



Thermodynamique et cinétiques de la cristallisation des polymères

J.-M. Haudin

260 p., 65 €

Lavoisier, Collection Science et ingénierie des matériaux, 2023

Beaucoup de polymères d'une grande importance industrielle, comme les polypropylènes, polyéthylènes ou polyamides, ont à l'état solide une structure semi-cristalline. Le précédent ouvrage de Jean-Marc Haudin, *Structure et morphologie des polymères. De la macromolécule au sphérolite* (Lavoisier, 2020), portait sur les formes cristallines très particulières (lamelles, sphérolites...) qui s'observent dans ces matériaux. Le présent ouvrage apporte le complément indispensable, celui de la thermodynamique et des cinétiques qui gouvernent la formation de ces structures cristallines spécifiques. Or cette approche dynamique de la cristallisation est tout aussi spécifique des polymères à cause de la complexité des phénomènes de germination cristalline et de surfusion, qui n'ont pas d'équivalent avec les molécules de petite dimension. De ce fait, on ne trouvera le contenu de cet ouvrage dans aucun traité général de thermodynamique.

Rappelons ce qu'est la surfusion : l'eau refroidie sans précaution particulière prend en glace à 0 °C, mais si cette eau est ultra pure et si le refroidissement est lent, à l'abri de toute perturbation, l'eau peut rester liquide nettement en dessous de 0 °C. Pour des raisons que l'auteur explique dans son ouvrage, la surfusion apparaît systématiquement et joue un

rôle majeur lors de la cristallisation des polymères.

L'organisation du livre est claire, en neuf chapitres dotés chacun d'une conclusion présentée avec pédagogie, et d'annexes qui peuvent être lues indépendamment. Après un rappel général de thermodynamique dans le premier chapitre, le chapitre 2 porte sur la théorie classique de la germination cristalline. Le cœur de cette théorie, dans le cas homogène, est la notion de taille critique, en dessous de laquelle le germe tend à décroître, et au-dessus de laquelle il tend à croître et à engendrer un cristal. Dans le cas hétérogène, ce qui compte, c'est l'équilibre entre les énergies de surface entre liquide, germe cristallin et substrat.

Le chapitre 3 en vient à l'application de tout ce qui précède dans le cas spécifique des polymères. C'est là qu'intervient la forme particulière des germes cristallins de polymères, faisant intervenir le repliement des chaînes, avec des propriétés de surface très différentes entre les faces parallèles aux chaînes et celles constituées par les repliements d'extrémité.

Le chapitre 4 aborde la croissance cristalline, là encore très particulière et dont la théorie doit être, comme l'écrit l'auteur, « confrontée à des faits expérimentaux, qui sont d'ailleurs tout à fait spécifiques de ces matériaux » : le point essentiel est la nécessité d'une certaine surfusion pour la croissance.

Le chapitre 5 porte sur la cinétique globale de la cristallisation des polymères, intégrant la germination primaire des cristaux et leur croissance. Là interviennent les célèbres lois d'Avrami, que l'on illustre en imaginant la pluie qui tombe sur un plan d'eau, engendrant des ronds qui grandissent et finissent par recouvrir toute la surface. Cette approche est complétée par celle moins connue

d'Evans, qui est plus probabiliste, faisant intervenir la loi de Poisson. Formant un tout avec le chapitre 5, les chapitres 6 et 7 poursuivent dans le domaine de la cinétique, avec les cas isotherme et anisotherme d'une part, et la cinétique en milieu confiné d'autre part.

Avec le chapitre 8 apparaît la notion de transcristallinité, c'est-à-dire la cristallisation initiée par la surface (au contact d'un moule par exemple) et orientée perpendiculairement à celle-ci. La bibliographie de ce chapitre montre la contribution essentielle de l'auteur et de son équipe de recherche à ce domaine qui, encore une fois, ne s'applique qu'aux polymères. Enfin, le chapitre 9 porte sur la cristallisation sphérolitique, la structure emblématique des polymères semi-cristallins. L'auteur a eu la bonne idée de commencer ce chapitre par une étude étymologique et historique du mot *sphérolite*. On trouve deux origines possibles : soit le grec *sphaira* + *lithos*, « pierre sphérique », dont s'inspire le mot *sphérolit(h)e* en français, soit le mot *sphérule*, « petite sphère », avec la désinence *-ite* d'un minéral, d'où *sphérolite*, parfois utilisé en français, mais pratiquement toujours en anglais, *spherulite*. Notons à ce propos que les entrées *spherule* et *spherulite* existent dans les dictionnaires anglais, mais ni *sphérule*, ni *sphérolite*, n'apparaissent en français, que ce soit dans le dictionnaire de l'Académie ou dans les usuels Larousse et Robert.

Pourquoi ne pas suggérer à l'Académie française d'accepter le mot *sphérolite*, qui concerne les polymères mais aussi plus généralement la minéralogie ? Les deux remarquables ouvrages de Jean-Marc Haudin seraient d'excellentes références à présenter l'appui de cette proposition d'enrichissement de la langue française.

Pierre Avenas

Bulletin de l'Union des professeurs de physique et de chimie (« Le Bup »)

La rédaction de *L'Actualité Chimique* a sélectionné pour vous les articles suivants :

N° 1050 (janvier 2023)

- Étude des propriétés acido-basiques d'un composé photochrome de la famille des spiropyranes, par J. Piard, J. Attia, S. Castanet et G. Clavier.
- Hétéroazéotropes, par J. Rivas-Enterrios et C. Ambard.
- Baccalauréats technologiques. Séries : STI2D et STL, par P. Robert.
- Concours général - Bacs général et technologique. Séries : S, STL – Spécialités : PC, SPCL, par N. Estrampes.

• Sommaires complets, résumés des articles et modalités d'achat sur www.udppc.asso.fr

