



HAL
open science

Propriétés mécaniques dynamiques des polymères semi-cristallins. Rôle de la phase amorphe

G. Nemoz, M. Jarrigeon, Guy Vallet

► **To cite this version:**

G. Nemoz, M. Jarrigeon, Guy Vallet. Propriétés mécaniques dynamiques des polymères semi-cristallins. Rôle de la phase amorphe. *Revue de Physique Appliquée*, 1977, 12 (5), pp.849-854. 10.1051/rphysap:01977001205084900 . jpa-00244251

HAL Id: jpa-00244251

<https://hal.science/jpa-00244251>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DYNAMIQUES DES POLYMÈRES SEMI-CRISTALLINS RÔLE DE LA PHASE AMORPHE

G. NEMOZ

Institut Textile de France, Section Lyon, Chemin des Mouilles, BP 60, 69160 Ecully France

M. JARRIGEON et G. VALLET

Laboratoire de Chimie Macromoléculaire-LA 199, Université « Claude-Bernard » Lyon I,
43, Boulevard du 11-Novembre 1918, 69621 Villeurbanne France

Résumé. — L'étude des propriétés mécaniques dynamiques des polymères semi-cristallins permet de mettre en évidence des mécanismes de relaxation qui sont provoqués par des mouvements plus ou moins importants d'éléments cinétiques situés essentiellement dans les régions amorphes.

L'étude expérimentale des spectres de relaxation caractérisés par les courbes $\text{tg } \delta = f(T)$ est réalisée en changeant la structure (polyesters, polyoléfines) et la morphologie (cristallinité, orientation) des polymères.

Trois types de relaxation sont décrits : la relaxation γ ($T < T_g$) liée à des éléments cinétiques de courte longueur ; la relaxation β au voisinage de la température de transition vitreuse, associée au passage des macromolécules de l'état vitreux à l'état caoutchouteux ; la relaxation α située à haute température.

Abstract. — The dynamic mechanical properties of semi-crystalline polymers allow us to show some mechanisms of relaxation which are due to more or less important movements of kinetics entities located essentially in the amorphous parts.

The experimental study of relaxation spectra as shown by the $\text{tg } \delta = f(T)$ curves is done as a function of the structure (polyesters, polyolefines) and the morphology (crystallinity, orientation) of polymers.

Relaxations of three types are described : the γ -relaxation ($T < T_g$) attributed to movements of kinetics entities of short length ; β -relaxation, near the glass transition temperature, associated to macromolecules coming from the vitreous state to the rubbery state ; α -relaxation located at high temperature.

1. Introduction. — Les polymères semi-cristallins ont des propriétés mécaniques qui sont généralement gouvernées, en partie, par la phase amorphe qui est intercalée entre les régions cristallines. Il est donc important de connaître le rôle joué par tous les processus de relaxation que peut provoquer cette phase, en fonction de la structure chimique de la chaîne macromoléculaire, de la morphologie, de la phase amorphe et de son interaction avec d'autres régions de la matière mieux organisées.

Pour décrire et analyser la nature des mouvements moléculaires qui donnent lieu à divers phénomènes de relaxation mécanique, nous avons utilisé les mesures de propriétés mécaniques dynamiques : module d'élasticité et tangente de perte mécanique. Nous décrivons succinctement le principe de ces mesures et nous donnons quelques exemples de mécanismes qui peuvent être proposés, en changeant tel ou tel paramètre de morphologie ou de structure.

2. Propriétés mécaniques dynamiques. — 2.1 GÉNÉRALITÉS. — Les propriétés mécaniques dynamiques permettent de caractériser le comportement visco-

élastique des polymères et par suite d'étudier leur comportement rhéologique. Pour cela il faut connaître deux types de caractéristiques permettant de décrire deux morphologies extrêmes du polymère semi-cristallin que l'on schématise en décomposant en phase amorphe et cristalline.

Au moyen d'un test mécanique dynamique, on peut en effet mesurer un module complexe E^* (d'élasticité, par exemple) tel que :

$$E^* = E' + iE''$$

où E' représenterait le module de conservation d'énergie et E'' le module de dissipation.

Le caractère visqueux du matériau polymérique se traduit par un retard dans la transmission d'une contrainte dynamique et un amortissement de la sollicitation par suite de dissipation d'énergie par frottement interne. Cet aspect est apprécié de façon quantitative par une grandeur intrinsèque et sans dimension : la tangente de perte mécanique $\text{tg } \delta$ telle que :

$$\text{tg } \delta = \frac{E''}{E'}$$

2.2 ANALYSE DES COURBES $\text{tg } \delta = f(\text{TEMPÉRATURE})$.

— L'étude de cette grandeur en fonction de la température ou de la fréquence permet de mettre en évidence plusieurs maximums correspondant à des phénomènes de relaxation liés à la mise en mouvement d'éléments cinétiques moléculaires de tailles diverses. Le mécanisme du pic de dissipation d'énergie peut être caractérisée au moyen de grandeurs telles que température T_{max} , fréquence f , temps de relaxation τ et amplitude $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ qui définissent le pic.

Les courbes isofréquences de $\text{tg } \delta = f(T)$ permettent de calculer une énergie d'activation ΔE par application de la loi d'Arrhénius, dans certaines conditions (faible largeur du domaine de fréquences, en particulier) telle que :

$$f = f_0 \exp \frac{\Delta E}{RT_{\text{max}}}$$

Parmi les modèles rhéologiques simples, seul celui de Zener qui associe un ressort en parallèle avec un élément de Maxwell (ressort + élément visqueux en série) permet de définir une équation $\text{tg } \delta = f(T)$ qui présente un maximum [1]. L'adaptation de la courbe théorique aux courbes expérimentales montre qu'il faut paramétrer le modèle car on doit envisager l'existence d'une distribution des temps de relaxation dont la largeur est caractérisée par le paramètre m . On dispose de deux types d'équation suivant que la température est inférieure ou supérieure à la transition vitreuse T_g [2] :

$$T < T_g \quad \text{tg } \delta = \text{tg } \delta_{\text{max}} \operatorname{sech} \left[m \frac{\Delta E}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{max}}} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

$$T > T_g \quad \text{tg } \delta = \text{tg } \delta_{\text{max}} \operatorname{sech} \times \left[m \frac{2,07 \times 10^3 (T - T_{\text{max}})}{(101,6 + T_{\text{max}} - T_s)(101,6 + T - T_s)} \right]$$

$$(T_s = T_g + 50).$$

La nomenclature des pics de relaxation des polymères la plus généralement admise, débute par le pic α associé au processus ayant lieu aux températures très supérieures à T_g , le pic β étant attribué à la transition vitreuse et par conséquent le pic γ est à $T < T_g$.

2.3 MÉTHODE EXPÉRIMENTALE.

— Diverses techniques permettent d'analyser le comportement mécanique dynamique suivant le type de sollicitation, et le domaine de fréquences [3]. Peu d'appareils sont commercialisés et parmi ceux-ci le viscoélasticimètre Rhéovibron DDV II (Toyo Measuring Instruments) est actuellement le plus répandu dans les laboratoires (Fig. 1).

Le principe de cet appareil consiste à soumettre un échantillon (film, feuille ou fil) à une traction alternée sinusoïdale de très faible amplitude ε ($\Delta l/l \approx 10^{-3}$) à quatre fréquences fixes (3,5 ; 11 ;

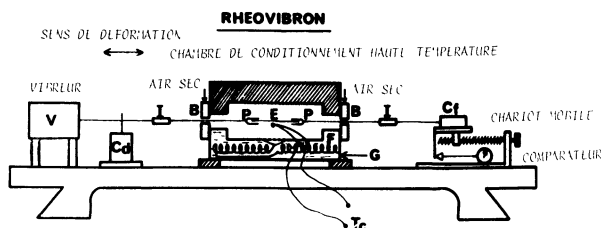


FIG. 1. — Schéma du viscoélasticimètre rhéovibron : E = échantillon ; F = fluide thermostatique ; P = pince ; G = circulation de gaz de conditionnement ; B = buse ; Ca = capteur de déplacement ; Te = thermocouple ; Cf = capteur de force ; I = isolateur thermique.

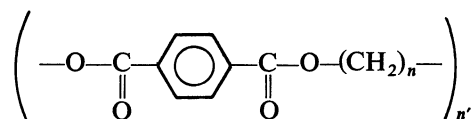
35 et 110 Hz) dans une atmosphère conditionnée où la température peut varier de -170 °C à $+300$ °C. L'amplitude et le déphasage de la contrainte σ transmise par l'échantillon sont mesurés et permettent par comparaison avec la déformation imposée ε , d'obtenir le module du module complexe $E^* = (\sigma/\varepsilon)$ ainsi que la tangente de perte mécanique $\text{tg } \delta$.

Les valeurs mesurables de $\text{tg } \delta$ s'étendent de 10^{-3} à 1,8 et celles de $|E^*|$ vont de 10^6 à 10^{12} dynes/cm².

3. Relaxations β et γ des polyesters.

3.1 ELABORATION DES FILMS.

— Les polyesters étudiés sont des polycondensats linéaires dont la formule générale et l'abréviation sont les suivantes :



$n = 2, 4, 5, 6$: Polyester 2 GT, 4 GT, 5 GT, 6 GT.

Les films sont obtenus par moulage, en fondant sous vide (10^{-2} torr) des grains de polymère finement broyés et secs, placés entre deux feuilles d'aluminium. On chauffe environ à 15 °C au-dessus du point de fusion et on maintient cette température pendant 30 mn au moins pour que toute la matière soit à la même température. Le refroidissement dans le moule se fait à une vitesse d'environ $0,5$ °C/min. Les films peuvent être recuits sous atmosphère d'azote pour augmenter leur taux de cristallinité. Par une trempe à partir de l'état fondu dans un mélange d'acétone-carboglace, on les obtient à l'état pratiquement amorphe ; ils sont protégés de l'action de l'acétone par les feuilles d'aluminium, leur épaisseur est de l'ordre de 7×10^{-2} mm (à $\pm 10^{-2}$ mm).

Pour obtenir les films de polyesters nous avons réalisé une opération élémentaire de filage à l'état fondu, sous pression d'azote à travers un capillaire en verre chauffé par une résistance électrique. Le filament amorphe obtenu est étiré en passant sur deux rouleaux tournant à des vitesses différentes.

Les polyesters 2 GT et 6 GT ont respectivement des masses moléculaires moyennes (\bar{M}_n) de 18 600 et 29 600.

Les groupements CH_2 de la chaîne méthylénique peuvent se mettre sous deux conformations stables (gauche et trans) : la configuration trans est plus stable et correspond à une conformation plus étirée. Une étude de la structure aux rayons X et en spectrographie infra-rouge [4] nous a conduit à proposer les caractéristiques suivantes de la maille (Tableau I).

TABLEAU I

Structure de la maille cristalline des Polyesters

	2 GT [5]	4 GT	5 GT	6 GT
a (Å)	5,94	5,96	6,21	9,98
b (Å)	4,56	4,87	4,56	9,52
c (Å)	10,75	11,71	12,5	15,4
Masse volumique (g/cm ³)	1,455	1,394	1,340	1,355
Conformation des CH_2 (*)	T	GTG	TGGT	TTTT

(*) T = trans ; G = gauche.

Les taux de cristallinité X (%) de nos échantillons ont été mesurés par enthalpimétrie de leur pic de fusion.

3.2 RELAXATION γ . — 3.2.1 Etude expérimentale.

— Quand le nombre de méthylènes du motif glycolique augmente, les pics de relaxation γ des différents polyesters cristallisés se déplacent vers les basses températures et se rapprochent du pic γ du polyéthylène haute pression (Fig. 2). De plus, l'asymétrie

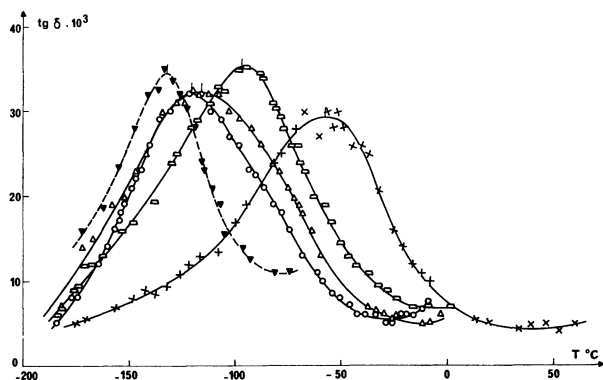


FIG. 2. — Pics de relaxation γ (11 Hz). Polyester 2 GT (\times) ($X = 43\%$) ($X =$ taux de cristallinité) ; 4 GT (Δ) ($X = 27\%$) ; 5 GT (\triangle) ($X = 21\%$) ; 6 GT (\circ) ($X = 24,6\%$) ; Polyéthylène H. P. (∇) ($X = 45\%$).

des courbes évolue régulièrement de même que l'énergie d'activation apparente qui diminue de 17 à 12 kcal.mole⁻¹. Ainsi il semble que les $-\text{CH}_2$ jouent un rôle important dans le mécanisme de relaxation.

D'autre part, l'amplitude de la relaxation s'accroît pour tous les polyesters si leur taux de cristallinité diminue ou si l'échantillon est orienté. Pour le poly-

ester 6 GT il apparaît très nettement un épaulement vers les hautes températures ; cet épaulement devient un pic résolu quand on utilise un fil amorphe (Fig. 3).

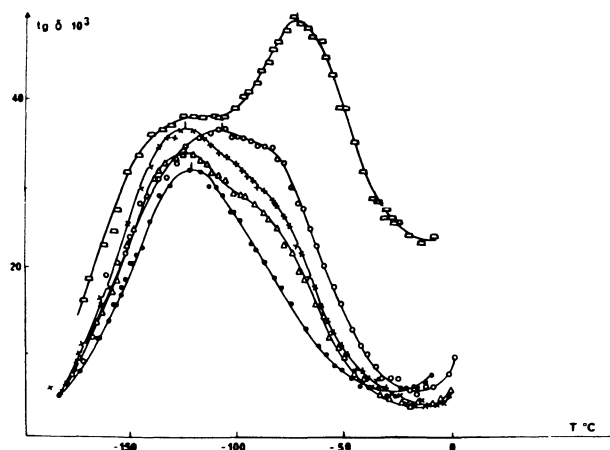


FIG. 3. — Pics de relaxation γ du polyester 6 GT (11 Hz) ($X =$ taux de cristallinité) ; (\circ) $X = 2,9\%$; (\times) $X = 15,9\%$; (\triangle) $X = 18,8\%$; (\bullet) $X = 24,6\%$; Echantillon mono-orienté (Δ) $X = 2,9\%$.

Ainsi il semble que l'on puisse conclure que les mouvements moléculaires soient situés dans la phase amorphe et que le pic γ observé soit une enveloppe de deux composantes (au moins) γ_1 et γ_2 que nous pouvons décrire grâce au polyester 6 GT pour lequel ces pics sont séparables au moyen du modèle rhéologique décrit au début.

3.2.2 Caractéristiques des processus γ_1 et γ_2 . — Les caractéristiques des relaxations γ_1 et γ_2 (Tableau II)

TABLEAU II

Relaxation	ΔE (kcal.mole ⁻¹)	m	T_{\max} (11 Hz)
γ_1	12,4	0,12	- 126 °C
γ_2	18,6	0,18	- 75 °C

nous indiquent que ce sont de petits éléments cinétiques de longueur égale à quelques segments de chaîne qui sont à l'origine de la relaxation ; d'autre part il s'agit vraisemblablement d'un mouvement coopératif car il n'existe pas un seul temps de relaxation mais une distribution assez large.

L'étude de structure des polyesters et l'étude expérimentale des phénomènes de relaxation nous ont amené à interpréter l'origine moléculaire des composantes γ_1 et γ_2 de la façon suivante :

— La relaxation γ_1 serait due à des vibrations d'éléments cinétiques dans lesquels les $-\text{CH}_2$ sont en conformation gauche n'existant nécessairement que dans la phase amorphe (cas des polyesters 2 GT et 6 GT).

— La relaxation γ_2 serait produite par des éléments cinétiques contenant des $-\text{CH}_2$ en conformation trans appartenant à la phase amorphe.

Nous expliquons ainsi l'augmentation importante du pic γ_2 quand l'orientation augmente ou lorsque la cristallinité diminue. Car, nous avons montré que la cristallisation des polyesters 2 GT et 6 GT se fait en conformation trans, et que les enchaînements trans de la phase amorphe cristallisent préférentiellement aux enchaînements gauches [4].

Cette interprétation est en accord avec un modèle proposé par G. S. Y. Yeh [6] qui présente la phase amorphe du polyester 2 GT comme constituée de deux parties principales :

— Un domaine partiellement organisé (de dimensions comprises entre 20 Å et 40 Å) à l'intérieur duquel les segments de chaîne sont plus ou moins parallèles. Nous pouvons penser que cette structure est celle qui contient les enchaînements $-\text{CH}_2$ en conformation trans donnant lieu à la relaxation γ_2 .

— Une région désorganisée contenant les repliements de chaînes irréguliers et des chaînes courtes désordonnées. Cette région est vraisemblablement plus riche en $-\text{CH}_2$ en conformation gauche.

3.3 RELAXATION β . — 3.3.1 Etude expérimentale.

— Les pics de relaxation des films cristallisés sont analogues quel que soit le polyester ; ils se déplacent vers les plus basses températures quand le nombre de méthylène augmente et se rapproche du pic β du polyéthylène haute pression (Fig. 4).

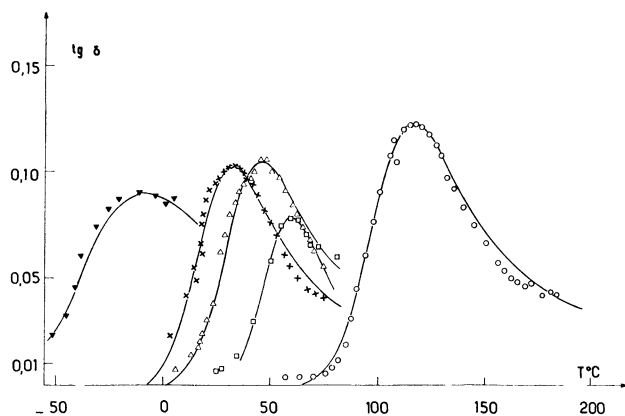


FIG. 4. — Pics de relaxation β des polyesters (11 Hz). Points expérimentaux : (O) Polyester 2 GT ; (□) Polyester 4 GT ; (Δ) Polyester 5 GT ; (×) Polyester 6 GT ; (▼) Polyéthylène H. P. ; Courbe théorique —.

D'autre part l'influence de la cristallinité et de l'orientation sur le pic de relaxation n'entraîne pas de dédoublement du pic comme pour la relaxation γ , mais un déplacement et une atténuation du pic (Fig. 5).

Les mouvements moléculaires entraînant la relaxation sont donc situés dans la phase amorphe ; ils

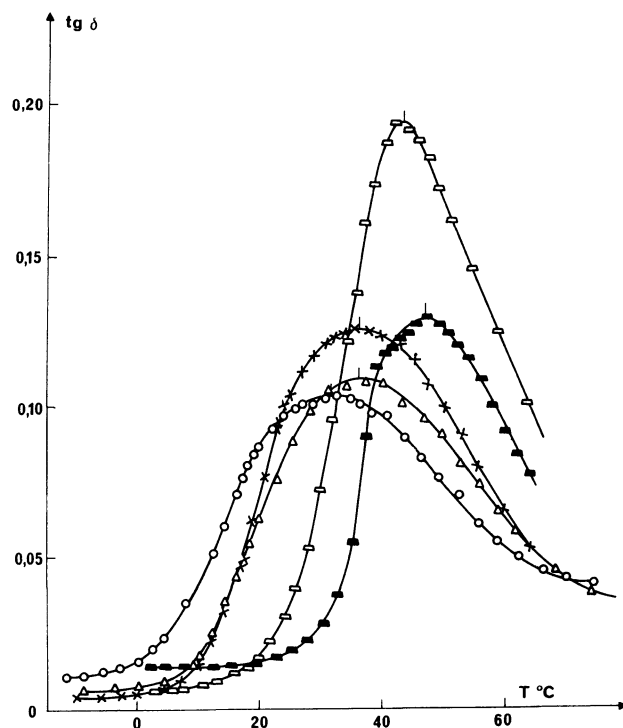


FIG. 5. — Evolution du pic β du polyester 6 GT avec la cristallinité et l'orientation : (Δ) $X = 2,9\%$; (×) $X = 15,9\%$; (Δ) $X = 18,8\%$; (O) $X = 24,5\%$. Echantillon mono-orienté (▲) $X = 2,9\%$.

sont atténués et gênés si l'échantillon est orienté ; d'autre part la présence d'un plus grand nombre de $-\text{CH}_2$ induit une plus grande mobilité aux éléments cinétiques.

3.3.2 Caractéristiques de la relaxation. — La comparaison des courbes théoriques calculées suivant le modèle paramétrique décrit au début, avec les points expérimentaux (Fig. 4) montre, étant donné que $m \ll 1$, l'existence d'une large distribution des temps de relaxation (Tableau III).

TABLEAU III

Caractéristiques de la relaxation β

Polyester	X (%)	ΔE kcal/mole	T_{\max} (11 Hz)	m
2 GT	43	102	116 °C	0,20
4 GT	27	—	60 °C	0,20
5 GT	21	44	46 °C	0,17
6 GT	24,6	50	32 °C	0,17
Polyéthylène H. P.	45	—	— 10 °C	0,14

L'importance des énergies d'activation suppose que les éléments cinétiques conduisant à la relaxation sont assez grands. De plus, par corrélation avec des mesures de température de transition vitreuse en dilatométrie [2] nous savons que le début du processus de relaxation coïncide avec le passage à l'état caoutchouteux des chaînes de la phase amorphe. Le pic β

implique donc des mouvements de segments de chaînes contenant environ 50 atomes de C.

L'évolution du pic de relaxation avec le taux de cristallinité (Fig. 6) dans le cas du polyester 6 GT

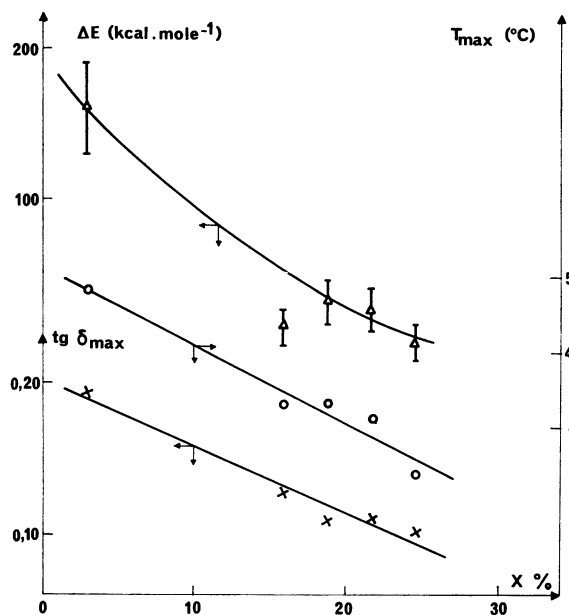


Fig. 6. — Evolution de l'énergie d'activation ΔE (Δ) de la température T_{\max} (O) et de $\text{tg } \delta_{\max}$ (X) du pic β de relaxation du polyester 6 GT (11 Hz).

montre que le processus de relaxation a lieu dans la phase amorphe et qu'il est facilité si le taux de cristallinité est plus grand ; on peut penser, en effet, qu'il y a un enrichissement de la phase amorphe en chaînes macromoléculaires plus courtes d'où une plus grande mobilité.

4. Relaxations α et β du polypropylène. — 4.1 ELABORATION DES FILMS. — Les films de polypropylène



sont préparés par extrusion-soufflage à l'état fondu, puis étirage monoaxial à 130 °C à vitesse de déformation constante au moyen d'une installation de type industriel [7]. Différents taux d'étirage $\lambda = (V_s/V_e)$ peuvent être obtenus en faisant tourner les rouleaux à des vitesses de sortie V_s plus grandes que la vitesse d'entrée $V_e = (8 \text{ m/min})$ dans le four d'étirage.

Le polypropylène utilisé a une masse moléculaire moyenne en nombre $\overline{M}_n = 60\,000$ et une polydispersité $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 6,7$; son taux d'isotacticité est de 91,7 %.

Les taux de cristallinité X (%) des échantillons ont été déterminés par enthalpimétrie de leur pic de fusion.

4.2 RELAXATION α ET β . — 4.2.1 Influence de l'étirage. — Notre étude s'est limitée aux processus de relaxation au voisinage de la transition vitreuse

et au-dessus de cette transition. Il existe cependant un phénomène de relaxation γ que nous n'avons pas étudié [3]. L'analyse des spectres de relaxation $\text{tg } \delta = f(T)$ révèle l'existence de deux pics pour des températures $T > T_g = -13 \text{ °C}$; ces maximums se traduisent par une chute importante du module (Fig. 7).

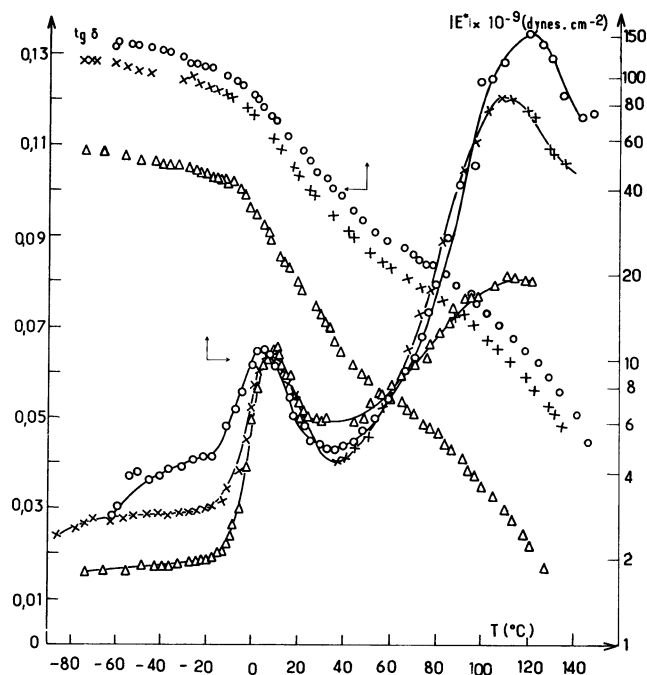


Fig. 7. — Evolution de la tangente de perte mécanique ($\text{tg } \delta$) et du module d'élasticité $|E^*|$ avec la température T à 11 Hz du polypropylène à différents taux d'étirage λ : (Δ) $\lambda = 1$; (\times) $\lambda = 6$; (O) $\lambda = 10$.

L'étirage à chaud du film a pour but d'orienter au mieux les chaînes macromoléculaires et d'une façon irréversible. Simultanément, on constate une légère augmentation du taux de cristallinité.

Le processus de relaxation β évolue peu sous l'action de ces deux paramètres morphologiques (Tableau IV) ;

TABLEAU IV

Caractéristiques des relaxations α et β du polypropylène

λ	X (%)	Relaxation α		Relaxation β	
		ΔE kcal/mole	T_{\max} (11 Hz)	ΔE kcal/mole	T_{\max} (11 Hz)
—	—	—	—	—	—
1	53	—	110 °C	77	9 °C
6	57,5	31	110,5 °C	56	8,5 °C
10	59,7	34	119 °C	69	4 °C

il est cependant généralement attribué au phénomène de transition vitreuse car il débute précisément à -13 °C qui est la température de transition T_g . Les mouvements moléculaires sont essentiellement situés dans la phase amorphe dont la quantité varie peu avec le taux d'étirage et dont la mobilité ne doit

pas être affectée dans les conditions où l'étirage a été réalisé.

Le processus moléculaire de la relaxation α est mal connu ; nous constatons qu'il se traduit par un pic d'absorption deux à trois fois plus intense que le pic β et qu'il augmente beaucoup quand on oriente l'échantillon. Situé à plus haute température que le pic β , son énergie d'activation est plus faible et donc concerne vraisemblablement des éléments cinétiques

de plus petite taille mais dont l'environnement bloque l'évolution tant qu'une température assez élevée n'est pas atteinte.

4.2.2 *Influence d'un traitement thermique et de la direction d'analyse.* — Après traitement thermique à 130 °C pendant 30 mn, on observe une augmentation notable du pic β alors que le taux de cristallinité n'a pas changé. Le pic α n'évolue pas de façon significative, car l'effet du traitement thermique s'est révélé au cours de la montée en température : ceci met en évidence le caractère réversible de cette relaxation.

Il faut donc admettre qu'au cours de l'orientation moléculaire, des contraintes internes, à caractère irréversible, se sont développées et constituent une gêne pour les mouvements des éléments cinétiques associés au processus β . En effet, par traitement thermique ces contraintes ont disparu.

Si au lieu de tester l'échantillon dans la direction d'étirage, on le caractérise dans le sens perpendiculaire, il apparaît une diminution notable des pics α , β et une chute importante du module dont l'évolution avec la température est très faible. Pour expliquer ce processus de relaxation, il faut faire intervenir le caractère de couplage qui existe entre les différentes régions différemment organisées du polymère ; perpendiculairement à la direction d'étirage il y a peu de couplage et par conséquent, peu de dissipation d'énergie par des molécules de la phase amorphe.

Pour expliquer les propriétés liées à l'orientation, Hoseman [8] a proposé un modèle morphologique dans lequel la matière serait constituée de fibrilles élémentaires entre lesquelles il y aurait seulement quelques molécules de couplage. Chaque fibrille serait constituée de cristallites à chaînes repliées, reliées entre elles par des macromolécules non organisées. Ce modèle permet d'expliquer le manque de couplage quand on suit les propriétés transversales

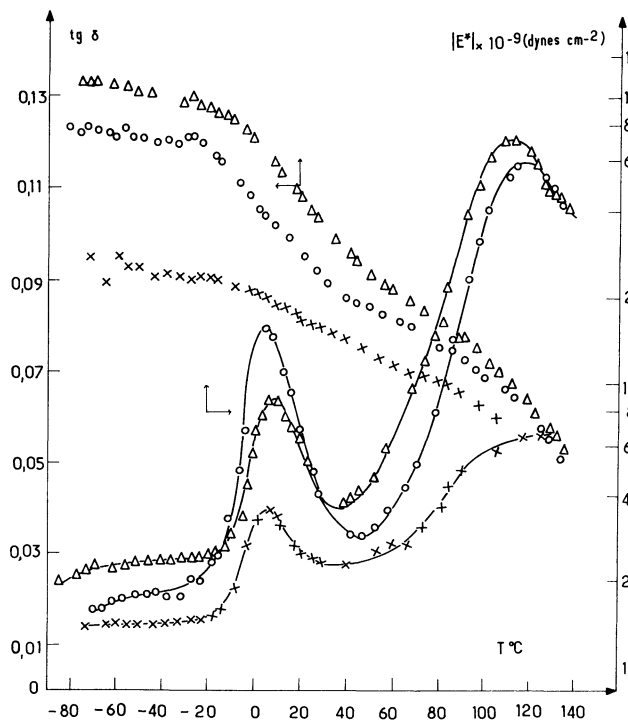


FIG. 8. — Evolution de la tangente de perte mécanique ($\text{tg } \delta$) et du module d'élasticité $|E^*|$ avec la température T à 11 Hz du polypropylène ($\lambda = 6$) : (Δ) échantillon analysé // à la direction d'étirage ; (\times) échantillon analysé \perp à la direction d'étirage ; (\circ) échantillon traité thermiquement 130 °C, 30 min (analysé //).

Bibliographie

- [1] NEMOZ, G., Thèse, Université Lyon (1973).
- [2] NEMOZ, G., MAY, J. F. et VALLET, G., *Ang. Mak. Chem.* **49** (1976) 149.
- [3] « *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids* » N. G. McCrum, B. E. Read, G. William (Ed. John Wiley) (1967).
- [4] JOLY, A. M., NEMOZ, G., DOUILLARD, A. et VALLET, G., *Mak. Chem.*, **176** (1975) 479.
- [5] HELLWEGE, K. H., HENNIG, J. and KNAPPE, W., *Kolloid. Z.* **186** (1962) 29.
- [6] YEH, G. S. Y., *J. Macromol. Sci., Phys.* B **6** 3 (1972) 465.
- [7] NEVEU, J. L., *Industrie Textile* **1049** (1975) 677.
- [8] HOSEMAN, R., *Polymer* **3** (1962) 349.