

368 344

6/5/60

ÉLASTICITÉ DE REBONDISSEMENT DES POLYMÈRES ET COPOLYMÈRES D'α-OLÉFINES

G. NATTA et G. CRESPI

Istituto di Chimica Industriale
del Politecnico, Milan

De tous les nouveaux élastomères synthétiques mis au point ces dernières années grâce au développement des processus de polymérisation anionique avec coordination, les copolymères éthylène-α oléfines présentent un intérêt particulier. En effet leur fabrication aisée à partir de monomères à bas prix, leur bonne résistance au vieillissement et aux agents chimiques, leur légèreté et leurs bonnes propriétés mécaniques et dynamiques favorisent les applications les plus variées. On donne dans cet article les résultats des mesures effectuées dans le domaine des propriétés dynamiques.

Introduction.

L'étude du comportement mécanique et élastique des hauts polymères présente un remarquable intérêt tant au point de vue théorique qu'au point de vue des applications. Elle a pour but de déterminer un certain nombre de constantes (par exemple le module d'élasticité, le coefficient de Poisson, etc.), qui caractérisent un matériau et à partir desquelles on peut prévoir sa déformation quand on le soumet à des efforts donnés. Pour les matériaux solides ordinaires, ce problème est facile à résoudre grâce à la théorie classique de l'élasticité. Il n'en est pas de même pour des corps constitués de hauts polymères ayant un comportement viscoélastique.

Les hauts polymères, en effet, peuvent manifester, du moins dans certains intervalles de temps et de température, des propriétés intermédiaires entre celles d'un corps élastique et celles d'un fluide. Il est donc nécessaire de trouver certaines constantes (module de relaxation, facteur de perte d'énergie mécanique, viscosité, etc.), fonctions du temps et de la température, qui permettent le calcul de la déformation produite par un effort déterminé. Une recherche complète des constantes et des propriétés viscoélastiques d'un polymère peut nécessiter l'application de différentes méthodes expérimentales s'étendant dans un large domaine de températures.

L'élasticité de rebondissement, c'est-à-dire la capacité d'emmagasiner et de restituer l'énergie dans un bref intervalle de temps est l'une des propriétés des élastomères les plus intéressantes du point de vue pratique. L'étude de cette élasticité de rebondissement en fonction de la température peut fournir une indication utile sur la variation des propriétés de ce matériau avec la température.

Parmi les nombreux élastomères ou les matériaux synthétiques ou considérés comme tels, peu d'entre eux possèdent des propriétés élastiques, constantes et satisfaisantes, dans une large gamme de températures, température ordinaire comprise. Tous les polymères d'α-oléfines et d'hydrocarbures du type vinylidène présentent des élasticités de rebondissement faibles à cause des empêchements sphériques, dus aux groupes latéraux, qui réduisent la flexibilité de la chaîne. Le polyéthylène linéaire a une chaîne très flexible, mais son comportement, du fait de sa haute cristallinité, n'est pas celui d'un élastomère, sauf au-dessus de la température de fusion (137-138° C pour le polyéthylène parfaitement linéaire, à haut poids moléculaire).

Des publications antérieures (1) ont indiqué que les copolymères linéaires éthylène-propylène (ou éthylène-butène), ayant une distribution statistique des différentes unités monomériques et un poids moléculaire assez élevé, présentent un intérêt particulier comparativement à tous les autres polyhydrocarbures saturés. En effet, dans ces polymères, la présence d'éthylène non seulement améliore les caractéristiques d'élasticité à la température ambiante ou au-delà, mais aussi abaisse la température de transition vitreuse.

On traitera dans cet article de l'élasticité de rebondissement des polymères et des copolymères d'α-oléfines en fonction de la température et des relations entre cette propriété et la structure du polymère étudié.

Elasticité de rebondissement des poly-α-oléfines.

Les poly-α-oléfines atactiques, obtenues par polymérisation anionique avec coordination, ressemblent, à température ambiante, à des polymères amorphes, caoutchoutiques, non vulcanisés. La température de transition du second ordre de ces polymères s'abaisse du polypropylène au

polyhexène (2) au fur et à mesure que la longueur de la chaîne des groupes latéraux augmente.

L'élasticité de rebondissement de ces polymères, à température ordinaire, n'est pas très élevée, et, comme pour les autres élastomères, quand on abaisse la température, l'élasticité de rebondissement diminue jusqu'à atteindre une valeur très basse. Cela est essentiellement lié à la diminution de la flexibilité de la chaîne macromoléculaire, cette dernière restituant alors lentement l'énergie reçue pendant le choc. Au-dessous d'une certaine température (en général étroitement liée à la température de transition du second ordre), la rigidité de la chaîne macromoléculaire est si forte que le phénomène viscoélastique disparaît et que la restitution d'énergie devient complètement élastique.

La figure 1 donne, en fonction de la température, les courbes d'élasticité de rebondissement des polymères amorphes du propylène, du butène-1 et de l'hexène-1. La tem-

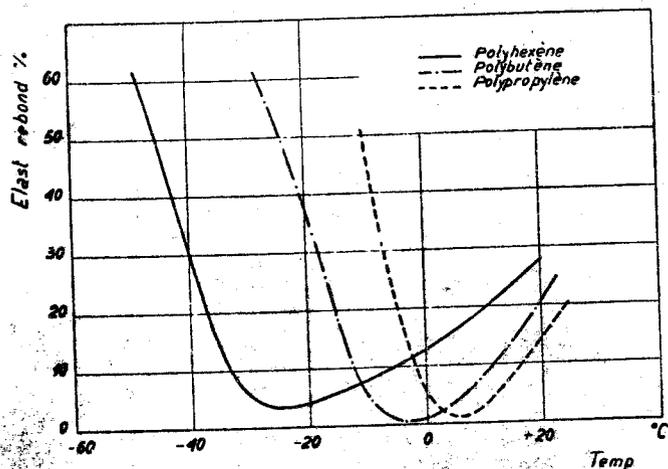


FIG. 1

pérature d'élasticité de rebondissement minimum (T_{min}) des trois polymères est plus élevée que la température de transition du second ordre (T_g), déterminée par dilatométrie. Cette différence est à peu près constante comme on peut le constater dans le tableau I.

TABEAU I

Polymère	$T_{minimum}$	T_g	ΔT
Polypropylène ...	+ 3° C	-35° C	38
Polybutène-1	- 3° C	-45° C	42
Polyhexène-1	-22° C	-50° C	28

La figure 1 et le tableau I permettent de remarquer que le polyhexène a un comportement un peu anormal par rapport à celui des autres poly- α -oléfines.

Les polymères ayant une basse température de transition du second ordre ont une élasticité de rebondissement plus élevée, due à une flexibilité plus grande de leur chaîne macromoléculaire.

La température de transition du second ordre des copolymères étant intermédiaire entre celles des deux polymères, la température du minimum d'élasticité de rebondissement est, elle aussi, intermédiaire. Cela est vérifié dans la figure 2 où l'on a porté, en fonction de la température, l'élasticité de rebondissement d'un copolymère propylène-butène contenant les deux monomères dans le rapport molaire d'environ 1:1. La température du minimum d'élasticité de rebondissement est sensiblement 0° C, valeur intermédiaire entre celles que l'on a précédemment trouvées pour le polypropylène et pour le polybutène-1.

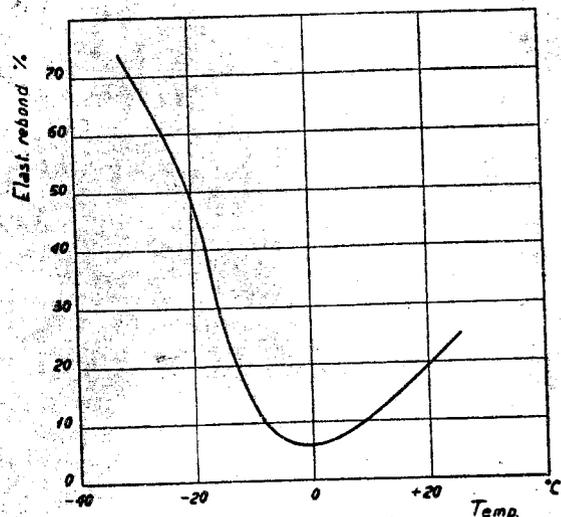


FIG. 2

Elasticité de rebondissement des copolymères d'éthylène et d' α -oléfines.

Par copolymérisation de l'éthylène avec les α -oléfines, on obtient des copolymères linéaires essentiellement saturés et amorphes, ayant de bonnes propriétés élastomériques. Leurs caractéristiques dynamiques à l'état vulcanisé sont particulièrement intéressantes; en outre, la possibilité de faire varier dans un large intervalle la composition des copolymères favorise l'obtention d'élastomères ayant des propriétés dynamiques différentes (3). Si l'on compare l'élasticité de rebondissement, à la température ambiante, des copolymères éthylène- α -oléfines à celle d'autres polyhydrocarbures saturés et amorphes (comme le polypropylène atactique, le polyisobutylène, etc.), on remarque que l'élasticité de rebondissement des copolymères est bien plus élevée. Cela peut être attribué à une plus grande flexibilité de la chaîne et aussi à une plus basse température de transition du second ordre des copolymères éthylène- α -oléfines par rapport aux poly- α -oléfines.

Dans les copolymères éthylène-propylène dont les monomères sont distribués statistiquement le long de la chaîne, les parties les plus flexibles de la macromolécule sont constituées par les séquences de groupes méthyléniques, alors que les motifs propylène sont les moins flexibles. La flexibilité des chaînes macromoléculaires augmente au fur et à mesure que l'on augmente la teneur en éthylène dans les copolymères; on a ainsi, à température égale, une élasticité de rebondissement plus élevée. Sur la figure 3, on a représenté les courbes d'élasticité de rebondissement en fonction de la température de copolymères éthylène-propylène de différentes compositions. On remarque ainsi que, si l'on augmente la teneur en éthylène, l'élasticité de rebondissement à une certaine température est améliorée, tandis que la température du minimum d'élasticité de rebondissement diminue.

En opérant sur des échantillons non vulcanisés, on ne peut obtenir facilement un rapport quantitatif entre la teneur en éthylène des copolymères et les valeurs de l'élasticité de rebondissement, à température ordinaire ou à des températures un peu plus basses. En effet, il peut y avoir une influence de la viscosité du copolymère, elle-même fonction du poids moléculaire moyen.

À des températures bien plus basses que la température ordinaire, l'influence du poids moléculaire devient insignifiante; par conséquent, les valeurs de l'élasticité de rebondissement sont fonction seulement de la composition du copolymère. Si l'on considère la température du minimum d'élasticité de rebondissement, il en résulte qu'elle

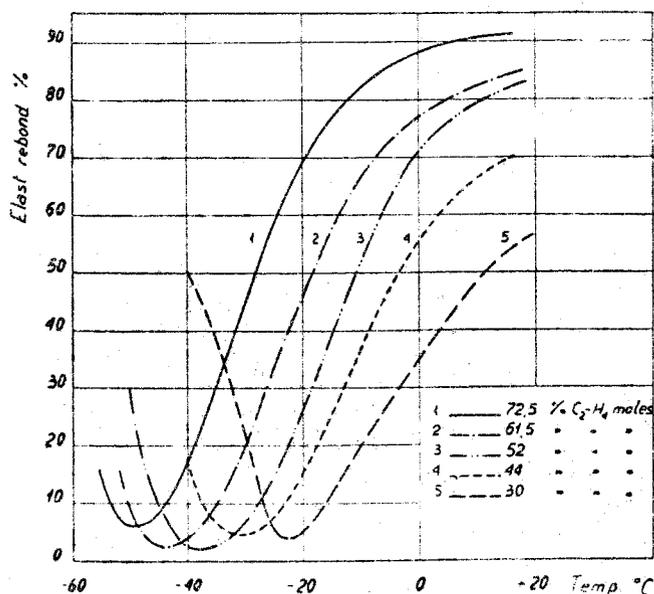


FIG. 3

peut s'exprimer comme une fonction linéaire de la teneur molaire en éthylène. Cette relation, dans le cas des copolymères éthylène-propylène, est mise en évidence dans la figure 4 ; la détermination de la teneur en éthylène a été effectuée soit par analyse infra-rouge, soit par analyse de copolymères contenant de l'éthylène radioactif.

La droite de la figure 4 peut être représentée par l'équation :

$$T_{\min} = 276 - 78 C$$

où T_{\min} est la température du minimum d'élasticité de rebondissement exprimée en degrés Kelvin et où C représente la fraction molaire d'éthylène contenue dans le copolymère.

Par extrapolation des données de la figure 4 à la valeur 100 % en éthylène, on obtient une température de minimum

d'élasticité de rebondissement de -75°C pour le polyéthylène linéaire ; on ne peut expérimentalement effectuer cette mesure car, comme on le sait, le polyéthylène complètement linéaire n'est pas, au-dessous de sa température de fusion de $137-138^{\circ} \text{C}$, un élastomère, mais un matériau thermoplastique, semi-rigide. Toutefois, si l'on considère que la température du minimum d'élasticité de rebondissement est d'habitude supérieure de $30-40^{\circ} \text{K}$ à la température de transition du second ordre déterminée par des mesures dilatométriques, on remarque que la température du minimum d'élasticité de rebondissement obtenue par extrapolation concorde avec les valeurs connues de la température de transition du second ordre.

Les courbes d'élasticité de rebondissement des copolymères éthylène-butène en fonction de la température ont la même allure que celles des copolymères éthylène-propylène. On a également une relation linéaire entre la température du minimum d'élasticité de rebondissement et la composition des copolymères éthylène-butène. La figure 5 donne cette relation, qui peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$T_{\min} = 270 - 72 C$$

où T_{\min} et C sont exprimés dans les unités précédemment données. L'extrapolation des données de la figure 5 à la

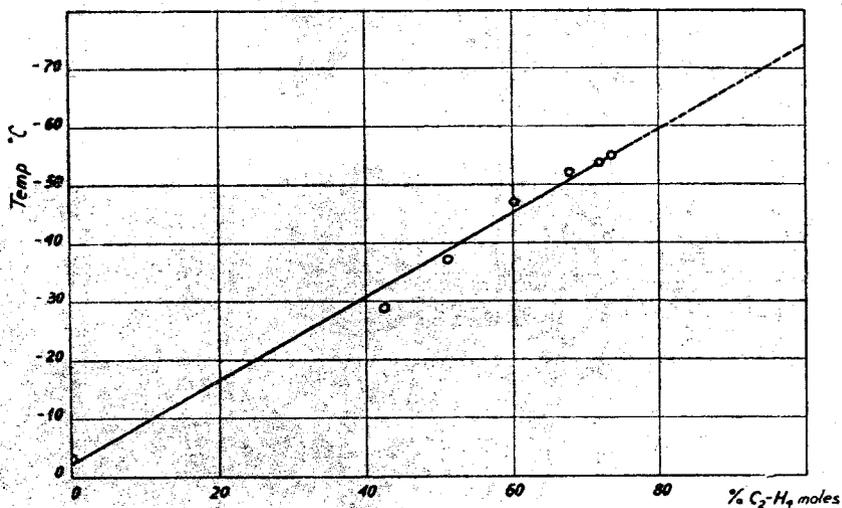


FIG. 4

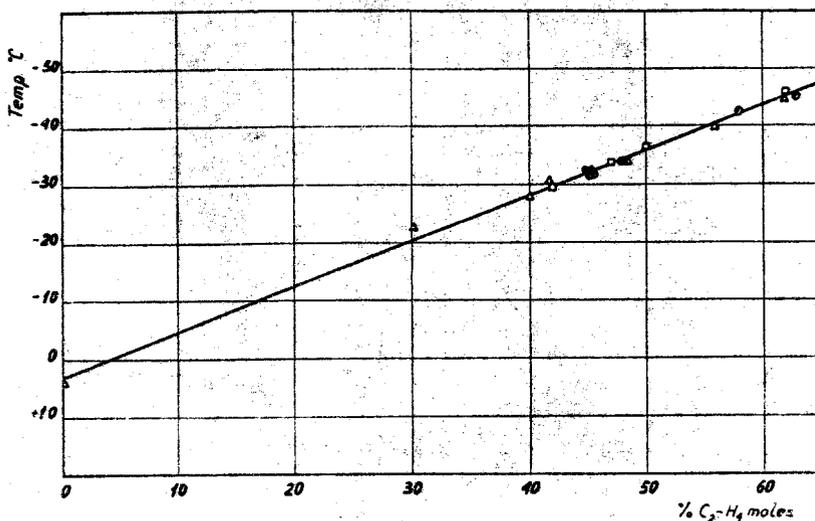


FIG. 5

valeur 100 % en moles d'éthylène permet d'obtenir, pour la température du minimum d'élasticité de rebondissement du polyéthylène linéaire, la valeur précédemment trouvée, soit -75°C .

Elasticité de rebondissement de copolymères à teneur élevée en éthylène.

On a observé que, si l'on augmente la teneur en éthylène des copolymères éthylène-propylène, il peut se créer des zones cristallines qui entraînent une notable augmentation des modules d'élasticité initiaux et de la dureté superficielle. En effet, il ne suffit pas d'introduire de petites quantités de propylène pour que la chaîne du polyéthylène n'ait plus tendance à cristalliser; par conséquent, des copolymères sont en partie cristallins, même à température ordinaire.

Pour des copolymères riches en éthylène, la courbe donnant l'élasticité de rebondissement en fonction de la température diffère des courbes normales. Sur la figure 6, on donne les courbes d'élasticité de rebondissement de quelques copolymères éthylène-propylène ayant une teneur en moles d'éthylène supérieure à 75 %. Dans ces courbes on peut remarquer que l'augmentation de la teneur en éthylène ne modifie guère l'élasticité de rebondissement à température ambiante, mais entraîne une variation de la

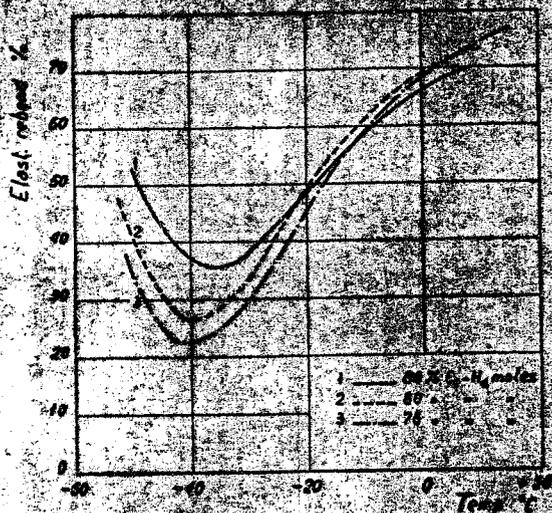


Fig. 6

valeur de l'élasticité de rebondissement minimum, ainsi que de la température minimum d'élasticité de rebondissement. Ces valeurs ne concordent pas avec celles obtenues en extrapolant vers les hautes teneurs en éthylène les données relatives aux copolymères moins riches en éthylène.

En déterminant les élasticités de rebondissement de copolymères de composition connue par mesures radioluminescentes, on voit que, lorsqu'on prolonge la partie descendante de la courbe d'élasticité de rebondissement jusqu'aux valeurs minima obtenues généralement pour les copolymères éthylène-propylène (fig. 3), on a une température du minimum d'élasticité de rebondissement sensiblement égale à celle déterminée par la droite de la figure 4. La figure 7 représente la courbe d'élasticité de rebondissement d'un copolymère éthylène-propylène ayant une teneur en moles d'éthylène de 86 %; le prolongement de la partie descendante de la courbe (courbe en tirets) donne une température du minimum d'élasticité de rebondissement correspondant à la température déterminée dans la figure 4.

Des mélanges de copolymères de compositions très différentes peuvent aussi posséder de hautes valeurs d'élasticité



Fig. 7

de rebondissement minimum. La figure 8 donne les courbes d'élasticité de rebondissement de deux copolymères éthylène-propylène ayant une composition en éthylène de 67 %. La courbe 1 se rapporte à un copolymère homogène et la courbe 2 à un mélange contenant un copolymère à 86 % en moles d'éthylène et un copolymère à 49 % en moles d'éthylène, ce qui donne une teneur totale de 67 %. Dans le cas aussi, en prolongeant la partie descendante de la courbe 2, on obtient pour les copolymères riches en éthylène, la même température du minimum d'élasticité de rebondissement correspondant à la composition moyenne.

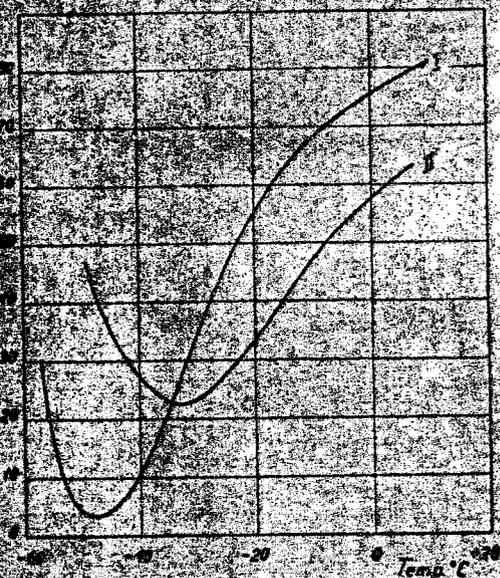


Fig. 8

Mélanges de copolymères de compositions différentes.

Les copolymères éthylène- α -oléfinés sont pour la plupart des mélanges de copolymères différant entre eux soit par leur composition, soit par leur poids moléculaire. Même en effectuant une polymérisation idéale, la distribution statistique des diverses unités monomériques peut conduire à des mélanges de macromolécules qui diffèrent, soit par la composition, soit par la longueur des séquences d'une espèce déterminée de molécules. La séparation de ces copolymères peut être effectuée par extraction du copolymère

brut par des solvants ou par précipitation fractionnée. Dans le premier cas, c'est principalement la composition qui intervient dans la séparation, tandis que dans le second c'est le poids moléculaire.

En examinant l'élasticité de rebondissement des différentes fractions d'un copolymère éthylène-propylène brut par rapport à celle du copolymère brut, on a trouvé que :

1° La température du minimum d'élasticité de rebondissement d'un copolymère brut est égale à la moyenne pondérale des températures du minimum d'élasticité de rebondissement des fractions elles-mêmes. Ce résultat est justifié par la relation linéaire entre la température du minimum d'élasticité de rebondissement et la composition du copolymère.

2° Les fractions homogènes du copolymère ayant une teneur élevée en moles d'éthylène (supérieure à 75 %) présentent un minimum d'élasticité de rebondissement très élevé, à la température ambiante, leur élasticité de rebondissement est généralement plus basse que celle des copolymères ayant une teneur en moles d'éthylène entre 50 et 70 %.

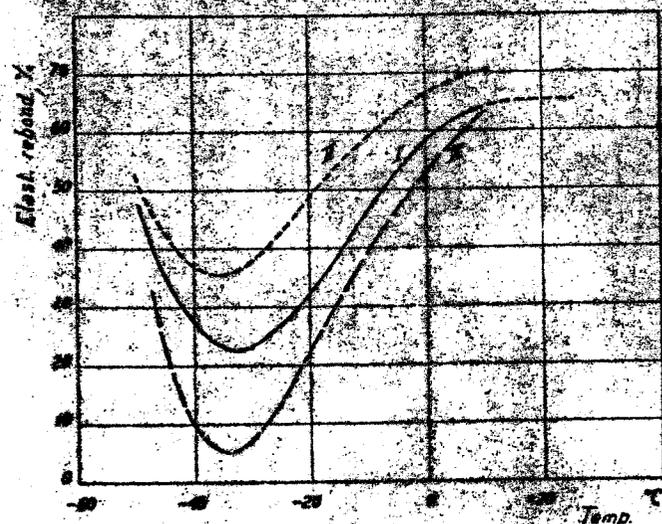


Fig. 9

3° Le mélange, en proportions à peu près égales, de deux copolymères de compositions très différentes donne lieu à un seul minimum d'élasticité de rebondissement dont la valeur est relativement élevée. Dans la figure 9, la courbe I représente l'élasticité de rebondissement d'un mélange de deux copolymères éthylène-propylène ayant des teneurs respectives de 86 % et 49 % en moles d'éthylène ; les courbes II et III donnent respectivement l'élasticité de rebondissement des copolymères à 86 % et à 49 % d'éthylène. Le résultat diffère nettement de ce qui se passe lorsqu'on considère des mélanges de deux élastomères différents en proportions égales : on observe alors deux minima d'élasticité de rebondissement correspondant à ceux des élastomères purs et dont la valeur se trouve également élevée.

4° En mélangeant deux ou plusieurs copolymères ayant des compositions voisines, on obtient une courbe d'élasticité de rebondissement qui est la moyenne pondérale de celles des composants. La valeur du minimum d'élasticité de rebondissement se trouve reliée de la même manière à celles des minima des divers constituants.

5° La réticulation du copolymère éthylène-propylène provoque une légère augmentation de la température du minimum d'élasticité de rebondissement ; la valeur elle-même du minimum diminue au fur et à mesure que la réticulation augmente.

6° L'élasticité de rebondissement à une certaine température (par exemple 0° C) d'un copolymère brut est égale à la moyenne pondérale des élasticité de rebondissement des fractions, à la même température. Mais, pour des températures plus basses que celle du minimum d'élasticité de rebondissement du copolymère brut, n'interviennent plus dans cette moyenne pondérale que les fractions dont la température du minimum d'élasticité de rebondissement est plus élevée que celle du copolymère brut. La restitution d'énergie à des températures plus basses que celles du minimum d'élasticité de rebondissement est, en effet, un phénomène caractéristique des corps à l'état vitreux très différent de la viscoélasticité des élastomères au-dessus de leur température de transition du second ordre.

Appareillage employé.

Dans cette étude on a employé l'appareil de micro-rebondissement Pirelli (4) ; cet appareil appartient au type à balancier, avec une vitesse de choc sur l'éprouvette de 5 cm/sec. L'éprouvette est fixée par aspiration sur une plaque que l'on peut maintenir à température constante.

Conclusions.

L'élasticité de rebondissement en fonction de la température fournit de bonnes indications sur la flexibilité de la chaîne macromoléculaire d'un élastomère et sur la température de transition du second ordre.

Les poly- α -oléfines, du polypropylène au polyhexène-1, ont une température de transition du second ordre décroissante ; de même, la température du minimum d'élasticité de rebondissement diminue dans le même ordre.

Les copolymères éthylène- α -oléfines amorphes présentent une élasticité de rebondissement élevée à température ordinaire et une température du minimum d'élasticité de rebondissement très basse ; cette dernière est en rapport direct avec la teneur en éthylène du copolymère. La mesure de la température du minimum d'élasticité de rebondissement peut donc fournir une méthode permettant de déterminer la composition des copolymères.

Les mélanges de copolymères de différentes compositions moyennes donnent, en fonction de la température, une courbe d'élasticité de rebondissement qui est une moyenne pondérale de celles des fractions. La dispersion d'un copolymère brut amorphe, pour ce qui concerne sa composition chimique, n'a pas d'influence remarquable sur ses propriétés mécaniques et dynamiques.

Références.

(1) G. NATTA, *Rubber Chem. Tech.* 30, 4 (1957). *Chim. e Ind.* 39, 253 (1957).
 G. NATTA, G. MAZZANTI, A. VALVASSORI et G. PIAZZO, *Chim. e Ind.* 39, 732 (1957).
 G. MAZZANTI, A. VALVASSORI et G. PIAZZO, *Chim. e Ind.* 39, 742 (1957).
 G. MAZZANTI, A. VALVASSORI et G. PIAZZO, *Chim. e Ind.* 39, 752 (1957).
 G. NATTA, A. VALVASSORI, G. MAZZANTI et G. SARTORI, *Chim. e Ind.* 39, 777 (1957).

G. NATTA, A. VALVASSORI, G. MAZZANTI et G. SARTORI, *Chim. e Ind.* 40, 595 (1958).
 (2) G. NATTA, F. DANZON et G. MORASSIO, *Atti Acc. Naz. L. Sci.* (8), 24, 254 (1958).
 (3) G. NATTA et G. CRESPI, *Chim. e Ind.* 41, 123 (1959).
 G. CRESPI et M. BRUZZONE, *Chim. e Ind.* 41, 741 (1959).
 (4) S. ORRICO, *International Rubber Conference Washington* (9-13 novembre 1959), p. 162.