

LES CRISTAUX PLASTIQUES, EN VUE D'APPLICATIONS THERMIQUES DANS LES TECHNOLOGIES NOUVELLES

L. Elegant

DIRECTEUR DU LABORATOIRE DE THERMODYNAMIQUE EXPÉRIMENTALE
UNIVERSITÉ DE NICE, FRANCE

(Reçu le 28 juillet, 1989)

Ce groupe de substances a été initialement découvert lors des travaux effectués vers la fin des années 30 par le Professeur Timmermans sur les rapports reliant la chaleur moléculaire de fusion des composés organiques et leur constitution chimique. Il remarqua que certains composés organiques, de structure relativement simple, présentaient un point de fusion anormalement élevé accompagné d'une entropie de changement d'état très faible et une tension de vapeur élevée à l'état solide.

Il s'aperçut, d'autre part, que les molécules de telles substances étaient à peu près sphériques, que ces dernières cristallisaient la plupart du temps dans le système cubique, présentaient un caractère doux et cireux, et enfin, subissaient une transition à l'état solide accompagnée d'un changement de structure cristalline et d'une forte variation d'entropie.

Nous avons porté plus particulièrement notre attention sur certains composés ayant des caractéristiques thermophysiques proches de celles des matériaux à changement de phase solide-liquide et présentant un intérêt pour le stockage thermique, d'autres équipes aux Etats-Unis, en Espagne et au Japon travaillent aussi sur ce sujet.

Aspects généraux de la transition

Lorsque la température d'un cristal s'élève, l'agitation thermique de plus en plus importante a simultanément pour effet une augmentation de volume et une diminution d'intensité des forces de cohésion qui maintiennent les atomes à leur place dans le réseau. Quand leur température de fusion est atteinte, l'énergie d'orientation est vaincue, il y a une brusque variation de volume et le réseau cristallographique se rompt pour donner un liquide homogène. Dans notre cas, il semble que l'augmentation du volume et la destruction du réseau ne se produisent pas à la même température. Ainsi, les forces de cohésion sont vaincues en grande partie à la température de transition tandis que le réseau cristallin ne disparaît qu'à la température de fusion proprement dite.

Entre ces deux températures, les molécules, à cause de leur degré de symétrie, ne doivent pas être nécessairement orientées pour que l'existence du réseau se maintienne, c'est la phase plastique.

De nombreuses méthodes d'investigation ont été entreprises afin de comprendre le phénomène mis en jeu lors de la transition :

— Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du proton : les études réalisées sur de nombreux composés organiques présentant une transition à l'état solide suggèrent une réorientation moléculaire.

— Rayons X : Une analyse par diffraction de ces composés a permis de connaître les structures du réseau cristallin avant et après transition. Certains d'entre eux passent d'une structure tétragonale à une structure cubique.

— La microcalorimétrie : cette méthode permet de déterminer, entre autres, les températures et les quantités de chaleur mises en jeu lors de la transition et de la fusion.

Les cristaux plastiques

On dénombre, actuellement, près de 140 cristaux plastiques, classés dans neuf familles, par ordre de complexité croissante de leurs molécules, depuis les édifices monoatomiques des gaz rares, jusqu'aux grosses molécules organiques polycycliques, à savoir :

- I — Gaz rares : Ne, Ar, Kr, Xe
- II — Molécules di- et tri-atomiques : O₂, Co, HCl
- III — Tétraèdres et octaèdres réguliers : CH₄, C(H₂OH)₄, SF₆
- IV — Tétraèdres irréguliers : F₃N, (CH₃)₃C—NO₂
- V — Octaèdres irréguliers : F₅Cl, C₂H₆
- VI à IX — Molécules monocycliques et polycycliques.

Parmi ces familles nous avons sélectionné trois substances appartenant à la troisième famille car elles ont des propriétés thermophysiques très intéressantes qui permettent d'exploiter au mieux cette transition solide-solide.

Sélection des matériaux

Pour offrir un intérêt potentiel pour le stockage de l'énergie, tout matériau exhibant un changement de phase solide-solide à une certaine température doit aussi se soumettre aux critères de sélection suivants :

- forte enthalpie volumique de changement d'état
- transition totalement réversible
- pas ou peu de surfusion
- faible changement de volume à la transition
- stabilité et compatibilité chimique avec ses conteneurs
- faible toxicité lors d'un éventuel accident
- stabilité lors de nombreux cycles successifs de chauffage-refroidissement, en général compris entre 1000 et 10 000 cycles
- disponibilité sur le marché et coût raisonnable.

Présentation des matériaux : PE, PG, NPG

- Le pentaérythritol $C-(CH_2OH)_4$ abréviation = PE
- Le pentaglycérine $CH_3-C-(CH_2-OH)_3$ abréviation = PG
- Le népentylglycol $(CH_3)_2-C-(CH_2-OH)_2$ abréviation = NPG

Le Tableau 1 rassemble les caractéristiques thermophysiques de ces trois composés.

Tableau 1

	m , g	T_{tr} , °C	ΔH_{tr} , J/g	ΔS_{tr} , J/moleK	C_p , J/kg-K	ρ , kg/m ³	λ , W/m.K	T_g , °C	ΔH_g , J/g	ΔS_g , J/moleK
PE	136	187	288	86	2260 2760	1390 —	0,15	256	25	7
PG	120	80	146	50	2675 2925	1190 1130	0,28	195	28,5	10
NPG	104	39	119	40	1715 2550	995 950	0,24	130	38	13

La masse molaire (m) ; les températures (T), enthalpies (ΔH) et entropies (ΔS) de transition (tr) et de fusion (g) ; la capacité calorifique (C_p), la masse volumique (ρ) avant et après transition et la conductivité thermique (λ).

On notera les valeurs élevées de la température et de l'enthalpie de transition ; elles sont de plus liées au nombre de liaisons OH. On remarquera de même l'importance de la quantité de chaleur (ΔH) mise en jeu lors de la transition solide-solide par rapport à celle de fusion, ainsi que les variations de la capacité calorifique et de la masse volumique dues au changement de structure.

Comme cela apparaît dans notre tableau, les températures de transition solide-solide de ces composés sont trop élevées pour certaines applications, aussi la possibilité d'effectuer des mélanges va nous permettre de palier à ce problème.

Intérêt des mélanges de deux composés

Des mélanges de ces matériaux, obtenus entre autre par dissolution dans l'eau suivie d'une évaporation sous vide, donnent lieu à des solutions solides présentant le même type de transition que les produits purs.

Le niveau de température désiré peut alors être choisi sur toute une gamme en ajustant la composition du mélange.

Par exemple, le mélange binaire de 43% de PG avec 57% de NPG nous procure une température de transition de 21° (température inférieure à celles des composés de base). De plus, l'enthalpie de transition solide-solide correspond à une valeur d'environ 70 J/g.

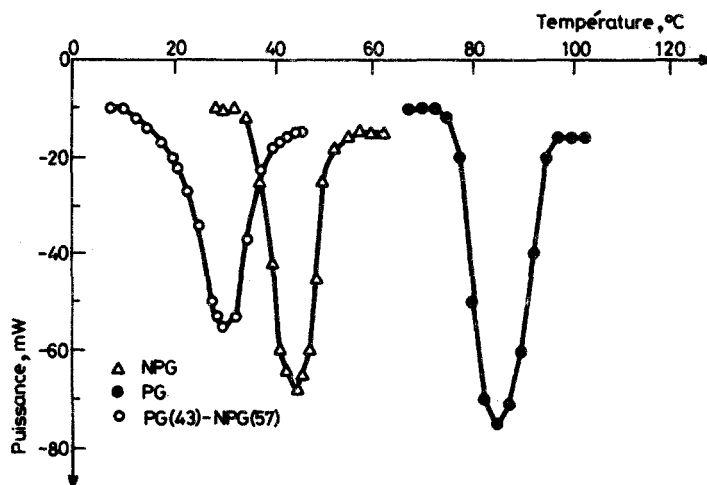


Fig. 1 Thermogrammes de transition

Conclusion

Au vu des propriétés de ces matériaux, nous nous attachons aujourd'hui à leur mise en œuvre par incorporation dans des résines synthétiques qui leur procurent une protection contre l'environnement, des qualités et une souplesse d'utilisation, permettant ainsi de réouvrir les champs d'applications des matériaux à changement de phase classiques.

Leur utilisation à des fins de contrôle thermique d'équipements électroniques a déjà fait l'objet de brevets; ainsi la recherche de dispositifs technologiques, permettant une meilleure dissipation de la chaleur au niveau de certains composants électroniques ou électrotechniques constitue une voie d'étude prometteuse.