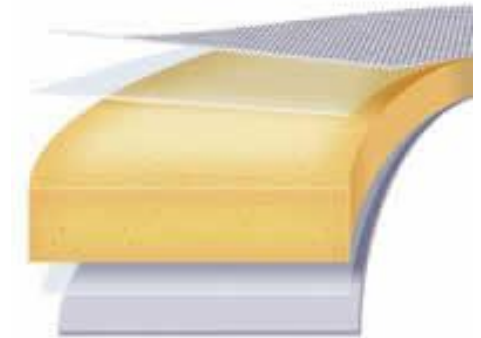


4- Aspects physico-chimiques de la cuisson

Vincent LAPINTE

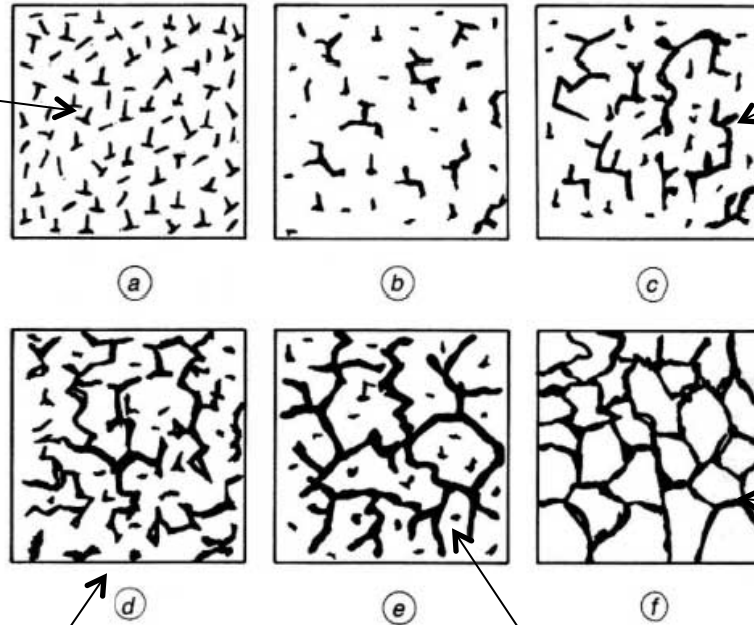


MAT



1-Notion de réticulation

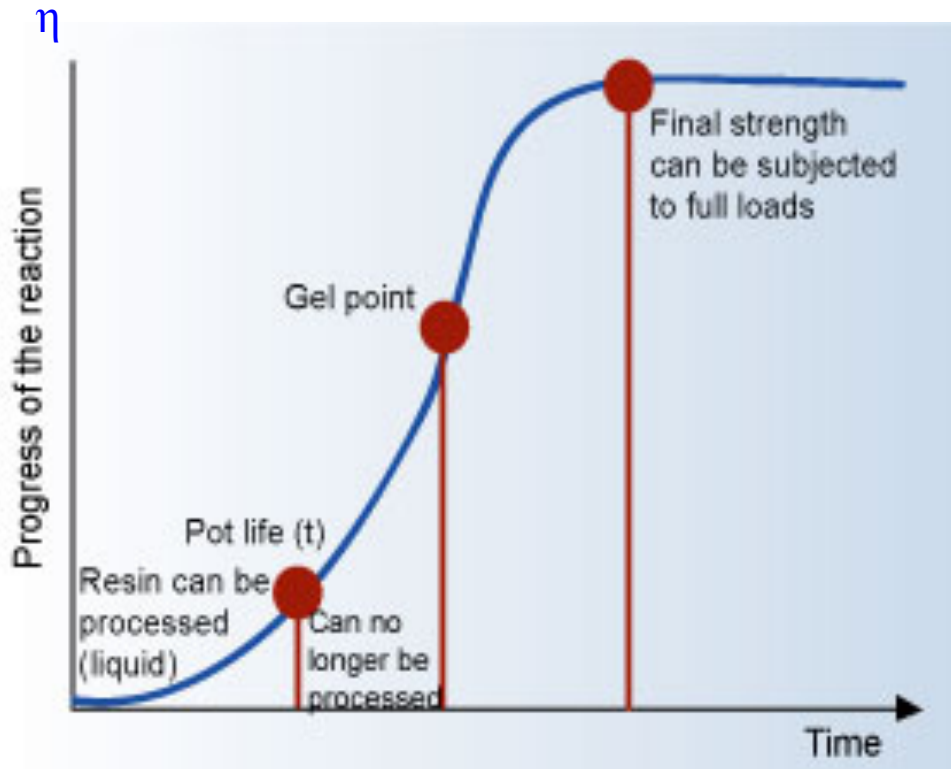
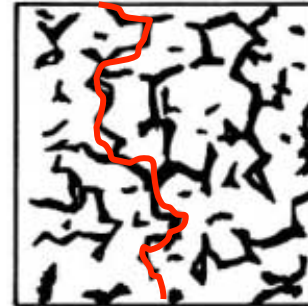
❖ réticulation (réseau tridimensionnel)



Gélification : formation d'un réseau
partiel _____

Intensification du réseau accompagnée
d'une _____

❖ **Point de gel** : temps à partir duquel le réseau macromoléculaire commence à se former (milieu constitué d'une seule macromolécule)



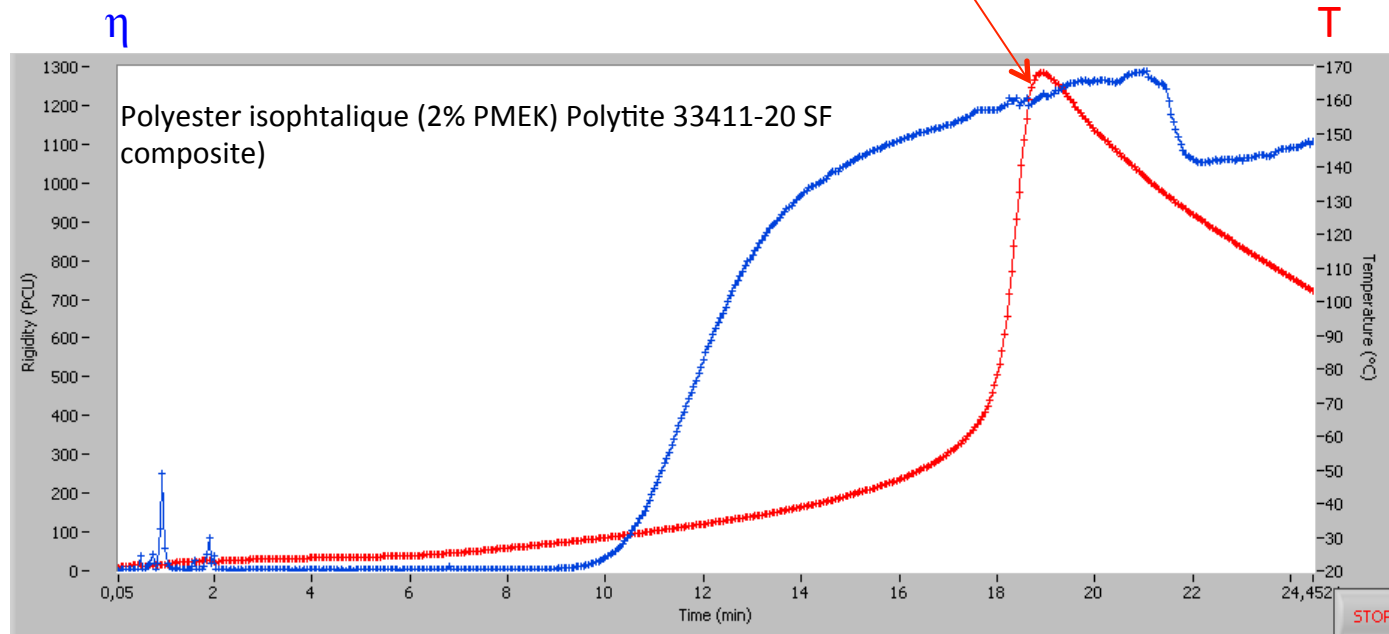
Trombotech

pot-life = _____

temps pendant lequel on peut utiliser la résine après mélange des composants à TA

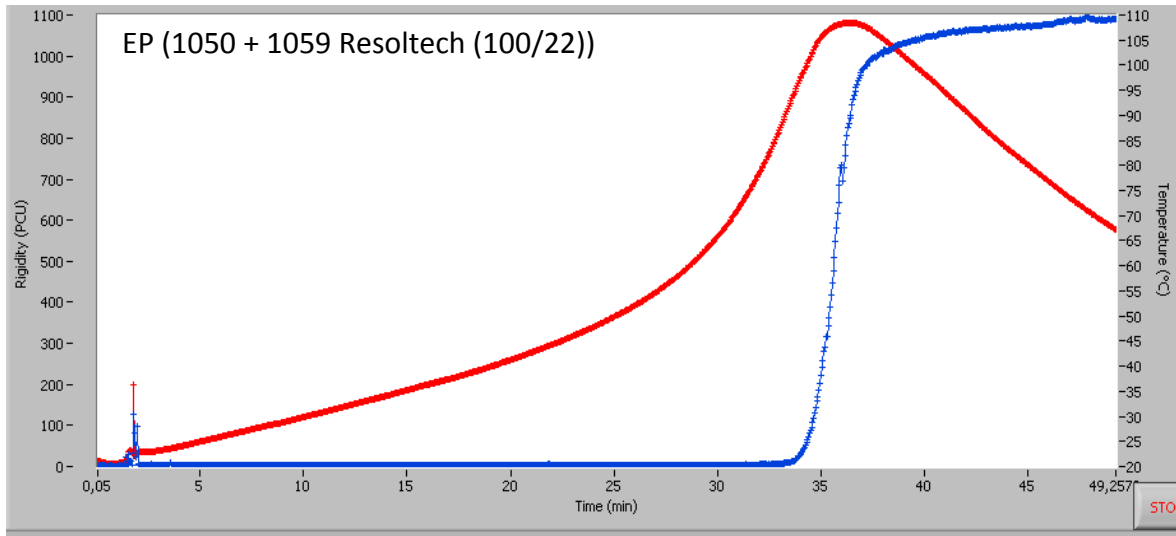
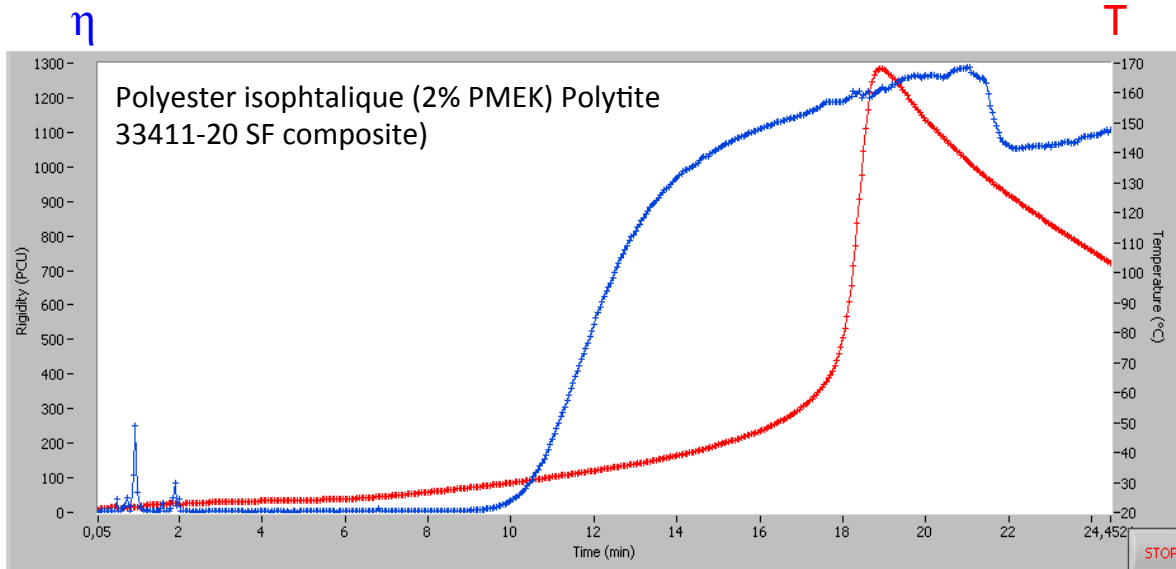
❖ Pic exothermique

La formation du réseau s'accompagne d'un _____



pièce massive : résine à faible exothermie avec un cycle de cuisson à BT

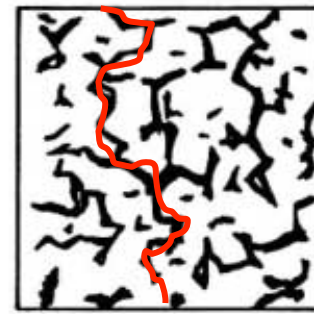
❖ Réticulation des résines UP et EP



EP : pic exo pendant gélification => après, les chaînes sont peu mobiles ce qui empêche la formation d'un réseau complet d'où la nécessité _____

2-Phénomène de gélification

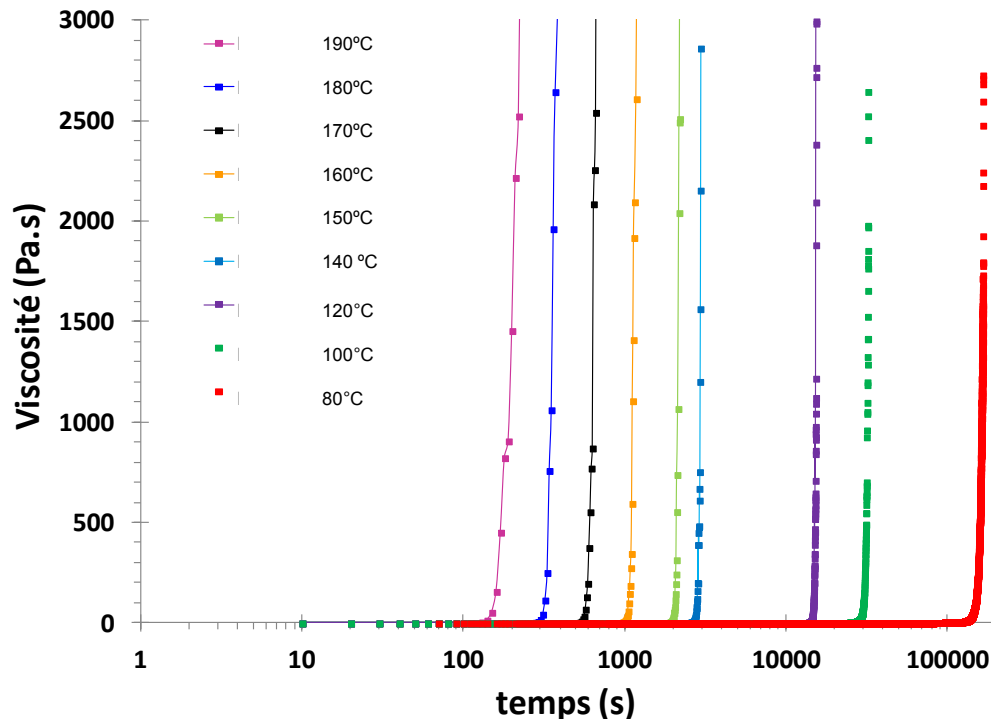
Gélification : _____



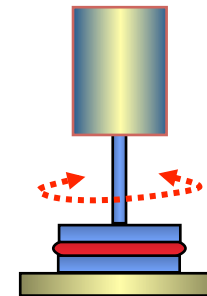
(percolation : *processus physique* qui décrit pour un système, une transition d'un état vers un autre)

Transformation irréversible liq-visqueux en gel viscoélastique

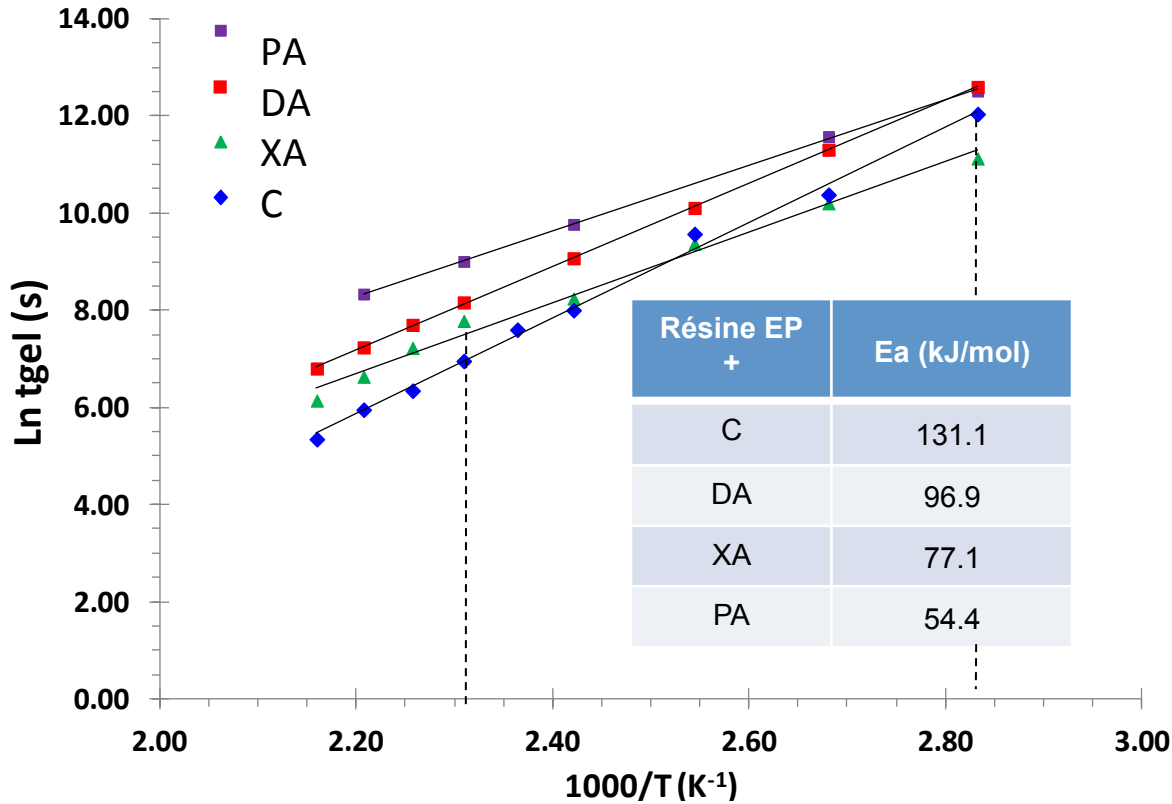
1-Divergence de la viscosité à cisaillement nulle



Plateaux parallèles



t_{gel} ≠ réactivité de la résine



Loi d'Arrhénius

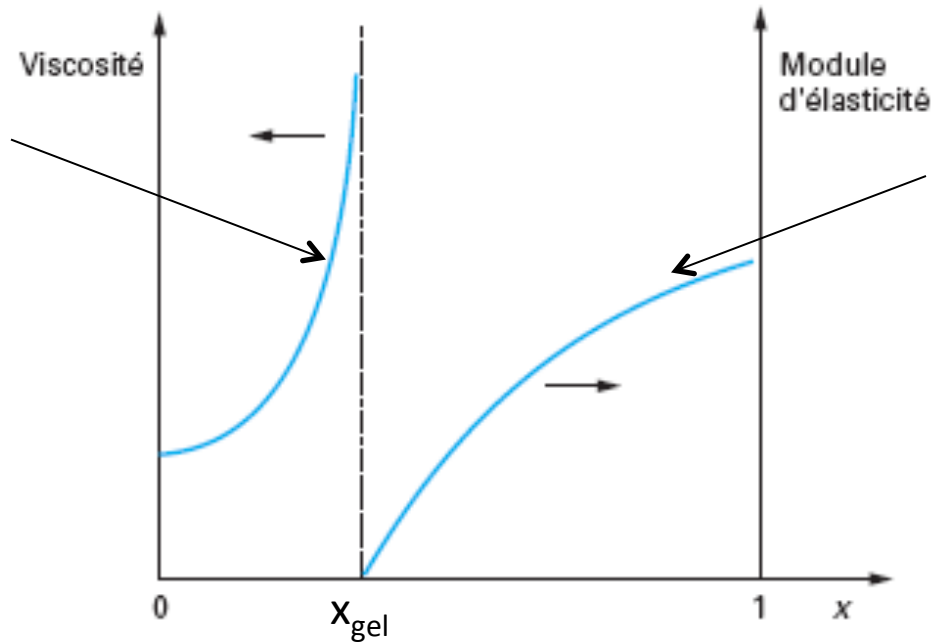
$$t_{gel} = t_o \exp\left(\frac{E_a}{R \times T}\right)$$

$$\Leftrightarrow \ln(t_{gel}) = \ln(t_o) + \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T}$$

E_a : énergie qui traduit la réactivité du système _____

Rq : Attention le fait de travailler sur faible ou grande masse n'a aucune influence sur la valeur de la t_{gel} mais beaucoup sur l'enthalpie de réticulation

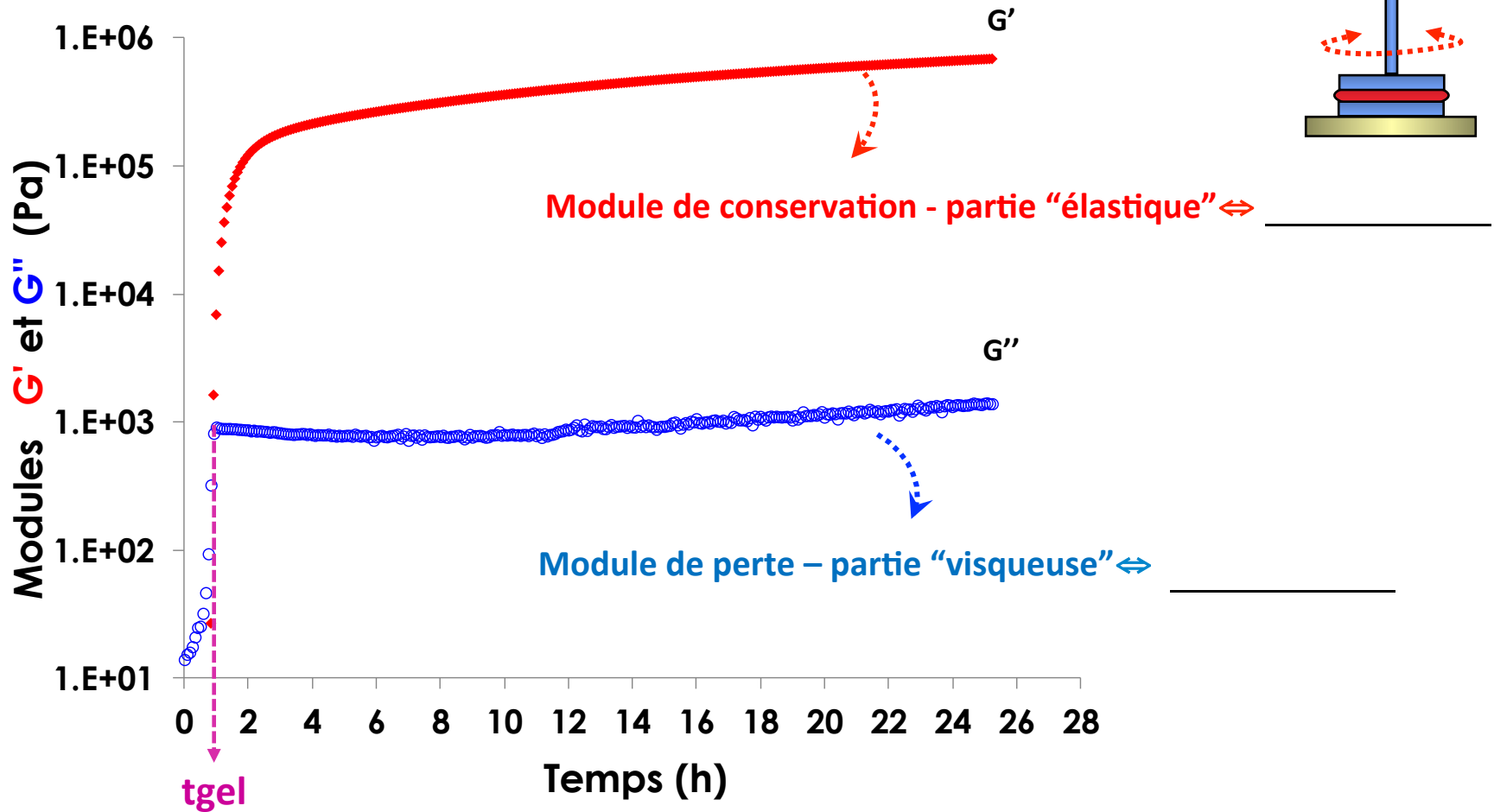
2-Apparition du module élastique G'



apparition des propriétés élastiques même à $T > T_g$

x_{gel} : _____

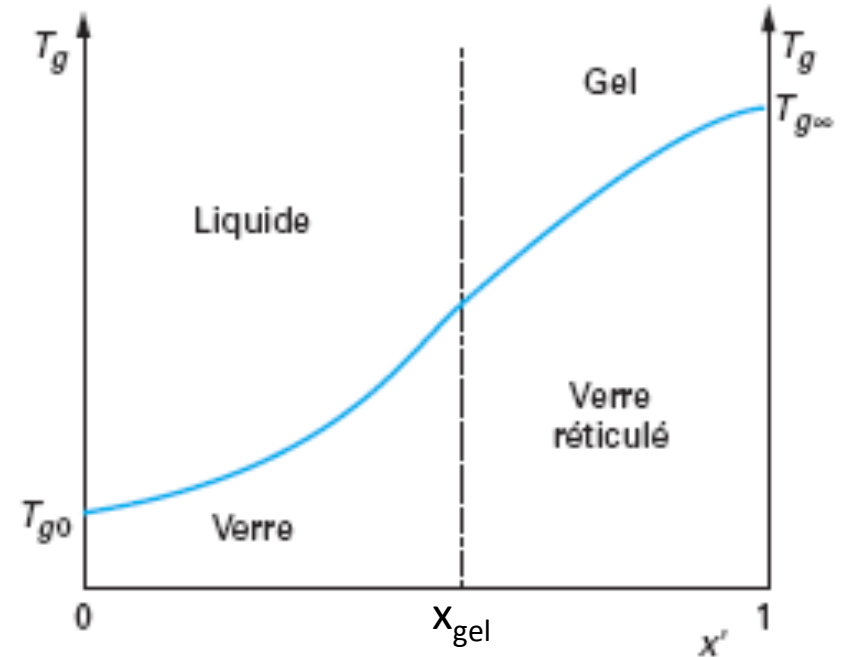
3-Egalité des modules dynamiques de perte G'' et de stockage G'



Après gélification : densification réseau => $T_g \uparrow$

T_{g0} : _____

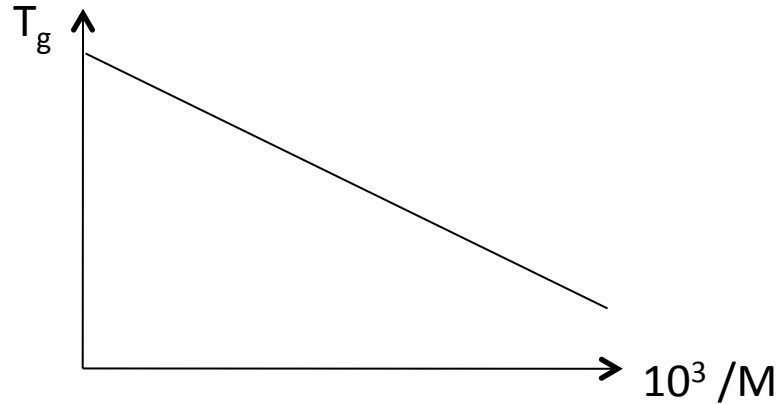
$T_{g\infty}$: T_g après conv. totale du monomère



$T > T_g$ mobilité suffisante pour que la réaction poursuive
liquide : mobilité moléculaire élevée

Evolution de la Tg avec la masse molaire

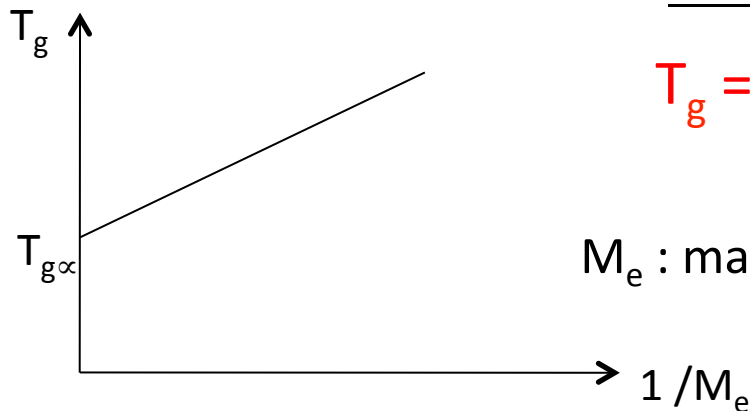
Avant gélification



$$T_g = T_{g\alpha} - K / M$$

plusieurs polymères de M_n variables
=> Pente => K (DSC)

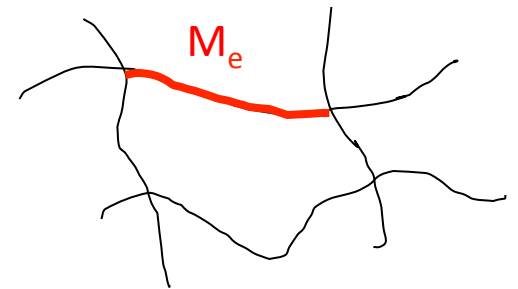
Après gélification



$$T_g = T_{g\alpha} + K_R / M_e$$

M_e : masse molaire entre 2 points de réticulation (DMA)

M_e traduit densité du réseau

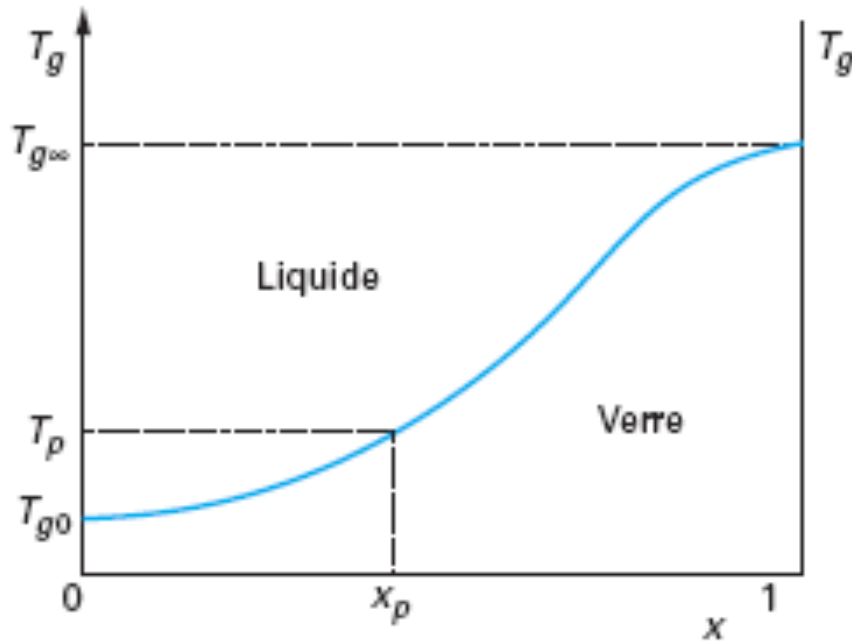


3-Phénomène de vitrification

vitrification : point à partir duquel T_g du réseau = T cuisson

A cet instant, le matériau passe de gel caoutchoutique à verre gélifié

=> la réaction de réticulation devient lente



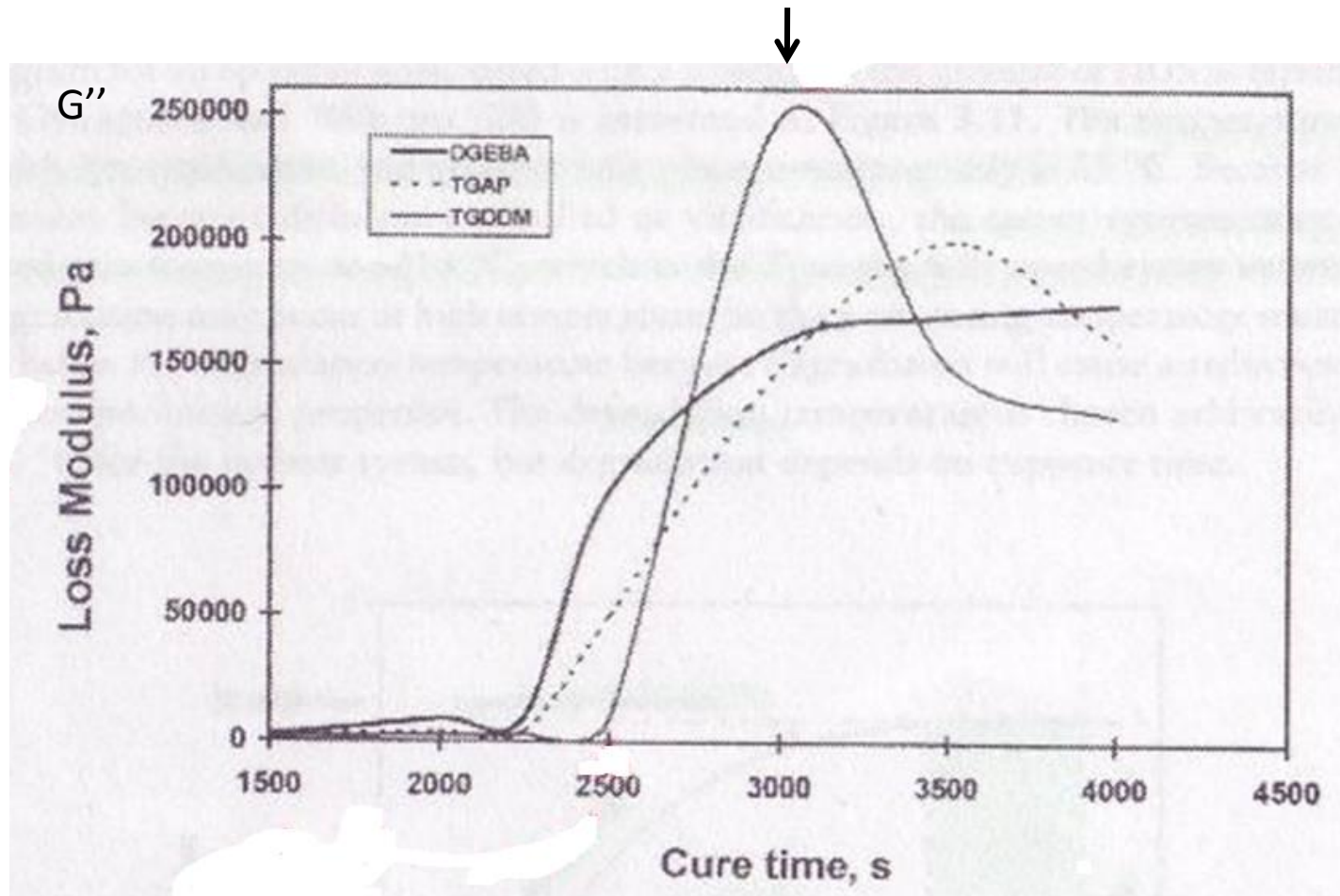
T_p : _____

$T_p \leq T_{g0}$: mélange de monomères vitreux => _____

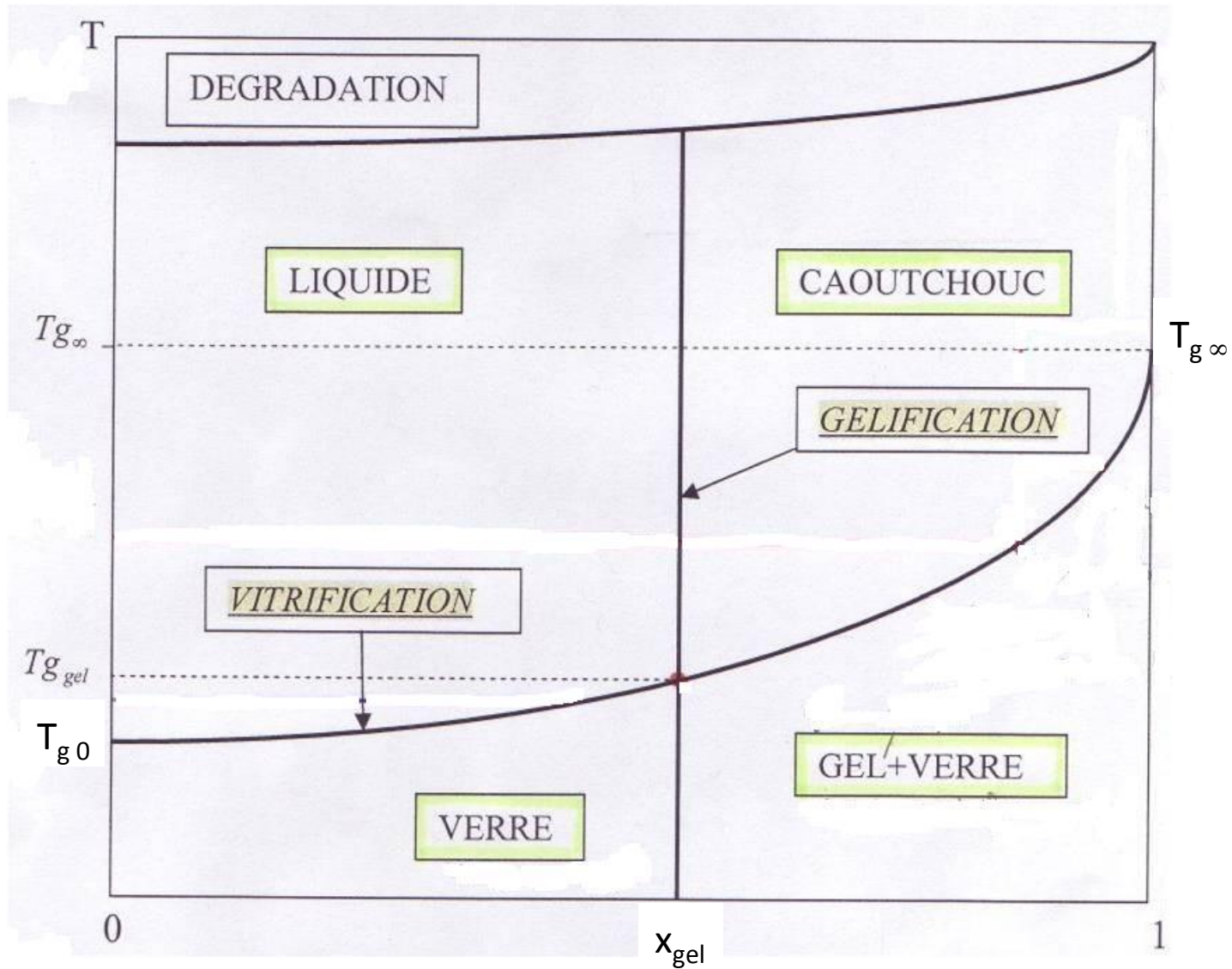
$T_p \geq T_{g\infty}$: système liquide => _____

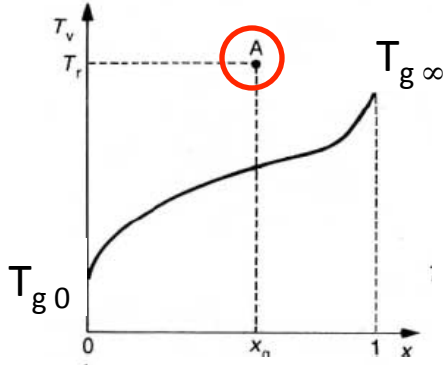
$T_{g0} \leq T_p \leq T_{g\infty}$: système liquide au départ => réaction démarre ($T_g \uparrow$ jusqu'à $T_g = T_p$)
à $x \cong x_p$ **réaction ralentit et s'arrête** (effet de la **vitrification**)

Détermination de $t_{\text{vitrification}}$

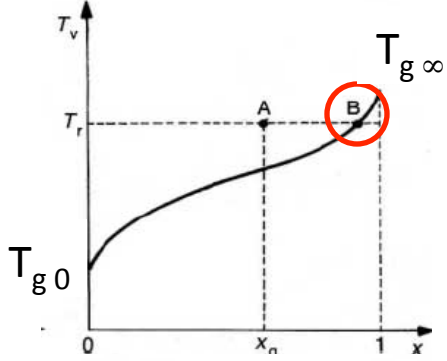


4-Diagramme CTT (conversion-transformation-température)

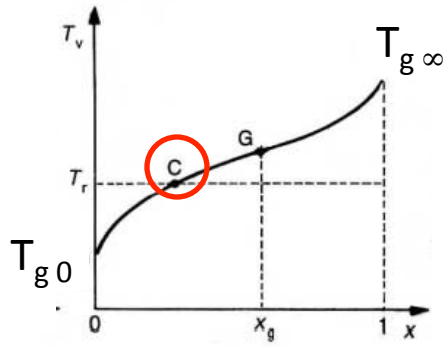




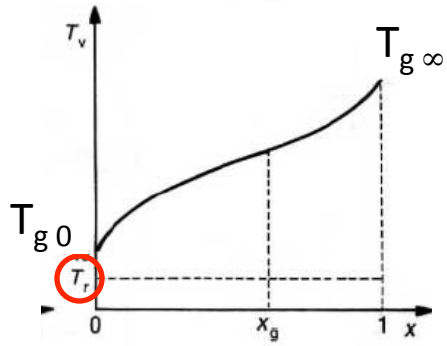
_____ ($x < x_{gel}$) devient gel ($x > x_{gel}$)
 mobilité moléculaire élevée ($x=1$ atteignable)



mélange liquide ($x < x_{gel}$) devient gel en A puis vitreux en B
 En B, réticulation ralentit sans jamais atteindre réticulation
 complète ($T_p < T_\infty - 50$) : _____

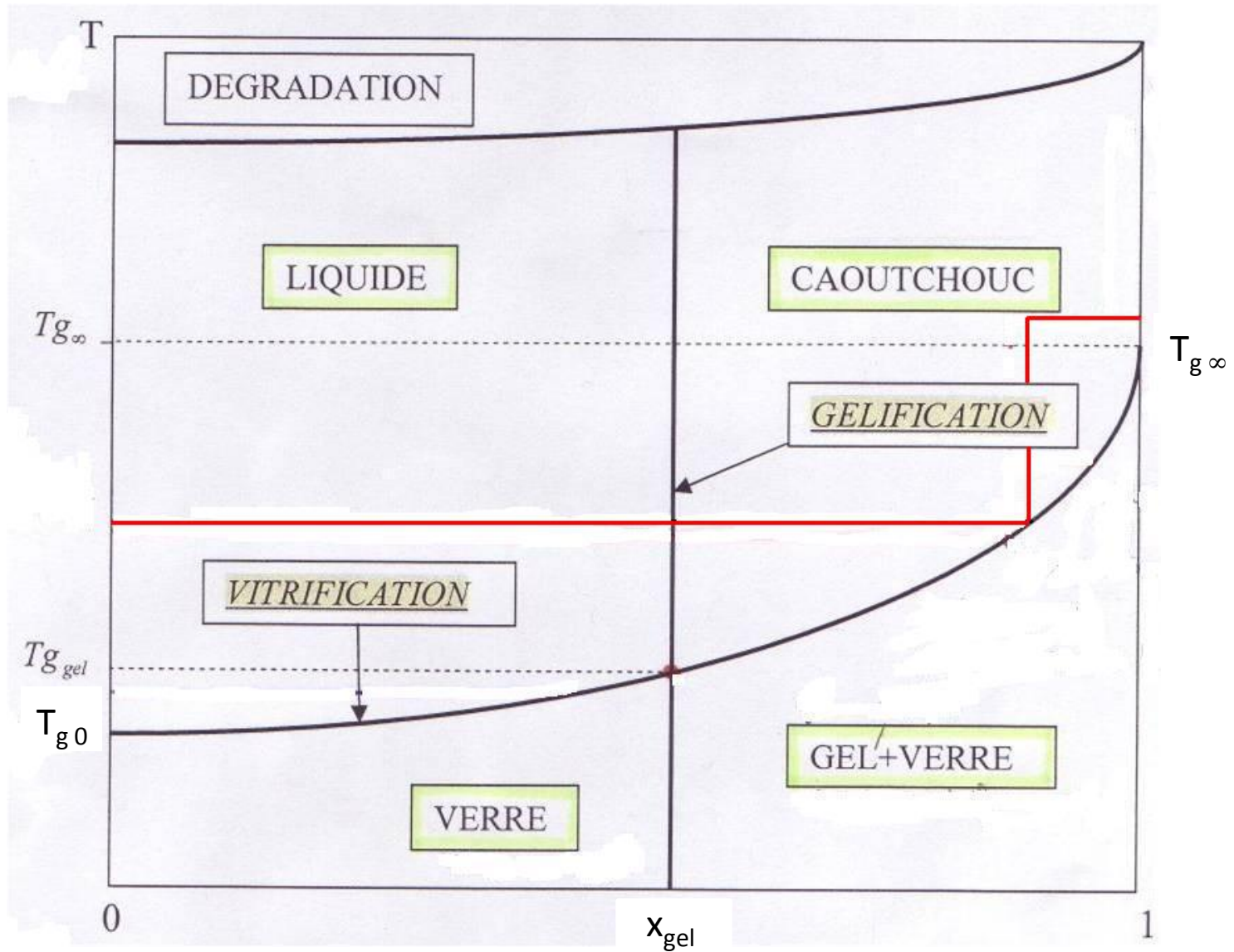


_____ G : gélification et vitrification ont lieu en même temps. Si $T_p < T_g - 50$, la réaction s'arrête avant le point de gel



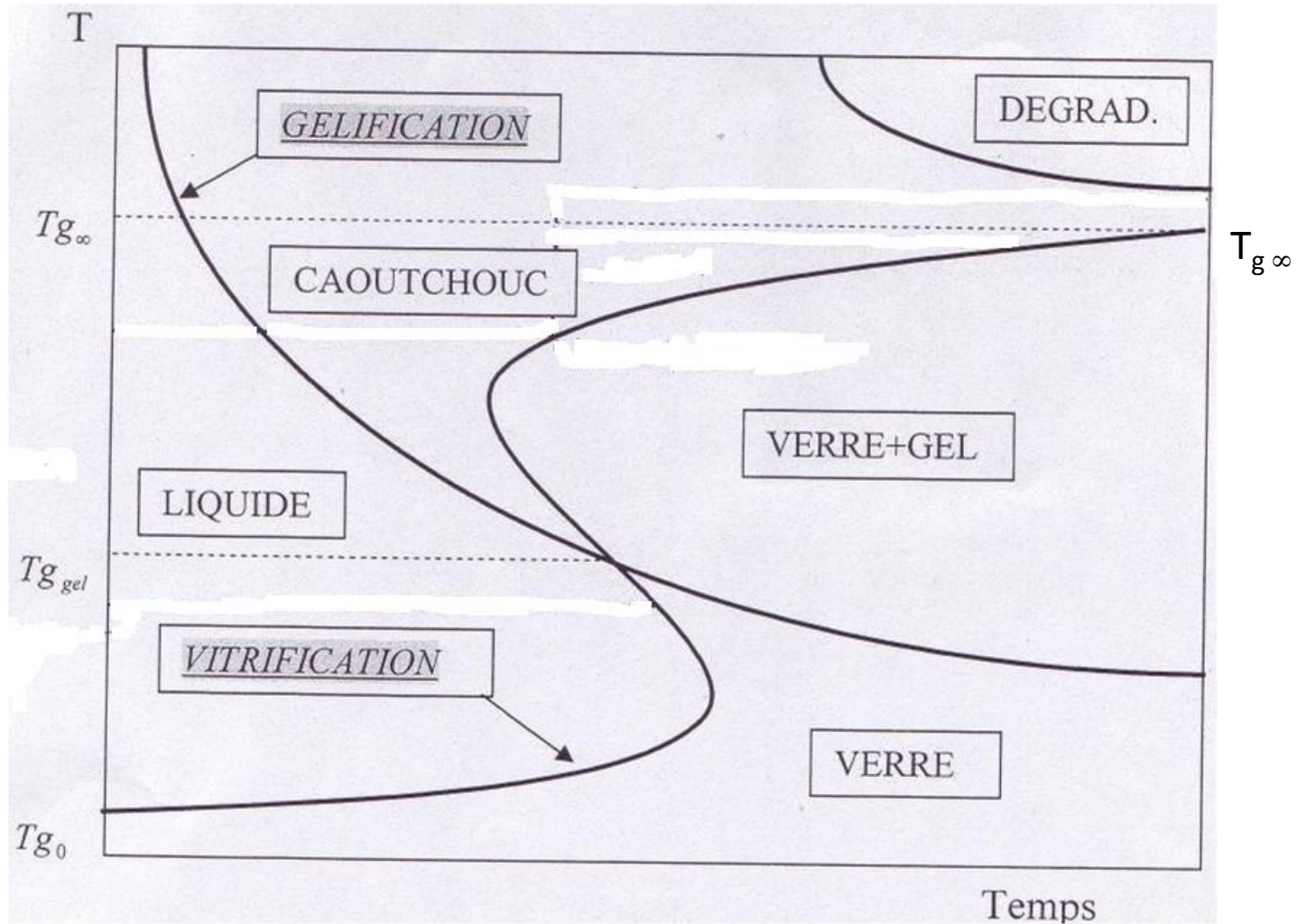
_____ dès le départ

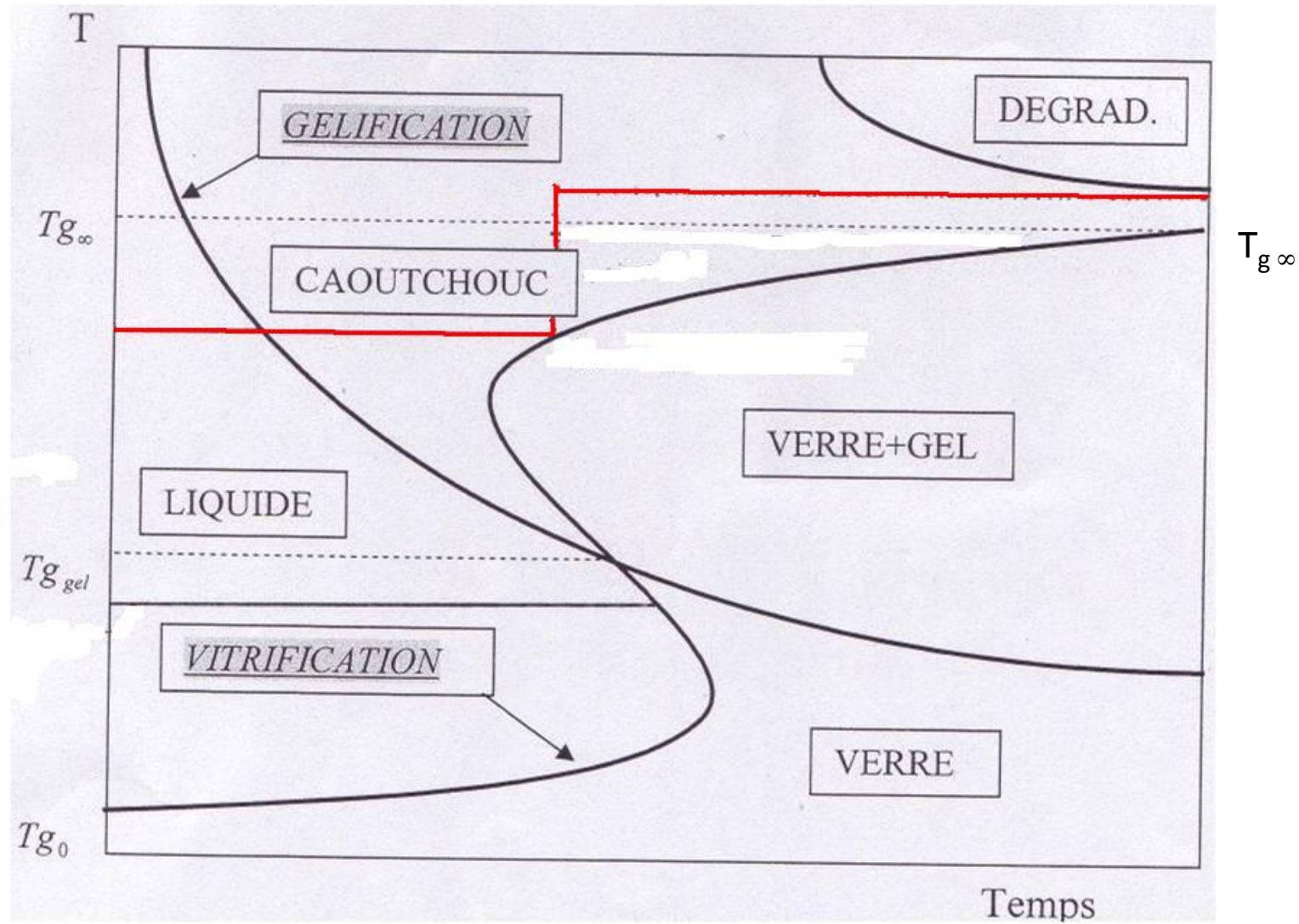
Principe du recuit



5-Diagramme TTT (diagramme de Gilham)

TTT : _____





Comment déterminer le cycle de cuisson avec un recuit ?

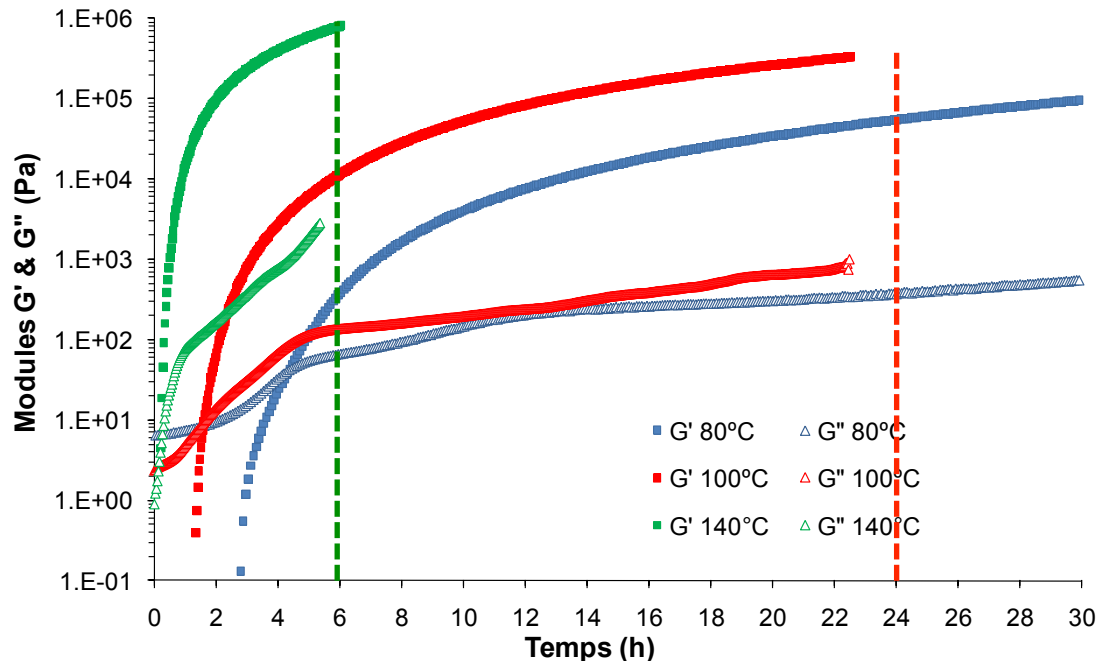
- Il faut faire la réticulation à basse température (ex: $T = 80^{\circ}\text{C}$) mais suffisamment chaud pour gélifier le système (pas trop pour ne pas densifier le réseau avant de permettre la relaxation des contraintes qui occasionnerait le retrait).

Ici on chauffe à 80°C pendant 3h (pour arriver à la gélification)

- Post-cuisson (pour atteindre le max du module G') : 100°C pendant 24h ou 140°C pendant 6h.

Cuisson à 100°C ou à 140°C ?

Cela dépend si on peut chauffer à haute T ou si on peut chauffer longtemps. Attention à la dégradation qui peut avoir lieu à HT



Remarques diverses

- T_{moule} doit être supérieure T_g sinon vitrification et la réticulation n'est pas terminée
Pièce dure mais très fragile car le réseau n'est pas terminé et il reste des synthons de petites tailles
- Ne pas mélanger les notions de temps de gel et de temps de réticulation
=> pièces collantes (non finies)
- Murissement d'une résine UP correspond à un phénomène de réticulation ?
Il s'agit d'une augmentation de la viscosité de la résine en présence d'un agent de murissement (MgO)