

LA CRYSTALLISATION DU POLYDIOXOLANNE

MARTINE NÉRON, A. TARDIF et R. E. PRUD'HOMME*

Département de chimie, Université Laval, Québec 10, P.Q., Canada G1K 7P4

(Received 22 December 1975)

Résumé—La cinétique de cristallisation de deux échantillons de polydiolanne ayant des poids moléculaires de 10.000 et de 30.000 a été effectuée dans un calorimètre enthalpique différentiel (DSC) dans un intervalle de température entre 0 et 21°C. Les résultats s'interprètent à l'aide de l'équation d'Avrami. On trouve ainsi une constante d'Avrami de 2 à toutes ces températures, ce qui correspond pour la croissance de sphérolites bi-dimensionnels, à un processus de nucléation spontané et probablement hétérogène.

La morphologie des échantillons de polydioxolanne a également été déterminée par microscopie optique et diffusion de la lumière aux petits angles. Les échantillons cristallisés dans l'azote liquide présentent de petits sphérolites de l'ordre de 5 µm. Les échantillons cristallisés entre 0 et 21°C présentent de plus gros sphérolites de l'ordre du millimètre. Les échantillons cristallisés à 25 ou 35°C donnent de très gros sphérolites, de l'ordre du centimètre. Ces derniers sphérolites présentent cependant deux phases bien distinctes, aux propriétés optiques différentes.

Aucune différence de morphologie n'a été observée entre les deux échantillons étudiés. Leurs temps de demi-cristallisation sont les mêmes à condition que l'on se réfère au même degré de refroidissement. Les températures de fusion à l'équilibre ont été déterminées à 79 et à 85°C pour ces deux échantillons (bas et haut poids moléculaire respectivement).

INTRODUCTION

Il est maintenant possible de synthétiser un grand nombre de poly(oxides) ayant des poids moléculaires élevés à cause du développement de nouvelles méthodes de préparation basées sur la polymérisation cationique par ouverture de cycles [1]. Un de ces polymères est le poly(dioxolanne) (PDOL) [2-4] ayant la structure suivante:



Malheureusement, il n'existe jusqu'à présent que très peu de mesures physiques portant sur les propriétés cristallines du PDOL. Clegg et Melia [5] ont mesuré la température de transition vitreuse, la température de fusion et la chaleur de fusion d'un PDOL ayant une cristallinité de 58%. Les valeurs trouvées sont respectivement 209°K, 325°K et 16,7 kJ mole⁻¹. Sasaki *et al.* [6] ont mis en évidence la présence de trois structures cristallines différentes pour ce polymère. La forme cristalline II (la forme la plus stable) est composée d'une cellule élémentaire orthorombique, de dimensions $a = 9,07 \text{ \AA}$, $b = 7,79 \text{ \AA}$ et $c = 9,85 \text{ \AA}$ et comportant quatre chaînes. Cette forme cristalline est généralement obtenue par fonte et cristallisation du PDOL à des températures entre 0 et 35°C. Elle est caractérisée par une chaîne ayant une conformation de type G'G'T'G'S'.

Nous avons donc voulu poursuivre l'étude des propriétés cristallines du PDOL telle qu'entreprise par les chercheurs cités plus haut. Nous avons plus particulièrement étudié la cinétique de cristallisation de deux échantillons ayant des poids moléculaires différents. Les courbes cinétiques de cristallisation ont été analysées en se servant de l'équation d'Avrami. Nous avons également mesuré la température de fusion des échantillons en fonction de leur température de cristallisation et déterminé leur morphologie.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les échantillons utilisés avaient été préparés par Binet et Léonard [4] par polymérisation cationique. Nous avons déterminé le poids moléculaire viscosimétrique de ces échantillons en se servant de la relation suivante [7].

$$|\eta| = 0.002 M^{0.5},$$

où $|\eta|$ est la viscosité intrinsèque du système et M la masse moléculaire. Cette relation vaut à 25°C en se servant du chlorobenzène comme solvant. Les poids moléculaires obtenus sont de 10.000 (PDOL-10) et 30.000 (PDOL-30).

Les cristallisations ont été effectuées dans un calorimètre enthalpique différentiel (Modèle DSC-1B de Perkin-Elmer) à température constante. L'appareil a été calibré avec des standards de gallium et d'indium dont les points de fusion sont de 29,8 et 125°C respectivement. Environ 5 mg d'échantillons étaient utilisés à chaque essai. Les points de fusion des polymères ont été mesurés à la fin de la courbe de fusion alors que la plume de l'enregistreur rejoint la ligne de base du thermogramme. Plusieurs cristallisations ont également été effectuées dans des bains à température constante.

L'étude de la morphologie des polymères a été faite en se servant d'un microscope polarisant Zeiss et d'un appareil de diffusion de la lumière aux petits angles que nous avons construit nous-mêmes. Cet appareil est essentiellement constitué d'une source lumineuse (laser He/Ne de 3,5 mW), d'un polariseur, d'un analyseur, d'un obturateur mécanique et d'une caméra Polaroid (Type 545). Cette caméra accepte des films 4 x 5 in., type 57, de 3000 ASA. Ceci permet d'utiliser des temps d'exposition inférieurs à la seconde. Cet appareil est essentiellement le même que celui décrit par Rhodes *et al.* [8]. L'échantillon se place simplement entre le polariseur et l'analyseur.

RESULTATS ET DISCUSSION

A. Cristallisation

Pour l'analyse des résultats, on doit supposer que la fraction de matière cristallisée au temps t , $\phi(t)$, est

* A qui toute correspondance doit être adressée.

donnée par [9, 10]

$$\phi(t) = \frac{\int_0^t P(t) dt}{\int_0^\infty P(t) dt}, \quad (1)$$

où $P(t)$ est la chaleur de cristallisation au temps t telle que mesurée par le calorimètre. L'analyse cinétique des résultats peut se faire en utilisant l'équation d'Avrami, soit [11]

$$[1 - \phi(t)] = \exp(-\kappa t^n). \quad (2)$$

Dans cette équation, n est une constante, l'exposant d'Avrami, et κ est une deuxième constante reliée à la vitesse de croissance des cristaux de l'échantillon. La détermination de ces deux constantes nous fournit des indications intéressantes sur le mode de cristallisation du produit analysé. L'équation (2) peut s'écrire sous la forme

$$\log \{-\ln [1 - \phi(t)]\} = n \log t + \log \kappa. \quad (3)$$

Donc le graphique de $\log \{-\ln [1 - \phi(t)]\}$ vs $\log t$ doit nous donner une droite dont la pente égale n . La constante κ s'obtient par la relation suivante.

$$\kappa = \frac{\ln 2}{(t_{0.5})^n} \quad (4)$$

où $t_{0.5}$ est le temps de demi-cristallisation de l'échantillon.

Nos résultats expérimentaux tels qu'obtenus sur le calorimètre, $P(t)$ vs t , sont présentés sur la Fig. 1 pour l'échantillon PDOL-30. Des mesures ont été effectuées entre 0 et 21°C. A des températures inférieures à 0°C, on ne peut pas obtenir des conditions isothermiques dans le calorimètre aux temps très courts auxquels s'effectue la cristallisation. A des températures supérieures à 21°C, la cristallisation devient très lente et le système de détection du calorimètre ne nous permet pas de suivre de si petits changements.

La fonction $[1 - \phi(t)]$ vs $\log t$ est tracée à la Fig. 2 pour ce même échantillon. A partir de ce graphique, les temps de demi-cristallisation, $t_{0.5}$, peuvent être calculés. Les valeurs obtenues sont inscrites au Tableau 1. Ces temps varient de 16 sec à 0°C jusqu'à 290 sec à 21°C.

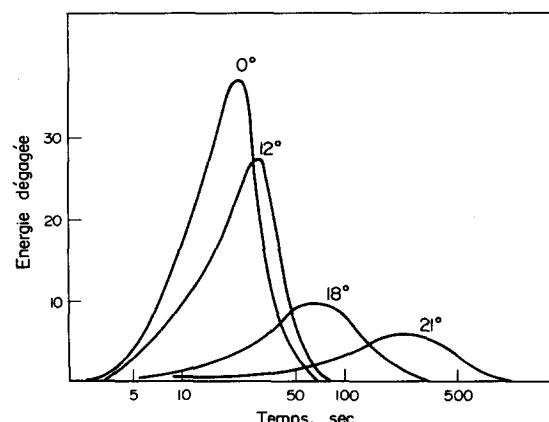


Fig. 1. Exothermes de cristallisation pour l'échantillon PDOL-30.

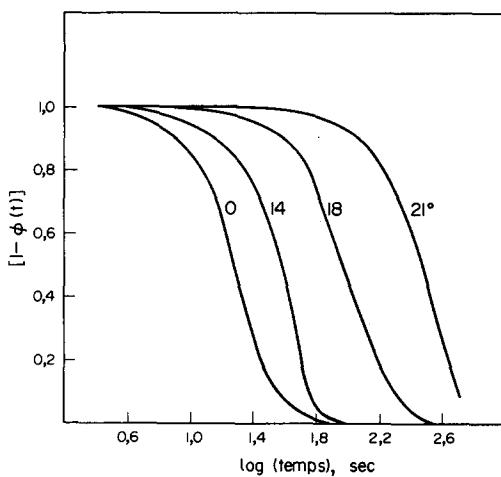


Fig. 2. Graphiques de $[1 - \phi(t)]$ vs \log (temps) pour l'échantillon PDOL-30.

A la Fig. 3, les résultats pour le même échantillon sont tracés en accord avec l'Eqn. (3). Nous obtenons effectivement des lignes droites dont les pentes ont été calculées et inscrites au Tableau 1. Les valeurs obtenues sont toutes très près du nombre entier 2, ce qui semble indiquer que l'équation d'Avrami et ses hypothèses sous-jacentes sont satisfaisantes. Nous n'observons aucune déviation importante aux courbes d'Avrami à des temps plus longs. Ceci semble indiquer qu'il n'y a pas pour ce système, dans les conditions étudiées, de phénomène de cristallisation secondaire [11]. A ces températures, comme nous le verrons en détail dans la partie B de cet article, la cristallisation donne lieu à la croissance de sphérolites, dont le diamètre est beaucoup plus grand que l'épaisseur de l'échantillon. Cette croissance est donc bi-dimensionnelle. Pour ce type de croissance, une valeur de n égale à 2 indique que les germes sont présents dès

Tableau 1. Données de cristallisation pour l'échantillon PDOL-30

Temp. de cristallisation (°C)	n	$t_{0.5}$ (sec)	$\kappa \times 10^4$ (sec $^{-2}$)
0	2.03	16.	27.
2	2.05	16.	27.
4	1.83	14.	35.
6	2.00	31.	7.2
8	2.26	31.	7.2
10	1.90	25.	11.
12	2.32	25.	11.
14	1.90	39.	4.5
16	2.12	34.	6.0
18	2.05	93.	.80
19	1.95	101.	.67
20	2.05	98.	.72
21	2.00	290.	.085
Moyenne		2.03	

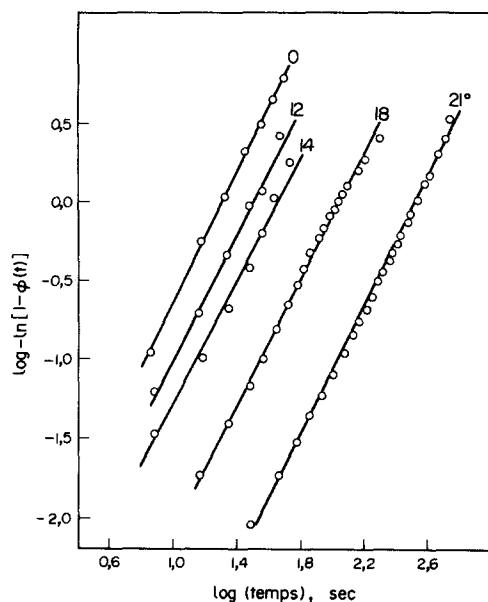


Fig. 3. Equation d'Avrami appliquée à l'échantillon PDOL-30.

le début de la cristallisation, et que le nombre de germes ne change pas au cours de la croissance [12]. En d'autres mots, il n'y a pas apparition sporadique de nouveaux germes. La constante κ peut maintenant être calculée à partir de l'Eqn. (4). Les valeurs obtenues sont inscrites au Tableau 1. Ces valeurs sont élevées à basse température alors que la croissance est rapide et diminuent avec une augmentation de température.

Des résultats semblables à ceux présentés aux Figs. 1-3 ont été obtenus avec l'échantillon PDOL-10. Le même type d'analyse a été effectué et on obtient les valeurs rapportées au Tableau 2. L'exposant d'Avrami est encore une fois égal à 2. Les temps de demi-cristallisation sont cependant beaucoup plus longs pour une température donnée que ceux obtenus pour l'échantillon PDOL-30. Ceci est en accord avec des mesures semblables effectuées sur le polyéthylène [13, 14] pour

Tableau 2. Données de cristallisation pour l'échantillon PDOL-10

Temp. de cristallisation	$t_{0.5}$ (sec)	$K \times 10^4$ (sec $^{-2}$)
0	2.07	26.
2	2.93	28.
4	2.19	25.
6	2.65	28.
8	2.34	26.
10	2.40	34.
12	2.00	75.
13	1.84	80.
14	2.00	126.
15	1.90	135.
Moyenne	2.23	.38

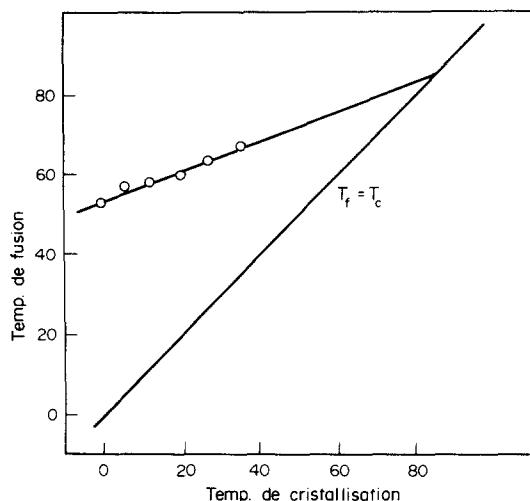


Fig. 4. Points de fusion vs températures de cristallisation pour l'échantillon PDOL-30.

des échantillons de poids moléculaires équivalents. Il faut cependant se rappeler que ces différences peuvent être dues au fait que la température de fusion de ces deux échantillons est probablement différente et qu'à même température de cristallisation, l'on se réfère à des degrés de refroidissement différents.

Dans le but de vérifier cette dernière hypothèse, nous avons dû déterminer la température de fusion de nos deux échantillons de PDOL. Comme indiqué sur la Fig. 4, la température de fusion croît linéairement avec la température de cristallisation. On peut extrapoler ces résultats au point $T_f = T_c$ alors que $T_f = T_c = T_f^0$ où T_f^0 est la température de fusion de l'échantillon à l'équilibre. On obtient donc une valeur de 85°C pour l'échantillon PDOL-30. Un graphique semblable nous conduit à une valeur de $T_f^0 = 79^\circ\text{C}$ pour l'échantillon PDOL-10.

Utilisant ces deux valeur pour T_f^0 , nous pouvons tracer à la Fig. 5 la courbe de $t_{0.5}$ vs $(T_f^0 - T_c) = \Delta T$. Nous avons alors les temps de demi-cristallisation en fonction du degré de refroidissement des échantillons. Nous obtenons ainsi des valeurs expérimentales qui à l'intérieur des limites de précision de nos mesures nous donnent une même courbe. Donc dans cet intervalle de poids moléculaire, il n'y a pas d'effet de poids moléculaire et $t_{0.5}$ est uniquement fonction de ΔT .

B. Morphologie

En interprétant la valeur de l'exposant d'Avrami, nous avons supposé une croissance bi-dimensionnelle des sphérolites. La morphologie sphérolitique des échantillons peut être vérifiée par diffusion de la lumière aux petits angles et par microscopie optique.

Les échantillons de PDOL-30 trempés dans l'azote liquide possèdent une structure biréfringente qui n'est pas résolvable au microscope optique. On peut cependant obtenir pour ces échantillons les clichés de diffusion de la lumière aux petits angles présentés à la Fig. 6. La photo du haut est un cliché H_v , et celle du bas un cliché V_v . Dans le premier cas, la direction de polarisation du polariseur est verticale (V) et la direction de polarisation de l'analyseur est horizontale (H). Dans le second cas, le polariseur et analyseur sont tous deux à la verticale. Il a été démontré

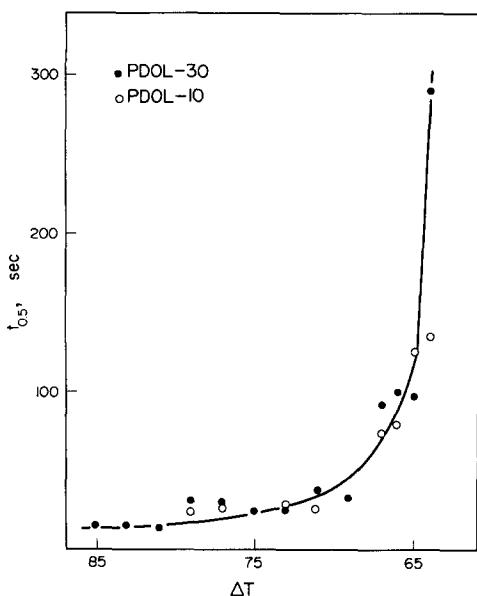


Fig. 5. Temps de demi-crystallisation vs ΔT pour les échantillons PDOL-30 et PDOL-10.

que la diffusion de la lumière des clichés H_v est due uniquement à des fluctuations en orientation reliées à la biréfringence locale des échantillons. Les fluctuations en orientation et en densité contribuent à la diffusion observée sur les clichés V_v [15]. Ces deux clichés sont caractéristiques pour des échantillons sphérolitiques à cause de l'apparence de "trèfle à quatre feuilles" du cliché H_v et des quatre maxima en intensité du cliché V_v [15]. L'intensité de ces clichés n'est pas uniforme car l'on observe un "picotement" dans les deux cas. Il a été démontré que ce "picotement" est dû aux interférences entre les rayons diffusés par les divers sphérolites. Ce "picotement" ne disparait que lorsqu'on observe un nombre infini de sphérolites [16], ce qui n'est pas une condition expérimentale observée ici. La taille des sphérolites de l'échantillon peut être calculée à partir du cliché H_v , de la Fig. 6 en se servant de l'équation suivante [15]

$$\frac{4\pi R \sin(\theta_m^0/2)}{\lambda} = 4,1,$$

où R est le rayon des sphérolites, λ est la longueur d'onde incidente dans le milieu diffusant ($\lambda = \lambda_0/n$ où λ_0 est la longueur d'onde incidente dans le vide et n l'indice de réfraction) et θ_m^0 est l'angle de diffraction au maximum en intensité du cliché H_v , après correction pour la réfraction à la surface air-échantillon. Nos valeurs expérimentales nous permettent de calculer une valeur de R de $3,7 \mu\text{m}$ pour le PDOL-30. Cet échantillon est donc composé de très petits sphérolites.

Sur la Fig. 7, nous avons les photos des échantillons PDOL-30 obtenus par cristallisation à 0, 10, 25 et 35°C. Les échantillons préparés à 0 et 10°C présentent une structure sphérolitique régulière (Figs. 7a et b). Les sphérolites de l'échantillon cristallisé à 0°C ont des diamètres variant entre 0,2 et 0,4 mm. Ceux des échantillons cristallisés à 10°C sont plus gros. Leur taille varie entre 0,4 et 0,6 mm. Les échantillons préparés à 20°C présentent également une structure

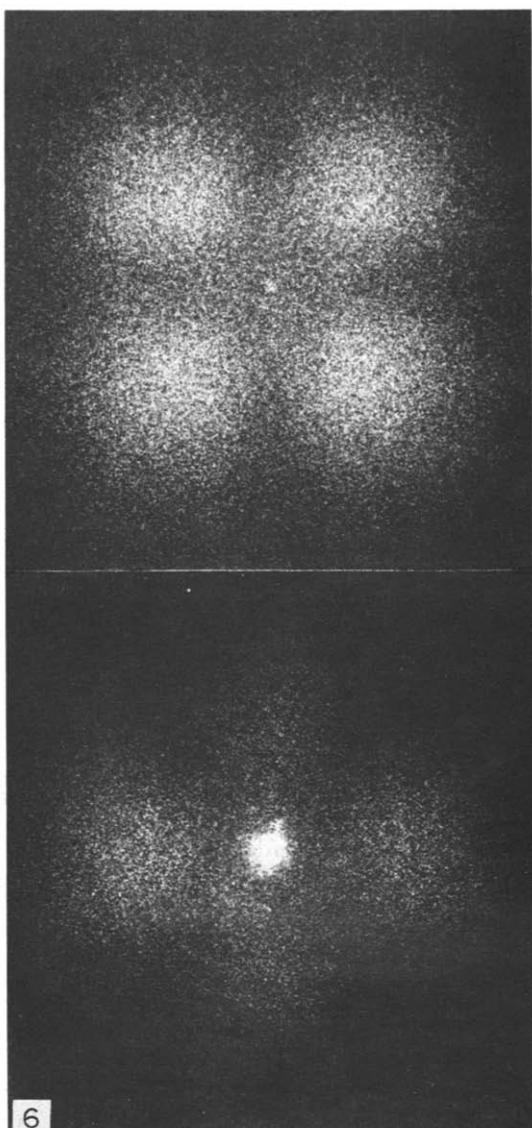


Fig. 6. Clichés H_v (haut) et V_v (bas) de diffusion de la lumière aux petits angles pour un échantillon PDOL-30 cristallisé par trempage dans l'azote liquide.

sphérolitique régulière. Donc tous les échantillons étudiés dans la partie A de cet article ont des morphologies normales.

Par contre les échantillons de PDOL-30 cristallisés à des températures plus élevées présentent une morphologie différente. Les sphérolites formés aux températures de 25 et de 35°C présentent deux phases distinctes (Figs. 7c et d). Leurs centres sont non-sphérolitiques, mais tout de même biréfringents. Il semble que ces centres soient formés de lamelles cristallines qui sont orientées de la même façon sur de courtes distances mais non pas sur les distances de l'ordre du millimètre, cette dernière distance constituant le diamètre du centre du sphérolite. Le centre de l'échantillon cristallisé à 35°C présente davantage la structure sphérolitique car plusieurs de ces centres transmettent peu de lumière suivant la direction de polarisation des polariseur et analyseur du microscope (Fig. 7d). Cette extinction n'est pas contre

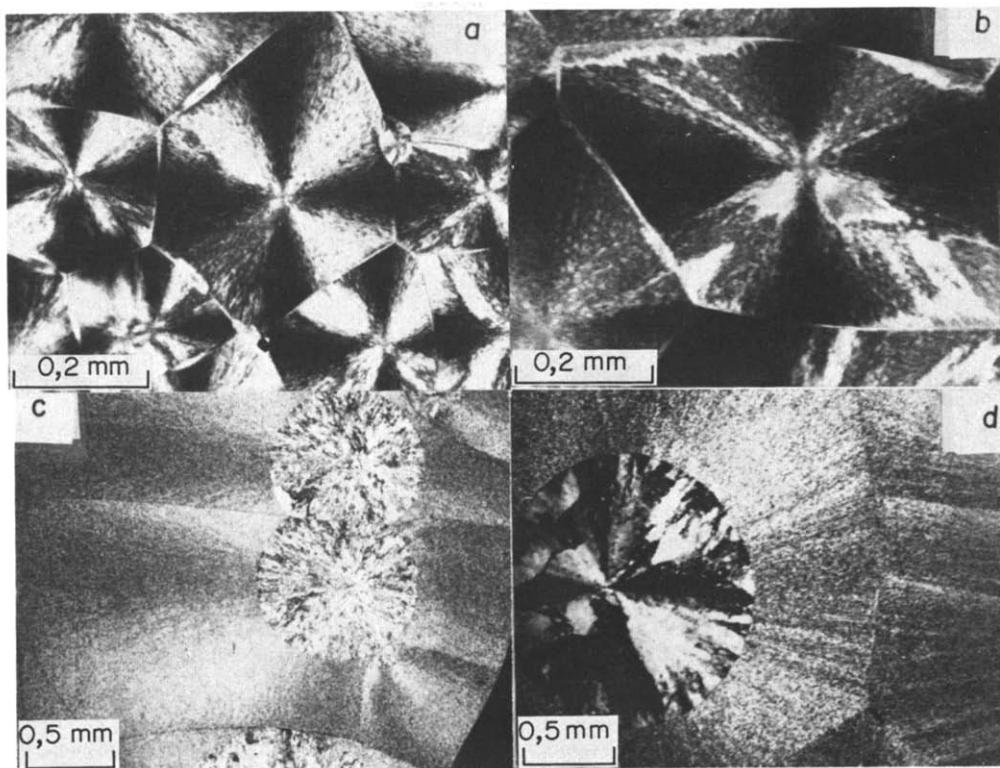


Fig. 7. Photomicroographies prises entre nicols croisés pour l'échantillon PDOL-30 cristallisé à 0 (a). 10 (b), 25 (c) et 35°C (d).

jamais parfaite et varie beaucoup d'un sphérolite à un autre. Nous pouvons toujours trouver dans une préparation donnée des centres qui ne présentent aucun signe d'extinction. L'extérieur de ces sphérolites présente une structure sphérolitique normale caractérisée par une extinction en forme de croix de malte. Cette extinction n'est cependant jamais parfaite (comparer les photos 7a et b avec les photos 7c et d). Même dans les zones d'extinction, il existe des zones de transmission de la lumière qui indiquent une orientation désordonnée des lamelles cristallines. Nous ne sommes donc pas en présence d'une structure aussi bien organisée que pour les échantillons cristallisés à plus basse température. Mais dans tous les cas, les sphérolites formés sont très gros, de l'ordre du centimètre.

Des sphérolites semblables à ceux présentés aux Figs. 7c et d ont été rapportés précédemment par Geil [17] pour le polydioxolanne. Cet auteur indique que la partie centrale des sphérolites ressemble à un "hedrite" tandis que la biréfringence observée dans les parties extérieures des sphérolites ne se développe qu'après leur croissance, par un phénomène de transformation de phase cristalline. Nos observations sont en accord avec ces conclusions de Geil. Nous continuons cependant notre travail dans le but de mieux caractériser les deux phases de ces sphérolites et leur transformation cristalline.

Nous avons également étudié la morphologie des échantillons PDOL-10 préparés à diverses températures. Les morphologies observées sont identiques à celles rapportées aux Figs. 6 et 7.

CONCLUSIONS

Les études de cristallisation que nous avons effectuées sur des échantillons de polydioxolanne de poids moléculaires de 10.000 et de 30.000 nous indiquent que ces échantillons obéissent à l'équation cinétique d'Avrami pour des températures de cristallisation entre 0 et 21°C (PDOL-30). Nous n'avons pas observé la présence de cristallisation secondaire qui se serait manifestée par des déviations importantes à l'équation d'Avrami pour des taux de transformation élevés [11]. L'exposant d'Avrami déterminé est égal à deux, ce qui indique un mode de nucléation spontané (probablement hétérogène): tous les germes sont créés en même temps avant que ne débute la croissance des cristaux et leur nombre ne change pas en cours de cristallisation. L'origine de ces germes consiste probablement en des impuretés présentes initialement dans l'échantillon.

La morphologie spéciale des échantillons de polydioxolanne telle que décrite par Geil [17] ne s'applique pas pour les températures de cristallisation considérées. Des sphérolites normaux, quoique gros (de l'ordre du millimètre), sont observés pour les températures de cristallisation utilisées. Ce n'est que pour des températures de cristallisation plus élevées, entre 25 et 35°C, que de tels sphérolites "anormaux" sont formés.

Remerciement—Les auteurs remercient M. Jacques Léonard du département de chimie de l'Université Laval pour leur avoir fourni les échantillons utilisés. Ils remercient également le Conseil national de la recherche du

Canada et le Ministère de l'éducation de la province de Québec (programme F.C.A.C.) pour l'obtention de subventions de recherche.

Ce travail fait partie du programme du Groupe de recherche en sciences macromoléculaires de l'Université Laval.

BIBLIOGRAPHIE

1. R. W. Lenz, *Organic Chemistry of Synthetic High Polymers*, Interscience, New York (1967).
2. P. H. Plesch et P. H. Westermann, *J. Polym. Sci. C*, **16**, 3837 (1968).
3. Y. Yamashita, M. Okada, K. Suyama et H. Kasahara, *Makromolek. Chem.* **114**, 116 (1968).
4. R. Binet et J. Leonard, *Polymer* **14**, 355 (1973).
5. G. A. Clegg et T. P. Melia, *Polymer* **10**, 912 (1969).
6. S. Sasaki, Y. Takahashi et H. Tadokoro, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **10**, 2363 (1972).
7. N. A. Pravikova, Y. B. Berman, Y. B. Lyudvig et A. G. Davtyan, *Polym. Sci. U.S.S.R.* **12**, 653 (1970).
8. M. B. Rhodes, D. A. Keedy et R. S. Stein, *J. Polym. Sci.* **62**, S73 (1962).
9. A. Booth et J. N. Hay, *Polymer* **10**, 95 (1969).
10. W. Kozlowski, *J. Polym. Sci. C*, **38**, 47 (1972).
11. L. Mandelkern, *Crystallization of Polymers*, McGraw-Hill, New York (1964).
12. J. N. Hay, *Br. Polym. J.* **3**, 74 (1971).
13. J. G. Fatou et L. Mandelkern, *J. phys. Chem.* **69**, 417 (1965).
14. M. Cooper et R. St. J. Manley, *Macromolecules* **8**, 219 (1975).
15. R. S. Stein et M. B. Rhodes, *J. appl. Phys.* **31**, 1873 (1960).
16. R. E. Prud'homme et R. S. Stein, *J. Polym. Sci. A2*, **11**, 1357 (1973).
17. P. H. Geil, *Polymer Single Crystals*, pp. 284-287. R. E. Krieger, Huntingdon, N.Y. (1973).

Abstract—Crystallization kinetics have been studied for two samples of polydioxolan (molecular weights 10.000 and 30.000). The crystallization was followed at temperatures between 0 and 21°C in a DSC calorimeter. The results obey Avrami's equation. The Avrami exponent was found to be two indicating a spontaneous and probably heterogeneous mode of nucleation. Over the temperature range studied, the crystallization lead to the growth of two-dimensional spherulites.

The morphology of polydioxolan samples was studied by optical microscopy and small-angle light scattering. Samples crystallized in liquid nitrogen are made of small spherulites of the order of 5 µm. Samples crystallized between 0 and 21°C are made of large spherulites, of the order of 1 mm. Samples crystallized at 25 and 35°C show large and "abnormal" spherulites, made of two optical phases corresponding to the centre and the perimeter.

No difference was seen between the morphologies of the two samples studied. In both cases, the time of half-crystallization was the same when plotted as a function of the degree of supercooling. Equilibrium melting points of 79 and 85°C were found for the low and high molecular weight samples, respectively.