



Les matériaux polymères : structure et comportement sous vide

Anne Hébraud

Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement
et la Santé (ICPEES) - UMR 7515, ECPM, 25 rue Becquerel 67087
Strasbourg cedex 2

anne.hebraud@unistra.fr



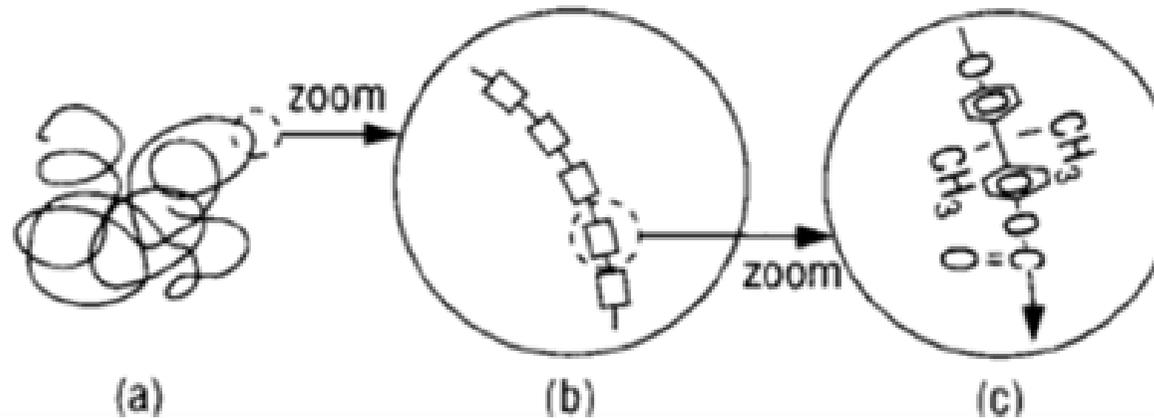
« Dégazage et matériaux », Obernai 4-7 novembre 2019

Sommaire

- Introduction
- Structure des matériaux polymères et transitions de phase
 - Cristallisation
 - Transition vitreuse
 - Volume libre
 - Propriétés mécaniques
- Dégazage des polymères
- Perméabilité au gaz des polymères

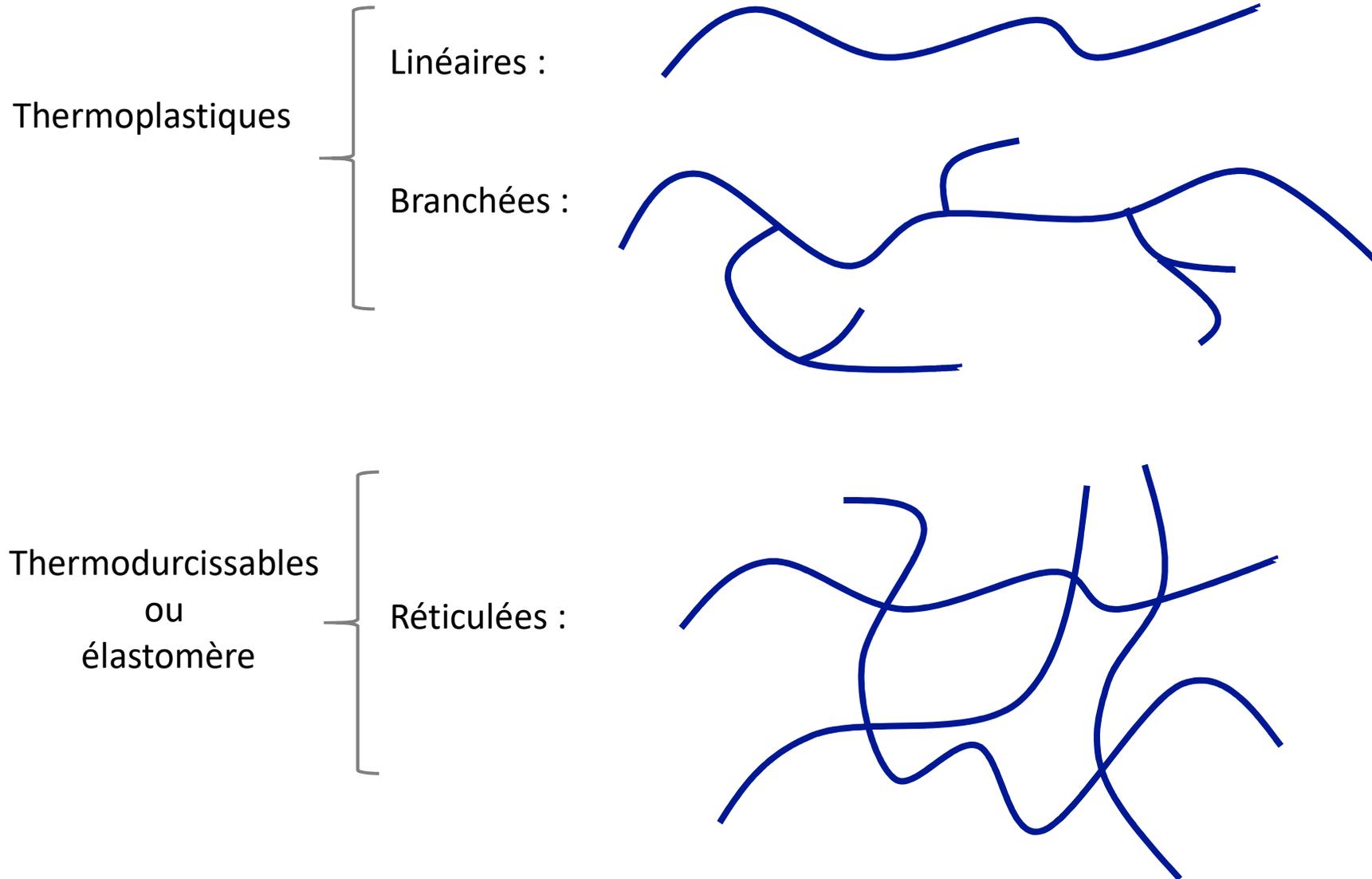
Introduction : matériaux polymères

Polymère : ensemble de **macromolécules** = enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition (chimiques) appelées monomères



Introduction : matériaux polymères

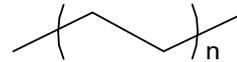
Différentes architectures des macromolécules :



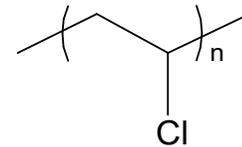
Introduction : matériaux polymères

Nature chimique :

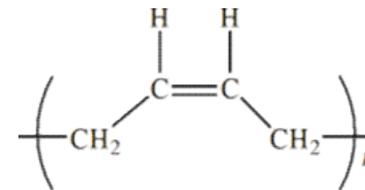
PE : polyéthylène



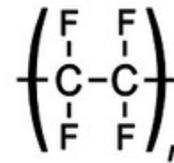
PVC : poly(vinyl chloride)



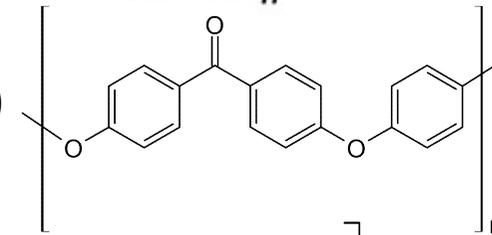
Polybutadiène (caoutchouc)



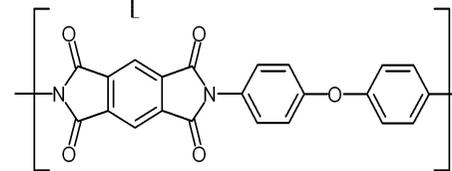
PTFE : poly(tetrafluoroéthylène)



PEEK : poly(etheretherketone)



Kapton® : polyimide



Viton® : $\left[-CF_2-CH_2- \right]_n \left[CF_2-CF(CF_3)- \right]_m$

Introduction : matériaux polymères

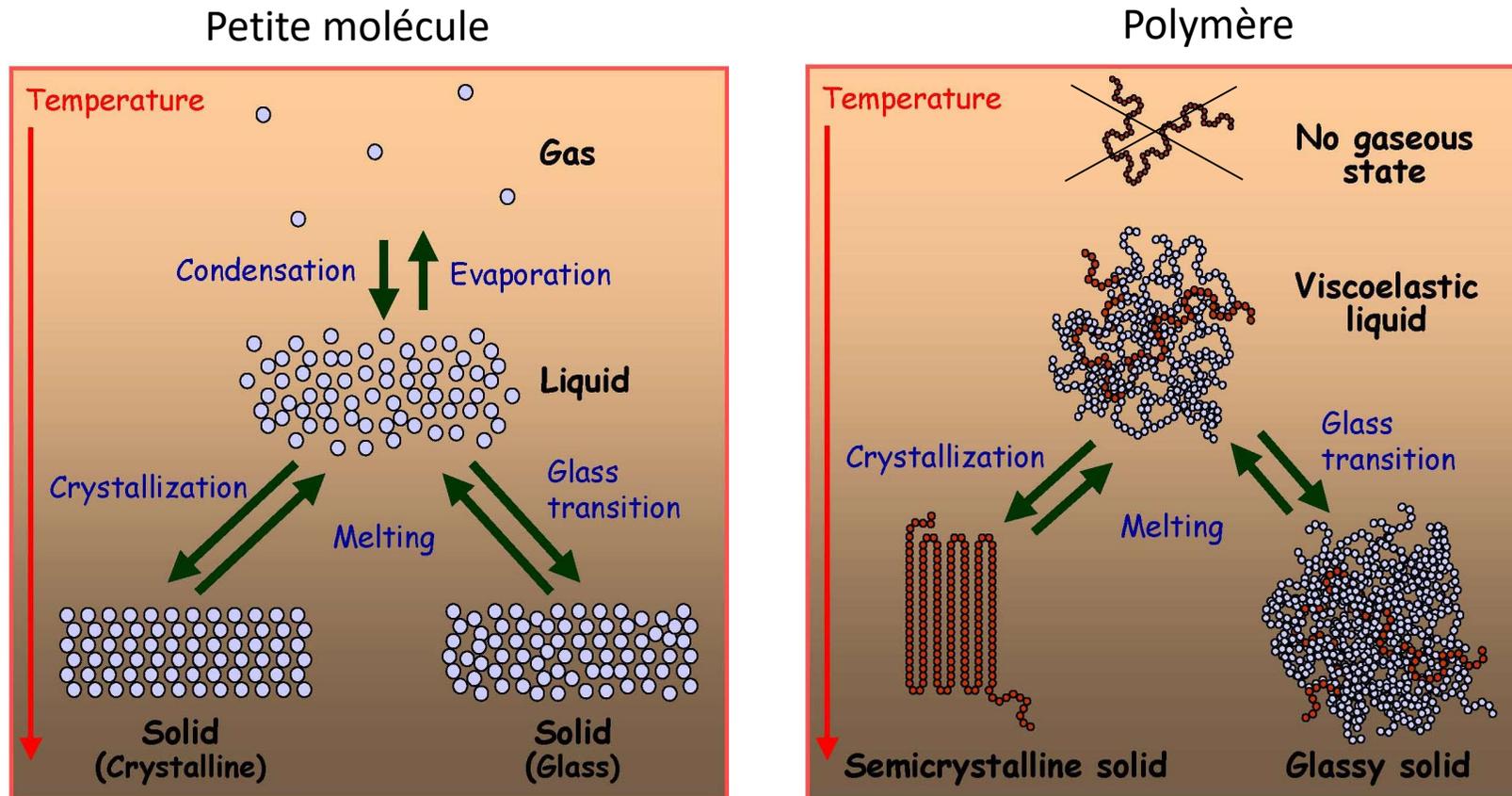
Matériaux polymères : ensemble de macromolécules



Propriétés physiques dépendent de :

- l'arrangement des chaînes dans le matériaux
- leur mobilité à la température d'utilisation

Structure des matériaux polymères et transitions de phase



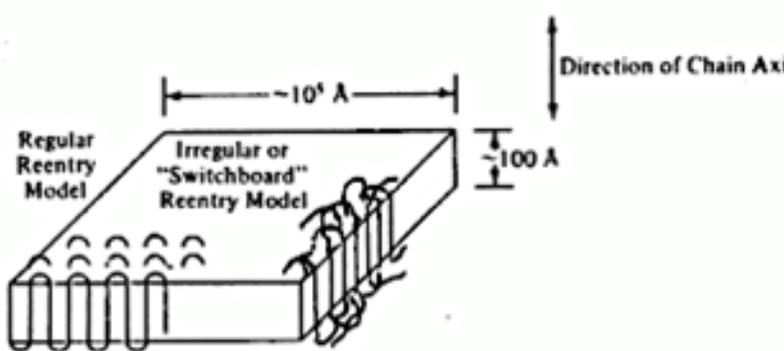
Polymère amorphe ou semi-cristallins

Transition vitreuse

cristallisation

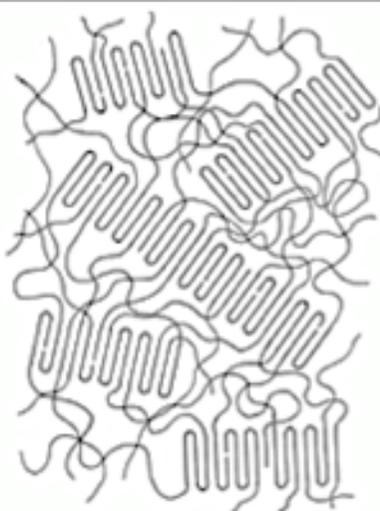
Structure des matériaux polymères et transitions de phase : cristallisation

Polymère semi-cristallin = partie amorphe + cristaux
→ taux de cristallinité $\chi < 100\%$



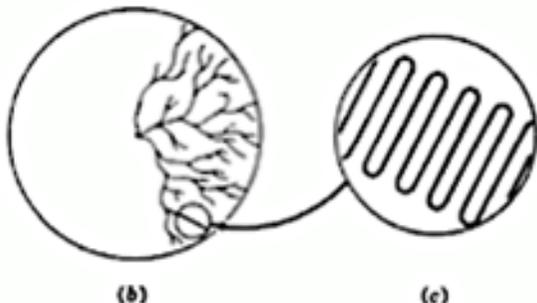
The diagram shows a 3D perspective of a lamella. On the left, a 'Regular Reentry Model' shows parallel polymer chains. On the right, an 'Irregular or "Switchboard" Reentry Model' shows chains that fold back and forth between the two faces of the lamella. A horizontal dimension line indicates a length of $\sim 10^4 \text{ \AA}$. A vertical dimension line indicates a thickness of $\sim 100 \text{ \AA}$. An arrow labeled 'Direction of Chain Axis' points downwards.

Cristallisation en **lamelles** d'épaisseur $\approx 10 \text{ nm}$
Axe de la chaîne \perp aux lamelles
Replievements \rightarrow phase **amorphe**



This diagram shows a different model where a single polymer chain passes through multiple lamellae, forming a complex, interconnected network of folds.

Autre modèle où une chaîne passe par plusieurs lamelles



Two circular diagrams labeled (b) and (c). Diagram (b) shows a spherulite with a complex, branching internal structure. Diagram (c) shows a spherulite with a regular, concentric lamellar structure.

Sphérolites: la cristallisation s'effectue par croissance radiale des lamelles à partir d'un germe

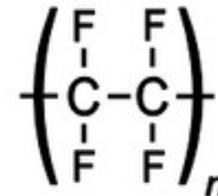
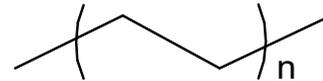
Structure des matériaux polymères et transitions de phase : cristallisation

Polymère semi-cristallin = partie amorphe + cristaux

→ taux de cristallinité $\chi < 100\%$

Cristallisation favorisée par :

→ régularité et simplicité des motifs (PE, PTFE,...),



Structure des matériaux polymères et transitions de phase : cristallisation

Polymère semi-cristallin = partie amorphe + cristaux
→ taux de cristallinité $\chi < 100\%$

Cristallisation favorisée par :

→ régularité et simplicité des motifs (PE, PTFE,...),

→ faible taux de branchement (PEHD vs PEBD),



Structure des matériaux polymères et transitions de phase : cristallisation

Polymère semi-cristallin = partie amorphe + cristaux

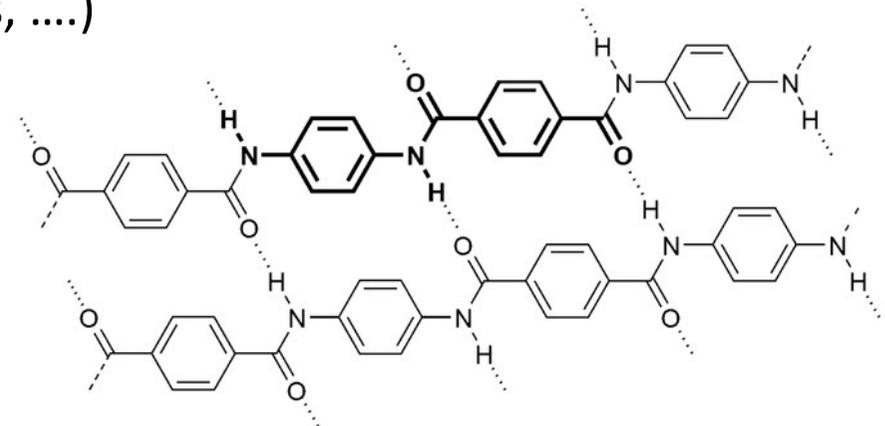
→ taux de cristallinité $\chi < 100 \%$

Cristallisation favorisée par :

→ régularité et simplicité des motifs (PE, PTFE,...),

→ faible taux de branchement (PEHD vs PEBD),

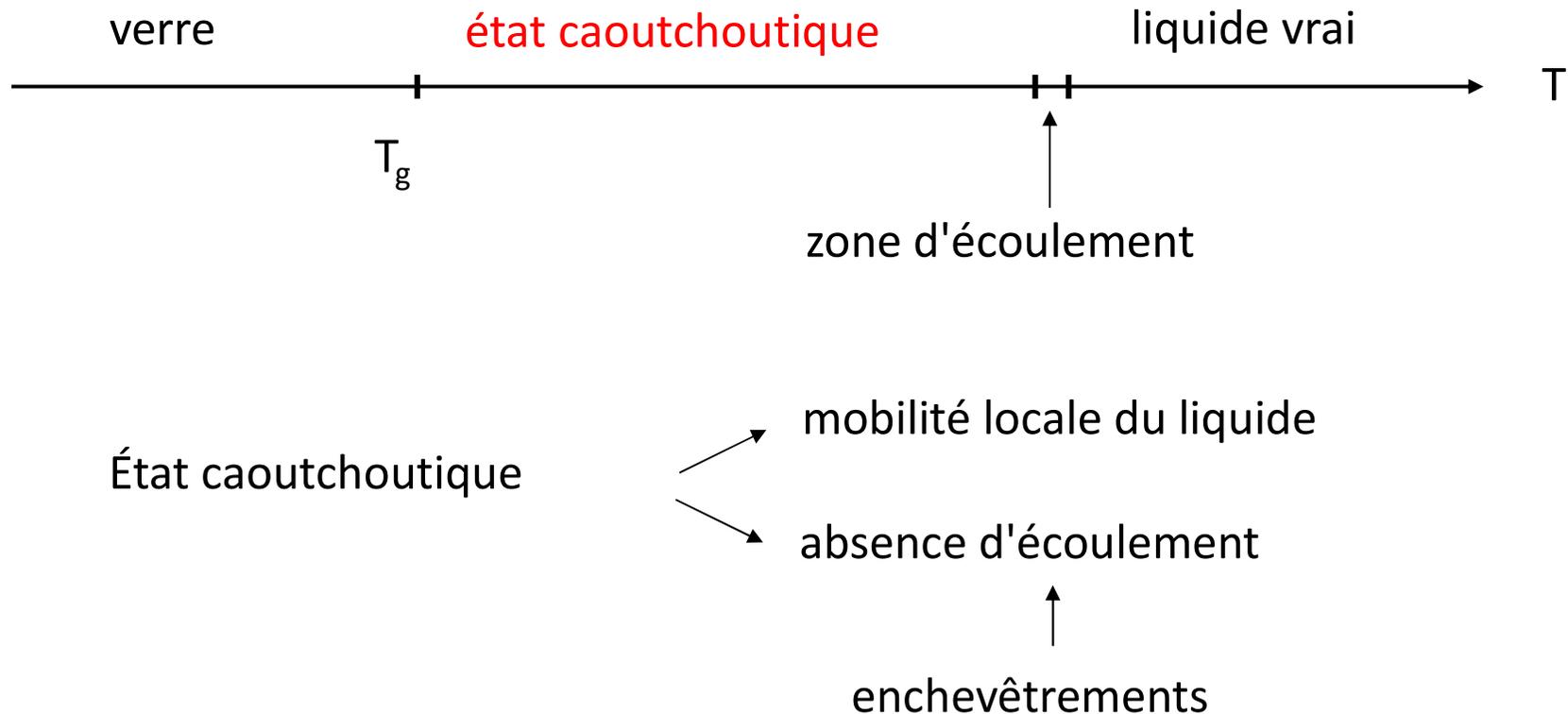
→ liaisons hydrogènes (polyamides,)



Structure des matériaux polymères et transitions de phase : transition vitreuse

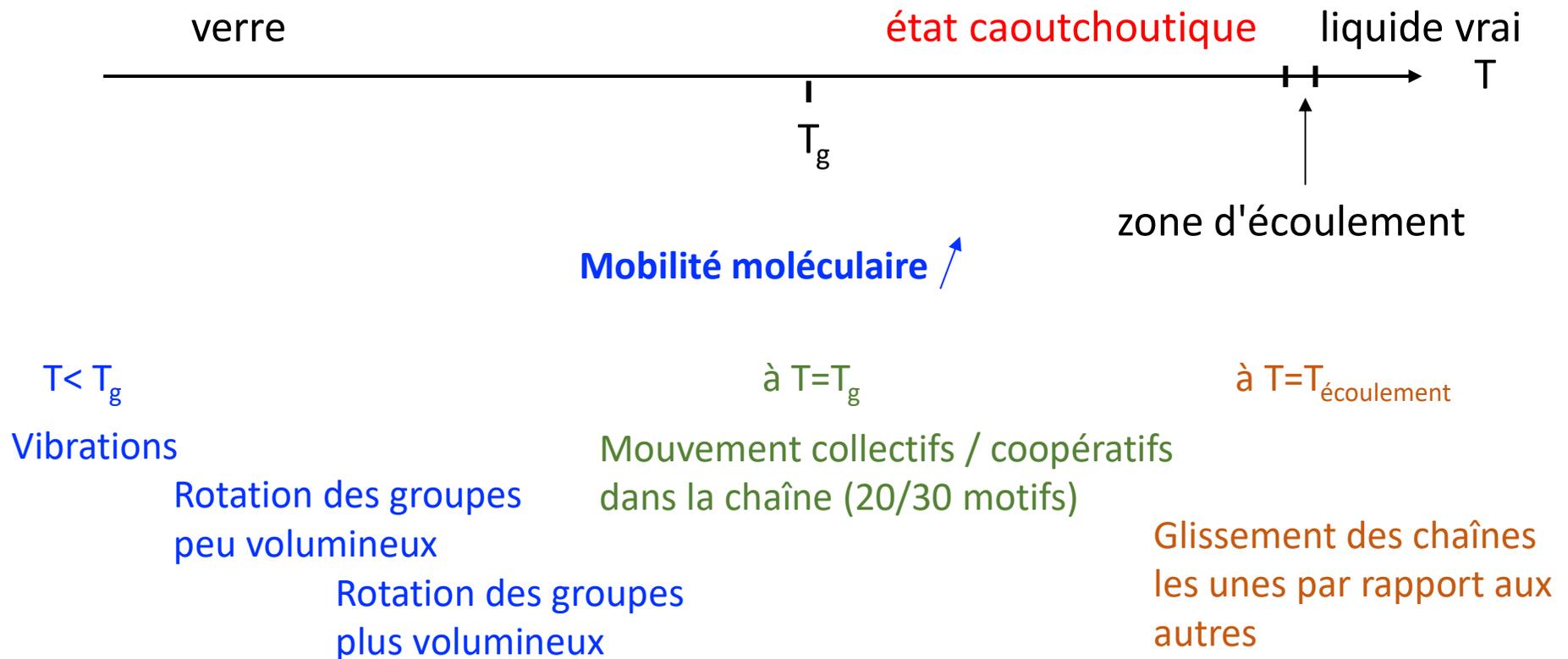
Particularité des matériaux macromoléculaires

Polymère amorphe

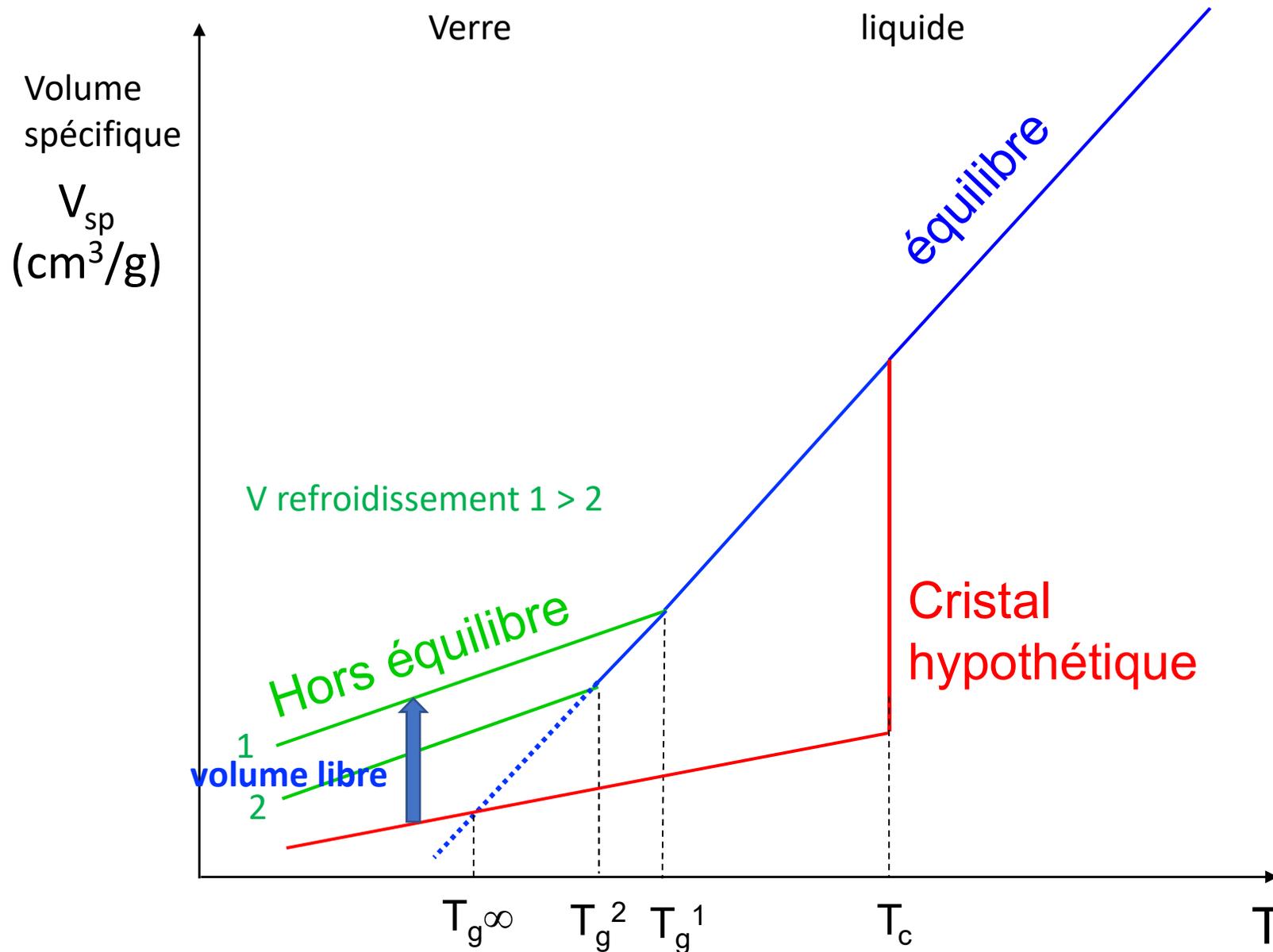


Structure des matériaux polymères et transitions de phase : volume libre dans la phase amorphe

Mobilité des macromolécules dans la phase amorphe



Structure des matériaux polymères et transitions de phase : volume libre dans la phase amorphe



Structure des matériaux polymères et transitions de phase : volume libre dans la phase amorphe

Au dessus de T_g : mouvements moléculaires coopératifs
impliquant une vingtaine de liaisons du squelette.

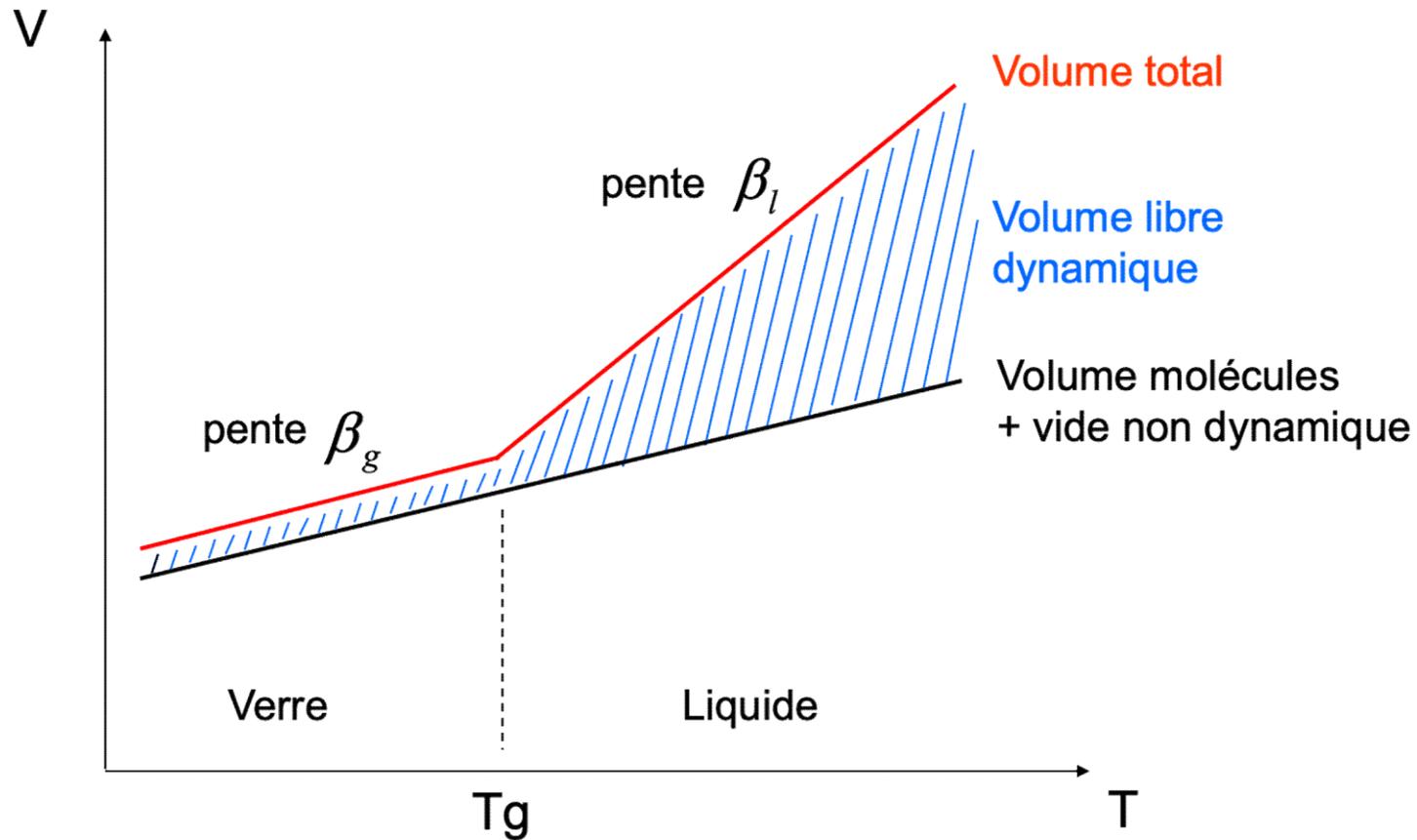
Nécessité de "place" pour bouger → " volume libre dynamique "

Remarque : distinction volume libre total / volume libre dynamique

↓
nécessaire aux mouvements

Structure des matériaux polymères et transitions de phase : volume libre dans la phase amorphe

Variation du volume libre en fonction de T



Dans la phase amorphe : vide non dynamique ($<T_g$) + vide dynamique ($>T_g$)

➡ diffusion possible de gaz ou de petites molécules

Structure des matériaux polymères et transitions de phase : Propriétés mécaniques

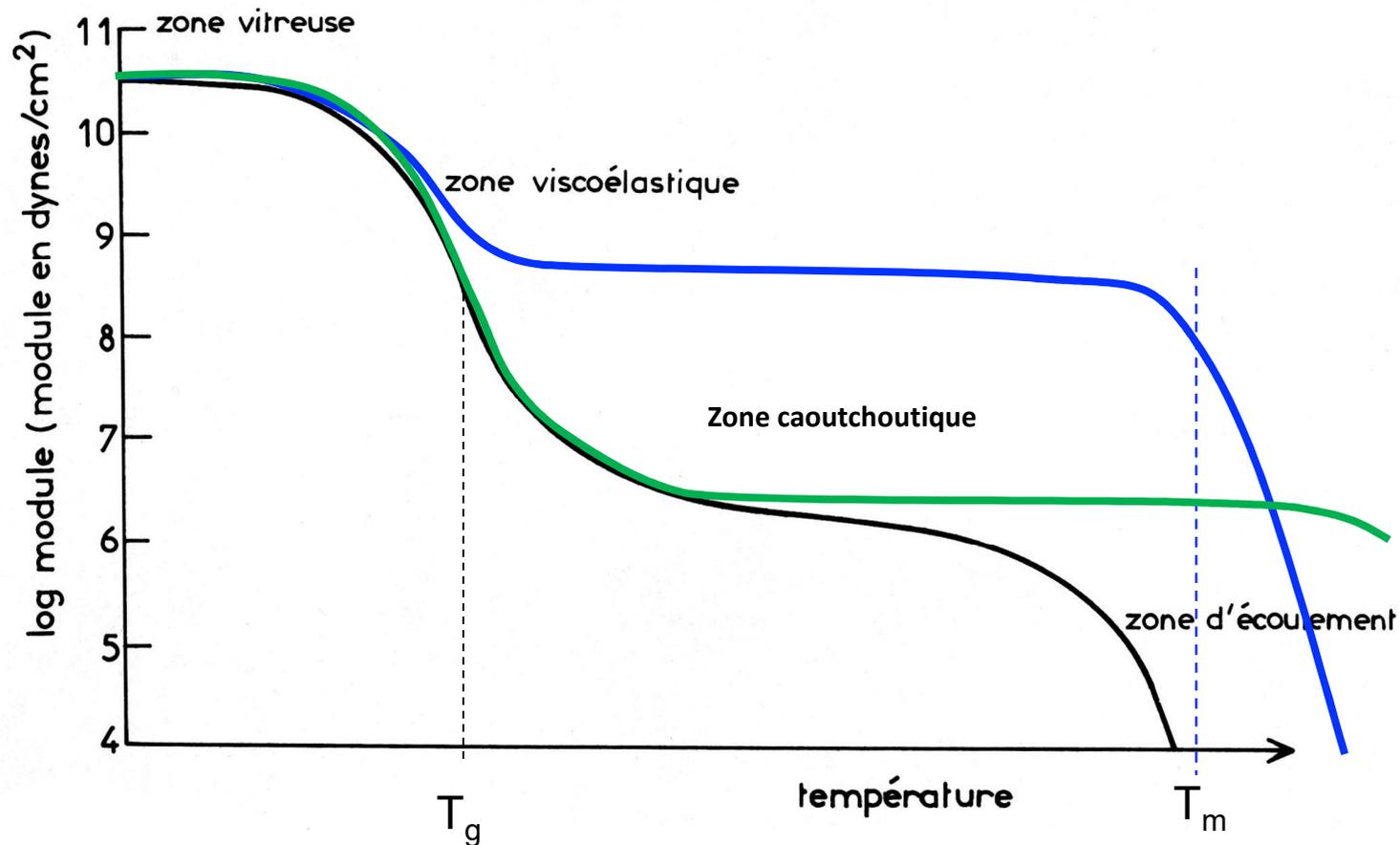
Module d'Young

$$\sigma = E \varepsilon$$

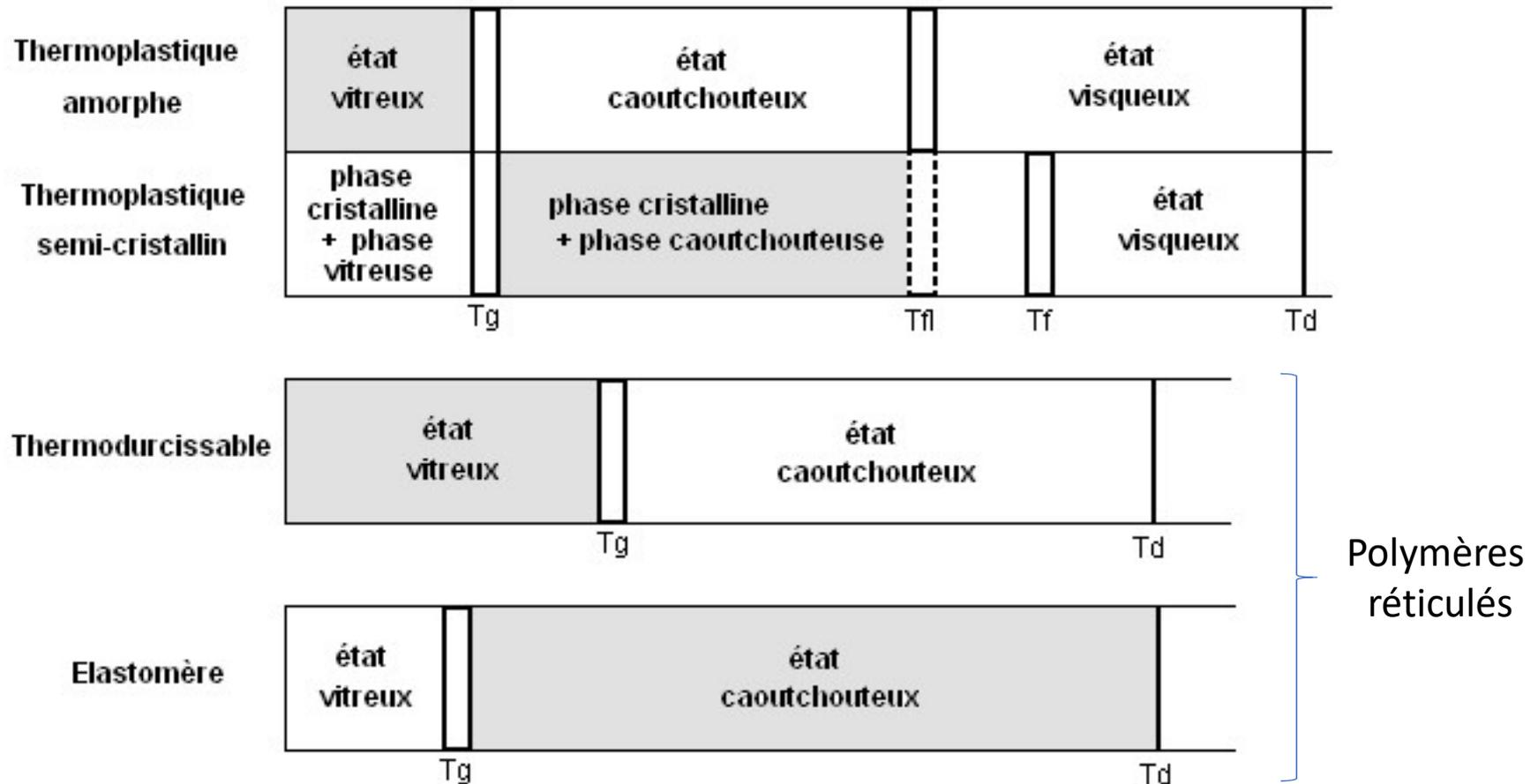
Polymère amorphe

élastomère

Polymère semi-cristallin



Structure des matériaux polymères et transitions de phase

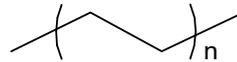


Introduction : matériaux polymères

Nature chimique :

thermoplastique
semicristallin

PE : polyéthylène

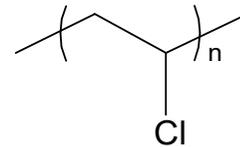


$$T_g = -125^\circ\text{C},$$

$$T_m = 115\text{--}135^\circ\text{C}$$

thermoplastique
amorphe

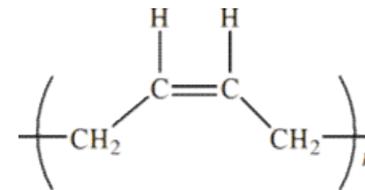
PVC : poly(vinyl chloride)



$$T_g = 80^\circ\text{C}$$

élastomère

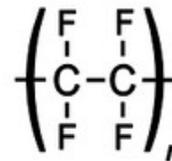
Polybutadiène (caoutchouc)



$$T_g \sim -100^\circ\text{C}$$

thermoplastique
semicristallin

PTFE : poly(tetrafluoroéthylène)

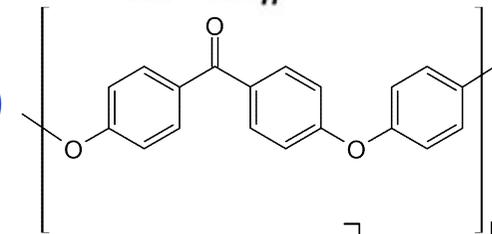


$$T_g = 115^\circ\text{C},$$

$$T_m = 326^\circ\text{C}$$

thermoplastique
semicristallin

PEEK : poly(etheretherketone)

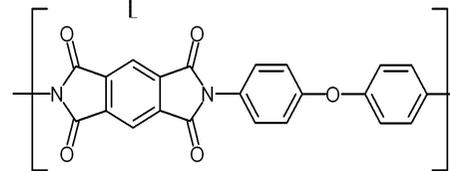


$$T_g = 143^\circ\text{C}$$

$$T_m = 343^\circ\text{C}$$

thermoplastique
semicristallin

Kapton® : polyimide



$$T_m \sim 400^\circ\text{C}$$

élastomère

Viton® : $\left[\text{---CF}_2\text{---CH}_2\text{---} \right]_n \left[\text{---CF}_2\text{---CF---} \right]_m$

|
CF₃

$$T_g < T_{\text{amb}}$$

Dégazage des polymères

Les polymères peuvent contenir :

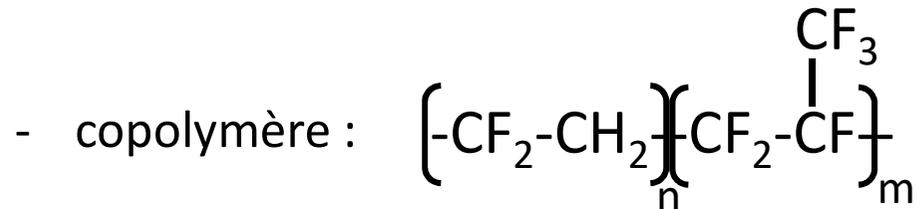
- monomères
 - réactifs
 - solvants
- } Synthèse
- plastifiants
 - charges minérales
- } Formulation, mise en œuvre
- des gaz (CO, CO₂, O₂, Ar, N₂)
 - vapeur d'eau
- } Stockage, environnement

ex : Viton

Dégazage des polymères

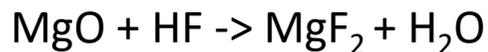
ex : Viton® (joints):

- élastomère ($T > T_g$) : élastique, mais volume libre dynamique
- fluoré : bonne résistance chimique et thermique



- formulation :

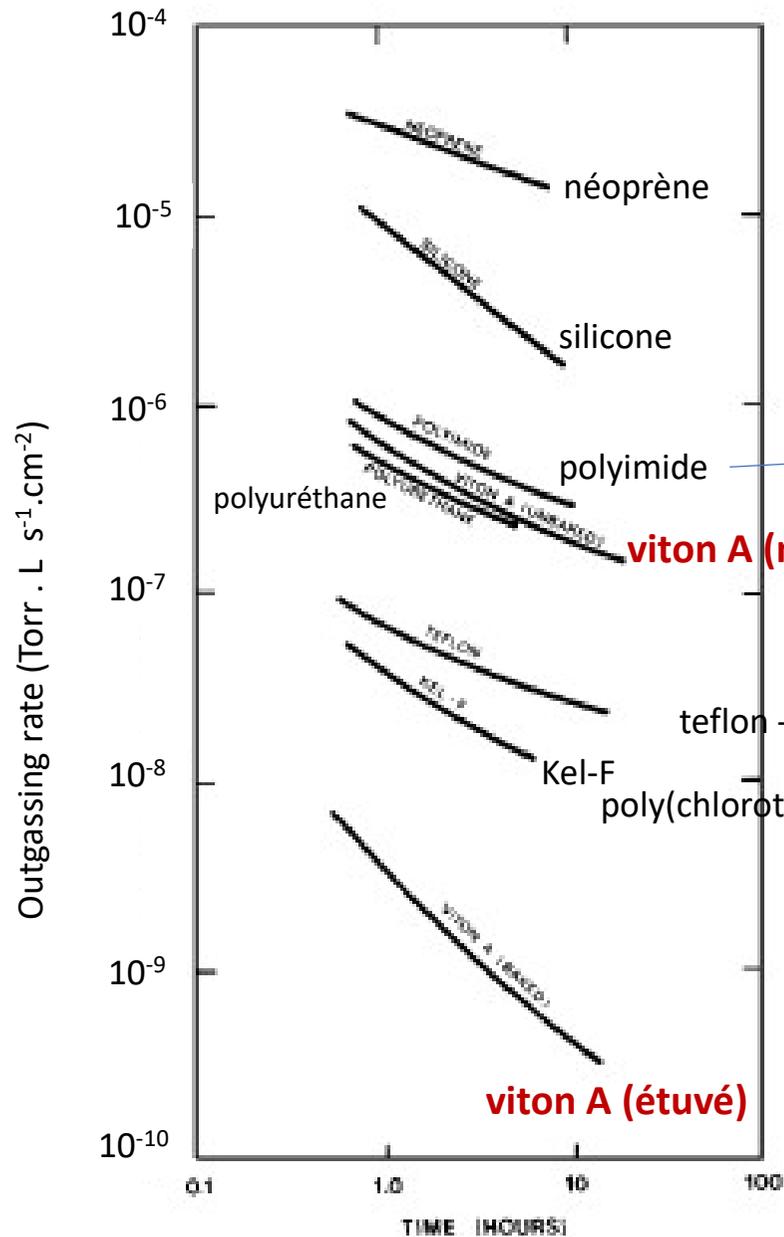
HF ← réticulation



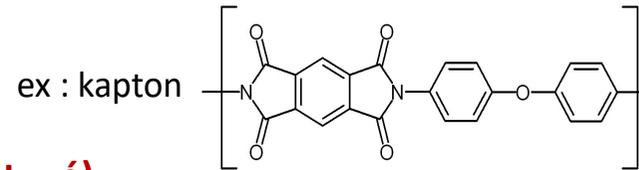
<u>Vinylidene Fluoride Types-Bisphenol Cure</u>	
Bisphenol crosslinker	1-3
Quaternary phosphonium accelerator	0.25-1
Inorganic bases	
Ca(OH) ₂	3-6
MgO	3-6
Filler: carbon black	15-60

➡ Le viton doit être étuvé avant d'être utilisé, de plus il peut réabsorber de l'eau

Dégazage des polymères



- les polymères peuvent dégazer solvants, monomères...
- des gaz
- de la vapeur d'eau (assez important)



R. N. Peacock,
J. Vac. Sci. Technol.,
 17(1), p.330, 1980

Dégazage des polymères

Influence de la température (étuvage) : polymères hautes températures

TABLE IV. Total outgassing rates during and after baking as well as reduction factors in comparison to the outgassing rate after 10 h at RT.

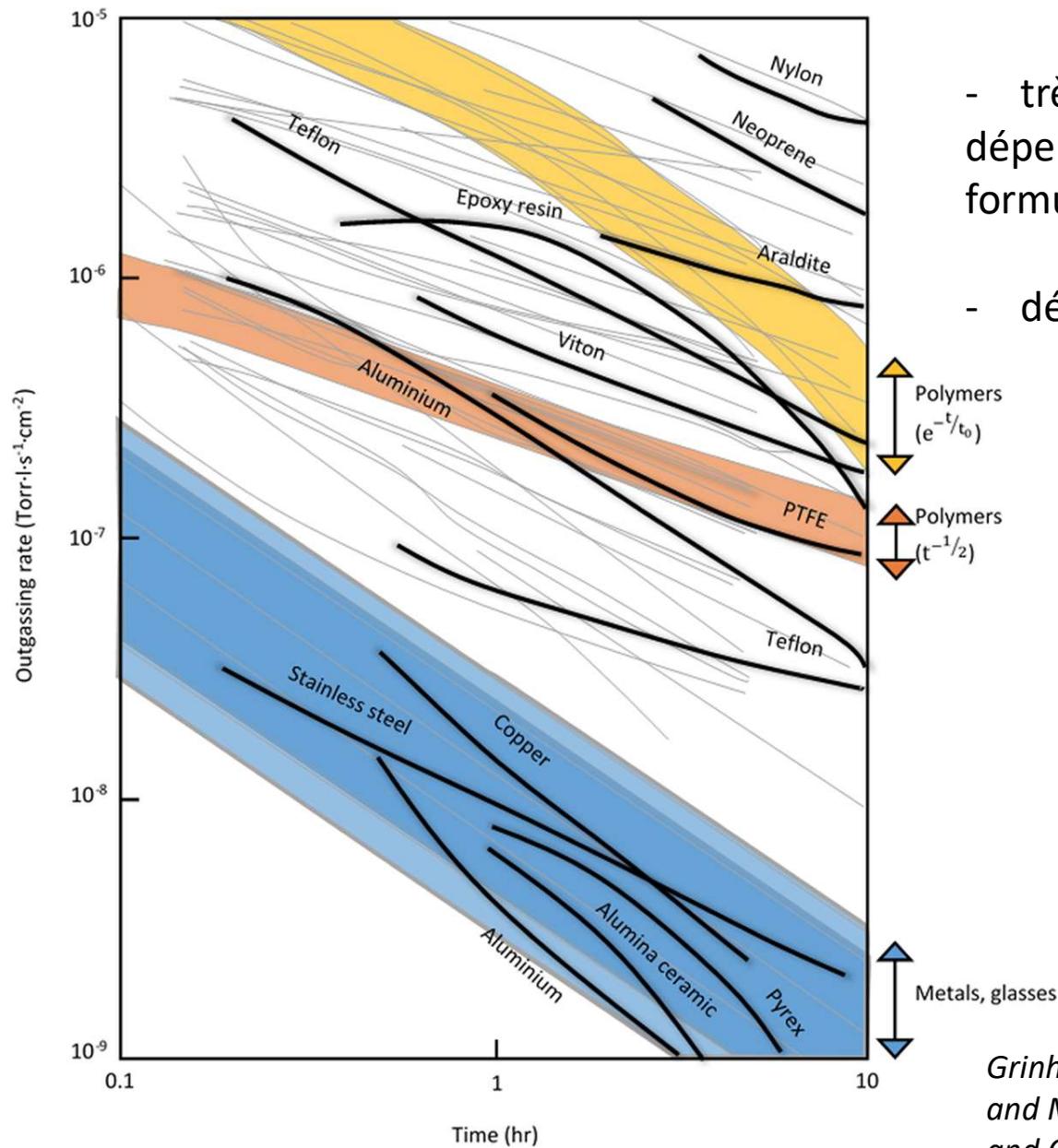
Sample ID	Total outgassing rates (N ₂ eq.)			Reduction factors		
	(Pa m ³)/(s m ²)			$q_{A,S} (10 \text{ h, RT})/q_{A,S} (i)$		
	at 100 h 100 °C	→ at 100 h 200 °C	→ ~35 h after bake RT	at 100 h 100 °C	at 100 h 200 °C	~35 h after bake RT
Vespel-01	6.82×10^{-5}	2.33×10^{-6}	3.69×10^{-9}	33	981	~620 000
Vespel-02	7.56×10^{-4}	$<5.00 \times 10^{-6}$	—	2.5	>371	—
Vespel-03 (1)	1.40×10^{-3}	3.56×10^{-5}	6.72×10^{-8}	1.0	41	~22 000
Vespel-03 (2)	1.41×10^{-3}	1.26×10^{-5}	2.61×10^{-8}	1.4	153	~74 000
Meldin-01	6.50×10^{-4}	7.51×10^{-6}	1.26×10^{-8}	3.0	256	~15 000
Kapton-01	3.14×10^{-7}	1.42×10^{-7}	4.03×10^{-10}	4.2	9.4	~3300
Kapton-02	1.45×10^{-7}	2.16×10^{-7}	1.38×10^{-9}	2.9	2.0	308
Kapton-03	1.56×10^{-6}	5.88×10^{-6}	8.87×10^{-10}	3.3	0.9	~5800
Kapton-04	1.50×10^{-6}	2.00×10^{-6}	1.52×10^{-9}	14	10	~13 000
Kapton-05	1.48×10^{-6}	3.04×10^{-6}	$<1.00 \times 10^{-9}$	91	44	~140 000
PEEK-01	4.94×10^{-7}	1.16×10^{-6}	6.95×10^{-10}	~1200	524	~880 000
PBI-01	3.03×10^{-3}	$<7.37 \times 10^{-3}$	1.98×10^{-6}	0.9	>0.4	~1400

polybenzimidazole

Analyse de spectroscopie de masse : - ts les polymères dégazent principalement de l'eau
- les polyimides dégazent des hydrocarbure à haute T°

Battes, et al. Outgassing behavior of different high-temperature resistant polymers. *Journal of Vacuum Science & Technology Vacuum, Surfaces, and Films* **36**, 021602 (2018)

Dégazage des polymères



- très grande variabilité des mesures : dépend de l'origine du polymère, formulation, forme de l'échantillon...
- dégazage des polymères >> métaux

Grinham, R. & Chew, A. *A Review of Outgassing and Methods for its Reduction. Applied Science and Convergence Technology* **26**, 95–109 (2017)

Perméabilité aux gaz des polymères

Diffusion à travers une membrane selon la loi de Fick

$$q_p = K \frac{A \cdot \Delta P}{e}$$

Diagram illustrating the variables in the permeation equation:

- q_p : flux de permeation
- K : coefficient de perméabilité
- A : surface
- ΔP : différence de pression
- e : épaisseur

$$K = D \cdot S$$

Diagram illustrating the variables in the permeability equation:

- D : coeff. de diffusion
- S : solubilité

- K est grand pour petites molécules (He), et pour molécules solubles (polaire : H₂O)
- K augmente avec T° car D et S augmentent

Perméabilité aux gaz des polymères

Table 1. Permeation Coefficients K for Various Polymer Materials and Gases^a

Material	N ₂	O ₂	Ar	CO ₂	H ₂ O	He	Temperature, °C	Source ^b
Viton	0.05–0.3	1.0–1.1		5.8–6.0	40	9–16	20–30	1
		1.1			216		25	2
	0.17	0.3		3.5		4.9	20	3
	0.45		1.65	2.4		15.0	25	4
	0.233	1.7				12.8	23–30	5
PTFE ^c	0.14	0.04		0.12	27		20–30	1
	4.7				23.3		25	2
	2.5	8.2				570	23	6
	1.44–2.4	3.37–7.5		7.51		30.1–523	25	5
	2.3	7.5	4.4			530	20	7
NBR ^d	0.2–2.0	0.7–6.0		5.7–48	760	5.2–6	20–30	1
	0.177–1.89	0.72–6.15		5.63		7.4–8	20–25	5
Neoprene	0.8–1.2	3–4		19–20	1400	10–11	20–30	1
	0.01–2	3.0		13.9–19.2		0.6–7.5	25	5
	0.19	1.4	1.2			7.2	20	7
Polyurethane	0.4–1.1	1.1–3.6		10–30	260–9500		20–30	1
		0.8		10.5		3.6	20–25	5
Silicone		76–460		460–2300	8000		20–30	1
	75–210	195–450	450	1028–2280		238–263	room	5
	128	286				156	20	3
PCTFE ^e	0.004–0.3	0.02–0.7		0.04–1	0.22		20–30	1
							25	6

^aThe units are $10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ hPa}^{-1}$.

^bSources are 1, *Peacock* [1980]; 2, *Ma et al.* [1995]; 3, *Beckmann* [1991]; 4, *Laurenson and Dennis* [1985]; 5, *Parker Hannifin Corporation* [2001]; 6, *O'Hanlon* [1989]; and 7, *Holland et al.* [1974].

^cPTFE is polytetrafluoroethylene.

^dNBR is acrylonitrile butadiene copolymer.

^ePCTFE is polychlorotrifluoroethylene.

Sturm, P. et al. Permeation of atmospheric gases through polymer O-rings used in flasks for air sampling. Journal of Geophysical Research: Atmospheres **109**, (2004).

Conclusion

- Les matériaux polymères contiennent du vide (partie amorphe)
 - En dessous de la T_g (état vitreux) : volume libre non dynamique
 - Au dessus de la T_g (état caoutchoutique) : volume libre dynamique supplémentaire et mobilité locale dans le matériau.
 - élastomères (joints)
- Dans ce volume peuvent se solubiliser des gaz et de la vapeur d'eau
 - dégazage important (principalement de l'eau)
 - perméabilité aux gaz importante



Peu de polymères sont adaptés au vide
Etuvage important : permet de limiter le dégazage

Merci pour votre attention !