

Propriétés dilatométriques et structure de polymères isomères d'éthylène et d'alpha-oléfinés (*)

306

par F. DANUSSO, G. MORAGLIO, G. NATTA
Istituto Chimica Industriale del Politecnico, Milan

Les volumes spécifiques de différents polyéthylènes et de polymères stéréoisomères, amorphes ou cristallins, de propylène et de butylène ont été déterminés en fonction de la température. Pour les polymères cristallins la forme des courbes dilatométriques dans l'intervalle de fusion et la valeur de la température de fusion terminale montrent des corrélations évidentes avec la structure des polymères. Par des mesures de volumes à basse température, les températures de transition vitreuse ont été aussi déterminées. Au moyen de toutes les données expérimentales, des formules sont établies, qui permettent la détermination rapide à quelques pourcents près de la cristallinité d'échantillons des trois types de polyoléfinés, à l'aide d'une seule mesure de densité. Les principes de la méthode sont expliqués en détail.

Dans l'étude de relations entre propriétés et structure des polymères, il est d'importance fondamentale de connaître la valeur d'un paramètre caractéristique de l'état d'ordre d'agrégation macromoléculaire, état qui peut varier beaucoup avec la structure et les conditions de préparation du matériel polymérique. Si le polymère est susceptible de cristallisation, un tel paramètre peut être le « degré » ou le « pourcentage de cristallinité », c'est-à-dire la fraction ou, respectivement, le pourcentage en poids de polymère cristallisé présent dans l'échantillon étudié.

Parmi les méthodes actuellement employées pour la détermination du degré de cristallisation (rayons X, calorimétrie, densimétrie, rayons infra-rouge, résonance magnéto-nucléaire, etc.), la méthode densimétrique se présente relativement comme la plus accessible à tout laboratoire. Elle exige en effet seulement des appareillages très simples et le plus souvent normalement dotés. Quelques difficultés pratiques de la méthode densimétrique résident d'une part dans la préparation d'échantillons de mesure satisfaisants, lesquels doivent être le plus possible homogénéisés et compacts et, d'autre part, dans une mesure inférieure, dans l'influence que certaines impuretés contenues dans le polymère peuvent avoir sur les résultats. Ces difficultés ne doivent pas être sous-estimées, mais elles sont cependant presque toujours franchies avec d'opportunes et normales manipulations.

Dans cette communication nous résumerons des résultats de mesures de volume spécifique de polyéthylènes obtenus à haute ou à basse pression, et de polypropylènes et polybutylènes amorphes ou cristallins, à structure linéaire atactique ou essentiellement isotactique. Ces résultats, dont les techniques et des détails majeurs seront publiés en d'autres revues (1), seront traités ici surtout en vue de rendre possible, par des mesures densimétriques, ou dilatométriques, la détermination du degré d'ordre d'agrégation macromoléculaire de spécimens quelconques de polyoléfinés étudiées. Cette possibilité peut être convenable non seulement à des buts scientifiques, mais aussi à des buts techniques.

* *

Avant d'exposer les principes de la méthode densimétrique, il faut dire que les polyoléfinés seront classifiés ici uniquement suivant le monomère duquel elles dérivent. Cela signifie que tous les polymères d'une même oléfine, même si ceux-ci pour une raison de structure macromoléculaire se trouvent être composés d'espèces non seulement polyméro-homologues, mais aussi polyméro-isomères, seront compris dans une même classe. Des polyéthylènes obtenus à haute et basse pression, ou bien des polypropylènes ou polybutylènes atactiques, isotactiques et à stéréoblocs seront ainsi considérés de la même classe.

Une telle classification est justifiée, pour les buts que nous nous proposons, du fait que les propriétés volumétriques de l'état amorphe ou cristallin manifestent pour chaque série polyméro-isomère, des différences très petites et telles qu'elles ne peuvent pas être prises en considération pratique. Ceci résultera même évident des résultats que nous présenterons.

* *

Les principes de la méthode densimétrique peuvent être brièvement résumés comme suit.

La méthode se base essentiellement sur l'hypothèse que l'échantillon polymérique soit constitué d'un système complètement cristallin et d'un système complètement amorphe juxtaposés de telle sorte que l'additivité des volumes soit valable.

En indiquant alors par χ le degré de cristallinité et respectivement par v_{cr} et v_{am} les volumes spécifiques de chacun des deux systèmes, on

a, pour le volume spécifique v du matériel polymérique partiellement cristallin :

$$v = v_{cr}\chi + v_{am}(1 - \chi)$$

d'où

$$\chi = \frac{v_{am} - v}{v_{am} - v_{cr}}$$

A une température donnée il est donc possible de déterminer la valeur de χ pour un échantillon donné, duquel on ait mesuré le volume spécifique, pourvu que v_{am} et v_{cr} soient connus pour le type de polymère considéré.

La valeur v_{am} est immédiatement accessible par l'expérience à toute température dans le cas des alpha-oléfinés, pour lesquels existent des polymères atactiques complètement amorphes. Dans le cas du polyéthylène v_{am} est au contraire accessible seulement au-dessus de la température de fusion, mais peut être calculé aussi à des températures plus basses par extrapolation linéaire des résultats expérimentaux.

La valeur v_{cr} au contraire n'est pas en tout cas directement accessible par l'expérience, mais peut être calculée par différentes méthodes, tel que par l'intermédiaire des données roentgéographiques relatives aux dimensions de la cellule élémentaire.

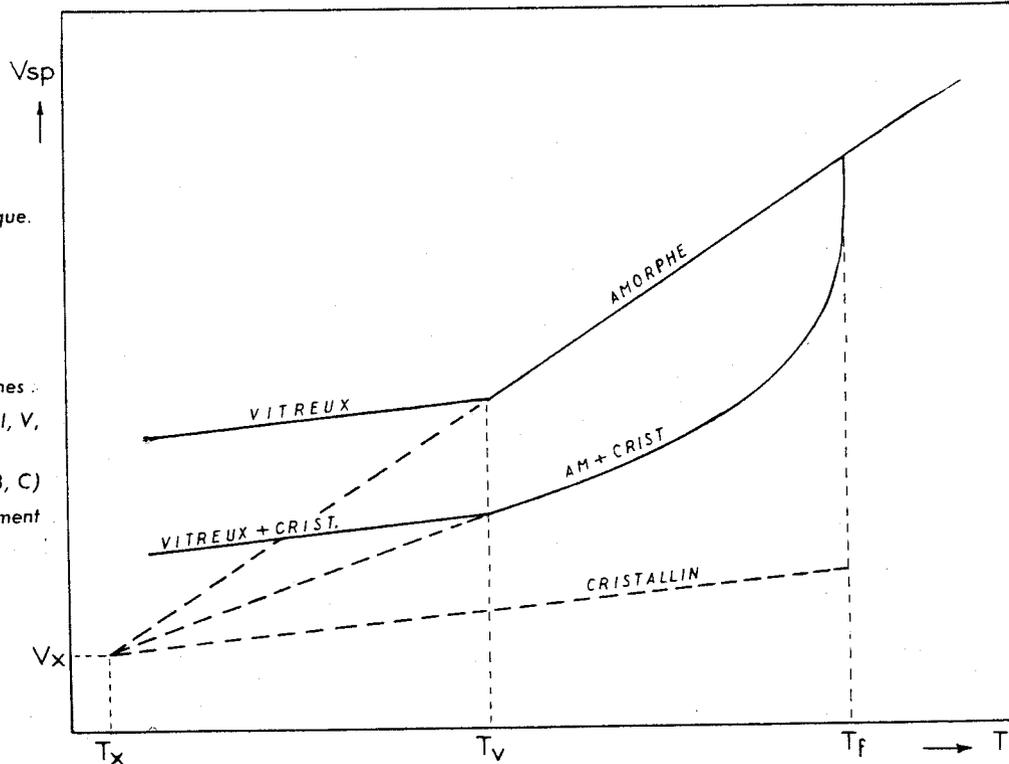
Il est cependant intéressant de démontrer que même avec la pure dilatométrie il est possible d'obtenir la valeur de v_{cr} , non seulement — comme en général avec d'autres méthodes — à une seule température mais bien dans tout l'intervalle des températures qui ont un intérêt pratique.

Une telle détermination, dont le concept a été indiqué par Price (2) et appliquée, pas toujours correctement, à un seul cas de polyéthylène à haute pression, peut être précisée comme suit (fig. 1).

Par un type donné de polymère, la courbe dilatométrique d'un échantillon amorphe se trouve toujours au-dessus de celle d'un échantillon partiellement cristallin correspondant. D'autre part à des températures supérieures à celle de la transition isophasique vitreuse, le coefficient de dilatation d'un échantillon amorphe est toujours supérieur à celui d'un échantillon partiellement cristallin. Cela signifie que les courbes dilatométriques des deux échantillons doivent se rencontrer, extrapolant leur allure, en un point, généralement situé à une température très basse, de coordonnées (v_x , T_x). Ce point a, évidemment, seulement une signification théorique. En vertu de l'hypothèse fondamentale de l'additivité des volumes, par ce même point doit passer aussi la courbe relative à un échantillon supposé parfaitement cristallin. Pour tracer celle-ci il suffit de se baser sur un postulat empirique très conséquent (3), suivant lequel le coefficient de dilatation d'un polymère au-dessous de la température de transition vitreuse, a pratiquement la même valeur quel que soit l'état du polymère, que celui-ci soit amorphe vitreux, cristallin-vitreux ou complètement cristallin. Une droite passant par le point d'intersection (v_x , T_x) et parallèle à celle expérimentale d'un échantillon à l'état amorphe vitreux ou cristallin vitreux, représente donc la courbe dilatométrique d'un échantillon correspondant, supposé parfaitement cristallin. Une telle courbe ne doit pas présenter de transition vitreuse, typique uniquement de partie amorphe, et doit être considérée évidemment significativement jusqu'à la température de fusion.

Il faut remarquer que lorsque les courbes ne sont pas connues expérimentalement au-dessous de la transition vitreuse, ce qui peut avoir lieu en pratique, la construction de la courbe du cristallin peut être également faite d'une manière approximative utilisant le point (v_x , T_x) obtenu par la méthode dilatométrique et un autre point obtenu par d'autres méthodes (surtout celle roentgéographique), à température en général ambiante. Dans ce cas, en quelque sorte inverse du précédent, la courbe caractéristique du cristallin étant donnée même d'une manière approximative, il est possible d'avoir des indications sur les propriétés vol

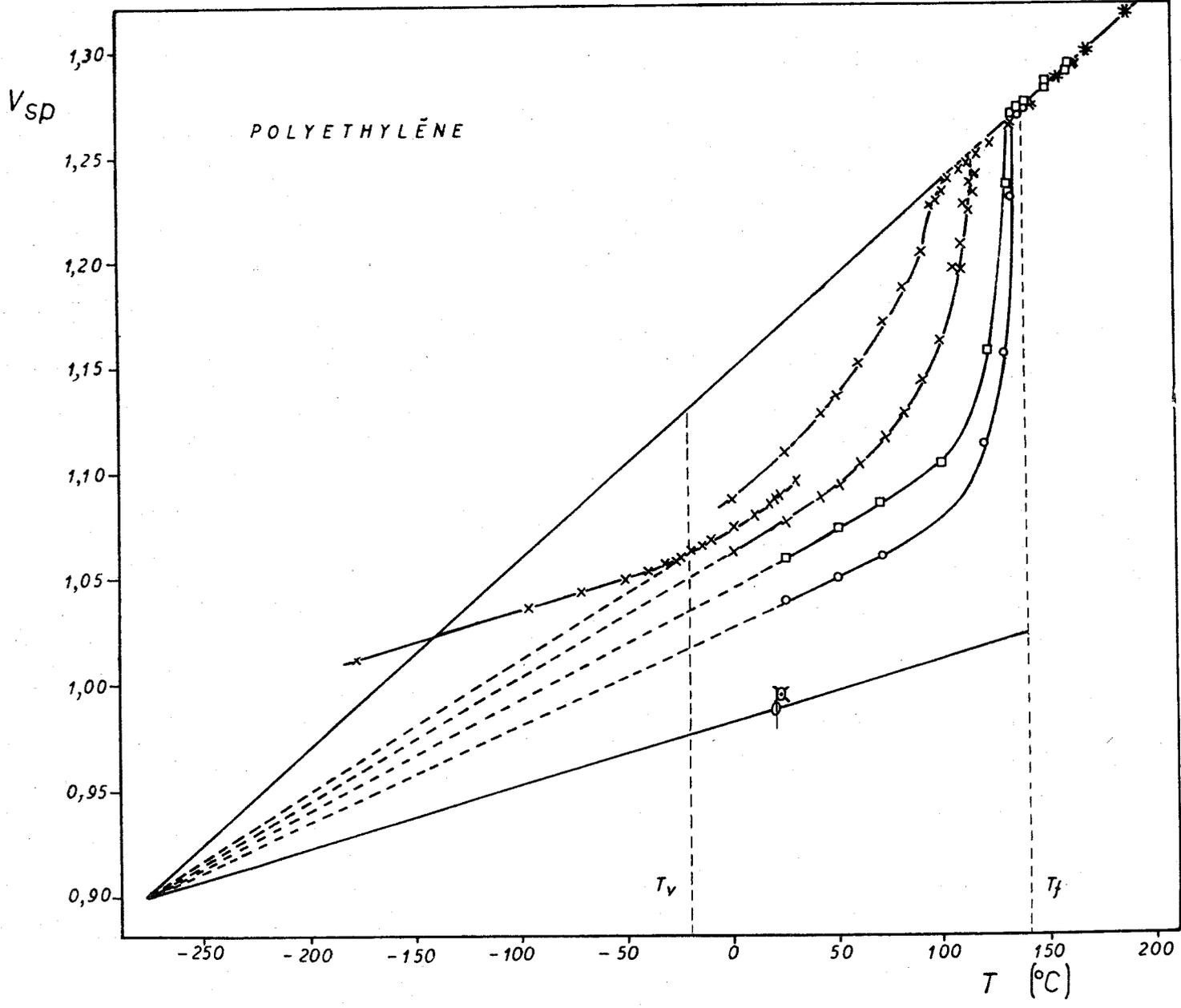
(*) Communication au Colloque des Plastiques, Conservatoire National des Arts et Métiers Paris, Juillet 1957.



1 - Principes géométriques de la méthode dilatométrique.

2 - Courbes dilatométriques de différents polyéthylènes :

- x polyéthylènes à haute pression (échantillon I, V, VI) (6)
- o * polyéthylènes à basse pression (échant. A, B, C)
- φ ⊠ données roentgénographiques : respectivement (7) et (8)



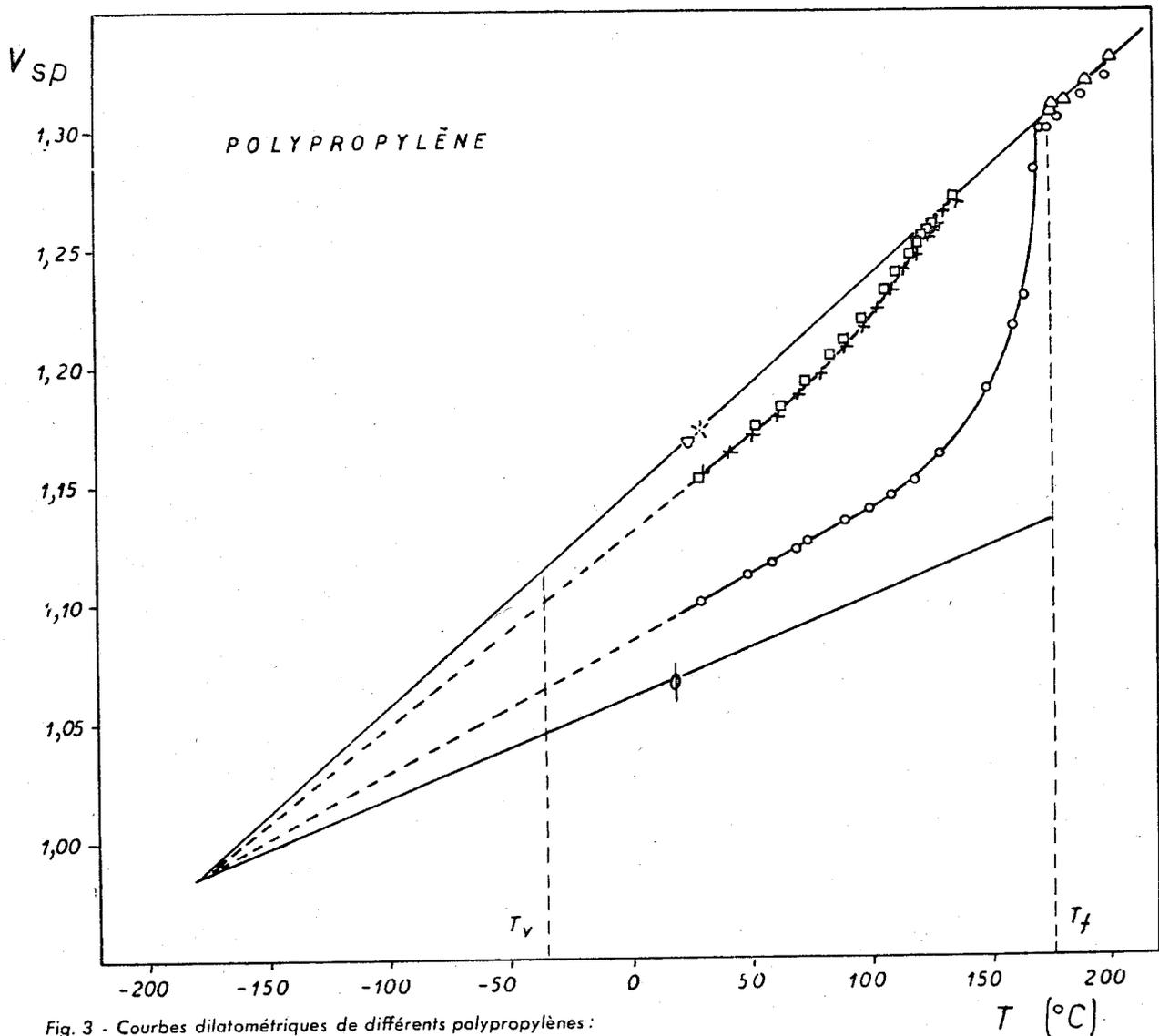


Fig. 3 - Courbes dilatométriques de différents polypropylènes :

- ▼ ☆ atactiques (échant. A, B)
- + □ à stéréoblocs (déterminations indépendantes avec l'échant. C)
- △ ○ substantiellement isotactique (échant. D et E fraction insoluble en *n*-heptane bouillant)
- ◇ donnée roentgéographique (9)

métriques de polymères vitreux ou cristallin-vitreux correspondants.

En regard de la méthode purement dilatométrique il est bon de préciser ce qui suit. La densité d'un polymère initialement amorphe n'est pas modifiée seulement par suite de la cristallisation, mais aussi par la présence d'états particuliers d'orientation moléculaire ou pseudo-cristallins, en fait desquels la densité en résulte augmentée. Il s'en suit que le « degré de cristallinité » obtenu par la densimétrie peut ne pas correspondre exactement à la définition, mais représenter plutôt un « degré d'ordre », défini pareillement par Ueberreiter et Orthmann (4) au cours d'une étude analogue à la présente.

Une telle imprécision en regard de la définition existe cependant même en ce qui concerne le degré de cristallinité obtenu par d'autres méthodes, toutes plus ou moins et différemment sensibles à la présence de régions typiquement non amorphes dans le polymère. Nous estimons pour cela, comme étant plus expressif, le terme de « degré de cristallinité », même si les réserves citées plus haut subsistent. Ceci vaut surtout à des fins techniques, étant donné que, dans au moins deux cas importants de polyoléfines (polyéthylène à basse pression et polystyrène) nous avons rencontré des coïncidences notables entre les densités des cristaux obtenues avec la méthode purement dilatométrique et avec des données roentgéographiques (5).

En outre, avec des polymères isotactiques à structure cristalline spiralée, on peut avoir des cas de polymorphisme, en général prévisibles comme des arrangements à diverse symétrie hélicoïdale de la chaîne (différent nombre d'unités monomériques par pas d'hélice). Dans ces cas le degré de cristallinité se référera à la forme cristalline la plus stable dans les conditions d'expérience employées.

Cependant, puisque les variations de densité entre des formes cristal-

lines différentes jusqu'ici mesurées sont très petites par rapport à la différence de densité avec la forme amorphe, l'influence du polymorphisme n'est pas remarquable à des fins pratiques.

Ceci étant posé, il sera facile de présenter les résultats expérimentaux que nous avons obtenus. La figure 2 montre les courbes dilatométriques divers échantillons de polyéthylènes à haute et à basse pression. Pour les premiers nous avons utilisé des données de Hunter et Oakes (4) confirmées par nous-mêmes.

La construction géométrique, qui s'appuie surtout sur les données relatives aux polymères à basse pression et sur celles d'un polyéthylène cristallin-vitreux, conduit à la détermination purement dilatométrique de la courbe du cristallin. Celle-ci passe exactement par la valeur roentgéographique déterminée par Walter et Reding (7) pour des polyéthylènes linéaires; elle passe aussi dans le voisinage de la valeur de Bunn (8) pour des polyéthylènes à haute pression.

On observe : a) l'identité pratique des valeurs de tous les polymères à l'état fondu; b) les plus basses valeurs des températures de fusion des polymères à structure plus irrégulière, assimilable d'une certaine manière à des structures copolymériques de l'éthylène avec des oléfines supérieures; c) la forme des courbes à la fusion, qui, avec l'élévation de la température de fusion, deviennent graduellement plus en pente, ressemblant, pour de hautes cristallinités, à la forme typique des transitions du premier ordre, à nette discontinuité.

Sur la figure 3 on peut voir les données relatives à différents échantillons de polypropylène, desquels quelques-uns sont amorphes, un à basse cristallinité et un autre à haute cristallinité. La courbe du polymère vitreux n'étant pas ici déterminée, la courbe du cristallin obtenue à l'aide d'une de nos données roentgéographiques (9), remarquera la coïncidence pratique des valeurs de tous les polymères à l'état fondu et la basse température de fusion du polymère à basse cristallinité, avec une forme de courbe caractéristique d'une structure copolymérique, individualisée, ici, à blocs stériques (10). Pour ce dernier échantillon nous avons effectué deux séries de déterminations indépendantes.

Dans la figure 4 se trouve enfin le diagramme volumétrique du polybutylène, construit analogiquement à celui du polypropylène, à l'aide

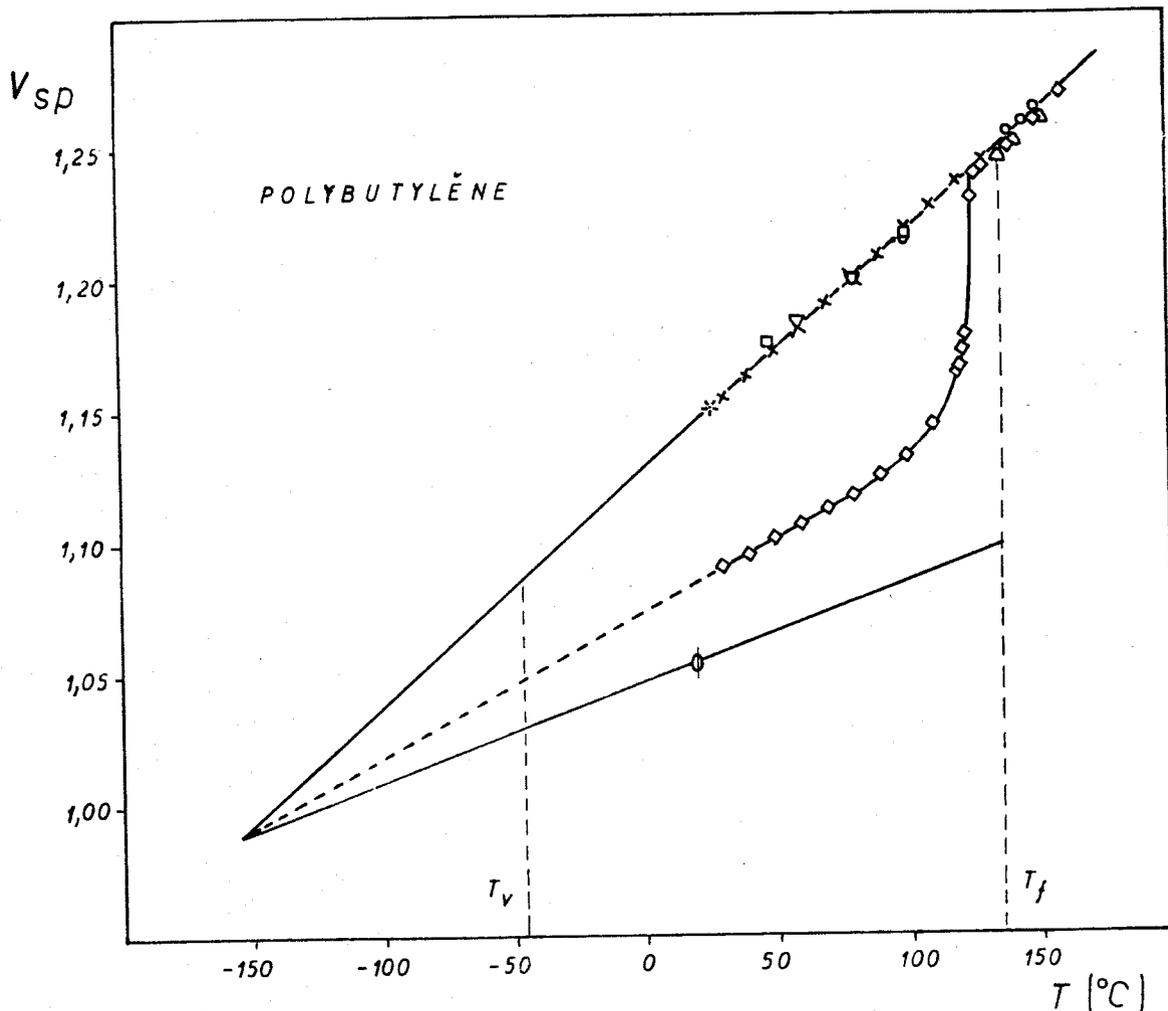


Fig. 4 - Courbes dilatométriques de différents polybutylènes :

- * + ▽ ○ atactiques (échant. A, B, C, D)
- Δ ◇ substantiellement isotactique (échant. E et F)
- ϕ donnée roentgénographique (11)

d'une donnée roentgénographique par nous établie (11). Même dans ce cas nous notons la coïncidence pratique des volumes spécifiques des échantillons amorphes et de celui cristallin fondu.

De toutes les déterminations expérimentales présentées et de quelques autres supplémentaires, on en a déduit le Tableau 1, qui rapporte quelques

TABLEAU 1

	Poly-éthylène	Poly-propylène	Polybutène
T_f max. observée (°C)	138	176	136
T_v (vitreuse)..... (°C)	-21	-35	-45
V_{sp} à 30° C.....	(1,17)	1,173	1,154
	cr 0,990	1,072	1,058
$(\frac{\delta V_{sp}}{\delta T})_p \cdot 10^4$	am 8,95	9,0	9,0
	cr 3,0	4,2	3,8
$\frac{\Delta V_f}{V_{cr}}$	0,234	0,150	0,138
v_x	0,897	0,983	0,988
T_x (°C)	-280	-180	-155

données volumétriques thermodynamiques intéressantes, relatives aux trois types de polymères étudiés. Dans les lignes horizontales sont indiqués successivement : la température de fusion maxima observée pour

des polymères hautement cristallins; la température de transition vitreuse, obtenue par voie dilatométrique (12); le volume spécifique à température ordinaire et le coefficient de dilatation pour des polymères totalement amorphes ou totalement cristallins; le pourcentage de variation du volume à la fusion, calculé pour le passage du polymère totalement cristallin à amorphe et enfin les coordonnées du point d'intersection des courbes de polymères amorphes — partiellement cristallins.

Pour un calcul rapide du degré de cristallinité χ d'un échantillon quelconque, dont on connaît le volume spécifique v à la température T (en °C), il convient d'exprimer v_{am} et v_{cr} en fonction des coordonnées du point d'intersection (v_x, T_x) :

$$v_{am} - v_x = \left(\frac{\delta v_{am}}{\delta T} \right)_p \cdot (T - T_x)$$

$$v_{cr} - v_x = \left(\frac{\delta v_{cr}}{\delta T} \right)_p \cdot (T - T_x)$$

et substituer ces expressions de v_{am} et v_{cr} dans la relation :

$$\chi = \left(\frac{v_{am} - v}{v_{am} - v_{cr}} \right)$$

En introduisant les valeurs expérimentales des constantes, on obtient alors les relations suivantes pour chacun des polymères étudiés :

$$\text{Polyéthylène} : \chi = \frac{0,897 + 8,95 \cdot 10^{-4} (T + 280) - v}{5,95 \cdot 10^{-4} (T + 280)}$$

$$\text{Polypropylène} : \chi = \frac{0,983 + 9,10 \cdot 10^{-4} (T + 180) - v}{4,8 \cdot 10^{-4} (T + 180)}$$

$$\text{Polybutylène} : \chi = \frac{0,988 + 9,10 \cdot 10^{-4} (T + 155) - v}{5,2 \cdot 10^{-4} (T + 155)}$$

qui constituent les formules pour la solution rapide du problème que nous nous sommes posé comme sujet de cette communication.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Par ex. : *Chimica e Industria* : en presse.
- [2] F.P. Price, *J. Chem. Phys.* **19**, 973 (1951).
- [3] V. par ex. : W. Kauzmann, *Chem. Revs.* **43**, 219 (1948).
- [4] K. Ueberreiter, H.J. Orthmann, *Kolloid Z.*, **128**, 125 (1952).
- [5] Pour le polystyrène : données à être publiées.
- [6] E. Hunter, W.G. Oakes, *Trans. Faraday Soc.* **41**, 49 (1945).
- [7] E.R. Walter, F.P. Reding, *J. Polymer Sci.*, **21**, 561 (1956).
- [8] C.W. Bunn, *Trans. Faraday Soc.* **35**, 487 (1939).
- [9] G. Natta, P. Corradini, M. Cesari, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, **VIII**, **21**, 1 (1956).
- [10] G. Natta, G. Mazzanti, G. Crespi, G. Moraglio, *Chimica e Industria*, **39**, 275 (1957).
- [11] G. Natta, P. Corradini, I.W. Bassi, *Makromol. Chemie*, **21**, 240 (1956).
- [12] F. Danusso, G. Moraglio, G. Talamini, *J. Polymer Sci.*, **21**, 139 (1956); G. Natta, F. Danusso, G. Moraglio, *J. Polymer Sci.*, **25**, 119 (1957).