

Structure des polymères semi-cristallins

DETREZ Fabrice

Table des matières

1	Les systèmes macromoléculaires	1
1.1	Généralités	1
1.2	Topologie macromoléculaire	2
1.3	Les différents états	2
2	La phase cristalline	3
2.1	Les lamelles cristallines	3
2.2	Maille cristalline	4
3	Morphologie cristalline	4
3.1	Le sphérolite	4
3.2	La morphologie fibrillaire	6
4	Classification des paramètres structuraux	6

1 Les systèmes macromoléculaires

1.1 Généralités

Le concept de chaînes macromoléculaires n'a été reconnu que dans les années 1920 à la suite des travaux de Herman Staudinger (prix de Nobel de Chimie en 1953). Il paraissait inconcevable à l'époque que des unités moléculaires les monomères s'organisent en chaînes par liaisons covalentes.

Dans les matériaux thermoplastiques, le nombre moyen de monomère par chaîne N (degré de polymérisation) varie entre 10^3 et 10^6 . La distribution des longueurs des macromolécules est caractérisée par

- la masse molaire moyenne en nombre, M_n , moment d'ordre 1 de la distribution ;
- la masse molaire moyenne en masse, M_w , moment d'ordre 2 ;
- la masse molaire moyenne en z , M_z , moment d'ordre 3 ;
- l'indice de polydispersité, $I_p = \frac{M_w}{M_n}$

Lorsque l'on regarde une chaîne de près, il apparaît un ordre local lié à la nature des liaisons chimiques intrachânes et des empêchements stériques. L'ordre local dans une chaîne est associé à la notion de conformation. Dans une molécule de polyéthylène, la succession de trois liaisons carbone-carbone donne lieu à trois positions d'équilibre relatives, une conformation « trans » d'énergie minimale et deux conformations « gauche ».

A l'échelle de plusieurs monomères, il peut exister un ordre lié, à la disposition des groupements latéraux le long de la chaîne, qui amène la notion de configuration. Trois types de configurations sont recensés :

- atactique, si les groupes latéraux apparaissent aléatoirement le long de la chaîne
- isotactique, si tous les groupes latéraux sont situés du même côté du plan de la chaîne
- syndiotactique, si les groupes apparaissent en alternance régulière le long de la chaîne.

Les deux dernières configurations régulières sont plus favorables à la cristallisation. Il faut noter que la notion de conformation est statistique car l'agitation thermique confère un mouvement brownien aux chaînes, tandis que la configuration est définitivement fixée.

1.2 Topologie macromoléculaire

Une chaîne macromoléculaire n'est généralement pas étirée dans le matériau. En effet, elle se replie sur elle-même pour former une pelote statistique pour minimiser son entropie. Le volume occupé par la chaîne est défini par le rayon de giration R_g de la pelote statistique :

$$R_g = \sqrt{\langle \underline{\mathbf{R}} \cdot \underline{\mathbf{R}} \rangle} \quad (1)$$

où $\underline{\mathbf{R}}$ est le vecteur joignant les extrémités de la chaîne et $\langle \rangle$ désigne la moyenne sur toutes les conformations possibles. Dans le cas où la chaîne est représentée par une marche aléatoire, le rayon de giration est donné

$$R_g = n^{\frac{1}{2}} l_p \quad (2)$$

La taille moyenne d'une pelote est donc proportionnelle à la racine carré du nombre n de segments statistiquement indépendants, de longueur l_p . La longueur de persistance l_p correspond à la plus petite longueur de chaîne pouvant être considérée comme rigide, et « librement enchaînée » à ses voisines. Dans le polyéthylène, l_p correspond à une dizaine de motifs carbonés.

Les pelotes statistiques dans les polymères massifs sont fortement interpénétrées. Cette propriété peut être quantifiée par le rapport R de la densité réelle du matériau à la densité apparente d'une chaîne isolée en pelote statistique, soit

$$R = \frac{\rho}{\rho_{pelote}} \quad \text{avec} \quad \rho_{pelote} = \frac{M}{N_a V} \quad \text{et} \quad V = \frac{4\pi}{3} R_g^3 \quad (3)$$

où M est la masse molaire, N_a le nombre d'Avogadro et V le volume occupé par une pelote statistique d'une chaîne isolée. L'interpénétration des chaînes à l'état fondu conduit au phénomène d'enchevêtrement, pour toute chaîne de longueur supérieure à une masse molaire critique [1].

1.3 Les différents états

Lorsque la température est élevée, les systèmes macromoléculaires sont à l'état liquide, les mobilités locales et globales des chaînes sont grandes. Au cours du refroidissement, il existe une température où la mobilité globale devient extrêmement lente, il s'agit de la température de transition vitreuse T_g . En dessous de cette température, le matériau se comporte comme un solide, en gardant un désordre, à courte portée, caractéristique des liquides.

L'existence d'une phase amorphe vitreuse est liée à la fois à la configuration des chaînes et à leurs enchevêtrements à l'état fondu qui empêchent l'apparition d'une phase cristalline stable comme pour les métaux. Mais lorsque les chaînes sont suffisamment flexibles et avec une configuration régulière, une phase cristalline peut se former. Dans ce cas, le matériau est dit semi-cristallin car il est constitué de parties organisées (phase cristalline) et de parties désorganisées (phase amorphe). La proportion de la phase cristalline est quantifiée par le taux de cristallinité massique χ où volumique ϕ .

2 La phase cristalline

2.1 Les lamelles cristallines

Lors de la cristallisation depuis le fondu, les enchevêtrements sont conservés dans la phase amorphe résiduelle. La croissance cristalline lamellaire se fait en général par repliement de chaîne selon un axe cristallographique privilégié, normal à l'axe de chaîne. Ceci conduit à la formation de cristaux en forme de longs rubans (cas du PE ou du PP) ou d'aiguilles (cas des polyamides). La longueur des lamelles est de l'ordre de plusieurs microns.

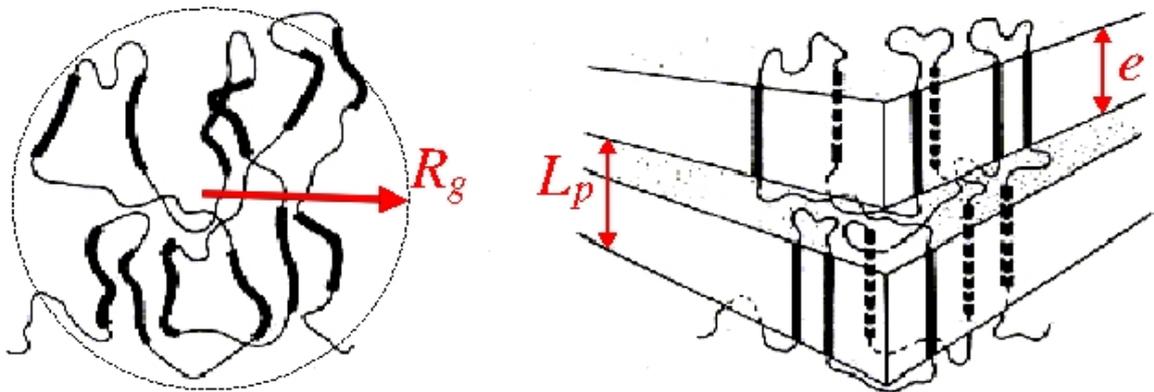


FIG. 1 – Topologie moléculaire des polymères semi-cristallins [2]

La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) [3, 4, 5, 6] a permis de mettre en évidence une périodicité de l'empilement des cristallites. La longue période L_p est la somme de l'épaisseur d'une lamelle e et de la distance entre deux lamelles adjacentes (Figure 1). L'épaisseur des lamelles $e \approx 5 - 10$ nm est inférieure à leur longueur de deux à trois ordres de grandeur. Fischer [2] a montré que chaque chaîne dans un polymère semi-cristallin reste globalement inscrite dans une sphère, de rayon R_g , qui peut atteindre plusieurs dizaines de nanomètres, pour autant que la longueur des chaînes dépasse 10^3 motifs monomères. L'épaisseur des lamelles cristallines étant alors inférieure à R_g , les chaînes macromoléculaires doivent nécessairement traverser plusieurs lamelles cristallines ainsi que la phase amorphe inter-lamellaire (Figure 1); donnant lieu à la formation de chaînes liantes inter-cristallines. Ces éléments topologiques constituent le ciment de l'édifice semi-cristallin.

La première vision des cristallites [7] était celle du modèle de « micelles frangées », qui suppose que les chaînes traversent successivement, des cristallites et des couches amorphes, sans repliement de chaînes.

En 1957, Keller [8] est parvenu à faire croître des monocristaux de polyéthylène, de polyamide et de trans-poly(2-méthyle-butadiène) à partir de solutions très diluées. Les analyses de diffraction des électrons et de microscopie électronique en transmission ont montré que ces monocristaux avaient une épaisseur de l'ordre de 10 nm. La longueur des chaînes étant de l'ordre du micron, Keller a conclu qu'il y avait nécessairement des repliements de chaînes. L'organisation macromoléculaire dans les polymères semi-cristallins est finalement une combinaison de « micelles frangées » et de repliements de chaînes (Figure 2).

La coexistence de deux phases à l'échelle nanométrique, dont les chaînes sont intimement liées, implique l'existence d'un gradient de l'orientation des chaînes entre la phase cristalline orientée et la phase amorphe désorientée. Ce gradient de conformation permet d'introduire une grandeur physique dépendante de la nature des chaînes, où les propriétés de la matière

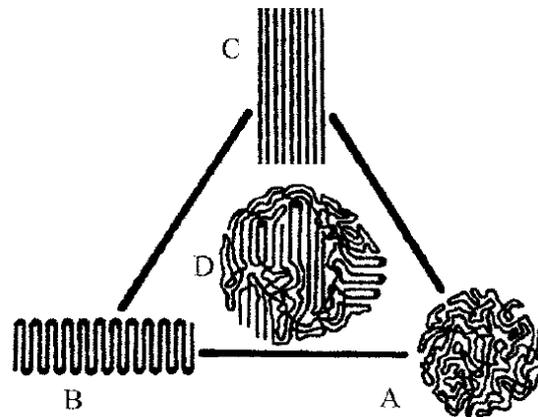


FIG. 2 – Schéma des différentes topologies moléculaires dans les polymères : (A) amorphe enchevêtré, (B) mono-cristal à repliement de chaîne, (C) « micelles frangées », (D) conformation intermédiaire [9]

évolueraient continûment d'une phase à l'autre. Certains auteurs introduisent une troisième phase intermédiaire appelée « amorphe lié » qui a pu être mise en évidence expérimentalement [10].

2.2 Maille cristalline

Le motif de la maille cristalline est généralement le monomère. L'arête contenant l'axe des chaînes est très souvent la plus grande. Par convention, l'axe des chaînes est généralement placé sur l'axe cristallographique c .

Dans une maille cristalline, les liaisons entre les chaînes sont de faible énergie (van der Waals ou hydrogène) alors que le long de la chaîne les liaisons sont covalentes. Ceci influence considérablement le comportement élastique des cristaux polymères, mais aussi la nature des défauts présents dans la phase cristalline. Les dislocations qui ont été observées sur les mono-cristaux se situent essentiellement dans les plans cristallographiques contenant les chaînes [11, 12].

On peut mentionner aussi le défaut conformationnel de Reneker (Figure 3). Dans le cas du polyéthylène, ce défaut se manifeste par une torsion locale de la chaîne d'un demi-tour, qui s'étend sur une dizaine de carbones, accompagnée d'une contraction longitudinale de la moitié du paramètre de maille c [13, 14]

3 Morphologie cristalline

3.1 Le sphérolite

Au cours de la cristallisation depuis le fondu, les cristallites s'assemblent en superstructures : les sphérolites. Ils sont de forme plus ou moins sphérique et sont constitués de lamelles cristallines orientées radialement et séparées par de la phase amorphe, tel que décrit sur la figure 1.

Les différents stades de croissance d'un sphérolite sont : (Figure 4)

- nucléation d'un germe constitué d'un empilement de cristallites, appelé axialites.
- l'axialite se « referme » sur lui-même au fur et à mesure de la croissance pour prendre une symétrie sphérique.

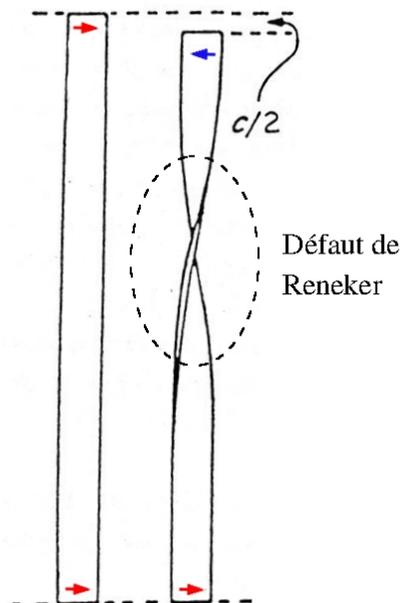


FIG. 3 – Schéma du défaut de Reneker pour le polyéthylène [14]

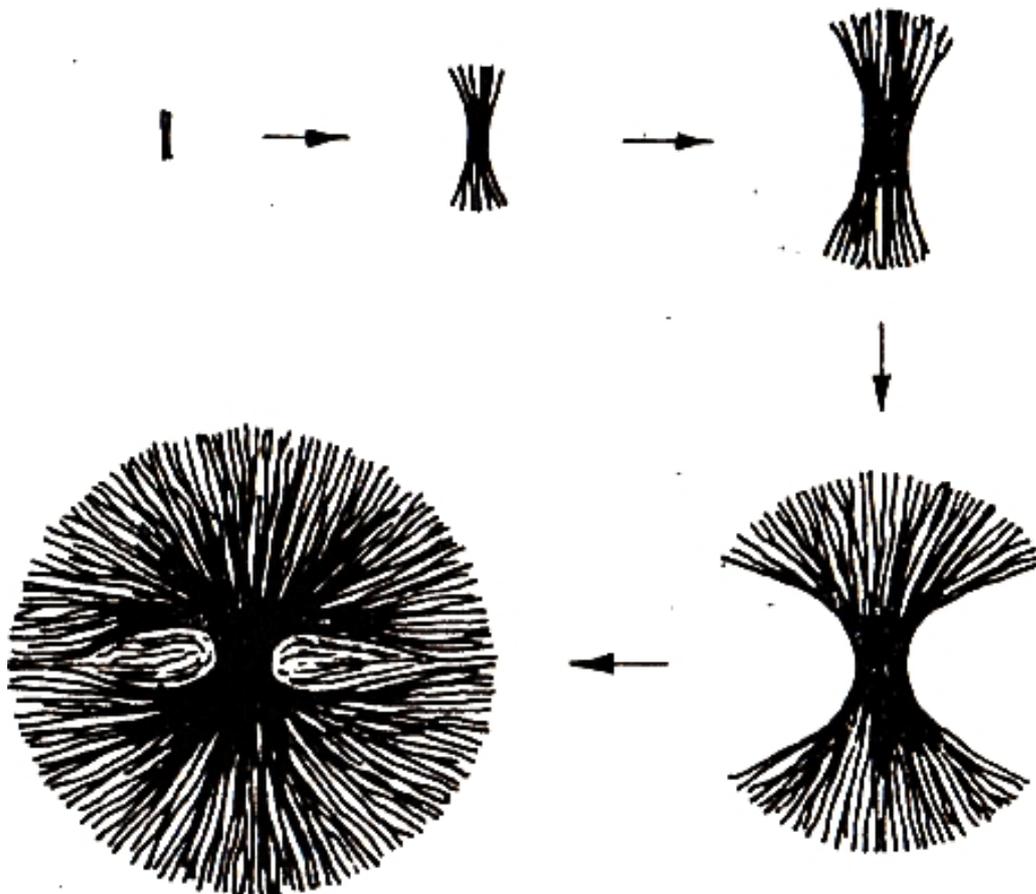


FIG. 4 – Schéma de la croissance d'un sphérolite à deux « lobes » à partir d'un axialite

- la création de nouvelles lamelles ainsi que leur croissance finissent par former une sphère de cristallites disposées radialement.

Ce mode de croissance montre bien l'apparition de deux lobes de part et d'autre du germe.

3.2 La morphologie fibrillaire

Dès le début des années 1950, des auteurs proposèrent une description de la structure des fibres ultra-étirées qui constituaient les premières applications industrielles des polymères de synthèse. Dans cette structure, les chaînes ont quasiment toutes la même orientation (Figure 5). Il y a peu de repliements de chaînes dans les cristallites de la morphologie fibrillaire. Cependant, il existe des zones amorphes *inter* et *intra*-fibrillaires peu orientées.

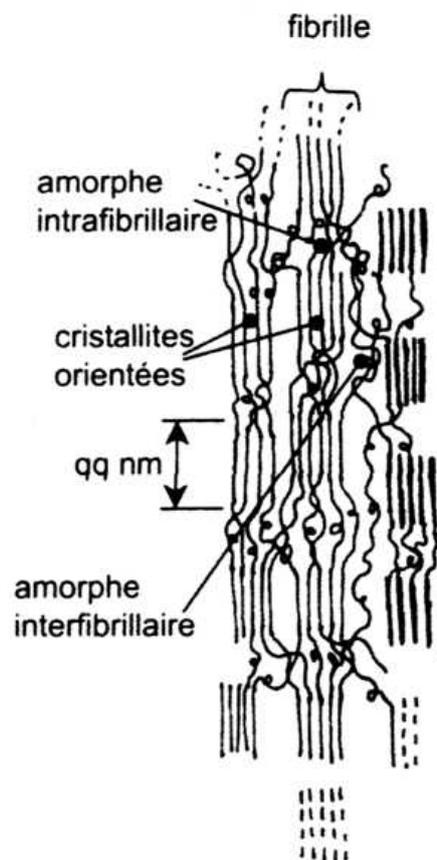


FIG. 5 – Représentation schématique de la structure fibrillaire [15]

4 Classification des paramètres structuraux

La structure des polymères semi-cristallins pourrait être entièrement définie si l'on pouvait mesurer l'ensemble des paramètres du tableau 1. Malheureusement, il n'est pas toujours possible de tous les mesurer. De plus, ils varient simultanément avec les conditions de cristallisation ce qui rend difficile l'évaluation de leur impact sur les propriétés.

Constituants	Paramètres	Techniques de caractérisation
Macromolécules	Rayon de giration Masse moléculaire moyenne en nombre Masse moléculaire moyenne en poids Masse moléculaire moyenne en z Masse moléculaire entre enchevêtrement	Diffusion de neutron analyse des groupes terminaux ébulliométrie, cryoscopie, osmoétrie diffusion de la lumière chromatographie sur gel –
Maille cristalline	Paramètres de maille Densité de dislocation Densité de défauts de Reneker	WAXS – –
Lamelle cristalline	Epaisseur Largeur Longueur Densité surfacique de repliement	SAXS – – –
Paquet de lamelles	Longue période Taux de cristallinité Taux d'amorphe lié Densité surfacique de molécules liantes Longueur des molécules liantes	SAXS DSC, SAXS, densimétrie ... – – –
Sphérolite	Diamètre moyen	Microscopie optique, MEB

TAB. 1 – Classification des paramètres structuraux dans les polymères semi-cristallins

Références

- [1] J. Verdu. *Physique des polymères à l'état fondu*, chapter Chapitre 1 : Les enchevêtrements. 2005.
- [2] E.W. Fischer. Studies of structure and dynamics of solid polymers by elastic and inelastic neutron scattering. *Pure Appl. Chem.*, 50 :1319–41, 1978.
- [3] M. Herbst. *Z. Electrochem.*, 54 :318, 1950.
- [4] A. Keller. The spherulitic structure of crystalline polymers. part i. investigations with the polarizing microscope. *J. Pol. Sci.*, 17 :291–308, 1955.
- [5] H.D. Keith and F.J. Padden. The optical behavior of spherulites in crystalline polymers. part i. calculation of theoretical extinction patterns in spherulites with twisting crystalline orientation. *J. Pol. Sci.*, 39 :101–22, 1959.
- [6] H.D. Keith and F.J. Padden. The optical behavior of spherulites in crystalline polymers. part ii. the growth and structure of the spherulites. *J. Pol. Sci.*, 39 :123–38, 1959.
- [7] K. Herrmann and W. Gerngross, O. and Abitz. X-ray studies of the structure of gelatin micelles. *Z. Phys. Chem.*, 10 :371–94, 1930.
- [8] A. Keller. Single crystals in polymers : evidence of a folded-chain configuration. *Phil. Mag.*, 2 :1171–5, 1957.
- [9] D.I. Bower. *An introduction to the polymer physics*. Cambridges University Press, 2002.
- [10] L.C.E. Struik. The mechanical and physical ageing of semicrystalline polymers : 1. *Polymer*, 28 :1521–33, 1987.
- [11] V.F. Holland. Dislocations in polyethylene single crystals. *J. Appl. Phys.*, 35 :3235–41, 1964.
- [12] V.F. Holland and P.H. Lindenmeyer. Direct observation networks in folded-chain crystals of polyethylene. *J. Appl. Phys.*, 36 :3049–56, 1965.
- [13] M.L. Mansfield and R.H. Boyd. Molecular motion, the α relaxation, and chain transport in polyethylene crystals. *J. Polym. Sci. : Polym. Phys*, 16 :1227–52, 1978.
- [14] D.H. Reneker and J. Mazur. Dispirations, disclinations, dislocations, and chain twist in polyethylene crystals. *Polymer*, 24 :1387–1400, 1983.
- [15] S. Etienne and L. Davis. *Introduction à la physique des polymères*. 2002.