la fraction massique d'unités structurales présentes dans la zone cristalline.

On a :

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

- ρ : masse volumique du polymère en kg/m^3
- ρ_a : masse volumique de la phase amorphe en kg/m^3
- ρ_c : masse volumique de la phase cristalline en kg/m^3

dépend de nombreux paramètres comme la vitesse de refroidissement, la présence d'agents de nucléation ou d'irrégularités. Il est possible de calculer χ_c à l'aide d'une DSC (Differential Scanning Calorimetry).

La plupart des caractéristiques du polymère semi-cristallin peuvent être déduites à partir des caractéristiques des deux phases ainsi que la connaissance du taux de cristallinité

La phase cristalline est caractérisée (en partie) par la présence d'une température de fusion T_f et d'une température de cristallisation T_c . T_f est la température à dépasser pour mettre en œuvre le matériau. C'est également la limite des propriétés de l'état solide. T_c est la température de solidification d'un polymère cristallin. C'est à cette température que la vitesse de croissance de la structure cristalline est maximale. T_c est généralement en dessous de T_f . La différence va de 10°C pour les PA à 75°C pour les PP.

La vitesse de refroidissement du plastique fondu a une influence prépondérante sur la valeur du taux de cristallinité. Le taux sera d'autant plus faible que la vitesse de refroidissement est élevée. Cette propriété est liée à la cinétique de cristallisation. La vitesse de croissance varie avec la température et lorsque le plastique est refroidi très rapidement, la structure cristalline n'as pas le temps de croître. Dans le cas d'un refroidissement très rapide (dans de l'azote liquide), un polymère normalement semi-cristallin peut être complètement amorphe.

Ressource publiée sur EDUSCOL-STI : <http://eduscol.education.fr/sti/si-ens-cachan/>