

7. Influence de la température (température de transition vitreuse)

7.1. État physique - transition vitreuse (T_g)

La température de transition vitreuse (T_g) c'est la température à laquelle un matériau passe d'un état solide rigide à un état plus souple. Elle détermine les propriétés mécaniques et thermiques des matériaux, influençant leur utilisation et performance.

La température de transition vitreuse varie selon le polymère, mais généralement elle se situe entre -70°C et 150°C .

7.1.1. Température de transition vitreuse de polymères amorphes

Lorsque les liaisons intermoléculaires sont faibles et que les macromolécules ne présentent pas de régularité, il y a enchevêtrement des chaînes, elles s'imbriquent les unes dans les autres (structure de liquide « figé »). Le polymère est amorphe.

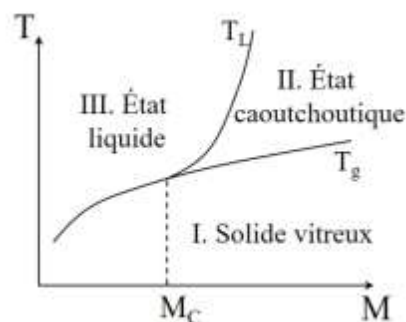
La **température de transition vitreuse** notée T_g (glass en anglais) est la température à partir de laquelle le polymère se ramollit et passe dans un état caoutchoutique.

- $T < T_g$, le polymère est à l'état vitreux (solide) : les chaînes sont figées, le solide est dur et cassant.
- $T > T_g$, le polymère à l'état caoutchoutique : état élastique au sens habituel du terme : celui d'un allongement important sous l'effet d'une force de traction relativement faible.

Pour savoir si un polymère est thermoplastique ou élastomère, on regarde sa température de transition vitreuse.

- Les plastiques durs comme le polystyrène ont une température de transition vitreuse : $T_g \approx 100^\circ\text{C}$
 $T_g > T_a$ (température de l'air) donc le polymère est dur et peu déformable à température ambiante. Il s'agit d'un thermoplastique.
- Les caoutchoucs ont une température de transition vitreuse : $T_g \approx -100^\circ\text{C}$
 $T_g < T_a$ donc le polymère est mou et déformable à température ambiante. Il s'agit d'un élastomère.

Diagramme de phase d'un polymère amorphe

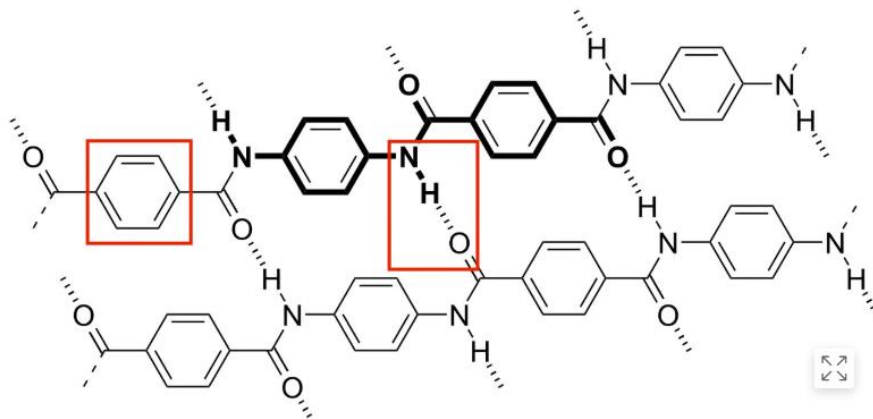
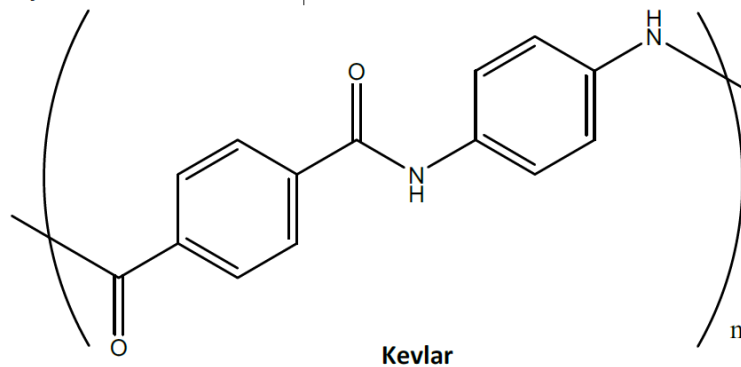


7.1.2. Polymère cristallin – Température de fusion T_{fus}

Concerne uniquement les zones cristallines des polymères semi-cristallins. Elle marque le passage de l'état solide à l'état **liquide visqueux**. Elle se situe généralement entre 125 °C et 325 °C.

Comme un corps pur, un polymère cristallin fond (passage de l'état solide à l'état liquide) à une température fixe appelée température de fusion T_{fus} .

Kevlar : linéaire et très régulier => polymère cristallin



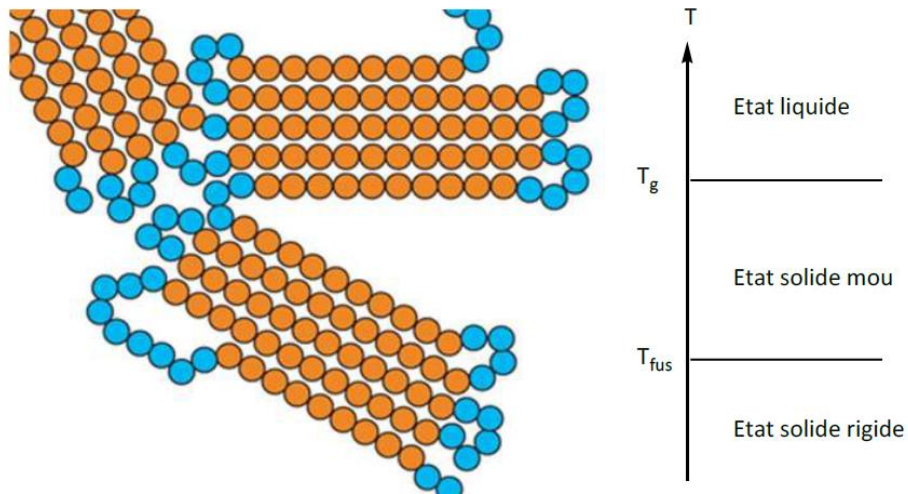
Le kevlar est un polymère thermoplastique et cristallin.

Il est très résistant aux chocs :

- résistance à la rupture : 3100 MPa
- module de Young : $E \sim 70 - 125$ GPa

7.1.3. Polymère semi cristallin

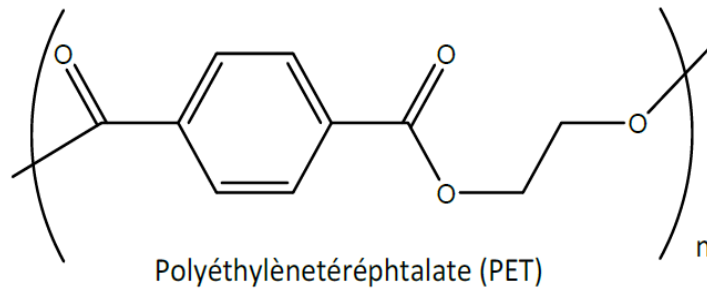
Un polymère semi-cristallin possède des zones amorphes et des zones cristallines. Le taux de cristallinité d'un polymère (en %) correspond au rapport de la masse de phase cristalline sur la masse totale du système.



Un polymère semi-cristallin possède donc deux températures caractéristiques : T_g et T_{fus}

- $T < T_g$: état vitreux (matériau dur) ;
- $T_g < T < T_{fus}$: état solide souple (matériau moins dur et déformable) ;
- $T > T_{fus}$: état caoutchoutique puis liquide visqueux.

Exemple du polyéthylènetéréphtalate (PET)



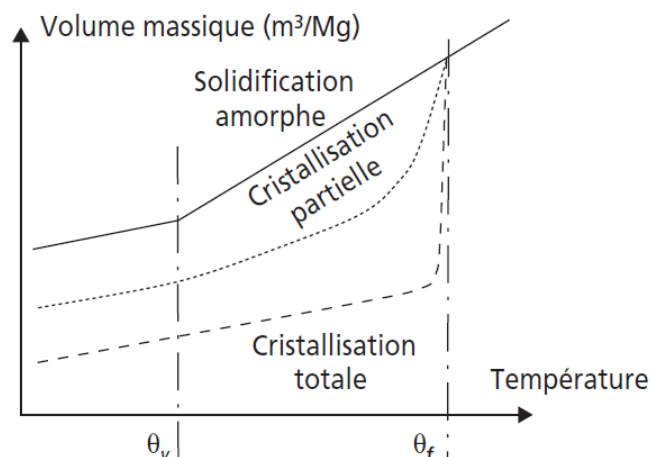
$$T_g = 73\text{ }^{\circ}\text{C} ; T_{fus} = 255\text{ }^{\circ}\text{C}$$

Le PET est un polymère constitué de macromolécules linéaires.

Il présente une température de transition vitreuse et une température de fusion, c'est donc un polymère semi-cristallin.

Ta < Tg donc le PET est dur à température ambiante, on peut le chauffer au dessus de sa Tg pour modifier sa forme et le mouler : il s'agit d'un thermoplastique.

Le graphique suivant résume l'influence de la température sur l'état physique des polymères.



7.2. Influence de quelques facteurs sur la température de transition vitreuse T_g

Tout facteur qui facilite le déplacement des chaînes les unes par rapport aux autres abaisse la température de transition vitreuse. Cela est dû au fait que l'énergie à apporter pour passer dans un « état souple » est moins importante.

7.2.1. Flexibilité de la chaîne principale

La présence de liaisons doubles, d'atomes électronégatifs (liaisons polaires cause de rigidification), de cycles aromatiques entraîne une **augmentation de la rigidité de la chaîne, donc une augmentation de T_g** .

Polymère	T_g (°C)	Flexibilité de la chaîne
$-(CH_2 - CH_2)_n -$	~ -100	Bonne
$-(O - CH_2)_n -$	-50	Réduite par la présence des atomes d'oxygène
$-(Ph - O)_n -$	$+85$	Réduite par rapport au cas précédent par la présence des cycles benzéniques

7.2.2. Influence des substituants

- Cas de substituants rigides

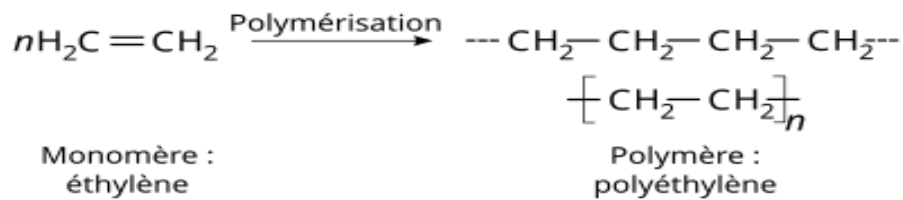
Plus leur taille augmente, plus les mouvements segmentaires des chaînes principales sont gênés, donc plus T_g augmente.

Polymère	Polyéthylène PE	Polypropylène PP	Polystyrène PS
T_g (°C)	≈ -100	≈ -10	$\approx +100$

*

PE

- Polyéthylène Basse Densité (PEBD): films (soufflage), isolants câbles, récipients ménagers
- Polyéthylène Haute Densité (PEHD) : tubes, tous corps creux rigides, films et objets d'emballage

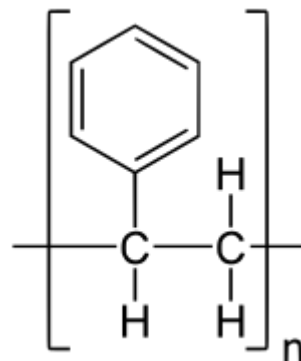


PP



Ps

Le polystyrène (sigle PS) est le polymère de formule $\text{---}[\text{CH}_2\text{---CH}(\text{Ph})]_n\text{---}$, obtenu par polymérisation du monomère styrène Ph---CH=CH_2 .



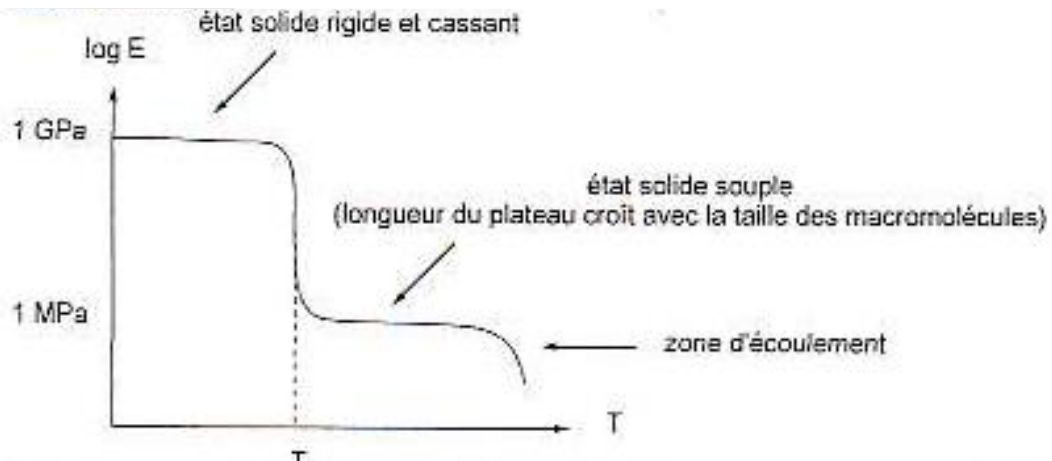
7.3. Influence de la température sur la rigidité des polymères

Le module d'Young dépend de la température. Sa mesure permet d'accéder à la température de transition vitreuse d'un polymère.

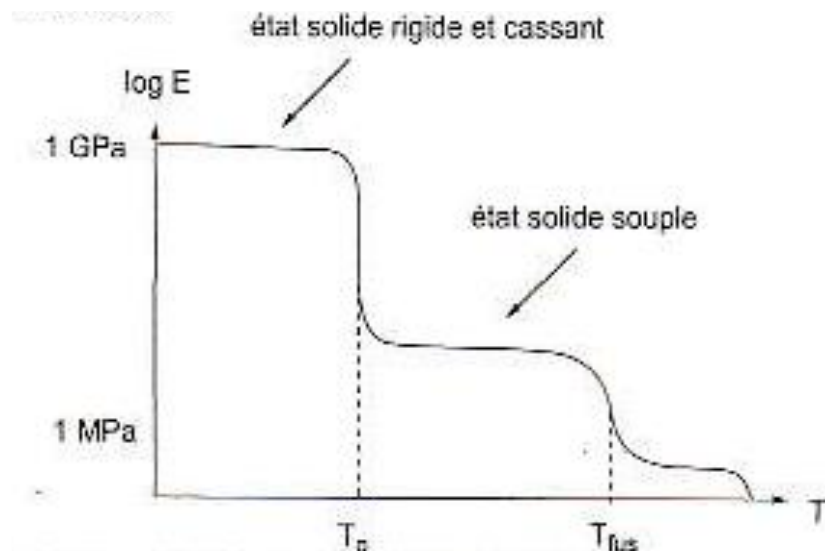
Ordres de grandeur :

- pour un métal : 100 GPa ;
- pour un polymère à l'état vitreux ($T < T_g$) : 1 GPa ;
- pour un polymère à l'état caoutchoutique ($T > T_g$) : 1 – 100 MPa.

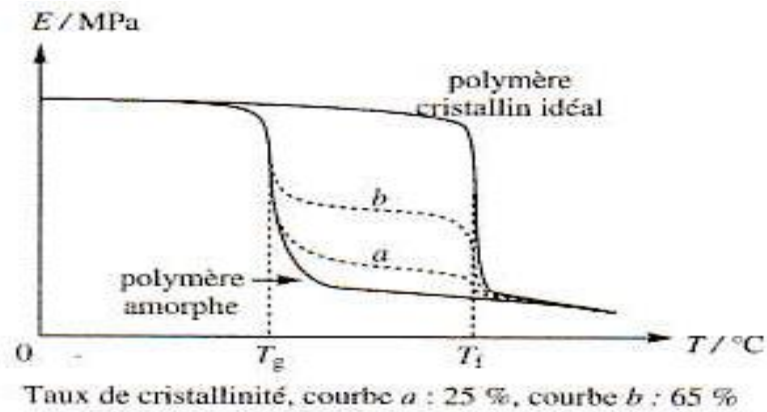
7.3.1. Polymères amorphes



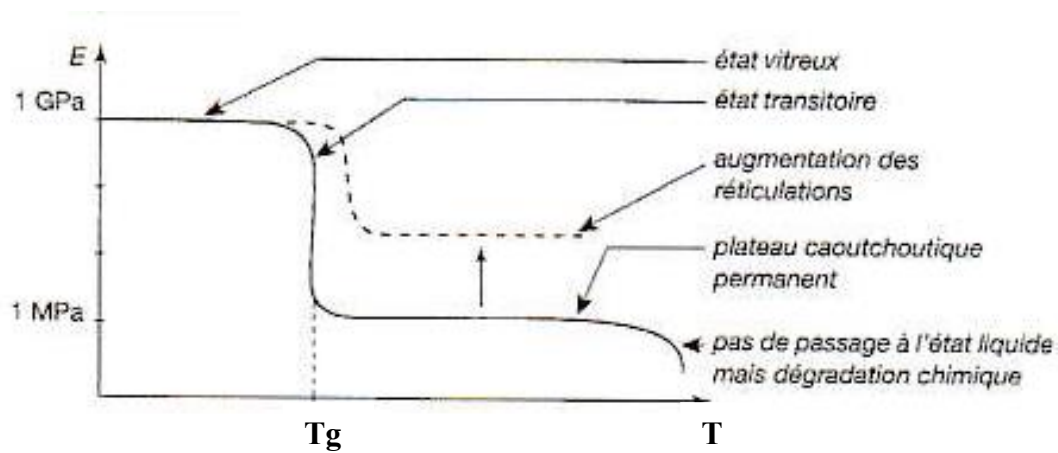
7.3.2. Polymères semi-cristallin



Lors de la transition vitreuse, la chute du module est moins importante que pour un polymère amorphe. Elle dépend du taux de cristallinité : plus celui-ci est importante, moins la chute du module est importante.



7.3.3. Polymères réticulé



Le diagramme ne fait plus apparaître que la température de transition vitreuse et le saut du module d'Young dépend de la quantité de réticulation.

- S'il y a peu de réticulations, $T_g < T_{\text{ambiante}}$, c'est un élastomère ;
- S'il y a beaucoup de réticulations, $T_g > T_{\text{ambiante}}$, le polymère est thermodur

8. Principe d'équivalence temps- température

Le principe d'équivalence temps-température (PETT) , énonce que le comportement d'un matériau visco-élastique sollicité à température élevée pendant des temps courts est comparable à celui du même matériau sollicité à basse température et pendant des temps plus longs.

8.1. Concept fondamental

Les polymères sont des matériaux **viscoélastiques**. Leur réponse dépend de la mobilité des chaînes moléculaires.

- **Chauffer** le matériau accélère les mouvements moléculaires .
- **Augmenter le temps** d'application de la contrainte (ou réduire la fréquence) permet également aux chaînes de se réorganiser.

Ainsi, on peut "simuler" le vieillissement ou le fluage d'un plastique sur 15 ans en effectuant des tests accélérés à des températures plus élevées.

8.2.La loi de Williams-Landel-Ferry (WLF)

Pour exploiter cette équivalence, on utilise un **facteur de glissement** (a_T). La relation la plus célèbre pour les polymères amorphes au-dessus de leur T_g .

$$\text{Log}(a_T) = \frac{-C_1(T - T_{\text{ref}})}{C_2 + (T - T_{\text{ref}})}$$

T_{ref} : température de référence (souvent T_g) en kelvin.

C_1 et C_2 : Constantes empiriques dépendant du matériau, elles décrivent comment la viscosité et volume libre du polymère évoluent au dessus de T_g .

C1 (Paramètre de volume libre) : Elle est liée à l'inverse de la fraction de volume libre à T_g . Plus C_1 est élevé, plus la viscosité chute brutalement dès qu'on dépasse T_g . Elle représente l'amplitude maximale de la variation des propriétés

C2 (paramètre de la température critique)

Une température théorique située environ 50 K en dessous de T_g où tout mouvement moléculaire serait totalement gelé. C_2 représente l'écart de température nécessaire pour observer un changement significatif de mobilité.

Tableau 1. Quelques valeurs de T_g , C_1 et C_2 de certains polymères.

Polymères	$T_g(^{\circ}\text{C})$	C_1	$C_2 (\text{k})$
Valeurs universelles	--	17.4	51.6
Caoutchouc naturel	-72	16.4	53.6
Polystyrène (Ps)	+100	14.5	50.4
Polyuréthane (élastomère)	-35	15.6	48.0
PVC	+80	16.2	55.0

8.2.1. Relation de a_T en fonction du temps, fréquence et de la viscosité

▪ Relation avec la température

Pour un processus de relaxation, le temps nécessaire pour atteindre un certain état à une température Test lié au temps à la température de référence Tref par :

$$a_T = \frac{t}{t_{ref}}$$

Une augmentation de la température ($T > T_{ref}$) réduit le temps de relaxation.

▪ Relation avec la fréquence

En rhéologie dynamique (DMA) la fréquence f est l'inverse du temps.

Plus la fréquence est élevée, plus le temps accordé aux molécules pour se déplacer est court :

- **Haute fréquence** : Sollicitation très rapide (ex: un choc, une vibration rapide). Le matériau n'a pas le temps de se réorganiser, il réagit de manière **rigide/vitreuse**.
- **Basse fréquence** : Sollicitation très lente (ex: un étirement lent, un fluage). Les chaînes moléculaires ont le temps de glisser, le matériau réagit de manière **souple/caoutchoutique**.

$$f = \frac{1}{t}$$

En laboratoire, on étudie souvent les polymères via une analyse appelée **DMA** (Analyse Mécanique Dynamique). Au lieu de tirer une seule fois sur l'échantillon, on lui impose une oscillation (comme un va-et-vient).

- On mesure alors le **module complexe** (la rigidité) en fonction de la fréquence d'oscillation.
- Grâce au principe d'équivalence, une mesure à **100 Hz** (très rapide) à température ambiante peut donner le même résultat qu'une mesure à **1 Hz** (plus lent) mais à une température beaucoup plus basse.

$$a_T = \frac{t}{t_{ref}} = \frac{\frac{1}{f}}{\frac{1}{f_{ref}}} = \frac{f_{ref}}{f}$$

▪ Relation avec la viscosité

$$a_T = \frac{\eta}{\eta_{ref}}$$

8.2.2. Applications concrètes

- **Dimensionnement** : Prédire si une pièce en plastique va se déformer sous son propre poids après 20 ans (fluage).
- **Pneumatiques** : Optimiser l'adhérence (haute fréquence/basse température) et la résistance au roulement des pneus.
- **Isolation** : Garantir la tenue des gaines de câbles électriques sur plusieurs décennies.

9. Domaine d'application

Le modèle est spécifiquement conçu pour les polymères amorphes dans une plage de température allant de **T_g jusqu'à environ T_g+100 K**.

9.1.Équation d'Arrhenius

Pour les polymères de bas poids moléculaire, la dépendance à la température de la viscosité peut être décrite par une équation d'Arrhenius de la forme :

$$\eta = e^{\frac{-E}{R.T}}$$

Où T est la température absolue, R la constante des gaz parfaits, A la constante du matériau et E l'énergie d'activation .

La connaissance des deux paramètres dépendants A et E permet de prédire la viscosité à n'importe quelle température. Pour de nombreux polymères fondus, une courbe droite ne peut être tracée que pour un écart de température approximatif de 50°C.