

50376  
1991  
190

66361

50376  
1991  
190

N° d'ordre 776

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE**

**Spécialité : Science des Matériaux**

par

Olivier DARRAS



## **ETUDE DES GELS SECS DE COPOLYMERES ETHYLENE / 1-BUTENE : RELATIONS ENTRE LA STRUCTURE ET LES PROPRIETES PHYSIQUES**

Soutenue le 24 Septembre 1991 devant la Commission d'Examen

C.	Loucheux	Professeur U.S.T. Lille	Président
J. M.	Haudin	Directeur de Recherche Sophia Antipolis	Rapporteur
J.	Rault	Directeur de Recherche CNRS Orsay	Rapporteur
R.	Séguéla	Chargé de Recherche CNRS Lille	Directeur de Thèse
F.	Rietsch	Professeur U.S.T. Lille	Examineur

*Je remercie le Professeur Jean Louis Farvacque, directeur du laboratoire Structure et Propriétés de l'Etat Solide associé au CNRS, de m'avoir accueilli au sein de son unité ainsi que le CNRS et la région Nord-Pas de Calais pour l'octroi d'une bourse BDI.*

*Je suis reconnaissant aux membres du jury de l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.*

*Mes remerciements vont à Roland Séguéla, Chargé de Recherche au CNRS, pour l'aide inestimable et constante qu'il m'a apportée durant toute la réalisation de cette étude, ainsi qu'au Professeur François Rietsch, pour les discussions fructueuses qu'il m'a accordées. Qu'ils trouvent en ces mots toute ma gratitude.*

*Je tiens également à remercier toutes les personnes du laboratoire qui m'ont aidé de manière efficace à l'avancement de ce travail et en particulier monsieur Laoufi pour les clichés de MEB.*

GLOSSAIRE DES NOTATIONS EMPLOYEES	4
INTRODUCTION	5
A . Quelques caractéristiques intéressantes	6
B . Particularité des comonomères	7
B . 1 - Mécanisme de cristallisation	7
B . 2 - Propriétés mécaniques	9
B . 3 - Phénomène de désenchevêtrement	10
B . 4 - Surface de repliement des chaînes	11
C . Intérêt de l'étude des gels	14
CHAPITRE I : CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES COPOLYMERES EMPLOYES	15
CHAPITRE II : GELS : PRESENTATION, PREPARATION ET CONCENTRATIONS CRITIQUES	18
A . Présentation des gels	19
A . 1 - Introduction	19
A . 2 - Intérêt des gels	20
A . 3 - Points de jonction	21
A . 4 - Limite de formation de gel	22
A . 5 - Phénomène de synérèse	22
B . Préparation des gels	23
B . 1 - Mise en solution	23
B . 2 - Moulage	24
B . 3 - Séchage	24

C . Concentrations critiques	25
C . 1 - Etude de la concentration critique de formation de gel $C^*_{gel}$	25
C . 2 - Facteurs modifiant $C^*_{gel}$	29
C . 3 - Concentration critique d'enchevêtrement	31
C . 4 - Morphologie des gels secs	36
CHAPITRE III : ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE	45
A . Conséquences topologiques et morphologiques de la présence de comonomères 1-butène	46
A . 1 - Surface de repliement des chaînes	46
A . 2 - Epaisseur des cristallites	46
A . 3 - Thermogrammes des échantillons cristallisés dans la masse	47
A . 4 - Distribution des épaisseurs des lamelles cristallines	49
A . 5 - Population cristalline multimodale	56
B . Etude calorimétrique des gels secs	60
B . 1 - Fusion des gels secs du PE-6	60
B . 2 - Généralisation aux différents copolymères	65
CHAPITRE IV : ETUDE DE LA DEFORMATION DES GELS SECS	68
A . Etirage des copolymères de l'éthylène	69
A . 1 - La transformation fibrillaire	69
A . 2 - Consolidation et étirabilité maximale	71
A . 3 - Déformation élongationnelle des différents copolymères	74
B . Déformation des gels secs	77
B . 1 - Contrainte au seuil d'écoulement plastique $\sigma_y$	78
B . 2 - Etirabilité maximale et consolidation	79

C . Particularité au seuil d'écoulement plastique	83
D . Etude du module d'élasticité des fibres	89
D . 1 - Evolution du module d'élasticité avec l'étirage	89
D . 2 - Modélisation du comportement mécanique des fibres	92
D . 3 - Application du modèle de Grubb aux fibres de copolymères	95
CHAPITRE V : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	102
A . Analyse enthalpique différentielle et méthode de la colonne à gradient de densité	103
A . 1 - Analyse enthalpique différentielle (AED)	103
A . 2 - Colonne à gradient de densité	104
A . 3 - Comparaison entre les résultats obtenus par les deux méthodes	105
B . Méthode de la bille tombante (gélification)	106
C . Traction des éprouvettes	108
D . Mesure du module d'élasticité des fibres	109
CONCLUSION	110
ANNEXE : Plan du moule	113
INDEX DES AUTEURS CITES EN REFERENCE	114

$\Delta H_f$	enthalpie de fusion
$\Delta H_f^\circ$	enthalpie de fusion du cristal parfait
$C_{gel}^*$	concentration critique de formation de gel
$C_{rec.}^*$	concentration critique de recouvrement
$C_{enc.}^*$	concentration critique d'enchevêtrement
$\Phi$	concentration volumique en polymère
$N_A$	nombre d'Avogadro
$M_n$	masse molaire moyenne en nombre
$M_e$	masse molaire moyenne entre enchevêtrement
$T_f$	température du pic de fusion
$T_f^\circ$	température de fusion d'un cristal de taille infinie
$\sigma_e$	énergie de surface de la lamelle pour les surfaces perpendiculaires à l'axe c
$\sigma_s$	énergie de surface de la lamelle pour les surfaces parallèles à l'axe c
$\rho_c$	densité spécifique de la phase cristalline
$\rho_a$	densité spécifique de la phase amorphe
$\rho$	densité
$X_c$	taux de cristal
$m_e$	masse de l'échantillon
$L_c$	épaisseur des cristaux
$\sigma$	contrainte nominale
$N_e$	nombre de segments statistiques entre enchevêtrements
$\sigma_y$	contrainte au seuil d'écoulement plastique
$p_{cons.}$	pente à la consolidation
$E$	module d'élasticité d'une fibre
$1/E$	complaisance d'une fibre
$E_a$	module d'élasticité de la phase amorphe
$E_c$	module d'élasticité de la phase cristalline
$f$	fraction amorphe active (dans la branche active du modèle de Grubb)
$\xi$	fraction volumique de la phase rigide continue
$\lambda$	taux d'étirage
$\lambda_{max}$	taux d'étirage maximum
$\lambda_a$	taux de déformation réelle de la phase amorphe

# INTRODUCTION

*'Bien entendu, on peut toujours continuer à se poser des questions, c'est là le fondement de toute science. Néanmoins, ce n'est pas là un argument particulièrement probant. Comprendre la nature signifie ceci: avoir effectivement une vision nette des corrélations qui y existent; être sûr que l'on a pénétré son mécanisme intérieur. Une telle connaissance ne peut être acquise simplement grâce à l'analyse d'un seul phénomène ou d'un groupe de phénomènes, même si l'on arrive à y découvrir un certain ordre interne; cette connaissance vient seulement lorsque l'on a reconnu comme liés les uns aux autres un grand nombre de faits expérimentaux, et qu'on les a ramenés à une origine simple. La certitude repose alors précisément sur cette abondance. Le risque d'erreur diminue à mesure que les phénomènes interprétés deviennent plus nombreux et plus divers, et à mesure que le principe commun, auquel on les ramène, devient plus simple. Le fait que, plus tard, on pourra peut-être découvrir des corrélations encore plus vastes, ne constitue pas une objection.'*

*La partie et le tout - Werner Heisenberg*

Le polyéthylène est le thermoplastique de grande diffusion le plus consommé au monde. D'une extrême variété de structure moléculaire et de morphologie cristalline, ce polymère constitue une gamme de matériaux aux usages très diversifiés<sup>1</sup>, tels que les objets moulés, l'emballage, la câblerie, et les canalisations. Le développement commercial des copolymères d'éthylène et d' $\alpha$ -oléfinés a notamment permis d'élargir la gamme des produits entre le polyéthylène basse densité radicalaire (PEBD) et le polyéthylène haute densité (PEHD).

Ainsi au cours de la dernière décennie, les producteurs de matières plastiques ont lancé sur le marché de nouveaux types de polyéthylène. Ces résines fabriquées selon des procédés Ziegler ont été dénommées polyéthylènes linéaires basse densité (PELBD) en raison de leur structure moléculaire dépourvue de branches longues. Leur densité est contrôlée par copolymérisation d'une  $\alpha$ -oléfine avec l'éthylène.

### **A . Quelques caractéristiques intéressantes**

L'intérêt économique certain qui découle des propriétés étonnantes du PELBD fait de ce produit "un grand thermoplastique<sup>2</sup>". En effet, ces résines présentent de nombreux avantages vis-à-vis du PEBD radicalaire pour le transformateur:

- grâce à ses propriétés remarquables, notamment la résistance au déchirement, il est possible d'augmenter la qualité des films obtenus par extrusion-soufflage.

---

<sup>1</sup> Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaires; vol 4, "quelques grands polymères industriels"; Ed. du GFP

<sup>2</sup> Hert, M.; Raviola, F. *Plasticulture*, 1982, 54, 32

- par ailleurs, à qualité égale, une réduction des épaisseurs de films est possible pour beaucoup d'applications. Il en résulte un gain substantiel de matière et d'énergie.
- l'augmentation du point de fusion par rapport au polyéthylène (PE) radicalaire peut être mise à profit dans le cas des soudures soumises immédiatement à des contraintes, comme sur des chaînes d'emballages automatiques.
- la meilleure résistance aux basses températures des PE linéaires présente un intérêt pour certaines utilisations comme l'emballage des surgelés.
- l'aptitude à subir des déformations importantes sous faible contrainte et la résistance à la perforation font que le PELBD est particulièrement adapté à la fabrication de films étirables à froid.
- à densité égale ce produit présente une meilleure résistance à la fissuration et une rigidité supérieure au PEBD.

## B . Particularité des copolymères

L'emploi de procédés de polymérisation catalytique de type Ziegler permet d'obtenir des chaînes de structure particulière: elles ne possèdent pas de ramifications longues (d'où le terme de chaînes linéaires) mais présentent des groupements latéraux dus à l'introduction des motifs comonomères dans les chaînes éthyléniques.

### B . 1 - mécanisme de cristallisation

Ces branches courtes ont un rôle capital car elles permettent de faire varier le taux de cristal. Comme cela a été montré par un bon nombre d'auteurs<sup>1</sup>, les motifs latéraux constitués de deux carbones ou plus sont rejetés préférentiellement hors des lamelles cristallines des copolymères de l'éthylène et des  $\alpha$ -oléfinés. En effet, pour la cristallisation du polyéthylène dans sa forme orthorhombique qui est la plus

---

<sup>1</sup> Shirayama, K.; Kita, S.I.; Watabe, H. *Makromol. Chem.*, **1972**, 151, 97  
Wunderlich, "Macromolecular Physics, Vol 1: Crystal Structure, Morphology and Defects", Academic Press, New York, **1973**, 147-161  
Martinez de Salazar, J.; Balta Calleja, F.J. *J. Crystal Growth*, **1979**, 48, 283  
Balta-Calleja, F.J.; Hosemann, R. *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **1980**, 18, 1159  
Alamo, R.; Domszy, R.; Mandelkern, L. *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 6587  
Séguéla, R.; Rietsch, F. *Polymer*, **1986**, 27, 703  
Perez, E.; Vander Hart, D.L.; Crist, B.; Howard, Jr and P.R. *Macromolecules*, **1987**, 20, 78  
Brady, J.M.; Thomas, E.L. *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **1988**, 26, 2385  
Howard, P.R.; Crist, B. *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **1989**, 27, 2269  
Mathot, V.B.F.; Pijpers, M.F.J. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1990**, 39, 979

stable, la conformation requise des chaînes devrait être trans, mais après le branchement introduit par le comonomère il est plus probable qu'elle soit gauche. Et, bien que ce défaut conformationnel puisse être introduit à l'intérieur de la lamelle cristalline<sup>1</sup> sous forme de décrochements de chaîne (kinks) ou crans (jogs) la probabilité qu'un tel événement se produise reste limitée<sup>2</sup>. De plus, le taux d'inclusion des comonomères oléfines dépend de la taille du groupement latéral; plus il est volumineux et plus la capacité d'accommodation à l'intérieur du cristal est faible<sup>3</sup>, pour des raisons d'encombrements stériques évidentes. Ainsi, la synthèse permet d'obtenir des copolymères présentant des taux de cristal se situant entre 80% (matériaux rigides) et 0% (élastomères) en faisant varier la concentration en comonomère.

Dès lors, il paraît certain que le rejet des groupements latéraux hors du cristal perturbe le mécanisme de cristallisation. De ce fait, le processus naturel de débobinage des chaînes linéaires du domaine fondu enchevêtré sur la surface de croissance du cristal se trouve alors lui même perturbé.

En effet, la cristallisation nécessite une mise en mouvement des chaînes pour former les cristaux: la reptation (ou diffusion curviligne). Pour simuler la présence d'obstacles (par exemple: les chaînes environnantes) gênant la chaîne macromoléculaire, De Gennes<sup>4</sup> avance l'hypothèse qu'elle est piégée à l'intérieur d'un tube, la forme de ce dernier tenant compte de ces obstacles. La molécule se déplace par reptation à l'intérieur de ce tube dont elle quitte certaines parties pour progresser dans de nouvelles qui s'imposent à elle au fur et à mesure de la rencontre de nouveaux obstacles topologiques.

La reptation est le mécanisme par lequel une chaîne peut s'extraire du domaine fondu pour se déposer sur la surface d'un cristal en croissance et de participer ainsi au processus de cristallisation<sup>5</sup> (confer figure 1).

---

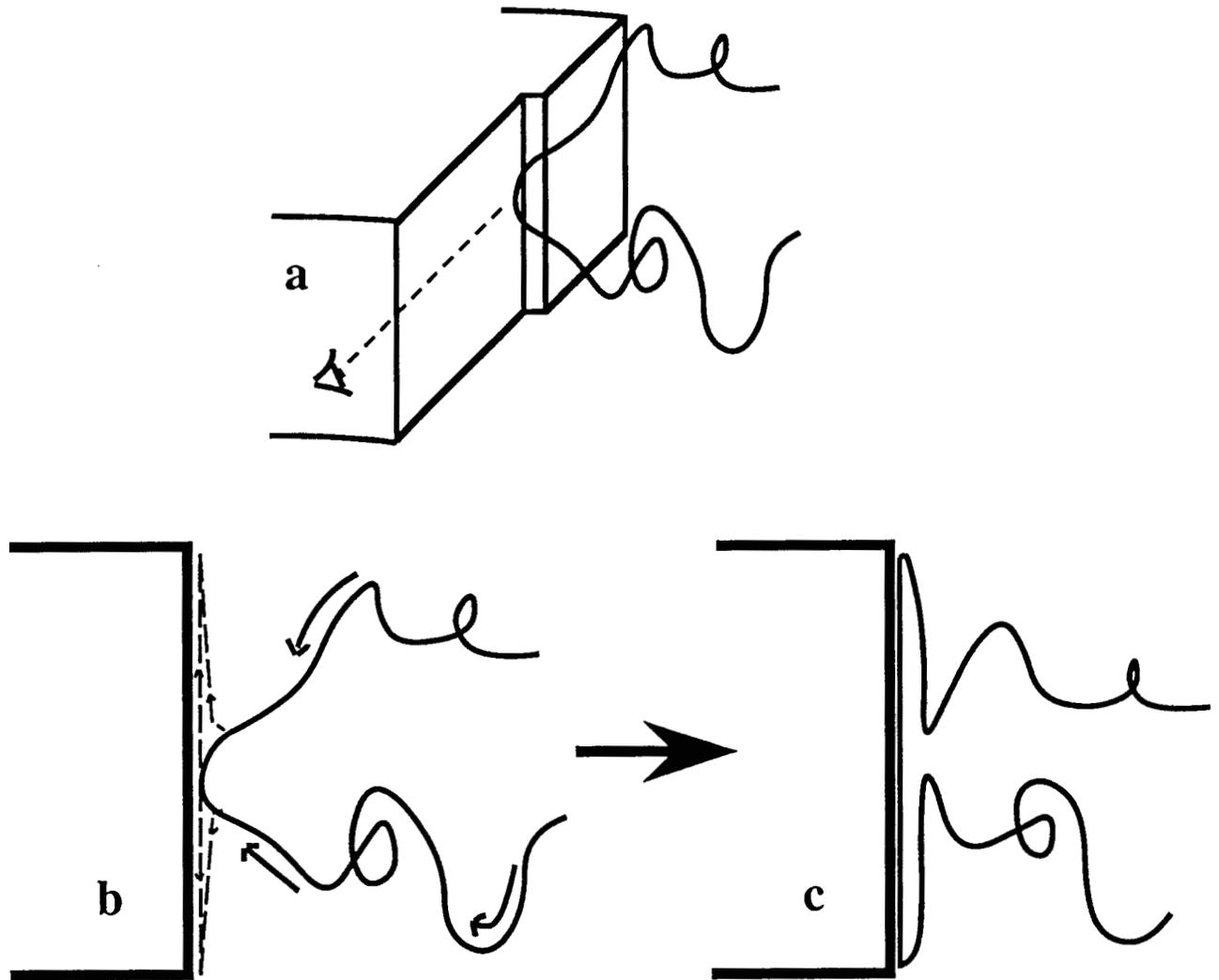
<sup>1</sup> Martinez de Salazar, J.; Balta Calleja, F.J. *J. Crystal Growth*, **1980**, *48*, 283

<sup>2</sup> Seguela, R.; Rietsch, F. *J. Polym. Sci. Lett. Ed.*, **1986**, *24*, 29

<sup>3</sup> Alamo, R.G.; Mandelkern, L. *Macromolecules*, **1989**, *22*, 1273

<sup>4</sup> De Gennes, P.G.; *Scaling concepts in polymer physics*; Cornell University Press; chap. 8

<sup>5</sup> Hoffman; J.D.; *Polymer*. **1982**, *23*, 656



*Figure 1 : représentation schématique montrant comment une molécule qui s'apprête à intégrer un cristal en croissance (a) peut être tirée à partir du fondu (b) pour se déposer sous forme d'une séquence rectiligne sur le site de cristallisation (c).*

## B . 2 - propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des copolymères de l'éthylène et des  $\alpha$ -oléfines sont différentes de celles des PEHD. Ainsi, la rigidité et la résistance à la rupture diminuent avec le taux de branchement. La présence des branches courtes, même quand elles sont en petite quantité, conduit à une augmentation de la consolidation, de même qu'à une réduction de l'étirage maximale, au cours d'un étirement<sup>1</sup>. En

<sup>1</sup> Meinel, G.; Peterlin, A. *Eur. Polym. J.*, **1971**, *7*, 657

Popli, R.; Mandelkern, L. *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* **1982**, *23*, 132

Cappacio, G. Ward, I.M. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1984**, *22*, 475

outre, les copolymères de l'éthylène ont une résistance à l'impact et à la fissuration sous contrainte<sup>1</sup> bien supérieure à celle des PEHD<sup>2</sup>. La résistance au déchirement et à la perforation des films soufflés de ces produits est remarquable, de même les fibres étirés offrent une excellente résistance au fluage.

### B . 3 - phénomène de désenchevêtrement

Très peu d'explications satisfaisantes ont pu être exposées pour justifier ces propriétés étonnantes. Certains auteurs ont supposé que les branchements latéraux agissent comme des points de friction ou d'ancrage qui de par leur présence gênent ainsi la déformation. Pour donner un éclaircissement convenable de ces propriétés, l'équipe polymère du Laboratoire de Structures et Propriétés de l'Etat Solide a mis en avant le rôle joué par les enchevêtrements dans le comportement thermo-mécanique de ces produits<sup>3</sup>. L'essentiel de ce travail est exposé dans la thèse de Mr J.M. Rossignol<sup>4</sup>. Il est possible de définir au sein du matériau un réseau global dont les noeuds sont de deux types distincts: les enchevêtrements rejetés dans la phase amorphe et les points de jonctions des chaînes amorphes sur les blocs cristallins. Or, la présence en plus ou moins grand nombre de groupements latéraux joue un rôle déterminant sur le nombre d'enchevêtrements et donc sur les propriétés remarquables de ces produits.

En effet, la reptation s'accompagne en général du dévidage<sup>5</sup> ou débobinage des chaînes macromoléculaires<sup>6</sup> car la molécule qui arrive sur le front de croissance grâce à la force de cristallisation doit être extraite du domaine fondu où elle est enchevêtrée avec ses voisines dans la conformation de pelote statistique.

Ainsi, au regard de la figure 2, le débobinage des chaînes consécutif à la cristallisation entraîne une diminution de la densité d'enchevêtrement.

---

<sup>1</sup> ou stress cracking en anglais

<sup>2</sup> Lustiger, A.; Markham, R.L. *Polymer*, **1983**, *24*, 1647

<sup>3</sup> Séguéla, R.; Rietsch, F. *Eur.Polymer. J.*, **1984**, *20*, 764

Séguéla, R.; Rietsch, F. *Polymer*, **1986**, *27*, 532

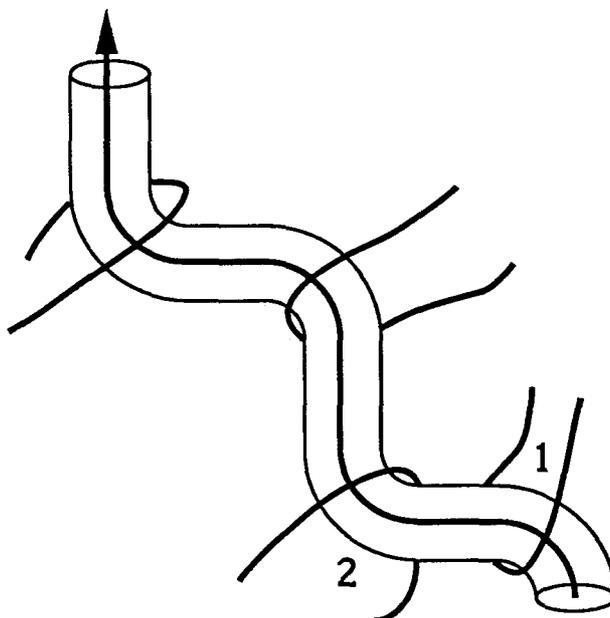
Séguéla, R.; Rietsch, F. *J. Mat. Sci.*, **1988**, *23*, 415

Rossignol, J.M.; Séguéla, R.; Rietsch, F. *Polymer*, **1990**, *31*, 1449

<sup>4</sup> Rossignol, J.M.; thèse de docteur - Université de Lille, **1988**

<sup>5</sup> ou reeling-in motion en anglais

<sup>6</sup> Faraday Discuss.; Chem.Soc. **1979**, 68



*Figure 2: Représentation schématique d'un morceau de chaîne se déplaçant dans son tube de reptation. Si la mobilité de la chaîne est suffisante, les enchevêtrements 1 puis 2 seront supprimés lors du déplacement de la molécule vers le haut.*

#### **B . 4 - surface de repliement**

De plus, la tendance naturelle des chaînes à cristalliser avec des repliements réguliers et adjacents tourne à l'avantage de repliements aléatoires. Effectivement, quand le dépôt d'une chaîne sur la surface de croissance est interrompu par la présence encombrante d'un comonomère non cristallisable, trois options différentes sont envisageables pour la chaîne<sup>1</sup> (confer figure 3):

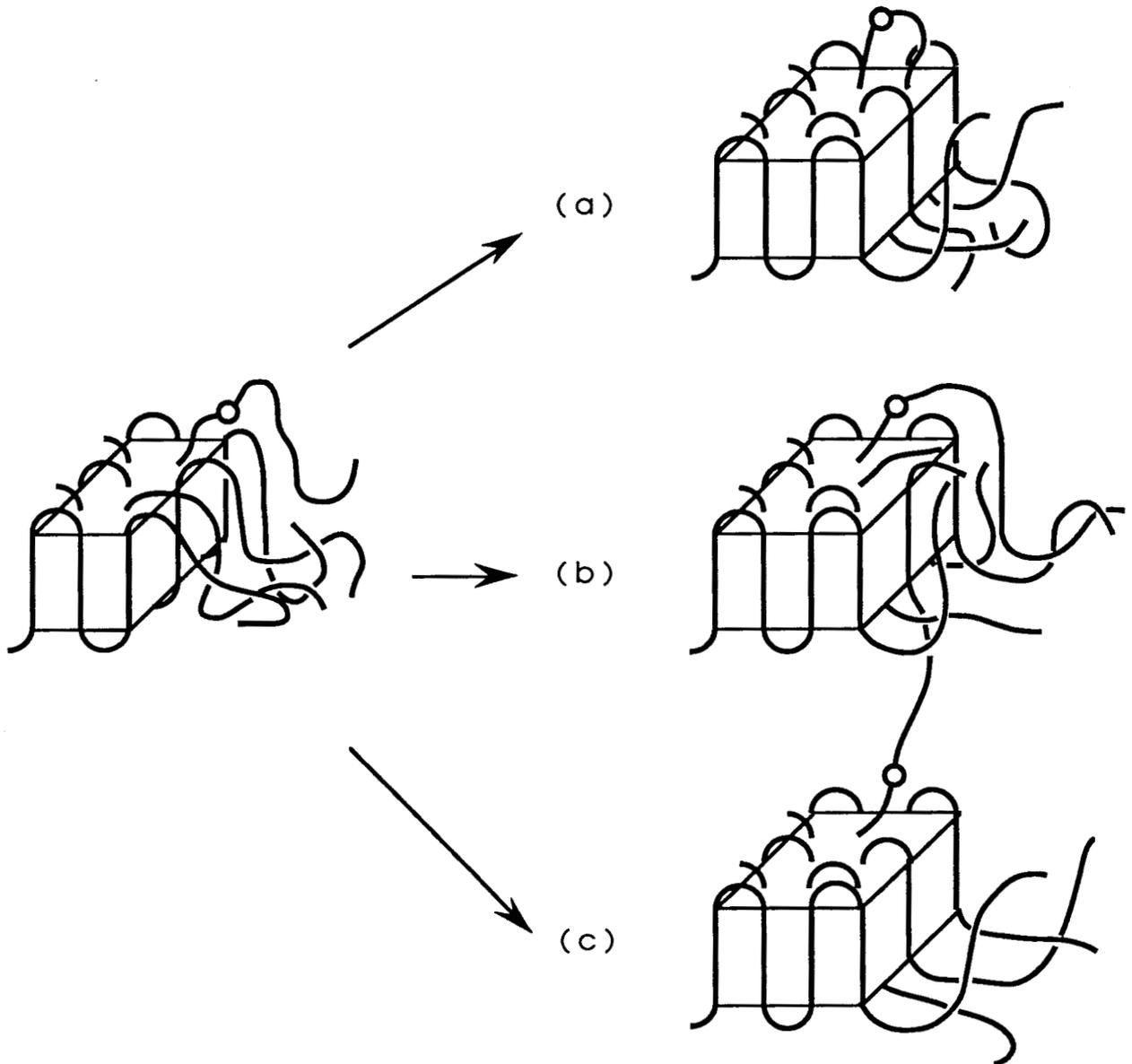
- (a) créer une boucle de repliement plus importante qui relègue le comonomère dans la phase amorphe. Ceci autorise la chaîne émergeant à la surface du cristal à réintégrer le cristal de façon adjacente si aucune autre chaîne n'a eu la possibilité d'occuper le site de cristallisation le plus proche voisin durant le temps nécessaire à la chaîne pour se réorganiser dans une conformation plus favorable à la poursuite de la cristallisation.
- (b) poursuivre la cristallisation mais dans un site non adjacent de la même lamelle, quand une autre chaîne a investi le site adjacent dans la durée du réarrangement conformationnel.

---

<sup>1</sup> Séguéla, R.; Rietsch, F. *Polymer*, **1986**, 27, 703  
Wunderlich, B. *Macromolecular Physics, Vol. 1: Crystal Structure, Morphology, Defects*, Academic Press, New York, **1973**, p.208-214

## Introduction

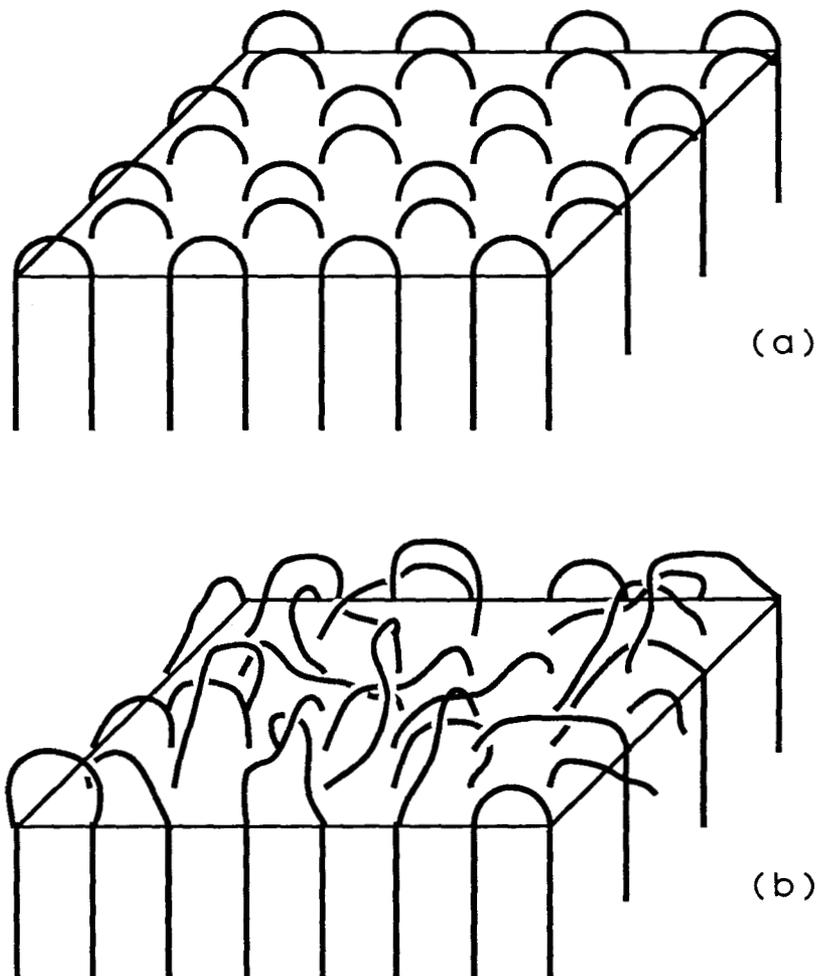
- (c) traverser la zone amorphe pour se retrouver sur la surface de croissance d'une lamelle cristalline voisine. Il y a alors création d'une molécule de liaison intercristalline.



*Figure 3 : Représentation schématique des possibilités offertes à une chaîne pour poursuivre la cristallisation au passage d'une unité comonomère non cristallisable (○ = unité comonomère)*

Dans les trois cas sus-développés, la présence des comonomères perturbe le repliement régulier des chaînes, et du fait même le mouvement de débobinage et le désenchevêtrement. Ainsi les copolymères de l'éthylène ayant tendance à conserver après cristal-

lisation les enchevêtrements préexistant dans le fondu, et ce d'autant plus que le taux de comonomère est élevé, le schéma de la figure 4 montre comment la structure à chaînes repliées régulièrement et peu enchevêtrée des homopolymères (a) se transforme en structure de repliements aléatoires très enchevêtrée pour les copolymères (b). Ce changement de topologie moléculaire permet de rendre compte de la plus grande difficulté qu'ont les polymères à se déformer plastiquement par comparaison aux homopolymères.



*Figure 4 : Représentation schématique de l'influence des comonomères sur la surface de repliement des cristallites*

En résumé les comonomères sont responsables d'une réduction de la perfection des zones cristallines et une diminution du désenchevêtrement concomitant à la cristallisation.

## C . Intérêt d'employer les gels

De nombreux auteurs ont donc utilisés des gels de polyéthylène dans le but de produire des fibres à haut module élastique et à haute résistance<sup>1</sup>. à partir de produits de très haute masse molaire. En effet, quand le polymère est mis en solution, les chaînes macromoléculaires s'écartent les unes des autres par l'effet de dilution. Les interactions entre chaînes diminuent ainsi que la probabilité d'enchevêtrements interchaînes. Des conséquences importantes au niveau morphologique en découlent. Ainsi, le désenchevêtrement des chaînes, consécutif à la mise en solution améliore considérablement l'étirabilité maximale<sup>2</sup>. En jouant sur le taux de dilution, il est possible d'envisager différentes structures pour un même produit.

L'étude de ces gels thermo-réversibles offre ainsi la possibilité d'approfondir la compréhension de la structure et de la topologie des polymères semi-cristallins, et de confirmer le rôle important joué par les enchevêtrements dans la déformation. Ceci doit permettre de distinguer les effets dus aux branchements latéraux introduits par les  $\alpha$ -oléfines de ceux causés par la présence des enchevêtrements, notamment dans le domaine des propriétés mécaniques de ces copolymères.

---

<sup>1</sup> Smith, P.; Lemstra, P.J. *Polymer* , **1980**, *21* , 1341

Pennings, A.J.; Van der Mark, J.M.A.A.; Kiel, A.M. *Kolloid-ZZ Polymere*, **1970**, *237*, 336

Pennings, A.J.; Lageveen, R. De Vries, R.S. *Colloid Polym. Sci. Phys. Ed.* **1975**, *13* , 2331

<sup>2</sup> Smith, P.; Lemstra, P.J. *Colloid & Polym. Sci.* , **1980**, *258* , 891

Smook, J.; Flinterman, M.; Pennings, A. J. *Polym. Bull.* **1980**, *2*, 775.

Smith, P.; Lemstra, P.J.; Booij, H.C. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* , **1981**, *19* , 877

Smith, P.; Lemstra, P.J.; Pijpers, J.P.L.; Kiel, A.M. *Colloid & Polym. Sci.* , **1981**, *259*, 1070

Barham, P. J. *Polymer* **1982**, *23*, 1112.

Kanamoto, T.; Tsuruta, A.; Tanaka, K.; Takeda, M.; Porter, R.S. *Polym. J.* **1983**, *15*, 327.

Pennings, A. J.; Smook, J. *J. Mater. Sci.* **1984**, *19*, 3443.

Bastiaansen, C.W.M. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* , **1990**, *28* , 1745

## **CHAPITRE I**

# **CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES COPOLYMERES EMPLOYES**

Pour cette étude, le choix s'est porté sur une gamme de sept copolymères de l'éthylène et du 1-butène qui ont la particularité d'avoir des masses molaires et des polymolécularités<sup>1</sup> très voisines, mais des taux de comonomère différents. Les valeurs des masses molaires ont été déterminées par chromatographie par perméation de gel (GPC) dans le trichlorobenzène à 140 °C.

Le tableau 1 regroupe les caractéristiques de ces copolymères qui sont classées par ordre de cristallinité décroissante dans une gamme étendue entre 33 et 72 %.

nom	nom commercial	M <sub>w</sub> (x 10 <sup>3</sup> )	M <sub>n</sub> (x 10 <sup>3</sup> )	%Como nomère	T <sub>cr</sub> <sup>max</sup> (°C)	T <sub>f</sub> <sup>max</sup> (°C)	Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	taux de cristal	
								Densité	AED
PE-1	Alathon	147	33	0,8	116	134	0,9498	70	72
PE-2	Eltex	157	30	1,2	116	128	0,9455	68	67
PE-3	Marlex	178	19	1,4	115	129	0,9430	65	62
PE-4	Lotrex	136	31	2,7	109	122	0,9315	58	55
PE-5	Lotrex	140	29	4,5	104	117	0,9220	51	48
PE-6	Norsoflex	146	27	7,6	101	120	0,9099	43	35
PE-7	Norsoflex	148	35	13	90	102	0,8967	34	33

Tableau 1 : Caractéristiques physiques des copolymères employés.

Les valeurs des densités sont nominales et ont été obtenues par la technique de la colonne à gradient de densité. Les taux de cristal déterminés par analyse enthalpique différentielle (AED)<sup>2</sup>, ou par des mesures de densité<sup>3</sup> sont exprimés dans le tableau 1 sous forme pondérale. Les différences notables entre les valeurs obtenues par ces deux techniques relèvent des hypothèses différentes et simplificatrices qui sont à la base de l'estimation dans ces deux méthodes<sup>3</sup>. Ce type de désaccord est ainsi présent dans les résultats concernant les copolymères de l'éthylène étudiés par Alamo<sup>4</sup> et alii.

Les températures du maximum du pic de fusion (T<sub>f</sub><sup>max</sup>) et du maximum du pic de cristallisation (T<sub>cr</sub><sup>max</sup>) sont obtenues par analyse enthalpique différentielle.

<sup>1</sup> mis à part le cas particuliers du PE-3

<sup>2</sup> ou differential scanning calorimetry (DSC) en anglais

<sup>3</sup> voir partie expérimentale

<sup>4</sup> Alamo, R.; Domszy, R.; Mandelkern, L. *J. Phys. Chem.*, 1984, 88, 6587

La concentration molaire en comonomère a été estimée à partir de la densité des matériaux, grâce à la courbe d'étalonnage de la figure 5, par extrapolation de résultats obtenus antérieurement<sup>1</sup>. Etant donné l'imprécision de cette méthode, les valeurs obtenues ne sont données qu'à titre indicatif, comme ordre de grandeur. Les points représentatifs des PE-6 et PE-7 qui sortent du domaine d'étude de Reding *et alii*, sont obtenus par interpolation linéaire jusqu'à la concentration molaire en comonomère de 30%, pour laquelle la cristallinité est nulle (ce point n'est pas représenté sur la figure 5).

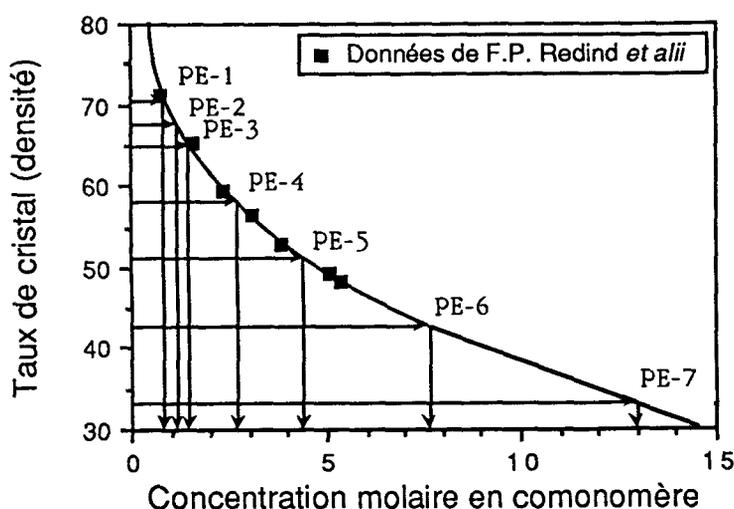


Figure 5 : Taux de cristal des copolymères en fonction de la teneur en 1-butène.

Il est possible de ranger les produits selon leur densité et donc selon leur cristallinité. Les PE-1 et PE-2 ayant des taux de comonomère très faibles et par conséquent des taux de cristal élevés, sont des polyéthylènes linéaires de haute densité. Les PE-3 et PE-4, par contre, appartiennent à la catégorie des polyéthylènes linéaires de moyenne densité. Enfin, les PE-5, PE-6 et PE-7 ayant des taux de cristal très faibles font partie de la famille des polyéthylènes de basse densité, voire très basse densité.

<sup>1</sup> Reding, F.P.; Lovell, C.M. *J. Polym. Sci.*, **1956**, *21*, 157

Hogan, J.P. "High Polymers" vol 18 "Copolymérisation", Ed. G.E. Ham, Wiley-Interscience, New York **1964**, p. 103-109

## **CHAPITRE II**

### **GELS : PRESENTATION, PREPARATION ET CONCENTRATIONS CRITIQUES**

## A . Présentation des Gels

### A . 1 - Introduction

Le terme de " gel " regroupe une grande quantité de substances aussi variées que les phospholipides, les colloïdes d'association organique, certaines protéines, des mésophases lamellaires, des argiles inorganiques et bien sûr, les réseaux polymères<sup>1</sup>.

Une des définitions les plus simples du gel est la suivante: un système à caractère solide dans lequel les particules colloïdales constituent d'une manière ou d'une autre une structure cohérente. Ce comportement solide qui permet de faire une différenciation vis à vis des fluides, est mis facilement en évidence par la réponse élastique au cours d'une déformation.

Des gels peuvent être obtenus à partir d'une solution. Cela impose que les deux conditions suivantes soient respectées:

- le produit résultant de cette mise en solution est une substance solide qui doit se séparer de la solution dans un état colloïdal finement dispersé. Le solvant peut être le monomère dans lequel un réseau polymère en cours de polymérisation est lui même gonflé.
- les particules solides séparées ne doivent ni être déposées par gravité ni rester dans la suspension colloïdale en tant qu'unités libres de se mouvoir, elles doivent toutes être reliées afin de former une structure cohérente et continue à travers la masse de la solution.

Un classement des gels issus de la famille polymère en deux grands ensembles est possible sur la base d'un critère structural:

- les réseaux polymères covalents totalement désordonnés
- les réseaux polymères formés par l'intermédiaire d'une agrégation physique qui présentent des régions localement ordonnées.

Le premier type de gel rassemble les réseaux tridimensionnels comprenant des unités structurales covalentes liées les unes aux autres, cela englobe entre autres les copolymères vinyle-divinyle, les résines phénoliques, la protéine élastine, les résines thermodurcissables en général...

---

<sup>1</sup> Flory, P.J., Faraday Discussions of the Chemical Society N° 57 "Gels and Gelling Processes", 1974, p 7

Le second type comprend les polymères généralement à structures linéaires dont les molécules de dimensions finies qui se regroupent lors de la formation des cristallites, introduisant ainsi des liaisons entre les chaînes. Ces liaisons établies jouent le rôle des branchements polyfonctionnels ou noeuds de liaison dans les gels du premier type. En effet, elles permettent la création d'un réseau "infini" qui s'étend à travers tout le système pour former une structure monolithique.

Ce sont les gels appartenant à cette deuxième catégorie qui seront étudiés et plus particulièrement les gels secs ou xérogels<sup>1</sup>. Initialement composés d'unités macromoléculaires et d'un fluide, les xérogels consistent en une masse solide et dense entièrement constituée par les macromolécules quand la composante liquide est évaporée ou disparue de quelque façon que ce soit<sup>2</sup>.

Par la suite, la distinction entre les désignations de xérogel et de gel ne sera plus faite. En effet, le xérogel comme son nom l'indique n'est qu'un gel asséché qui en présence d'un agent gonflant repasse très facilement à l'état de gel.

### A. 2 - Intérêt des gels

L'un des intérêts d'employer les gels secs réside dans le fait qu'ils offrent la possibilité dans le cas des polymères semi-cristallins de dégager le rôle important des enchevêtrements quant à la déformation. D'autre part, l'étude des gels thermoréversibles apporte des renseignements quant à la structure et topologie des polymères semi-cristallins.

En effet, la mise en solution par l'effet de dilution favorise le désenchevêtrement. Ainsi, plus la dilution est importante et plus le taux d'enchevêtrement présent dans la solution diminue du fait de l'éloignement des chaînes les unes des autres. Le fait de modifier la concentration initiale en polymère doit donc permettre de faire varier la masse entre enchevêtrement des copolymères. Comme les propriétés mécaniques des polymères dépendent de l'état morphologique du matériau au moment de l'essai, la réduction du nombre d'enchevêtrements qui représentent des centres de friction lors de la

---

<sup>1</sup> du grec ξερος = sec

<sup>2</sup> Hermans, P.H. Colloid Science II (Elsevier Publishing Company Inc.) ed by Kruyf, H.R., New York, 1960, chap XII

déformation en traction doit augmenter fortement la mobilité moléculaire et par conséquent l'étirabilité. Ces effets sont similaires à ceux résultants d'une diminution de masse molaire ou d'un refroidissement lent<sup>1</sup>.

De plus, le copolymère en solution ayant une mobilité accrue cristallise plus facilement. La proportion de phase cristalline du matériau augmente donc. D'autre part, l'augmentation de mobilité consécutive à la mise en solution va favoriser un repliement des chaînes de manière adjacente<sup>2</sup> lors de la cristallisation, en comparaison avec la cristallisation dans la masse pour laquelle Flory et Yoon<sup>3</sup> affirment que ce type de repliement est fortement improbable.

La formation du gel ayant tendance à figer l'état structural dans lequel se trouve le produit avant gélification, la perfection accrue des cristallites et la faible densité d'enchevêtrement se répercutent dans cet état colloïdal.

L'évaporation du solvant n'est pas susceptible de modifier cette conformation: les molécules de solvant sont relativement petites et perturbent peu l'environnement macromoléculaire lors de leur départ. Il faut s'attendre à ce que la densité d'enchevêtrement à l'équilibre en solution soit conservée après gélification et après séchage. Par conséquent, les gels secs auront un nombre d'enchevêtrements moindre que lors d'une cristallisation dans la masse.

### A . 3 - Points de jonction

Les endroits où les particules, initialement mobiles dans la solution, adhèrent les unes aux autres sont appelés points de jonction du gel. Le gel résultera de la formation d'un réseau tridimensionnel obtenu à l'aide de liens physiques ou chimiques des chaînes de polymère. Dans le cas des polymères cristallisables, des points de jonction vont consister en un arrangement de plusieurs molécules sous forme de cristallites lamellaires.

L'étude des zones cristallines est primordiale. En effet, les noeuds de ce réseau ou points de jonctions sont constitués par les cristallites et, par les enchevêtrements s'ils sont assimilés à des noeuds temporaires. Une fois les centres de cristallisation formés, les régions cristallines vont

---

<sup>1</sup> Meinel, G.; Peterlin, A.; *Eur. Polym. J.* **1971**, *7*, 657

<sup>2</sup> Sadler, D.M.; Keller, A.; *Macromolecules*, **1977**, *10*, 1128

<sup>3</sup> Flory, P.J.; Yoon, D.Y.; *Nature*, **1978**, *272*, 226

avoir tendance à croître. Thermodynamiquement, un grand monocristal englobant toutes les macromolécules est la configuration la plus stable. Mais, comme la germination est un phénomène sporadique généralement hétérogène qui s'amorcent sur des impuretés du système, une multitude d'entités mono ou polycristallines, selon le cas, se forment. Leur taille est limitée par leur nombre et par la quantité de matière.

### A . 4 - Limite de formation de gel

Pour tout système susceptible de former un gel, il existe toujours une limite de dilution au delà de laquelle la formation du gel devient impossible. Il se produit alors une sédimentation des entités cristallines qui s'agglomèrent à la manière d'un feutre. La constitution d'une structure cohérente devient alors impossible. Cette limite de formation de gel est assez difficile à cerner. Pour la déterminer, plusieurs techniques sont disponibles: la méthode de la bille tombante<sup>1</sup>, les mesures de module élastique en compression<sup>2</sup> et en cisaillement<sup>3</sup>, la diffusion de la lumière<sup>4</sup>.

### A . 5 - Phénomène de synérèse

Les gels fraîchement préparés présentent souvent une tendance à se contracter; leur volume décroît et le solvant en est spontanément rejeté. Ce phénomène est appelé synérèse. Le degré de synérèse dépend essentiellement de la concentration du gel. Ainsi si des expériences sont menées à différentes concentrations, il semble qu'à partir d'une certaine dilution, le gel se contracte et le système, dès lors, se sépare en deux phases: le gel et le liquide qui en est expulsé. Ce phénomène est d'autant plus prononcé que la concentration de la solution de départ est faible et que les matériaux sont très cristallins.

---

<sup>1</sup> voir Chapitre V: technique de la bille tombante

<sup>2</sup> Li, Z.; Mark, J.E.; Chan, E.K.M.; Mandelkern, L. *Macromolecules* **1989**, *22*, 4273

<sup>3</sup> Okabe, M.; Mitsui, K.; Sasai, F.; Matsuda, H. *Polym. J.*, **1989**, *4*, 313

<sup>4</sup> Lang, P.; Burchard, W. *Macromolecules* **1991**, *24*, 814

## B . Préparations des gels

### B . 1 - Mise en solution

Tous les échantillons employés ont nécessité la formation d'un gel, excepté pour les polymères cristallisés dans la masse. Le solvant employé pour la formation du gel est la décaline, alors que certains auteurs ont utilisé d'autres solvants<sup>1</sup>: benzène, *n*-octane, tétraline, toluène, xylène...

C'est en particulier le souci d'éviter au maximum la formation de bulles au sein des solutions concentrées qui a conduit à l'écartement des solvants dont le point d'ébullition est inférieur à la température de fusion du polymère. Les températures d'ébullition respectives du toluène, *n*-octane, xylène et décaline sont environ 110 °C, 125 °C, 140 °C et 190 °C. Etant donné que la température de fusion totale de certains produits utilisés est de l'ordre de 140 °C, le solvant retenu est donc le décahydronaphtalène ou décaline. En outre, la décaline présente la particularité d'être relativement peu toxique du fait de son caractère totalement saturé.

La mise en solution est effectuée dans un cristalliseur maintenu à une température constante de  $T_f + 10$  °C, où  $T_f$  représente la température maximale de fusion du polymère seul obtenue par DSC. Le polymère est chauffé en présence du solvant dans ce cristalliseur et agité doucement jusqu'à l'obtention d'une solution ou d'une masse visqueuse homogène, selon le cas. L'agitation doit être limitée au strict nécessaire car elle peut provoquer une cristallisation prématurée sous l'effet du cisaillement<sup>2</sup>.

Les différentes valeurs données par la suite pour les concentrations en polymère correspondent aux concentrations massiques en polymère au départ de la préparation. Aussi, au cours de la dissolution, pour éviter au maximum l'évaporation du solvant qui fausserait les valeurs données des concentrations, le cristalliseur est fermé hermétiquement à l'aide d'une feuille d'aluminium.

---

<sup>1</sup> Domszy, R.C.; Alamo, R.; Edwards, C.O.; Mandelkern, L. *Macromolecules* **1986**, *19*, 310  
Matsuda, H.; Kashiwagi, R.; Okabe, M.; *Polym. J.* , **1988**, *3*, 189

Ajji, A.; Shreiber, H.P.; Rudin, A.; Teh, J.W. *J. Appl. Polym. Sci.* , **1985**, *30*, 731

<sup>2</sup> Smith, P.; Lemstra, P.J.; Pijpers, J.P.L.; Kiel, A.M. *Colloid & Polym. Sci.* , **1981**, *259*, 1070

## B . 2 - Moulage

Pour fabriquer les échantillons à partir de ces solutions plus ou moins visqueuses, la technique de moulage par plaques<sup>1</sup> fut employée dans un premier temps. Elle consiste à déposer le sol entre deux plaques téflonnées placées dans une presse chauffante, à exercer une pression sur ces plaques jusqu'à l'obtention de l'épaisseur désirée, puis à effectuer une trempe. Cette méthode relativement simple n'a pas été retenue car elle a l'inconvénient de conserver les bulles introduites par l'agitation mécanique dans la plaque finale. Or, ces bulles faussent les valeurs obtenues lors des essais mécaniques, notamment dans le cas des solutions concentrées très visqueuses.

Il a donc fallu concevoir un dispositif expérimental de moulage par injection à basse vitesse de déplacement du piston (voir plan en annexe). Cette technique présente l'avantage de limiter considérablement, voire de supprimer les bulles dans le gel final. Il semble bien que le passage de la solution dans une filière provoque un éclatement des bulles dans la zone fortement cisailée à la paroi.

## B . 3 - Séchage

Le point d'ébullition élevé de la décaline qui est un avantage pour l'opération de moulage constitue un inconvénient dans l'opération d'extraction qui conduit au gel sec. Pour effectuer cette extraction, la méthode de J. P. Cohen-Addad *et alii*<sup>2</sup> est employée. Après un séjour de 48 heures dans une étuve sous vide thermostatée à 25 °C qui a pour conséquence d'extraire la majorité du solvant, le disque est plongé 48 heures dans un non-solvant, ici le méthanol, qui doit permettre de retirer les dernières traces de décaline par effet d'osmose. Finalement, le gel est soumis à un dernier séjour de 48 heures dans l'étuve sous vide thermostatée à 25 °C pour extraire l'alcool. Une fois tout ce processus de moulage et séchage effectué le xérogel est prêt pour l'étude.

*nota bene* : Afin de permettre des comparaisons avec les produits issus du gel en solution, la préparation des polymères cristallisés dans la masse se fait de la même façon que pour les xérogels. En effet, le

---

<sup>1</sup> Bastiaansen, C.W.M. *J. Polym. Sc. Polym. Phys. Ed.* **1990**, *28*, 1475

Kuy, T.; Fujita, K.; Cho, M.H.; Kikutani, T.; Lin, J.S. *Macromolecules* **1989**, *22*, 2238

<sup>2</sup> Cohen-Addad, J.P.; Feio G. *Polym. Comm.* **1987**, *28*, 252

même protocole de moulage est appliqué aux matériaux massifs qui sont soumis en outre au double recuit de 48 heures à 25 °C.

## C . Concentrations critiques

### C . 1 - Etude de la concentration critique de formation de gel $C^*_{gel}$

La formation d'un gel consécutive à la cristallisation d'un copolymère en solution diluée ou semi-diluée est un phénomène qui a suscité une attention croissante de la part des chercheurs<sup>1</sup> depuis plusieurs années.

Il est connu que le refroidissement de solution très diluée d'homopolymère ou de copolymère de l'éthylène et du 1-butène produit des cristaux lamellaires isolés ou d'aggrégats de cristaux qui se séparent du solvant par sédimentation<sup>2</sup>. Par contre, lorsque la concentration croît, un seuil apparaît au dessus duquel un gel continu se forme lors du refroidissement. Cette limite,  $C^*_{gel}$ , peut être déterminée par la méthode de la bille tombante.

Cette concentration critique constitue en fait un seuil de percolation. En effet, pour une concentration légèrement inférieure à celle-ci des domaines étendus mais qui ne forment pas un continuum dans l'intégralité du tube sont détectables par le suivi du parcours erratique de la bille au cours de sa chute. Un parallèle peut être établi à ce niveau avec l'approche effectuée par de Gennes<sup>3</sup> et Stauffer<sup>4</sup> qui ont utilisé la théorie de la percolation pour l'appliquer au cas des gels chimiques.

La concentration critique  $C^*_{gel}$  déterminée par la méthode de la bille tombante permet de savoir si le réseau consécutif au refroidis-

---

<sup>1</sup> Benson, R.; Maxfield, J.; Axelson, D. E.; Mandelkern, L. *J. Polym. Sci., Phys. Ed.* **1978**, *16*, 1583  
Smith, P.; Lemstra, P. J.; Booij, H. C. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1981**, *19*, 877

<sup>2</sup> Holdsworth, P.J.; Keller, A., *J. Polym. Sci. Part A-2*, **1968**, *6*, 707

Ishikawa, K.; Miyasaka, K.; Maeda, M., *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **1969**, *7*, 2029

Maeda, M.; Miyasaka, K.; Ishikawa, K. *J. Polym. Sci. Part. A-2*, **1970**, *8*, 355

Sadler, D.M.; Keller, A. *Macromolecules*, **1977**, *10*, 1128

Furuhata, K.; Yokokawa, T.; Miyasaka, K. *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **1984**, *22*, 133

Domszy, R. C.; Alamo, R.; Edwards, C. O.; Mandelkern, L. *Macromolecules*, **1986**, *19*, 310

Sadler, D.M.; Barham, P.J., *Polymer*, **1990**, *31*, 43

Wunderlich, B. "Macromolecules physics, vol. 1, Crystal structure, morphologie, defects", Academic press, New York, **1973**, chap.III

<sup>3</sup> De Gennes P.-G.; *Scaling concepts in polymer physics*; Cornell University Press; Ithaca N.Y.chap. V

<sup>4</sup> Stauffer, D. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **1976**, *8*, 1354

sement du sol est suffisamment tenu pour former un continuum à travers l'échantillon, susceptible de stopper la chute de la bille.

Les solutions des PE-1 à PE-7 dans la décaline forment des gels thermo-réversibles lors du refroidissement sans précipitation de la phase cristalline, sur une très large plage de concentration.

Les noeuds du réseau forment des liens physiques. Ils sont constitués des cristallites desquels partent différentes chaînes macromoléculaires de liaison et aussi des enchevêtrements dans la mesure où ils sont assimilés à des noeuds temporaires. Cependant, pour les dilutions fort importantes, le nombre d'enchevêtrements résiduels dans le gel devient négligeable. Ce point sera l'objet du sous chapitre C.3. En fait, la concentration critique de gel correspond de manière intuitive au seuil de cristallisation intermoléculaire qui assure une connectivité moléculaire à travers tout le matériau sans que pour autant les chaînes s'enchevêtrent.

Les résultats expérimentaux confirment cette assertion. En effet, les copolymères employés ont la particularité de voir leur taux de cristal diminuer lorsque la fraction en comonomère augmente. Or, les valeurs obtenues de la concentration critique  $C^*_{gel}$  rapportées dans le tableau 2 augmentent dans le même sens. Ceci signifie que le recouvrement des pelotes nécessaire à la gélification est d'autant plus grand que la cristallinité est faible.

Produit	Concentration critique $C^*_{gel}$
PE - 1	≈ 0,5
PE - 2	1 - 1,25
PE - 3	1 - 1,25
PE - 4	2 - 2,25
PE - 5	2,25 - 2,5
PE - 6	3 - 3,25
PE - 7	3,25 - 3,5

*Tableau 2 : Concentration critique pondérale de formation de gel des différents copolymères.*

L'explication réside dans le fait que le coeur des pelotes cristallise de façon intramoléculaire et que seule la zone de recouvrement

périphérique peut donner lieu à une cristallisation de type intermoléculaire. Cette zone doit donc être d'autant plus importante que le potentiel de cristallisation est faible, ceci afin d'assurer un taux minimum de noeuds physiques nécessaires à la formation d'un réseau continu.

Pour préciser quelle est la zone des pelotes qui est nécessaire au recouvrement indispensable à la formation du gel, il est possible d'utiliser un modèle simple de répartition des pelotes au sein de la solution, sous forme de sphères en contact les unes avec les autres. Le modèle choisi est celui d'une répartition des pelotes dans une structure cubique, d'arête  $a$ . La concentration massique en polymère au seuil de gélification s'exprime sous la forme:

$$C^*_{gel} = \frac{\text{masse polymère}}{\text{masse totale}} = \frac{\frac{M_n}{N_A}}{\rho_{solution} a^3} \quad (1)$$

où  $M_n$  représente la masse molaire moyenne en nombre,  $N_A$  le nombre d'Avogadro et  $\rho_{solution}$  la densité de la solution. La distance entre les centres de 2 pelotes proches,  $a$ , vérifie l'égalité:

$$a = \left( \frac{M_n}{N_A \rho_{solution} C^*_{gel}} \right)^{1/3} \quad (2)$$

Pour une masse molaire moyenne en nombre de 30 000 et en prenant  $\rho_{solution} \approx \rho_{solvant} = 0,88$  (car la concentration  $C^*_{gel}$  est très faible), la distance entre deux pelotes statistiques au contact est:

$$a \approx 18 \text{ nm quand } C^*_{gel} = 1\%$$

$$a \approx 11 \text{ nm quand } C^*_{gel} = 4\%.$$

Or, en supposant que les chaînes obéissent à une statistique de type gaussienne avec enchaînement à rotation libre, l'écart quadratique moyen de la chaîne aliphatique<sup>1</sup> est:

$$\langle r^2 \rangle = 2 n l^2 \quad (3)$$

où  $n$  est le nombre de liaisons C-C par chaîne et  $l$  la longueur de cette liaison. Soit, en prenant  $l = 0,154 \text{ nm}$  et  $n$  égal au rapport de la masse molaire moyenne en nombre par la masse du groupement  $\text{CH}_2$  :

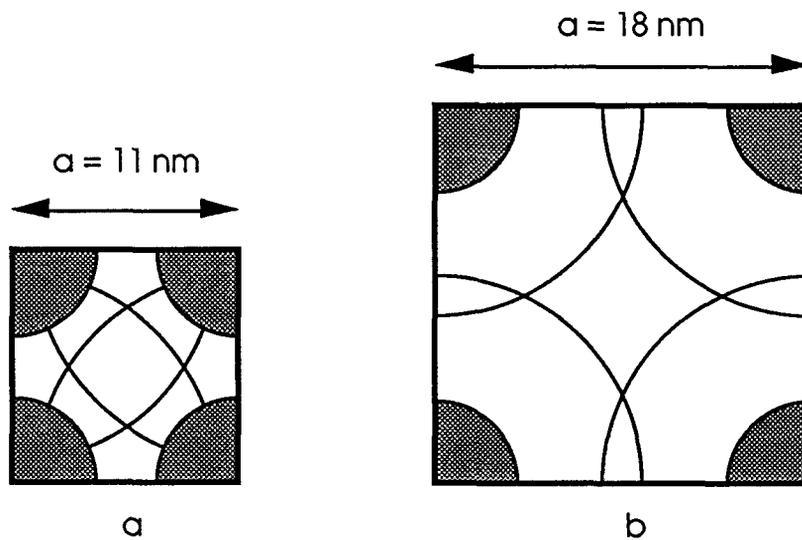
<sup>1</sup> Tanford, C. "Physical chemistry of macromolecules", J. Wiley & sons, 1967, p.156

$$\sqrt{\langle r^2 \rangle} \approx 10 \text{ nm}$$

Il en résulte une valeur du rayon de gyration de la pelote

$$\sqrt{\langle R_g^2 \rangle} = \sqrt{\frac{\langle r^2 \rangle}{6}} \approx 4 \text{ nm}$$

La concentration critique de gel semble donc correspondre à un stade de recouvrement tel que les noyaux des pelotes délimités par leur rayon de gyration sont presque en contact pour les produits de faible densité, comme schématisé sur la figure 6a. Par contre, pour les produits ayant une densité plus forte la partie des pelotes qui participent au recouvrement se situe bien en dehors de ce coeur, comme le montre la figure 6b.



*Figure 6 : Représentation schématique d'une surface du cube.  
Les parties grisées correspondent aux coeurs des pelotes  
délimitées par le rayon de gyration ( a :  $C_{gel}^* = 4\%$ , b :  $C_{gel}^* = 1\%$ )*

Le modèle montre bien que l'augmentation de  $C_{gel}^*$  avec le taux de comonomère traduit la nécessité d'un plus grand recouvrement pour permettre la gelification lorsque le potentiel de cristallisation diminue.

Ainsi, le paramètre important quant à la valeur de  $C_{gel}^*$  est la proportion de phase cristalline intermoléculaire qui fournit la part prépondérante des noeuds du réseau. En effet, la difficulté à cristalliser des produits de basse densité et donc à créer ces noeuds physiques

est compensée par une mise en contact plus importante des chaînes macromoléculaires. Par contre, pour les PE hautes densités, un nombre restreint de contacts dans la solution suffit: leur cristallisation est plus facile si bien que la probabilité que ces contacts participent à la formation d'une phase cristalline intermoléculaire est plus élevée.

### C. 2 - Facteurs modifiant $C^*_{gel}$

D'autres facteurs peuvent influencer sur la valeur de la concentration critique. Ainsi, Domszy<sup>1</sup> *et alii* montrent que la concentration critique varie avec la masse molaire moyenne en nombre  $M_n$  suivant une loi du type:

$$C^*_{gel} = k M_n^{-a} \quad (4)$$

où  $a$  est une constante qui varie entre 0,2 et 0,3. Etant donné que les produits employés ont des masses moléculaires en nombre sensiblement identiques, cette influence est négligeable en ce qui concerne la valeur de la concentration critique.

De même, l'influence de la vitesse de refroidissement<sup>2</sup> n'est pas à prendre en ligne de compte, car le refroidissement de la solution a toujours été effectué selon le même protocole par une trempe du tube scellé dans de l'eau froide. Cela ne suffit donc pas pour expliquer ces différences.

En second lieu, la connexion entre cristallites voisins nécessite que certaines molécules participent à la formation de plusieurs cristaux (au minimum deux) afin de fournir les points de jonctions nécessaires au réseau<sup>3</sup>, la cohésion étant assurée par les chaînes liantes qui en résultent. Il est évident, comme cela a été souligné précédemment que la formation du gel qui nécessite une liaison entre les cristallites implique un recouvrement au moins partiel des molécules dans la solution<sup>4</sup>, dont le seuil peut être caractérisé par une concentration limite  $C^*_{rec.}$ .

La figure 7 montre l'évolution conformationnelle des pelotes en fonction de la concentration.

---

<sup>1</sup> Domszy, R. C.; Alamo, R.; Edwards, C. O. Mandelkern, L. *Macromolecules* **1986**, *19*, 310

<sup>2</sup> Matsuda, H.; Kashiwagi, R.; Okabe, M. *Polym. J.*, **1988**, *20*, 189

<sup>3</sup> Takahashi, A.; Sakai, M.; Kato, T. *Polym. J.*, **1980**, *12*, 335

Takahashi, A.; Kato, T. *Research Reports of the Faculty of Eng. Mie Univ.* **1976**, *1*, 97

<sup>4</sup> Li, Z.; Mark, J.E.; Chan, E.K.M.; Mandelkern, L. *Macromolecules*, **1989**, *22*, 4273

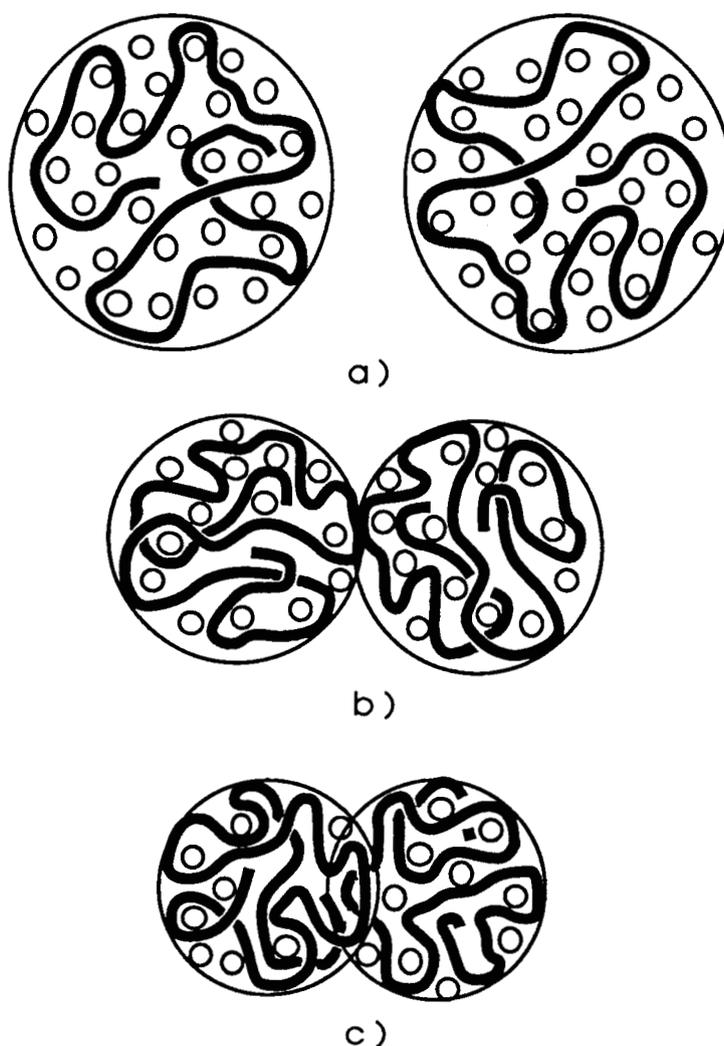


Figure 7 : Conformations possibles des pelotes dans la solution pour différentes concentrations en polymère  $C$  :

- a)  $C < C^*_{rec}$ . la cristallisation forme des monocristaux
- b)  $C = C^*_{rec}$ . le recouvrement des chaînes est trop faible, la cristallisation donne aussi lieu à la formation de monocristaux
- c)  $C > C^*_{rec}$ . un gel est créé lors du refroidissement grâce à la cristallisation intermoléculaire

L'étendue du recouvrement n'a pas besoin d'être importante, car il suffit d'une mise en contact de quelques segments de chaînes différentes<sup>1</sup>. Au cours de la cristallisation, les chaînes se réarrangent. Il se produit un bouleversement de la conformation des molécules aux

<sup>1</sup> Tan, H.M.; Chang, B.H.; Baer, E.; Hiltner, A. *Eur. Polym. J.*, **1983**, *19*, 1025  
Boyer, F.R.; Baer, E.; Hiltner, A. *Macromolecules*, **1985**, *18*, 427

alentours du cristal en cours de croissance<sup>1</sup>. Lorsqu'un germe cristallin se développe dans le coeur d'une pelote, les segments de chaînes sont attirés vers le front de croissance du cristal provoquant ainsi une diminution de la densité de segment à la périphérie de la pelote solvatée. Il en résulte que la concentration nécessaire pour assurer une cristallisation intermoléculaire suffisante à la périphérie des pelotes, c'est à dire la concentration critique de gélification  $C^*_{gel}$  doit être supérieure à  $C^*_{rec.}$ . Ceci est certainement une explication aux observations de Domszy<sup>2</sup> *et alii* ou Matsuda<sup>3</sup> *et alii* pour les cas de refroidissement lent où justement la mobilité moléculaire importante doit favoriser une diminution du recouvrement intermoléculaire à la suite de la cristallisation. Il est à noter que dans ces deux exemples,  $C^*_{rec.}$  est estimé à partir de mesures viscosimétriques avant cristallisation

### C . 3 - Concentration critique d'enchevêtrement

Après démoulage, les échantillons de faible concentration ont la particularité de présenter une légère synérèse. En effet, les disques concernant ces dilutions ont un diamètre légèrement inférieur à celui du moule. Cette diminution de diamètre reste toutefois inférieure à 2%. et il est possible de noter la présence de décaline à la surface du disque. Pour les concentrations élevées, aucun effet notable de synérèse n'est observé.

Après les différentes opérations de mise en solution, moulage et séchage, les disques de xérogels présentent des dimensions caractéristiques de la concentration initiale en polymère .

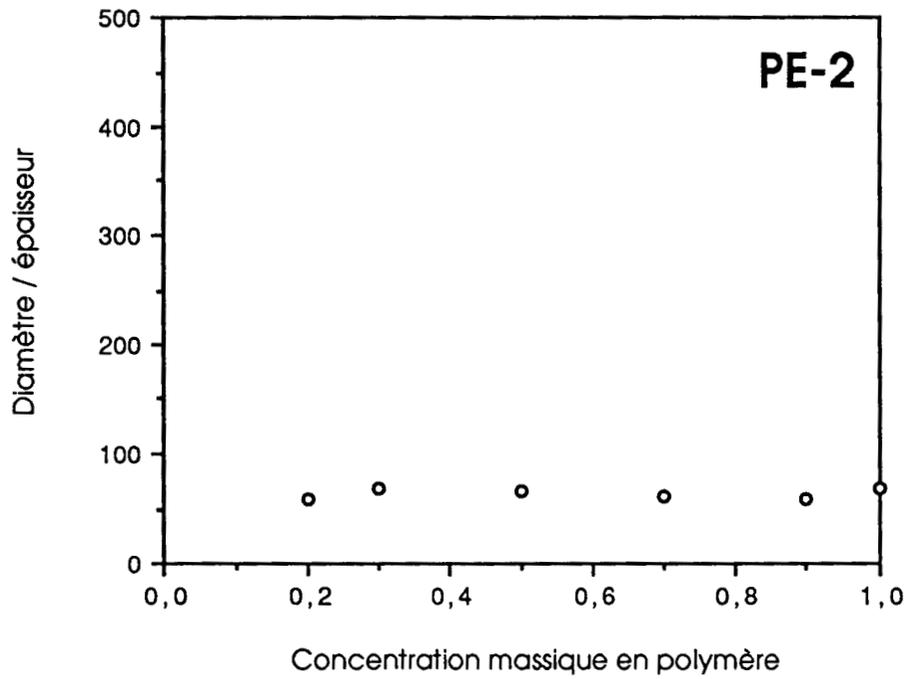
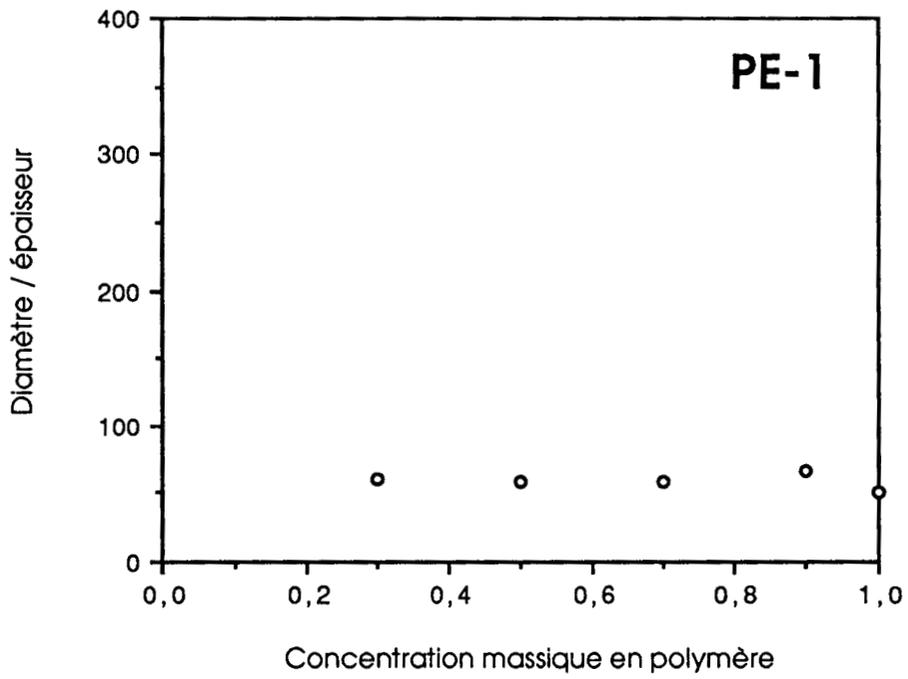
La rétraction des gels lors du séchage présente un changement radical de régime comme le montrent les courbes de la figure 8 représentant le rapport du diamètre sur l'épaisseur des disques en fonction de la concentration initiale des solutions. Ainsi, pour tous les copolymères étudiés ce rapport dans la gamme de concentration allant de 0,2 à 1,0 est sensiblement constant et très proche de celui de la cavité de moulage du dispositif employé. Cela signifie que le gel se contracte de façon isotrope lors du séchage et tend à prouver que le gel gonflé se comporte comme un véritable réseau polymère.

---

<sup>1</sup> Faraday Discuss.: Chem. Soc., 1979, 68

<sup>2</sup> Domszy, R. C.; Alamo, R.; Edwards, C. O.; Mandelkern, L. *Macromolecules* , 1986, 19, 310

<sup>3</sup> Matsuda, H.; Kashiwagi, R.; Okabe, M. *Polym. J.* , 1988, 20 , 189



*Figure 8 ( à suivre )*

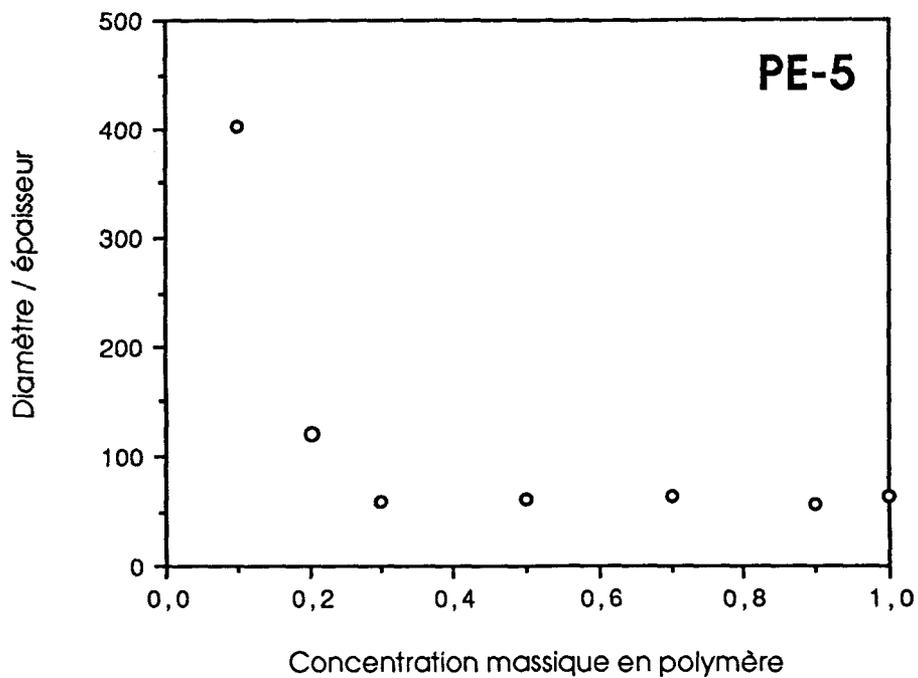
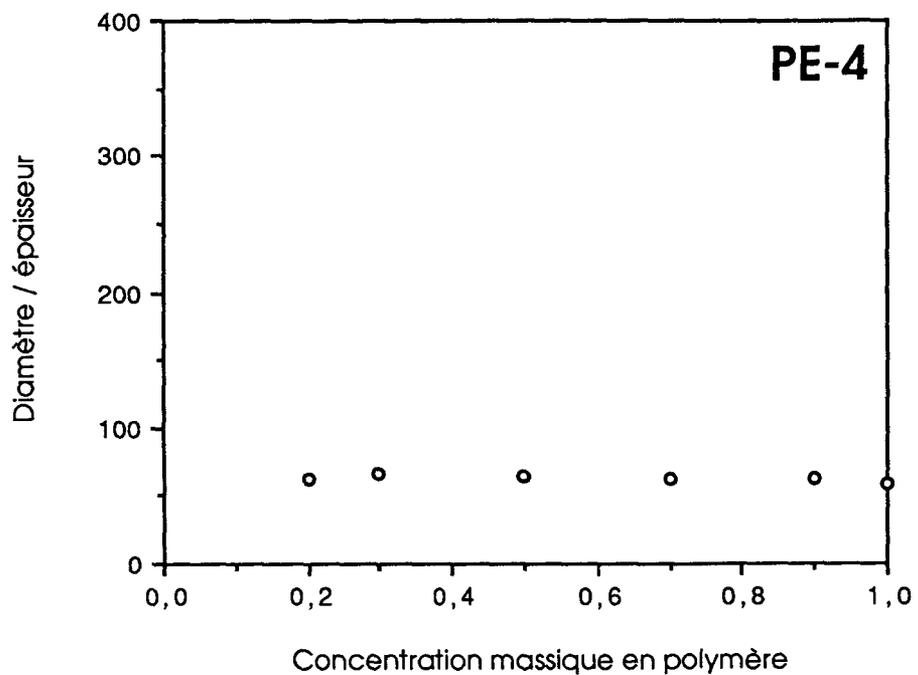


Figure 8 ( à suivre )

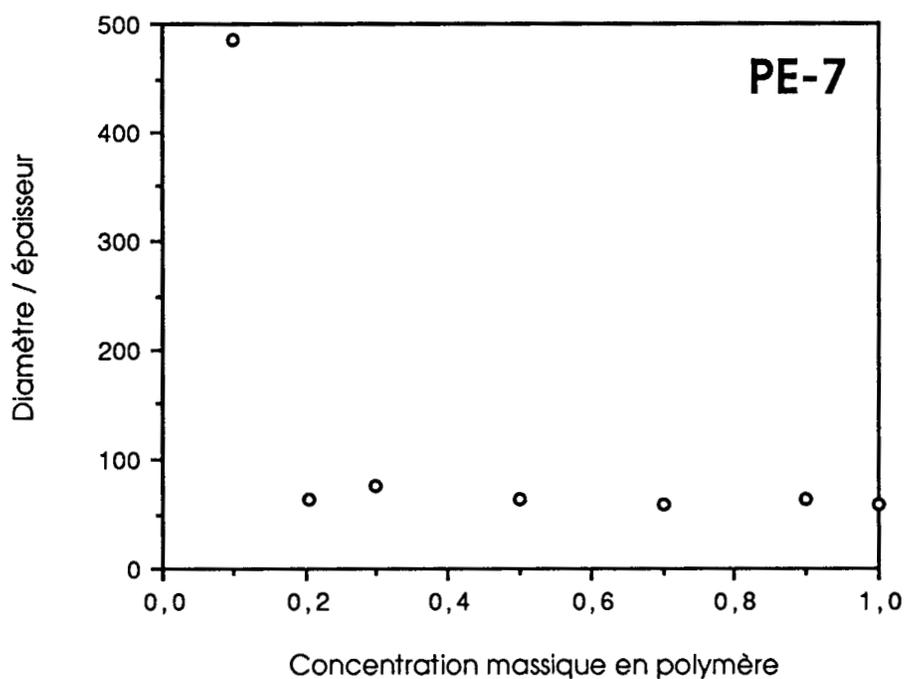
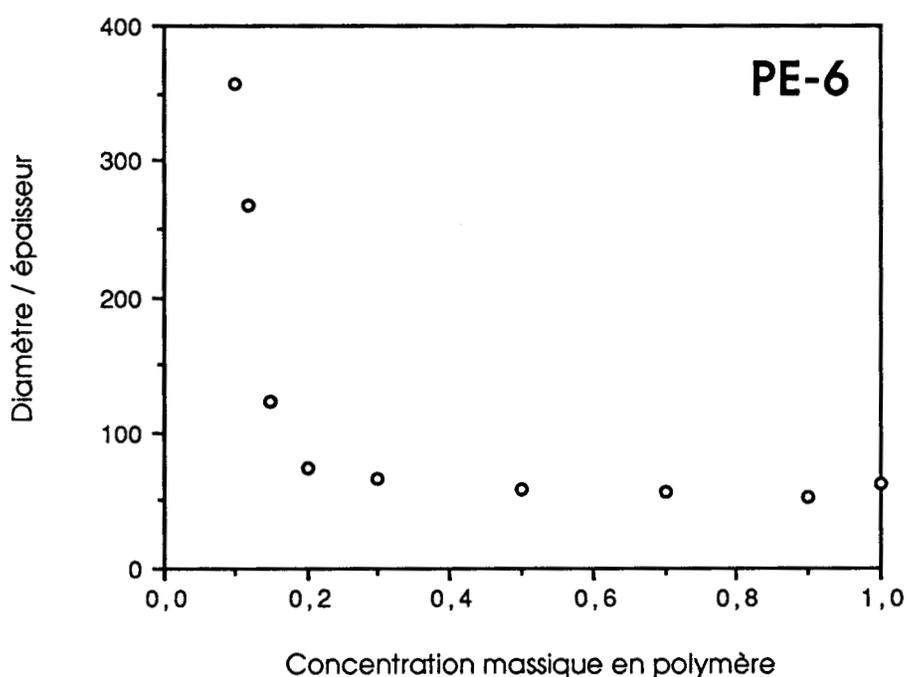


Figure 8 : Courbes représentant le rapport du diamètre sur l'épaisseur des films de gel sec en fonction de la concentration initiale des polymères<sup>1</sup>

<sup>1</sup> le PE-3 n'est pas représenté dans la figure 8 car le manque de produit n'a pas permis la préparation de gels sur toute la gamme de concentrations.

Par contre, au dessous de cette concentration critique, l'opération de séchage n'apporte pas une contraction isotrope des échantillons. L'épaisseur des disques est beaucoup plus réduite que le diamètre, indiquant ainsi que le retrait du solvant hors du gel est similaire à un processus de sédimentation, c'est à dire qu'il se produit un empilement horizontal de cristaux sous l'effet de la gravité.

Le seuil de changement de régime au séchage est très différent de  $C^*_{gel}$ . Le phénomène n'implique donc pas le seul recouvrement des pelotes. Il semble qu'au voisinage de  $C^*_{gel}$ , le petit nombre de molécules qui assurent la connexion entre les cristallites ne soit pas suffisant pour permettre la réorganisation nécessaire à la contraction isotrope du système lors du départ du solvant. Les valeurs beaucoup plus élevées de la concentration au seuil de contraction isotrope indiquent qu'un important recouvrement des pelotes en solution doit être assuré, permettant alors la formation d'enchevêtrements entre chaînes voisines.

Un calcul simple permet de vérifier cette hypothèse. En effet pour que les enchevêtrements puissent participer activement au réseau, c'est à dire pour qu'ils fournissent des nouveaux points de jonctions, il est nécessaire de compter au moins deux enchevêtrements par chaînes.

La relation de Graessley<sup>1</sup> permet d'estimer la masse molaire entre enchevêtrements  $(M_e)_{solution}$  du polyéthylène en solution, connaissant la concentration volumique en polymère,  $\Phi$ , et la masse molaire entre enchevêtrement du polyéthylène à l'état fondu,  $(M_e)_{fondu}$ .

$$(M_e)_{solution} = \frac{(M_e)_{fondu}}{\Phi} \quad (5)$$

Or, le nombre d'enchevêtrements par chaînes,  $E$ , est donné par:

$$E = \frac{M_n}{(M_e)_{solution}} - 1 \quad (6)$$

Donc, pour avoir deux enchevêtrements par chaînes, il faut que:

$$\frac{M_n}{(M_e)_{solution}} = 3 \quad (7)$$

---

<sup>1</sup> Graessley, W.W. *Adv. Polym. Sci.*, 1974, 16, 4

En combinant les relations ( 5 ) et ( 7 ) et compte tenu que la masse molaire moyenne en nombre des échantillons étudiés est d'environ 30.000 et en prenant comme valeur de la masse molaire entre enchevêtrements pour le PE fondu<sup>1</sup> environ 2.000, il résulte que:

$$\Phi \approx 0,2$$

Les concentrations critiques déterminées à partir de la figure 8 au seuil de décrochement de contraction isotrope correspondent tout à fait à cette valeur. Ceci confirme, *a posteriori* que le seuil de contraction isotrope correspond au seuil d'enchevêtrement des chaînes en solution.

Il paraît dès lors évident que la cohésion du réseau après séchage est imputable à l'apport des enchevêtrements. La concentration critique correspondante sera notée  $C^*_{enc.}$ .

Au dessus de  $C^*_{enc.}$ , sont présents dans le sol des recouvrements de chaînes et des enchevêtrements concomitants, le système forme alors d'après la terminologie de Boyer *et alii* un "supergel"<sup>2</sup>. Et en dessous de  $C^*_{enc.}$ , seuls les recouvrements de chaînes existent et sont à l'origine du gel.

### C . 4 - Morphologie des gels secs

Des différences très importantes du point de vue morphologique sont à noter aux faibles concentrations en polymère pour les gels des PE-1 à PE-4. En effet, les gels secs issus de ces produits sont blancs et opaques pour les fortes dilutions, contrairement aux PE-5, PE-6 et PE-7 dont les échantillons restent transparents, tout au moins opalescents. En fait, le disque blanc est constitué de deux films très minces (environ 20 microns) transparents qui emprisonnent une zone de poudre blanche agglomérée.

Une observation au microscope électronique en balayage de cette région met en évidence la présence d'un amas d'entités sphéroïdales (*confer* figure 9) d'un diamètre de 10 à 20 micromètres semblables à celles observées par P.J. Brush<sup>3</sup>.

---

<sup>1</sup> Porter, R.S.; Johnson, J.F. *Chem. Rev.* , 1966, 66 , 1

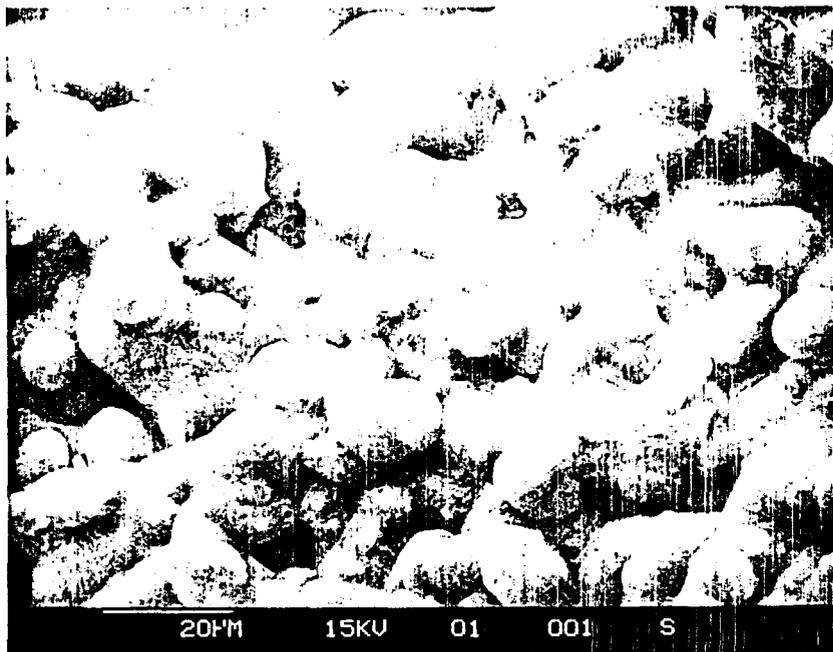
Van Krevelen, D.W. "Properties of polymers", Elsevier, Amsterdam, 1976, p. 339

Graessley, W.W.; Edwards, S.F. *Polymer* , 1981, 22 , 1329

<sup>2</sup> Boyer, R.F.; Baer, E.; Hiltner, A. *Macromolecules* , 1985, 18 , 427

<sup>3</sup> Brush, P.J.; Pradhan, D.; Ehrlich, P. *Macromolecules* ,1991, 24 ,1439

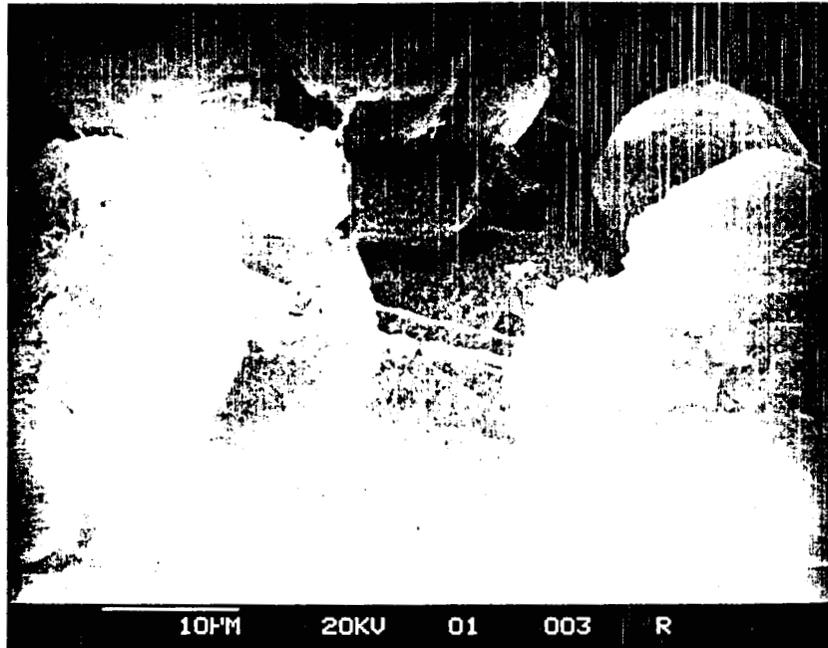
Ces entités seront désignées par la suite sous le terme de sphéroïdes. Ces derniers sont constitués par des amas de lamelles plus ou moins bien organisés.



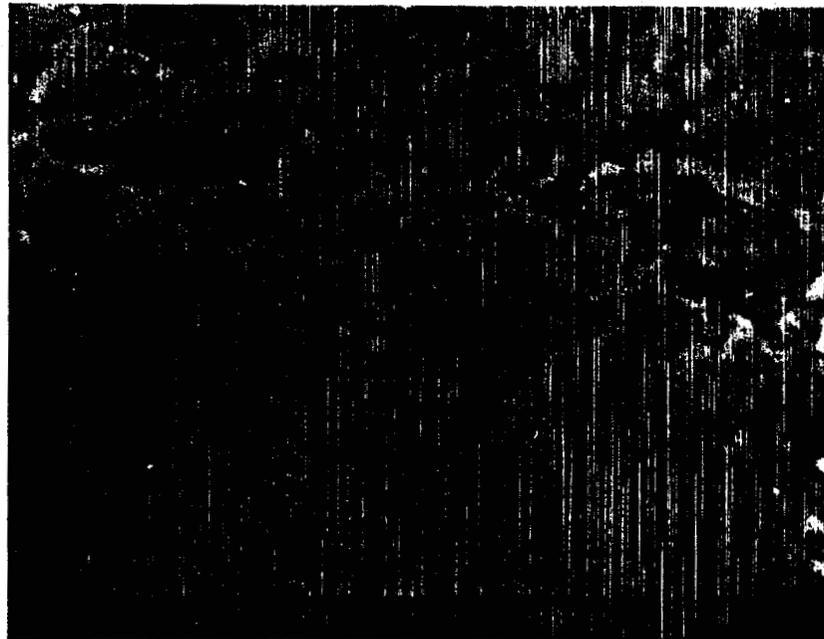
*Figure 9 : Micrographie MEB d'un gel sec de PE-1 ayant une concentration initiale en polymère de 20%*

La consistance pulvérulente de cette zone provient de la faible connexion entre les sphéroïdes. La micrographie de la figure 10 montre que les sphéroïdes n'adhèrent mutuellement que par de faibles contacts ou filaments. La faible tenue mécanique de ces gels ayant un aspect pâteux avant séchage fait que lors du démoulage, il est quasiment impossible de séparer le gel du moule en un seul bloc. Aussi pour les très faibles concentrations, les rapports du diamètre sur l'épaisseur de ces échantillons n'ont pas pu être déterminés.

Les films des gels secs des PE-5, PE-6 et PE-7 pour les dilutions élevées quant à eux présentent un aspect différent. En effet, les clichés obtenus en microscopie électronique en balayage de ces gels secs ne présentent pas de sphéroïdes bien séparés les uns des autres, mais plutôt une structure légèrement poreuse (le diamètre des pores est inférieur à 300 nanomètres) comme le montre la figure 11 dans le cas d'un gel sec du PE-6 cryofracturé à l'azote liquide.



*Figure 10 : Micrographie MEB d'un gel sec de PE-1 ayant une concentration initiale en polymère de 20%*



*Figure 11 : Micrographie MEB d'un gel sec de PE-6 pour une concentration initiale en polymère de 10%. Observation de la tranche du film cryofracturé à l'azote liquide.*

Pour expliquer ces différences morphologiques, une approche similaire à celle entreprise par Callister<sup>1</sup> *et alii* peut être employée. Dans une étude concernant les gels de polystyrène atactique, ces auteurs ont introduit la notion de séparation de phase liquide-liquide (une décomposition spinodale) suivie d'une transition vitreuse<sup>2</sup>. Dans le cas qui nous concerne, il suffit de substituer le phénomène de cristallisation à celui de transition vitreuse pour expliquer les différences morphologiques observées.

Le diagramme de phase de la figure 12 permet de discuter le comportement des gels de PS comme suit:

Pour une concentration  $C$  inférieure à  $C_{\text{spinodale}}$ , la phase riche en polymère est dispersée sous forme de micro-sphères dans une matrice riche en solvant. Pour les concentrations inférieures à  $C^*_{\text{gel}}$ , il se crée aussi des micro-domaines riches en polymères dans un milieu riche en solvant. Par contre comme ils ne se touchent pas il ne peut y avoir formation d'un gel.

A  $C_{\text{spinodale}}$ , les deux phases façonnent des structures cocontinues.

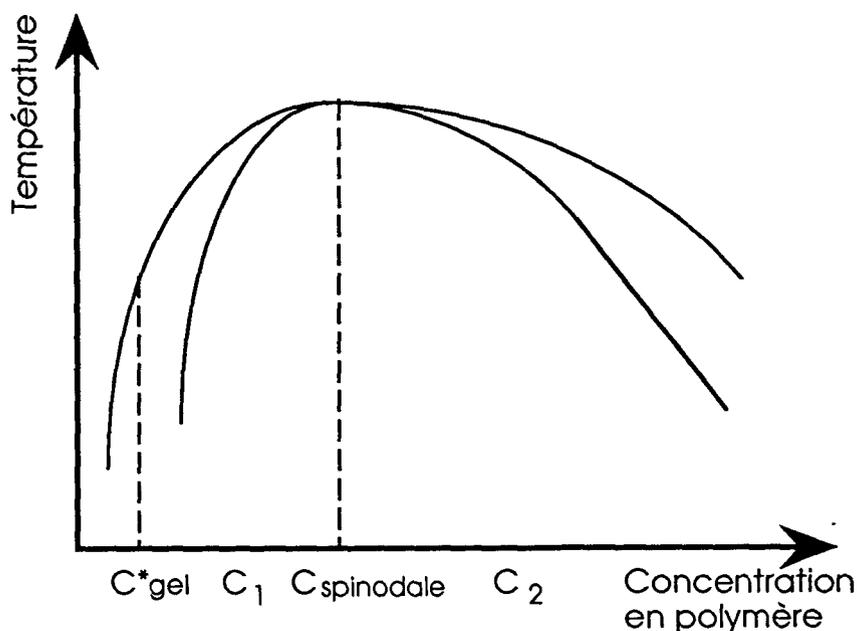


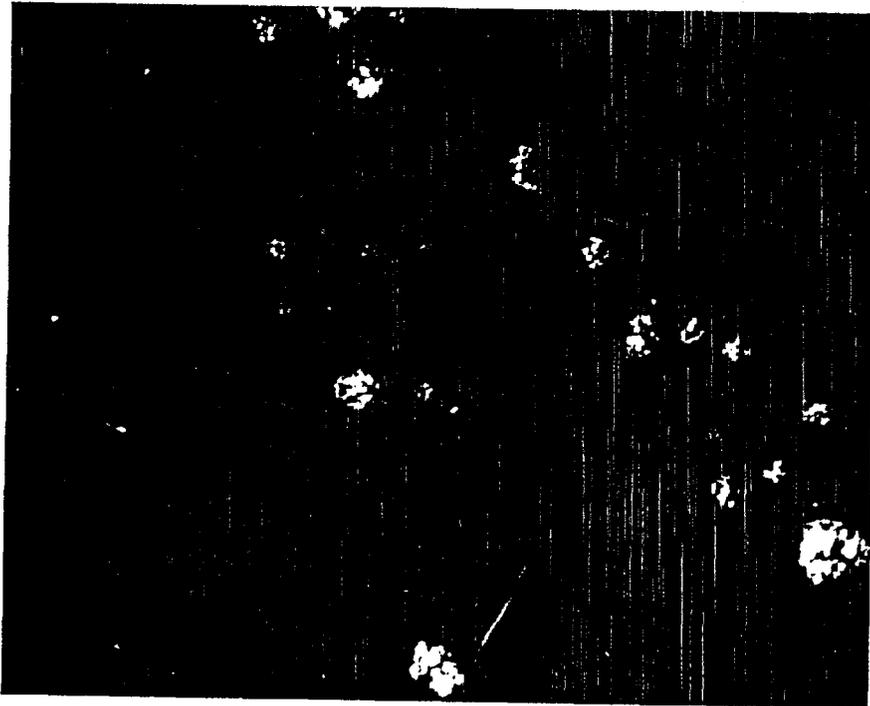
Figure 12 : Diagramme de phase schématique du système a PS / cyclohexanol 2

<sup>1</sup> Callister, S.; Keller, A.; Hikmet, R.M. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* , 1990, 39 , 19

<sup>2</sup> Hikmet, R.M.; Callister, S.; Keller, A. *Polymer* , 1988, 29 , 1378

Pour  $C$  supérieure à  $C_{\text{spinodale}}$ , c'est la phase riche en solvant qui se trouve dispersée dans la phase riche en polymère.

Pour les systèmes étudiés dans ce travail, la cristallisation a pour conséquence de figer le résultat de cette séparation de phase liquide-liquide. Le gel gonflé et donc le xérogel qui résulte doivent rendre compte de cet état. De cette manière, à  $C > C_{\text{spinodale}}$  le gel sec a une structure poreuse dont les pores correspondent aux micro-domaines initialement riches en solvant. Pour  $C < C_{\text{spinodale}}$ , le gel sec est constitué d'un amas de micro-sphères ou sphéroïdes plus ou moins connectés entre-eux. La figure 13 montre une micrographie optique d'un gel de PE-1 pour une concentration inférieure à  $C'_{\text{gel}}$ , où apparaissent clairement les sphéroïdes cristallins isolés dans la phase solvant majoritaire. C'est à la dispersion de la phase solide que doit être associé le phénomène d'effondrement de réseau dans les gels à forte dilution.



*Figure 13 : Micrographie optique entre polariseurs croisés d'un gel de PE-1 ayant une concentration initiale en polymère de 0,25 %*

Pour les copolymères employés, les différentes morphologies obtenues en fonction de la cristallinité sont certainement imputables à la position de la courbe de solubilité limite dans le diagramme de phase.

En effet :

♦ pour les PE-5 PE-6 et PE-7 sans doute que  $C^*_{gel}$  est très certainement supérieur ou très proche de  $C_{spinodale}$  si bien que seule une structure relativement peu poreuse est observable, les faibles dimensions des pores pour les fortes dilutions pouvant être une conséquence de l'effondrement du réseau. Une autre possibilité est que la cristallisation se produit avant la ségrégation de phase, si le maximum de température critique de solubilité est inférieur à la température de cristallisation  $T_C$ .

♦ pour les PE-1 à PE-4, il est probable que  $C_{spinodale} \gg C^*_{gel}$ , ce qui explique la présence de ces sphéroïdes dans le domaine compris entre  $C^*_{gel}$  et  $C_{spinodale}$ .

Quant aux deux fines pellicules de polymères qui enserrant l'amas de sphéroïdes c'est certainement une conséquence de la ségrégation de phase liquide-liquide. Ces deux pellicules sont constituées des zones riches en copolymères qui ont cristallisé les premières car étant en contact direct avec les parois du moule, elles ont passé en premier la température nécessaire à la cristallisation lors de la trempe du moule.

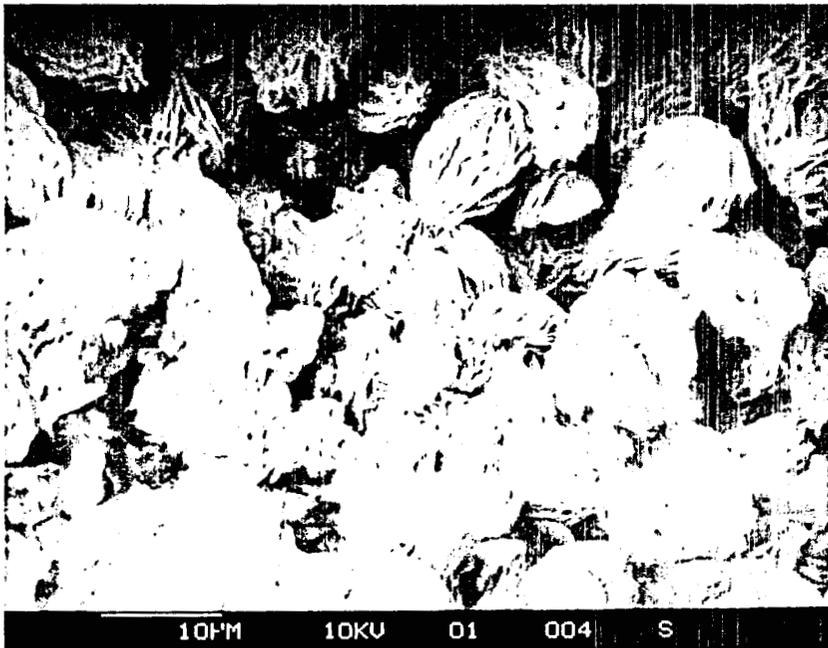
De plus, pour les très faibles concentrations, les sphéroïdes lors du séchage prennent une forme ovale et aplatie comme le montre la figure 14. C'est aussi une conséquence de l'effondrement du réseau; les extrémités des grands axes de ces entités correspondent à des points de jonction présents initialement dans la solution. Les autres points de jonction ayant disparu lors du séchage, les agrégats ne peuvent plus maintenir leur forme sphérique dans le gel sec.

Quand le taux de comonomère augmente, la forme des agrégats passe d'un aspect sphérique bien régulier (*confer* figure 9) à celui d'une fleur de rose ou d'oeillet apparent sur la figure 15. Les feuillets qui apparaissent en surface ne sont rien d'autre que les lamelles cristallines rayonnantes.

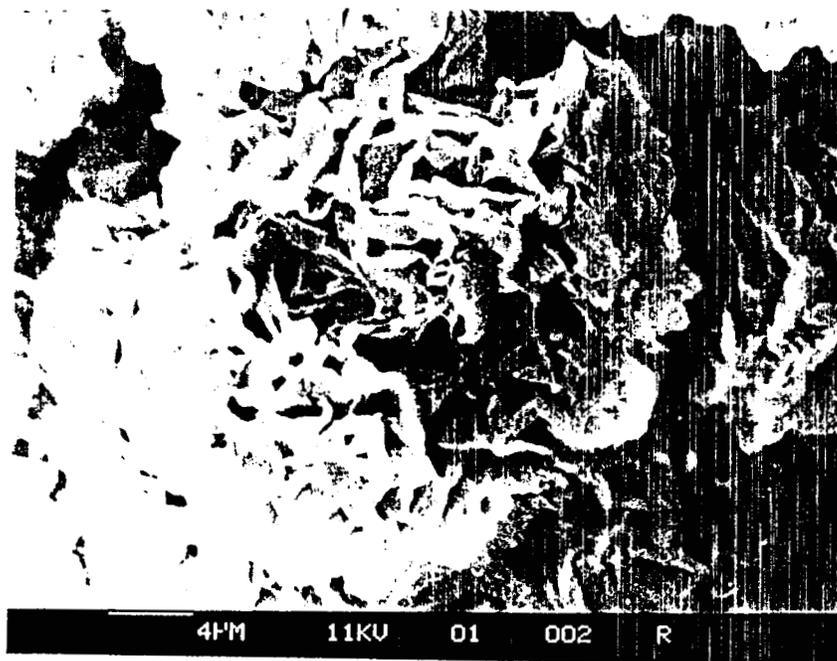
Cette différence radicale de structure avec les gels secs des copolymères de plus haute cristallinité peut s'expliquer par la présence ou non de la séparation de phase. En effet, pour les

copolymères de haute cristallinité, la séparation de phase en solution diluée crée des domaines isolés riches en copolymère qui cristallisent en remplissant tout l'espace qui leur est accessible (sphéroïde). Par contre pour les copolymères de basse cristallinité qui ne donnent pas lieu à séparation de phase avant cristallisation en solution diluée, cette dernière engendre des structures cristallines très peu denses ou les monocristaux lamellaires se développent à partir des centres de germination.

Enfin une des conséquences de l'évaporation du solvant est l'apparition d'un grand nombre de plissements et de fissures qui sont visibles sur toute la surface des sphéroïdes apparents sur la figure 16.



*Figure 14 : Micrographie MEB d'un gel sec de PE-1 pour une concentration initiale en polymère de 10%*



*Photo 15 : Micrographie MEB d'un gel sec de PE-4 pour une concentration initiale en polymère de 20%*



*Figure 16 : Micrographie MEB d'un gel sec de PE-4 pour une concentration initiale en polymère de 20%*

En résumé:

Les enchevêtrements et les zones cristallines jouent un rôle essentiel dans l'élaboration du réseau associé aux gels.

◊ aux très faibles concentrations en polymères: le nombre des enchevêtrements est si faible que seules les zones cristallines peuvent participer à la formation du réseau. La concentration critique de formation de gel peut être associée au seuil critique de recouvrement des pelotes statistiques permettant une cristallisation intermoléculaire.

◊ par contre, aux fortes concentrations la possibilité de formation d'enchevêtrements intermoléculaires due à l'interpénétration plus importante des pelotes est à l'origine d'une plus grande cohésion du réseau qui notamment se contracte de façon isotrope lors du séchage.

---

La part active jouée par les enchevêtrements dans la cohésion du réseau laisse supposer que ces derniers doivent participer de manière importante aux propriétés mécaniques du gel sec. Il sera donc intéressant de faire apparaître certains paramètres associés aux enchevêtrements dans l'étude de la déformation des xérogels.

Pour l'instant, l'étude par analyse enthalpique différentielle qui suit va permettre de cerner le comportement thermique des gels de ces copolymères et d'en dégager quelques renseignements d'ordre morphologique et topologique.

## **CHAPITRE III**

### **ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE**

## A . Conséquences topologiques et morphologiques de la présence des comonomères 1-butène

### A . 1 - Surface de repliement

Il est admis que les comonomères par leur encombrement stérique perturbent le processus de cristallisation: ils provoquent un rejet dans la phase amorphe des parties de la chaîne linéaire présentant des groupements latéraux introduits par les unités comonomères. Il s'ensuit une perturbation du repliement des chaînes à la surface des lamelles cristallines d'autant plus forte que le taux de comonomère est important (*confer* figures 3 et 4).

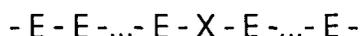
### A . 2 - Epaisseur des cristallites

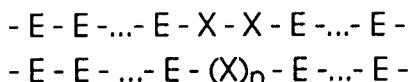
L'épaisseur des cristallites est aussi affectée par la présence des comonomères. Les cristaux d'homopolymère du polyéthylène ont une épaisseur se situant couramment entre 10 et 30 nm. Etant donné que le paramètre de la maille du polyéthylène selon l'axe c est de 0,254 nm, 40 à 120 mailles, soit 80 à 240 unités  $-(CH_2)-$  sont nécessaires pour traverser la lamelle. Si on suppose dans un premier temps que les comonomères sont équirépartis sur la chaîne et si on utilise les valeurs du tableau 1, le nombre d'unités  $-(CH_2)-$  séparées par deux branchements latéraux serait pour le PE-1 environ 108 et pour le PE-7 environ 7. Partant du principe que les branchements latéraux introduits par le 1-butène ne peuvent pas être incorporés dans la zone cristalline, l'épaisseur des cristallites pour les différents copolymères doit donc être inférieure à celle des homopolymères.

Toutefois, il paraît peu probable que les cristallites du PE-7 n'aient que 7 unités  $-(CH_2)-$  dans leur épaisseur, l'hypothèse de départ est donc infirmée, *id est* les comonomères ne sont pas équirépartis le long de la chaîne. Dès lors, se pose le problème de la distribution de ces unités non-cristallisables sur la chaîne.

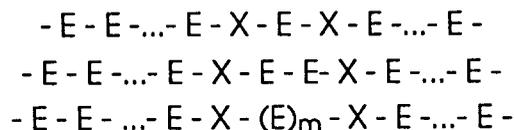
Les parties de chaîne qui ne peuvent pas être incorporées dans le cristal ne se limitent pas en fait aux unités 1-butène solitaires. Elles sont constituées en effet par :

-soit les unités 1-butènes (X) solitaires ou contiguës qui ponctuent la chaîne





-soit les combinaisons d'unité éthylène et 1-butène qui sont assimilables à des entités non cristallisables



où m correspond au nombre maximum d'unités éthylènes contenus entre 2 branchements qui ne cristallisent pas quelques soient les conditions.

Plusieurs auteurs<sup>1</sup> ont tenté de déterminer la valeur de m. Il semble selon des résultats récents<sup>2</sup> qu'elle se situe entre 6 et 8. Cette dernière valeur confirme le fait que la répartition des comonomères n'est pas régulière sur la chaîne. En effet, si cela était vrai, le PE-7 ne pourrait pas cristalliser, car dans l'hypothèse d'une équirépartition les comonomères sont séparés par 7 unités  $-(CH_2)-$ .

Donc le fait que la chaîne soit ponctuée par des unités non cristallisables plus grandes que celles présentant un branchement latéral isolé lui offre la possibilité de posséder en son sein des séquences cristallisables plus longues que dans le cas d'une équirépartition pour le même nombre de 1-butène et donc d'expliquer l'existence d'une phase cristalline dans le PE-7.

### A . 3 - Thermogrammes des échantillons cristallisés dans la masse

La figure 17 représente les thermogrammes des courbes de fusions des différents copolymères cristallisés dans la masse.

Plusieurs observations sont à faire lorsque le taux de comonomère croît

- l'étalement en température de ces pics augmente.
- l'aire de ces pics de fusion diminue.
- la température de fusion maximale diminue.
- la hauteur de ces pics diminue.
- le nombre de pics discernables sur les thermogrammes augmente.

---

<sup>1</sup> Natta, G.; Mazzanti, G.; valvassori, G; Morero, D. *Chim.Ind. (Milan)* , 1960, 42 , 125  
Burfield, D.R. *Makromol. Chem.* , 1985, 186 , 2657  
Burfield, D.R. *Macromolecules* , 1987, 20 , 3020  
Killian, H.G. *Kolloid-Z.* ,1963, 189 ,23  
Jackson, J.F. *J. Polym. Sci. Part A* ,1963, 1 , 2119

<sup>2</sup> Randall, J.C.; Ruff, C.J. *Macromolecules* , 1988, 21 , 3446

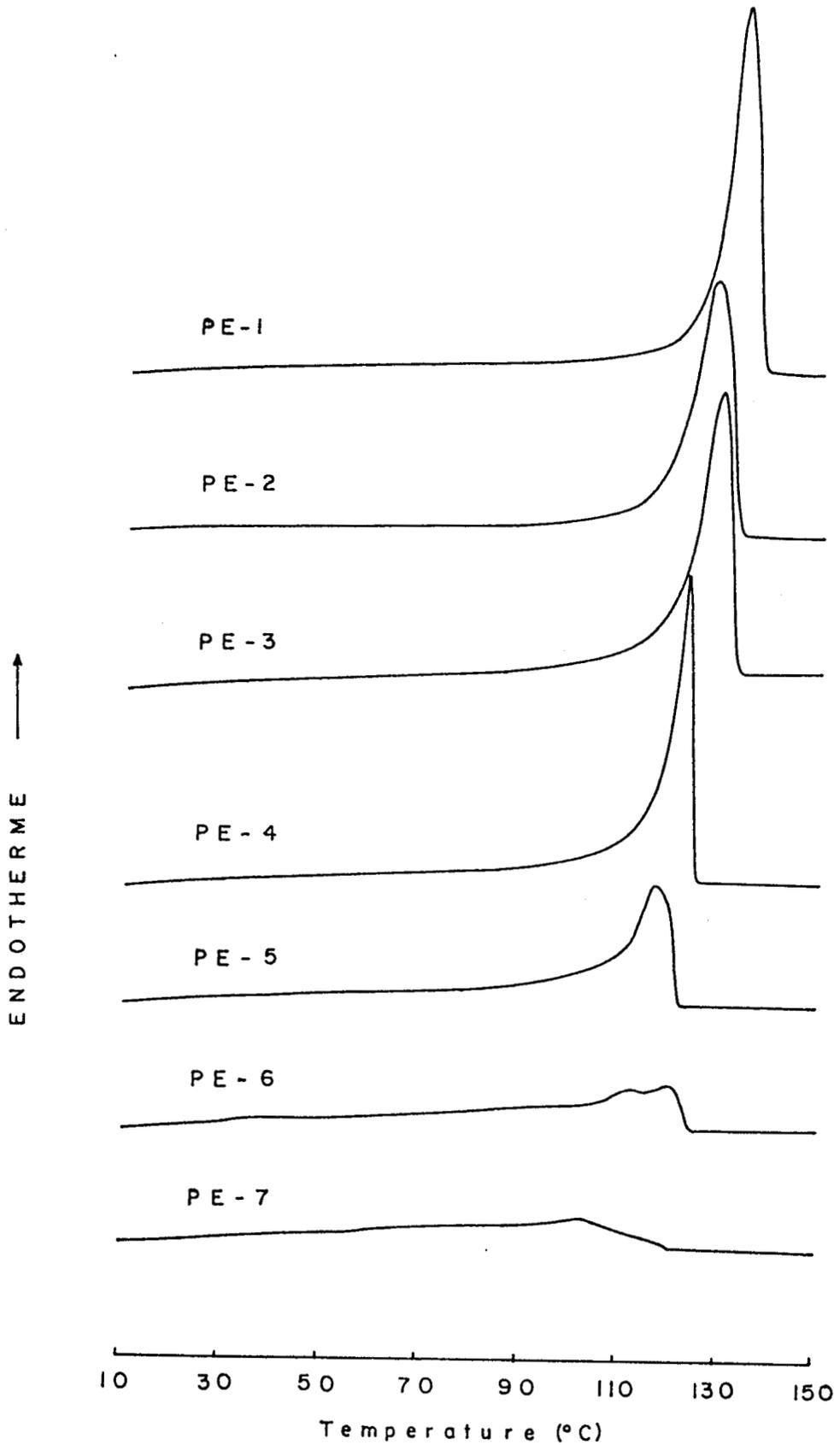


Figure 17 : Thermogrammes de fusion des zones cristallines des différents copolymères cristallisés dans la masse

Il est bien connu que la température de fusion  $T_f$  dépend, toutes choses étant égales par ailleurs, de l'épaisseur des lamelles cristallines et dans une moindre part de leur largeur.

La corrélation entre la température du pic de fusion  $T_f$ , l'épaisseur  $l_c$  des cristaux et la largeur  $D$  de ces même cristaux est quantifiée par la relation de Thomson-Gibbs<sup>1</sup>:

$$T_f = T_f^0 \left( 1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_f^0 \rho_c l_c} - \frac{2\sigma_s}{\Delta H_f^0 \rho_c D} \right) \quad (8)$$

où  $T_f^0$  représente la température de fusion d'un cristal de taille infinie  
 $\sigma_e$  l'énergie de surface de la lamelle pour les surfaces perpendiculaires à l'axe  $c$   
 $\Delta H_f^0$  l'enthalpie de fusion du cristal parfait  
 $\rho_c$  la densité de la phase cristalline  
 $\sigma_s$  l'énergie de surface de la lamelle pour les surfaces parallèles à l'axe  $c$

Pour les applications numériques<sup>2</sup>:  $T_f^0 = 414,5 \text{ K}$ ,  $\sigma_e = 70 \cdot 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$ ,  $\Delta H_f^0 = 288 \text{ kJ kg}^{-1}$ ,  $\rho_c = 1000 \text{ kg m}^{-3}$  et  $\sigma_s = 15 \cdot 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$ .

Ainsi, la température de fusion est d'autant plus élevée que l'épaisseur des lamelles cristallines est grande. La figure 10 permet donc d'affirmer que lorsque le taux de comonomère augmente, les lamelles cristallines deviennent plus minces.

#### A . 4 - Distribution en masse des épaisseurs de lamelle cristalline

De plus, il semble que les nombreux pics de cristallisation soient la signature d'une répartition multimodale en épaisseur de cristallites. Pour préciser ce point, on peut introduire le modèle proposé par Alberola qui permet de déterminer la distribution en masse de l'épaisseur des lamelles cristallines<sup>3</sup>. Il s'appuie sur la relation de Thomson-Gibbs qui établit une corrélation entre la température du pic de fusion  $T_f$  et l'épaisseur moyenne  $l_c$  des lamelles cristallines. La relation

---

<sup>1</sup> Schultz, J.M. *Polymer Material Science*, Prentice Hall, Englewoods Cliffs, New Jersey, 1974, p. 76-87

<sup>2</sup> Wunderlich, B. *Macromolecular Physics*, Vol.2: Crystal Nucleation, Growth, Annealing, Academic Press, New York, 1976, p17-28  
Wunderlich, B. *Macromolecular Physics*, Vol.3: Crystal Melting, Academic Press New York, 1980, p30-33

<sup>3</sup> Alberola, N; thèse de docteur d'état INSA Lyon, 1989

(8) est appliquée dans le modèle proposé à l'ensemble des températures où apparaît la fusion cristalline. Dans ces conditions, en utilisant les hypothèses suivantes:

- les termes correspondant aux surfaces parallèles à l'axe c sont négligés.

-  $\sigma_e$  et  $\Delta H_f^\circ$  sont supposées indépendantes de la température.

- les phénomènes de fusion-recristallisation sont négligés.

La relation (8) devient:

$$T = T_f^\circ \left( 1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_f^\circ \rho_c L} \right) \quad (9)$$

où T est une température quelconque dans l'intervalle de fusion cristalline et non plus uniquement la température du pic de fusion. Elle représente la température de fusion d'une lamelle ou d'un ensemble de lamelles cristallines d'épaisseur L.

Ainsi

$$L = \frac{2\sigma_e}{\Delta H_f^\circ \rho_c} \frac{T_f^\circ}{T_f^\circ - T} \quad (10)$$

d'où en différentiant:

$$dL = \frac{2\sigma_e T_f^\circ}{\Delta H_f^\circ \rho_c} \frac{dT}{(T_f^\circ - T)^2} \quad (11)$$

Soit dM la masse cristalline dont la température de fusion est comprise entre T et T + dT et,  $\frac{dE}{dT}$ , l'énergie nécessaire à la fusion de la masse cristalline dM. Donc:

$$dM = \frac{dE}{dT} \frac{dT}{\Delta H_f^\circ \rho_c} \quad (12)$$

d'où en normalisant par la masse totale des zones cristallines M  $M = X_c m_e$  où  $X_c$  représente la teneur en phase cristalline et  $m_e$  la masse de l'échantillon:

$$\frac{dM}{M} = \frac{\left( \frac{dE}{dT} \right) dT}{\Delta H_f^\circ \rho_c X_c m_e} \quad (13)$$

Soit encore en divisant la relation (13) par la relation (11):

$$\frac{1}{M} \frac{dM}{dL} = \frac{\left(\frac{dE}{dT}\right) (T_f^\circ - T)^2}{2 \sigma_e T_f^\circ X_c m_e} \quad (14)$$

Les relations (10) et (14) permettent de tracer les courbes de distribution en masse d'épaisseur des lamelles cristallines en fonction de L :

$f(L) = \frac{1}{M} \frac{dM}{dL}$  pour les différents échantillons analysés.

L'examen de la figure 18 fait apparaître les faits suivants:

- plus la teneur en 1-butène est importante est plus le copolymère tend à avoir une distribution en épaisseur de lamelle multimodale. De sorte que la courbe du PE-1 présente un seul pic alors que le PE-6 et le PE-7 en présentent au moins trois plus ou moins bien résolus.

- de plus l'abaissement de la température de fusion lorsque le taux de comonomère augmente correspond à une diminution de l'épaisseur des zones cristallines vu que selon la loi de Thomson-Gibbs L et T varient dans le même sens. Ainsi, l'épaisseur du PE-1 varie dans un intervalle allant de 8 à plus de 100 nm, et le PE-7 entre 2 et 12 nm.

Pour les basses températures de fusion, *id est*  $T_f \approx 30^\circ \text{C}$ , l'épaisseur correspondante obtenue selon la relation (10) est proche de 2 nm. Il est bien évident que cette valeur très faible est peu réaliste. En effet, il paraît bien peu probable que les termes  $\sigma_e$  et  $\Delta H_f^\circ$  employées dans la relation de Thomson-Gibbs soient indépendants de la température. Ainsi, Wunderlich montre que  $\Delta H_f^\circ$  peut varier d'environ 10% dans la plage de température utilisée. En fait, dans la détermination de l'épaisseur des cristallites fondants à  $25^\circ \text{C}$ , ce n'est plus  $288 \text{ kJ kg}^{-1}$  qu'il faut utiliser mais plutôt  $250 \text{ kJ kg}^{-1}$ , l'épaisseur correspondante est donc plus élevée.

De la même manière, l'énergie de surface  $\sigma_e$  des lamelles perpendiculairement à l'axe des chaînes varie avec la température dans le sens d'une augmentation lorsque T diminue, ce qui induit une augmentation de la valeur de l'épaisseur des plus petits cristaux et une diminution en ordonnée des courbes de distribution.

De plus, l'énergie de surface  $\sigma_e$  est supposés identiques pour les différents échantillons. Or, il est bien évident qu'une surface avec un repliement régulier des chaînes et une surface où le repliement s'apparente à celui du modèle du "tableau téléphonique" ne peuvent pas avoir la même valeur pour  $\sigma_e$ , celle du premier cas devant être la plus petite.

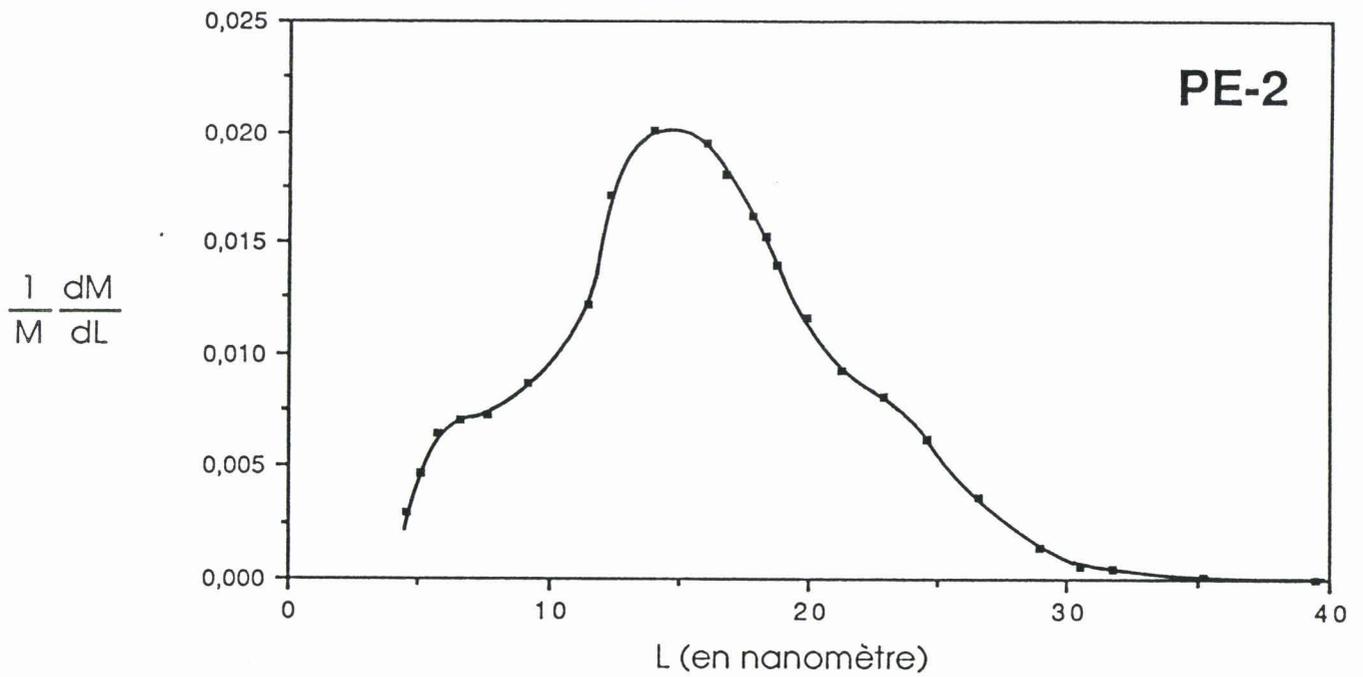
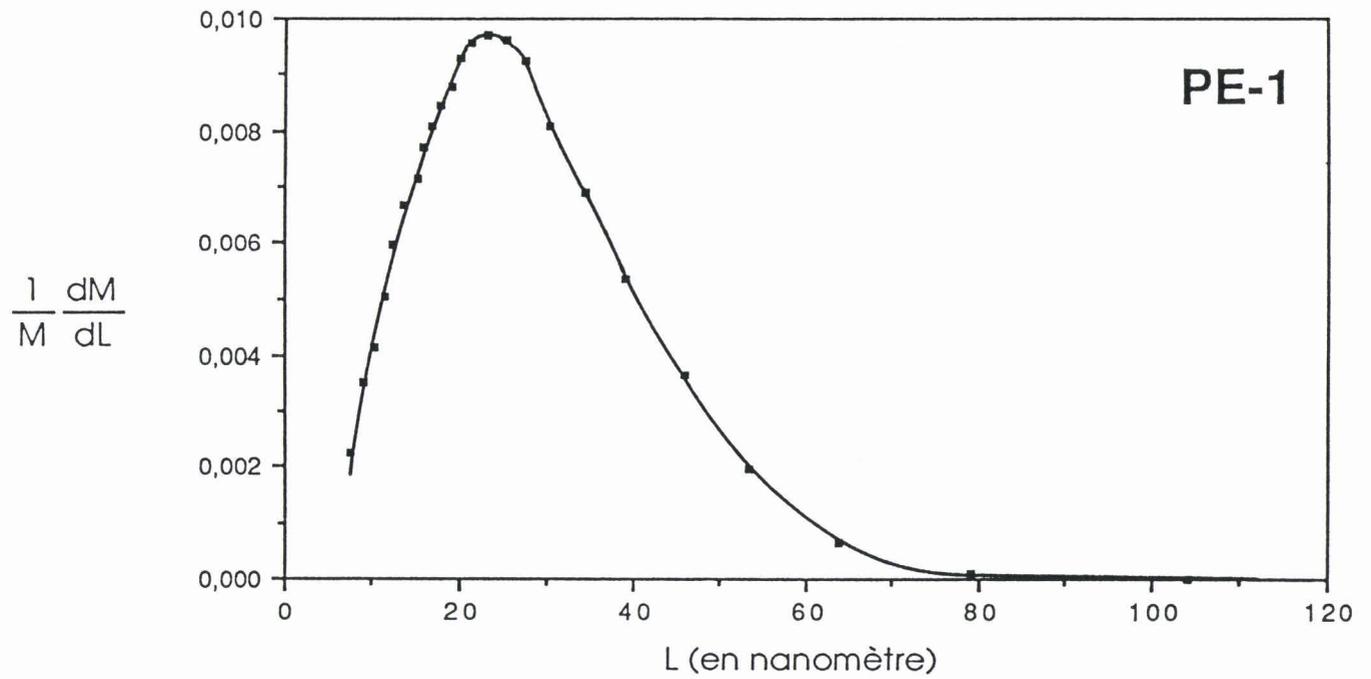


Figure 18 (à suivre)

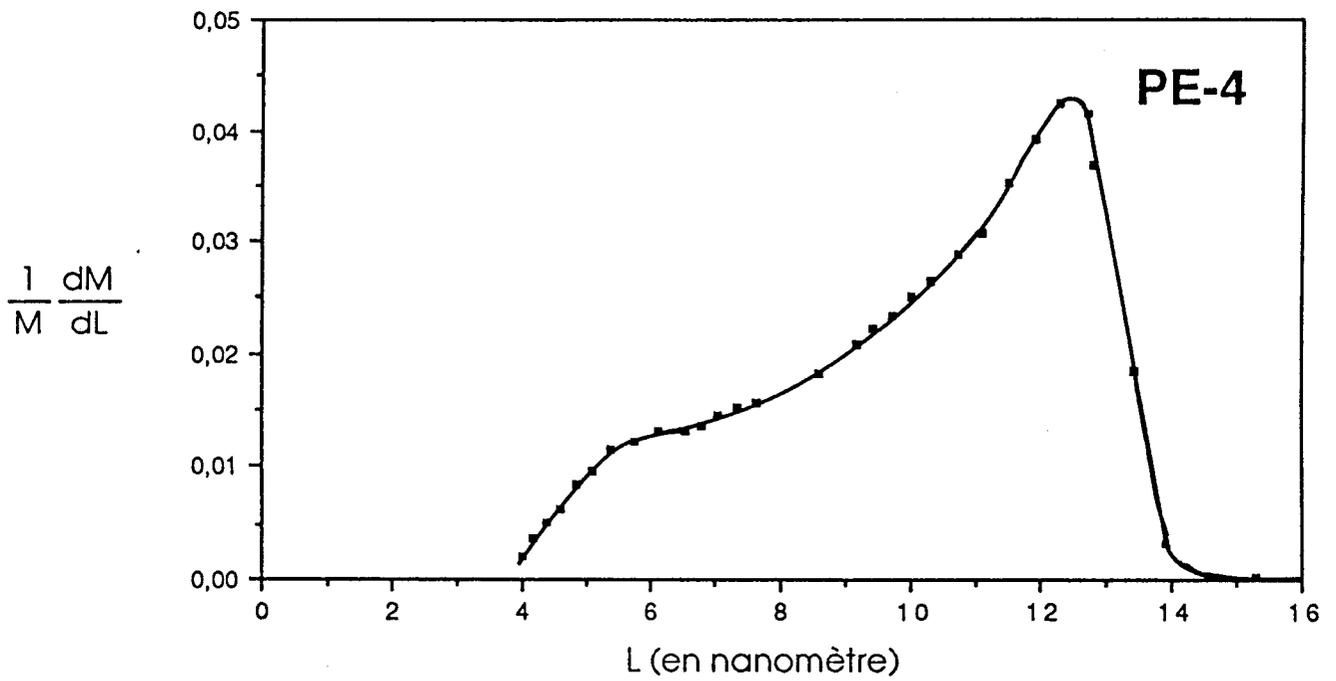
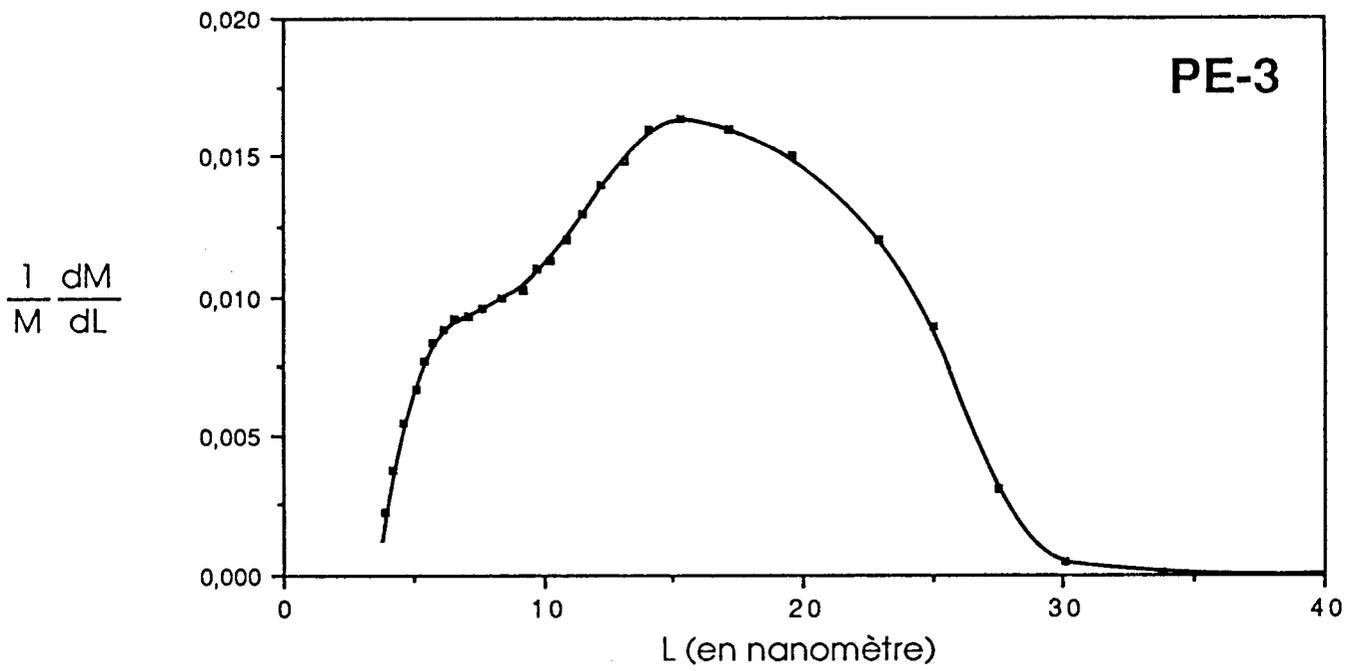


Figure 18 ( à suivre )

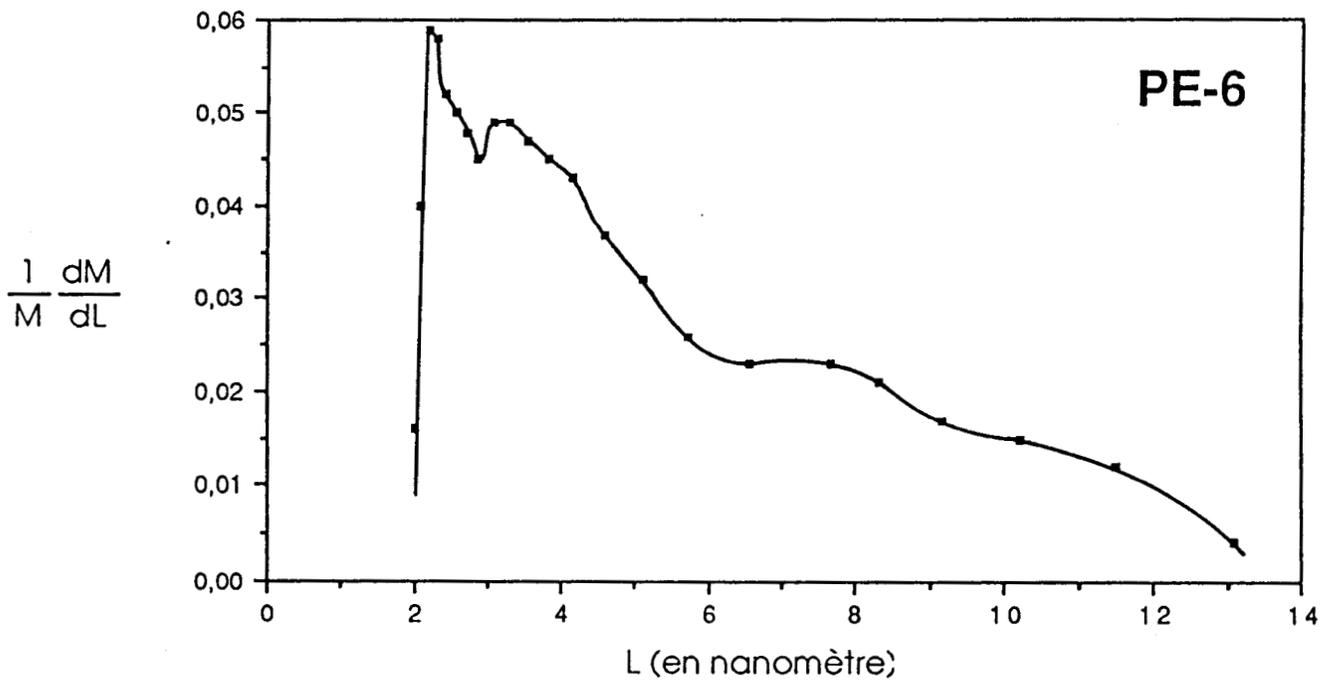
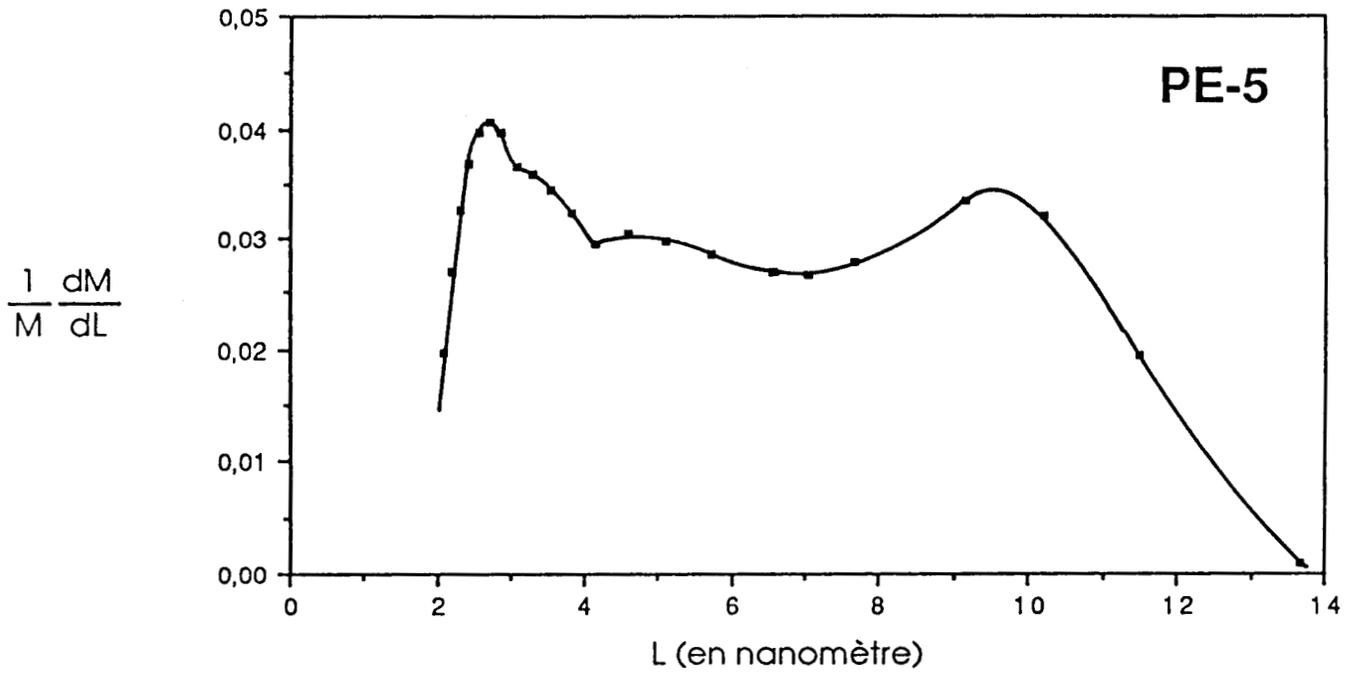
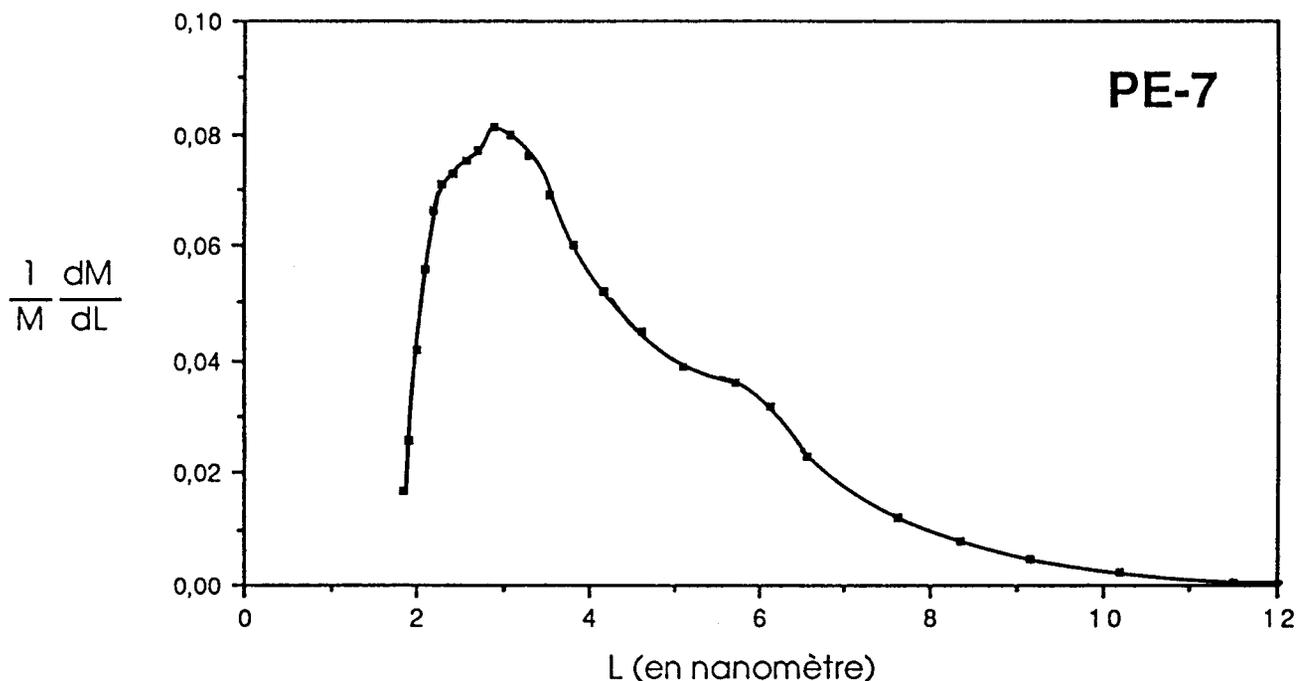


Figure 18 (à suivre)



*Figure 18 : Courbes de distribution en épaisseur des lamelles cristallines des différents produits cristallisés dans la masse*

Par conséquent, la région correspondante aux faibles valeurs de L doit être utilisée avec circonspection, et l'apparition d'une deuxième population de cristaux de très faible taille, notamment pour les copolymères PE-5, PE-6 et PE-7 peut n'être qu'artificielle.

Produit	L (SAXS)	L (distribution)
PE-1	20,5	21,5
PE-2	17,5	16
PE-3	14,5	15,5
PE-4	11,5	12,5
PE-5	8,5	9,5

*Tableau 3 : Comparaison entre les valeurs de l'épaisseur des cristaux obtenues par SAXS et par les courbes de distribution, les épaisseurs sont données en nm.*

Cependant, les courbes obtenues sont tout à fait exploitables, ainsi les valeurs de L correspondant à la position des maxima des pics

de distribution sont comparables à celles obtenues par diffraction X aux petits angles<sup>1</sup> (SAXS)(confer tableau 3) ce qui tend à confirmer la validité du modèle.

Pour les PE-6 et PE-7, les courbes de distributions ne présentent pas de pics prépondérants quand les épaisseurs les plus faibles de L sont écartées. De même, la détermination précise d'une longue période par SAXS n'est pas possible pour ces deux produits étant donnée la forme diffuse du halo présente sur les clichés de diffraction.

#### A . 5 - Population cristalline multimodale

Les nombreux pics des thermogrammes de fusion sont à relier à des cristaux de stabilité thermodynamique différente causant les différences de température de fusion. Les phénomènes de fusion recristallisation souvent observés dans la littérature ne sont pas responsables de ces pics. En effet, diverses expériences effectuées à des vitesses de chauffe plus importantes n'ont pas provoqué la disparition des pics sur les thermogrammes. Ainsi, l'observation de ces courbes laisse penser que lorsque la teneur en 1-butène augmente, de nouvelles populations cristallines de perfection moindre apparaissent. Ceci est confirmé par l'examen des thermogrammes de cristallisation de la figure 19. Ainsi le PE-1 présente un pic unique, alors que pour les autres produits plusieurs sont observables.

En outre, les enthalpies de fusion sont légèrement supérieures aux enthalpies de cristallisation. En effet, les thermogrammes de cristallisation sont obtenus immédiatement après un passage de 10 minutes à  $T_f + 10$  gommant ainsi l'histoire thermique antérieure de l'échantillon. Par contre, les thermogrammes de fusion ont été effectués sur des produits ayant séjourné plusieurs jours à la température ambiante, ce qui nécessairement a introduit un phénomène de vieillissement favorable à une augmentation du taux de cristal<sup>2</sup>.

Tout ceci concourt à affirmer l'existence de plusieurs populations cristallines morphologiquement différentes:

---

<sup>1</sup> Seguela, R.; Rietsch, F. *J. Mat. Sci.*, **1988**, 23, 415

<sup>2</sup> Bhateja, S.K. *Polymer*, **1982**, 23, 654

Decandia, F.; Vittoria, V.; Peterlin, A. *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **1985**, 23, 1217

Alamo, R.G.; McLaughlin, K.W.; Mandelkern, L. *Polym. Bulletin*, **1989**, 22, 299

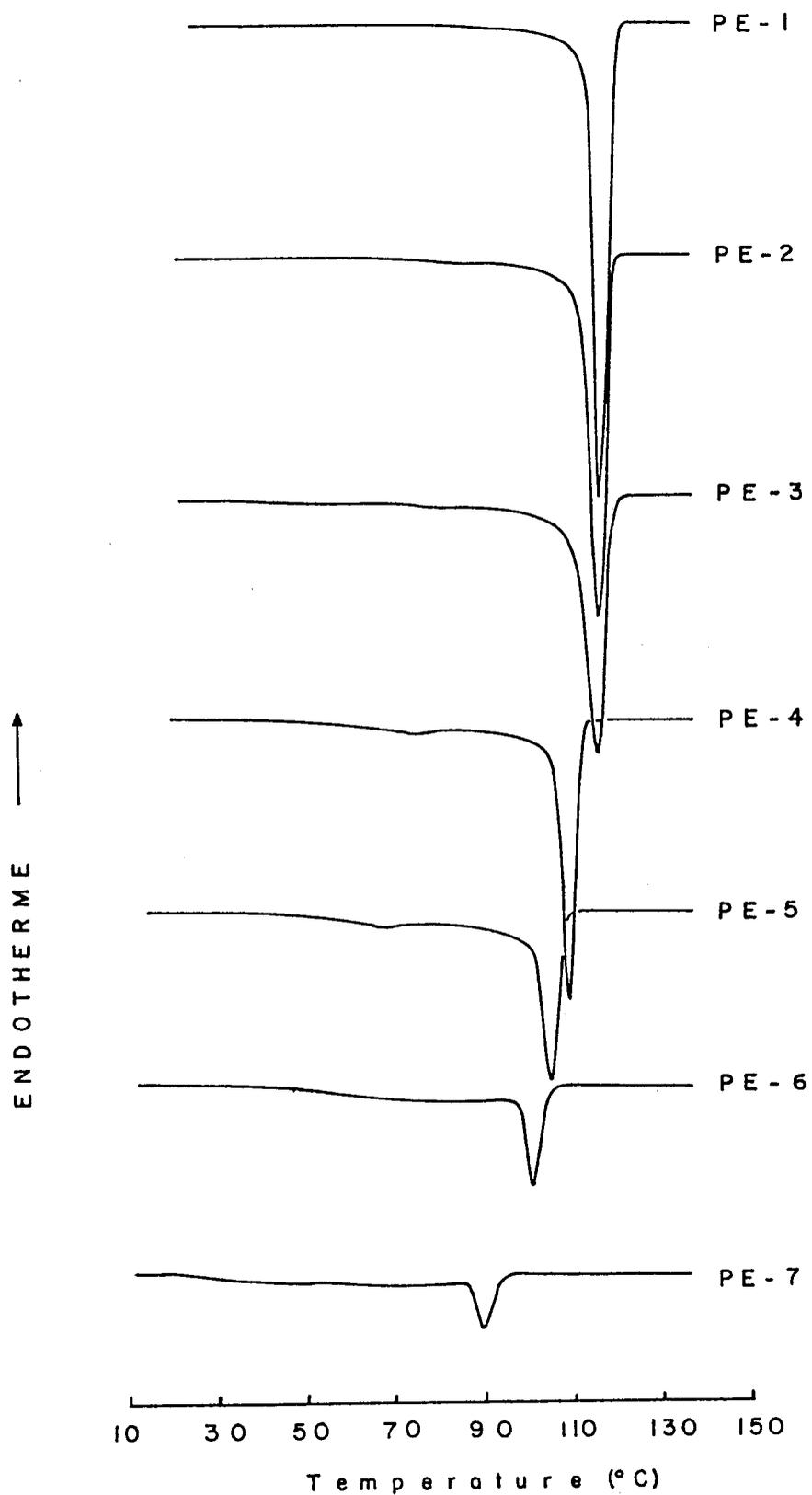


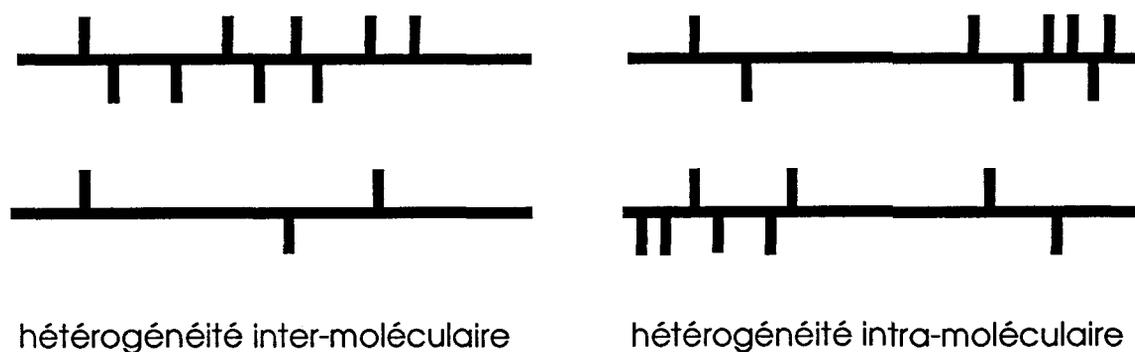
Figure 19 : Thermogrammes de cristallisation des différents échantillons

- les cristaux fondant à haute température sont les plus parfaits et de tailles les plus importantes. Ils sont formés des chaînes contenant peu de motifs comonomères.
- les autres correspondant aux zones riches en comonomère sont petits et relativement imparfaits; leur structure s'apparente à celle du micelle frangé<sup>1</sup>.

Cette conclusion conforte une déduction précédemment formulée: la répartition des comonomères n'est pas homogène. Cette hétérogénéité peut être d'origine inter ou intra-moléculaire comme cela est illustré sur la figure 20:

- dans le premier cas, il existerait au sein du matériau des chaînes riches et d'autres pauvres en 1-butène
- dans le second cas, sur une même chaîne, seraient présentes des zones comportant beaucoup et peu de comonomères.

De nombreux auteurs se sont penchés sur le problème. Les techniques de fractionnement ont permis de trancher entre ces deux possibilités. Les différentes méthodes de fractionnement sont basées sur le fait que le point de fusion,  $T_f$ , ou la température de cristallisation,  $T_c$ , sont directement reliés au degré de branchement des chaînes ou du taux de comonomères .



*Figure 20 : Représentation schématique de la différence entre les hétérogénéités inter-moléculaire et intra-moléculaire*

Un exemple de ces techniques est le fractionnement par élution en élévation de température qui se déroule en deux étapes. Dans un premier temps, un refroidissement lent d'une solution diluée en polymère donne lieu à une cristallisation sur une surface. Ensuite, une élution

<sup>1</sup> Mathot, V.B.F.; Pijpers, M.F.J. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1990, 39, 979

continue du polymère dissout est pratiquée au cours d'une élévation contrôlée de la température. A une température donnée, la solubilité d'une fraction du polymère semi-cristallin est reliée à son taux de branchement et donc à sa teneur en phase cristalline<sup>1</sup>.

L'emploi de cette technique a permis de séparer différents types de copolymères en plusieurs fractions, ayant chacune la propriété remarquable de ne présenter qu'un seul pic de fusion en analyse enthalpique différentielle. Ceci est une évidence que l'hétérogénéité est pour une large part d'origine inter-moléculaire<sup>2</sup>. En effet, si l'hétérogénéité est uniquement confinée à l'intérieur des chaînes, les différentes fractions doivent elles aussi être source d'une fusion à pics multiples. Les copolymères en question s'apparentent donc à des mélanges de copolymères de l'éthylène présentant des pourcentages très différents en taux de comonomères allant du type non ou peu cristallisable à celui d'un polyéthylène haute densité. Les thermogrammes de fusion des différents copolymères étudiés dans ce travail ayant plusieurs pics sont donc la somme de thermogrammes monopics représentatifs chacun d'une teneur spécifique en comonomère.

Cette hétérogénéité est certainement due au catalyseur ou aux conditions dans lesquelles a été pratiquée la polymérisation. Ainsi, la catalyse hétérogène à base de titane<sup>3</sup> employé pour certains PELBD apporte deux sites réactifs différents responsables d'une distribution bimodale en branchement. Il a été suggéré d'autre part<sup>4</sup> que dans les premières phases de la copolymérisation, les chaînes ayant peu de comonomères en leur sein sont formées, conséquemment à la haute réactivité du monomère éthylène. Ensuite, lorsque la réaction se poursuit, la concentration en éthylène diminue et la polymérisation consomme de plus en plus les comonomères 1-butène. Ceci entraîne une hétérogénéité intramoléculaire qui ne correspond pas aux ana-

---

<sup>1</sup> Wild, L.; Ryle, T.R.; Knoblock, D.C.; Peat, I.R. *J. Polym. Sci. Phys. Ed.* , **1982**, *20* , 441

<sup>2</sup> Mathot, V.B.F.; Pijpers, M.F.J. *J. Appli. Polym. Sci.* , **1990**, *39* , 979

Mirabella, F.M.; Ford, Jr and E.A. *J. Polym. Sci. Phys. Ed.* , **1987**, *25* , 777

Schouterden, P.; Groeninckx, G.; Van der Heijden, B.; Jansen, F. *Polymer*, **1987**, *28*, 2099

Schouterden, P.; Vandermarliere, M.; Rieckel, C.; Koch, M.H.J., Groeninckx, G.

Reynaers, H. *Macromolecules* , **1989**, *22* , 237

<sup>3</sup> Usami, T.; Gotoh, Y.; Takayama, S. *Macromolecules* , **1986**, *19* , 2722

Kakugo, M; Miyatake, T.; Mizunuma, K. *Macromolecules* , **1991**, *24* , 1469

<sup>4</sup> Wilfong, D.L.; Knight, G.W. *J. Polym. Sci. Phys. Ed.* , **1990**, *28*, 861

lyses physico-chimiques et ne semble donc pas être un phénomène prépondérant.

## B . Etudes calorimétriques des gels secs

Dans le cas des gels secs, la dilution joue fortement sur la forme des courbes de fusion. Ainsi, le taux de cristal augmente avec la dilution, du fait d'une cristallisation facilitée par la mobilité accrue consécutive à la mise en solution .

Concentration en polymère	PE-1	PE-2	PE-3	PE-4	PE-5	PE-6	PE-7
0,1	-	-	-	70,7	60,7	44,1	42
0,2	-	81,3	-	69,4	-	42,1	-
0,3	79,3	81,3	-	67,2	55,8	38,3	41,8
0,5	77,7	70,9	-	64,8	52,4	37,8	40,5
0,7	76,9	66,9	-	57,8	49,9	35,9	37,9
0,9	71,9	67,1	-	52,5	47,4	33,4	36,7
1,0	72,3	67,4	62	54,8	47,6	34,5	32,9

*Tableau 4 : Taux de cristal des gels secs des copolymères*

Le tableau 4 montre que les phénomènes de dilution modifient considérablement le processus de cristallisation. L'étude qui suit portera sur un seul produit de la gamme des sept copolymères, en l'occurrence le PE-6. Les conclusions seront ensuite généralisées à l'ensemble des sept copolymères.

### B . 1 - Etude des gels secs du PE-6

Dans les cas des copolymères ayant un taux de comonomère 1-butène élevé, comme le PE-6, l'allure des thermogrammes change de façon importante en fonction de la dilution, comme le montre la figure 21. La plage de température de fusion très large est la conséquence d'une distribution multimodale en épaisseur des cristaux. Le thermogramme du produit résultant d'une cristallisation dans la masse met en évidence la présence de deux populations de cristaux

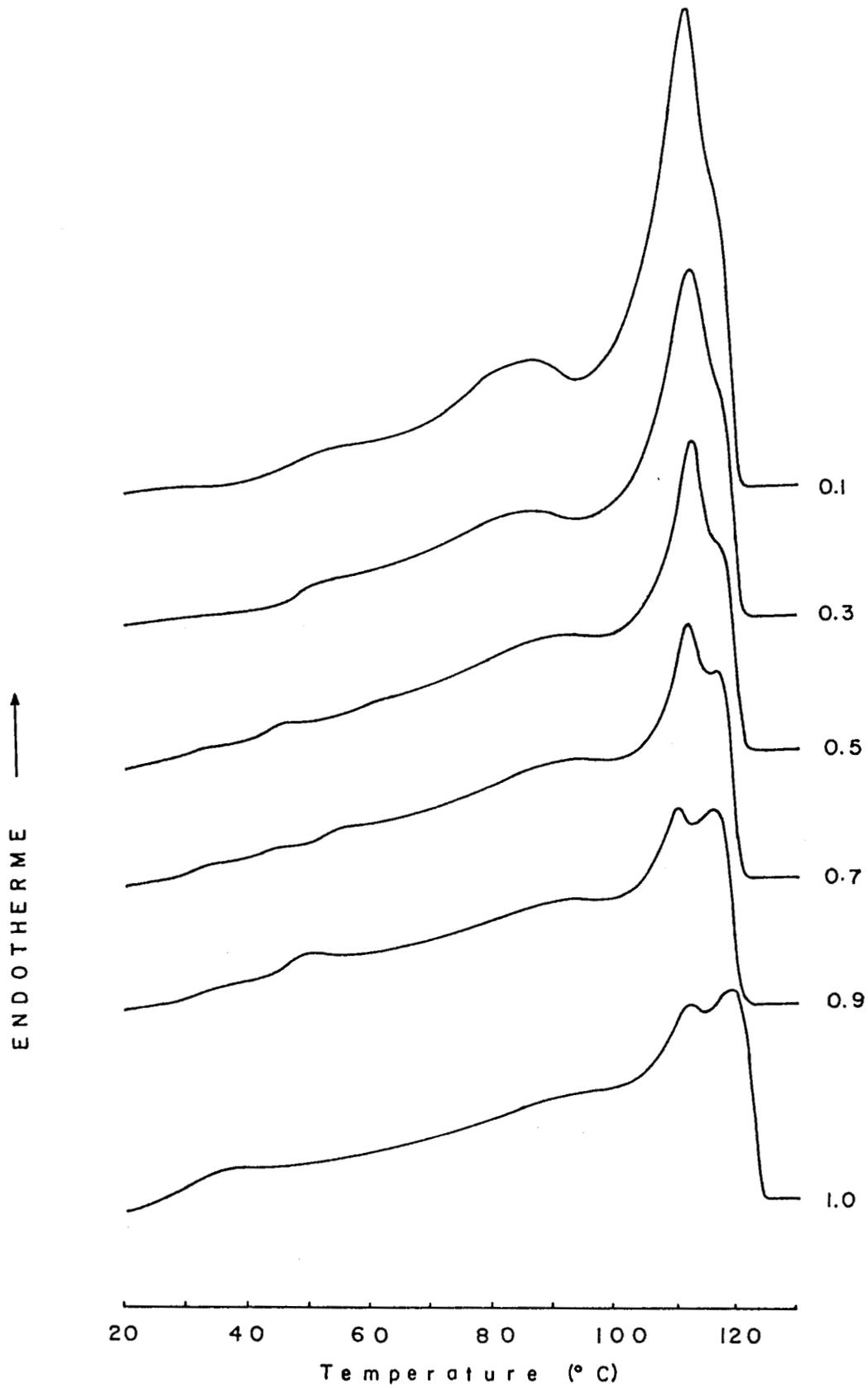


Figure 21 : Thermogrammes de fusion du PE-6 à différentes concentrations massiques en polymère.

fondant à des températures approximatives de 113 et 118 °C et un agrégat de cristaux ayant une perfection moindre fondant entre la température ambiante et 100°C.

Des modifications notables aux thermogramme de fusion apparaissent lorsque le taux de dilution varie. Ainsi, plus la concentration initiale en polymère est faible et plus la queue de fusion à basse température se réduit au profit des pics de température plus élevée. La prédominance progressive du pic de fusion à 113 °C montre que la cristallisation en solution favorise une réduction de la distribution en taille des cristaux et une augmentation de la perfection de ces derniers.

Par contre, la population cristalline qui fond vers 120 °C ne semble pas être affectée par la dilution.

L'augmentation de la mobilité des chaînes macromoléculaires consécutive à l'effet de dilution est responsable d'une augmentation du taux de cristal. Thermodynamiquement, l'état le plus stable correspond à des cristaux fondant à haute température, or pour une cristallisation dans la masse ou pour les dilutions faibles où la mobilité est moins grande, cet état ne peut pas être atteint pour des raisons d'ordre cinétique. La cristallisation s'effectue plus rapidement que les mouvements diffusionnels à longue distance. Chaque partie de la molécule est cristallisée près de l'endroit où elle se situait précédemment dans le fondu ou la solution.

Cela a des conséquences sur la surface de repliement. Ainsi, pour les solutions concentrées et pour le produit cristallisé dans la masse la cristallisation intermoléculaire des chaînes profondément interpénétrées sera à l'origine d'une majorité de repliements irréguliers ou de molécules liantes intercristallines. Par contre, pour les solutions diluées, les cristaux ont des repliements plus réguliers en raison de l'éloignement des chaînes qui favorise une cristallisation intramoléculaire.

Cela peut être mis en évidence en suivant la variation de  $\sigma_e$  avec le taux de dilution, en sachant que  $\sigma_e$  est d'autant plus petit que le repliement est régulier. La méthode d'analyse proposée par Alberola et précédemment employée dans le chapitre A - 3 va fournir ce type de renseignement. En effet, la relation 5 permet de relier les grandeurs physiques: température  $T$ , épaisseur des cristaux  $L$  et énergie de surface  $\sigma_e$ . Ainsi, il est possible en utilisant  $\sigma_e$  comme paramètre ajustable de chercher à égaler la valeur de l'épaisseur

correspondant au maximum de la courbe de répartition en masse des épaisseurs des cristaux avec celle déterminée par diffraction X aux petits angles, cette dernière est donnée par:

$$L_c = D_{RX} \frac{\rho}{\rho_c} X_c \quad (15)$$

où  $D_{RX}$  représente la longue période du gel sec,  $\rho$  sa densité,  $\rho_c$  la densité du cristal parfait et  $X_c$  le taux de cristal.

Les valeurs de  $\sigma_e$  pour lesquelles se produit l'égalité sont rapportées dans le tableau 5. La valeur de  $\sigma_e$  correspondant à une cristallisation dans la masse n'est pas donnée dans ce tableau, faute de n'avoir pas pu déterminer  $D_{RX}$  avec précision.

Concentration en polymère	$L_c$ (en nm)	$\sigma_e$ (en J m <sup>-2</sup> )
0,10	5,8	0,061
0,20	5,7	0,059
0,30	6,2	0,062
0,50	8,0	0,080
0,70	9,2	0,092
0,90	9,6	0,105

*Tableau 5 : Détermination des valeurs de  $\sigma_e$  en fonction de la concentration initiale en polymère du PE-6*

Le tableau 5 montre clairement que dans le cas du PE-6,  $\sigma_e$  augmente avec la concentration initiale en polymère. Cela correspond à une transformation d'une macroformation de chaînes repliées régulièrement à une macroformation de type micelle frangé. Toutefois, une forte proportion de repliement demeure, même pour les fortes concentrations puisque d'après Zachmann<sup>1</sup> l'énergie de surface d'un micelle frangé est de l'ordre de 0,2 J m<sup>-2</sup>.

Bien que cette méthode ne prenne pas en ligne de compte les variations des énergies de surface et des enthalpies de fusion avec la

<sup>1</sup> Zachmann, H.G. *Pure Appl. Chem.*, 1974, 38, 79

température, les valeurs de  $\sigma_e$  déterminées par ce procédé semblent cohérentes. En effet, pour les fortes dilutions les valeurs d'énergie de surface correspondent à un repliement de type adjacent, ce qui confirme le fait que l'augmentation de mobilité consécutive à la dilution facilite le repliement régulier des chaînes.

D'autre part, il convient de noter pour la suite que pour les gels secs l'épaisseur des cristaux diminue lorsque la concentration initiale en polymère décroît (*confer* tableau 5).

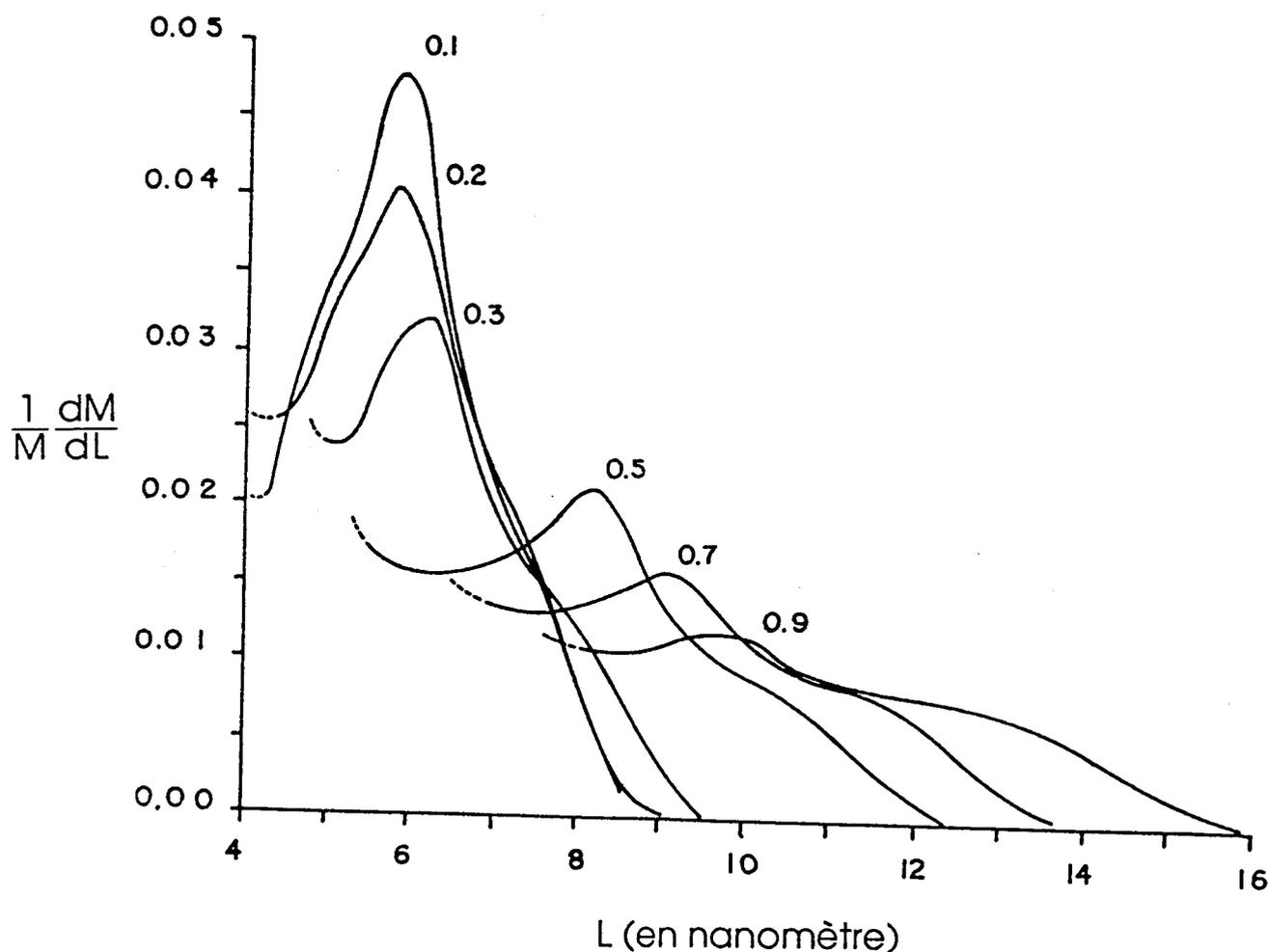


Figure 22 : Courbes de distribution en épaisseur des lamelles cristallines du PE-6 à différentes concentrations en polymère.

Les courbes de répartition en masse de l'épaisseur des cristallites, calculées avec les valeurs d'énergie de surface corrigées du tableau 5, sont représentées sur la figure 22 .

Il est à remarquer que lorsque la concentration en polymère augmente, les gels secs du PE-6 ont tendance à passer d'une répartition de la population cristalline ne présentant qu'une seule famille de faible épaisseur de lamelle à une autre possédant deux familles dont celle ayant la plus faible épaisseur diminue au profit de la seconde. Cela était déjà notable sur les thermogrammes de fusion de la figure 21.

Sur la figure 22, la partie des courbes de distribution en épaisseur des lamelles pour les faibles valeurs de  $L$  n'a pas été représentée car dans ce modèle les variations de  $\Delta H_f^0$  et  $\sigma_e$  avec la température ne sont pas intégrées, ce qui fausse le calcul des valeurs de la distribution de façon importante aux basses températures .

#### **B . 2 - Généralisation aux différents copolymères:**

Dans l'intégralité des cas rencontrés, la température maximum du pic de fusion et la forme des thermogrammes de fusion des gels secs sont affectées par la concentration initiale en polymère. Ainsi, l'augmentation de la dilution s'accompagne toujours dans le cas des copolymères employés d'un accroissement de la teneur en phase cristalline.

Pour les polyéthylènes linéaires très basse densité (cas des PE-6 et PE-7) qui présentent plusieurs pics de fusion sur leur thermogrammes, la dilution favorise la réduction progressive de la quantité de cristallites fondant à basse température au profit de cristaux fondant à haute température. La température maximum du pic de fusion  $T_f^{\max}$  croît avec la dilution.

Pour les autres copolymères ayant une teneur en comonomère plus faible et qui ne présentent qu'un seul pic sur leur thermogramme, l'aire de celui-ci augmente progressivement avec la dilution, car il y a augmentation de la proportion de phase cristalline.

Par contre, la température  $T_f^{\max}$  n'augmente pas progressivement avec la dilution. En fait, elle augmente dans un premier temps jusqu'à la concentration  $C = 0.7$  puis diminue régulièrement comme on peut le constater sur la figure 23. Cela est peut-être une conséquence des variations respectives de l'épaisseur des lamelles cristallines  $L$  et de

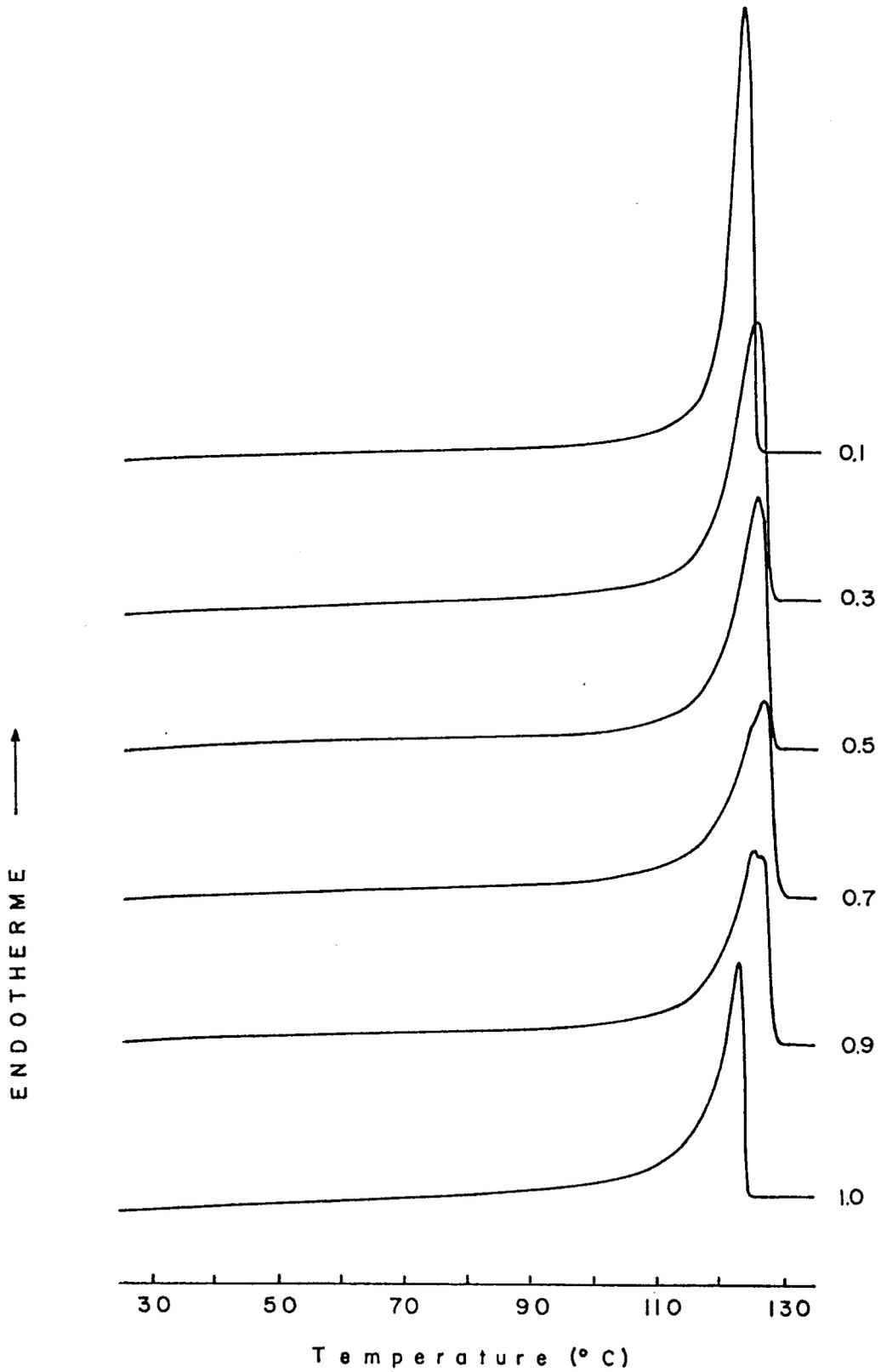


Figure 23 : Thermogrammes de fusion du PE-4 à différentes concentrations massiques en polymère

l'énergie  $\sigma_e$ . En effet, selon la relation de Thomson-Gibbs la température de fusion des domaines cristallins dépend (*confer* relation 5) du rapport de  $\sigma_e / L$ . Or, bien que ces deux paramètres diminuent tous deux quand la dilution augmente, il semble que leur rapport ne varie pas de façon monotone avec la dilution. Cela va à l'encontre du raisonnement traditionnel qui assure l'augmentation de la température de fusion avec l'épaisseur des lamelles cristallines car ce type de conclusion sous-entend que l'énergie de surface  $\sigma_e$  reste constante.

---

#### En résumé:

La morphologie et la topologie des zones cristallines sont fortement influencées par la concentration en polymère des solutions à partir desquelles sont issus les gels secs, et de manière identique par le taux de comonomère présent dans les copolymères.

La mise en solution par l'augmentation de la mobilité des chaînes macromoléculaires qu'elle entraîne favorise le repliement court et adjacent à la surface des lamelles cristallines qui se traduit par une diminution de l'énergie de surface,  $\sigma_e$ , avec l'augmentation du taux de dilution. Une tentative d'évaluation de  $\sigma_e$  a été effectuée à partir des clichés de diffraction X aux petits angles et des thermogrammes de fusion.

De plus, la mobilité accrue des molécules conséquemment à la mise en solution est initiatrice d'une augmentation de la proportion de la phase cristalline.

La cristallisation à partir d'une solution a tendance à promouvoir la création de lamelles cristallines de faibles épaisseurs qui sont susceptibles d'apporter des modifications au comportement mécanique des gels secs. Cette étude fait l'objet du chapitre suivant.

---

## **CHAPITRE IV**

### **ETUDE DE LA DEFORMATION DES GELS SECS**

Les polyéthylènes linéaires basse densité présentent un intérêt technologique certain, notamment du point de vue de leurs propriétés mécaniques<sup>1</sup> qui surpassent celles des polyéthylènes basse densité ramifiés conventionnels. De plus, sur le plan théorique, les copolymères sont utiles à la compréhension du rôle joué par les chaînes amorphes dans le processus de déformation des polymères semi-cristallins. En effet, la proportion de phase amorphe élastomère peut être modifiée en faisant varier le taux de comonomère, permettant ainsi de mettre en évidence le comportement spécifique des chaînes amorphes.

## A . Comportement mécanique des copolymères de l'éthylène au cours de l'étirage

La déformation plastique des polymères semi-cristallins et donc celle des copolymères étudiés peut se scinder en deux étapes successives qui sont :

- la création et la propagation de la striction : la structure initiale sphérolithique se métamorphose en une structure fibrillaire qui se traduit par une striction se propageant à tout l'échantillon
- le post étirage du matériau dans sa forme fibrillaire jusqu'à sa rupture

Afin de mieux comprendre le comportement élongationnel particulier des copolymères, il convient de présenter tout d'abord le processus de la transformation fibrillaire développé par Peterlin<sup>2</sup> .

### A . 1 - la transformation fibrillaire

La striction qui apparaît lors de l'étirage, signature d'une inhomogénéité dans le processus de déformation, est l'initiatrice de la structure de fibre.

Etant donnée que la morphologie sphérolitique de l'échantillon non étiré est complètement différente de cette structure fibreuse, il est

---

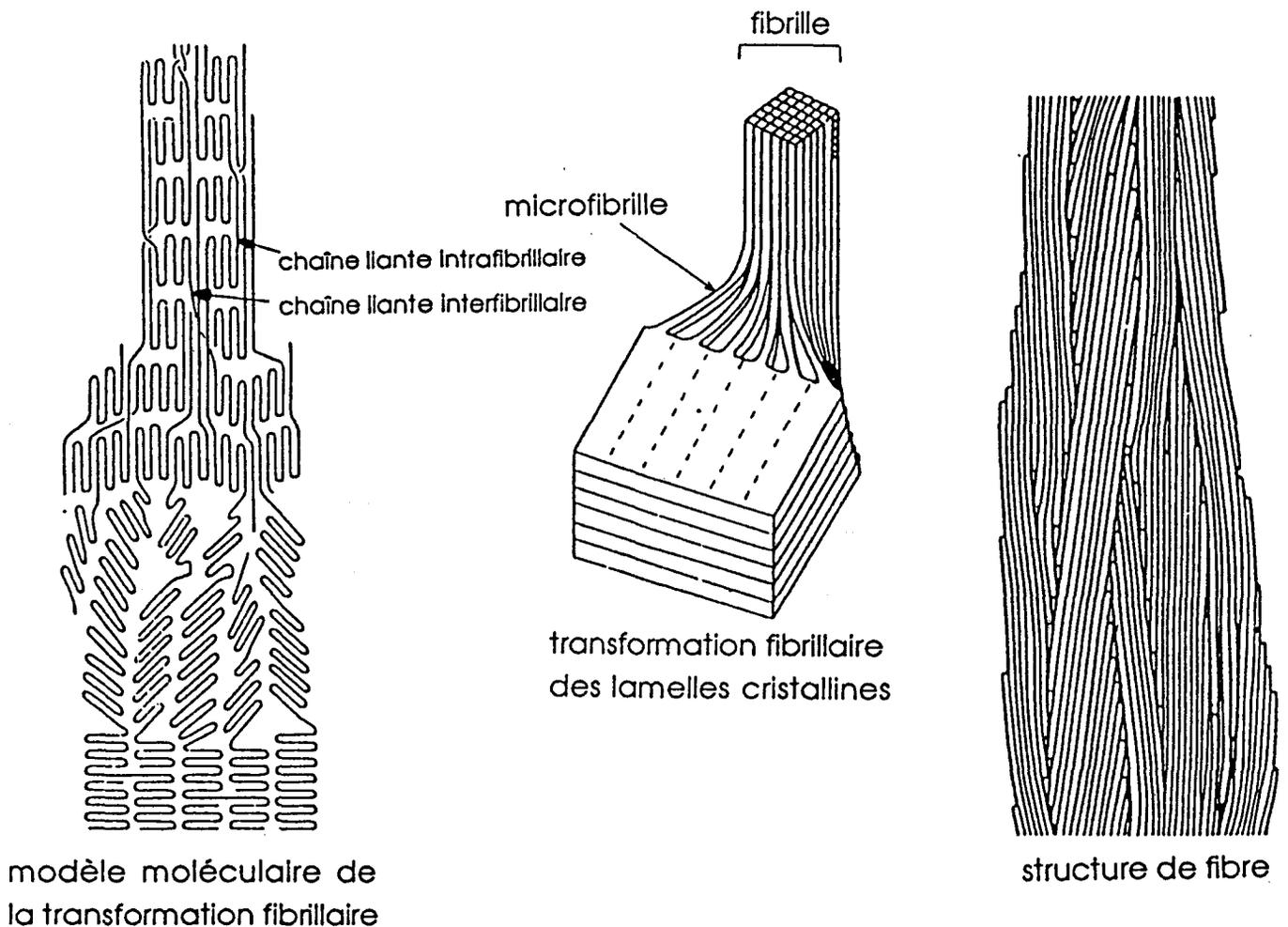
<sup>1</sup> Cappacio, G.; Ward, I.M. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn.* , **1984**, 22 ,475

Séguéla, R.; Rietsch, F. *Eur. Polym. J.*, **1984**, 20 , 765

Mirabella, F.M.; Westphal, Jr. S. P.; Fernando, P.L.; Ford, E.A.; Williams, J.G. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Sci.* , **1988**, 26 , 1995

<sup>2</sup> Peterlin, A. *"The strength and stiffness of polymers"* , ED. by A.E. Zachariades and R.S. Porter, M. Dekker Inc., N.Y., **1983**, Chap. 3 , p. 97-127

nécessaire de détruire en premier lieu les lamelles d'origine et d'incorporer leurs débris dans le matériaux fibreux. Cela peut être accompli grâce à la rotation des lamelles les positionnant dans une configuration plus favorable à leur cisaillement plastique qui s'accompagne d'une fragmentation de ces lamelles en blocs plus petits. Le réarrangement de ces blocs de chaînes repliées dans l'axe d'étirage donne lieu aux microfibrilles, éléments constitutifs de la nouvelle structure. La transformation fibrillaire est schématisée sur la figure 24.



*Figure 24 : Représentation schématique de la transformation fibrillaire selon Peterlin.*

La cohésion de la microfibrille est assurée par les chaînes liantes intrafibrillaires qui relient entre eux les différents blocs. Elles sont issues des

chaînes qui se sont dépliées au niveau des plans de fracture des lamelles. Ces chaînes se situent préférentiellement à la périphérie de la microfibrille. Plusieurs microfibrilles peuvent être initiées à partir d'une même lamelle cristalline. Celles-ci sont reliées entre-elles par des chaînes liantes interfibrillaires issues du même type de chaînes que celles assurant les liaisons intrafibrillaires.

De plus, dans la structure sphérolitique, les chaînes constituant initialement des liaisons entre lamelles voisines deviennent des chaînes liantes interfibrillaires qui assurent la cohésion entre les deux microfibrilles formées. Et, de façon globale, un paquet de lamelles parallèles dans la structure sphérolitique se transforme en une fibrille constituée par un paquet de microfibrilles liées.

Les fibrilles sont aussi reliées entre-elles par des chaînes liantes interfibrillaires provenant des chaînes assurant avant la striction la cohésion entre paquets de lamelles ou entre sphérolites.

Au cours de la transformation fibrillaire, il se produit une orientation des chaînes macromoléculaires qui entraîne une augmentation très importante des propriétés mécaniques.

Selon le modèle de Peterlin, la déformation plastique après la propagation de la striction, c'est à dire le post-étirage, ne peut se développer qu'axialement selon trois processus:

- un déplacement axial des fibrilles
- un déplacement axial des microfibrilles
- un cisaillement des blocs cristallins au sein des microfibrilles.

Ces trois processus de déformation dépendent étroitement de la nature (tendue ou non) et du nombre des molécules liantes inter ou intra moléculaires. Il s'ensuit un intérêt évident quant à la morphologie des phases amorphe et cristalline et la topologie des chaînes liantes. Ainsi, la topologie consécutive à la cristallisation prend toute son importance, car c'est elle qui va permettre d'expliquer le comportement à l'étirage du polymère.

### **A . 2 - Consolidation et étirabilité maximale**

Il est possible de définir un réseau global pour la déformation dont les noeuds sont de deux types:

- les enchevêtrements rejetés dans la phase amorphe

- les points de jonction entre les blocs cristallins et les chaînes amorphes.

Le premier stade de la déformation a eu comme conséquence de porter ce réseau global à un maximum d'extensibilité correspondant à l'apparition de la striction.

Le seul moyen d'étirer d'avantage l'échantillon est de réduire le nombre des noeuds ou d'augmenter la longueur des chaînes tendues entre ces divers noeuds.

Certains auteurs comme Grubb<sup>1</sup> supposent que les chaînes se désenchevêtrent progressivement au cours de la déformation. Or comme les enchevêtrements se situent en dehors de la phase cristalline, une diminution du nombre d'enchevêtrements couplée à une forte orientation des chaînes amorphes dans le sens de la déformation doit s'accompagner d'une augmentation du taux de cristal et de la formation de cristaux fibrillaires de très grande longueur ayant une structure du type "shish kebab". Cette structure n'étant pas observable dans le cas des LLDPE, il est peu probable que la poursuite de la déformation s'accomplisse via une réduction du nombre d'enchevêtrements. En outre, dans cette hypothèse, la température et la vitesse de déformation auraient une influence considérable sur l'étirabilité maximale, ce qui n'est pas le cas.

Dans le modèle de Peterlin, la déformation de la structure fibrillaire procède essentiellement par le glissement des fibrilles les unes par rapport aux autres qui induit par les chaînes liantes un cisaillement des fibrilles et par conséquent le mouvement des microfibrilles. Ce mouvement résulte d'un processus de dépliage partiel des chaînes au niveau des blocs cristallins qui favorise un accroissement de la longueur des chaînes liantes interfibrillaires.

Le raisonnement suivi par Termonia et Smith<sup>2</sup> permet d'aboutir au même type de conclusion. Ces auteurs utilisent un modèle où le polymère solide est assimilé à un réseau lâche de chaînes enchevêtrées qui sont liées les unes aux autres par de nombreuses liaisons faibles de van der Waals. La déformation est simulée par une rupture aléatoire de ces liaisons par une approche de type Monte-

---

<sup>1</sup> Grubb, D.T. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1983**, *21*, 165

<sup>2</sup> Termonia, Y.; Smith, P. *Macromolecules*, **1987**, *20*, 835  
Termonia, Y.; Smith, P. *Macromolecules*, **1988**, *21*, 2184

Carlo. Les chaînes ont tendance à glisser entre les enchevêtrements ce qui a pour conséquence d'augmenter la longueur de chaîne entre enchevêtrements, étant donné l'élimination progressive des points de jonction sur la phase cristalline. Cette simulation permet d'obtenir des courbes de déformation en excellent accord avec celles obtenues expérimentalement.

Ainsi, aux forts taux d'étirement, l'essentiel du réseau efficace est constitué par les enchevêtrements. Comme il n'y a pas de désenchevêtrement notable en cours de déformation, l'étude précédente des enchevêtrements en fin de cristallisation prend donc toute son importance.

Par analogie avec la théorie de l'élasticité caoutchoutique, l'étirabilité maximale  $\lambda_{\max}$  est reliée au nombre de segments statistiques entre les noeuds du réseau (ici les enchevêtrements) grâce à la relation<sup>1</sup>:

$$\lambda_{\max} = N_e^{1/2} \quad (16)$$

De même, la contrainte peut se mettre sous la forme:

$$\sigma = \sigma_{\text{seuil plasticité}} + \frac{\rho RT}{M_e} (\lambda - \lambda^{-2}) \quad (17)$$

où la première contribution est celle nécessaire à vaincre les forces de van der Waals pour l'écoulement plastique et la seconde contribution, celle du réseau macromoléculaire qui s'étire.

Ce qui conduit à une expression pour la pente dans la zone de consolidation :

$$\left( \frac{\partial \sigma}{\partial \lambda} \right)_{\lambda \text{ grand}} = \frac{\rho RT}{M_e} (1 + 2 \lambda^{-3}) \approx \frac{\rho RT}{M_e} \quad (18)$$

Donc plus la longueur de chaîne entre enchevêtrements est grande, plus l'étirabilité maximale sera grande, et plus la pente à la consolidation sera faible.

---

<sup>1</sup> Treloar, L.R.G. "The physics of rubber elasticity", Oxford, Univ. Press London, 1967

### A . 3 - Déformation élongationnelle des différents copolymères

Sur la figure 25 sont représentées les courbes de déformation nominale des différents copolymères cristallisés dans la masse effectuées avec une vitesse de déformation initiale de  $5,4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  et à la température de  $60^\circ\text{C}$ .

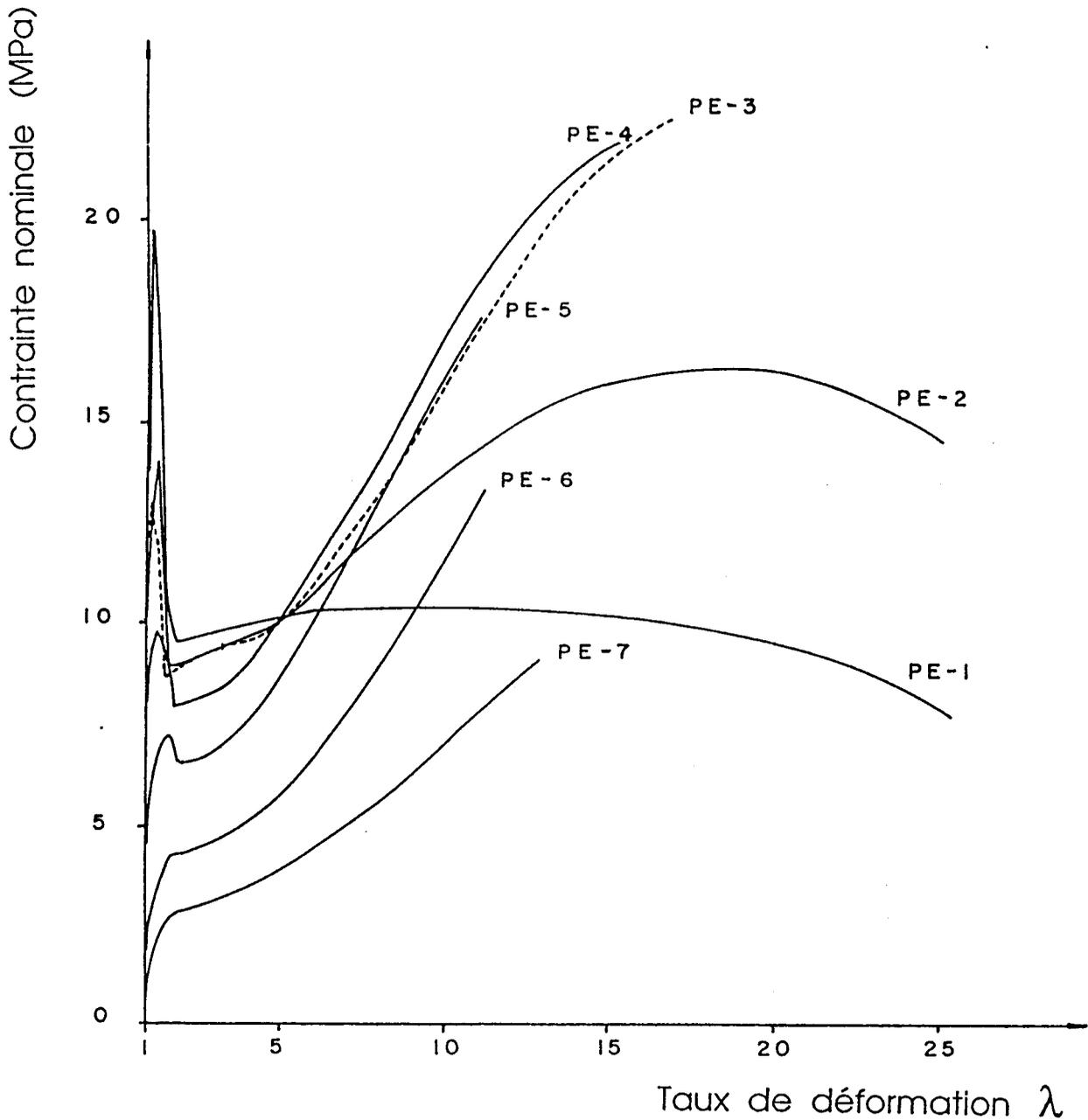


Figure 25 : Courbes de déformation nominale des différents copolymères cristallisés dans la masse.

Sur chacune des courbes de la figure 25, il est possible de distinguer quatre zones successives

- une première zone limitée qui correspond à la déformation élastique du matériau

- le seuil d'écoulement plastique qui présente un crochet significatif de la striction, cette zone étant peu marquée dans le cas des produits les moins cristallins

- le plateau d'écoulement plastique qui est plus étendu pour les polymères les plus cristallins et qui correspond à la propagation de la striction à travers l'échantillon

- la zone de consolidation qui précède la rupture: la structure fibrillaire se déforme.

Initialement, les produits ont tous la même structure sphérolitique isotrope, la proportion de phase cristalline rigide est le paramètre qui les différencie. Cela permet d'expliquer les premiers stades de la déformation, à savoir l'abaissement de la hauteur du seuil d'écoulement ainsi que la diminution de la pente à l'origine pour les polymères les moins cristallins.

De plus, lorsque le taux de comonomère croît, les lamelles cristallines avant la déformation sont plus petites et plus imparfaites par suite de la cristallisation gênée. Ainsi, la striction qui nécessite une rupture des lamelles cristallines est plus facile dans le cas des matériaux de faible densité. Le crochet de traction est ainsi moins marqué et le plateau d'écoulement plastique plus petit pour les produits de basse densité que pour ceux de haute densité où la rupture en bloc est plus difficile.

La structure fibrillaire résultant de la striction se déforme ensuite dans le stade de consolidation. La figure 25 montre que la pente de la consolidation augmente du PE-1 au PE-3 puis reste stationnaire du PE-3 au PE-5, puis diminue du PE-5 au PE-7. Comme le montrent les relations (16) et (18), l'étirabilité maximale et la pente à la consolidation sont liées au nombre de segments statistiques entre enchevêtrement,  $N_e$ . Or, les chapitres antérieurs ont permis de montrer que plus le taux de comonomère est important et plus le désenchevêtrement en cours de cristallisation est gêné, ce qui implique qu'à longueur de chaîne égale,  $N_e$  diminue quand la proportion de 1-butène augmente.

Cela permet d'interpréter le comportement aux grandes déformations des PE haute et moyenne densités, à savoir diminution

de l'étirabilité et consolidation accrue, mais pas le comportement des PE basse densité. En fait, les PE de très faible densité sont partiellement fondus à la température de la déformation de 60 °C, comme le montre les thermogrammes de fusion représentés sur la figure 10. Leur cristallinité résiduelle à cette température est faible, ce qui peut être à l'origine d'un effet de fluage en cours d'étirage et par conséquent d'une augmentation moins prononcée de la contrainte (consolidation réduite).

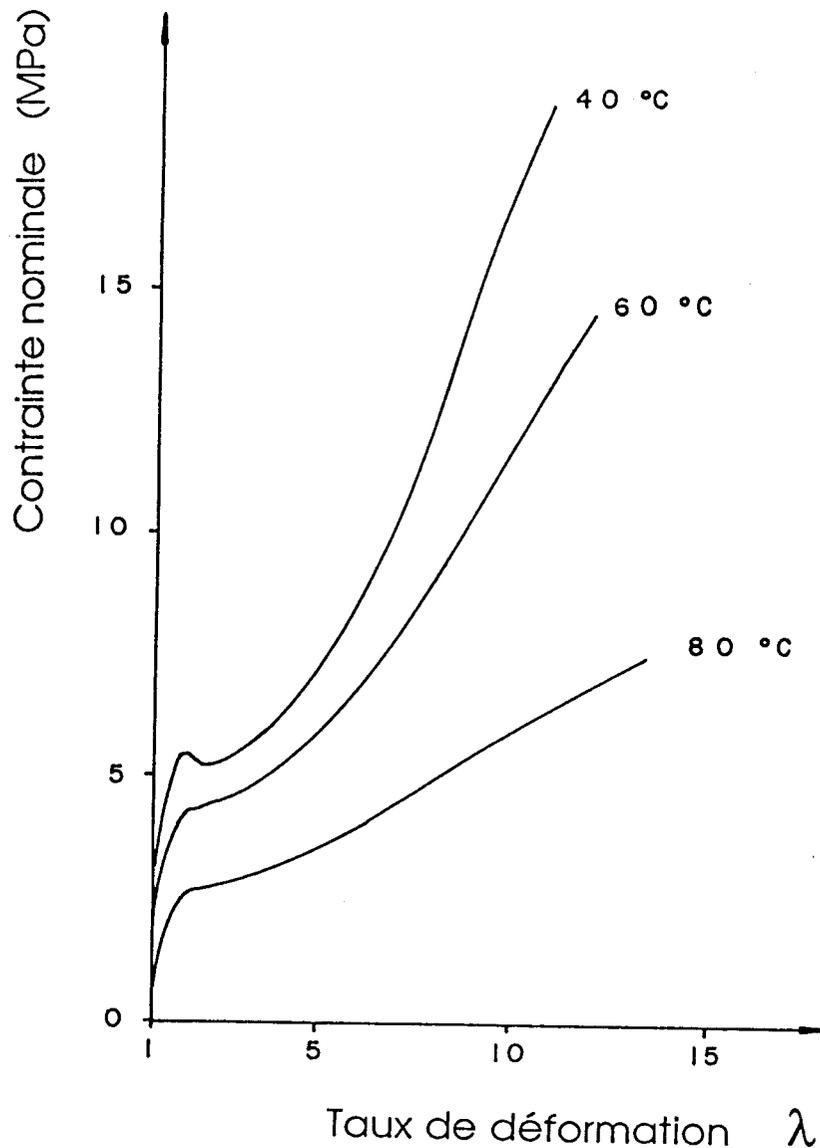
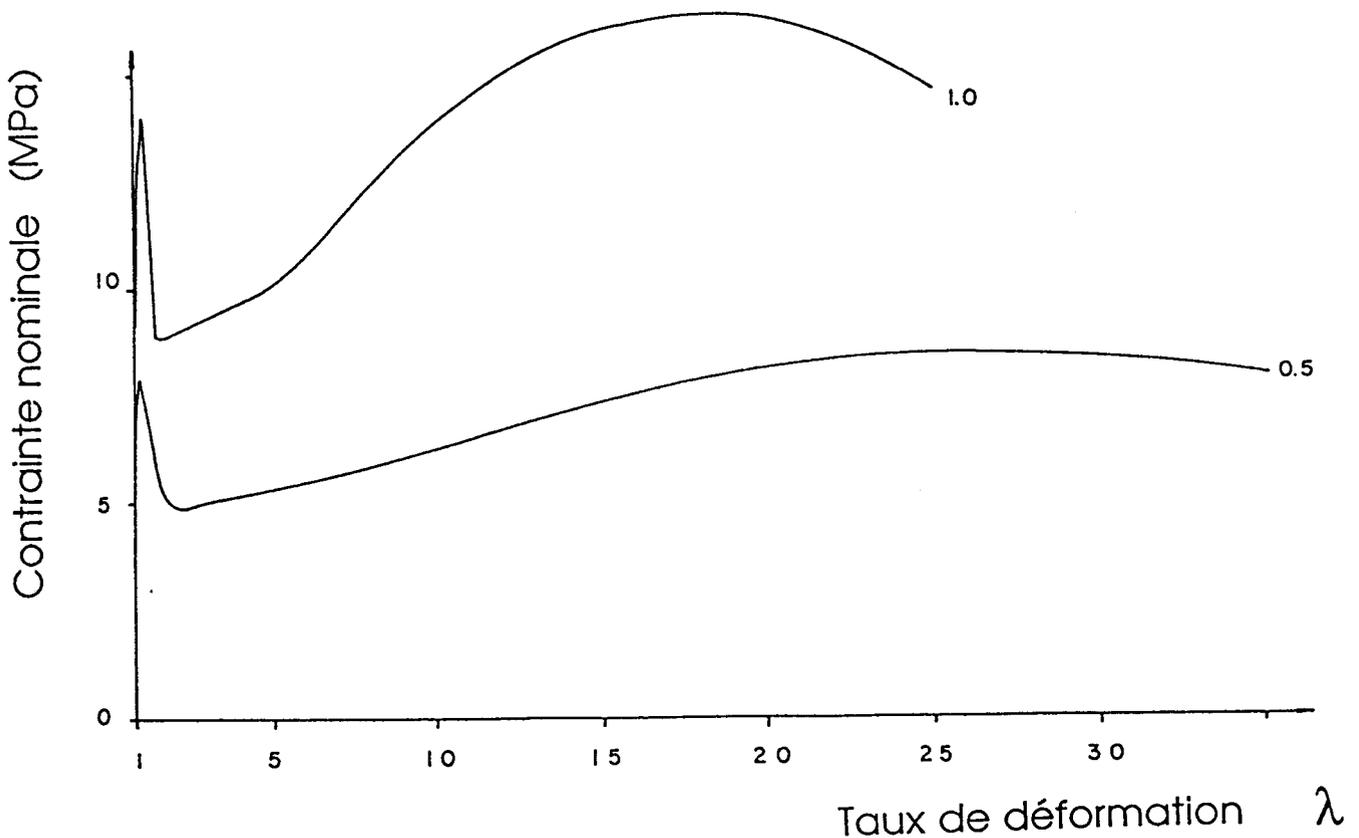


Figure 26 : Courbes de déformation nominale du PE-6 cristallisé dans la masse étiré à différentes températures.

La figure 26 montre dans le cas du PE-6 que l'augmentation de température quand elle conduit à une réduction du taux de cristal, induit effectivement une étirabilité accrue et une consolidation moins prononcée.

### B . Courbes de déformation des gels secs

Les gels secs présentent un comportement lors d'une déformation en traction différent de celui des produits cristallisés dans la masse.



*Figure 27 : Courbes de déformation nominale du PE-2 cristallisé dans la masse et en solution*

Comme le montre la figure 27, à titre d'illustration la contrainte au seuil d'écoulement plastique est plus faible, la consolidation est moins

prononcée et l'étirabilité maximale plus importante dans le cas du gel sec.

### B. 1 - Contrainte au seuil d'écoulement plastique $\sigma_y$

Les figures 27 et 28 indiquent clairement que la contrainte au seuil d'écoulement plastique diminue lorsque le taux de dilution augmente pour les PE hautes ou basses densités. Ce comportement est vérifié pour l'ensemble des sept produits employés.

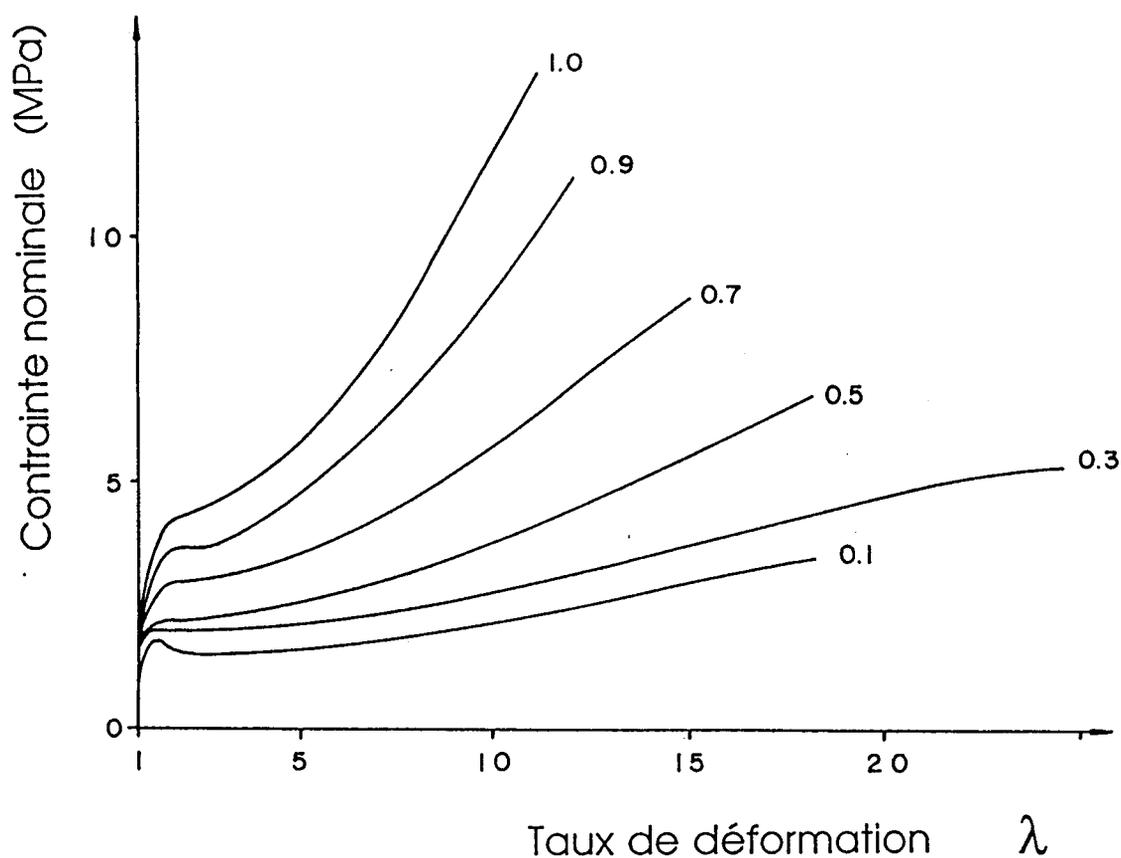


Figure 28 : Courbes de déformation nominale des gels secs du PE-6 à différentes concentrations massiques en polymère.

Généralement,  $\sigma_y$  est reliée à la proportion de phase cristalline, du simple fait que c'est cette dernière qui est plastique, la phase

amorphe étant élastomère dans la plage de température employée. Le tableau (4) indique que le taux de cristal augmente en même temps que la dilution, ce qui tendrait à provoquer un accroissement de  $\sigma_y$  avec la dilution. Or, l'expérience est tout le contraire.

Les déformations ayant été effectuées à 60 °C, une fusion partielle des zones cristallines plus importante pour les gels secs de faibles taux de dilution pourrait en être la cause, ce qui expliquerait la diminution de  $\sigma_y$ . En fait, les thermogrammes de fusion de la figure 10 indiquent que lorsque la concentration en polymère diminue, les cristaux fondant à basse température sont moins nombreux et donc qu'à la température de 60 °C, le taux de cristal des gels secs est toujours plus important aux faibles dilutions. L'effet de température n'est donc pas responsable des variations de  $\sigma_y$  avec le taux de dilution.

En fait, le seuil d'écoulement plastique correspond au moment où la structure mosaïque cristalline est cisailée et cassée en blocs plus petits. Ceci implique des mouvements dans l'épaisseur du cristal, principalement, c'est à dire dans les plans parallèles aux chaînes cristallisées. Le paramètre important est donc l'épaisseur du cristal. Dans la plupart des cas l'épaisseur du cristal et la proportion de phase cristalline varient dans le même sens et du fait même  $\sigma_y$  croît avec le taux de cristal. Par contre, ce n'est pas le cas des copolymères de l'éthylène et du 1-butène cristallisés en solution. En effet, le tableau 5 montrent que l'épaisseur moyenne des cristaux du PE-6 déterminée par SAXS diminue quand le taux de dilution devient plus important, alors que le taux de cristal croît parallèlement. Les clichés de diffraction X montrent qu'il en est de même pour les autres copolymères de la gamme. La diminution de  $\sigma_y$  est donc imputable à la diminution de l'épaisseur des cristallites. Les modèles récents de Young<sup>1</sup> et Crist<sup>2</sup> pour décrire la plasticité des polymères semi-cristallins permettent de rendre compte parfaitement de cette observation

## **B . 2 - Etirabilité maximale et consolidation**

L'influence de la cristallisation en solution sur les grandes déformations des polymères semi-cristallins est à l'origine d'un grand

---

<sup>1</sup> Young, J. *Materials forum*, **1988**, 11 , 210

<sup>2</sup> Crist, B. *Polymer communications*, **1989**, 30 , 69

nombre de travaux. Ainsi, les polyéthylènes de très hautes masses moléculaires cristallisés en solution ont fait l'objet d'une étude tout à fait remarquable de Smith et Lemstra<sup>1</sup>. Pour une concentration en polymère de l'ordre de 1%, l'étirabilité maximale est très considérablement accrue,  $\lambda_{\max} \approx 80$ , contre  $\lambda_{\max} \approx 5$ , pour le produit cristallisé à partir du fondu. Les propriétés mécaniques sont exceptionnelles, le module d'élasticité peut dépasser 100 GPa et la contrainte à la rupture 3 GPa.

Peterlin<sup>2</sup> explique que les cristaux obtenus par cristallisation en solution permettent d'aboutir à des grands taux de déformation car les lamelles cristallines sont faiblement connectées entre-elles. Ainsi, peu de molécules relient les amas de lamelles parallèles entre-eux. Il s'ensuit lors de la transformation fibrillaire la création d'un nombre restreint de molécules liantes interfibrillaires. Par conséquent, la contrainte exercée sur les fibrilles est plus faible et augmente plus lentement avec la déformation d'où une consolidation moins sévère pour les dilutions importantes. Par contre, les molécules liantes à l'intérieur et entre les microfibrilles sont peu affectées par la gélification. L'étirabilité est donc augmentée car les fibrilles sont soumises à des contraintes assez faibles qui leur permettent de résister à des déformations plus importantes. Les molécules liantes tendues et en particulier les enchevêtrements sont les premières à se briser au cours du processus de déformation, ce qui conduit à la rupture macroscopique des fibres<sup>3</sup>.

Il est possible de relier l'étirabilité maximale  $\lambda_{\max}$  à la concentration volumique en polymère  $\Phi$  et au nombre de segments statistiques entre enchevêtrements. En effet, la relation (5) de Graessley permet de relier le nombre de segments statistiques entre enchevêtrements dans la masse,  $(N_e)_{\text{masse}}$ , à celui du gel sec,  $(N_e)_{\text{gel}}$ , par l'égalité:

$$(N_e)_{\text{gel}} = \frac{(N_e)_{\text{masse}}}{\Phi} \quad (19)$$

---

<sup>1</sup> Smith, P.; Lemstra, P.J. *Colloid Polym. Sci.*, **1980**, *258*, 891

Lemstra, P.J.; van Aarle, N.A.J.M.; Bastiaansen, C.W.M. *Polym. J.*, **1987**, *19*, 85

<sup>2</sup> Peterlin, A. *Colloid & Polym. Sci.*, **1987**, *265*, 357

<sup>3</sup> van der Werff, H.; van Duynen, P.T.; Pennings, A.J. *Macromolecules*, **1990**, *23*, 2935

qui peut être combinée à la relation (16) en :

$$(\lambda_{\max})_{\text{gel}} = (N_e)_{\text{gel}}^{1/2} = \left( \frac{(N_e)_{\text{masse}}}{\Phi} \right)^{1/2} \quad (20)$$

soit encore<sup>1</sup>:

$$(\lambda_{\max})_{\text{gel}} = (\lambda_{\max})_{\text{masse}} \Phi^{-1/2} \quad (21)$$

où  $(\lambda_{\max})_{\text{gel}}$  représente l'étirabilité maximale du gel sec et  $(\lambda_{\max})_{\text{masse}}$  l'étirabilité maximale du produit cristallisé dans la masse. Cette dernière valeur comme il a été montré au paragraphe A . 2 -, varie avec la température.

La relation (21) n'est valable que dans le cas où la concentration est suffisante pour l'élaboration du réseau formé par les enchevêtrements, c'est à dire quand la concentration massique en polymère C vérifie  $C > C^*_{\text{enc}}$ . La relation permet d'expliquer les courbes de déformation des gels secs des copolymères où une forte augmentation de l'étirabilité maximale est observable du produit cristallisé dans la masse jusqu'au gel sec à 30% (*confer* figure 28). La concentration de 10% inférieure à  $C^*_{\text{enc}}$ . (voir chapitre II-C.3) est la raison du comportement singulier en traction du gel sec correspondant.

Produit	penste
PE-1	-0,51
PE-2	-0,48
PE-4	-0,55
PE-5	-0,50
PE-6	-0,57
PE-7	-0,52

*Tableau 6 : Facteur exponentiel de la relation (21) pour 6 copolymères étudiés.*

La relation (21) peut être vérifiée pour l'ensemble des copolymères employés. Ainsi, le tracé de  $\ln((\lambda_{\max})_{\text{gel}})$  en fonction

<sup>1</sup> Bastiaansen, C.W. J. *Polym Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1990**, *28*, 1475  
Smith, P.; Lemstra, P.J.; Booij, H.C. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1981**, *19*, 877

de  $\ln(\Phi)$  donne des droites ayant une pente voisine de - 0,5 comme le montre le tableau (6) et ce avec un coefficient de régression linéaire supérieur à 0,98.

Cette relation empirique se vérifie donc parfaitement pour les copolymères étudiés.

Le même type de raisonnement peut être tenu en ce qui concerne la pente à la consolidation. La relation (18) montre que la pente à la consolidation  $p_{\text{cons.}}$  varie en  $M_e^{-1}$ . De même, la relation de Graessley permet d'aboutir à:

$$(p_{\text{cons.}})_{\text{gel}} = (p_{\text{cons.}})_{\text{masse}} \Phi \quad (22)$$

Cette dernière relation permet d'expliquer pourquoi la consolidation est plus marquée dans le cas des gels secs issus de solution peu diluée.

Ces résultats confirment l'importance des enchevêtrements présents dans le copolymère après cristallisation sur le comportement mécanique aux grandes déformations.

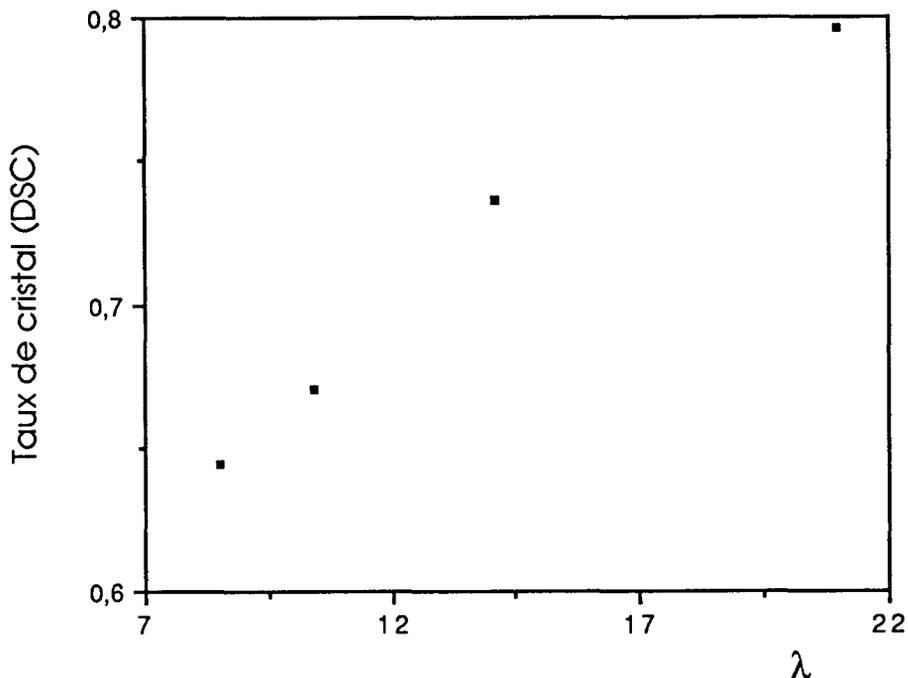


Figure 29 : Variations du taux de cristal avec le taux d'étirage pour le PE-2 cristallisé dans la masse.

D'autre part, la phase cristalline évolue au cours de la déformation. Ainsi, l'analyse enthalpique différentielle met en évidence un resserrement très net du pic de fusion et un léger décalage de 2 à 4 degrés vers les hautes températures pour les fibres étirées dix fois. Les pics multiples sont conservés même si leurs hauteurs relatives peuvent varier. Le taux de cristal augmente de façon sensible avec le taux d'étirage comme le montre la figure 29 dans le cas du PE-2 cristallisé dans la masse. Les cristaux les plus petits sont incorporés aux cristaux de plus grande épaisseur au cours de la transformation fibrillaire. L'étirage est donc assimilable à un effet de recuit qui augmente l'épaisseur moyenne des blocs cristallins.

### C . Particularité du seuil d'écoulement plastique

Les copolymères employés ont un comportement particulier au seuil d'écoulement. En effet, ils présentent de façon systématique deux pics plus ou moins bien marqués sur le crochet de traction<sup>1</sup>.

Ce phénomène a déjà été observé par Popli et Mandelkern<sup>2</sup> pour des polyéthylènes linéaires et linéaires basses densités. Ils avancent l'hypothèse que ce double pic est la conséquence d'une large distribution en épaisseur des lamelles cristallines. Cela suppose que chaque famille de cristaux présente un seuil d'écoulement plastique différent. Cela pourrait donc s'appliquer au cas des PE-5 à PE-7 qui présentent ce type de distribution étendue (*confer* figure 18 ). Cependant, il paraît douteux que les différentes lamelles cristallines qui sont fortement connectées les unes aux autres puissent entamer individuellement un processus plastique pour conduire à un double seuil d'écoulement. Il est plus probable qu'une large distribution en épaisseur des lamelles cristallines favorise l'émergence d'un crochet de traction unique mais très étendu. Par ailleurs, les PE-1 et PE-2 présentent aussi un double seuil d'écoulement plastique bien que l'épaisseur de ces lamelles cristallines soit faiblement dispersée si l'on en juge par leur pic de fusion très étroit représenté sur la figure 17.

---

<sup>1</sup> Seguela, R.; Rietsch, F. *J. Mat. Sci. Letters*, 1990, 9, 46

<sup>2</sup> Popli, J.; Mandelkern, L. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1987, 25, 441

Par conséquent, l'origine de ce double seuil doit être différente. En effet, ce phénomène est commun à tous les copolymères employés quel que soit leur taux de cristal. Il dépend fortement des conditions dans lesquelles sont effectuées la déformation, notamment la température et la vitesse<sup>1</sup>.

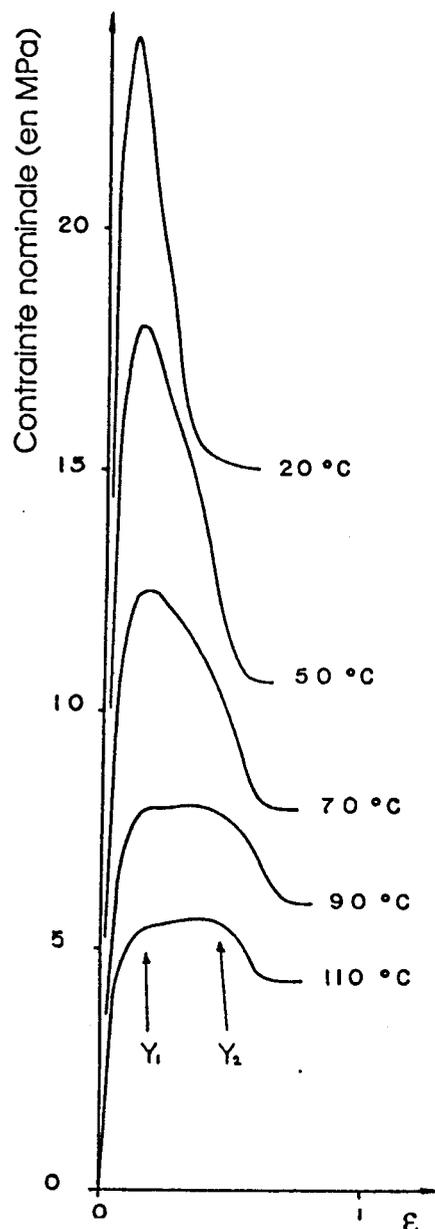


Figure 30 : Courbes de déformation nominales obtenues à différentes températures du PE-2 cristallisé dans la masse.

<sup>1</sup> Seguela, R.; Rietsch, F. J. Mat. Sci. Letters, 1990, 9, 46

Ainsi, comme le montre la figure 30, la hauteur relative des deux pics varie avec la température: aux températures peu élevées, le pic basse déformation,  $Y_1$ , prédomine, puis quand la température augmente, ce pic a tendance à diminuer au profit du pic à haute déformation,  $Y_2$ . De même, la figure 31 montre que leurs hauteurs respectives varient avec la vitesse de déformation: le pic basse déformation prédomine aux vitesses élevées. Il semble donc que ce comportement particulier résulte de deux phénomènes thermiquement activés coopératifs, mais caractérisés par des paramètres d'activation différents au niveau de la dépendance en température et en vitesse de déformation.

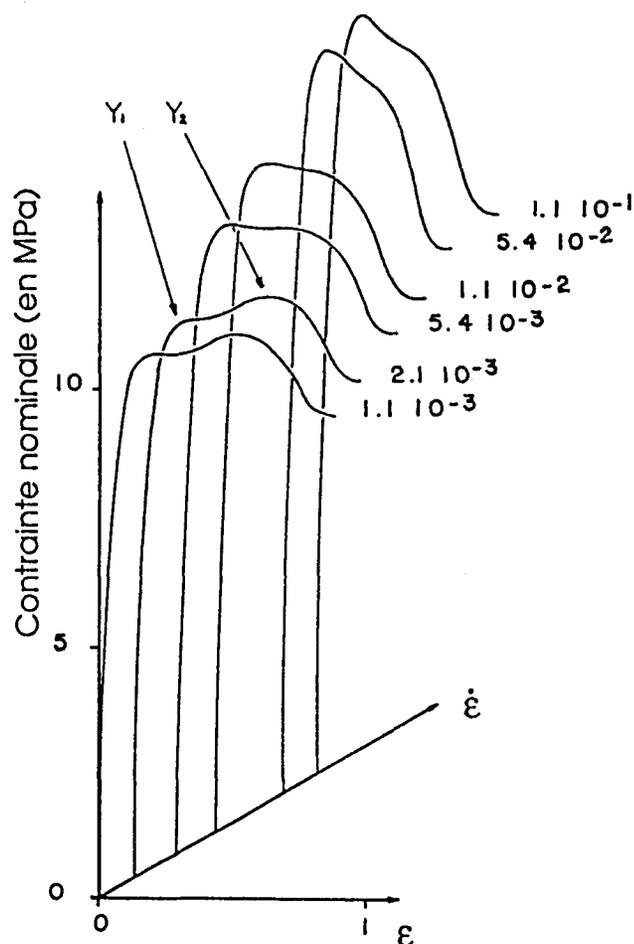


Figure 31 : Courbes de déformation nominales du PE-4 cristallisé dans la masse obtenues à différentes vitesses de déformation

La présence du doublet sur les courbes nominales n'est pas due à un artéfact du système de coordonnées utilisées, car les courbes de déformation en valeur vraie présentent aussi un double seuil d'écoulement plastique. Par la suite, la discussion reposera sur l'étude des courbes en valeurs nominales qui ont l'avantage d'être directement abordables expérimentalement.

Comme l'écoulement plastique dans le domaine des polymères semi-cristallins est associé à un bouleversement de la structure cristalline sphérolithique en une structure fibrillaire, c'est dans ce phénomène qu'il faut chercher les deux processus thermiquement activés qui peuvent être à l'origine du double seuil de plasticité. Etant donné que les expériences sont effectuées au dessus de la température ambiante, il est normal d'invoquer, non pas des montées de dislocations<sup>1</sup>, mais plutôt des relaxations moléculaires pour expliquer la déformation plastique. Or, Takayanagi<sup>2</sup> et alii ont montré que l'émergence de la déformation plastique est gouvernée par les deux processus schématisés sur la figure 32, qui sont:

-  $Y_1$  - le glissement des blocs cristallins les uns par rapport aux autres dans la structure mosaïque des lamelles cristallines, c'est un processus fragile précurseur du "crazing".

-  $Y_2$  - le cisaillement homogène de ces blocs cristallins, c'est un processus ductile précurseur des bandes de cisaillement.

Ce glissement et ce cisaillement sont directement reliés aux transitions viscoélastiques  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  des chaînes dans la phase cristalline<sup>3</sup>. Il convient d'ajouter qu'ils agissent sur deux zones distinctes: le coeur et la frontière des blocs de la structure mosaïque. La frontière est une région présentant de nombreux défauts susceptibles d'accommoder plus facilement la déformation que les blocs de cristal. Mais, l'étirement progressif des chaînes qui relient les surfaces de glissement entre les blocs tend à transférer la charge de façon plus homogène, ce qui a

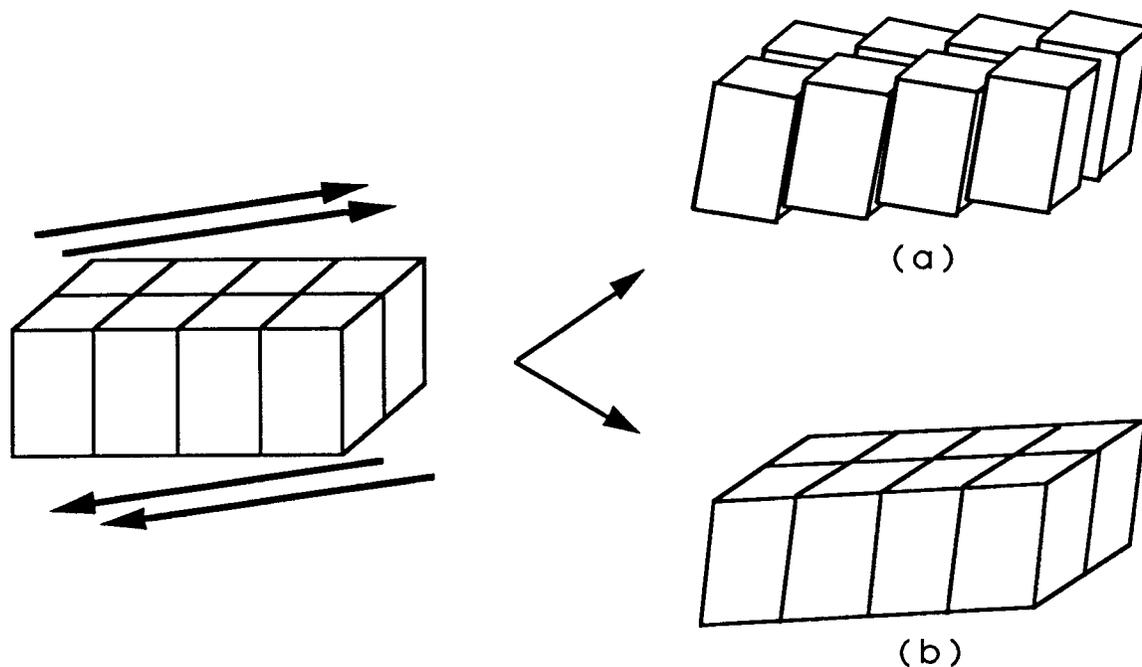
---

<sup>1</sup> Cherry, B.W.; McGinley, P.L. *Applied Polym. Sci.*, **1971**, *17*, 59  
Haudin, J.M. "Plastic deformation of amorphous and semi-cristalline materials", 1982, les éditions de physique, p.291  
Young, R.J. *Materials Forum*, **1988**, *11*, 210

<sup>2</sup> Takayanagi, M.; Kajiyama, T. *J. Macromol. Sci. Phys.*, **1973**, *B8*, 1  
Shigematsu, K.; Imada, K.; Takayanagi, M. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1975**, *13*, 73  
Yamada, K.; Takayanagi, M. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1979**, *24*, 781

<sup>3</sup> Takayanagi, M. *J. Macromol. Sci. Phys.*, **1974**, *B9*, 391

pour conséquence de favoriser l'activation de la déformation plastique au coeur des blocs cristallins. Par conséquent, il est logique que le glissement puis le cisaillement homogène de ces blocs doivent donner lieu à deux seuils d'écoulement plastique distincts.



*Figure 32 : Représentation schématique du processus de déformation des blocs cristallins dans la structure mosaïque soumise à une contrainte de cisaillement : (a) glissement des blocs, (b) cisaillement homogène du cristal*

Sur la figure 33 sont représentés le début des courbes de déformation à différentes températures des gels secs du PE-4. Il est à noter que toutes présentent un double seuil d'écoulement plastique. La contrainte au premier seuil d'écoulement,  $Y_1$ , diminue légèrement avec la dilution à température égale. Par contre, la contrainte au second seuil,  $Y_2$ , diminue de façon plus sensible. Ceci a pour effet de déplacer vers les hautes températures, la transition "fragile-ductile", identifiée sur la figure 33 par les courbes tiretées. La raison se trouve certainement dans le fait que le repliement régulier des chaînes augmente avec la dilution, et que cette topologie est plus favorable au glissement de blocs du fait de la propagation facile de clivages le

long des surfaces de repliement. La fragilité des cristaux formés en solution est un fait bien connu<sup>1</sup>. En effet, la dilution a pour conséquence d'élargir vers les hautes températures le domaine de prédominance du processus fragile

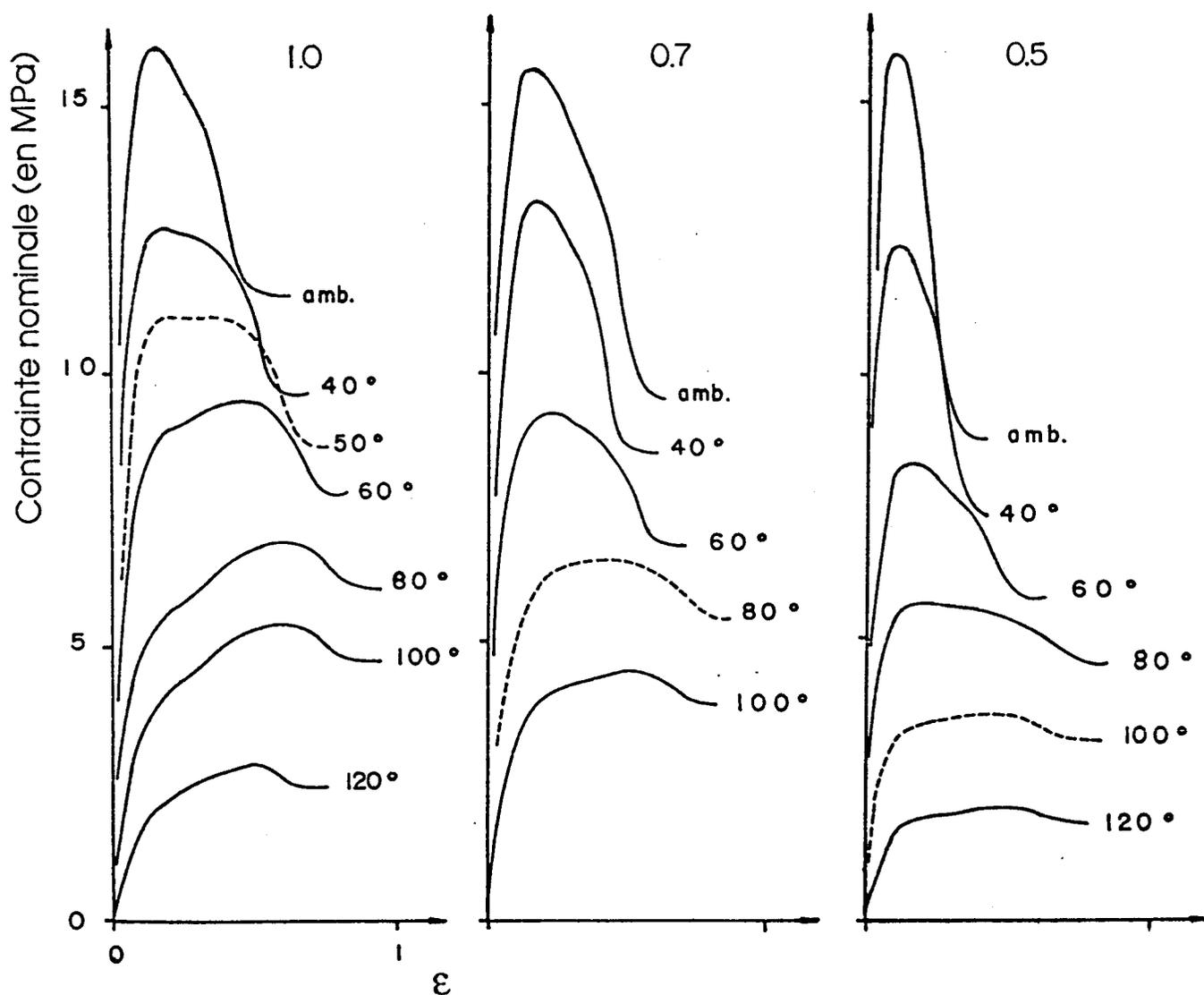


Figure 33 : Courbes de déformation nominales des gels secs du PE-4 obtenues à différentes températures et à différentes concentrations massiques en polymère.

<sup>1</sup> Wunderlich, B. "Macromolecules physics, vol. 1, Crystal structure, morphologie, defects", Academic press, New York, 1973, chap.III, p. 248-251  
 Peterlin, A. J. Mat. Sci. , 1971, 6, 490

## D . Etude du module d'élasticité des fibres

Les propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins peuvent être considérablement améliorées par un étirage à l'état solide. Cette modification se retrouve en particulier au niveau du module d'élasticité des échantillons étirés.

### D . 1 - Evolution du module d'élasticité avec l'étirage

Après propagation de la striction, la structure initialement sphérolithique s'est totalement transformée en une structure fibrillaire qui est conservée jusqu'à la rupture de l'échantillon. Cependant, il est possible d'observer une augmentation importante du module d'élasticité. Ainsi, la figure 34 montre que le module d'élasticité croît plus vite que le taux d'étirage.

Le taux de cristal joue un rôle important quant à la valeur du module d'élasticité,  $E$ . En effet, plus la proportion de phase cristalline est importante et plus  $E$  tend à être grand. Ainsi, à taux de déformation constant, la valeur du module d'élasticité peut varier d'un facteur de 1 à 4 entre les différents copolymères.

D'un point de vue pratique, il est à noter que les copolymères ayant une faible teneur en 1-butène permettent d'obtenir par simple étirage à l'état solide des fibres à très hauts modules et très hautes résistances à la rupture. Les copolymères moins cristallins produisent des fibres hauts modules, offrant une bonne contrainte à la rupture et une élasticité résiduelle importante. Cette dernière propriété peut être intéressante pour l'absorption d'énergie mécanique importante.

Les produits fortement cristallins peuvent s'étirer de façon considérable ( $\lambda > 30$ ). Si les courbes de la figure 34 se limitent à un taux de déformation de 16, c'est que pour les taux de déformation plus grands une perte de la transparence, signe d'apparition des microvides est présente: la déformation des fibres n'est plus homogène, ce qui sort du domaine de cette étude.

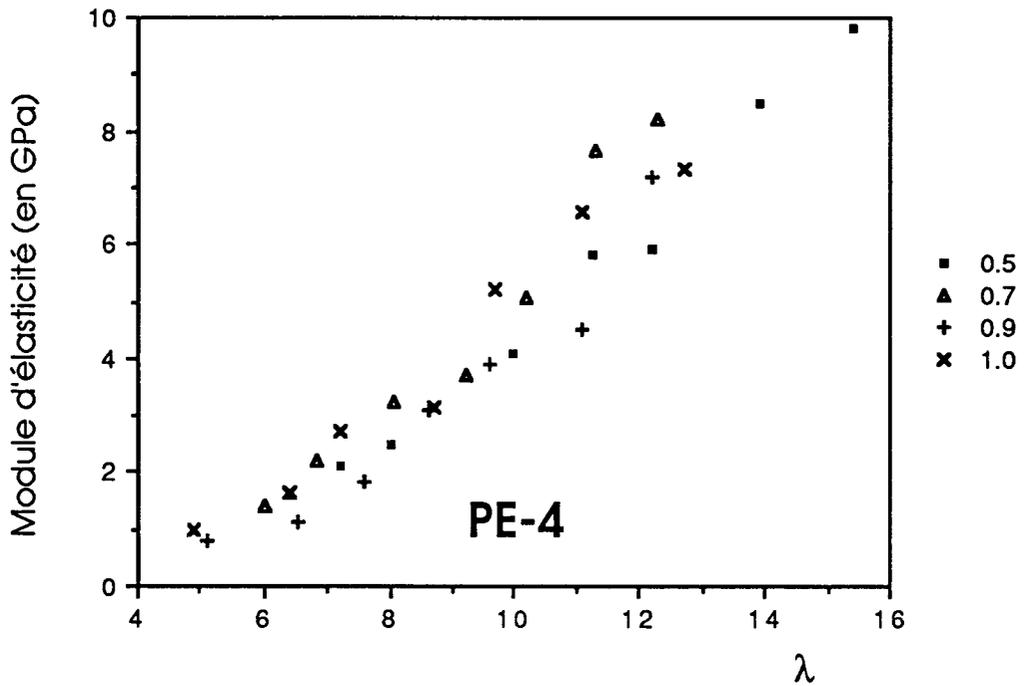
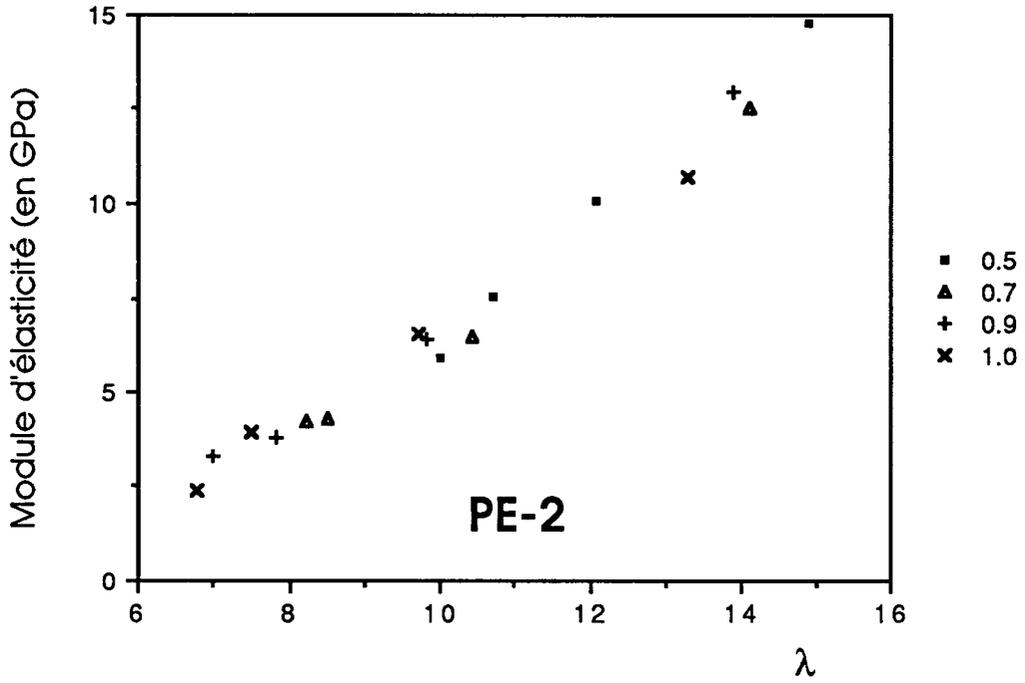


Figure 34 (à suivre)

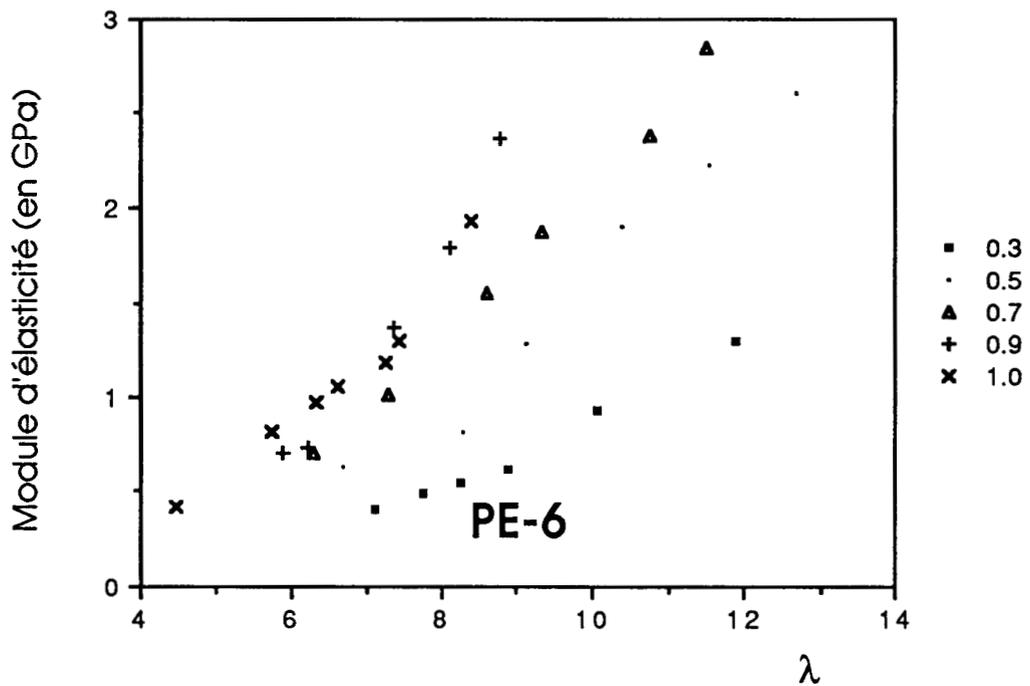
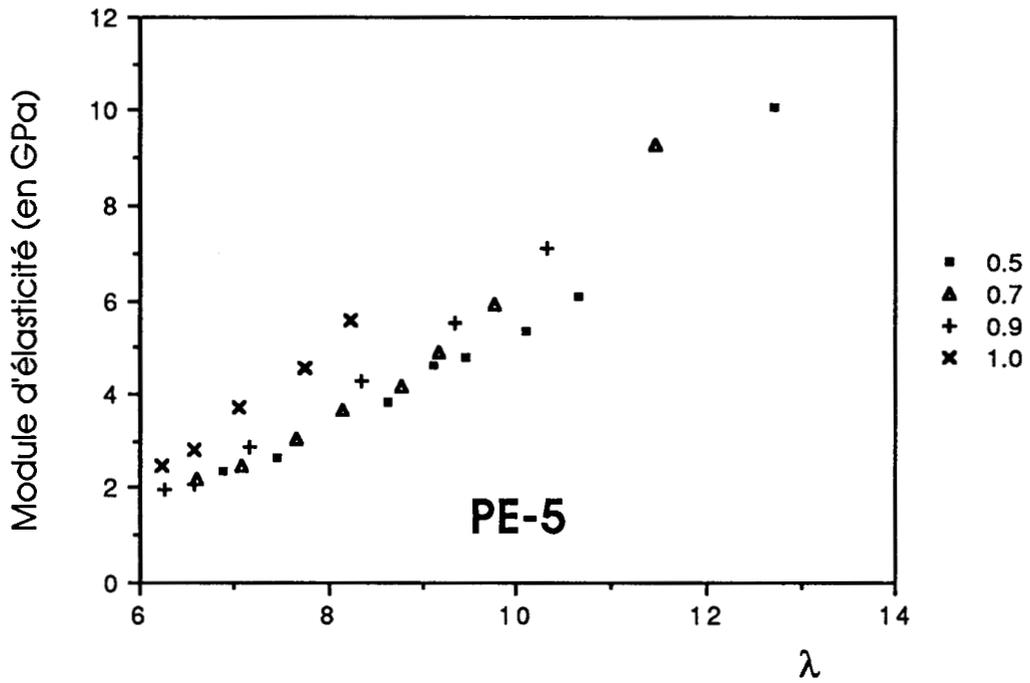


Figure 34 : Variation du module d'élasticité en fonction du taux d'étirabilité des gels secs du PE-2, PE-4, PE-5 et PE-6, pour différentes concentrations initiales en polymère.

Cependant, il ne faut pas perdre de vue la participation de la phase amorphe à la déformation élastique des fibres. En effet, les courbes des gels secs de la figure 34, en particulier celles du PE-6, montrent que pour un même copolymère, la valeur du module d'élasticité a tendance à augmenter quand la dilution diminue. Or, cette diminution (*confer* tableau 4) s'accompagne d'une diminution du taux de cristal. La phase amorphe joue par conséquent un rôle non négligeable quant à la variation de la valeur de E.

D'un point de vue théorique, il semble nécessaire d'introduire un couplage mécanique de la phase amorphe avec la phase cristalline dans toute approche visant à modéliser le comportement des fibres.

## D. 2 - Modélisation du comportement mécanique des fibres

Les modèles mécaniques sont très utiles car ils permettent de rendre compte du comportement élastique des fibres. Bon nombre d'études concernant le PE ont fait l'objet d'articles en rapport avec cette modélisation. Ils consistent en des associations analogiques compatibles avec les données expérimentales. La morphologie locale n'est pas prise en ligne de compte, seul intervient le couplage entre la phase amorphe et la phase cristalline.

Dans cette modélisation les valeurs du module d'élasticité des phases amorphes,  $E_a$ , et cristallines,  $E_c$ , ainsi que la proportion de phase cristalline,  $X_c$ , interviennent.

Plusieurs modèles peuvent être envisagés:

◇ Le modèle série : représentée sur la figure 35a, il est le plus simple. La phase amorphe alterne de façon plus ou moins régulière avec la phase cristalline dans la structure fibrillaire. Le module d'élasticité vérifie la relation :

$$\frac{1}{E} = \frac{X_c}{E_c} + \frac{1-X_c}{E_a} \approx \frac{1-X_c}{E_a} \quad (23)$$

La simplification provient du fait que  $E_a \ll E_c$ .

Ce modèle ne peut pas être retenu pour cette étude, car il conduit à des valeurs trop faibles pour le module d'élasticité. Par exemple, le PE-4 a un taux de cristal proche de 0,65 quand il est étiré 8 fois. En adoptant pour le module d'élasticité de la phase amorphe, la valeur 0,5 GPa, le

calcul du module d'élasticité donne un résultat deux fois plus petit que la valeur expérimentale.

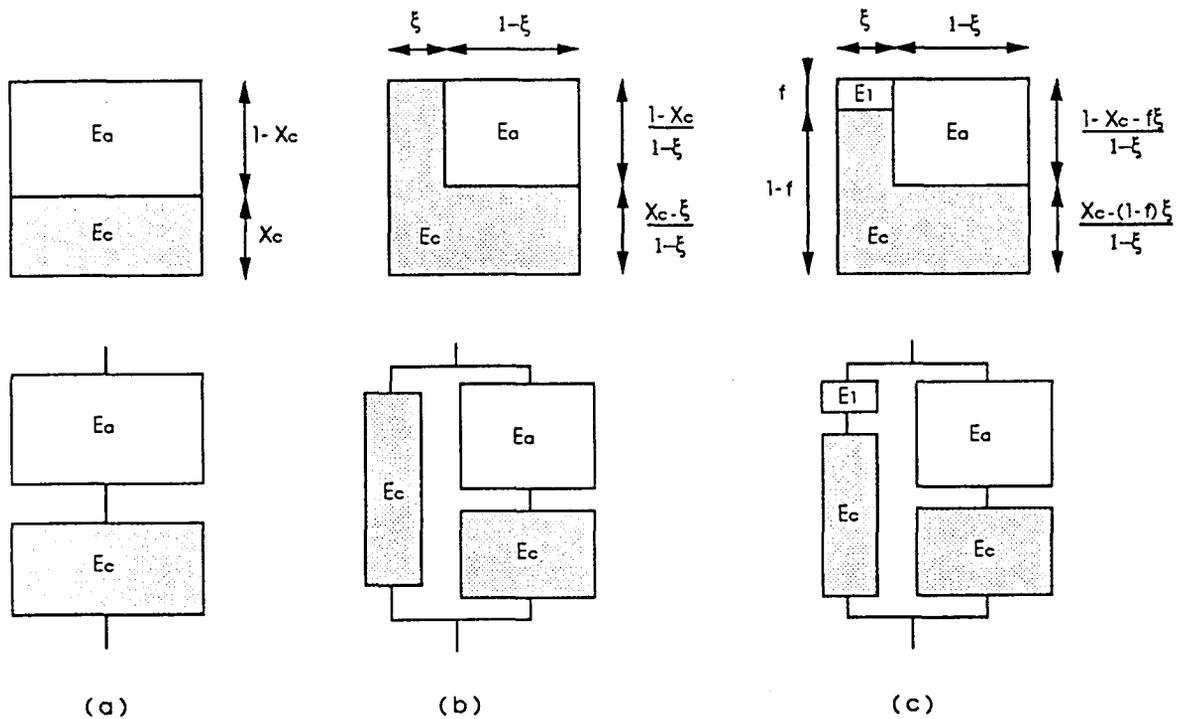


Figure 35 : Modèles mécaniques (a) modèle série; (b) modèle à continuité cristalline; (c) modèle de Grubb.

◇ Le modèle à continuité cristalline: a été développé par Ward<sup>1</sup> et ses collaborateurs dans le cas du PE. Il est schématisé sur la figure 35b. La continuité mécanique de la phase cristalline est assurée selon ces auteurs par la création de ponts cristallins au cours de la déformation. Peterlin attribue, quant à lui, la continuité mécanique de la phase rigide à l'intervention des chaînes liantes, essentiellement interfibrillaires, qui se tendent au cours de l'étirement. L'auteur n'exclut pas la formation de véritables ponts cristallins. Selon ce modèle, le module d'élasticité vérifie la relation :

<sup>1</sup> Ward, I.M. *Adv. Polym. Sci.*, 1985, 70, 1

Ward, I.M. "Developments in oriented Polymers", vol. 1, Applied Sciences Publishers London, 1982, Chap. 5

Gibson, A.G.; Davies, G.R.; Ward, I.M. *Polymer*, 1978, 19, 683

Capaccio, G.; Clements, J.; Hine, P.J.; Ward, I.M. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1981, 19, 1435

$$E = \xi E_c + (1 - \xi) \left( \frac{1 - X_c}{1 - \xi} E_a^{-1} + \frac{X_c - \xi}{1 - \xi} E_c^{-1} \right)^{-1} \approx \xi E_c \quad (24)$$

où  $\xi$  représente la fraction cristalline continue. La simplification provient de l'hypothèse  $(1 - \xi) E_a \ll \xi E_c$ .

Ce modèle permet de rendre compte de l'augmentation du module d'élasticité avec la proportion de ponts cristallins ou de chaînes liantes interfibrillaires. Il convient pour décrire le comportement mécanique des fibres de haut module. Par contre, pour les copolymères étudiés, les modules sont relativement faibles surtout pour les produits de basse densité. De plus, les déformations de l'ordre de 10% restent réversibles pour les fibres même très étirées, ce qui n'est pas compatible avec le modèle de continuité cristalline.

Ainsi, le modèle à continuité cristalline ne paraît pas adapté à l'étude des propriétés élastiques des copolymères employés. Cela rejoint les limites du modèle mentionnées par Ward, notamment dans le cas de l'étude d'un copolymère de l'éthylène et de l'hexène<sup>1</sup>.

◇ Le modèle de Grubb<sup>2</sup> : est un modèle original qui permet de rendre compte de l'accroissement du module d'élasticité avec l'étirage.

La figure 35c montre que ce modèle est dérivé du précédent. La modification consiste à introduire une fraction réduite,  $f$ , de phase amorphe dans la partie gauche de la figure 35b, qui rompt la continuité mécanique de la phase cristalline.

L'intérêt de ce modèle réside dans le paramètre ajustable supplémentaire  $f$ . Le module d'élasticité vérifie la relation:

$$E = \xi \left( \frac{1-f}{E_c} + \frac{f}{E_1} \right)^{-1} + (1 - \xi) \left( \frac{1 - X_c - f\xi}{(1 - \xi)E_a} + \frac{X_c - (1 - f)\xi}{(1 - \xi) E_c} \right)^{-1} \quad (25)$$

Le second terme de cette expression qui représente le module de la branche contenant l'essentiel de la phase amorphe peut être négligé, car  $E_a \ll E_c$ . Cela signifie que seule les fibres cristallines

<sup>1</sup> Clements, J.; Jawad, S.A.; Davies, G.R.; Ward, I.M.; Capaccio, G. *Polymer*, **1986**, 27, 363

<sup>2</sup> Grubb, D.T. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1983**, 21, 165

contibuent de manière significative au comportement élastique du matériau. D'où:

$$E = \xi \left( \frac{1-f}{E_c} + \frac{f}{E_1} \right)^{-1} \quad (26)$$

Si on admet que  $E_1 \approx E_a$ , du fait que les fibres se relaxent rapidement à la décharge, il est légitime de supposer que  $E_1 \ll E_c$ . La relation 26 se simplifie alors en:

$$E = \xi E_c \left( 1 + f \frac{E_c}{E_1} \right)^{-1} \quad (27)$$

L'augmentation de E avec le taux d'étirage, si  $E_1$  est supposé constant peut donc provenir soit d'une augmentation de  $\xi$  ou d'une diminution de f.

Grubb montre que f varie en  $1 / \lambda^2$ . Par conséquent, la complaisance  $1/E$  doit vérifier une loi du type:

$$\frac{1}{E} = A + \frac{B}{\lambda^2} \quad (28)$$

### D . 3 - Application du modèle de Grubb aux fibres de copolymère<sup>1</sup>

Afin de pouvoir affirmer la validité du modèle de Grubb, il est nécessaire en premier lieu de vérifier si la variation de f avec  $1/\lambda^2$  est linéaire. Pour cela, il faut tout d'abord déterminer la valeur de f.

La courbe de déformation des fibres étirées de copolymères a une allure sigmoïdale semblable à celle de la déformation d'un élastomère. Ce comportement spécifique peut être attribué à la déformation de la phase amorphe f qui accomode seule l'essentiel de la déformation élastique en raison de sa complaisance élevée. En conséquence, le taux de déformation réel de la phase amorphe,  $\lambda_a$ , peut être relié à la déformation macroscopique,  $\varepsilon$ , de la fibre entière par la relation:

$$f(\lambda_a - 1) = \varepsilon \quad (29)$$

---

<sup>1</sup> Rossignol, J.M.; Séguéla, R.; Rietsch, F. *Polymer*, 1990, 31, 1449

Dans l'approximation gaussienne, la courbe contrainte déformation d'un caoutchouc vérifie une relation du type:

$$\sigma = NkT (\lambda - \lambda^{-2}) \quad (30)$$

où  $\sigma$  est la contrainte nominale,  $N$  le nombre de chaînes actives du réseau,  $k$  la constante de Boltzman,  $T$  la température absolue et  $\lambda$  le taux de déformation.

En admettant que toute la charge est transmise à la fraction amorphe active des fibres étirées et que celle-ci se comporte comme un élastomère, on peut écrire une loi homothétique à la relation 30 :

$$\sigma = A (\lambda_a - \lambda_a^{-2}) \quad (31)$$

Dans ces conditions, la tangente à l'origine de la courbe contrainte-déformation obéit à l'équation:

$$\sigma = 3A (\lambda_a - 1) \quad (32)$$

En traçant, un faisceau de droites issues de l'origine et de pente inférieure à celle de la tangente à l'origine qui ont pour équation:

$$\sigma = B (\lambda_a - 1) \quad B < 3A \quad (33)$$

On obtient une famille de points à l'intersection des courbes contrainte-déformation et faisceau de droites qui vérifient les deux équations (31) et (33) et donc la relation:

$$\frac{(\lambda_a - \lambda_a^{-2})}{(\lambda_a - 1)} = \frac{B}{A} \quad (34)$$

La construction nécessaire à la détermination du paramètre  $f$  est représentée sur la figure 36. Pour chaque valeur de  $B$  il n'existe qu'un seul point d'intersection qui vérifie l'équation (34) et une solution positive correspondante  $\lambda_a$ . Le tracé de la courbe  $\lambda_a$  en fonction de  $\varepsilon$  est relativement bien linéaire, ce qui justifie *a posteriori* l'hypothèse du comportement gaussien de la chaîne. La relation (29) permet finalement de déterminer le paramètre  $f$ , il suffit de prendre sur cette droite

le point où  $\lambda_a = 2$ , la valeur de  $\varepsilon$  correspondante donne directement la valeur de  $f$ .

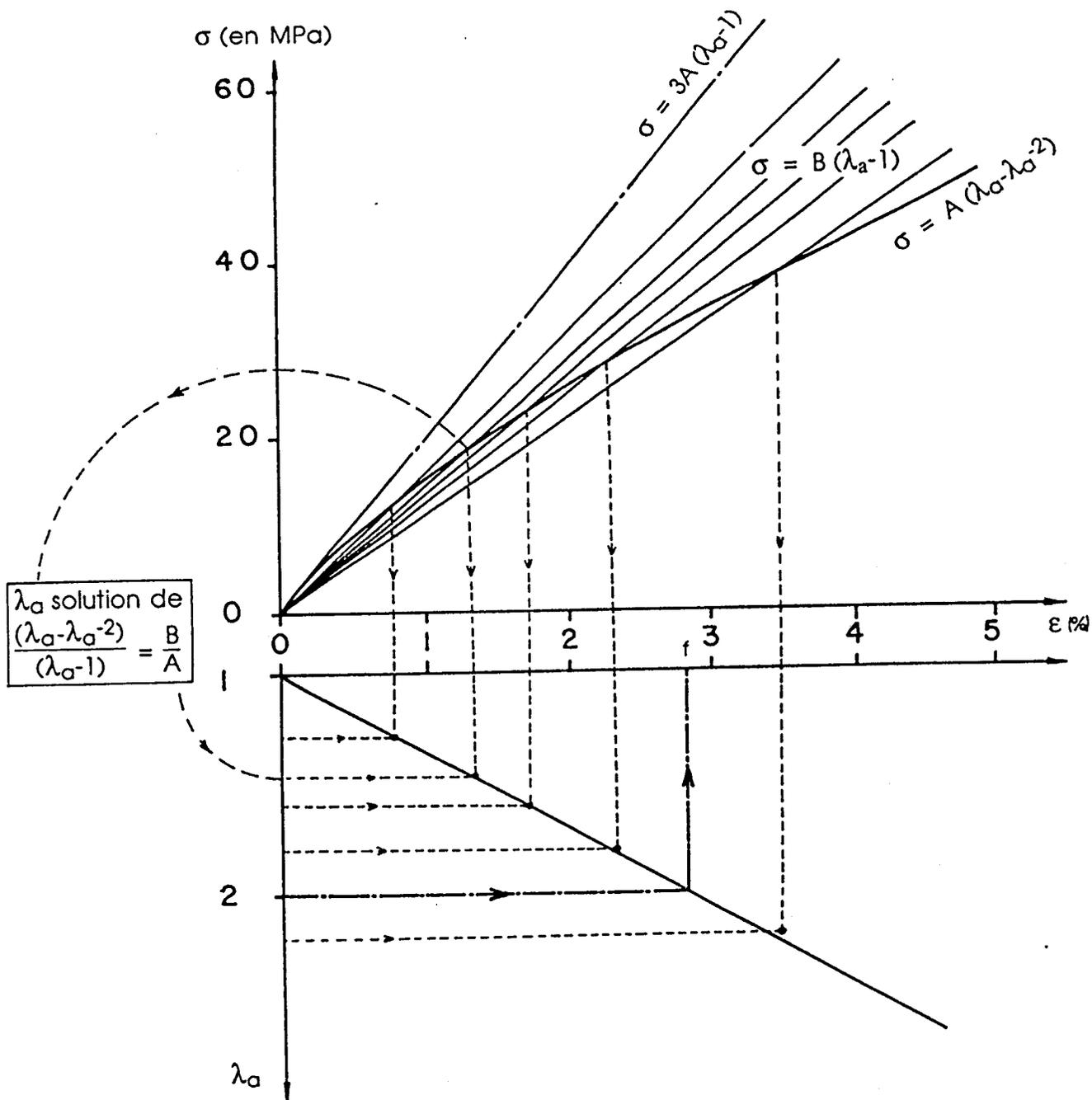


Figure 36 : Détermination du paramètre  $f$

Sur la figure 37 sont représentée les variations de  $f$  en fonction de  $1/\lambda^2$  pour différents copolymères cristallisés dans la masse. Il apparait que ces courbes sont linéaires, ce qui confirme une des hypothèses du modèle de Grubb.

A taux de déformation égal, la valeur du paramètre  $f$  croît lorsque le taux de comonomère augmente. La réduction de la part active de phase amorphe peut donc intervenir dans la diminution du module d'élasticité.

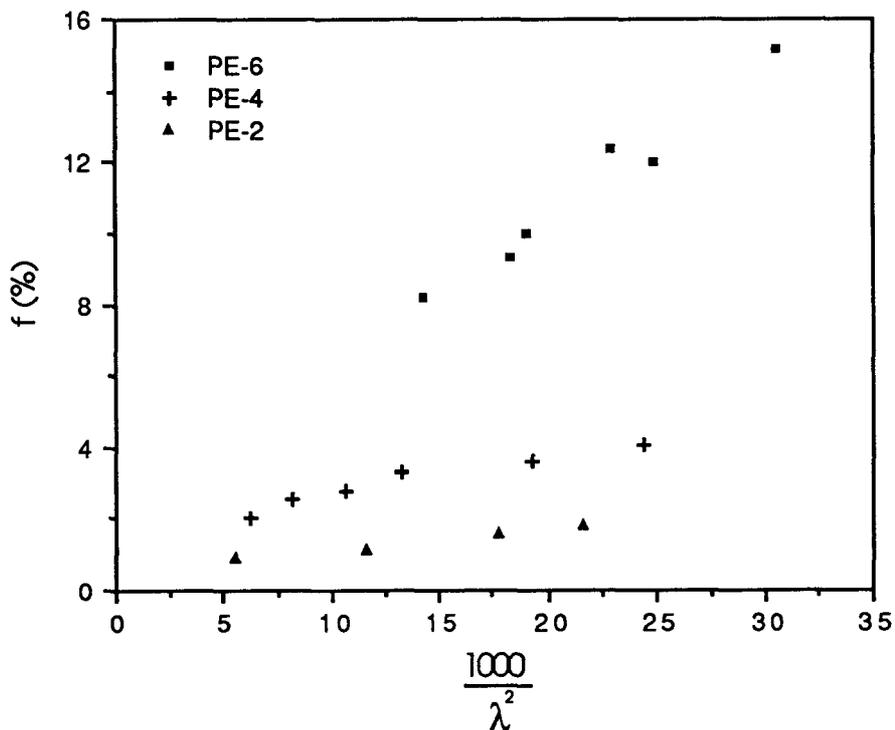


Figure 37 : Courbes de variations de  $f$  en fonction de  $1000/\lambda^2$  pour différents copolymères cristallisés dans la masse.

En ce qui concerne les gels secs, la variation de la complaisance en fonction de  $1/\lambda^2$  est représentée sur la figure 38 dans le cas du PE-6. Les courbes obtenues présentent un comportement linéaire. Cela signifie que la relation 28 est vérifiée, et que le modèle de Grubb est utilisable pour rendre compte du comportement mécanique des gels secs.

Pour expliquer la singulière variation de complaisance avec le taux de dilution des gels secs, il est nécessaire de faire intervenir la phase amorphe. En effet, bien que la dilution s'accompagne d'une augmentation de la proportion de phase cristalline, on observe sur la figure 35 au même taux de déformation une augmentation de la complaisance avec les dilutions croissantes. En fait, seule la partie  $f$  de la phase amorphe est active dans le processus de déformation.

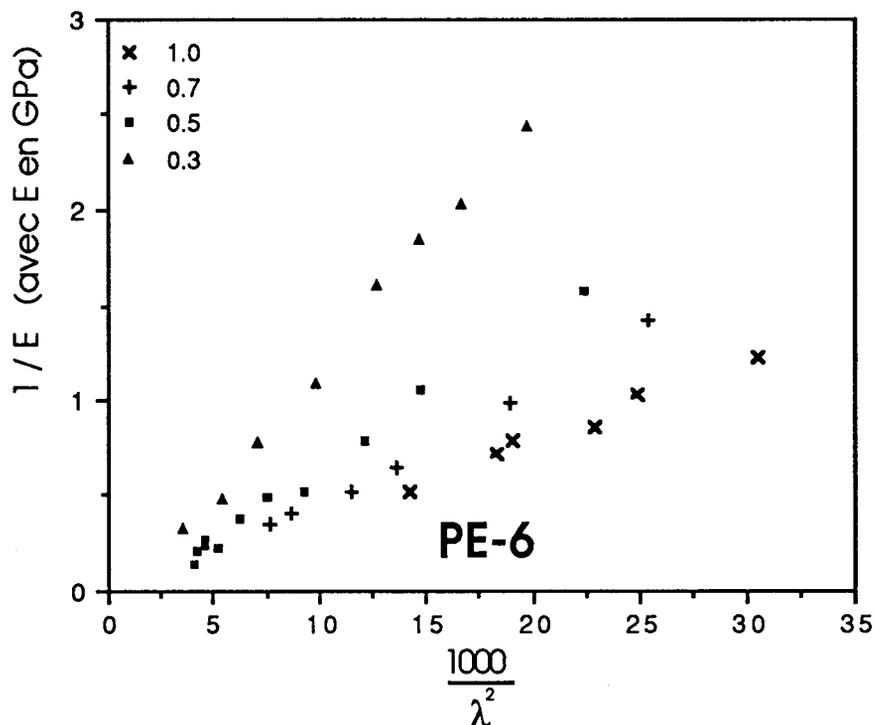


Figure 38 : Courbes de variations de la complaisance en fonction de  $1000/\lambda^2$  pour différents gels secs du PE-6.

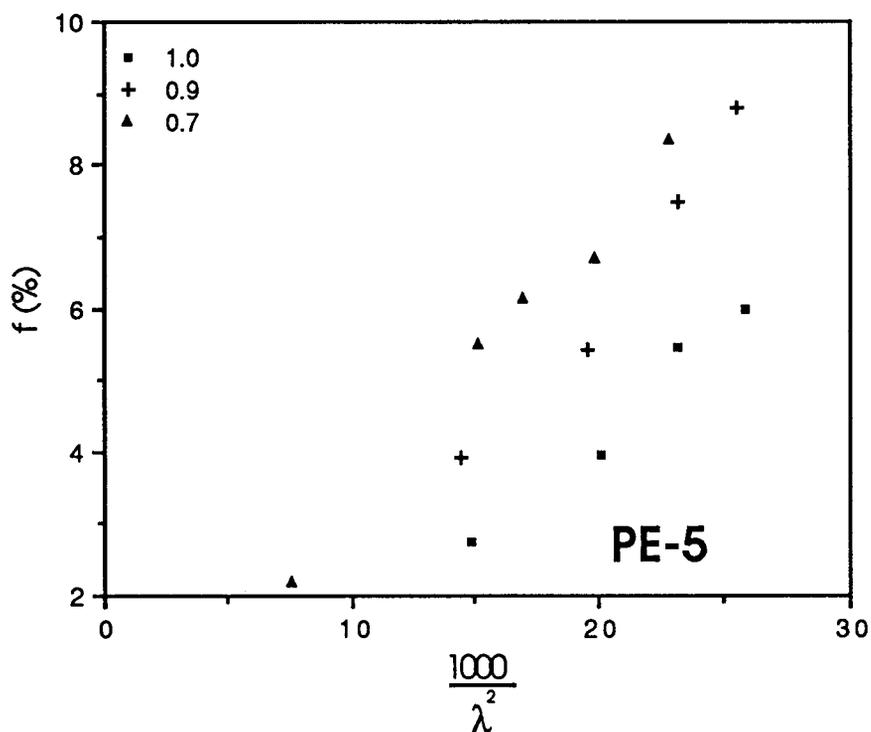


Figure 39 : Variation du paramètre  $f$  en fonction de  $1000/\lambda^2$  des gels secs du PE-5 à différentes concentrations en polymère.

L'examen de la courbe 39 permet d'affirmer qu'à taux de déformation égal,  $f$  augmente avec le taux de dilution. L'effet de l'augmentation du taux de cristal sur la valeur du module est contrebalancé par celui d'une augmentation importante du taux de phase amorphe active. Cela signifie que malgré l'augmentation globale du taux de cristal dans les deux branches du modèle de la figure 35c, la proportion de phase amorphe active dans la branche gauche augmente elle aussi. L'explication réside dans le fait que la cristallisation en solution, en favorisant le repliement régulier, augmente la part de cristal qui ne contribue pas à transmettre les forces, c'est à dire la partie droite du modèle, au détriment de la part de cristal mécaniquement active (partie gauche).

en résumé:

L'étude de la déformation des gels secs des copolymères de l'éthylène et du 1-butène a mis en évidence l'importance considérable aux grandes déformation des enchevêtrements présents dans l'échantillon en fin de cristallisation. L'étirabilité maximale et la pente à la consolidation sont directement reliables à la masse molaire entre enchevêtrements.

Les gels secs ont la particularité de présenter deux seuils d'écoulement plastique issus de processus thermiquement activés. Le glissement de blocs cristallins à l'intérieur de la structure mosaïque et le cisaillement homogène de ces blocs semblent être à l'origine de ce double seuil.

L'examen des courbes contrainte-déformation des gels secs a mis en évidence l'importance de l'épaisseur des lamelles cristallines quant à la valeur de la contrainte au seuil d'écoulement plastique.

L'application du modèle mécanique de Grubb pour décrire le comportement élastique des fibres de copolymères est valide. Elle a permis de souligner le rôle prépondérant de la phase cristalline sur la valeur du module d'élasticité. Cependant, la proportion de phase amorphe active dans les premiers stades de la déformation des fibres peut modérer le rôle de la phase cristalline. Notamment, dans le cas des gels secs issus d'un même copolymère, la réponse élastique change considérablement avec la concentration initiale, bien que le taux de cristal varie peu. La topologie moléculaire des chaînes est mise en cause par le biais des repliements réguliers qui réduisent la part mécaniquement active du cristal.

---

**CHAPITRE V**  
**TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

## A : Analyse enthalpique différentielle et méthode de colonne à gradient de densité

Ces deux techniques expérimentales ont été utilisées dans cette étude pour déterminer le taux de cristal. L'analyse enthalpique différentielle a été mise à contribution de manière plus importante car elle apporte des renseignements supplémentaires au niveau de l'allure des thermogrammes de fusion et cristallisation.

### A . 1 - Analyse enthalpique différentielle (AED)

C'est un moyen d'investigation particulièrement bien adapté à l'étude des polymères. Elle permet de déterminer des valeurs de saut de capacité calorifique pour les transitions vitreuses et des valeurs d'enthalpie pour les transitions du premier ordre.

Pour l'étude des différents copolymères employés, seule la plage de température concernant la fusion (ou cristallisation) des zones cristallines est étudiée. L'intégration de l'aire du thermogramme concernant cette fusion permet d'accéder à la valeur de l'enthalpie de fusion  $\Delta H_f$  de l'échantillon.

D'autre part, connaissant la masse de l'échantillon,  $m_e$ , la proportion massique de phase cristalline  $X_c^m$  peut être déterminée à l'aide de la relation:

$$X_c^m = \frac{\Delta H_f}{m_e \Delta H_f^0} \quad (35)$$

où  $\Delta H_f^0$  représente l'enthalpie de fusion massique d'un cristal parfait infiniment grand. Pour les polyéthylènes, la valeur de  $\Delta H_f^0$  est évaluée à 288,42 J g<sup>-1</sup>.

Les thermogrammes ont été obtenus au moyen d'un analyseur thermique DSC- 7 de Perkin Elmer. La vitesse de chauffe est de 10°/min. La masse des échantillons comprise entre 5 et 8 mg est mesurée à l'aide d'une balance de précision permettant d'atteindre le 1/1000 de mg.

### A . 2 - Colonne à gradient de densité:

Il est parfois intéressant de connaître le taux de cristal volumique,  $X_C^V$ . Il peut être déterminé grâce à la relation:

$$X_C^V = \frac{\rho X_C^m}{\rho_C} \quad (36)$$

où  $\rho$  est la densité de l'échantillon et  $\rho_C$  la densité du cristal du PE. On prend généralement<sup>1</sup>  $\rho_C = 1 \text{ g cm}^{-3}$ .

La relation 36 nécessite la connaissance de la densité,  $\rho$ . Celle-ci peut être déterminé directement par la méthode utilisant une colonne à gradient de densité. La valeur de  $\rho$  est obtenue en mesurant la hauteur à laquelle se stabilise l'échantillon dans la colonne à l'intérieur de laquelle a été établi un gradient de densité par le mélange progressif d'alcool et d'eau. Des billes étalonnées sont en équilibre indifférent dans la colonne selon leur densité. Le tracé d'étalonnage de la courbe densité-hauteur permet de déterminer la densité de l'échantillon à partir de sa position dans la colonne.

Une autre méthode consiste à calculer le taux de cristal directement à partir de la densité grâce au modèle à deux phases proposé par Kilian qui permet de déterminer  $\rho$  à partir de la relation:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{X_C^m}{\rho_C} + \frac{1-X_C^m}{\rho_a} \quad (37)$$

où  $\rho_a$  est la densité de la phase amorphe ( $\rho_a = 0,855 \text{ g cm}^{-3}$ )<sup>2</sup>

Cette relation permet de déterminer la valeur du taux de cristal en masse à partir de la valeur de la densité à partir de l'équation:

$$X_C^m = \frac{\rho_C (\rho - \rho_a)}{\rho (\rho_C - \rho_a)} \quad (38)$$

---

<sup>1</sup> Davis, G.T.; Eby, R.K.; Martin, G.M. *J. Appl. Phys.*, **1968**, *39*, 4973

<sup>2</sup> Richardson, M.J.; Flory, P.J.; Jackson, J.B. *Polymer*, **1963**, *4*, 221

### A . 3 - Comparaison entre les résultats obtenus par les deux méthodes:

Les différences observables entre les mesures effectuées par la colonne à gradient de densité et par analyse enthalpique différentielle peuvent avoir différentes origines:

◊ Alamo<sup>1</sup> *et alii* affirment que le taux de cristal déterminé par la colonne est toujours supérieur d'environ 10% à celui déterminé par AED. Cette différence résulte de la contribution de la région interfaciale située entre les zones cristalline et amorphe qui participent à la mesure de densité, mais pas à celle de l'enthalpie de fusion<sup>2</sup>. Il est à noter que dans le cas des copolymères présentant une teneur en comonomère importante, cette zone interfaciale devient par le rejet des comonomères hors de la phase cristalline grande, les taux de cristal obtenus selon les deux méthodes sont donc très différents.

◊ Dans la relation 35 la valeur de  $\Delta H_f^0$  est supposée indépendante de la température. Or, l'enthalpie de fusion du cristal parfait décroît légèrement quand la température diminue. Par conséquent, le taux de cristal par AED est systématiquement sous évalué et ce d'autant plus que la plage de température sur laquelle se produit la fusion est étalée, c'est à dire pour les produits ayant un taux de comonomère important.

◊ Dans le cas de matériau présentant des microvides, la mesure de  $X_c^m$  par densité est sous-évaluée, car dans la mesure où le liquide de la colonne est un non solvant du polymère, le volume apparent est plus grand que le volume réel de la matière. Ce peut être le cas de copolymère fortement étiré.

---

<sup>1</sup> Alamo, R.G.; Mandelkern, L. *Macromolecules* , 1989, 22, 1273

<sup>2</sup> Giotin, M.; Mandelkern, L. *Coll. Polym. Sci.* , 1982, 260, 182

Mandelkern, L.; Peacock, W. *J. Polym. Sci. Phys. Ed.* ,1983, 21, 285

Mandelkern, L. *Polym. J.* , 1985, 17, 337

## B : Méthode de la bille tombante

Cette méthode<sup>1</sup> de caractérisation de la concentration critique d'un gel est la suivante. Dans un tube scellé sous vide sont déposés le polymère et le solvant ainsi qu'une bille métallique pesant environ 2 mg retenue hors du solvant à l'aide d'un aimant. Le tout est maintenu dans un bain d'huile thermostaté à 150 °C jusqu'à obtention d'un milieu homogène, une légère agitation du tube est parfois nécessaire. Le tube est ensuite trempé dans de l'eau froide afin d'obtenir le gel. La bille est délicatement apportée au niveau de la surface libre du gel à l'aide d'un aimant.

Sous l'action de la pesanteur, cette bille tombe normalement à travers la solution, tant que la concentration n'est pas suffisante pour former un réseau capable de soutenir la bille. Mais dès lors que le réseau physique continu caractéristique de la gélification est formé, cette chute est ralentie voire stoppée (*confer* Figure 40).

La concentration critique déterminée par cette méthode correspond en fait à la concentration minimum en polymère à partir de laquelle la bille cesse de tomber.

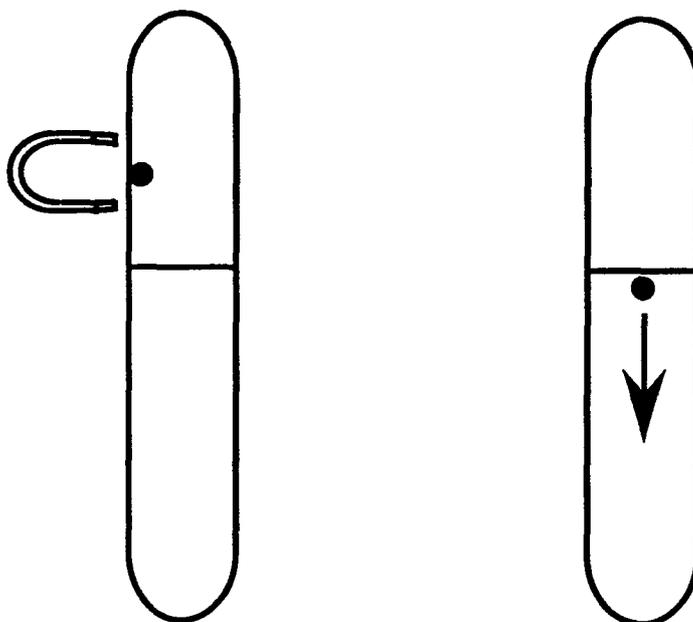
Il est à noter que les valeurs déterminées expérimentalement ont été obtenues à température ambiante. Le but de cette étude n'étant pas de déterminer avec précision cette concentration critique mais d'avoir un aperçu de la variation de cette concentration avec le taux de comonomère. Les résultats expérimentaux sont donnés par un intervalle couvrant 0,25% - la valeur la plus forte correspond à une bille qui ne tombe pas et la plus faible à une chute de la bille.

Il semble que la concentration obtenue par cette méthode dépende de la masse de la bille. En effet, il paraît normal que la résistance offerte par le gel face à une bille pesant 200 mg soit plus faible que face à une autre pesant 10 mg, car une bille de 200 mg est susceptible de briser des liens physiques présents dans le gel. Pour

---

<sup>1</sup> Edwards, C. O.; Mandelkern, L. *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* **1982**, *20*, 355  
Okabe, M.; Isayama, M.; Matsuda, H. *J. Appl. Polym. Sci.* **1985**, *30*, 4735  
Matsuda, H.; Imaizumi, M.; Kuroiwa, S.; Okabe, M. *Polym. J.*, **1984**, *2*, 151  
Takahashi, A.; Sakai, M.; Kato, T. *Polym. J.*, **1980**, *5*, 335

s'affranchir de cette dépendance les billes ayant les plus petites masses possibles, soit environ 2 mg, ont été retenues. En effet, les résultats de Takashi<sup>1</sup> *et alii* rapportent que l'influence de la masse de la bille ne se fait pas ressentir tant qu'elle est inférieure à 100 mg.



*Figure 40 : Principe de la bille tombante*

---

<sup>1</sup> Takahashi, A.; Sakai, M.; Kato, T. *Polym. J.* , 1980, 12, 335

## C : Traction des éprouvettes

La machine de traction employée est une Instron 1026 équipée d'une enceinte thermostatée. Les éprouvettes en forme d'haltère sont étirées à 60°C (sauf pour certaines expériences auquel cas cela est indiqué dans le texte).

Pour la majorité des expériences, la vitesse de déplacement de la traverse mobile est fixée à une valeur constante de 50 mm min<sup>-1</sup>. La longueur utile des éprouvettes étant fixée à 15,5 mm, la vitesse initiale de déformation vaut 5,4 10<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> et diminue au fur et mesure de l'étirage.

Le choix d'une longueur utile de 15,5 mm est imputable aux grandes déformations. En effet, la limitation imposée par la hauteur de l'enceinte chauffante et les taux d'étirabilité maximum de certains produits ont imposé une géométrie d'éprouvette assez petite afin d'obtenir un étirage jusqu'à rupture en une seule étape.

Pour permettre des comparaisons entre les différents produits, ces dimensions d'éprouvettes sont généralisées à l'ensemble des échantillons.

## D : Mesure du module d'élasticité des fibres

Un étirage des éprouvettes de tractions à 60°C et à une vitesse de déformation de  $5,4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  permet d'obtenir des fibres à différents taux d'étirement.

Le protocole expérimental a toujours été le même pour l'obtention de ces fibres. L'éprouvette en forme d'haltère est placée entre les mors de la machine de déformation dans l'enceinte chauffante. Après quelques minutes nécessaires à la remontée en température de consigne, l'échantillon est étiré jusqu'à la valeur désirée. La traverse mobile est alors stoppée et simultanément la porte de l'enceinte est ouverte. Une fois la température revenue à l'ambiante la contrainte mesurée tend vers une valeur constante. La traverse est alors abaissée et la fibre libérée. Il est impératif de suivre un même processus pour toutes les fibres car ces conditions de refroidissement et de relaxation ont une influence notable sur les valeurs du module d'élasticité des fibres.

Afin de déterminer le taux de déformation la variation de l'espacement entre repères marqués à l'encre sur l'échantillon avant déformation est déterminée après relaxation complète de la fibre, soit plus de douze heures après l'étirage.

Les mesures de module d'élasticité ont été effectuées sur les fibres des différents produits. La détermination du module d'élasticité  $E$  provient de la pente à l'origine de la courbe de traction de ces fibres effectuée à la température ambiante et pour une vitesse de déformation de  $3,3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . La longueur de l'échantillon testée est de 50 mm.

# CONCLUSION

*L'espérance termine l'observation*  
*Dune - F. Herbert*

Cette étude a mis en évidence le rôle essentiel joué par les enchevêtrements et les zones cristallines dans l'élaboration du réseau associé aux gels.

Pour que le gel puisse se former, il faut que, dans la solution, la concentration en polymère soit suffisante pour apporter un recouvrement des pelotes susceptible d'assurer la cristallisation intermoléculaire.

Cependant, la cristallisation intermoléculaire seule n'assure pas une cohésion au réseau compatible avec des déformations importantes. Ainsi, pour que le réseau puisse se contracter de façon isotrope lors du séchage du gel, il est nécessaire que la concentration du polymère en solution soit suffisamment grande pour promouvoir la formation d'enchevêtrements intermoléculaires.

De la cristallisation en solution résultent des conséquences importantes au niveau morphologique et topologique. L'augmentation de la mobilité des chaînes macromoléculaires consécutives à la dilution favorise le repliement régulier à la surface des lamelles cristallines et aussi une augmentation du taux de cristal. De plus, la cristallisation en solution s'accompagne de la formation de lamelles cristallines de faible épaisseur. On peut remarquer, en outre, la forte influence de la dilution sur la phase amorphe. En effet, le nombre d'enchevêtrements présents dans le gel sec diminue lorsque la concentration en polymère de la solution diminue.

La cristallisation en solution a aussi des effets très marqués au niveau de la déformation. En effet, les gels secs de copolymère ont un comportement plastique et élastique très différent de leurs homologues cristallisés dans la masse par suite des modifications topologiques et morphologiques.

Ainsi, le désenchevêtrement consécutif à la mise en solution a des répercussions majeures sur les grandes déformations, à savoir qu'elle améliore l'étirabilité et réduit l'effet de consolidation .

De même, la réduction en épaisseur des lamelles cristallines qui accompagne la dilution est responsable d'un abaissement du seuil

d'écoulement plastique et cela malgré une augmentation sensible du taux de cristal. La présence caractéristique d'un double seuil d'écoulement plastique sur les courbes contrainte-déformation de tous les gels secs a été reliée aux deux processus thermiquement activés associés à la phase cristalline: le glissement des blocs cristallins les uns par rapport aux autres dans la structure mosaïque des lamelles cristallines et le cisaillement homogène de ces blocs cristallins. L'évolution de ce double seuil en fonction de la dilution a été attribuée à une modification des deux contributions avec les changements topologiques.

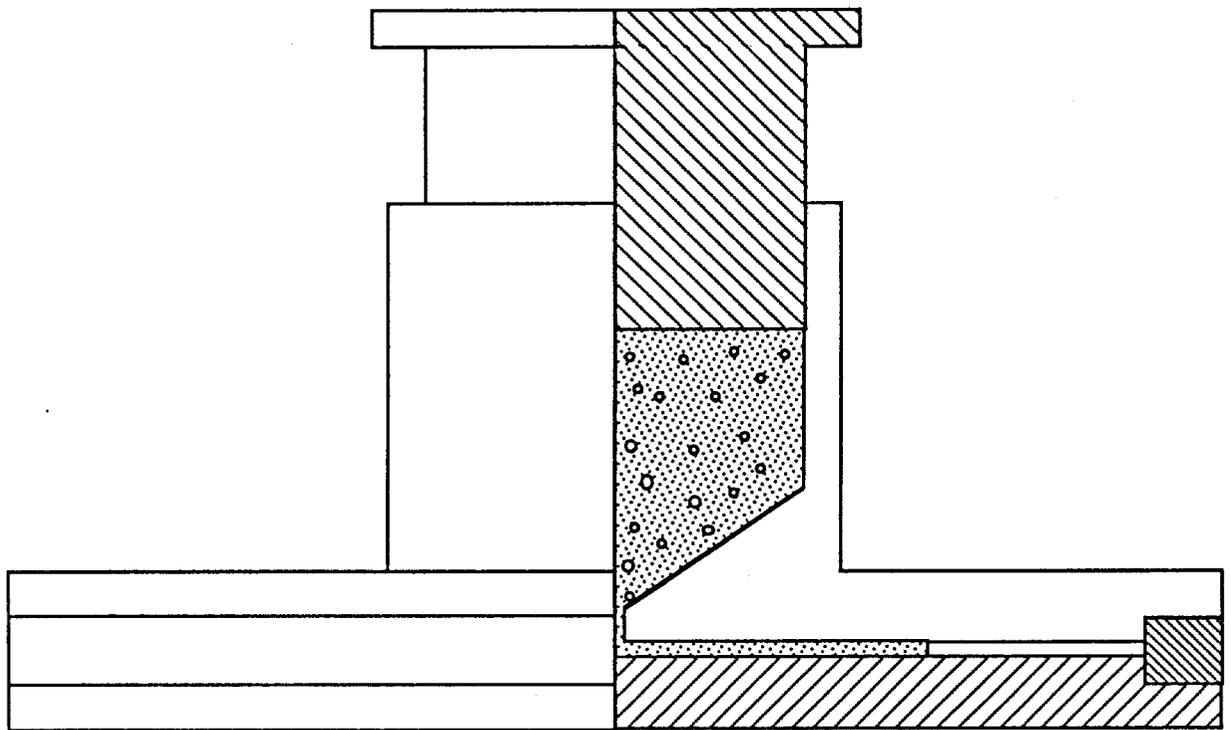
Le comportement élastique des fibres de copolymère a été étudié par l'intermédiaire du modèle mécanique de Grubb. Le fait qu'à taux de déformation égal, la complaisance des fibres diminue quand la dilution diminue a permis de mettre en avant le rôle modérateur de la phase amorphe active vis-à-vis du rôle prépondérant de la phase cristalline au cours des premiers stades de la déformation.

L'étude des gels thermoréversibles a ainsi permis en partie d'approfondir la compréhension du rôle important joué par les enchevêtrements et la phase cristalline dans le processus de déformation des polymères semi-cristallins.

### Annexe : Plan du moule

Afin de limiter au maximum la présence de bulles dans les échantillons, le dispositif expérimental représenté sur la figure 41 a été utilisé. Il s'agit en fait d'un piston accolé à un moule circulaire.

Initialement, la matière se trouve dans le corps du piston. En appuyant sur ce piston, la matière passe à travers la filière (ce qui permet d'éliminer un grand nombre de bulles) puis se retrouve dans l'entrefer du moule. Il est possible de faire varier l'épaisseur des disques en jouant sur l'épaisseur de la bague qui sépare les parties haute et basse du moule.



*Figure 41 : Plan du dispositif employé pour le moulage des échantillons*

## Index des auteurs cités en référence

---

### A

Aji, A.	23
Alamo, R.	7, 8, 16, 23, 25, 29, 31, 56, 105
Alberola, N.	49
Axelson, D. E.	25

### B

Baer, E.	30, 36
Balta Calleja, F.J.	7, 8
Barham, P. J.	14, 25
Bastiaansen, C.W.M.	14, 24, 81
Benson, R.	25
Bhateja, S.K.	56
Booj, H.C.	14, 25, 81
Boyer, F.R.	30, 36
Brady, J.M.	7
Brush, P.J.	36
Burchard, W.	22
Burfield, D.R.	47

### C

Callister, S.	39
Cappacio, G.	9, 69, 93, 94
Chan, E.K.M.	22, 29
Chang, B.H.	30
Cherry, B.W.	86
Cho, M.H.	24
Clements, J.	93, 94
Cohen-Addad, J.P.	24
Crist, B.	7, 79

### D

Davies, G.R.	93, 94
Davis, G.T.	104
De Gennes, P.G.	8, 25
De Vries, R.S.	14
Decandia, F.	56
Domszy, R.	7, 16, 23, 25, 29, 31

**E**

Eby, R.K.	104
Edwards, C.O.	23, 25, 29, 31, 36, 107
Edwards, S.F.	25
Ehrlich, P.	36

**F**

Feio, G.	24
Fernando, P.L.	69
Flinterman, M.	14
Flory, P.J.	19, 21, 104
Ford, E.A.	59, 69
Ford, Jr.	59
Fujita, K.	24
Furuhata, K.	25

**G**

Gibson, A.G.	93
Glotin, M.	105
Gotoh, Y.	59
Graessley, W.W.	35, 36
Groeninckx, G.	59
Grubb, D.T.	72, 94

**H**

Haudin, J.M.	86
Hermans, P.H.	20
Hert, M.	6
Hikmet, R.M.	39
Hiltner, A.	30, 36
Hine, P.J.	93
Hoffman, J.D.	8
Hogan, J.P.	17
Holdsworth, P.J.	25
Hosemann, R.	7
Howard, Jr.	7
Howard, P.R.	7

## Index des auteurs cités en référence

---

### I

Imada, K.	86
Imaizumi, M.	106
Isayama, M.	106
Ishikawa, K.	25

### J

Jackson, J.B.	104
Jackson, J.F.	47
Jansen, F.	59
Jawad, S.A.	94
Johnson, J.F.	36

### K

Kajiyama, T.	86
Kakugo, M.	59
Kanamoto, T.	14
Kashiwagi, R.	23, 29, 31
Kato, T.	29, 106, 107
Keller, A.	21, 25, 39
Kiel, A.M.	14, 23
Kikutani, T.	24
Killian, H.G.	47
Kita, S.I.	7
Knight, G.W.	59
Knobelock, D.C.	59
Koch, M.H.J.	59
Kuroiwa, S.	106
Kuy, T.	24

### L

Lageveen, R.	14
Lang, P.	22
Lemstra, P.J.	14, 23, 25, 80, 81
Li, Z.	22, 29
Lin, J.S.	24
Lovell, C.M.	17
Lustiger, A.	10

## Index des auteurs cités en référence

---

### M

Maeda, M.	25
Mandelkern, L.	7, 8, 9, 16, 22, 23, 25, 29, 31, 56, 83, 105, 106
Mark, J.E.	22, 29
Markham, R.L.	10
Martin, G.M.	104
Martinez de Salazar, J.	7, 8
Mathot, V.B.F.	7, 58, 59
Matsuda, H.	22, 23, 29, 31, 106
Maxfield, J.	25
Mazzanti, G.	47
McGinley, P.L.	86
McLaughlin, K.W.	56
Meinel, G.	9, 21
Mirabella, F.M.	59, 69
Mitsui, K.	22
Miyasaka, K.	25
Miyatake, T.	59
Mizunuma, K.	59
Morero, D.	47

### N

Natta, G.	47
-----------	----

### O

Okabe, M.	22, 23, 29, 31, 106
-----------	---------------------

### P

Peacock, W.	105
Peat, I.R.	59
Pennings, A.J.	14, 80
Perez, E.	7
Peterlin, A.	9, 21, 56, 69, 80, 88
Pijpers, J.P.L.	14, 23
Pijpers, M.F.J.	7, 58, 59
Popli, J.	83
Popli, R.	9
Porter, R.S.	14, 36
Pradhan, D.	36

**R**

Randall, J.C.	47
Raviola, F.	6
Reding, F.P.	17
Reynaers, H.	59
Richardson, M.J.	104
Rieckel, C.	59, 95
Rietsch, F.	7, 8, 10, 11, 56, 69, 83, 84, 95
Rossignol, J.M.	10, 95
Rudin, A.	23
Ruff, C.J.	47
Ryle, T.R.	59

**S**

Sadler, D.M.	21, 25
Sakai, M.	29, 106, 107
Sasai, F.	22
Schouterden, P.	59
Schultz, J.M.	49
Séguéla, R.	7, 8, 10, 11, 56, 69, 83, 84, 95
Shigematsu, K.	86
Shirayama, K.	7
Schreiber, H.P.	23
Smith, P.	14, 25, 72, 80, 81
Smook, J.	14
Stauffer, D.	25

**T**

Takahashi, A.	29, 106, 107
Takayama, S.	59
Takayanagi, M.	86
Takeda, M.	14
Tan, H.M.	30
Tanaka, K.	14
Tanford, C.	27
Teh, J.W.	23
Termonia, Y.	72
Thomas, E.L.	7

## Index des auteurs cités en référence

---

Treloar, L.R.G.	73
Tsuruta, A.	14
<b>U</b>	
Usami, T.	59
<b>V</b>	
Valvassori, G	47
van Aerie, N.A.J.M.	80
Van der Heijden, B.	59
Van der Mark, J.M.A.A.	14
van der Werff, H.	80
van Duynen, P.T.	80
Van Krevelen, D.W	36
Vander Hart, D.L.	7
Vandermarliere, M.	59
Vittoria, V.	56
<b>W</b>	
Ward, I.M.	9, 69, 93
Watabe, H.	7
Westphal, Jr. S. P.	69
Wild, L.	59
Wilfong, D.L.	59
Williams, J.G.	69
Wunderlich, B.	7, 11, 25, 49, 88
<b>Y</b>	
Yamada, K.	86
Yokokawa, T.	25
Yoon, D.Y.	21
Young, J.	79
Young, R.J.	86
<b>Z</b>	
Zachmann, H.G.	63

