

# L'analyse Raman et le comportement mécanique des polymères

Les liaisons chimiques et leur arrangement (« structure ») contrôlent la plupart des propriétés physiques, et en particulier les propriétés mécaniques. La liaison chimique (~ 0,1 à 0,2 nm) reliant les atomes est souvent assimilée à un ressort. Plus fortes et plus nombreuses seront les liaisons, plus forts seront les ressorts dans une unité de volume, et meilleure sera la tenue mécanique. La nature même des liaisons chimiques modifie le comportement mécanique global : ainsi dans une liaison métallique, les électrons étant mis en commun, il n'y a pas de direction privilégiée et le matériau peut se déformer plastiquement loin de sa température de fusion et de son point de rupture. Au contraire, avec la liaison covalente (directionnelle) ou ionique (binaire), la fracture est fragile. Comme le schématise la figure 1a, la mise en tension d'un matériau à liaisons covalentes va se répercuter sur chaque ressort entre atomes. L'exemple est celui d'une fibre polymère, avec un enchevêtrement de longues macromolécules. La mise en tension macroscopique va conduire à un allongement des macromolécules et la mise en tension de la brique ultime, la liaison chimique. Nous montrons ci-après comment l'analyse du comportement vibrationnel *operando* permet de comprendre la mécanique de la rupture et la fatigue de matériaux.

Les polymères obtenus à partir d'un état liquide, fondu ou en solution, présentent une structure complexe dite « semi-cristalline », soit du fait de la coexistence de régions ordonnées, voire cristallisées, et de régions amorphes, plus ou moins isotropes, soit du fait de leur état paracristallin – quelle que soit l'origine prise, sur une distance limitée de quelques nm à quelques dizaines de nm, le désordre d'orientation est suffisamment faible pour qu'une unité structurale existe sur la distance concernée. Il est souvent très difficile de trancher entre les deux modèles, équivalents pour la diffraction des rayons X [1]. En effet, si la longueur des liaisons covalentes est un quasi-invariant, la modification de l'angle entre deux liaisons demande peu d'énergie et la rotation diédrale autour de la liaison est très facile. C'est cette rotation qui permet aux chaînes macromoléculaires de tourner, de faire des boucles ou même des nœuds.

## Spectroscopie Raman et structure des polymères

La spectroscopie de vibration (absorption infrarouge, diffusion Raman, diffusion inélastique incohérente de neutrons) est une double analyse de la matière (figure 1b). L'axe horizontal exprimé en  $\text{cm}^{-1}$  (nombre d'onde),  $\mu\text{m}$  (longueur d'onde) ou en THz (fréquence) correspond à l'analyse mécanique : la position des modes de vibration est fonction directement de la masse des atomes et de la force du ressort activé par le mode de vibration ; l'axe vertical est une mesure du transfert de charge, c'est-à-dire de la conductivité locale à très haute fréquence [2]. Les pics Raman seront d'autant plus intenses que la liaison est covalente et met en jeu beaucoup d'électrons.

Dans un polymère, à l'exception de l'atome d'hydrogène très léger, les masses des atomes sont assez similaires. On trouve donc aux plus hauts nombres d'onde les modes d'élongation X-H : le mouvement le long de la liaison forte demande le plus d'énergie et seul l'atome terminal (le plus léger) bouge significativement. Pour le polyamide 66 (PA 66, [poly(hexaméthylène adipamide)]) [3-4], le nombre 6 indique combien de  $\text{CH}_2$  ont été insérés entre les groupements amide (HNC-C=O-C). Le mode d'élongation des vibreurs N-H est ainsi à ~ 3 300  $\text{cm}^{-1}$ , puis les modes des C-H<sub>2</sub> vers 3 000  $\text{cm}^{-1}$  et l'élongation des C=O vers 1 635  $\text{cm}^{-1}$ . En fait, de par la mise en commun d'électrons dans le groupement amide, ce mode est mixte avec la participation du mode C=N vers 1 445  $\text{cm}^{-1}$  et souvent appelé mode amide I. Les modes à plus bas nombres

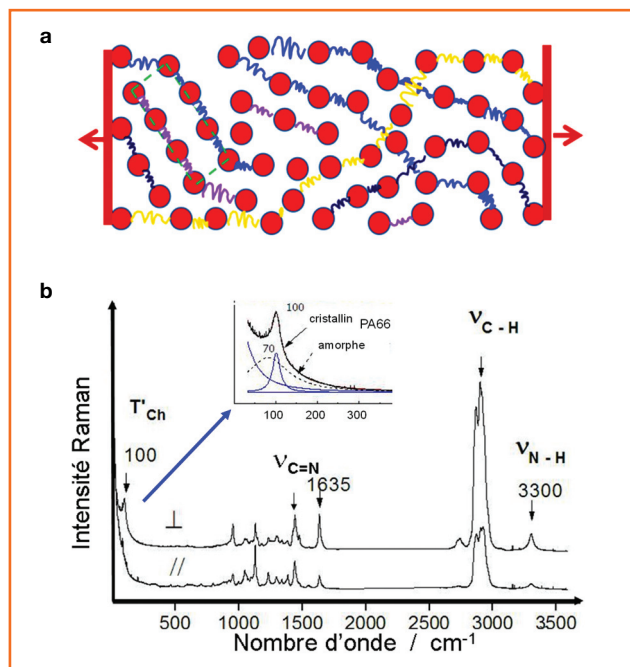


Figure 1 - a) Schéma de la structure locale d'un matériau à liaison covalente (polymère) mis en tension : la contrainte s'applique aux « ressorts » reliant les atomes ; b) spectres Raman d'une fibre de polyamide 66 mesurés avec l'orientation du vecteur électrique de la lumière parallèle et perpendiculaire à la fibre ; en insert : zoom sur les modes de faible énergie.

d'onde mettent en jeu les modes de déformation et en dessous de 200  $\text{cm}^{-1}$  se trouvent les modes collectifs des chaînes polymères (appelés modes de réseau dans une structure cristalline). Mettant en jeu les chaînes « dans leur ensemble » et non simplement une unité vibrationnelle réduite, comme par exemple le groupement amide, ces modes dépendent de la structure à moyenne et longue distances et donnent une information similaire à celle donnée par la diffraction des rayons X [2, 5]. Dans l'exemple simple du PA 66, on observe deux bandes : une de forme lorentzienne, due aux macromolécules « ordonnées », et une plus large, de forme gaussienne, due aux macromolécules « désordonnées », amorphes. Cette dernière bande est à plus faible énergie du fait de la moindre compacité des régions amorphes. Si la structure est plus complexe comme pour les fibres de PET (polyéthylène téréphthalate), de Kevlar, etc. [2, 5], plusieurs modes sont observés.

## Micro- et nanomécanisme

Les spectroscopies de vibrations sont sensibles à la modification des longueurs de liaison et à leur état de contrainte du fait de l'anharmonicité du potentiel de la liaison chimique. Le couplage d'un dispositif mécanique appliquant de façon contrôlée contrainte ( $\sigma$ ) ou allongement ( $\epsilon$ ), de pression ou de tension avec un spectromètre Raman à haute résolution permet de mesurer très précisément les petites modifications du spectre induites par la sollicitation (micro-)mécanique (mesure *operando*). Les exemples concernant la mise en tension de fibres PA 66 et PET à hautes performances et la mise en compression de fibres PA 66 sont présentés figure 2. La figure 2a montre (en vert) la courbe de contrainte-allongement

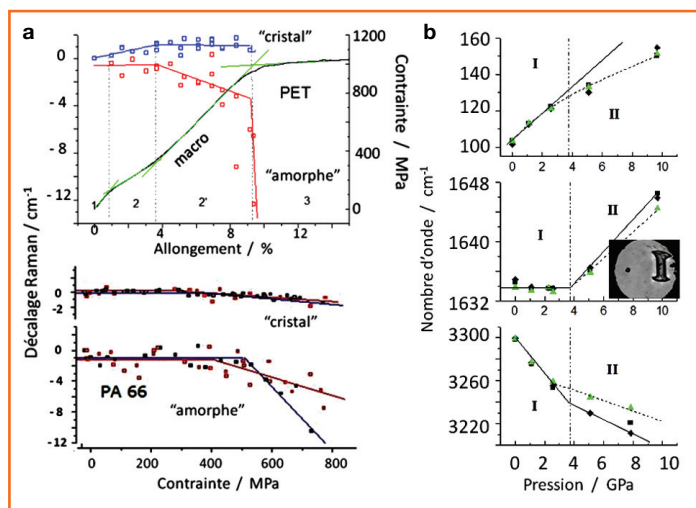


Figure 2 - Évolution du décalage Raman mesuré sous contrainte de traction uniaxiale (a) ou sous compression hydrostatique (b) pour des fibres de PA 66 (a, b) et de PET (a). Un exemple de courbe macroscopique de contrainte-allongement est donné pour la fibre de PET (a). Notez la coïncidence des changements de comportements macro et nano (Raman) et les comportements différenciés des modes de faible énergie caractéristiques des macromolécules ordonnées (« cristal ») et désordonnées (« amorphe »). En b) sont aussi comparés les modes de faible énergie,  $\nu_{C=O}$  (amide I) et  $\nu_{N-H}$  (en pointillés : modes des macromolécules amorphes). En insert : photo du morceau de fibre et de la bille de saphir entre les enclumes diamant.

typique obtenue pour une fibre viscoplastique (ici PET). Cette courbe présente quatre régimes : un premier comportement linéaire, un second régime caractérisé par une diminution du module d'Young, un troisième régime de « durcissement structural » avec augmentation du module d'Young, puis un plateau jusqu'à la rupture de la fibre. Les nombres d'onde des modes de chaîne des régions cristallines et amorphes sont donnés en bleu et rouge respectivement. On observe la coïncidence entre les changements de régime macroscopique et ceux mesurés à l'échelle (sub)nanométrique des liaisons chimiques.

Cette coïncidence est observée pour toutes les fibres étudiées (PP, PET, PA 66, soies, kératines, etc.). Dans le cas du PET, on observe une faible mise en compression des chaînes cristallines (figure 2a) car les zones correspondantes sont dispersées dans la matrice amorphe. Les chaînes amorphes déterminent le comportement mécanique : dans le premier régime, du fait de la faible densité dans les zones amorphes, les chaînes amorphes peuvent se réarranger « librement » sous l'effet de la tension sans mettre en tension les liaisons chimiques et cela explique l'abaissement du module d'Young macroscopique ; cette possibilité « consommée », les chaînes sont mises en tension progressivement puis dramatiquement dans le dernier régime jusqu'à ce que la rupture totale se produise. Pour les fibres PA 66, le comportement est différent : les chaînes cristallines et amorphes déterminent conjointement le comportement mécanique en accord avec une texture où une même chaîne macromoléculaire appartient à la fois aux « régions » ordonnées et désordonnées [5-6]. La mise en contrainte à l'échelle nanométrique entraîne un abaissement des nombres d'onde dans le régime macroscopique de quasi-plateau (ouverture/déroulage des chaînes) ; le phénomène est plus prononcé pour les chaînes amorphes. L'exemple donné figure 2a montre les résultats pour deux fibres provenant de deux producteurs différents [7]. Les résistances à la rupture en tension uniaxiale de ces fibres sont identiques, mais en fatigue, la résistance de la fibre de l'un des producteurs est beaucoup plus faible (données en noir).

On observe que dans le régime précédent, les pentes sont très différentes, la pente la plus forte correspondant au module d'Young des zones amorphes le plus faible et à la fibre ayant le meilleur comportement en fatigue [7]. L'analyse des contraintes résiduelles depuis le front de rupture jusqu'à loin de ce point pour ces différentes fibres coupées, rompues par tension ou en fatigue, montre que le cyclage de fatigue – on cycle la fibre entre des tensions égales à ~ 10 % et ~ 70 % de la valeur ultime moyenne de rupture – conduit à une disparition progressive du désordre dans les zones amorphes, en quelque sorte à une perte des possibilités d'accommodement, de réarrangement des chaînes. On observe en outre que pour les fibres présentant le meilleur comportement, la peau des fibres est comprimée. C'est le même effet que pour le verre trempé : la mise en contrainte de compression de la peau protège ; il faut d'abord annihiler cette protection avant de solliciter le matériau.

L'application d'une sollicitation de compression directionnelle à une fibre (diamètre entre 10 et 30  $\mu\text{m}$  typiquement) étant difficile, l'analyse du comportement en compression hydrostatique est une solution. Pour cela, un morceau de fibre est placé entre deux enclumes de diamant (milieu optique transparent) qui comprime un volume de gaz hélium. Une bille de saphir permet de mesurer la pression (figure 2b). La comparaison des comportements de trois modes caractéristiques de la fibre PA 66 informe sur la tenue à la compression : jusqu'à 4 GPa, le mode amide I ( $\nu_{C=O}$ ) n'est pas perturbé ; au-delà, la compression met en contact (électrique avant qu'il soit stérique) les chaînes. Le vibrateur N-H est le plus sensible du fait de la (faible) liaison hydrogène s'établissant avec les accepteurs voisins (vibrateurs C=O de la même chaîne ou de chaînes voisines) et de la très forte anharmonicité de la liaison N-H. Comme au bas nombre d'onde il est possible de différencier les comportements des chaînes ordonnées de celles amorphes (en pointillés), on voit qu'elles sont les premières à changer de comportement.

Ces quelques exemples témoignent de la puissance des spectroscopies de vibration pour expliciter le comportement mécanique des matériaux à liaisons covalentes, ici polymères sous forme de fibres, mais la même démarche est efficace dans l'étude des hydrogels [8] ou des composites renforcés par des fibres céramique ou polymère [6]. Ces méthodes utilisant des instruments de coût modéré restent cependant peu utilisées, sans doute parce qu'elles demandent une réelle symbiose entre les approches de chimiste et de physicien du solide.

## Références

- [1] Guinier A., *Théorie et Technique de la Radiocristallographie*, Dunod, 1956.
- [2] Colombar P., Imagerie Raman de matériaux et dispositifs nano/microhétérogènes, *Techniques de l'Ingénieur*, 2013, RE 5v2/13.
- [3] Michel J.-M., *Contribution à l'histoire industrielle des polymères en France*, Société Chimique de France, 2009, [www.societechimiquedefrance.fr/fr/docu-mentations-scientifiques/contribution-a-l-histoire-industrielle-des-polymeres-en-france-par-jean-marie-michel](http://www.societechimiquedefrance.fr/fr/docu-mentations-scientifiques/contribution-a-l-histoire-industrielle-des-polymeres-en-france-par-jean-marie-michel) (consulté en août 2016).
- [4] Bunsell A.R., Schwartz P., *Handbook of Tensile Properties of Textiles and Technical Fibres*, CRC Press, 2009.
- [5] Colombar P., Understanding the nano- and macromechanical behaviour, the failure and fatigue mechanisms of advanced and natural polymer fibres by Raman/IR microspectrometry, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, 2013, 4, p. 013001.
- [6] Colombar P., Analysis of strain and stress in ceramic, polymer and metal matrix composites by Raman spectroscopy, *Adv. Eng. Mater.*, 2002, 4(8), p. 535.
- [7] Herrera Ramirez J.M., Colombar P., Bunsell A., Micro-Raman study of the fatigue fracture and tensile behaviour of polyamide (PA 66) fibres, *J. Raman Spectrosc.*, 2004, 35, p. 1063.
- [8] Trouilh M., Hourdet D., Marcellan A., Colombar P., Analyse Raman *in situ* de la déformation d'un hydrogel nanocomposite, *Revue des Matériaux & Composites Avancés*, 2014, 24(1), p. 67.

Cette fiche a été préparée par **Philippe Colombar**, directeur de recherche au CNRS (pôle 2 Nanomaterials, UMR 8233 MORARIS, philippe.colombar@upmc.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon et Séverine Bléneau-Serdel (contact : [bleneau@lactualitechimique.org](mailto:bleneau@lactualitechimique.org)). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur [www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11](http://www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11).