

Chapitre II. Microstructure des polymères semi-cristallins et amorphes

Introduction

A l'échelle microscopique, l'organisation de différentes manières des chaînes peut former soit un polymère amorphe soit un polymère semi-cristallin. La structure des polymères semi-cristallins est caractérisée par la coexistence de plusieurs phases : une ou plusieurs phases amorphes et une phase cristalline.

II.1. Phase cristalline

II.1.1. Microstructure de la phase cristalline

La structure cristalline peut être considérée comme le résultat de la répétition périodique dans l'espace d'une maille élémentaire ce qui génère des zones ordonnées. Ces zones ordonnées sont constituées par des chaînes alignées parallèlement les unes aux autres (Figure 1.1). L'organisation des zones ordonnées dans un polymère semi-cristallin est observée différemment en fonction des différentes échelles :

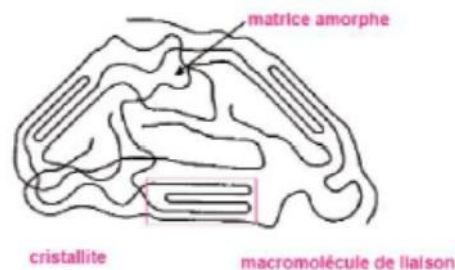


Figure 1.1: Schéma d'une structure semi-cristalline des polymères

- Le réseau cristallin qui est consisté de mailles élémentaires dont les paramètres de maille sont de l'ordre de l'angström. Une maille élémentaire étant un ensemble des segments de chaîne qui s'organisent régulièrement.
- Les lamelles cristallines qui sont des ensembles de chaînes repliées dont l'épaisseur est de l'ordre de la dizaine de nanomètres.
- Les sphérolites sont des agrégats de lamelles sous forme de sphères dont la taille est de l'ordre du micromètre (de 10 à 100 microns).

Réseau cristallin

A l'état liquide, les molécules de polymère sont désordonnées sous forme de pelotes. A la température de cristallisation, les chaînes moléculaires se rapprochent les unes des autres en se mettant en parallèles jusqu'à un état d'équilibre où les chaînes moléculaires s'arrangent régulièrement.

Cet arrangement forme une zone ordonnée qui peut être définie par un réseau cristallin. Cependant, l'ordre sera très différent dans la direction des chaînes et dans le plan perpendiculaire à celles-ci.

Les réseaux cristallins de polymère les plus rencontrés sont : monoclinique, triclinique, orthorhombique, quadratique et rhomboédrique (trigonal).

La figure 1.2 montre la structure cristalline du polyéthylène téréphtalate (PET) donnée par. Les paramètres de la maille triclinique sont les suivants : $a = 0,457 \text{ nm}$, $b = 0,595 \text{ nm}$, $c = 1,075 \text{ nm}$

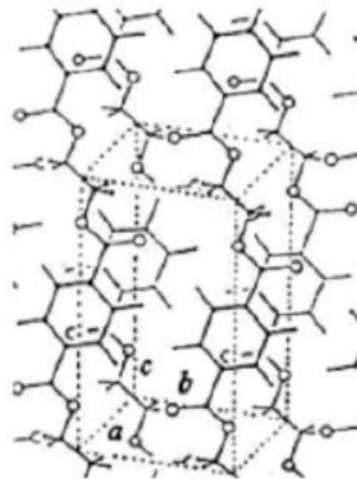


Figure 1.2: Maille élémentaire triclinique de la phase cristalline du PET.

Due à la différence entre des liaisons intramoléculaires (covalentes) et intermoléculaires (van der Waals), les cristaux polymères sont fortement anisotropes d'un point de vue mécanique. La cohésion dans l'axe \vec{c} est plus grande que celle des axes \vec{a} et \vec{b} .

Les lamelles cristallines

La structure d'un polymère semi-cristallin est formée de la zone cristalline où les chaînes moléculaires sont ordonnées et de la zone amorphe où les chaînes sont désordonnées (Figure 1.1). Les zones cristallisées sont plus denses que les zones amorphes. Les lamelles ont généralement de 10 à 20 nm d'épaisseur, c'est-à-dire une épaisseur bien inférieure à la longueur des chaînes macromoléculaires, qui sont d'environ 10 à 20 μm de longueur (Figure 1.3).

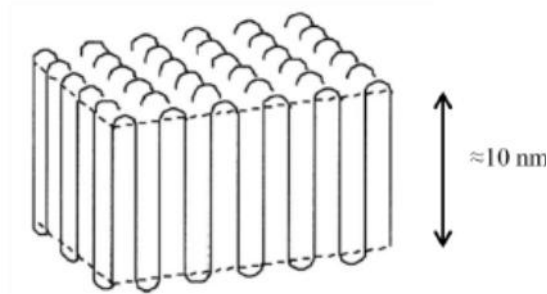


Figure 1.3: Modèle de repliement des chaînes dans un monocristal

On peut constater qu'une même chaîne macromoléculaire peut appartenir à la fois à des zones amorphes et à des zones cristallines (Figure 1.1). Elles sont les molécules de liaisons qui assurent la liaison entre les zones cristallines.

On remarque que l'épaisseur des lamelles cristallines ainsi que de la phase amorphe inter lamellaire peut être influencée par des conditions de recristallisation : la température de recristallisation et la vitesse de refroidissement.

II. 1.2. Elasticité de la phase cristalline

La phase cristalline d'un polymère semi-cristallin a généralement un comportement parfaitement élastique linéaire qui est caractérisé par la loi de Hooke : $\sigma = E\varepsilon$. Le module élastique de la région cristalline est élevé.

La phase cristalline est caractérisée mécaniquement par son tenseur de rigidité C_{ijkl} qui est défini par : $\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl}$. Les tenseurs de rigidité des cristallites de plusieurs polymères

semi-cristallins ont été déterminés dans de nombreuses études

Tableau 1.1 : Tenseurs de rigidité de la phase cristalline de quelques polymères.

| Matériau | Tenseur de rigidité |
|----------|--|
| PE [13] | $C_{PE}^c = \begin{pmatrix} 7.0 & 3.8 & 4.7 & 0 & 0 & 0 \\ 3.8 & 7.0 & 3.8 & 0 & 0 & 0 \\ 4.7 & 3.8 & 81 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1.6 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1.6 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1.6 \end{pmatrix}$ |
| PP [14] | $C_{PP}^c = \begin{pmatrix} 7.78 & 3.91 & 3.72 & 0 & 0.9 & 0 \\ 3.91 & 11.55 & 3.99 & 0 & -0.36 & 0 \\ 3.72 & 3.99 & 42.44 & 0 & -0.57 & -0.12 \\ 0 & 0 & 0 & 4.02 & 0 & 0 \\ 0.9 & -0.36 & -0.57 & 0 & 3.1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -0.12 & 0 & 2.99 \end{pmatrix}$ |
| PET [15] | $C_{PET}^c = \begin{pmatrix} 7.70 & 5.46 & 5.07 & 0 & 0 & 0 \\ 5.46 & 7.70 & 5.07 & 0 & 0 & 0 \\ 5.07 & 5.07 & 118 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1.62 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1.62 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1.12 \end{pmatrix}$ |
| PLA [11] | $C_{PLA}^c = \begin{pmatrix} 13.74 & 6.16 & 6.12 & 0 & 0 & 0 \\ 6.16 & 10.45 & 6.04 & 0 & 0 & 0 \\ 6.12 & 6.04 & 40.1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2.6 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 3.5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 3.4 \end{pmatrix}$ |

II.2. Phase amorphe

II.2.1. Microstructure de la phase amorphe

Lorsque l'arrangement régulier des chaînes macromoléculaires n'est pas atteint, on obtient une structure amorphe. Autrement dit, une phase amorphe est une phase où il y a l'absence d'ordre à longues distances. Elle est souvent représentée à un « plat de spaghettis cuit » (Figure 1.4). La structure amorphe des polymères est liée directement à la flexibilité des chaînes qui est définie par plusieurs termes : la longueur de chaîne, la ramification, l'effet d'encombrement spatial. Elle est particulièrement due à la possibilité de rotation autour des liaisons σ qui sont des liaisons principales dans le squelette des chaînes macromoléculaires.

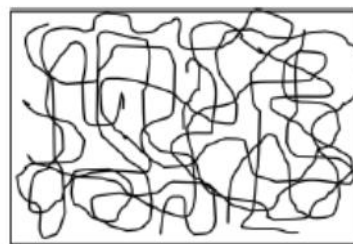


Figure 1.4: Schéma d'une structure amorphe.

Un polymère amorphe peut être obtenu par un refroidissement très rapide du matériau à partir de l'état fondu (ou liquide), par la présence de ramifications, réticulations ou de groupements de grande taille au sein du monomère empêchant l'organisation périodique de la structure. Aux basses températures, les polymères sont durs et cassants. En revanche, aux hautes températures, ils sont mous et visqueux.

Un polymère amorphe est généralement caractérisé physiquement par la température de transition vitreuse (T_g). La transition vitreuse a été observée pour la première fois sur des élastomères (caoutchouc naturel) mais très rapidement, elle a été constatée sur l'ensemble des polymères non réticulés, en conséquence les thermoplastiques.

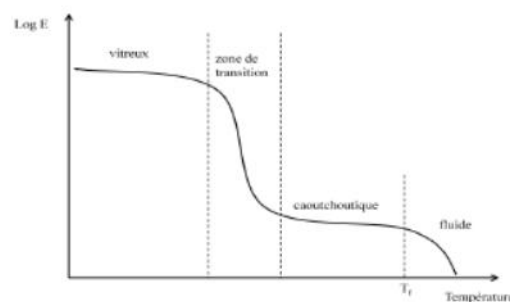


Figure 1.5: Variation du module d'élasticité d'un polymère amorphe en fonction de la température.

La transition vitreuse est un phénomène lié à la possibilité de mouvements de segments de chaînes macromoléculaires au sein de la phase amorphe. Au-dessus de cette température, le polymère amorphe passe du comportement vitreux au comportement caoutchoutique (Figure

1.5). A l'état caoutchoutique, le polymère se caractérise par un module d'élasticité faible. Il correspond à une grande capacité de déformation de manière réversible liée à une plus grande mobilité des chaînes moléculaires. En dessous de la T_g , sur le plateau vitreux, les matériaux sont beaucoup plus rigides, peu ductiles voire parfaitement fragile.

La température de transition vitreuse d'un polymère amorphe dépend de plusieurs paramètres structuraux : la rigidité de la chaîne principale, les groupes latéraux, l'effet de l'isomérisation, la masse moléculaire, la réticulation... . Le tableau 1.2 donne la température de transition vitreuse de différents polymères.

Tableau 1.2 : Température de transition vitreuse de quelques polymères.

| Polymères | T_g (°C) |
|----------------------------------|------------|
| Poly méthyle métacrylate (PMMA) | 105 |
| Poly styrène (PS) | 100 |
| Poly vinyle chlorure (PVC) | 87 |
| Poly éthylène téréphtalate (PET) | 79 |
| Poly acide lactique (PLA) | 60 |
| Poly caprolactam (PA6) | 50 |
| Ethylcellulose | 43 |
| Poly vinyle acétate (PVA) | 29 |
| Poly méthyle acrylate (PMA) | 9 |
| Caoutchouc naturel | -72 |

La température de transition vitreuse du PET et PLA est environ égale à 80°C et à 60°C respectivement. Ces matériaux sont donc à l'état vitreux à la température ambiante ont mesuré le module élastique et le coefficient de Poisson de PET purement amorphe par des essais de traction. La valeur du module d'élasticité est égale à 2.6 GPa et celle du coefficient de Poisson est estimée à 0,4.

II.2.2. Comportement de la phase amorphe

Phase amorphe à l'état caoutchoutique

Pour les polymères ayant une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante, la phase amorphe a un comportement caoutchoutique à température ambiante. Il s'agit d'une élasticité non linéaire, n'obéissant pas à la loi de Hooke. Ce type de comportement correspond aux longues chaînes amorphes qui peuvent chacune prendre une infinité de conformations possibles. La phase amorphe à l'état caoutchoutique est caractérisée par le module de cisaillement au-delà de la T_g qui est défini par la théorie d'élasticité caoutchoutique :

$$G_N^0 = \frac{\rho RT}{M_e}$$

Avec ρ est la masse volumique de la phase amorphe, R est la constante de gaz parfaits et est la M_e masse molaire entre enchevêtrements.

Phase amorphe à l'état vitreux

Pour les polymères ayant une température de transition vitreuse supérieure à la température ambiante, la phase amorphe a un comportement vitreux à la température ambiante : le PET et le PLA par exemple. Aux faibles contraintes, la déformation varie linéairement avec la contrainte. Le comportement est donc élastique linéaire, et la loi de comportement obéit à la loi de Hooke. En-dessous de la T_g , les mouvements des chaînes principales et le glissement des segments sont bloqués. Le module d'élasticité de la phase amorphe est important

Néanmoins, la phase amorphe dans les polymères semi-cristallins a un comportement mécanique plus complexe dû à l'effet du confinement. En effet, le confinement généré par les lamelles cristallines réduit la mobilité des chaînes macromoléculaires, et augmente donc le module. Des travaux récents ont montré l'effet du confinement sur les propriétés mécaniques de la phase amorphe dans PET semi-cristallins. Il a montré que le module de la phase amorphe augmente avec le taux de cristallinité. En effet, en présence de la phase cristalline, les propriétés de la phase amorphe peuvent évoluer.

II.3. Méso-structure des polymères semi-cristallins

Le mécanisme de la cristallisation se divise en deux étapes : germination et croissance lamellaire.

II.3.1. Germination

La germination aussi appelée la nucléation consiste à la formation de germes stables de structure cristalline dans le fondu des polymères. La germination est due soit à des fluctuations thermiques à l'état fondu (germination homogène) soit à la présence d'impuretés et de bords du récipient contenant la solution (germination hétérogène). La vitesse de la germination est exprimée en nombre de germes formés par unité de volume et de temps.



Figure 1.6: Schéma d'un germe représenté sous forme d'un parallélépipède

Un germe est généralement représenté par un parallélépipède rectangulaire défini par son épaisseur l . Ce parallélépipède représente un segment de chaîne de longueur égale à l'épaisseur du cristal (Figure 1.6).

Selon la condition de stabilité thermodynamique d'un cristal lamellaire, son épaisseur critique, l^* , à partir de laquelle le germe peut se développer, peut être définie par :

$$l^* = \frac{2\sigma_e T_f^0}{\Delta T \Delta h_f}$$

Où σ_e est l'énergie libre de surface, Δh_f est l'enthalpie de fusion par unité de volume, T_f^0 est la température de fusion d'un cristal parfait et ΔT est la différence entre T_f^0 et la température d'observation T . ΔT est aussi appelé surfusion. Au-dessous de cette épaisseur critique, le germe ne peut pas se développer, en revanche, pour qu'un germe grossisse, il faut qu'il ait une taille supérieure à la taille critique.

II.3.2. Croissance lamellaire : Théorie de Lauritzen-Hoffman

Lauritzen-Hoffman a développé une description de la croissance cristalline à l'échelle microscopique. En effet, la croissance cristalline s'effectue par le dépôt successif des segments de chaînes sur les surfaces latérales du germe initial. Ce processus peut se faire par complétion d'une couche à partir d'un germe unique grâce au dépôt successif de proche en proche des segments de chaînes ou par le dépôt des germes secondaires qui développent ainsi de suite plusieurs couches (Figure 1.7)

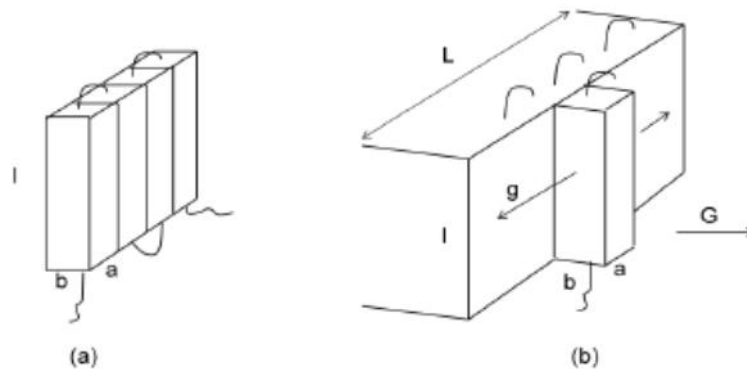


Figure 1.7: Modèle de la croissance lamellaire par (a) remplissage d'une couche et (b) du dépôt de germe.

La vitesse de croissance des lamelles G aussi appelée la vitesse de croissance radiale des sphérolites est exprimée en fonction de la vitesse i de dépôt des germes et la vitesse g de remplissage d'une couche et en fonction du régime de croissance. Selon Hoffman et ses collaborateurs, il y a trois régimes de croissance :

- a- Régime I : La complétion d'une couche est plus rapidement que le dépôt d'un germe ($g \gg i$). La vitesse de croissance est donc proportionnelle à la vitesse de dépôt des germes

secondaires i . Ce régime a lieu aux faibles surfusions, c'est-à-dire aux températures élevées.

- b- Régime II : Les vitesses i et g sont proches. La complétion d'une couche a donc lieu simultanément avec la germination secondaire. Ce régime se fait aux surfusions intermédiaires.
- c- Régime III : Pour de fortes surfusions, c'est-à-dire aux températures faibles, la vitesse de création des germes est beaucoup plus élevée que celle de complétion d'une couche ($i \gg g$).

Les différents régimes de croissance sont montrés schématiquement à la figure 1.8 :

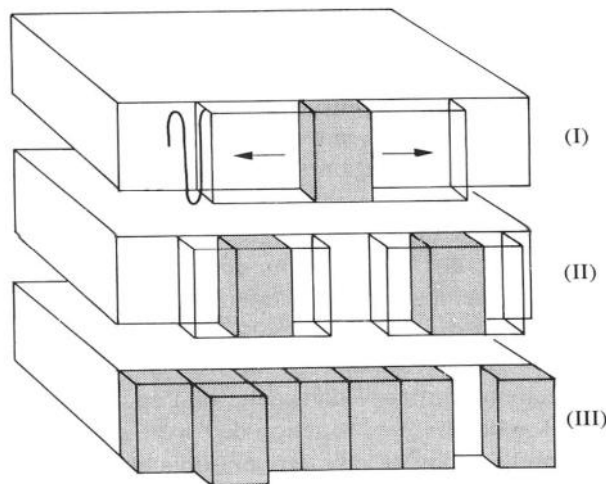


Figure 1.8: Les trois régimes de croissance cristalline

La croissance lamellaire est influencée par quelques paramètres moléculaires : la masse molaire, la présence de branchements.

II.3.3. Cinétique de la cristallisation

Les polymères semi-cristallins peuvent être obtenus par des traitements thermiques : isotherme (cristallisation à partir du fondu à une température donnée) ou non isotherme (vitesse de refroidissement constante et suffisamment lente). Il y a des nombreux traitements thermiques possibles mais ce travail porte seulement sur le recuit (cristallisation isotherme utilisé pour la préparation des échantillons).

Le recuit d'un polymère consiste à maintenir pendant un certain temps le polymère à une température au-dessus de la température de transition vitreuse et en-dessous de la température de fusion. Ceci dans le but de créer des zones ordonnées au sein du matériau. La température de recuit et le temps de maintien sont essentiels pour obtenir différents taux de cristallinité. Si la température de recuit est supérieure à la température de transition vitreuse et inférieure à la température de cristallisation, on parle de cristallisation à l'état surfusion.

La figure 1.9 présente la nucléation et la croissance au cours de recuit du poly(L-lactique acide) à 130°C. Le taux de cristallinité d'un polymère semi-cristallin dépend de la température et du temps pendant lequel les échantillons amorphes sont recuits.

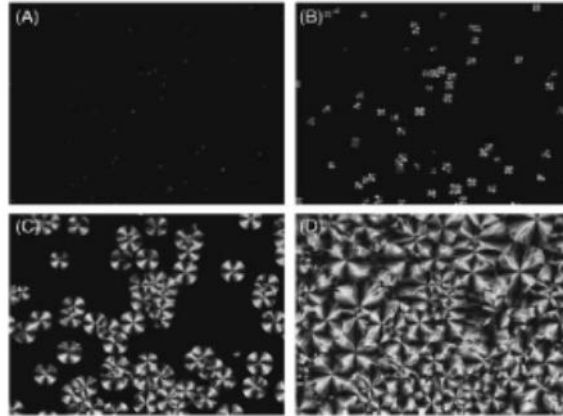


Figure 1.9: *Micrographies optiques de la cristallisation de Poly(L-lactique acide) à 130 °C après (A) 2 min, (B) 4 min, (C) 9 min and (D) 35 min*

La cinétique de la cristallisation isotherme des polymères est souvent étudiée par la loi d'Avrami. Elle est généralement exprimée sous l'équation suivante :

$$X_c = 1 - \exp(-kt^n)$$

dans laquelle X_c est le taux de cristallinité en volume, t est le temps de cristallisation, k est une constante qui dépend de la température, de la géométrie de croissance (homogène ou hétérogène), de la vitesse de croissance et du nombre de germes par unité de volume. La valeur de l'exposant d'Avrami, n , qui décrit la dimensionnalité de croissance cristalline, est donné dans le tableau 1.3:

| Dimensionnalité de la croissance | Nucléation hétérogène | Nucléation homogène |
|----------------------------------|-----------------------|---------------------|
| 3 dimensions | $3 \leq n \leq 4$ | $n = 4$ |
| 2 dimensions | $2 \leq n \leq 3$ | $n = 3$ |
| 1 dimension | $1 \leq n \leq 2$ | $n = 2$ |

Tableau 1.3 : Valeurs de l'exposant d'Avrami « n » pour différents types de nucléation et des géométries de croissance

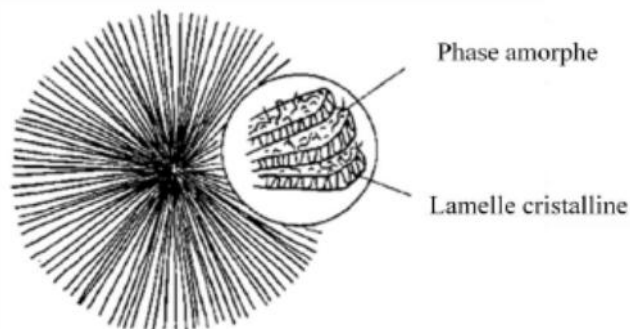


Figure 1.10: *Structure d'un sphérolite*

Lors de la cristallisation à partir de l'état fondu, les lamelles cristallines s'assemblent radialement pour former des sphérolites (Figure 1.10). Il s'agit en réalité d'une multitude de lamelles dont les deux extrémités sont respectivement au centre et à la surface de la sphère. La taille des sphérolites varie d'un micron à plusieurs millimètres. La taille des sphérolites et sa distribution dépendent forcément des conditions de cristallisation : la température de recuit de polymère, la vitesse de refroidissement,...

La croissance des sphérolites à partir de germes est schématisée dans la figure 1.11. Il s'agit d'une croissance radiale des lamelles à partir du noyau. Cette croissance est limitée par le développement des sphérolites voisins.

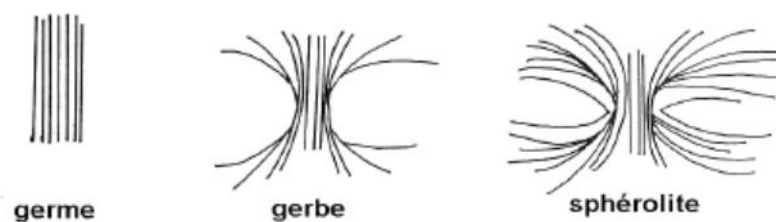


Figure 1.11: Formation d'un sphérolite à partir d'un germe

La figure 1.11 montre le développement d'un sphérolite à partir d'un germe qui est constitué par des brins allongés. Ensuite, les brins de ce germe se « referment » sur eux-mêmes pour former une symétrie sphérique et uniforme dans toutes les directions. Néanmoins, dans de nombreux cas, la structure d'un sphérolite est beaucoup plus complexe.

Après le refroidissement du matériau à partir de l'état surfusion, une partie du polymère reste non cristallisé : c'est la phase amorphe. Nous pouvons alors définir le taux de cristallinité qui représente la quantité de zone cristalline contenue dans un polymère.

Le taux de cristallinité X_m en masse est le rapport :

$$X_m = \frac{\text{masse de phase cristalline}}{\text{masse totale}}$$

Et le taux de cristallinité X_v en volume est relié avec le taux de cristallinité en masse par l'équation :

$$X_v = \frac{\rho_c}{\rho} X_m$$

Avec ρ_c et ρ sont la masse volumique de l'état cristallin et semi-cristallin respectivement.

Une macromolécule ne pouvait jamais être parfaitement ordonnée, on comprend alors qu'un polymère ne peut jamais être 100% cristallin.