

ECOLE DES MINES
DE PARIS
Collège Doctoral

N° Attribué par la bibliothèque
|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|

THESE

Pour obtenir le grade de
Docteur européen de l'Ecole des Mines de Paris
Spécialité « Sciences et Génie des Matériaux »

présentée et soutenue publiquement le 23 Juin 2003 par

Nicolas DEVAUX

Ingénieur ENSCP

INFLUENCE D'UN CISAILLEMENT SUR LES PREMIERS STADES DE LA CRISTALLISATION DU POLYPROPYLENE

Directeurs de Thèse : Paula MOLDENAERS, Bernard MONASSE

Jury

Dr. Bernard LOTZ	Président
Prof. Gerrit PETERS	Rapporteur
Prof. Nino GRIZZUTI	Rapporteur
Prof. Jean-Marc HAUDIN	Examineur
Prof. Paula MOLDENAERS	Examineur
Dr. Bernard MONASSE	Examineur
Dr. Benoît ERNST	Membre invité

Table des matières

Introduction	1
I Matériaux et méthodes expérimentales	5
I.1 Présentation des matériaux de l'étude	7
I.1.1 Propriétés générales	8
I.1.2 Caractérisation physico-chimique	9
I.2 Informations structurales	11
I.2.1 Structure chimique et cristalline du polypropylène	11
I.2.2 Structure chimique et cristalline du PVDF	13
I.2.3 Morphologies	14
I.3 Caractérisation du polypropylène 3030BN1	16
I.3.1 Diagramme pVT	17
I.3.2 Rhéologie à l'état fondu	18
I.3.3 Analyse thermodynamique	26
I.4 Caractérisation du PVDF Kynar 740	27
I.4.1 Diagrammes pVT	28
I.4.2 Rhéologie à l'état fondu	28
I.4.3 Données thermodynamiques	30
I.5 Méthodes expérimentales	30
I.5.1 Bibliographie	30
I.5.2 Méthodes choisies	37
I.6 Conclusion	50
II Influence d'un cisaillement sur la cinétique de cristallisation	53
II.1 Etude bibliographique	55
II.1.1 Résultats expérimentaux	55
II.1.2 Interprétations, modèles	61
II.2 Cristallisation du polypropylène	69
II.2.1 Morphologies	69

TABLE DES MATIÈRES

II.2.2	Vitesses de croissance	73
II.2.3	Cinétique globale et orientation globale	75
II.3	Application au PVDF	86
II.3.1	Protocole expérimental	86
II.3.2	Morphologies	86
II.3.3	Cinétique globale	87
II.4	Conclusion	90
III	Premiers stades de la cristallisation	91
III.1	Contexte	92
III.1.1	Remise en cause des théories classiques de la germination	92
III.1.2	Nouvelles approches	92
III.2	Cristallisation statique	96
III.2.1	Méthode d'analyse	96
III.2.2	Figures de diffusion	99
III.2.3	Analyse des invariants	100
III.2.4	Longueur de corrélation	102
III.3	Influence d'un cisaillement	105
III.3.1	Anisotropies	105
III.3.2	Analyse des invariants	106
III.4	Application au PVDF	109
III.4.1	Cristallisation statique	110
III.4.2	Influence du cisaillement	112
III.5	Conclusion	113
IV	Discussion générale	115
IV.1	Cristallisation statique	116
IV.1.1	Influence de la température	116
IV.1.2	Croissance cristalline	117
IV.1.3	Germination et premiers stades de la cristallisation	117
IV.2	Influence d'un écoulement de cisaillement	122
IV.2.1	Modification des mécanismes?	123
IV.2.2	Influence des paramètres mécaniques	126
IV.3	Conclusion	127
	Conclusions et perspectives	129
	Références bibliographiques	133

Table des figures

1	Représentation de la problématique de la thèse. <i>Les pointillés délimitent le champ d'action de la thèse.</i>	3
I.1	Distribution des masses molaires du polypropylène 3030BN1 et du PVDF Kynar 740.	9
I.2	Motif de répétition du polypropylène. Définition des extrémités tête et queue.	11
I.3	Les trois stéréoisomères du polypropylène.	11
I.4	Représentation de la structure cristalline α du polypropylène isotactique sur le plan perpendiculaire aux chaînes [86]	12
I.5	Motif de répétition du PVDF.	13
I.6	Représentation de la structure cristalline α du PVDF [72]	14
I.7	Structure des sphérolites, lamelles cristallines	15
I.8	Courbes pVT à $\dot{T} = -5^\circ\text{C}/\text{min}$ du polypropylène 3030BN1.	17
I.9	Courbes maîtresses des modules dynamiques visqueux et élastiques du polypropylène 3030BN1 à la température de référence 210°C	19
I.10	Facteur de glissement horizontal $a_{T/T_0=210^\circ\text{C}}$ du polypropylène 3030BN1.	20
I.11	Courbe d'écoulement à 210 et 136°C . Viscosités capillaires $\eta(\dot{\gamma})$ et complexes $ \eta^*(\omega) $ du polypropylène.	21
I.12	Courbe de fluage du polypropylène à 210°C . Complaisance $J(t)$ à contrainte imposée $\tau_0=10\text{Pa}$	22
I.13	Spectre des temps de relaxation du polypropylène 3030BN1 à 210 et 136°C , λ_m est le temps de relaxation moyen. <i>Les lignes verticales correspondent au domaine des mesures de modules dynamiques.</i>	23
I.14	Diagramme de Cole-Cole du polypropylène 3030BN1 à 210°C	24
I.15	Fusion du polypropylène	27
I.16	Courbes pVT à $\dot{T} = -5^\circ\text{C}/\text{min}$ du PVDF Kynar 740.	28
I.17	Modules dynamiques visqueux et élastique du Kynar 740 à différentes températures. Courbe maîtresse, référence 220°C	29
I.18	Courbe d'écoulement du Kynar 740 à 220°C et à 157°C	29
I.19	Principe de la traction de fibre entre deux lames de verre.	32
I.20	Présentation schématique de l'appareil de cisaillement de Janeschitz-Kriegl.	32

TABLE DES FIGURES

I.21	Principe de la platine Linkam CSS-450.	37
I.22	Evolution dans le temps de la température dans la zone d'observation de la platine Linkam après consigne isotherme (suite à un refroidissement de 200 à 150°C à 10°C/min).	38
I.23	Etalonnage en température de la platine Linkam pour différents espacements. Températures mesurées par sondes Pt100 et point de fusion de l'indium.	39
I.24	Schéma de principe de la platine de cisaillement : (a) vue de face; (b) de gauche et (c) de dessous.	41
I.25	Protocole expérimental. Histoire thermique et définition des paramètres mécaniques	42
I.26	Montage des expériences de rhéo-optique	47
I.27	Principe de la diffusion de lumière	49
II.1	Modification des morphologies sphérolitiques	56
II.2	Morphologies développées par traction d'une fibre	57
II.3	Evolution du module élastique au cours de la cristallisation à 138°C d'un polypropylène après cisaillement à $\dot{\gamma} = 5s^{-1}$	58
II.4	Evolutions du temps d'induction en fonction du taux de cisaillement	59
II.5	Augmentation du nombre de germes et de la vitesse de croissance lors de la cristallisation induite par cisaillement.	60
II.6	Types de germes cristallins.	62
II.7	Vitesse de germination en fonction de la température	63
II.8	Régimes de croissance de la théorie cinétique de Lauritzen-Hoffman	65
II.9	Modèle de Coppola	68
II.10	Morphologies développées en cours de cristallisation isotherme du polypropylène 3030BN1 à $T_c=136^\circ C$	69
II.11	Evolution des morphologies au cours de la cristallisation statique du polypropylène 3030BN1 à $T_c=136^\circ C$	70
II.12	Coupes de polypropylène 3030BN1 cristallisé dans la platine Mettler modifiée à 136°C (a) en condition statique et (b) après cisaillement 30s à $\dot{\gamma}=0,6s^{-1}$	71
II.13	Coupes de polypropylène 3030BN1 cristallisé dans la platine Linkam à 136°C (a) en condition statique (b) et après cisaillement 30s à $\dot{\gamma}=0,5s^{-1}$. <i>Les coupes sont faites dans la zone d'observation de la Linkam, selon la direction orthoradiale.</i>	72
II.14	Alignement de morphologies au cours de la cristallisation du polypropylène 3030BN1 à $T_c=136^\circ C$, après cisaillement $\dot{\gamma}=10s^{-1}$ pendant 6s.	73
II.15	Vitesses de croissance du 3030BN1	73
II.16	Vitesses de croissance du 3030BN1 après cisaillement	74
II.17	Cinétique globale de cristallisation isotherme du 3030BN1	75

TABLE DES FIGURES

II.18	Cinétiques globales de cristallisation anisotherme du 3030BN1 à vitesse de refroidissement constante	76
II.19	Interpolation polynomiale de $\ln \chi(T)$	77
II.20	Cinétique globale. Cisaillement pendant $t_S=30s$ à partir de $t_0=0s$, $T_c=136^\circ C$	78
II.21	Traitement d'Avrami. Influence de $\dot{\gamma}$	78
II.22	Orientation globale. $t_0=0s$; $t_S=30s$; $T_c=136^\circ C$	79
II.23	Cinétique globale. Cisaillement jusqu'à $t_S+t_0=90s$, $\dot{\gamma}=0,4s^{-1}$	80
II.24	Orientation globale. (a) Cisaillement jusqu'à $t_S+t_0=60s$, $\dot{\gamma}=0,4s^{-1}$. (b) Evolution comparée de la biréfringence et des constantes de vitesses k avec t_S	81
II.25	Evolution des constantes de vitesses k avec $\dot{\gamma}$ pour deux durées de cisaillement (10 et 30s)	82
II.26	Cinétique globale. Cisaillement pendant $t_S=30s$ à $\dot{\gamma}=0,4$ et $0,7s^{-1}$	83
II.27	Cinétique globale. Cisaillement pendant $t_S=30s$ à $\dot{\gamma}=1,1s^{-1}$	83
II.28	Orientation globale. Cisaillement pendant $t_S=30s$ à $\dot{\gamma}=0,4s^{-1}$	84
II.29	Cinétique globale. Cisaillement pendant $t_S=30s$ à $\dot{\gamma}=2 s^{-1}$ et différentes températures de cristallisation.	85
II.30	Sphérolites en croissance au cours de la cristallisation statique à $157^\circ C$ du PVDF Kynar 740, $t=960s$	86
II.31	Effet de la température de cristallisation isotherme du Kynar 740 sur l'intensité de lumière dépolarisée.	87
II.32	Effet du taux de cisaillement sur l'intensité de lumière dépolarisée ($T_c=157^\circ C$, $t_S=60s$, $t_0=0s$).	88
II.33	Effet du temps de cisaillement t_S sur l'intensité de lumière dépolarisée ($T_c=157^\circ C$, $\dot{\gamma}=1s^{-1}$, $t_0=0s$).	89
II.34	Effet de l'instant d'application t_0 sur l'intensité de lumière dépolarisée ($T_c=157^\circ C$, $\dot{\gamma}=1s^{-1}$, $t_S=60s$).	89
III.1	Décomposition spinodale dans un mélange binaire	93
III.2	Mécanismes de séparation de phase par germination/croissance et par décomposition spinodale	93
III.3	Evolution de $\tan \delta$ au cours de la cristallisation à $146^\circ C$ à différentes fréquences [108]. GP : point de gel.	95
III.4	Evolution des clichés de diffusion H_V et V_V au cours de la cristallisation statique du 3030BN1 à $T_c=138^\circ C$	99
III.5	Evolution des invariants Q_δ et Q_η au cours de la cristallisation isotherme statique du 3030BN1 à différentes températures.	100
III.6	Evolution comparée des invariants Q_δ et Q_η et du taux de transformation α déterminé par DLI au cours de la cristallisation isotherme statique du 3030BN1 à $T_c=136^\circ C$	101
III.7	Evolution des invariants Q_δ et Q_η au cours de la cristallisation isotherme statique du polypropylène 3020FD1 à $130^\circ C$	101

TABLE DES FIGURES

III.8	Evolution des fluctuations de densité Q_η au cours de la cristallisation isotherme statique du 3030BN1 à différentes températures. Intensités absolues calculées à partir de l'intensité lumineuse transmise dans le fondu.	102
III.9	Profils d'intensité (points de Debye-Bueche) au cours de la cristallisation isotherme statique du 3030BN1 à 136°C.	103
III.10	Evolution de la longueur de corrélation ξ des fluctuations de densité au cours de la cristallisation statique du 3030BN1 à 136°C.	103
III.11	Evolution de la longueur de corrélation ξ des fluctuations de densité au cours de la cristallisation statique du 3030BN1 à différentes températures. Intensité due au bruit thermique soustraite.	104
III.12	Evolution de l'anisotropie des clichés V_V au cours de la cristallisation isotherme statique et après cisaillement ($t_0=60s; t_S=30s$) du 3030BN1 à 136°C.	106
III.13	Evolution des invariants Q_δ et Q_η au cours de la cristallisation isotherme statique et après cisaillement ($t_0=60s; t_S=30s$) du 3030BN1 à 136°C.	106
III.14	Evolution des fluctuations de densité Q_η au cours de la cristallisation isotherme du 3030BN1 à 136°C. Cisaillement pendant $t_S=30s, t_0=0s$. Intensités absolues	108
III.15	Evolution des invariants Q_δ et Q_η au cours de la cristallisation isotherme du 3030BN1 à 136°C. Cisaillement à $\dot{\gamma}=1 s^{-1}, t_0+t_S=90s$	108
III.16	Evolution des invariants Q_δ et Q_η au cours de la cristallisation isotherme du 3030BN1 à 136°C. Cisaillement à $\dot{\gamma}=1 s^{-1}, t_S=30s$	109
III.17	Evolution des clichés de diffusion H_V et V_V au cours de la cristallisation statique du Kynar 740 à $T_c=157^\circ C$	110
III.18	Evolution des invariants Q_δ et Q_η lors de la cristallisation statique du Kynar 740 à $T_c=157^\circ C$	111
III.19	Evolution de la longueur de corrélation ξ des fluctuations de densité au cours de la cristallisation statique du Kynar 740 à $T_c=157^\circ C$	112
III.20	Evolution des invariants Q_δ et Q_η au cours de la cristallisation statique et après cisaillement ($\dot{\gamma}=1s^{-1}; t_S=60s$) du Kynar 740 à $T_c=157^\circ C$. Intensités absolues	113
IV.1	Evolution au cours de la cristallisation statique du 3030BN1 des fluctuations de densité et du rayon des sphérolites.	119
IV.2	Temps d'apparition des sphérolites t_i en fonction du temps pour atteindre 1% des fluctuations de densité $t_{D1\%}$	120
IV.3	Densité de germes N_0 et intensité maximale de Q_η au cours de la cristallisation statique à T_c . <i>Valeurs normalisées par rapport à $T_c=132^\circ C$</i>	122
IV.4	Temps d'apparition des sphérolites t_i en fonction du temps pour atteindre 1% des fluctuations de densité $t_{D1\%}$. Cristallisations statique et après cisaillement ($30s$ à $0,6 s^{-1}$) à $T_c=136^\circ C$	124
IV.5	Intensité maximale de Q_η en fonction du temps t_{Q_η} nécessaire pour atteindre le maximum.	125

IV.6 Influence de l'instant d'application t_0 . Cisaillement pendant $t_S=30s$, $\dot{\gamma}=1$
 s^{-1} . Expériences de SALS (a) et DLI (b). 127

Liste des tableaux

I.1	Caractéristiques générales du polypropylène 3030BN1 et du poly(fluorure de vinylidène) Kynar 740	9
I.2	Caractéristiques physico-chimiques du polypropylène 3030BN1 et du poly(fluorure de vinylidène) Kynar 740	10
I.3	Biréfringence et températures de cristallisation des différents types de sphérolites du polypropylène isotactique.	15
I.4	Temps de relaxation caractéristiques du polypropylène 3030BN1.	25
I.5	Temps de relaxation caractéristiques du PVDF Kynar 740	30
I.6	Récapitulatif des principales études expérimentales de l'effet d'un cisaillement sur la cristallisation des polymères.	36
I.7	Dispositifs de cisaillement utilisés pour les différentes techniques d'observation <i>in situ</i>	44
II.1	Constante cinétique du modèle d'Avrami à différentes T_c	76
II.2	Temps de demi-transformation (rapporté à la condition statique) pour des cristallisations après cisaillement pendant 30s à $2s^{-1}$	85
III.1	Temps caractéristiques des invariants de la figure III.13	107
III.2	Temps caractéristiques des invariants au cours de la cristallisation statique du polypropylène 3030BN1 et du PVDF Kynar 740.	111
IV.1	Principaux résultats expérimentaux de l'effet d'une diminution de T_c sur la cristallisation du polypropylène 3030BN1.	116
IV.2	Principaux résultats expérimentaux de l'effet d'un cisaillement sur la cristallisation du polypropylène 3030BN1	123

Introduction

Les polymères semi-cristallins forment la catégorie de polymères la plus largement employée industriellement, que ce soit comme polymère d'usage (tel le polypropylène isotactique), ou comme polymères techniques (poly(fluorure de vinylidène) PVDF). L'histoire thermo-mécanique que subissent les polymères pour former une organisation semi-cristalline après refroidissement dans les procédés a une forte influence sur les performances du produit fini. Dans les procédés de transformation, le polymère subit à l'état fondu un écoulement complexe avant de cristalliser, à l'air libre (soufflage de gaine), dans un moule (injection) ou encore sur un rouleau thermostaté (extrusion de films à plat).

Il est connu, notamment depuis les travaux de Keller [55, 54], que les procédés de transformation induisent des morphologies spécifiques (sphérolites déformés, shish-kebabs) qui ne sont pas observées dans les expériences habituelles de laboratoire hors écoulement. Ces morphologies spécifiques peuvent donner des propriétés mécaniques et optiques améliorées et donc recherchées par les industriels. Les transformateurs du domaine de la plasturgie cherchent en général à réduire la taille des morphologies semi-cristallines. Par exemple, on sait que les craquelures se propagent plus facilement dans les sphérolites de grande taille. Ils savent depuis longtemps que l'application d'un écoulement fort à l'état fondu permet de réduire significativement la taille des sphérolites par rapport à une cristallisation en condition statique. Cependant, les mécanismes à l'origine de cette forte augmentation de la densité de germes restent mal expliqués et ne permettent pas une utilisation prédictive en fonction de la nature du polymère.

D'autre part, les conditions de mise en forme des polymères sont encore à l'heure actuelle ajustées pour chaque produit de manière empirique, alors qu'une meilleure connaissance de l'impact de l'écoulement sur la cinétique de cristallisation devrait conduire à un calcul de ces conditions en fonction de la structure du polymère et de sa cristallisation hors écoulement.

Enfin, dans un but de réduction des temps de procédé, les transformateurs cherchent à réduire par exemple les cycles d'injection moulage. Cette réduction est possible si la cinétique de cristallisation est augmentée.

La problématique de cette thèse est fortement liée à ce contexte industriel. Dans le cadre général d'une meilleure compréhension du rôle joué par l'écoulement sur la relation entre la structure moléculaire et les propriétés du produit fini, ce travail se concentre sur l'effet d'un écoulement sur la cristallisation (cinétiques, morphologies) de deux polymères, un polypropylène et un PVDF (figure 1). Formulée ainsi, la problématique de la thèse s'ins-

Introduction

crit dans la continuité de nombreuses études menées et en cours sur le sujet "Flow-induced Crystallization of Polymers" [37]. Si la cristallisation en condition statique est généralement connue, l'influence d'un écoulement est un phénomène complexe qui requiert des techniques d'observation ainsi que des modèles plus élaborés. Deux approches sont généralement suivies pour aborder ce problème :

- se placer dans des conditions (gradients thermiques, écoulement complexe) proches de celles rencontrées dans les procédés de mise en forme ;
- produire un écoulement cinématiquement simple et laisser le polymère cristalliser en condition isotherme après une histoire thermique contrôlée.

La première approche présente l'avantage d'apporter des réponses rapides et facilement applicables aux problèmes industriels. Cependant, comme il est difficile de dissocier les effets thermiques et mécaniques dans ces écoulements complexes, ces études ne permettent pas d'identifier l'origine structurale des effets observés et d'anticiper les comportements de nouveaux matériaux.

C'est pourquoi la plus grande partie des études de référence dans le domaine de la cristallisation induite par écoulement ont été menées selon la deuxième approche. L'écoulement appliqué est quasi-exclusivement le cisaillement, beaucoup plus simple à produire expérimentalement que l'élongation. Ces études ont permis de progresser vers une compréhension de l'origine physique des phénomènes observés et de proposer des modèles pour prévoir les cinétiques de cristallisation.

Aucun des modèles décrits dans la littérature n'est entièrement satisfaisant et ne permet de décrire tous les effets observés, essentiellement à cause d'un manque de certitudes expérimentales. En effet, si un grand nombre d'études expérimentales sur le sujet convergent sur certains résultats (augmentation de la cinétique globale et du nombre de germes), les difficultés de contrôle des paramètres (température, déformation) ainsi que le manque de produits modèles induisent des divergences sur certains aspects (relation avec la structure moléculaire, quantification). Pour une meilleure prédiction des phénomènes observés, un effort doit encore être fourni pour enrichir les données expérimentales.

Dans ce travail, la cristallisation est étudiée depuis ses tous premiers instants, qui font l'objet actuellement de nombreux débats, jusqu'aux morphologies finales. Cette volonté de décrire l'ensemble du processus de cristallisation s'accompagne du développement de méthodes pour observer et comparer les phénomènes à différentes échelles. Nous appréhendons le problème en nous plaçant dans des conditions de contrôle maximal des paramètres thermiques et mécaniques : cristallisation isotherme, histoire thermique contrôlée, écoulement cinématiquement pur, contrôle des paramètres de la déformation imposée au polymère. Ces paramètres sont de plus mis en relation avec la rhéologie du polymère fondu et l'orientation globale des macromolécules. Ainsi, sauf spécifié, l'écoulement de cisaillement est appliqué avant la cristallisation. Cette dernière affirmation sera justifiée au vu des résultats obtenus.

Evidemment, l'inconvénient d'une telle démarche est que l'on se place dans des conditions assez éloignées de celles rencontrées dans les procédés de mise en forme. Cependant, on isole ainsi chaque contribution et l'étude présente l'avantage de pouvoir être appliquée à différents procédés.

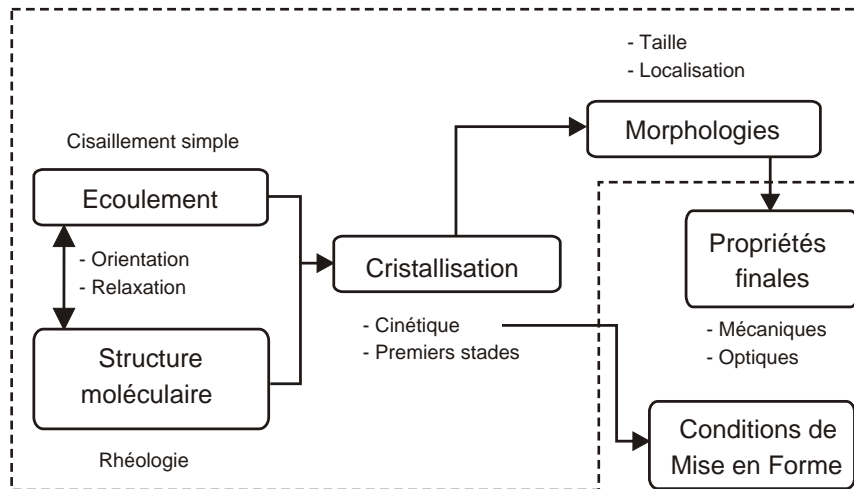


FIGURE 1 – Représentation de la problématique de la thèse. *Les pointillés délimitent le champ d'action de la thèse.*

Plan du manuscrit

Les deux matériaux de l'étude, un polypropylène et un PVDF, sont tout d'abord caractérisés et les techniques d'observation sont présentées. Dans un deuxième chapitre, l'effet du cisaillement sur la cinétique de cristallisation est étudié et comparé aux résultats obtenus dans la littérature. Les résultats de cette investigation nous ont amené à une étude spécifique des premiers stades de la cristallisation, en condition statique et après écoulement, qui est présentée dans le troisième chapitre. Au vu des résultats obtenus sur les cinétiques de cristallisation et sur les premiers stades, nous proposons de nouvelles pistes pour l'étude expérimentale et théorique de l'effet d'un écoulement sur la cristallisation des polymères (chapitre IV).

Chapitre I

Matériaux et méthodes expérimentales

I.1	Présentation des matériaux de l'étude	7
I.1.1	Propriétés générales	8
I.1.2	Caractérisation physico-chimique	9
I.2	Informations structurales	11
I.2.1	Structure chimique et cristalline du polypropylène	11
I.2.1.1	Structure chimique	11
I.2.1.2	Structure cristalline	12
I.2.2	Structure chimique et cristalline du PVDF	13
I.2.2.1	Structure chimique	13
I.2.2.2	Structure cristalline	13
I.2.3	Morphologies	14
I.2.3.1	Les sphérolites	14
I.2.3.2	Modification des morphologies	16
I.3	Caractérisation du polypropylène 3030BN1	16
I.3.1	Diagramme pVT	17
I.3.2	Rhéologie à l'état fondu	18
I.3.2.1	Mesures	18
I.3.2.2	Relaxation	22
I.3.3	Analyse thermodynamique	26
I.3.3.1	Théorie	26
I.3.3.2	Résultats	26
I.4	Caractérisation du PVDF Kynar 740	27
I.4.1	Diagrammes pVT	28
I.4.2	Rhéologie à l'état fondu	28
I.4.2.1	Mesures	28
I.4.2.2	Relaxation	30

I Matériaux et méthodes expérimentales

I.4.3	Données thermodynamiques	30
I.5	Méthodes expérimentales	30
I.5.1	Bibliographie	30
I.5.1.1	Dispositifs de cisaillement	30
I.5.1.2	Techniques d'observation	33
I.5.2	Méthodes choisies	37
I.5.2.1	Dispositifs de cisaillement	37
I.5.2.2	Protocole expérimental	42
I.5.2.3	Techniques d'observation	43
I.6	Conclusion	50

L'analyse menée durant cette thèse se concentre principalement sur l'étape de germination en considérant, d'une part, les précurseurs et, d'autre part, les morphologies cristallines induites. Ces études seront réalisées en conditions isothermes, hors écoulement et après cisaillement. Le phénomène de germination se produit à une échelle largement submicrométrique et a des conséquences sur les morphologies sphérolitiques dont la taille est de plusieurs dizaines de microns pour le polypropylène. Dans le domaine de température exploré, le phénomène de germination est rare, le volume estimé d'un germe hétérogène est de quelques dizaines de nanomètres cube pour un volume de polymère de plusieurs milliers de micromètres cube. La mise en évidence dans le volume est rendue difficile par la faible taille et la rareté du phénomène. Toutes les études sont indirectes, la localisation des germes activés est connue *a posteriori* car ils sont situés au centre des sphérolites auxquels ils ont donné naissance, qui eux sont plus aisément observables, mais l'analyse de leur formation sera plus statistique. Ces études doivent être réalisées *in situ* en condition statique ou après cisaillement.

Les polymères retenus pour cette thèse et leurs principales caractéristiques physico-chimiques seront présentés avant leur caractérisation rhéologique. Nous verrons ensuite quels sont les dispositifs de cisaillement qui permettent l'observation *in situ* en condition isotherme de l'état fondu jusqu'à la fin de la cristallisation. Les deux appareils que nous avons choisis pour cette étude (implantés au CEMEF et à Leuven) doivent être calibrés suivant la même procédure afin de garantir une juste comparaison des résultats. Une particularité de cette thèse est la diversité des méthodes d'analyse qui ont été appliquées. Elles permettent de balayer un domaine d'échelle comprise entre une fraction de micron jusqu'à plusieurs centaines de microns. La cinétique globale de cristallisation et les morphologies sont suivies par microscopie optique et par la dépolarisation de la lumière. L'orientation moléculaire globale est mesurée durant et après le cisaillement par polarimétrie (biréfringence). La diffusion de la lumière permet de caractériser le polymère fondu jusqu'aux premiers stades de la cristallisation. Le couplage de ces différentes méthodes sur les deux dispositifs de cisaillement permet de suivre l'organisation du polymère depuis l'état surfondu jusqu'à la fin de la cristallisation.

I.1 Présentation des matériaux de l'étude

Les études de cristallisation sous ou après écoulement se concentrent en général sur un polymère. Le plus souvent, il s'agit du polypropylène [24, 49, 64, 69, 80, 88, 110, 111, 117, 126, 127, 136]. En plus de l'intérêt industriel représenté par ce polymère, sa cristallisation en condition statique est bien connue et les sphérolites qui s'y développent atteignent facilement des tailles compatibles avec l'observation directe par microscopie optique (de quelques dizaines à quelques centaines de microns). D'autres polyoléfines présentant une cristallisation aisément observable ont également été étudiées (polyéthylènes haute densité [4, 38, 57, 64, 118] et moyenne densité [81], polybutène [1, 38, 132, 135]). Quelques polymères techniques ont aussi fait l'objet d'études de la cristallisation induite par cisaillement : le poly(oxyde d'éthylène) PEO [31, 64, 109, 123], le poly(ϵ -caprolactone) PCL [29, 109] et le poly(éther éther cétone) PEEK [15].

I.1.1 Propriétés générales

Le polymère principal retenu pour cette étude est un polypropylène homopolymère isotactique. L'intérêt d'utiliser un polymère "classique" est que l'on connaît bien sa cristallisation et que les nombreuses études de cristallisation induite par écoulement constituent une importante base de comparaison pour notre étude. Nous utilisons un polypropylène produit par Appryl, ancienne joint-venture de Elf-Atochem et BPChemicals, de référence 3030BN1. La consommation européenne de polypropylène s'élevait à 7,6Mt en 2001, soit 20% de la consommation totale des thermoplastiques, avec une croissance annuelle de l'ordre de 5%, 70% de la consommation concerne l'homopolymère [11]. Cet homopolymère a été synthétisé par polymérisation du propylène en phase gazeuse à l'aide d'un catalyseur de type Ziegler-Natta. Des taux de stéréorégularité élevés peuvent être atteints avec de tels catalyseurs. Ces mélanges de sel de métal de transition et d'alkyl-aluminium sont très sensibles à l'hydrogène, qui est utilisé comme agent limitateur de chaîne, ce qui permet un bon contrôle de la masse molaire des polymères. Du fait de sa haute masse molaire ($\overline{M}_w=338200\text{g/mol}$), le 3030BN1 est utilisé pour l'extrusion de films et l'extrusion thermoformage, les applications principales sont dans l'emballage alimentaire, ce qui représente environ 35% (en tonnage) des applications du polypropylène en Europe. De plus, cette masse relativement élevée le rend potentiellement assez sensible à l'effet du cisaillement sur la cristallisation [23]. Ceci en fait, en plus de l'intérêt pour l'application industrielle, un bon candidat pour analyser le rôle d'un écoulement sur la germination et la cinétique de cristallisation. La masse molaire a un effet direct sur la rhéologie qui est approchée par la mesure industrielle de l'indice de fluidité (Melt Flow Index). Le tableau I.1 regroupe les caractéristiques générales du polypropylène de l'étude : Melt Flow Index, densité, température de transition vitreuse T_g et voie de synthèse.

Une étude complémentaire a porté sur le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF), qui est l'homopolymère du 1,1-difluoroéthylène, commercialisé par ATOFINA sous le nom de Kynar. Ce polymère a une structure moléculaire très différente de celle du polypropylène isotactique. L'étude de l'influence d'un écoulement de cisaillement, notamment pendant les premiers stades, sur la cristallisation du PVDF a été menée pour valider la méthode mise au point pour le polypropylène et contrôler si les mécanismes mis en évidence sont propres à la cristallisation du polypropylène ou plus généraux. L'étude est moins complète que pour le polypropylène et les résultats sont présentés en parallèle avec ceux obtenus avec le polypropylène.

Ce polymère technique, piézoélectrique, présente une grande facilité de mise en oeuvre et des propriétés physicochimiques et mécaniques remarquables. Le PVDF a une exceptionnelle tenue au vieillissement extérieur, due à sa transparence et à sa forte inertie aux rayons ultraviolets, ainsi qu'une excellente résistance à la plupart des produits chimiques. Le taux de cristallinité du Kynar 740 a été choisi pour obtenir d'excellentes propriétés, telles que l'imperméabilité aux gaz et aux liquides ainsi que le très faible gonflement dans certains solvants, tout en conservant une tenue aux chocs importante, une bonne résistance à la fissuration sous contrainte, et une grande stabilité dimensionnelle. Les produits finis sont utilisés dans les domaines suivants : génie chimique, électricité/électronique, off-shore, haute pureté, transport, BTP. Ce polymère est souvent associé à d'autres po-

I.1 Présentation des matériaux de l'étude

lymères dans des procédés multicouches, où il sert le plus souvent de revêtement isolant. Les caractéristiques générales du Kynar 740 figurent dans le tableau I.1.

CARACTÉRISTIQUES GÉNÉRALES	iPP 3030BN1	PVDF Kynar 740
Melt Flow Index 230°C [g/10min.]	3 (sous 2,16kg.)	6 (sous 21,6kg.)
Densité 25°C [g/cm ³]	0,905	1,78
T _g [°C]	-21	-40
Polymérisation	Ziegler-Natta	Radicalaire (émulsion)

TABLEAU I.1 – Caractéristiques générales du polypropylène 3030BN1 et du poly(fluorure de vinylidène) Kynar 740

I.1.2 Caractérisation physico-chimique

(a)

(b)

FIGURE I.1 – Distribution des masses molaires du polypropylène 3030BN1 (a) et du PVDF Kynar 740 (b).

Les caractérisations moléculaires du polypropylène 3030BN1, lot 9P1600, et du poly(fluorure de vinylidène) Kynar 740, lot 98C6148 (en fait un lot équivalent 94C6056), ont été effectuées par ATOFINA, respectivement au CERDATO et au C.R.R.A. de Pierre-Bénite. Le polypropylène est solubilisé dans le trichlorobenzène à 145°C. Le solvant retenu pour le PVDF est le diméthylformamide à 80°C. Pour les deux polymères, l'étalonnage est fait avec une série d'échantillons de polystyrène à distribution étroite.

Les masses molaires moyennes en nombre \overline{M}_n , en poids \overline{M}_w et $z \overline{M}_z$ sont déterminées d'après la distribution des masses obtenue par chromatographie d'exclusion stérique

I Matériaux et méthodes expérimentales

(SEC) :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \quad \overline{M}_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \quad \overline{M}_z = \frac{\sum_i n_i M_i^3}{\sum_i n_i M_i^2} \quad (\text{I.1})$$

L'indice de polymolécularité ($I_p = \overline{M}_w/\overline{M}_n$) caractérise la dispersion des longueurs de chaînes. Les courbes de distribution des deux produits (figure I.1) montrent que la synthèse du PVDF conduit à une polymolécularité nettement plus faible que celle du polypropylène. Les masses molaires moyennes apparaissent dans le tableau I.2.

Les masses moyennes du polypropylène sont relativement importantes et la présence significative de longues chaînes laisse supposer des effets détectables de l'écoulement sur la cristallisation. La valeur de 6,45 trouvée pour le polypropylène est classique pour une synthèse avec catalyse Ziegler-Natta. Dans le cas d'une synthèse avec catalyse de type métallocène, on peut atteindre des polymolécularités de l'ordre de 2. Il faut noter que, malgré ce contrôle de la dispersion des masses moléculaires, les polypropylènes métallocènes ne représentent aujourd'hui qu' 1% en volume du marché global.

Les masses molaires moyennes du PVDF Kynar 740 figurent également dans le tableau I.2. La masse moyenne en nombre est beaucoup plus grande que celle du polypropylène, alors que la masse molaire moyenne en poids est équivalente.

Le taux d'isotacticité, qui est une mesure de la régularité des chaînes, n'est défini que pour le polypropylène (voir figure I.3). Il est déterminé par RMN du carbone 13. Le polypropylène est dissout dans le tétrachloroéthane deutéré à 130°C.

CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES	iPP 3030BN1	PVDF Kynar 740
Isotacticité [%]	94	/
\overline{M}_n [g/mol]	52410	172240
\overline{M}_w [g/mol]	338200	379500
\overline{M}_z [g/mol]	954600	
I_p	6,45	2,20

TABLEAU I.2 – Caractéristiques physico-chimiques du polypropylène 3030BN1 et du poly(fluorure de vinylidène) Kynar 740

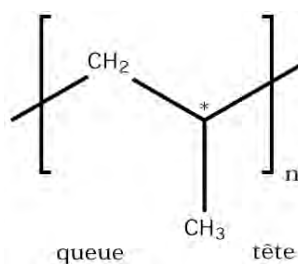


FIGURE I.2 – Motif de répétition du polypropylène. Définition des extrémités tête et queue.

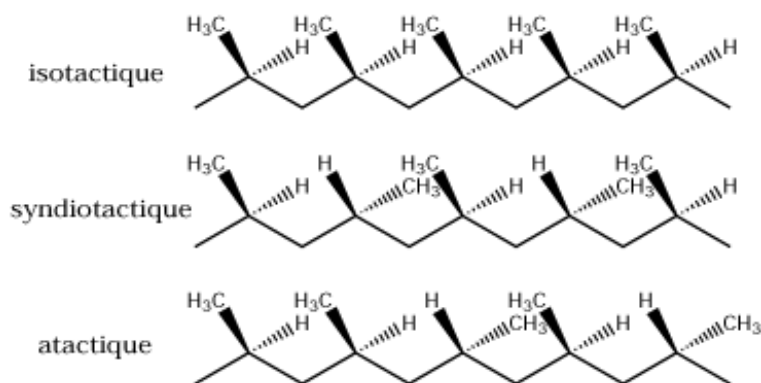


FIGURE I.3 – Les trois stéréoisomères du polypropylène.

I.2 Informations structurales

I.2.1 Structure chimique et cristalline du polypropylène

I.2.1.1 Structure chimique

La polymérisation du propylène peut produire différents types d'enchaînements du motif monomère : tête-queue, queue-queue ou tête-tête (définition sur la figure I.2). La présence du groupe méthyle conduit à un encombrement stérique qui favorise l'enchaînement tête-queue. Si des défauts d'enchaînement apparaissent lors d'une polymérisation à catalyse métallocène, ces régioerreurs sont extrêmement rares dans le cas d'une polymérisation avec catalyseur Ziegler-Natta.

La présence de carbones asymétriques (noté * sur la figure I.2) dans la chaîne de polypropylène conduit à trois stéréoisomères différents, en fonction de la répartition des groupements méthyle et hydrogène de part et d'autre du plan formé par le squelette carboné. La figure I.3 montre les trois types d'isomères obtenus. On parle de polypropylène isotactique, syndiotactique et atactique selon que les groupes méthyle sont respectivement tous du même côté du plan des carbones en position étendue, alternativement d'un côté puis de l'autre ou bien aléatoirement répartis. Les polypropylènes isotactiques et syndiotactiques, qui correspondent à une grande régularité des chaînes, sont semi-cristallins.

I Matériaux et méthodes expérimentales

En revanche, l'absence d'une périodicité stérique empêche le polypropylène atactique de cristalliser. C'est essentiellement le polypropylène isotactique qui est synthétisé et utilisé dans les procédés de mise en forme à l'heure actuelle.

I.2.1.2 Structure cristalline

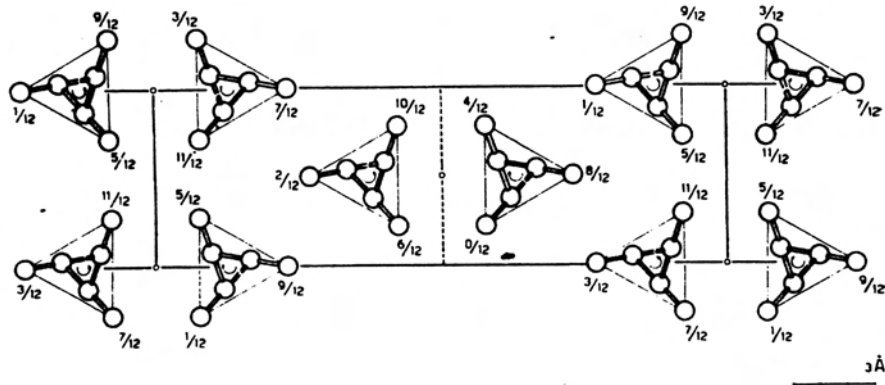


FIGURE I.4 – Représentation de la structure cristalline α du polypropylène isotactique sur le plan perpendiculaire aux chaînes [86]

Des informations plus complètes sur la structure cristalline du polypropylène homopolymère peuvent être obtenues dans l'ouvrage de Karger-Kocsis [52]. La conformation spatiale la plus stable (minimum d'énergie potentielle) de la chaîne de polypropylène isotactique est une structure en hélice. Elle comporte trois motifs monomères (qui comportent chacun deux atomes de carbone sur le squelette) par pas d'hélice, on parle d'hélice $2 \times 3/1$. Selon le sens de rotation de l'hélice, on distingue deux hélices énantiomorphes appelées droite et gauche.

Les chaînes de polypropylène isotactique peuvent s'arranger selon différentes structures cristallines. On distingue trois structures cristallines : monoclinique (α), hexagonale (β), triclinique (γ) et une structure intermédiaire dite smectique.

La structure monoclinique α , la plus courante, est présentée figure I.4. Elle est obtenue par cristallisation à partir de l'état fondu et de solutions. Les paramètres de maille ($a=6,65 \text{ \AA}$; $b=20,96 \text{ \AA}$; $c=6,50 \text{ \AA}$; $\beta=99,33^\circ$ et $\alpha=\gamma=90^\circ$), la masse volumique ($0,936 \text{ g/cm}^3$) ainsi que le groupe d'espace ($P2_1/c$) sont connus depuis longtemps [86].

La structure hexagonale β est métastable, elle est parfois obtenue lors de la cristallisation à partir de l'état fondu. Sa température de fusion est plus faible que celle de la phase α (145°C comparé à 165°C environ) alors que pour la même température de cristallisation, la vitesse de croissance de la phase β est plus élevée que celle de la phase α . Elle n'a été observée que dans un domaine de température de cristallisation comprise entre 100 et 145°C , ou bien après un écoulement ou avec des agents nucléants spécifiques. Plusieurs structures sont proposées pour l'organisation des hélices et les paramètres de

maille [77, 104].

La phase γ est beaucoup moins fréquente et apparaît à partir de l'état fondu avec des polypropylènes de faible masse ou sous très forte pression. Nous ne sommes donc pas susceptibles de l'observer dans nos expériences avec le 3030BN1. Sa structure cristalline longtemps controversée semble avoir récemment été élucidée [76].

La phase smectique est formée à basse température de cristallisation (par trempe). La transition smectique- α est évaluée à 60°C [138].

Quelle que soit la phase cristalline, pour une température de cristallisation donnée, toutes les lamelles à l'intérieur d'une morphologie sphérolitique ont la même phase cristalline. C'est le germe précurseur de la croissance qui détermine la phase cristalline des lamelles formant un sphérolite.

I.2.2 Structure chimique et cristalline du PVDF

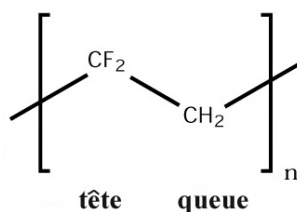


FIGURE I.5 – Motif de répétition du PVDF.

I.2.2.1 Structure chimique

La structure chimique du motif de répétition du PVDF est présentée sur la figure I.5. Il n'y a pas de carbone asymétrique et donc pas de stéréosélectivité. En revanche, comme pour le polypropylène, des régioerreurs peuvent exister (enchaînements tête-tête) et sont quantifiées par RMN du fluor 19. Dans le cas du Kynar 740, ces régioerreurs représentent 4,7% des enchaînements. Le pourcentage de régioerreurs influe fortement sur les propriétés du PVDF, par exemple sur sa température de fusion [105].

I.2.2.2 Structure cristalline

Contrairement au polypropylène pour lequel les chaînes ont toujours une géométrie d'hélice 3_1 , la chaîne de PVDF peut s'organiser selon différents enchaînements de conformères trans et gauche. A ces différentes formes sont associées quatre structures cristallines ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$). Une revue détaillée des différentes phases cristallines a été établie par Lovinger

I Matériaux et méthodes expérimentales

[72]. Dans les conditions thermo-mécaniques appliquées pour cette étude, seule la phase α (ou forme II) sera observée. Elle correspond à un enchaînement TG^+TG^- des motifs (hélice) dans une structure orthorhombique selon le schéma proposé figure I.6. Les paramètres de maille sont les suivants : $a=4,96 \text{ \AA}$; $b=9,64 \text{ \AA}$; $c=4,62 \text{ \AA}$ et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. La masse volumique vaut $1,92 \text{ g/cm}^3$, soit plus du double de celle du polypropylène, et le groupe d'espace est $P2_1/c$. Dans la phase β (ou forme I), orthorhombique, l'enchaînement est trans-trans si bien que la chaîne forme un zig-zag planaire.

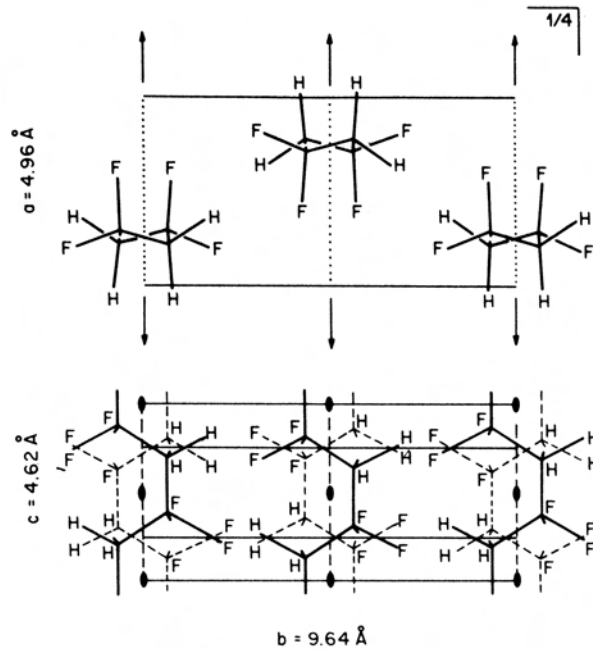


FIGURE I.6 – Représentation de la structure cristalline α du PVDF [72]

I.2.3 Morphologies

I.2.3.1 Les sphérolites

A l'état fondu, les chaînes macromoléculaires sont organisées en pelotes statistiques. Lors de la cristallisation, ces pelotes statistiques se réorganisent partiellement sous forme de lamelles (Figure I.7(a)), d'épaisseur de l'ordre de 10 nm, avec des repliements des chaînes. Des zones amorphes séparent les lamelles cristallines dans les sphérolites. Ces arrangements polycristallins de symétrie sphérique (en trois dimensions) sont constitués de cristallites radiales. La direction radiale (direction de croissance) correspond toujours à une direction cristallographique particulière. Ces lamelles peuvent dans certains cas se torsader autour de la direction radiale. Les sphérolites présentent des propriétés optiques remarquables (extinctions en forme de croix de Malte entre polariseur et analyseur croisés, annelures dans le cas de torsades périodiques - voir figure I.7(b)), et on assimile les lamelles à des lames biréfringentes.

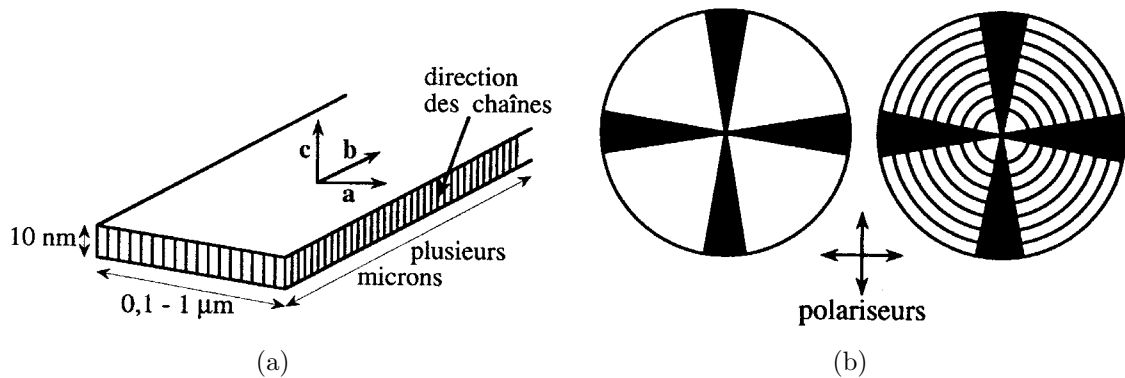


FIGURE I.7 – (a) Lamelles cristallines dans un sphérolite de polyéthylène. (b) Croix de Malte et anneaux dans des sphérolites.

Dans le cas du polypropylène, la structure interne des sphérolites diffère selon la phase cristalline. Dans la phase α se développent des structures originales : des lamelles tangentielles croissent presque perpendiculairement aux lamelles radiales, on parle de quadrites [56]. La proportion de lamelles tangentielles dans les sphérolites de phase α diminue quand la température de cristallisation augmente. Keith et Padden [53] ont montré que la biréfringence ($\Delta n = n_r - n_t$ est la différence entre les indices de réfraction radiaux et tangentiels) des sphérolites de polypropylène dépend de la température de cristallisation et de la phase cristalline. Quatre types de sphérolites sont définis (tableau I.3). Binsbergen et de Lange [9] ont montré que le changement de signe de la biréfringence est dû à un changement du taux de lamelles tangentielles : pour les sphérolites de type I, les lamelles tangentielles prédominent, alors que ce sont les lamelles radiales pour les sphérolites de type II. Les sphérolites de type β sont constitués uniquement de lamelles radiales, ce qui explique la forte biréfringence négative. Des anneaux sont observés dans les sphérolites de type IV.

Les sphérolites α du PVDF sont également annelés avec un pas d'anneau qui croît fortement avec la température de cristallisation [70].

Sphérolites	phase	Δn	T_c [°C]
I	α	Faiblement positive	≤ 134
mixed	α	Mixte	134-138
II	α	Faiblement négative	≥ 138
III	β	Négative	110-128
IV	β	Négative	128-132

TABLEAU I.3 – Biréfringence et températures de cristallisation des différents types de sphérolites du polypropylène isotactique.

I.2.3.2 Modification des morphologies

Les sphérolites sont caractéristiques de la croissance de lamelles à partir d'un germe situé dans le volume, à la même vitesse dans toutes les directions de l'espace, ce qui est la conséquence d'une cristallisation isotherme en condition statique. Dans d'autres conditions mécaniques, thermiques ou géométriques, les morphologies semi-cristallines obtenues lors de la cristallisation à partir de l'état fondu peuvent différer du sphérolite.

Les principales causes de telles modifications sont les suivantes :

- un fort gradient thermique ;
- la présence d'une surface étrangère favorisant la germination ;
- un écoulement.

Dans les procédés de mise en forme, ces trois contributions sont en général couplées. L'influence d'un écoulement sur les morphologies sera discutée dans le chapitre suivant.

Lorsque la cristallisation se produit dans une zone de fort gradient thermique, on observe des morphologies en forme de comètes. Ces sphérolites déformés ont été décrits et analysés par Lovinger et Gryte [71]. Le modèle suppose des régions de température constante et prédit que les lamelles qui croissent dans la direction des températures croissantes tendent à devenir parallèles au gradient thermique, alors que les lamelles en croissance dans la direction des températures décroissantes s'incurvent pour tendre vers une asymptote verticale. Ceci montre l'importance d'un très bon contrôle de l'homogénéité thermique dans les expériences de cristallisation isotherme après écoulement si on veut découpler les effets thermiques des effets d'écoulement.

La présence d'une surface étrangère peut modifier la cristallisation et les morphologies en croissance. Cette surface étrangère peut être un outil, comme dans les procédés de mise en forme, ou bien un matériau mélangé au polymère (autre polymère, fibres, particules...). Une très forte germination hétérogène peut apparaître au contact d'une surface étrangère. Dans ce cas, à cause du grand nombre de germes apparus en surface, la croissance cristalline se fait alors principalement dans la direction perpendiculaire au substrat, car la croissance latérale est bloquée par les entités cristallines voisines. Ce phénomène est appelé transcrystallinité. Plusieurs facteurs peuvent influencer sur l'apparition de zones transcrystallines : la composition chimique du substrat, sa structure cristalline, l'état de surface (propreté et topographie). La germination de surface lors de nos expériences en condition statique et après cisaillement sera discutée dans le chapitre II.

I.3 Caractérisation du polypropylène 3030BN1

Des caractérisations de base, rhéologiques et thermodynamiques, ont été réalisées essentiellement sur le polypropylène, qui sert de matériau de référence durant cette thèse. Elles sont du même type mais plus restreintes dans le cas du PVDF. L'analyse rhéologique permet de mieux comprendre le comportement des polymères sous cisaillement, alors que l'analyse thermodynamique fournit des données pour l'étude de la cristallisation. Des me-

sures de densité en fonction de la température à différentes pressions (courbes pVT) sont utilisées pour estimer (et compenser) le retrait du polymère dans un des appareils de cisaillement lors du refroidissement (voir protocole figure I.25).

I.3.1 Diagramme pVT

Les courbes pVT ont été réalisées par ATOFINA au CERDATO. Les variations de volume spécifique des polymères en fonction de la température sont déterminées à différentes pressions à l'aide d'un appareil pVT 100 (SWO Polymertechnik). L'évolution du volume au cours du refroidissement est mesurée à pression constante à l'aide d'un capteur de déplacement d'un piston mobile. La figure I.8 montre les résultats obtenus pour le polypropylène à une vitesse de refroidissement de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (températures variant de 240 à 30°C) à différentes pressions.

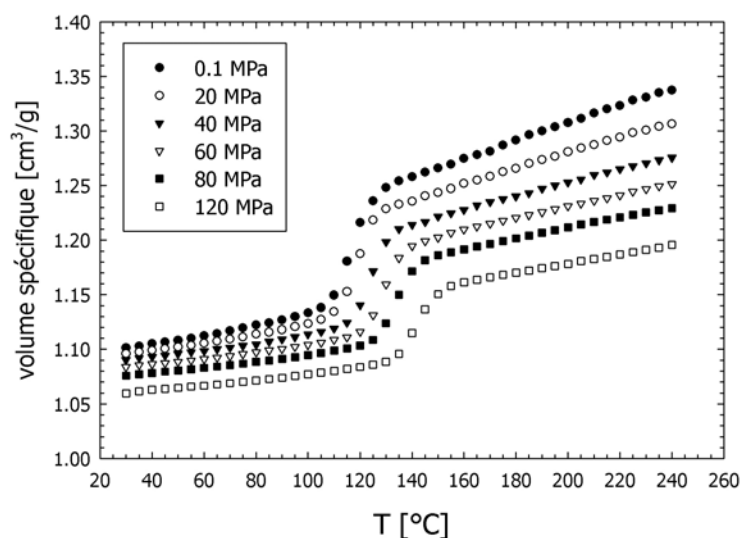


FIGURE I.8 – Courbes pVT à $\dot{T} = -5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ du polypropylène 3030BN1.

Le volume spécifique du polymère fondu croît linéairement avec la température. Cette variation est la plus forte à pression atmosphérique, et décroît avec la pression du fait de la diminution du volume libre. Une très forte rétraction est due à la cristallisation qui apparaît, dans ces conditions de refroidissement, vers 120°C à pression atmosphérique et à plus de 150°C sous 120MPa. La rétraction du polymère solide est dans tous les cas beaucoup plus faible. Notre étude de la cristallisation nécessite que nous prenions des précautions particulières pour l'analyse des premiers stades. Par conséquent, les corrections d'entrefer entre plateaux de la platine Linkam ne seront appliquées qu'à l'état fondu, à pression atmosphérique.

Les courbes pVT permettent de plus une mesure de la densité, qui est l'inverse du volume spécifique, sous différentes conditions de pression et de température. Ainsi, nous

I Matériaux et méthodes expérimentales

pouvons vérifier que cette mesure est cohérente avec la valeur fournie par le producteur : $d_{30^{\circ}C}=0,908 \text{ g/cm}^3$ proche de la valeur 0,905 donnée à 25°C.

I.3.2 Rhéologie à l'état fondu

La rhéologie des polymères à l'état fondu permet d'accéder à une estimation du spectre des temps de relaxation, qui est une signature du comportement viscoélastique linéaire du matériau. La rhéologie peut être utilisée comme technique complémentaire de la chromatographie d'exclusion stérique pour estimer les masses molaires moyennes en nombre (d'après la viscosité au plateau) et les chaînes les plus longues. Pour l'étude de la cristallisation induite par écoulement, il est important d'avoir des informations sur les longues chaînes et d'estimer les mobilités dans le liquide surfondu. La connaissance des temps de relaxation du matériau est d'autre part nécessaire pour la définition du protocole expérimental, surtout pour déterminer le temps nécessaire de maintien à la température de fusion choisie pour effacer l'histoire mécanique du polymère.

I.3.2.1 Mesures

a) Viscoélasticité

Les polymères ont des propriétés viscoélastiques à l'état fondu. Cette viscoélasticité s'exprime, par exemple, par la relaxation de contrainte $\tau(t)$. Quand un fluide viscoélastique est soumis à une déformation constante γ , la contrainte se relaxe ensuite de manière exponentielle jusqu'à une valeur nulle, alors que pour un fluide newtonien cette relaxation sera immédiate. On définit le module de relaxation $G(t)$ par :

$$G(t) = \frac{\tau(t)}{\gamma} \quad (\text{I.2})$$

Dans le domaine des petites déformations, la relaxation de la contrainte dépend linéairement de la déformation. Ceci définit le domaine de viscoélasticité linéaire. Les hypothèses de la viscoélasticité linéaire ne sont pas satisfaites dans le cas des procédés de mise en forme, cependant la caractérisation rhéologique dans ce domaine va nous fournir des informations sur la structure moléculaire du matériau.

b) Mesures dynamiques

Pour caractériser le domaine de viscoélasticité linéaire, le matériau est déformé par des oscillations sinusoïdales de faible amplitude. La contrainte évolue également de manière sinusoïdale, avec un décalage de phase δ par rapport à la déformation. La contrainte peut être alors décomposée en deux contributions :

$$\begin{aligned} \gamma &= \gamma_0 \sin(\omega t) \\ \tau &= \tau_0' \sin(\omega t) + \tau_0'' \cos(\omega t) \end{aligned} \quad (\text{I.3})$$

I.3 Caractérisation du polypropylène 3030BN1

On définit à partir de cette décomposition deux modules dynamiques et la tangente du déphasage δ :

$$G' = \frac{\tau_0'}{\gamma_0} \quad \text{module élastique} \quad (\text{I.4})$$

$$G'' = \frac{\tau_0''}{\gamma_0} \quad \text{module visqueux} \quad (\text{I.5})$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (\text{I.6})$$

Les mesures dynamiques sur le polypropylène 3030BN1 ont été effectuées sur un rhéomètre DSR (Dynamic Stress Rheometer) à contrainte imposée (Rheometric Scientific, USA) avec une géométrie plan-plan ($\phi = 25\text{mm}$, $e = 1500\mu\text{m}$). Le domaine de linéarité des modules à $0,1\text{ s}^{-1}$ s'étend jusqu'à 20% de déformation à 210°C . La contrainte est maintenue à 100Pa pour les mesures à hautes fréquences [1;100 rad/s] et à 1Pa pour les mesures à basses fréquences [0,05;1 rad/s]. Le domaine des fréquences explorées est [0,05;100 rad/s].

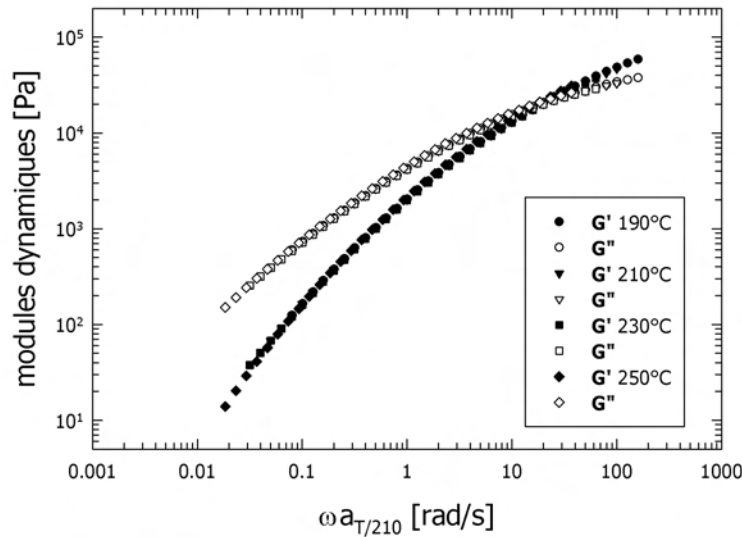


FIGURE I.9 – Courbes maîtresses des modules dynamiques visqueux et élastiques du polypropylène 3030BN1 à la température de référence 210°C .

La figure I.9 montre la dépendance en fréquence des modules dynamiques G' et G'' du polypropylène à la température de référence de 210°C . Il s'agit de courbes maîtresses obtenues par superposition temps-température des modules aux températures de 190, 210, 230 et 250°C , afin d'avoir des informations sur les temps longs et donc sur les longues chaînes macromoléculaires. Les facteurs de glissement horizontaux a_{T/T_0} sont déterminés par superposition des évolutions de modules à 190, 210, 230 et 250°C . A l'état fondu, une loi d'Arrhénius (E_a est l'énergie d'activation, $R=8,31\text{ J}/(\text{mol.K})$) est la constante des gaz

I Matériaux et méthodes expérimentales

parfaits) permet de décrire la dépendance en température de a_{T/T_0} :

$$a_{T/T_0} = \exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (\text{I.7})$$

Ce type de dépendance est acceptée pour des températures supérieures à T_g+100 (T_g est la température de transition vitreuse, typiquement 253 K pour un polypropylène). Pour des températures inférieures, l'équation de Williams-Landel-Ferry (WLF), basée sur la théorie du volume libre, est plus adaptée. La figure I.10 montre l'évolution de $\ln(a_{T/T_0})$ en fonction de $1/T$, la pente de la droite obtenue donne accès à l'énergie d'activation, qui est une donnée intrinsèque du matériau.

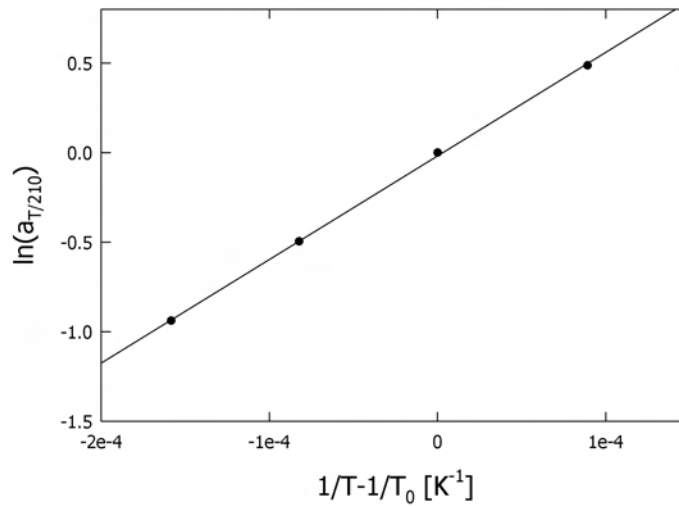


FIGURE I.10 – Facteur de glissement horizontal $a_{T/T_0=210^\circ C}$ du polypropylène 3030BN1.

La valeur trouvée pour l'énergie d'activation E_a du polypropylène, 47 (± 1) kJ/mol, est classique pour un polypropylène homopolymère de type Ziegler-Natta [25].

c) Courbe d'écoulement

Les mesures dynamiques permettent également de déterminer la courbe d'écoulement du polymère. On pourra ainsi situer les cisaillements appliqués lors des expériences de cristallisation par rapport à la courbe d'écoulement. On définit une viscosité complexe, dont le module est relié aux modules visqueux et élastique par :

$$|\eta^*(\omega)| = \frac{1}{\omega} \left(G'^2 + G''^2\right)^{1/2} \quad (\text{I.8})$$

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad (\text{I.9})$$

I.3 Caractérisation du polypropylène 3030BN1

Cette viscosité correspond au domaine linéaire de viscoélasticité. Evidemment, les expériences de cristallisation après écoulement ne vont pas se limiter à ce domaine et il convient de compléter la courbe d'écoulement par des mesures à plus forts taux de cisaillement. La relation empirique de Cox-Merz permet de relier les domaines linéaire et non-linéaire pour des polymères linéaires par :

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)| \quad \text{avec } \dot{\gamma} = \omega \quad (\text{I.10})$$

Elle permet de bien décrire le comportement du polymère dans la zone de recouvrement. Ainsi, la décroissance de la viscosité complexe avec la fréquence est assimilée à la pseudoplasticité. Des mesures de viscosité en régime stationnaire par rhéométrie capillaire ont été réalisées pour compléter la courbe d'écoulement à hauts taux de cisaillement. Le rhéomètre capillaire utilisé est un Rheograph 2002 de Göttfert.

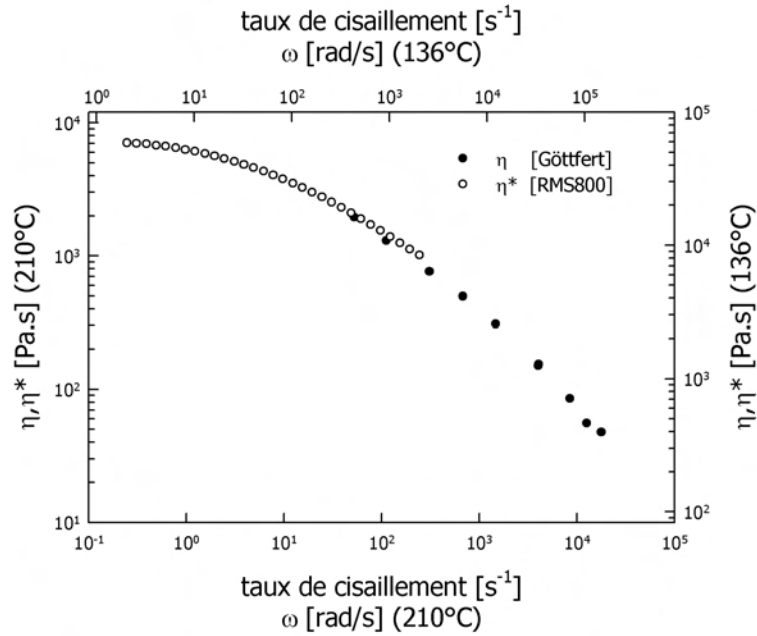


FIGURE I.11 – Courbe d'écoulement à 210 et 136°C . Viscosités capillaires $\eta(\dot{\gamma})$ et complexes $|\eta^*(\omega)|$ du polypropylène.

La figure I.11 montre la courbe d'écoulement du polypropylène à 210°C . On constate que le plateau newtonien n'est pas atteint aux faibles taux de cisaillement à cette température. La superposition temps-température permet d'estimer la courbe d'écoulement à la température de cristallisation (136°C) selon la relation I.11, établie dans l'hypothèse d'une faible variation de masse volumique et donc d'un facteur de glissement vertical b_T égal à 1, et en considérant que la loi d'Arrhénius est toujours valable à 136°C . Cette hypothèse est licite car la température de cristallisation est largement supérieure au domaine où la loi WLF s'applique. A 136°C , les taux de cisaillement sont décalés d'une décade par rapport aux mesures réalisées à 210°C .

$$\eta^*(T, \omega) = a_{T/210} \eta^*(210, \omega a_{T/210}) \quad (\text{I.11})$$

d) Mesures de fluage

Des mesures de fluage ont été réalisées pour accéder aux temps longs du spectre des temps de relaxation. Lors d'une expérience de fluage, on mesure la déformation $\gamma(t)$ au cours du temps en appliquant une contrainte fixe τ_0 . Une autre grandeur est habituellement employée pour décrire une telle expérience : la complaisance $J(t) = \gamma(t)/\tau_0$.

Les expériences de fluage ont été réalisées sur le polypropylène avec le rhéomètre à contrainte imposée DSR à différents niveaux de contrainte (1 ; 10 ; 100 Pa), à plusieurs températures (de 190 à 230°C). Après un temps court pour atteindre l'équilibre, la vitesse de déformation devient constante et égale à $\dot{\gamma}_\infty$ (figure I.12). Dans ce domaine, la complaisance suit l'évolution suivante :

$$J(t) = \frac{\gamma_0}{\tau_0} + \frac{t\dot{\gamma}_\infty}{\tau_0} \quad (\text{I.12})$$

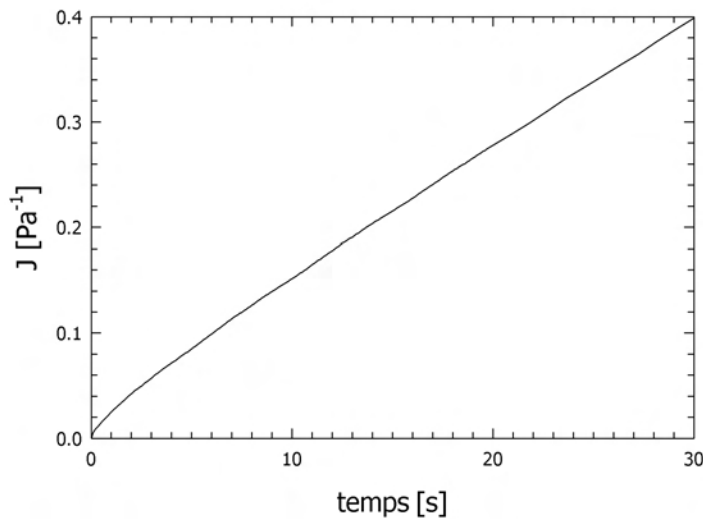


FIGURE I.12 – Courbe de fluage du polypropylène à 210°C. Complaisance $J(t)$ à contrainte imposée $\tau_0=10\text{Pa}$.

Le temps de relaxation le plus long est extrapolé à partir de ce domaine linéaire :

$$\lambda_0 = \lim_{\tau_0 \rightarrow 0} \frac{\gamma_0}{\dot{\gamma}_\infty} \quad (\text{I.13})$$

I.3.2.2 Relaxation

a) Spectre des temps de relaxation

Pour déterminer le spectre des temps de relaxation $H(\lambda)$, qui fournit une fonction continue des temps de relaxation λ , les relations suivantes [27] de la viscoélasticité linéaire (modèle

I.3 Caractérisation du polypropylène 3030BN1

de Maxwell généralisé) doivent être résolues :

$$G'(\omega) = G_e + \int_{-\infty}^{+\infty} H(\lambda) \frac{(\omega\lambda)^2}{1 + (\omega\lambda)^2} d \ln(\lambda) \quad (\text{I.14})$$

$$G''(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\lambda) \frac{\omega\lambda}{1 + (\omega\lambda)^2} d \ln(\lambda) \quad (\text{I.15})$$

G_e est le module à l'équilibre. Les difficultés dans les équations I.14 et I.15 résident dans le fait que le module est connu à partir du spectre intégré. Une inversion d'intégrale doit être effectuée, ce qui est un problème mathématiquement mal posé. Par analogie avec la méthode de régularisation de Tikhonov, Honerkamp et Weese [44] ont développé une méthode (NLREG [131]), dont l'objectif est de minimiser le potentiel suivant :

$$V(\epsilon) = \epsilon \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_M} \left(\frac{d^2 \ln(H(\lambda))}{d \ln^2 \lambda} \right)^2 d \ln \lambda + \sum_{i=1}^n \frac{1}{\sigma_i'^2} \left(G_i' - \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_M} \ln(H(\lambda)) \frac{(\omega\lambda)^2}{1 + (\omega\lambda)^2} d \ln(\lambda) \right)^2 + \sum_{i=1}^n \frac{1}{\sigma_i''^2} \left(G_i'' - \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_M} \ln(H(\lambda)) \frac{\omega\lambda}{1 + (\omega\lambda)^2} d \ln(\lambda) \right)^2 \quad (\text{I.16})$$

Où : ϵ – est le paramètre de la régularisation ; G_i', G_i'' – sont les valeurs mesurées pour les modules $G'(\omega_i)$ et $G''(\omega_i)$; σ_i', σ_i'' – sont les erreurs correspondantes et $[\lambda_{min}; \lambda_M]$ – est l'intervalle de temps sur lequel le spectre est calculé.

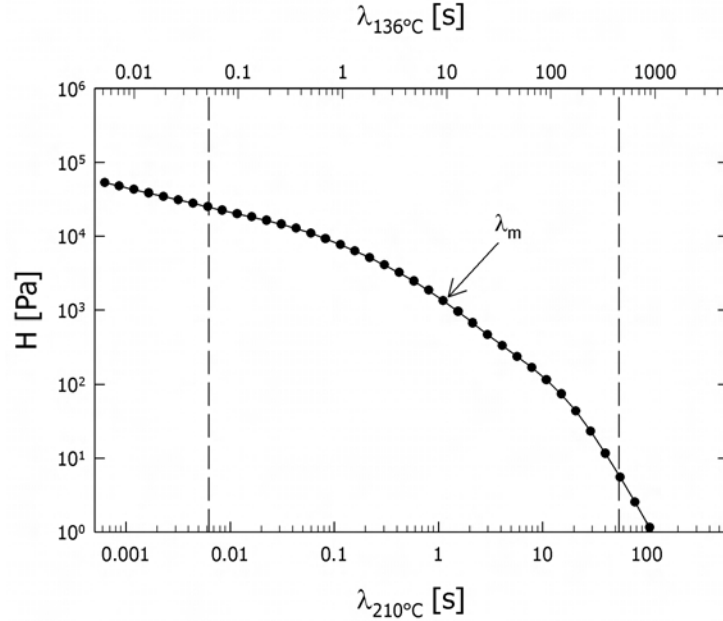


FIGURE I.13 – Spectre des temps de relaxation du polypropylène 3030BN1 à 210 et 136°C, λ_m est le temps de relaxation moyen. *Les lignes verticales correspondent au domaine des mesures de modules dynamiques.*

Les mesures dynamiques ont été utilisées pour déterminer le spectre des temps de relaxation $H(\lambda)$ du polypropylène à deux températures, en utilisant la méthode NLREG

I Matériaux et méthodes expérimentales

(figure I.13). La première température, 210°C, correspond à la température de maintien à l'état fondu lors du protocole expérimental, alors que 136°C est une température de cristallisation typique. Nous retrouvons une décade de décalage dans les temps de relaxation entre 210°C et la température de cristallisation 136°C.

b) Temps de relaxation

Le spectre de relaxation contient les informations sur le comportement rhéologique du polymère. Il est possible d'en extraire des données discrètes. Deux temps caractéristiques de la relaxation peuvent être estimés à partir des données de viscoélasticité linéaire : un temps moyen λ_m et le temps de relaxation le plus long λ_0 .

Si le polymère pouvait être décrit par un modèle de Maxwell simple, l'unique temps de relaxation correspondrait à l'inverse de la fréquence pour laquelle les modules visqueux et élastiques sont égaux (*cross-over*, figure I.9). Cette hypothèse est évidemment irréaliste pour un polymère fondu, mais on peut supposer une distribution symétrique des temps de relaxation et considérer ce temps comme une valeur moyenne des temps de relaxation. On peut également calculer un temps de relaxation moyen à partir du spectre déterminé précédemment. Le logiciel NLREG fournit une estimation des autres fonctions viscoélastiques linéaires, comme le module de relaxation de contrainte $G(t)$. Dans le cas d'un fluide de Maxwell monomode, $G(t)$ suit une décroissance exponentielle, et on estime le temps de relaxation moyen par la relation :

$$G(t) = G_0 \exp(-t/\lambda_m) \quad (\text{I.17})$$

La valeur λ_m obtenue est reportée sur le spectre (figure I.13).

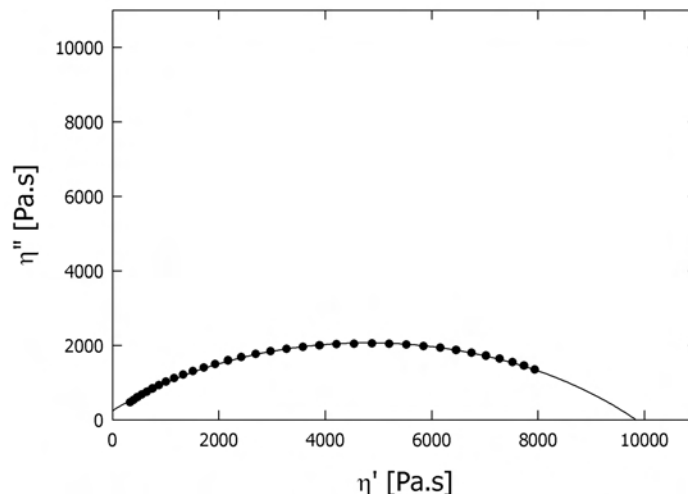


FIGURE I.14 – Diagramme de Cole-Cole du polypropylène 3030BN1 à 210°C.

Une autre méthode de détermination d'un temps de relaxation moyen est la représentation de Cole-Cole. En traçant η'' en fonction de η' , on obtient pour un modèle de Maxwell

I.3 Caractérisation du polypropylène 3030BN1

monomode un demi-cercle centré sur l'axe des η' . Le sommet du cercle correspond à la relation $\lambda\omega=1$. Dans le cas d'un polymère ayant une distribution de temps de relaxation, on peut également approximer la représentation par un arc de cercle, dont le centre n'est plus situé sur l'axe des abscisses. Une expression analytique de la viscosité dynamique a été proposée [63] :

$$\eta^*(\omega) = \frac{\eta_0}{1 + (i\omega\lambda_m)^{1-h}} \quad (\text{I.18})$$

Le paramètre h (compris entre 0 et 1) est un indicateur de la largeur de la distribution des temps de relaxation. Par analogie avec le cas d'un fluide de Maxwell, on détermine ainsi un temps de relaxation moyen, qui correspond à l'inverse de la pulsation au sommet du cercle. La figure I.14 montre le diagramme de Cole-Cole pour le polypropylène 3030BN1 à une température de 210°C.

Nous avons retenu deux méthodes parmi les différentes possibles pour déterminer le temps de relaxation le plus long. Tout d'abord à partir des données de modules complexes :

$$\lambda_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'}{G''\omega} \quad (\text{I.19})$$

Comme la région terminale (pentes de 2 et 1 pour $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$) n'est pas totalement atteinte (figure I.9), seul le temps de relaxation à la fréquence la plus faible du domaine de mesure sera porté dans le tableau I.4. Il s'agit alors d'une sous-estimation de la valeur de λ_0 . L'autre méthode d'estimation à partir des données de fluage a été présentée précédemment (équation I.13)

Le tableau I.4 regroupe les différents temps de relaxation pour la température de maintien à l'état fondu du protocole expérimental (210°C) et une température de cristallisation typique (136°C). On constate que si les valeurs de λ_0 obtenues par les différentes méthodes sont cohérentes, il y a en revanche une grosse divergence entre les valeurs de λ_m déterminées à partir du *cross-over* et celles obtenues par les deux autres méthodes.

Temps le plus long λ_0 [s]			Temps moyen λ_m [s]		
méthode	T _m	T _c	méthode	T _m	T _c
modules	5,0	42	<i>cross-over</i>	0,05	0,43
fluage	6,4	52	spectre	1,0	8,5
			Cole-Cole	1,5	12

TABLEAU I.4 – Temps de relaxation caractéristiques du polypropylène 3030BN1 (T_m=210°C, T_c=136°C).

I.3.3 Analyse thermodynamique

I.3.3.1 Théorie

A pression constante, l'équilibre entre phases liquide et solide est réalisé à une température T^0 appelée température d'équilibre thermodynamique. L'enthalpie libre de fusion par unité de volume est alors nulle :

$$\Delta g(T^0) = 0 \quad (\text{I.20})$$

D'où, en explicitant les parties enthalpique (Δh) et entropique (Δs), et en supposant que ces fonctions ne dépendent pas de la température au voisinage de T^0 :

$$T^0 = \frac{\Delta h}{\Delta s} \quad (\text{I.21})$$

L'apparition d'interfaces au cours de la cristallisation modifie l'expression de la variation d'enthalpie libre et les polymères fondent à une température T_F inférieure à la température d'équilibre thermodynamique : il y a dépression du point de fusion. D'après la théorie de Gibbs-Thomson pour la fusion d'une lamelle cristalline d'épaisseur e :

$$T_F = T^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{e\Delta h} \right) \quad (\text{I.22})$$

σ_e est l'énergie de surface d'extrémité, Δh est l'enthalpie de fusion par unité de volume. En introduisant l'expression de l'épaisseur des lamelles e , dérivée des théories cinétiques de croissance [68] présentées page 64, on obtient la relation suivante à faible surfusion :

$$T^0 - T_F = \frac{T^0 - T_c}{\gamma} \quad (\text{I.23})$$

γ est un paramètre qui prend en compte l'épaississement des lamelles. Ainsi, l'intersection de la courbe $T_F = f(T_c)$ avec la droite $T_F = T_c$ donne la valeur de T^0 .

D'autre part, l'analyse des enthalpies de fusion permet d'accéder au taux de cristallinité :

$$X_C = \frac{\Delta h}{\Delta h_C} \quad (\text{I.24})$$

Δh_C est l'enthalpie de fusion massique théorique du cristal, dont la valeur a été déterminée par Monasse et Haudin [83] : $\Delta h_C = 148 \text{ J/g}$.

I.3.3.2 Résultats

La caractérisation thermodynamique a été menée par calorimétrie (DSC), dont le principe est décrit page 45. Selon la température de cristallisation, la fusion d'un échantillon de polypropylène peut comporter un ou deux pics dans le thermogramme (voir figure I.15(a)). La température au-delà de laquelle on observe deux pics est de l'ordre de 140°C . L'apparition d'un épaulement, puis éventuellement d'un deuxième pic, à plus basses températures

correspond à la double population de lamelles (radiales et tangentielles) de la phase α du polypropylène. Ce phénomène a déjà été observé par Monasse [83] sur un polypropylène isotactique. A des températures supérieures ($>155^\circ\text{C}$), il observe une disparition du pic à haute température. Comme ce sont les lamelles tangentielles qui tendent à disparaître lorsqu'on augmente la température de cristallisation, le pic à basses températures est attribué à la fusion des lamelles radiales alors que le pic à plus hautes températures correspond aux lamelles tangentielles. Le pic retenu pour l'analyse est celui à la température la plus élevée. L'évolution de la température de ce pic en fonction de la température de cristallisation est extrapolée linéairement jusqu'à intersection avec la droite $T_F = T_c$ (figure I.15(b)) : on obtient $T^0=232^\circ\text{C}$. L'incertitude sur cette valeur est relativement grande, vue la méthode de détermination. Cependant, la valeur obtenue est élevée par rapport à celles rapportées pour des polypropylènes homopolymères (208°C par exemple pour Monasse et Haudin [83]).

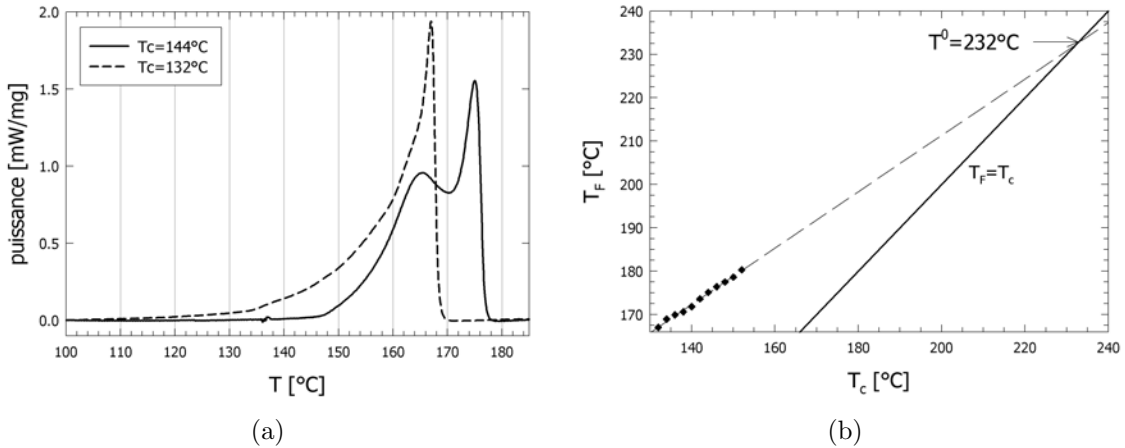


FIGURE I.15 – Fusion d'échantillons cristallisés en condition isotherme à T_c . (a) Thermogrammes de fusion à $T_c=132$ et 144°C ; (b) détermination de la température d'équilibre thermodynamique T^0 .

L'enthalpie de fusion Δh est déterminée par intégration du thermogramme de fusion pour différentes températures de cristallisation. On ne peut conclure à aucune relation entre l'enthalpie et la température de cristallisation, les valeurs déterminées sont proches ($\Delta h \simeq 112 \text{ J/g}$) et conduisent à un taux de cristallinité de l'ordre de 75% pour la valeur de l'enthalpie théorique choisie.

I.4 Caractérisation du PVDF Kynar 740

Le Kynar 740, lot 98C6148, a été caractérisé par les techniques utilisées pour le polypropylène 3030BN1.

I.4.1 Diagrammes pVT

Les courbes pVT ont été mesurées de la même manière que pour le polypropylène (figure I.16). La variation relative du volume spécifique est sensiblement la même que celle du polypropylène en fonction de la température et lors de la cristallisation (de l'ordre de 10%). Par conséquent, les mêmes précautions expérimentales devront être adoptées pour le réglage de l'entrefer dans la platine Linkam.

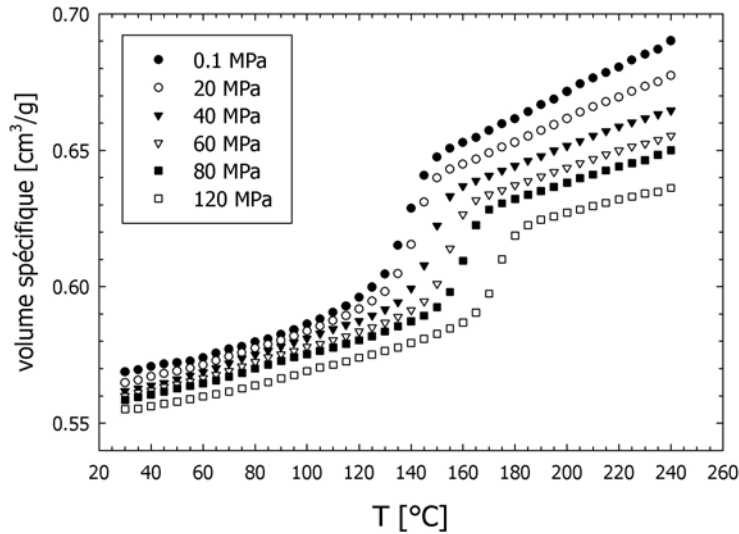


FIGURE I.16 – Courbes pVT à $\dot{T} = -5^\circ\text{C}/\text{min}$ du PVDF Kynar 740.

I.4.2 Rhéologie à l'état fondu

I.4.2.1 Mesures

La figure I.17 montre l'évolution des modules G' et G'' en fonction de la fréquence à plusieurs températures, en ayant appliqué le facteur de glissement a_T . La température de référence est 220°C (c'est la température de maintien à l'état fondu qui sera utilisée dans le protocole thermique). L'évolution du facteur de glissement $a_{T/220}$ fournit l'énergie d'activation du Kynar 740 : $E_a=49 (\pm 1)$ kJ/mol. Cette valeur est légèrement plus élevée que celle du polypropylène ($E_a=47 (\pm 1)$ kJ/mol). Les données à 157°C , température de cristallisation retenue pour la plupart des expériences, sont extrapolées d'après le facteur de glissement.

La courbe d'écoulement de la figure I.18 montre que la viscosité au plateau est plus élevée que celle du polypropylène (cf. figure I.11). La relation de Cox-Mertz est à nouveau utilisée du fait que les chaînes sont linéaires, ce qui permet d'étendre le domaine de taux de cisaillement. Elle s'applique à nouveau de manière satisfaisante dans un large

domaine de recouvrement en taux de cisaillement. Ces deux polymères présentent donc un comportement rhéologique simple.

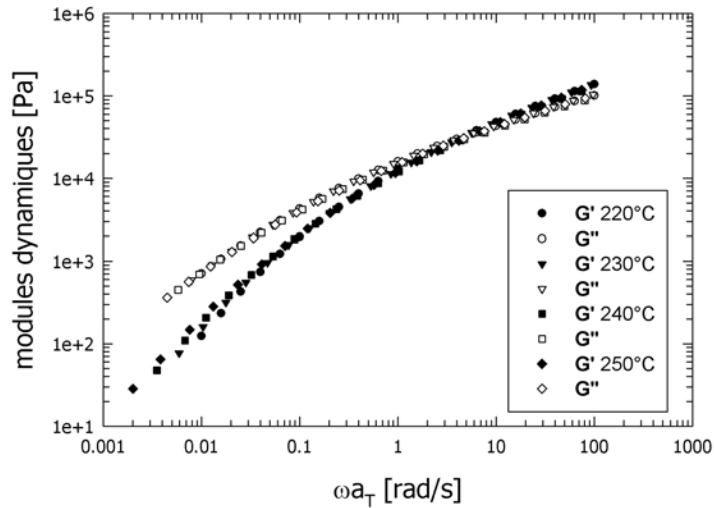


FIGURE I.17 – Modules dynamiques visqueux et élastique du Kynar 740 à différentes températures. Courbe maîtresse, référence 220°C.

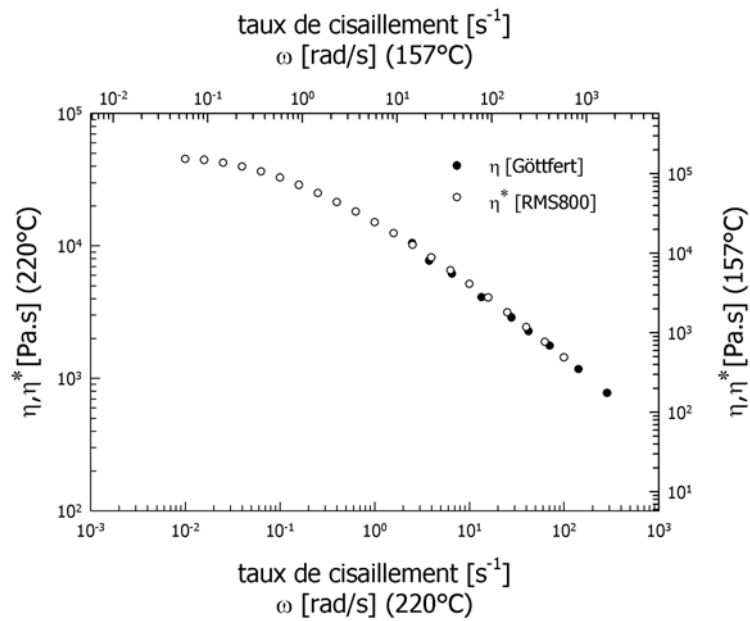


FIGURE I.18 – Courbe d'écoulement du Kynar 740 à 220°C et à 157°C.

I Matériaux et méthodes expérimentales

I.4.2.2 Relaxation

Les temps de relaxation moyens et les plus longs aux températures de maintien en fusion 220°C et de cristallisation 157°C ont été estimés selon certaines des méthodes exposées pour le polypropylène (tableau I.5). La divergence entre les résultats obtenus par les méthodes de Cole-Cole et de *cross-over* est amplifiée par rapport au polypropylène. Le fait majeur est que les temps de relaxation caractéristiques sont nettement plus longs que pour le polypropylène.

Temps le plus long λ_0 [s]			Temps moyen λ_m [s]		
méthode	T _m	T _c	méthode	T _m	T _c
modules	25	144	<i>cross-over</i>	0,25	1,5
			Cole-Cole	11	64

TABLEAU I.5 – Temps de relaxation caractéristiques du PVDF Kynar 740 (T_m=220°C, T_c=157°C).

I.4.3 Données thermodynamiques

Le type d'analyse thermodynamique effectuée sur le polypropylène n'a pas été menée sur le PVDF Kynar 740. Les données accessibles dans la littérature sont la température d'équilibre thermodynamique et l'enthalpie massique de fusion du cristal :

- T⁰=210°C (phase α) [85]
- $\Delta h_C=105$ J/g [85]

Ainsi, les enthalpies de fusion molaires sont équivalentes pour le polypropylène et le PVDF (respectivement 6216 et 6510 J/mol), ce qui donne des entropies de fusion similaires ($\Delta S_F^{PP}=12,9$ J/(mol.K) et $\Delta S_F^{PVDF}=13,9$ J/(mol.K)). Les variations d'ordre entre état fondu et cristallin sont donc très proches.

I.5 Méthodes expérimentales

I.5.1 Bibliographie

I.5.1.1 Dispositifs de cisaillement

Expérimentalement, il est plus facile de produire un écoulement de cisaillement pur qu'un écoulement élongationnel sans composante de cisaillement. Différentes géométries permettent d'y parvenir (cylindres coaxiaux, lames parallèles, cône-plan, rotation plan-plan).

Cependant, l'étude de l'influence d'un écoulement de cisaillement sur la cristallisation à partir de l'état fondu requiert, en plus d'un contrôle des paramètres mécaniques du cisaillement, un très bon contrôle thermique. Dans la pratique, la plupart des dispositifs favorisent un seul de ces deux contrôles.

a) Rhéomètres et dérivés

L'appareil le plus utilisé pour cisailer les polymères fondus est le rhéomètre. Certaines études de cristallisation induite par cisaillement ont utilisé directement des rhéomètres commerciaux, avec des géométries plan-plan [74, 88] ou cône-plan [127]. Cependant, dans la plupart des cas, les rhéomètres sont modifiés ou des dispositifs équivalents sont construits. Les différentes géométries rencontrées sont : disques parallèles [1, 31, 100, 109, 123, 135], cylindres coaxiaux [30, 109], biconique [118, 132]. D'autre part, des cellules de cisaillement longitudinal à lames parallèles [38, 64, 78, 81] ont été conçues spécialement pour l'étude de la cristallisation des polymères fondus. La plupart des études se sont intéressées à la cristallisation en condition isotherme.

Les difficultés expérimentales liées à l'étude de la cristallisation induite par un écoulement sont importantes. Il s'agit en effet de contrôler les conditions thermiques et mécaniques, de permettre des mesures et idéalement des observations *in situ*. Dans la pratique, les dispositifs d'étude privilégient le contrôle thermique ou mécanique. La température est un paramètre clef de la cristallisation (suivant les polymères, les vitesses de croissance peuvent doubler pour 1 ou 2°C de différence) et il convient donc d'avoir une très bonne régulation et une bonne mesure de la température, ce que les rhéomètres ne permettent pas en général. Ces dispositifs permettent en revanche un meilleur contrôle mécanique que la plupart des dispositifs développés dans les laboratoires. Les premières expériences [38] ont été menées avec des géométries plan-plan sur des échantillons fins afin de limiter l'inertie thermique et les effets d'échauffement. Fritzsche [30] a constaté avec une géométrie de Couette que les effets de la température et du cisaillement étaient mêlés et qu'on ne peut donc pas dans ce cas isoler le rôle de l'écoulement sur la cristallisation. D'autre part, une étude thermique sur une platine chauffante modifiée [66] (il s'agit de la platine de cisaillement mise au point au CEMEF) a montré que l'approximation isotherme était seulement valable pour des épaisseurs et des taux de cisaillement faibles.

Les dispositifs utilisés dans cette thèse, la platine Linkam CSS-450 et la platine chauffante Mettler modifiée se situent dans cette catégorie d'appareils.

b) Traction de fibre

De nombreux travaux [19, 49, 80, 121, 128] sont apparus sur la cristallisation de polymères fondus autour de fibres soumises à une traction ("fiber pullout"). Les fibres (souvent de verre) sont choisies en général de manière à ne pas constituer un agent nucléant du polymère, afin de bien montrer l'effet spécifique de l'écoulement. Le cisaillement induit par le déplacement longitudinal de la fibre provoque la formation d'une gaine de polymère cristallisé autour de la fibre (Figure I.19). Il s'agit donc dans ces expériences de cristallisation pendant le cisaillement.

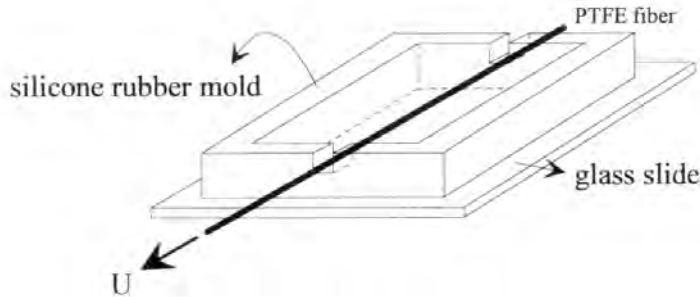


FIGURE I.19 – Principe de la traction de fibre entre deux lames de verre [128].

Monasse [80] a montré que des taux de cisaillement importants sont obtenus au voisinage de la fibre (distance r) pour un matériau pseudoplastique (indice de loi de puissance m), à l'aide de la formule suivante :

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{1-m}{m} \frac{1}{r^{1/m}} \left[\frac{1}{r_{fibre}^{1-1/m} - r_e^{1-1/m}} \right] V_{fibre} \quad (I.25)$$

r_e et r_{fibre} sont les rayons extérieur et de la fibre de verre, V_{fibre} est la vitesse de déplacement de la fibre.

c) Autres dispositifs

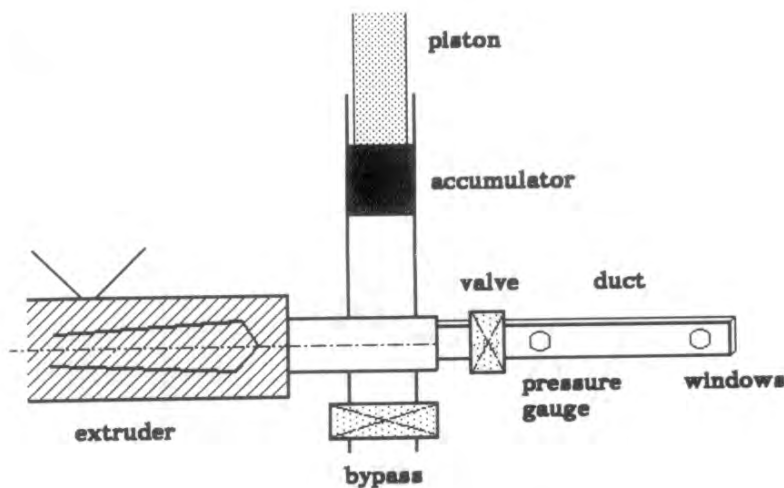


FIGURE I.20 – Présentation schématique de l'appareil de cisaillement de Janeschitz-Kriegl [69].

De nombreux dispositifs correspondent à une volonté de se rapprocher des conditions industrielles de mise en forme. L'inconvénient majeur de ces approches est que l'histoire

thermo-mécanique est complexe et mal contrôlée. Janeschitz-Kriegl *et al.* [69] ont mis au point un dispositif (Figure I.20) destiné à reproduire les conditions d'écoulement dans une filière d'extrudeuse. Il s'agit d'un écoulement de Poiseuille dans une cavité à section rectangulaire préalablement remplie avec un polymère fondu, où les effets thermiques sont importants. Après stabilisation à la température de cristallisation, un écoulement rapide ($\dot{\gamma}=150 \text{ s}^{-1}$) est appliqué pendant un temps très court. Du fait de la section importante, la stabilisation est lente, ce qui impose des cristallisations à haute température ($143 < T_c < 157^\circ\text{C}$).

Ce type de dispositif a été récemment repris et modifié par Kumaraswamy *et al.* [60, 61, 62]. L'appareil de Janeschitz-Kriegl nécessite de grandes quantités de polymère (plusieurs kg.). La principale modification apportée par Kumaraswamy *et al.* consiste à le rendre utilisable avec des faibles quantités de matériau (500mg par expérience). En effet, les matériaux cibles pour leurs études de l'influence de l'écoulement sont des polymères modèles (polypropylènes métallocènes) disponibles seulement en faibles quantités. De plus, ils ont amélioré la résolution temporelle et étendu les techniques de caractérisation structurale *in situ*.

I.5.1.2 Techniques d'observation

a) Cinétique globale

Dans les études de cristallisation induite par cisaillement rapportées dans la littérature, l'objectif est le plus souvent de comparer la cinétique globale de cristallisation, lors d'expériences après ou sous écoulement, à la condition statique. Les techniques utilisées pour suivre la cinétique globale sont des techniques indirectes : la rhéologie [4, 14, 15, 46, 64, 118, 127, 130, 137], la biréfringence [60, 69], l'intensité transmise (turbidité) [60], la dilatométrie [30, 109, 123] et l'analyse thermique différentielle (ATD) [74].

L'évolution de grandeurs rhéologiques (module ou viscosité) est liée au développement d'entités cristallines dans le polymère surfondu. Cette évolution n'est pas directement liée à la cinétique globale de cristallisation, mais les auteurs définissent un temps d'induction (qui correspond au temps écoulé entre le début de la condition isotherme et l'augmentation de la grandeur rhéologique considérée) pour caractériser la cinétique.

Le dispositif de Janeschitz-Kriegl [69] est couplé à un système optique permettant d'enregistrer l'évolution de la biréfringence au cours de la cristallisation. Le retard optique est mesuré en fonction du temps, le temps mis pour atteindre un retard optique égal à la moitié de la longueur d'onde du laser est retenu comme temps caractéristique de la cristallisation. Kumaraswamy *et al.* [60] ont également utilisé la biréfringence sur leur dispositif, mais le système d'acquisition permet une meilleure résolution temporelle. De plus, ils peuvent suivre pendant le même temps l'intensité lumineuse totale transmise, qui décroît au cours de la cristallisation. C'est une mesure de la turbidité qui peut être considérée comme une signature de la cinétique globale.

La dilatométrie mesure l'augmentation de masse volumique due à la cristallisation. Dans le dispositif mis au point par Fritzsche [30], la variation volumique dans l'espace entre les cylindres coaxiaux conduit à une hauteur de mercure mesurée avec un cathétomètre.

I Matériaux et méthodes expérimentales

Enfin, la mesure de température différentielle dans l'appareil mis au point par Masubuchi *et al.* [74] est directement reliée au temps de transformation.

La dilatométrie et l'analyse thermique différentielle permettent de suivre assez directement le taux de transformation au cours du temps. Pour les autres techniques de suivi de la cristallisation, des temps caractéristiques (temps d'induction ou $t_{\lambda/2}$) sont retenus pour décrire la cinétique globale. Plusieurs définitions du temps d'induction existent. Ainsi, Sherwood *et al.* [109] le définissent comme le temps nécessaire pour atteindre un taux de conversion égal à 0,005 alors que Haas et Maxwell [38] choisissent le point d'inflexion dans leurs courbes de contrainte.

L'inconvénient majeur de la plupart de ces techniques est qu'elles ne permettent pas dans le même temps une observation *in situ* de la cristallisation.

b) Suivi des morphologies

Certains dispositifs de cisaillement sont particulièrement conçus pour permettre une observation des morphologies en croissance par des techniques optiques, éventuellement en complément d'autres techniques de caractérisation. C'est le cas notamment des dispositifs de traction de fibre et de cisaillement plan-plan entre plaques parallèles. La microscopie optique est alors la technique la plus évidente pour l'observation [38, 109, 123, 135, 80, 81]. Cette technique permet de suivre l'évolution de la taille des morphologies et donc de déterminer des densités de germes et des vitesses de croissance. De plus, des anisotropies peuvent être mises en évidence. Cependant, les tailles accessibles sont limitées (minimum $1\mu\text{m}$) et d'autres techniques comme la diffusion de lumière aux petits angles (SALS) [123] peuvent être requises ou choisies pour des échelles plus petites. La diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) permet une estimation de l'épaisseur des lamelles cristallines.

c) Orientation globale

Comme les théories prévoient que l'accélération de la cristallisation par un cisaillement est due à une orientation globale des chaînes macromoléculaires, des études expérimentales s'intéressent à une mesure de l'orientation globale sous cisaillement. Le facteur d'orientation, relié à la valeur moyenne du cosinus carré de l'angle d'orientation, est utilisé pour la caractérisation. Les techniques de mesure de l'orientation globale sont : la polarimétrie (biréfringence et dichroïsme), la diffraction des rayons X aux grands angles (WAXD) [100, 61] ou la diffusion de neutrons.

d) Etude des premiers stades de la cristallisation

Durant les premiers stades de la cristallisation, les morphologies sont de très petite taille. La diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) et la diffusion de la lumière aux petits angles (SALS) permettent d'accéder à des échelles de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres respectivement. Elles sont utilisées pour mettre en évidence les mécanismes au cours des premiers stades de la cristallisation. L'influence d'un cisaillement

sur ces premiers stades a tout récemment fait l'objet d'études, par SALS [96] et SAXS [110, 111].

e) Caractérisation *post mortem*

Les échantillons cristallisés sont observés par microscopie optique [137] et par microscopie électronique en transmission [45, 100, 123] sur des coupes, par diffraction des rayons X [46, 123, 137]. Ces méthodes permettent d'analyser les morphologies et leur localisation dans l'épaisseur. D'autre part, la fusion des échantillons peut être caractérisée par DSC [118, 123, 137], ce qui informe sur les organisations lamellaires et le taux de cristallinité.

Les principaux dispositifs et techniques d'observation utilisés dans la littérature sont regroupés dans le tableau I.6.

I Matériaux et méthodes expérimentales

GROUPE DE RECHERCHE	POLYMÈRE	DISPOSITIF	TECHNIQUE
Andersen [4]	HDPE	Couette	R, $\Delta n'$
Floudas [29]	PCL	DP Linkam	$\Delta n'$, $\Delta n''$
Gogos [118, 132]	iPP, PB	Biconique	R
Hsiao [110, 111]	iPP	DP Linkam	SAXS, WAXD
Janeschitz-Kriegl [50, 51, 69]	iPP	Extrudeuse	$\Delta n'$
Karger-Kocsis [126, 136]	iPP	Fibre	MO
Kornfield [60, 62] [61]	iPP	Extrudeuse	$\Delta n'$, DLI WAXD
Masubuchi [74]	iPP	R Plan-Plan	ATD
Maxwell [64] [38]	HDPE, iPP HDPE, PB	LP LP	R, $\Delta n'$ R, MO
Meijer [127]	iPP	R Cône-Plan	R
Mitchell [100]	LLDPE	DP Linkam	WAXD
Monasse [121] [24, 49, 80] [81]	Copo E-P iPP MDPE	Fibre, LP Mettler Fibre LP Mettler	MO, DLI MO MO
Nieh [88]	iPP	R Plan-Plan	R
Price [123] [31, 109] [135]	PEO PEO, PCL PB	DP Couette/DP DP	MO, SALS MO, Vol MO
Winter [96] [1] [99]	iPP PB iPP	DP Linkam DP Linkam R Cône-Plan	R, SALS R R

TABLEAU I.6 – Récapitulatif des principales études expérimentales de l'effet d'un cisaillement sur la cristallisation des polymères. **R** = rhéomètres, **LP** = lames parallèles, dont platine **Mettler** modifiée, **DP** = disques parallèles, dont platine **Linkam**. Techniques : **MO** = microscopie optique, **R** = rhéologie, $\Delta n'$ = biréfringence, $\Delta n''$ = dichroïsme, **Vol** = Dilatométrie, **DLI** = intensité de lumière dépolarisée, **ATD** = analyse thermique différentielle.

I.5.2 Méthodes choisies

Par comparaison avec les dispositifs utilisés dans la littérature, les deux appareils choisis pour étudier la cristallisation après cisaillement dans ce travail sont décrits, il s'agit de :

- la platine Linkam CSS450 ;
- la platine chauffante Mettler modifiée.

Pour ces deux appareils, le cisaillement est plan-plan, par rotation dans la platine Linkam et par translation dans la platine Mettler modifiée. Les axes r, θ, z et x, y, z de l'échantillon dans les deux dispositifs sont définis sur les figures I.21 et I.24. L'observation *in situ* se fait toujours dans le plan $(r\theta)$ ou (xy) .

I.5.2.1 Dispositifs de cisaillement

a) Linkam CSS-450

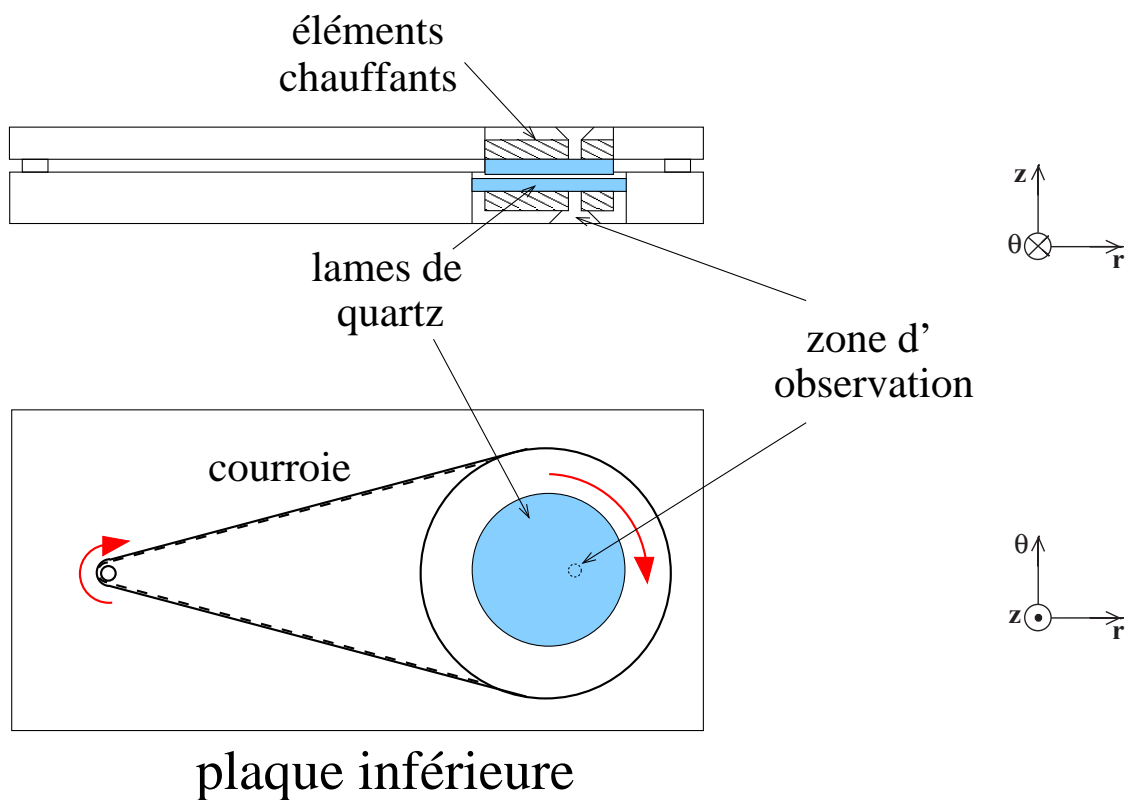


FIGURE I.21 – Principe de la platine Linkam CSS-450.

La platine *Cambridge Optical Shearing Device CSS450* de Linkam est conçue pour chauffer et cisailier des échantillons et permettre une observation par microscopie ou par d'autres techniques optiques. Le système est composé de deux lames de quartz parallèles (figure I.21). La lame inférieure est entraînée en rotation par un moteur pas-à-pas. Les deux lames sont en contact thermique avec des blocs chauffants en argent, le système de

I Matériaux et méthodes expérimentales

chauffage est donc purement conductif. Les éléments mécaniques de la platine Linkam sont refroidis par un courant d'eau froide (20°C). Ceci permet d'éviter des arrêts du moteur pendant le cisaillement. Le logiciel Linksys est utilisé pour les consignes de température, d'espacement entre lames et de déformation. Le dispositif présente les spécifications techniques suivantes :

- Températures de l'ambiante à 450°C ;
- Vitesses de chauffage/refroidissement de 0,01 à 30°C/min ;
- Zone d'observation à 7,5 mm du centre, cercle d'observation de diamètre 2,5 mm ;
- Vitesses de rotation accessibles Ω de 0,001 à 10 rad/s ;
- Espacement entre lames de 5 à 2500 μm .

Comme il s'agit d'un écoulement de cisaillement par rotation plan-plan, il y a un gradient du taux de cisaillement selon le rayon de l'échantillon. Néanmoins, comme seulement une petite partie de l'échantillon est observée, ceci ne constitue pas une limitation majeure pour l'observation optique. En revanche, l'apparition d'instabilités de type rupture sous cisaillement ("shear fracture") du polymère surfondu, qui est fortement élastique, va être facilitée et ceci va limiter le domaine des taux de cisaillement et des quantités de déformation accessibles.

Ce dispositif est devenu très populaire pour les études de cristallisation accélérée par cisaillement [1, 29, 59, 65, 99, 110, 111, 130]. Les lames de quartz sont remplacées par des fenêtres en Kapton pour les études de rayons X [110, 111]. Cependant, il semble que les chercheurs n'ont pas forcément contrôlé le comportement thermique de la platine.

Comportement thermique. Comme la cinétique de cristallisation des polymères est fortement dépendante de la température, il convient de vérifier si le comportement thermique de la platine Linkam est acceptable pour notre étude.

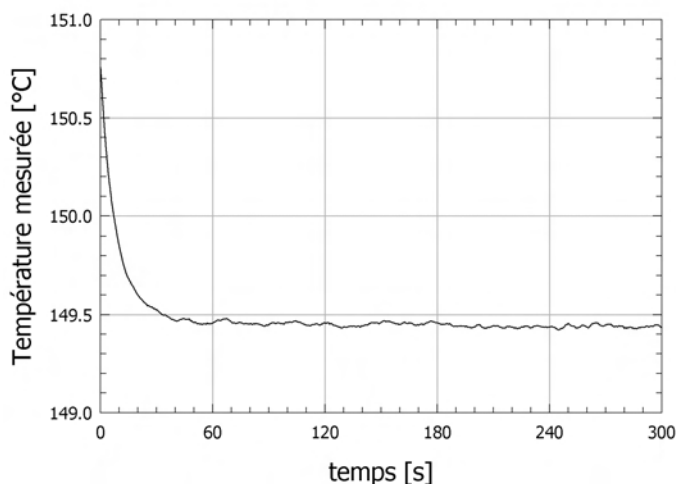


FIGURE I.22 – Evolution dans le temps de la température dans la zone d'observation de la platine Linkam après consigne isotherme (suite à un refroidissement de 200 à 150°C à 10°C/min).

La vérification porte sur la température réelle en fonction de celle indiquée par le logiciel, la stabilité dans le temps en condition isotherme, le temps pour atteindre une valeur stable et les rampes de températures. La température de l'échantillon fournie par le logiciel Link-sys est en réalité la moyenne des températures des blocs chauffants supérieur et inférieur. On peut supposer une température plus faible dans l'échantillon, par perte de chaleur dans les lames de quartz et dans la partie latérale du cylindre formé par l'échantillon.

Des sondes de platine Pt100 ont été utilisées comme mesures de la température. Ces sondes sont moins sujettes à fluctuation dans le temps (par oxydation) que les thermocouples. Les sondes de platine ont une résistance de 100Ω à 0°C qui varie linéairement avec la température ($\alpha=0,385 \Omega/^\circ\text{C}$). Afin de simuler la situation des expériences avec un polymère fondu, le poly(diméthyl siloxane) est utilisé comme matrice pour les mesures de températures.

La stabilité dans le temps est bonne, et le temps pour atteindre la température souhaitée (à $\pm 0,1^\circ\text{C}$) est relativement court, de l'ordre de 30s (figure I.22). Il faut noter que ce temps sera plus court dans nos expériences, étant donné que l'on travaille à des épaisseurs plus faibles ($300\mu\text{m}$ au lieu de $2500\mu\text{m}$). Une courbe d'étalonnage en température est obtenue à partir des valeurs à l'équilibre pour chaque valeur d'espacement. L'homogénéité de la température a été contrôlée dans l'épaisseur de l'échantillon, dans la zone d'observation. Aucune différence significative ($< 0,2^\circ\text{C}$) n'est détectée, ce qui signifie que la température dans la zone d'observation reste constante dans l'épaisseur au cours du cisaillement.

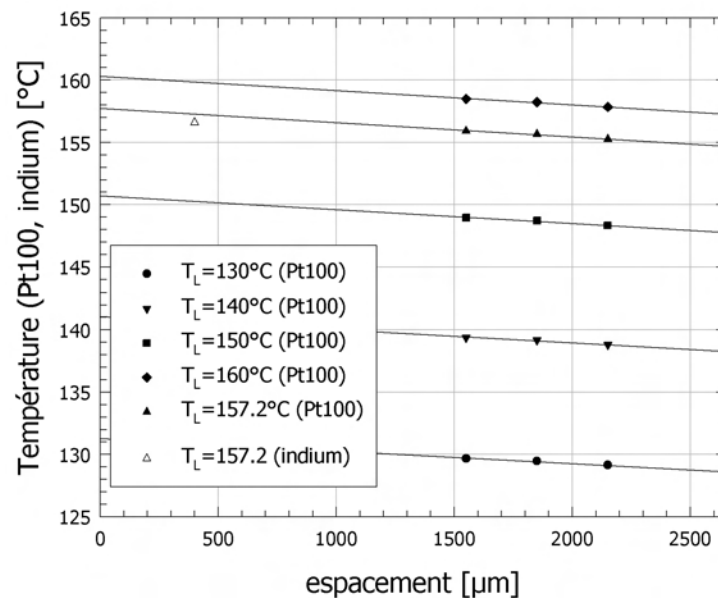


FIGURE I.23 – Etalonnage en température de la platine Linkam pour différents espacements. Températures mesurées par sondes Pt100 et point de fusion de l'indium.

La figure I.23 rassemble les températures réelles obtenues à différentes températures de consigne (T_L) et pour différents espacements (e_r -voir paragraphe suivant). Comme on note

I Matériaux et méthodes expérimentales

une forte dépendance de la température réelle vis-à-vis de la valeur de l'entrefer, nous avons cherché à effectuer des mesures à des épaisseurs proches des conditions expérimentales. L'épaisseur des sondes Pt100 (1mm) limitant la calibration à des espacements importants, des mesures de température de fusion de l'indium ont également été réalisées, à une épaisseur de $400\mu\text{m}$.

Contrôle de l'épaisseur. Une connaissance aussi exacte que possible de l'espacement entre lames est nécessaire pour déterminer le taux de cisaillement réel subi par le polymère fondu. Afin d'étalonner l'espacement entre lames de la platine Linkam, nous avons tout d'abord déterminé l'espacement nul en suivant la procédure préconisée par le constructeur (mise au point au microscope optique sur les deux lames de quartz). La précision de cette méthode est cependant limitée ($\pm 50\mu\text{m}$) et nous avons donc procédé à un second étalonnage. L'intensité lumineuse d'un laser à travers différentes solutions aqueuses colorées est collectée (par une photodiode) en fonction de la valeur de l'espacement fournie par le logiciel Linksys. La loi de Beer-Lambert peut être appliquée, donc le logarithme de l'intensité est proportionnel à l'épaisseur transmise. Ainsi, l'intersection des droites $I=f(e_L)$ obtenues pour chaque solution colorée donne la valeur réelle de l'espacement nul, avec une erreur estimée à $10\mu\text{m}$. Les espacements donnés par Linksys sont par la suite corrigés de cette valeur.

Cependant, même si la position de référence est connue, l'épaisseur réelle des échantillons de polymère fondu peut différer de la valeur attendue, dans la mesure où la force des ressorts utilisés pour déplacer la lame supérieure est limitée. La force requise pour atteindre une certaine épaisseur par écoulement de compression dépend de la viscosité du matériau, de l'épaisseur et du rayon initiaux de l'échantillon. C'est pourquoi les échantillons ont toujours été préparés de la même manière, afin de prévoir l'épaisseur qui sera atteinte. Par conséquent, les épaisseurs ont été mesurées *a posteriori* sur les échantillons cristallisés et les taux de cisaillement réels ($\dot{\gamma}_r$) sont calculés à partir des valeurs entrées dans le logiciel ($\dot{\gamma}_L, e_L$) et des épaisseurs mesurées (e_r) :

$$\dot{\gamma}_r = \frac{\dot{\gamma}_L e_L}{e_r} \quad (\text{I.26})$$

b) Platine chauffante Mettler modifiée

Le dispositif utilisé au CEMEF pour étudier la cristallisation des polymères sous ou après cisaillement a été mis au point par Monasse [81]. C'est une platine chauffante Mettler modifiée pour produire un écoulement de cisaillement simple uniaxial.

Le schéma de principe de la platine de cisaillement est présenté sur la figure I.24. La platine chauffante initiale est la FP52 Hot-Stage de Mettler. Un film de polymère est placé entre les rails R de deux lames de verre (V). L'écoulement de cisaillement simple est produit par le déplacement longitudinal de la lame inférieure (vitesse fixe V_x), guidé par des rails coulissants (G), alors que la lame supérieure reste fixe. La force liée au déplacement de la lame de verre peut être mesurée par un capteur (CF). A cause de l'élasticité du système (éléments chauffants en aluminium), l'épaisseur de l'échantillon va

dépendre des conditions de fusion (épaisseur initiale, force de serrage de la lame supérieure et température de fusion). En conséquence, et comme pour la Linkam CSS-450, l'épaisseur e de l'échantillon cristallisé est mesurée *a posteriori* pour estimer le taux de cisaillement appliqué, par la relation :

$$\dot{\gamma} = \frac{V_x}{e} \quad (I.27)$$

Deux moteurs 12V sont utilisés (30 et 600 tr/min), ils permettent de couvrir (pour une épaisseur de $300\mu\text{m}$) les gammes de taux de cisaillement de $[0,02-0,9 \text{ s}^{-1}]$ et $[0,4-18 \text{ s}^{-1}]$.

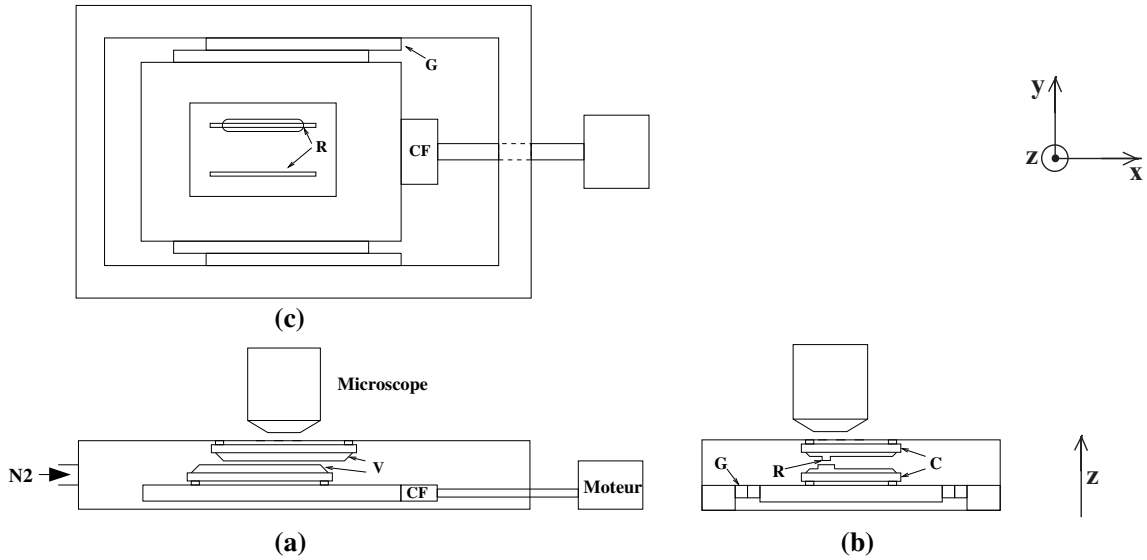


FIGURE I.24 – Schéma de principe de la platine de cisaillement : (a) vue de face ; (b) de gauche et (c) de dessus.

Avec ce type de dispositif, l'inconvénient majeur est que la déformation est limitée par le déplacement maximal de la lame inférieure. Ainsi, avec des épaisseurs de $300 \mu\text{m}$ la déformation maximale est de 60. L'accent dans ce dispositif est mis sur la qualité du contrôle thermique, étant donné que la cristallisation isotherme du polypropylène est très sensible à de faibles variations de la température. Le principe de chauffage de la platine chauffante a été repris et modifié. Les deux lames de verre sont chauffées au contact d'une résistance en platine comprise entre deux plaques d'aluminium anodisé (C). Le fil de platine est alimenté en puissance par un module de commande Mettler FP5. Un courant d'azote à débit contrôlé par un système double enceinte permet d'assurer un bon maintien en condition isotherme et réduit les temps de transfert de chaleur. Ce balayage limite par ailleurs les risques d'oxydation du polymère.

La température est étalonnée en suivant par microscopie optique l'intensité lumineuse au cours de la fusion d'échantillons d'indium. La fusion conduisant à une expansion volumique, on détecte un saut du signal de la photodiode. A partir des points de début de fusion déterminés à différentes vitesses de chauffage, on extrapole le point de fusion à vitesse nulle, que l'on compare à la température de fusion de l'indium ($156,60^\circ\text{C}$).

I Matériaux et méthodes expérimentales

I.5.2.2 Protocole expérimental

Des expériences de cristallisation après écoulement ont été réalisées au CEMEF et à K.U.Leuven avec deux dispositifs de cisaillement différents. Pour mener cette étude, il a donc fallu être particulièrement vigilant au choix du protocole expérimental et au contrôle thermique et mécanique du polymère en cours d'essai pour comparer les résultats.

Les échantillons de départ sont découpés à partir de films de polypropylène. Une forme rectangulaire est utilisée pour les expériences avec la platine Mettler modifiée (5mm*30mm), alors que les échantillons sont circulaires dans la platine Linkam ($\phi=30\text{mm}$). Les films sont préparés par fusion/cristallisation dans une presse (épaisseur $\simeq 500\mu\text{m}$) ou bien par une ligne de cast-film du CERDATO (épaisseur $530\mu\text{m}$). Les échantillons sont fondus puis cristallisés selon le protocole présenté sur la figure I.25.

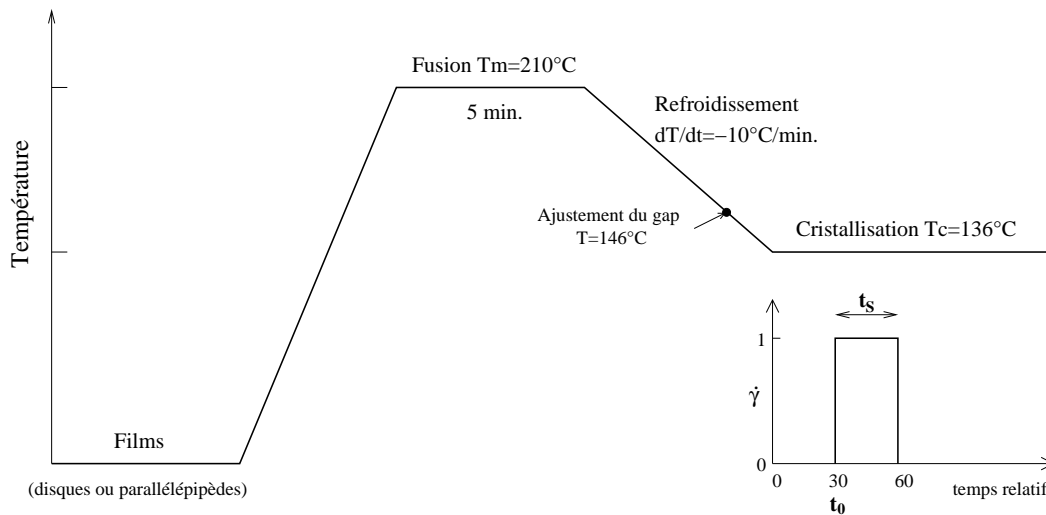


FIGURE I.25 – Protocole expérimental. Histoire thermique et définition des paramètres mécaniques

La température à laquelle le polypropylène est fondu et le temps de maintien à cette température sont choisis en fonction de deux objectifs : effacer l'histoire thermo-mécanique du matériau et éviter sa dégradation. La température retenue, 210°C , est légèrement supérieure à la température d'équilibre thermodynamique du polypropylène déterminée par Monasse et Haudin [83]. A cette température, l'étude rhéologique a montré que le temps de relaxation le plus long (cf. tableau I.4 page 25) est de l'ordre de 6s, ce qui indique que les effets mécaniques vont être relaxés lors des 5 minutes de maintien à cette température. Les risques de dégradation à 210°C peuvent être évalués par rhéologie : une diminution des modules dynamiques devrait se produire au cours d'expériences successives en cas de dégradation. Il apparaît qu'aucune dégradation notable n'est détectée à cette température. De plus, un courant d'azote circulant dans la platine de cisaillement permet de limiter les risques de dégradation de l'échantillon. Néanmoins, les travaux d'Alfonso [3] ont montré que des germes, qu'ils qualifient d'athermiques, peuvent être activés dans le polypropylène fondu au cours du refroidissement après avoir été apparemment détruits au

cours du chauffage. Le protocole thermique suivi est équivalent au nôtre (avec toutefois un refroidissement beaucoup plus rapide de $-100^{\circ}\text{C}/\text{min.}$). Selon le modèle proposé, la concentration de ces germes diminue fortement lorsque la température à l'état fondu et le temps de maintien augmentent. Des mesures par DSC rapportent toutefois un comportement asymptotique vis-à-vis du temps de maintien à la température choisie. Ceci montre d'une part qu'il est fondamental d'utiliser un protocole identique pour toutes les expériences et d'autre part qu'il existe un temps optimum de maintien à une température donnée.

Dès que la température de mise en fusion est atteinte, l'espacement entre lames est ajusté jusqu'à la valeur souhaitée en utilisant les données de volume spécifique en fonction de la température (figure I.8). Dans le cas de la platine Linkam où le logiciel Linksys permet de contrôler la vitesse de déplacement de la lame supérieure, on utilise une vitesse faible ($10\mu\text{m}/\text{s}$) afin de limiter l'orientation induite. Avec la platine chauffante modifiée, cette étape d'ajustement de l'épaisseur de l'échantillon est moins contrôlée dans la mesure où l'entrefer est fixé par des vis.

Durant le refroidissement à $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, le polymère se contracte, ainsi que le montrent les courbes pVT (figure I.8). La densité du matériau croît de 5%, ce qui est une valeur plus faible que les 15% se produisant lors de la cristallisation postérieure. Pour mieux contrôler l'état du polymère avant cisaillement à 136°C et éviter un glissement, il faut donc compenser cette retraction par un ajustement de l'entrefer. La compensation est assurée par l'élasticité de la platine de cisaillement, alors qu'un ajustement mécanique supplémentaire est nécessaire pour la platine Linkam. L'entrefer de la platine Linkam est réduit de 5% juste avant obtention de la condition isotherme (le rayon du cylindre formé par l'échantillon est considéré fixe). Cet ajustement est réalisé à la température de 146°C .

Le cisaillement est toujours appliqué en condition isotherme à l'état fondu (136°C) après le refroidissement. Les paramètres du cisaillement sont définis sur la figure I.25 :

- le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$;
- la durée du cisaillement t_S ;
- l'instant auquel le cisaillement est appliqué t_0 .

Ces trois paramètres descriptifs du cisaillement varient tour à tour dans les expériences présentées dans les chapitres II et III.

I.5.2.3 Techniques d'observation

Après la présentation des techniques utilisées dans la littérature pour caractériser la cristallisation induite par cisaillement (section I.5.1.2), les techniques choisies pour ce travail sont décrites (certaines techniques sont destinées uniquement à l'étude de la cristallisation en condition statique). Ces différentes techniques nous ont permis de suivre les phénomènes suivants :

- morphologies, cinétique de croissance ;
- cinétique globale ;

I Matériaux et méthodes expérimentales

- orientation globale ;
- premiers stades de la cristallisation.

Le tableau I.7 répertorie les techniques utilisées dans ce travail et les dispositifs de cisaillement (platine Linkam ou Mettler modifiée) associés.

Grandeur	Technique	Dispositif
Morphologies	MO/SALS	Mettler/Linkam
Vitesse de croissance	MO	Mettler
Cinétique globale	DLI	Mettler/Linkam
Orientation globale	$\Delta n'$	Linkam
Fluctuations d'anisotropie	SALS	Linkam

TABLEAU I.7 – Dispositifs de cisaillement utilisés pour les différentes techniques d'observation *in situ*.

MO microscopie optique ; **DLI** intensité de lumière dépolarisée ; **SALS** diffusion de la lumière aux petits angles ; $\Delta n'$ biréfringence.

a) Cinétique, morphologies

Platine chauffante. Pour produire une histoire thermique contrôlée lors d'expériences de cristallisation en condition statique, on place un film de polymère dans une platine chauffante Mettler FP52 reliée à un module de commande FP5. Un balayage d'azote à débit constant permet de limiter les risques de dégradation du polymère et d'accélérer les transferts thermiques par convection. Ce dispositif permet l'observation par microscopie optique via une zone d'observation circulaire de rayon 2mm. La température au niveau de l'échantillon dans la platine chauffante a été étalonnée en utilisant la fusion de corps purs ($T_F=156,60^\circ\text{C}$) ou bien l'acide benzoïque ($T_F=122,21^\circ\text{C}$), dont la température de fusion est connue avec précision.

Microscopie optique. Les morphologies semi-cristallines sont observées à l'aide d'un microscope optique Leica DMRX. Ce microscope peut fonctionner en transmission ou en réflexion, des polariseurs permettent de travailler en lumière polarisée dans deux configurations (polariseur et analyseur croisés ou parallèles). Les observations de morphologies sont faites en transmission entre polariseurs croisés avec une lame d'onde de gypse, qui permet de connaître le signe de la biréfringence du matériau.

Afin de suivre l'évolution des sphérolites au cours de la cristallisation et de déterminer les vitesses de croissance, des photos sont prises à intervalles de temps réguliers à l'aide d'une base de temps reliée à un appareil photo Pentax.

La microscopie optique est également utilisée pour observer la structure des échantillons après cristallisation. Dans ce cas, on s'intéresse surtout à la structure dans l'épaisseur

de l'échantillon, ce qui nécessite de réaliser une coupe dans le plan perpendiculaire au plan d'observation traditionnel. Les analyses morphologiques ont donc été effectuées sur des coupes d'épaisseur de l'ordre de quelques microns, réalisées avec un microtome LKB Ultratome 4800A à température ambiante perpendiculairement à la surface. Pour l'observation, les coupes sont immergées dans un liquide d'indice entre lame et lamelle de verre. Les photos sont prises avec un appareil numérique FUJIFILM FinePix S1 Pro à objectifs interchangeables.

Calorimétrie (DSC). Avec cette technique, on enregistre la différence de puissance nécessaire pour maintenir une différence de température nulle entre l'échantillon étudié et une référence. Les analyses calorimétriques ont été réalisées sur un calorimètre PERKIN ELMER DSC 7. Cet appareil est composé d'une enceinte qui comporte deux fours isolés thermiquement. L'échantillon est contenu dans une coupelle métallique sertie et la référence est une coupelle sertie vide. Le calorimètre fonctionne sous balayage d'azote afin de limiter les risques de dégradation du polymère. Il permet d'analyser des échantillons lors de chauffages ou de refroidissements successifs à des vitesses \dot{T} imposées, mais également en condition isotherme. Le DSC 7 est étalonné en température et en puissance avec des échantillons d'indium et d'étain lors d'un chauffage à $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Pour tenir compte du gradient thermique entre le four et l'échantillon, une formule de correction a été déterminée précédemment au laboratoire : $T_{\text{réelle}} = T_{\text{mesurée}} + 0,156(10 - \dot{T})$ avec \dot{T} en $^\circ\text{C}/\text{min}$. Cette technique a été utilisée pour déterminer des données thermodynamiques, la température T^0 et l'enthalpie de fusion qui permet d'accéder au taux de cristallinité. La calorimétrie permet également de suivre l'évolution du taux de transformation au cours d'une cristallisation en condition statique (cinétique globale), notamment en condition anisotherme à vitesse de refroidissement fixe. Le taux de transformation est déduit à partir de la puissance mesurée par la formule :

$$\alpha(T, \dot{T}) = \left[\frac{\Delta h(T)}{\Delta h_\infty} \right]_{\dot{T}} \quad (\text{I.28})$$

$\Delta h(T)$ est l'intégrale de la puissance mesurée entre la température T et la borne supérieure choisie pour l'intégration (température de début de la cristallisation). Δh_∞ est la chaleur totale dégagée par la cristallisation. Ainsi, les cinétiques globales sont déterminées pour différentes vitesses de refroidissement.

Intensité de lumière dépolarisée (DLI). L'inconvénient majeur des techniques de mesure de la cinétique globale de cristallisation présentées précédemment est qu'elles ne permettent pas une observation *in situ* de la cristallisation. C'est pourquoi nous avons opté pour une autre technique : la mesure d'intensité de lumière dépolarisée. Lors de la cristallisation, l'intensité lumineuse transmise entre polariseurs croisés (DLI) augmente au cours de la cristallisation.

Lorsque le polymère est complètement cristallisé, l'intensité lumineuse est maximale. Afin de suivre l'évolution de l'intensité dépolarisée, on remplace un oculaire du microscope par une photodiode qui transforme le signal lumineux en un signal électrique. De cette

I Matériaux et méthodes expérimentales

manière, on enregistre également la lumière diffusée par les sphérolites. Le domaine de linéarité de la photodiode utilisée a été déterminé par Jay [48], la tension maximale retenue est 2V. On obtient ainsi une courbe $I(t)$. Jay a montré, pour un polypropylène, que l'évolution de $I(t)$ était proportionnelle à celle du taux de transformation déterminé par DSC. Ceci vient confirmer les observations de Pratt et Hobbs [101] : ils trouvent des temps caractéristiques différents pour la cinétique globale suivie par DSC et par DLI dans le cas du PBT et du PET, alors que les valeurs sont similaires pour le polypropylène. Ainsi, au moins dans le cas du polypropylène, on peut évaluer la cinétique globale par les mesures d'intensité lumineuse. Ding et Spruiell [20] ont montré qu'une correction était nécessaire pour des vitesses de germination élevées et les travaux de Lamberti [65] montrent que dans le cas de refroidissements rapides de polypropylènes, une analyse complexe des signaux collectés est nécessaire pour extraire des données cinétiques. Dans le cas d'une cristallisation isotherme, les vitesses de germination restent faibles et la contribution de diffusion peut être négligée. Néanmoins, les paramètres cinétiques obtenus avec les courbes de DLI doivent être manipulés avec précaution. Cette technique sera surtout utilisée par la suite pour comparer des cinétiques en condition statique et après cisaillement ou pour déterminer des temps caractéristiques de la cristallisation. Ainsi, le taux de transformation $\alpha(t)$ est calculé comme le rapport entre l'intensité transmise $I(t)$ corrigée de l'intensité avant cristallisation $I(0)$ et l'intensité maximale mesurée à la fin de la cristallisation I_∞ corrigée elle aussi de $I(0)$:

$$\alpha(t) = \frac{I(t) - I(0)}{I_\infty - I(0)} \quad (\text{I.29})$$

D'autre part, l'intensité de lumière dépolarisée d'un laser a parfois été utilisée (notamment pour le PVDF et en complément de la diffusion de lumière pour certaines expériences). Le banc optique est présenté sur la figure I.26(b). L'intensité lumineuse transmise dans l'échantillon entre polariseurs croisés est collectée par une photodiode. Les courbes obtenues montrent qu'on ne peut pas assimiler l'évolution de l'intensité à une cinétique globale. Cependant, des comparaisons avec la condition statique sont possibles et des temps caractéristiques peuvent être déduits pour une étude qualitative. Cette technique se révèle particulièrement adaptée à l'étude de matériaux semi-cristallins ayant de petites morphologies.

b) Orientation globale

Principe des mesures polarimétriques. Le tenseur des indices de réfraction est en général complexe :

$$\mathbf{N} = \mathbf{N}' + i\mathbf{N}'' \quad (\text{I.30})$$

Le dichroïsme est défini comme la différence entre les valeurs propres du tenseur \mathbf{N}'' , alors que la différence entre les valeurs propres de \mathbf{N}' définit la biréfringence. Chacune de ces anisotropies optiques peut être décomposée en deux contributions : une intrinsèque et l'autre dite de forme. La biréfringence intrinsèque permet de déterminer l'orientation globale du matériau. Dans une étude récente, Floudas *et al.* [29] utilisent les techniques polarimétriques pour déterminer l'orientation globale lors de la cristallisation induite par un cisaillement de poly(ϵ -caprolactone).

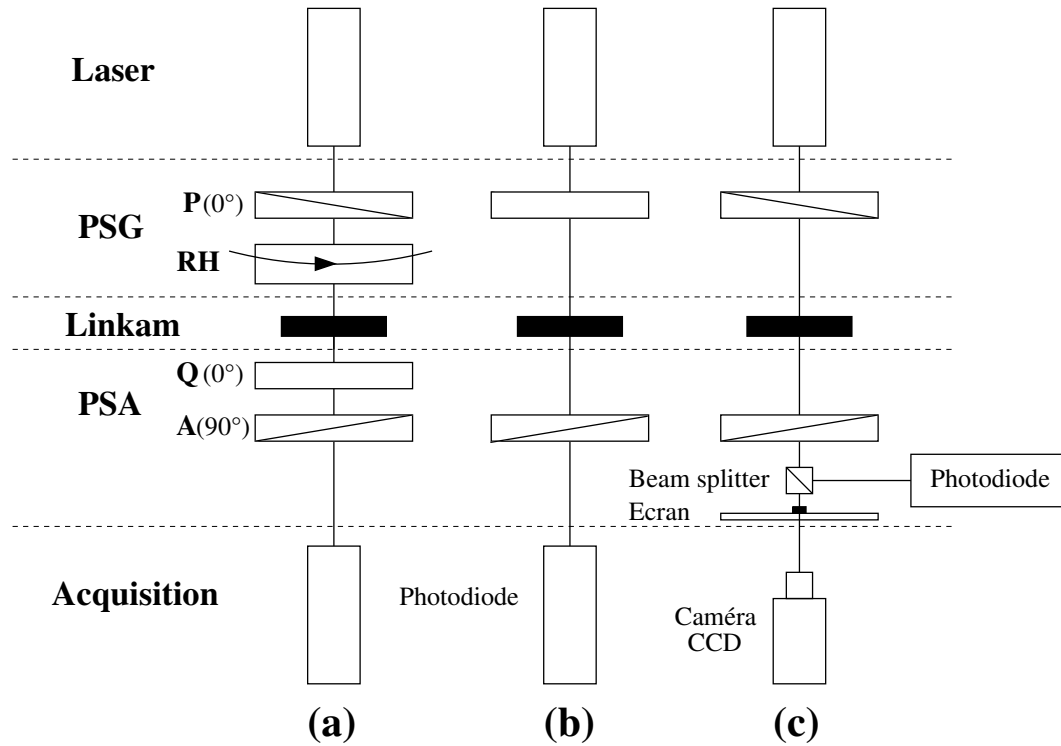


FIGURE I.26 – Bancs optiques utilisés pour : (a) Biréfringence ; (b) DLI ; (c) SALS/DLI

Biréfringence. La biréfringence est liée à l'orientation globale θ des chaînes macromoléculaires à l'état fondu par la relation suivante :

$$\Delta n' = \frac{1}{2} \Delta n'_0 \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad (\text{I.31})$$

$\Delta n'_0$ est la biréfringence intrinsèque du polymère. Les expériences de polarimétrie (biréfringence et dichroïsme) ont été réalisées avec le Rheo-Optical Analyzer (ROA) de Rheometrics. Le banc optique est présenté sur la figure I.26. La méthode de modulation de la polarisation proposée par Fuller et Mikkelsen [33] est utilisée. La lumière d'un laser He/Ne ($\lambda_0=632.8\text{nm}$) est polarisée par un générateur de polarisation (Polarization State Generator **PSG**), qui est constitué d'un polariseur à 0° et d'une lame demi-onde **RH** qui tourne à la fréquence $\Omega=2\text{kHz}$ (pour obtenir un état de polarisation circulaire). La lumière incidente est donc polarisée à une fréquence de 8 kHz. La haute fréquence de modulation permet l'étude de phénomènes qui dépendent rapidement du temps. La lumière polarisée transmise dans l'échantillon est analysée par une lame quart d'onde et un polariseur de type Glan-Thomson (Polarization State Analyzer **PSA**). Ce type de polariseur biréfringent, composé de deux prismes accolés, a pour effet de partager le faisceau incident en deux faisceaux complètement polarisés perpendiculairement. Ces deux faisceaux sont séparés spatialement et un seul est transmis dans la direction de la lumière incidente, tandis que l'autre est complètement éliminé par réflexion totale. Enfin, une photodiode (Silicium) sensible (Beaglehole Instruments, NZ) collecte l'intensité transmise par le banc optique.

I Matériaux et méthodes expérimentales

Pour calculer la réponse optique d'un tel alignement de composants, on utilise l'analyse des matrices de Stokes/Mueller. Le vecteur de Stokes du faisceau laser \mathbf{s}_0 est transformé par les matrices de Mueller de chaque élément optique et de l'échantillon. L'expression des différentes matrices de Mueller peut être consultée dans l'ouvrage de Fuller [32]. Ainsi, le vecteur de Stokes de la lumière reçue par le détecteur est de la forme :

$$\mathbf{s} = \mathbf{M}_{PSA} \cdot \mathbf{M}_S \cdot \mathbf{M}_{PSG} \cdot \mathbf{s}_0 \quad (\text{I.32})$$

Pour un matériau biréfringent, dans la limite de faibles anisotropies, l'intensité de la lumière transmise par le dispositif de biréfringence utilisé est donnée par :

$$I = \frac{I_0}{4} \left[1 - (\cos 2\chi \sin \delta') \sin 4\omega t + (\sin 2\chi \sin \delta') \cos 4\omega t \right] \quad (\text{I.33})$$

avec I_0 intensité de la lumière incidente, χ l'angle d'orientation et δ' l'extinction reliée à la biréfringence $\Delta n'$ par :

$$\delta' = \frac{2\pi d}{\lambda} \Delta n' \quad (\text{I.34})$$

d est l'épaisseur de l'échantillon. $\lambda = \lambda_0/n$ est la longueur d'onde dans le polymère. Dans le cas du polypropylène, l'indice de réfraction augmente au cours de la cristallisation, mais comme on s'intéresse ici aux premiers stades, la valeur dans le fondu $n=1,471^1$ est retenue. Le signal est traité par des détecteurs synchrones ("lock-in" amplificateurs Stanford Research Systems model 510) réglés sur la fréquence de rotation de la lame demi-onde. On peut ainsi isoler les composantes en phase et en quadrature de phase de la lumière transmise, et donc les coefficients de Fourier $I_{\cos 4\omega t}$ et $I_{\sin 4\omega t}$, alors que la composante continue I_{DC} est mesurée, après traitement par un filtre passe-bas, par un voltmètre. Des rapports R_1 et R_2 sont définis :

$$\begin{aligned} R_1 &= \frac{I_{\sin 4\omega t}}{2I_{DC}} = -\cos 2\chi \sin \delta' \\ R_2 &= \frac{I_{\cos 4\omega t}}{2I_{DC}} = \sin 2\chi \sin \delta' \end{aligned} \quad (\text{I.35})$$

D'où l'expression de la biréfringence :

$$\Delta n' = \frac{\lambda}{2\pi d} \arcsin \left(\sqrt{R_1^2 + R_2^2} \right) \quad (\text{I.36})$$

La biréfringence intrinsèque de la platine Linkam (qui provient des contraintes dans les lames de quartz) est mesurée à la température de cristallisation, cette valeur est retranchée lors des mesures avec échantillon.

Evidemment, le plan d'observation (plan $\mathbf{r}-\theta$) ne correspond pas au plan dans lequel est mesurée la biréfringence ($\Delta n'_{\mathbf{rZ}}$ correspond à la troisième différence des contraintes normales $N_3 = \sigma_{\mathbf{r}\mathbf{r}} - \sigma_{\mathbf{z}\mathbf{z}}$), on mesure en effet la biréfringence dans l'épaisseur de l'échantillon. Cependant, Larson [67] a montré que la différence des contraintes normales $\sigma_{\theta\theta} - \sigma_{\mathbf{z}\mathbf{z}}$ est petite devant N_3 , donc on peut assimiler N_3 à la première différence des contraintes normales N_1 et approximer l'orientation globale dans le plan de l'écoulement par $\Delta n'_{\mathbf{rZ}}$.

¹Polymer Handbook, 4th Edition, 1999, Wiley Interscience

c) Premiers stades de la cristallisation

Les premiers stades peuvent être révélés par les hétérogénéités qui apparaissent et peuvent provoquer une diffusion de la lumière.

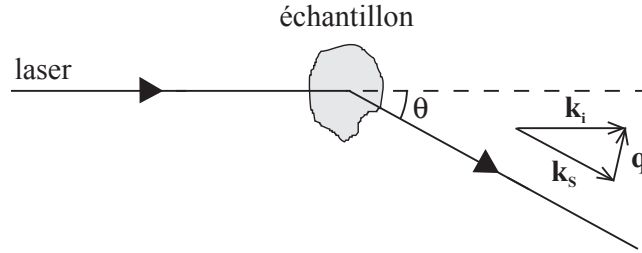


FIGURE I.27 – Principe de la diffusion de lumière

Principe de la diffusion de la lumière (SALS). Dans une expérience de diffusion de la lumière (voir figure I.27), l'intensité diffusée est mesurée en fonction du vecteur d'onde q ($=k_i - k_s$) et de l'angle azimuthal ϕ . La norme du vecteur d'onde est donnée par :

$$|q| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (I.37)$$

L'intensité diffusée est la somme des amplitudes de la lumière diffusée par chaque entité diffusante. Moyennant une convolution de l'intégrale ainsi obtenue, on peut écrire l'intensité sous la forme :

$$I(q, \phi) \propto P(q, \phi)S(q, \phi) \quad (I.38)$$

$P(q, \phi)$ est appelé facteur de forme, alors que $S(q, \phi)$ est le facteur de structure. Le facteur de forme est lié à la géométrie des objets diffusants, et dépend également du rapport entre la taille des objets et la longueur d'onde. Le facteur de structure résulte d'interférences dues aux corrélations entre les positions des objets diffusants. Dans le cadre de cette étude, ce sont les variations du facteur de structure qui sont observées et analysées lors des premiers stades de la cristallisation.

Protocole expérimental. Le montage optique utilisé est présenté sur la figure I.26. La lumière du laser est polarisée, puis filtrée (pour éviter la saturation de la caméra CCD), avant de pénétrer dans l'échantillon qui se trouve dans la platine Linkam CSS-450.

Une partie de la lumière diffusée passe par un analyseur et un écran (papier translucide) permet de projeter les clichés de diffusion (un "beamstop" absorbe l'intensité du faisceau direct). Une caméra CCD PULNIX TM-1300 est utilisée pour l'acquisition des clichés 2D. Il s'agit d'une caméra numérique noir et blanc à haute résolution (1300*1030 pixels), avec une sensibilité de 1024 niveaux de gris (10-bit) et un faible bruit thermique (de l'ordre de 30/1024). Un logiciel a été développé, conjointement avec un autre département de l'université de Leuven, pour la saisie automatique des images de la caméra, ce qui permet

I Matériaux et méthodes expérimentales

le suivi d'une expérience. On peut ainsi définir des séquences pour suivre l'évolution des clichés de diffusion et faire des moyennes sur plusieurs images (temps minimal entre les images=0,5s) pour améliorer la statistique. Le format des images en sortie est appelé KID et est codé en 16 bits.

L'utilisation d'un écran plat implique une intersection du cône de diffusion. Par conséquent, une correction est *a priori* nécessaire pour interpréter les clichés de diffusion. Nous avons utilisé des sphères de polystyrène monodisperses en suspension de l'eau pour estimer la correction. Le cliché de diffusion est analysé par l'approximation de Rayleigh-Gans. Pour des sphères de rayon a , le profil d'intensité $I(\theta)$ vaut [124] :

$$I(\theta) = F^2\left(\frac{2\pi}{\lambda}a \sin \theta\right)$$
$$\text{avec } F(u) = \frac{4}{\pi} \int_0^1 \cos(tu)(1-t^2)^{1/2} dt \quad (\text{I.39})$$

La valeur estimée du rayon ($1,45\mu\text{m}$) correspond aux observations par microscopie électronique à balayage. L'évolution du profil d'intensité est conforme à la théorie jusqu'à des angles de diffusion de 18° . Ainsi, aucune correction n'est requise pour l'étude des petits angles.

Deux types d'expériences de diffusion de lumière sont réalisées :

- Polariseur et analyseur parallèles V_V ;
- Polariseur perpendiculaire à l'analyseur H_V .

Dispositif SALS/DLI. Dans les analyses effectuées dans ce travail, certaines grandeurs dépendent des deux modes de polarisation. Par conséquent, il serait souhaitable dans ce cas de collecter les deux clichés simultanément. Ng [87] a proposé un dispositif incluant un prisme de Wollaston qui permet de projeter sur un même plan les clichés des deux modes de polarisation. Cependant, une analyse délicate est ensuite nécessaire pour interpréter les figures obtenues. Nous avons préféré réaliser une expérience par mode de polarisation et disposer d'un moyen de les comparer. Pour certaines expériences, la lumière diffusée est ainsi séparée en deux par un séparateur de faisceaux ("beam splitter"), dans le but de suivre pour la même expérience les clichés de diffusion de lumière et l'intensité de lumière du faisceau direct. Une photodiode mesure l'intensité de lumière pour les expériences en mode H_V ou en mode V_V .

Pour les expériences de diffusion de la lumière, l'épaisseur des échantillons est en général ajustée à $300\mu\text{m}$. Il est utile d'utiliser une épaisseur suffisamment grande afin d'avoir un grand nombre d'objets diffusants, mais une épaisseur trop grande ferait intervenir des problèmes de diffusion multiple.

I.6 Conclusion

Les dispositifs de cisaillement et les méthodes expérimentales que nous avons choisis permettent de couvrir une large gamme d'échelles, depuis les premiers stades de la cristal-

lisation jusqu'aux morphologies finales. Ainsi, nous allons pouvoir proposer une analyse des différentes étapes de la cristallisation.

Chapitre II

Influence d'un cisaillement sur la cinétique de cristallisation

II.1 Etude bibliographique	55
II.1.1 Résultats expérimentaux	55
II.1.1.1 Morphologies formées en écoulement	55
II.1.1.2 Cinétique globale	57
II.1.1.3 Germination/Croissance	59
II.1.1.4 Influence de la structure moléculaire	60
II.1.2 Interprétations, modèles	61
II.1.2.1 Théories de la cristallisation en condition statique	61
II.1.2.2 Influence de l'écoulement	66
II.2 Cristallisation du polypropylène	69
II.2.1 Morphologies	69
II.2.1.1 Cristallisation statique	69
II.2.1.2 Germination de surface	70
II.2.1.3 Modification des morphologies	72
II.2.2 Vitesses de croissance	73
II.2.2.1 Cristallisation statique	73
II.2.2.2 Effet du cisaillement	74
II.2.3 Cinétique globale et orientation globale	75
II.2.3.1 Cristallisation statique	75
II.2.3.2 Application d'un cisaillement	77
II.3 Application au PVDF	86
II.3.1 Protocole expérimental	86
II.3.2 Morphologies	86
II.3.3 Cinétique globale	87
II.3.3.1 Cristallisation statique	87
II.3.3.2 Influence du cisaillement	88

II Influence d'un cisaillement sur la cinétique de cristallisation

II.4 Conclusion	90
---------------------------	----

II.1 Etude bibliographique

L'influence d'un écoulement de cisaillement sur la cristallisation des polymères a suscité de nombreuses études, avec les différents dispositifs expérimentaux présentés dans le chapitre I. Les résultats expérimentaux montrent une modification des morphologies et une augmentation des cinétiques par rapport à la condition statique. La plupart de ces modifications sont reconnues par l'ensemble de la communauté scientifique, même si quelques points restent encore discutés. En revanche, la quantification des effets des paramètres du cisaillement et de la structure moléculaire du polymère est plus délicate. L'interprétation physique des observations expérimentales comporte encore de nombreuses inconnues et suscite de vives discussions, si bien qu'aucun des modèles proposés actuellement ne permet une prédiction réellement quantitative des cinétiques et des morphologies.

II.1.1 Résultats expérimentaux

Les dispositifs expérimentaux d'étude de l'influence d'un écoulement de cisaillement sur la cristallisation sont résumés dans le tableau récapitulatif I.6 page 36. Les principaux résultats concernent :

- les morphologies ;
- la cinétique globale (ou des temps caractéristiques) ;
- les phases de germination/croissance.

II.1.1.1 Morphologies formées en écoulement

a) Shish-kebabs

La morphologie sphérolitique est systématiquement observée en condition statique de cristallisation. Elle peut être fortement modifiée par l'application d'un écoulement. Les premières études morphologiques ont porté sur la cristallisation de polymères en solution, induite par un écoulement élongationnel. L'objectif de ces recherches était la production de fibres aux propriétés mécaniques élevées par exemple pour des applications dans l'industrie textile. Pennings [94] et Keller [73] ont montré que les polymères en solution, soumis à un écoulement élongationnel, cristallisent en développant des morphologies de type "shish-kebab" (voir figure II.1(a)). Ces morphologies sont une combinaison entre des domaines fibrillaires ("shish") et lamellaires ("kebab") . Elles sont supposées résulter d'un processus en deux étapes : premièrement, le "shish" constitué de chaînes étendues est formé parallèlement à la direction d'écoulement, puis les lamelles cristallines croissent de manière épitaxiale sur les "shish". Keller et Kolnaar [54] ont ensuite montré, avec un dispositif de jets opposés, qu'on pouvait obtenir les mêmes morphologies lors de la cristallisation depuis l'état fondu, malgré la présence d'enchevêtrements entre chaînes.

Il est plus difficile d'observer de telles structures à la suite d'un écoulement de cisaillement. Cependant, les études par microscopie électronique à transmission de Basset *et al.* indiquent clairement la présence de structures shish-kebabs sur des échantillons de

II Influence d'un cisaillement sur la cinétique de cristallisation

polyéthylène [45] et de polypropylène isotactique [84, 133] cristallisés après cisaillement (disques parallèles [45] ou traction d'une fibre de verre [84, 133]). Les lamelles qui croissent à partir des "shish" sont parallèles et distantes de quelques nanomètres. Hobbs et Miles [41] ont pu suivre la croissance de structures shish-kebabs lors de la cristallisation de polyéthylènes grâce à une technique de microscopie de force atomique (AFM) *in situ*. L'écoulement appliqué (déplacement d'une lame de rasoir) n'est pas contrôlé.

Haudin [39] a proposé une évolution des morphologies rencontrées avec l'intensité de l'écoulement appliqué (figure II.1(b)). On peut ainsi passer de la morphologie sphérolitique à des sphérolites aplatis, puis à des géométries dites de gerbe et enfin aux modèles de cylindrites de Keller, qui sont en fait identiques aux shish-kebabs [54].

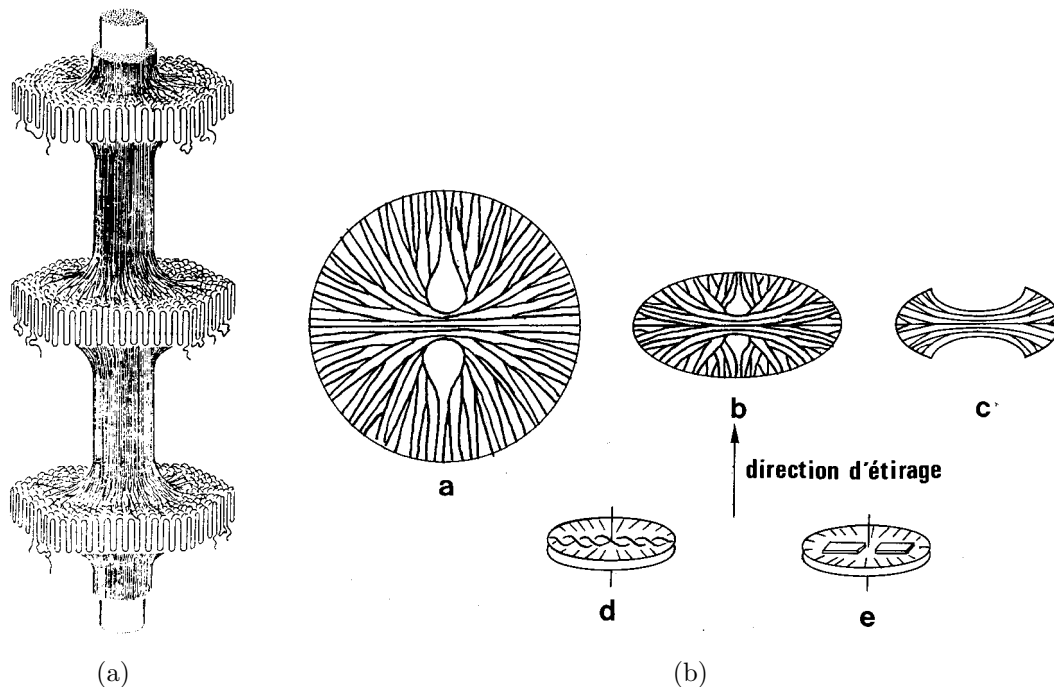


FIGURE II.1 – Modification des morphologies sphérolitiques. (a) Modèle de structure shish-kebab [94]; (b) évolution des morphologies selon l'intensité de l'écoulement [39].

b) Alignements de morphologies

L'application d'un écoulement de cisaillement conduit souvent à un alignement des morphologies dans la direction de l'écoulement. Ce phénomène est appelé "row nucleation" et a été observé sur différents polymères [38, 64, 96, 135]. La proximité des germes peut, dans ce cas, conduire à des morphologies très allongées dans la direction du cisaillement.

c) Germination autour d'une fibre

Une autre modification morphologique importante a été observée lors des expériences de traction de fibre. Les structures cristallines au voisinage de la fibre et induites par le cisaillement sont des cylindrites, analogues aux structures transcristallines résultant de germination de surface (voir figure II.2(a)). Cependant, les fibres (de verre) choisies n'ont pas de pouvoir nucléant vis-à-vis du polypropylène, et l'origine de cette transcristallinité est donc très différente. Cette structure cylindrite résulte d'une très forte germination près de la fibre, induite par l'écoulement. La nature de la phase cristalline obtenue (α ou β) dépend des conditions thermomécaniques de l'expérience. Ainsi, la croissance, correspondant initialement à de la phase α peut, sous certaines conditions (température de cisaillement et température de cristallisation), se poursuivre en phase β [19, 126]. Selon Varga, la formation de morphologies β est énergétiquement plus favorable, du fait de la structure particulière de la surface latérale des lamelles cristallines de phase α (figure II.2(b)).

Néanmoins, dans un grand nombre d'études, les morphologies restent sphérolitiques et le principal effet de l'écoulement de cisaillement est alors une diminution de la taille des sphérolites, due à une plus grande densité de germes [109, 121, 135]. Une autre conséquence de l'application d'un cisaillement est l'apparition favorisée par rapport à la condition statique de sphérolites de phase β .

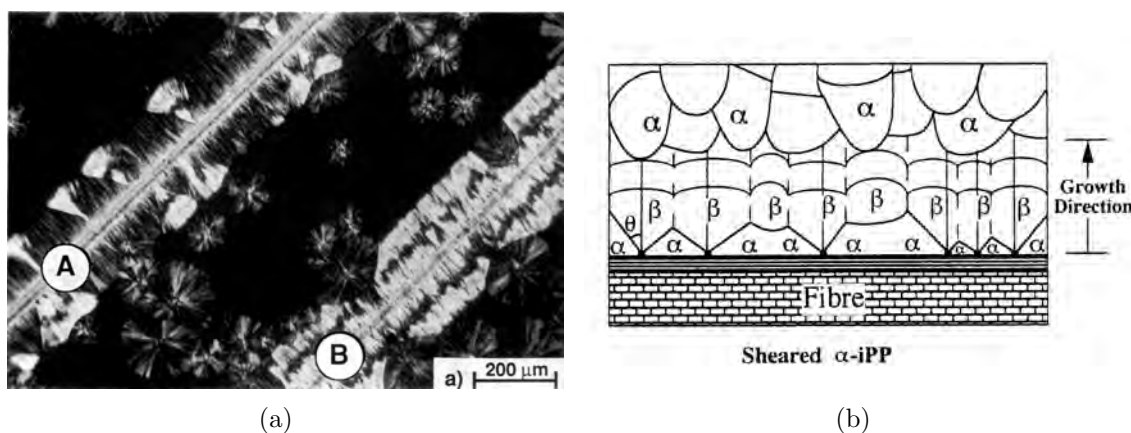


FIGURE II.2 – (a) Cristallisation cylindritique du PP induite par la traction de deux fibres de verre à deux températures différentes : (A) 431K ; (B) 407K. [52]. (b) Représentation schématique de structures induites par traction d'une fibre [136].

II.1.1.2 Cinétique globale

Toutes les études montrent une augmentation de la cinétique globale de cristallisation par rapport à la condition statique. Celle-ci est mise en évidence soit par de simples analyses du temps d'induction, soit par une analyse de la cinétique de type Avrami. Le

II Influence d'un cisaillement sur la cinétique de cristallisation

temps d'induction diminue quand on applique un cisaillement (figure II.3), que ce soit en cours ou après cisaillement. Les études des cinétiques globales par le modèle d'Avrami ont mis en évidence une forte valeur du coefficient n lorsqu'un cisaillement est appliqué [30, 123, 135, 121]. Les valeurs obtenues, parfois très nettement supérieures à 4, ne sont pas prévues par le modèle d'Avrami classique. Il semble en fait que la description de la cinétique globale par une seule cinétique n'est pas appropriée : Tribout a proposé une double cinétique, une valeur de n supérieure à 4 en début de cristallisation qui diminue pour revenir à la valeur obtenue en statique, 3, en fin de cristallisation.

De plus, Lagasse et Maxwell [64] ont, les premiers, mis en évidence, pour un polypropylène et pour un polyéthylène, l'existence d'un taux de cisaillement seuil au-delà duquel le temps d'induction décroît selon une loi puissance (figure II.4). Ce résultat a par la suite été confirmé [88], toujours par des mesures rhéologiques sur un polypropylène. Par analogie avec la superposition temps-température, un facteur de glissement a_T est défini dans cette étude comme le rapport entre le temps d'induction (en condition statique) à une température donnée et celui à la température de référence. Une courbe maîtresse est ensuite obtenue en portant t_i/a_T en fonction de $\dot{\gamma}a_T$.

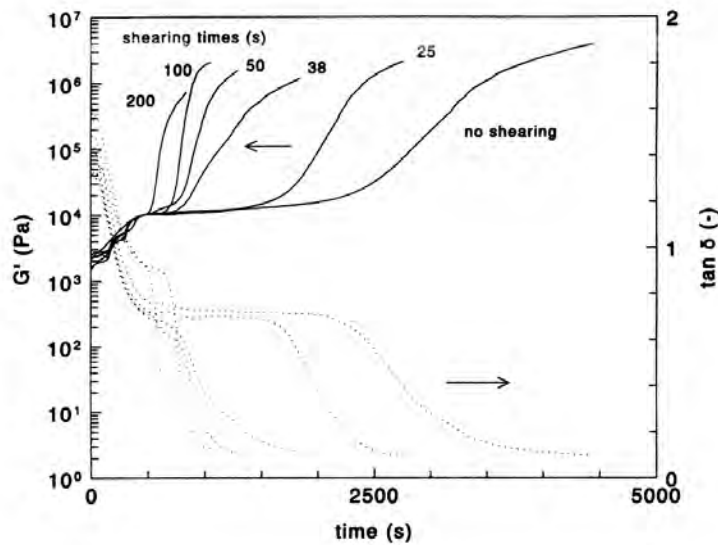


FIGURE II.3 – Evolution du module élastique au cours de la cristallisation à 138°C d'un polypropylène après cisaillement à $\dot{\gamma} = 5\text{s}^{-1}$ [127].

Influence des paramètres du cisaillement. La plupart des études proposent de faire varier le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$. La durée d'application du cisaillement n'est alors pas toujours précisée. Cependant, certaines études proposent de comparer les influences de $\dot{\gamma}$ et de la durée du cisaillement t_S sur la cinétique globale de cristallisation. L'augmentation de chacun des deux paramètres conduit à une cinétique plus rapide. Des expériences à quantité de déformation $\dot{\gamma}t_S$ fixe [127] ont de plus révélé que l'influence de $\dot{\gamma}$ est plus importante que celle de t_S . L'équipe de Janeschitz-Kriegl s'est proposée de quantifier

cette dernière observation [50, 51, 69]. Les mesures de retard optique les ont conduits à établir une loi d'échelle descriptive de l'accélération de cinétique globale : le terme $\dot{\gamma}_w^4 t_S^2$ permet de décrire l'effet d'un cisaillement court sur leurs expériences. Cependant, leur étude montre une différence dans la dépendance ($\dot{\gamma}^2 t_S$ à coeur de l'échantillon) selon la zone considérée et également selon la structure moléculaire [51].

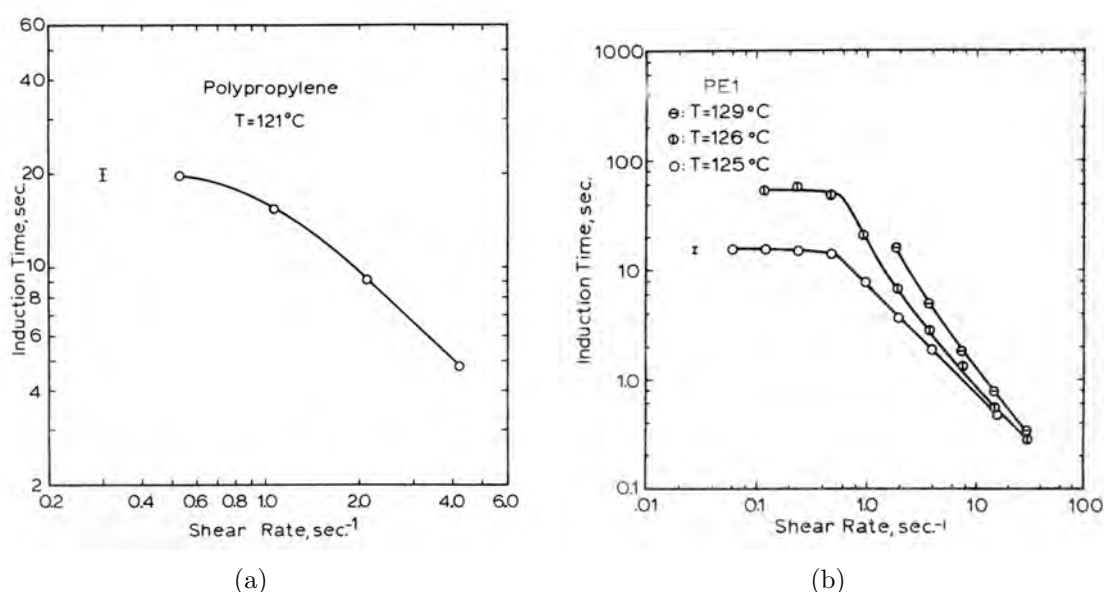


FIGURE II.4 – Evolutions du temps d'induction en fonction du taux de cisaillement [64] pour : (a) un polypropylène et (b) un polyéthylène.

II.1.1.3 Germination/Croissance

S'il est bien connu qu'un écoulement augmente la cinétique globale, il reste à définir si l'augmentation résulte d'un effet sur la germination, la croissance ou les deux.

a) Germination

Une grande partie de la bibliographie s'accorde à dire que l'effet majeur de l'application d'un écoulement sur la cristallisation est une forte augmentation du nombre de germes dans le polymère surfondu [135]. Tribout [121] montre ainsi (figure II.5(a)) que le nombre de germes augmente fortement (échelle logarithmique) lorsqu'on applique un cisaillement, et d'autant plus que le taux de cisaillement augmente, avec toutefois une apparente saturation à partir d'un taux de cisaillement limite.

b) Vitesse de croissance

L'influence du cisaillement sur la vitesse de croissance a moins souvent été étudiée, notamment parce que c'est une donnée plus difficilement accessible expérimentalement, et aussi

II Influence d'un cisaillement sur la cinétique de cristallisation

car les effets sont apparemment moins importants que sur la germination. Wolkowicz [135] rapporte même que seule la germination est affectée par le cisaillement. Les principales études ont été réalisées au CEMEF [24, 81, 121], sur des polypropylènes et des polyéthylènes. La vitesse de croissance est mesurée dans la platine chauffante modifiée décrite dans le chapitre précédent, ou bien déduite de la croissance d'une gaine cristallisée autour de la fibre dans le dispositif de traction d'une fibre. Ces études montrent une augmentation significative de la vitesse de croissance par rapport à la condition statique, surtout lorsque la cristallisation se produit au cours du cisaillement (facteur 6 pour $\dot{\gamma}=10^{-1}$ à 140°C [121]). La figure II.5(b) obtenue avec la platine chauffante Mettler modifiée illustre l'augmentation de la vitesse de croissance après application d'un cisaillement. De plus, la croissance est deux fois plus rapide dans la direction perpendiculaire (z) que dans le plan d'observation microscopique (x-y), le cisaillement étant appliqué selon l'axe x, ce qui met en évidence une anisotropie des vitesses de croissance.

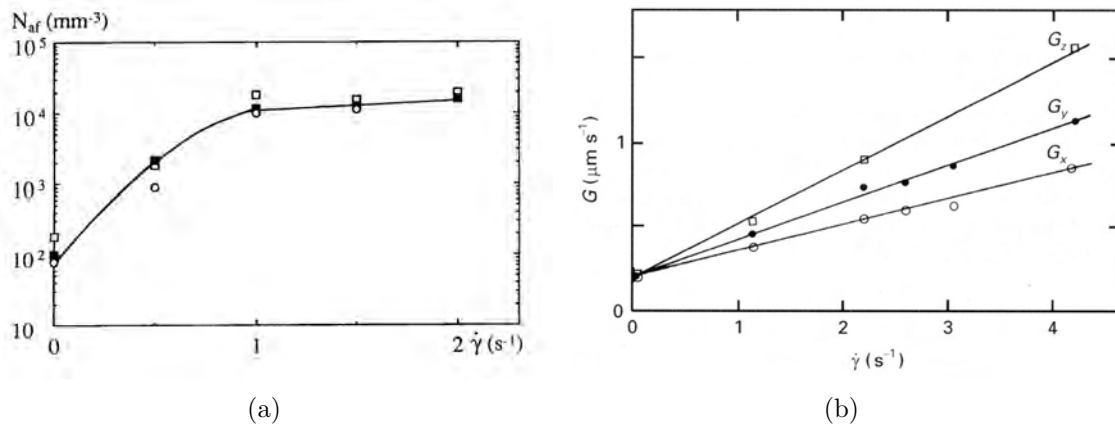


FIGURE II.5 – (a) Nombre final de germes activés par unité de volume dans un PP en fonction du taux de cisaillement pour trois températures de cristallisation [121]. (b) Vitesses de croissance de sphérolites de PE selon les trois directions de l'écoulement en fonction du taux de cisaillement [81].

II.1.1.4 Influence de la structure moléculaire

La cristallisation en condition statique n'est que peu affectée par des différences de masses molaires. Notamment, Duplay a montré que la vitesse de croissance des sphérolites de polypropylène est indépendante de la masse molaire en poids dans un large domaine de masses [24].

En revanche, de nombreuses études expérimentales indiquent que la cristallisation sous ou après cisaillement est très sensible à des différences même faibles de structure moléculaire. L'addition d'une faible proportion de chaînes longues conduit ainsi à la formation de structures shish-kebab [7].

Afin d'étudier spécifiquement les effets de masse moléculaire, il est essentiel de disposer de polymères modèles. Les polypropylènes produits par catalyse Ziegler-Natta ont des polymolécularités élevées et la stéréorégularité est plus élevée pour les longues chaînes.

La catalyse métallocène fournit des polypropylènes à distribution de masse étroite et permet aussi de synthétiser des produits bimodaux qui de plus ont des stéréorégularités comparables [61]. Alors qu'aucune modification morphologique n'est observée dans des polypropylènes à distribution étroite de masses, l'introduction d'une distribution de temps de relaxation dans le fondu en ajoutant un faible pourcentage de longues chaînes (distribution bimodale) induit des structures orientées sous écoulement (observations *post mortem*).

II.1.2 Interprétations, modèles

Hors écoulement, différents formalismes ont été proposés pour décrire la cinétique de cristallisation. Sous l'action d'un cisaillement, des modifications importantes de vitesse, mais apparemment pas de mécanismes, ont été constatées par rapport à la cristallisation statique, ce qui pourrait légitimer l'extension de théories hors écoulement. Toutefois, les tentatives d'interprétation par les théories hors écoulement de cinétique globale [30, 109, 121] ou de germination [135] se sont heurtées à des échecs et de nouveaux modèles sont nécessaires pour décrire et prédire les cinétiques de cristallisation.

II.1.2.1 Théories de la cristallisation en condition statique

La cristallisation en condition statique constitue toujours une référence, tant pour les données expérimentales que les modèles, pour des études plus complexes telles que les cristallisations en écoulement. Nous rappelons dans un premier temps les modèles cinétiques classiquement admis pour décrire la cristallisation statique. La cristallisation des polymères semi-cristallins procède en deux étapes :

- la germination, qui est la phase d'apparition d'entités ayant l'organisation du cristal au sein de la phase liquide ;
- la croissance, développement des germes en structures cristallines.

Pour décrire le développement de morphologies, deux approches sont utilisées :

- les théories qui décrivent les étapes de germination et de croissance ;
- les théories de cinétique globale.

a) Théories classiques

Les théories classiques de la germination dans les transformations liquide-solide considèrent la formation, au sein du liquide, de zones dans lesquelles l'organisation des atomes ou molécules est celle du cristal. Ces zones sont appelées germes et leur apparition s'accompagne d'une variation d'enthalpie libre ΔG . Pour un germe de volume supérieur à un volume critique (qui correspond à la variation d'enthalpie libre maximale ΔG^*), la probabilité de croissance est supérieure à la probabilité de décroissance. Le germe aura dans ce cas une grande probabilité de donner naissance à une phase cristalline. Ces théories basées sur des critères énergétiques ont été adaptées au cas des cristaux polymères. A cause de la forte anisotropie des cristaux polymères, les germes sont supposés être constitués par

II Influence d'un cisaillement sur la cinétique de cristallisation

assemblage d'entités parallélépipédiques comme représenté sur la figure II.6. Deux modes de germination sont distingués :

- La germination **homogène**, qui fait apparaître une organisation cristalline au sein du polymère sans intervention d'un corps étranger ;
- la germination **hétérogène**, qui nécessite la présence d'une surface d'un corps étranger qui favorise le dépôt des segments de chaînes macromoléculaires.

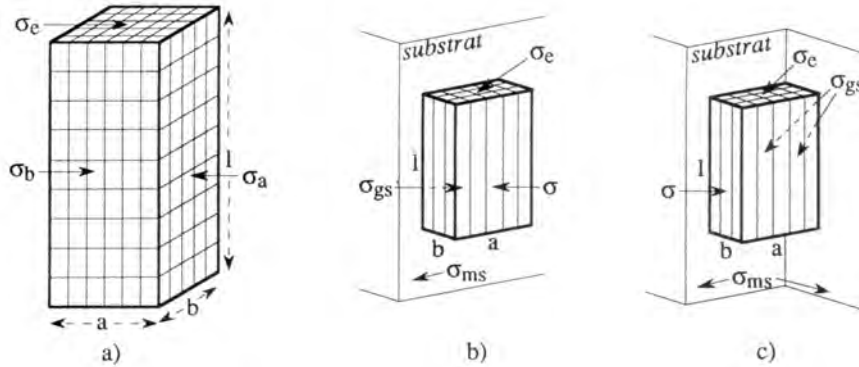


FIGURE II.6 – Types de germes cristallins. (a) germe primaire; (b) germe secondaire substrat plan; (c) germe tertiaire substrat à marche.

Le germe primaire de la figure II.6(a) correspond à la germination homogène, alors que les germes secondaire et tertiaire (figure II.6(b) et (c)) correspondent à la germination hétérogène sur un substrat respectivement plan et à marche.

Germination homogène. A toute température inférieure à la température d'équilibre thermodynamique, il existe une taille de germe critique. Si le germe formé a une taille inférieure à celle du germe critique, il est instable. En revanche, un germe de taille supérieure pourra croître, on parle de germe actif. L'apparition d'un germe primaire induit une variation d'enthalpie libre :

$$\Delta G = 2al\sigma_b + 2bl\sigma_a + 2ab\sigma_e - abl\Delta g \quad (\text{II.1})$$

Les dimensions du germe critique sont obtenues par annulation des dérivées partielles de ΔG par rapport à a, b et l :

$$a^* = \frac{4\sigma_a}{\Delta g} \quad b^* = \frac{4\sigma_b}{\Delta g} \quad l^* = \frac{4\sigma_e}{\Delta g} \quad (\text{II.2})$$

L'enthalpie libre du germe critique est alors :

$$\Delta G^* = \frac{32\sigma_a\sigma_b\sigma_e}{(\Delta g)^2} \quad (\text{II.3})$$

La vitesse de germination homogène (c'est-à-dire la vitesse de formation des germes actifs par unités de volume et de temps) a été décrite par l'équation de Turnbull et Fisher [122] :

$$I = N_0 \frac{kT}{h} \exp \left[-\frac{\Delta G^*}{kT} \right] \exp \left[-\frac{\Delta G_t}{kT} \right] \quad (\text{II.4})$$

N_0 est la densité de germes potentiels, ΔG_t est l'enthalpie libre de transport qui intervient dans le processus de diffusion. Chacun des termes exponentiels varie en sens inverse avec la température, si bien que la vitesse de germination va passer par un maximum. La figure II.7 représente la variation de la vitesse de germination avec la température.

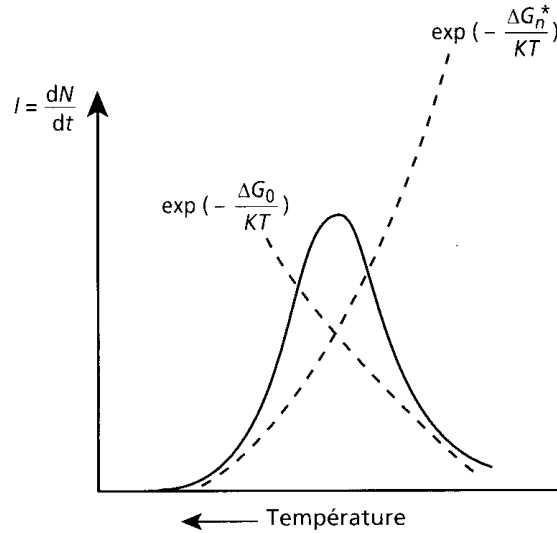


FIGURE II.7 – Vitesse de germination en fonction de la température [93].

La germination homogène est très difficile à mettre en évidence, pour les expériences de laboratoire, et surtout dans les procédés. Dans le cas du polyéthylène, elle a été étudiée par Barham *et al.* [6]. Ces études montrent que la germination homogène n'est observée qu'à très grande surfusion ($T_c < 85^\circ\text{C}$) et dans des conditions très spécifiques, sur des dispersions de fine gouttelettes où les impuretés sont séparées par centrifugation. Toutes les études expérimentales de cristallisation massive à partir de l'état fondu au dessus de 85°C portent sur la germination hétérogène.

Germination hétérogène. Binsbergen [8] a proposé une théorie de la germination hétérogène des polymères directement dérivée des théories classiques de la germination. Dans le cas d'une germination sur un substrat plan, deux énergies de surface supplémentaires sont à définir par rapport à la germination homogène : σ_{ms} correspondant à l'interface substrat/polymère fondu et σ_{gs} correspondant à l'interface substrat/germe. L'enthalpie libre de formation du germe de l'équation II.1 est donc modifiée (ici $\sigma_a = \sigma_b = \sigma$) :

$$\Delta G = al\Delta\sigma + 2bl\sigma + 2ab\sigma_e - abl\Delta g \quad (\text{II.5})$$

où :

$$\Delta\sigma = \sigma + \sigma_{gs} - \sigma_{ms} \quad (\text{II.6})$$

II Influence d'un cisaillement sur la cinétique de cristallisation

A forte surfusion, l'épaisseur du germe critique est supposée monomoléculaire, $b^* = b_0$. L'enthalpie libre du germe critique vaut alors :

$$\Delta G^* = \frac{4b_0\sigma\sigma_l}{\Delta g - \Delta\sigma/b_0} \quad (\text{II.7})$$

La thermodépendance de ΔG^* est donc modifiée par rapport aux résultats de germination homogène (dépendance en $1/(\Delta g)^2$ dans l'équation II.3). La vitesse de germination est reliée à cette enthalpie libre d'activation, et la thermodépendance obtenue pour la germination hétérogène permet de décrire les observations expérimentales de cristallisation des polymères (dans les domaines de T_c usuels).

b) Mécanisme séquentiel

Les théories cinétiques de germination hétérogène et de croissance cristalline des polymères sont supposées décrire des phénomènes interfaciaux séquentiels. Historiquement, les premiers développements de cette approche séquentielle, dus à Lauritzen et Hoffman [68] en 1960, ont concerné la phase de croissance cristalline.

Croissance cristalline. La croissance des sphérolites, selon cette théorie, procède par dépôt de germes secondaires (premier bloc) et tertiaires (blocs suivants) sur les surfaces latérales du cristal préexistant (voir figure II.8). Contrairement aux théories classiques, les dimensions latérales des germes secondaires et tertiaires sont dans ce cas fixées et directement liées aux paramètres cristallins du polymère. Dans ce cas, la vitesse de croissance radiale G en condition isotherme T est constante au cours du temps, c'est la principale justification d'un processus interfacial par rapport à un phénomène de diffusion. Elle prend la forme suivante :

$$G(T) = G_0 \exp\left[-\frac{\Delta G_t}{kT}\right] \exp\left[-\frac{K_g}{T\Delta T}\right] \quad (\text{II.8})$$

ΔT est la surfusion ($=T^0 - T$). Suzuki et Kovacs [116] ont proposé une expression de l'enthalpie libre de transport ΔG_t des segments vers le site de germination, valable pour de nombreux polymères :

$$\frac{\Delta G_t}{kT} = \frac{U^*}{R(T - T_\infty)} \quad (\text{II.9})$$

avec $T_\infty = T_g - 30^\circ\text{C}$ et $U^* = 1500$ kcal/mol. Pour le polypropylène isotactique, la température de transition vitreuse T_g vaut -21°C . Ce type de loi a permis de décrire la thermodépendance de la vitesse de croissance des polymères semi-cristallins.

La constante K_g est caractéristique du mécanisme de dépôt interfacial :

$$K_g = \frac{Yb\sigma\sigma_e T^0}{k\Delta H^0} \quad (\text{II.10})$$

Y est une constante caractéristique du régime de croissance, b est l'épaisseur du segment macromoléculaire déposé, σ et σ_e sont les énergies de surface latérale et d'extrémité.

Trois régimes de croissance sont distingués, selon la température de cristallisation considérée (voir figure II.8), les régimes I et II ont été proposées en 1975 [43] et le régime III

en 1983 [42]. Les régimes I (à faible surfusion) et III (à forte surfusion) correspondent à une cinétique contrôlée par une germination secondaire ($Y=4$), alors que le régime II (surfusion intermédiaire) correspond à une compétition entre germination secondaire et tertiaire ($Y=2$). Ces régimes de croissance cristalline ont été mis en évidence expérimentalement pour de nombreux polymères, ce qui conforte le mécanisme interfacial comme fondamental pour comprendre la formation lamellaire dans les polymères semi-cristallins.

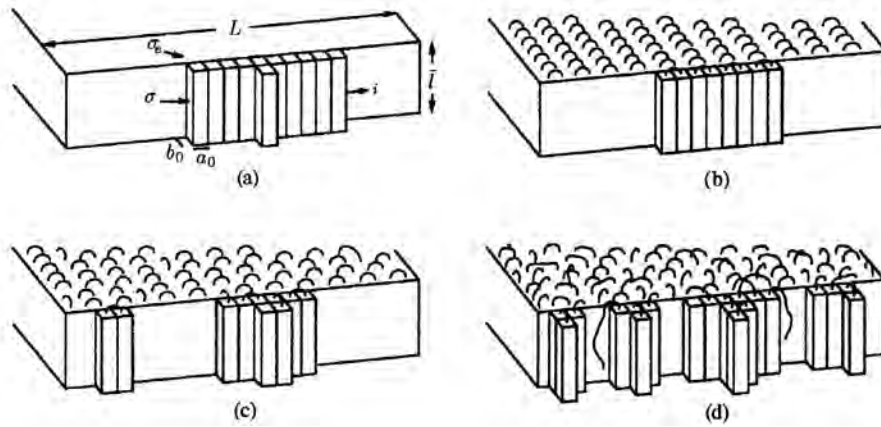


FIGURE II.8 – Régimes de croissance de la théorie cinétique de Lauritzen-Hoffman : (a) mécanismes de dépôt ; (b) Régime I ; (c) Régime II ; (d) Régime III.

Germination hétérogène. Dans le cas d'un processus itératif, le germe ne peut être décrit que lors de la formation de la première strate. Binsbergen [8] a proposé une théorie de la germination hétérogène dérivée des théories de la croissance cristalline (Hoffman et Lauritzen [68]). La variation d'enthalpie libre associée au dépôt du premier bloc cristallin (germe secondaire) sur un substrat plan devient :

$$\Delta G = a_0 l \Delta \sigma + 2b_0 l \sigma + 2a_0 b_0 \sigma_e - a_0 b_0 l \Delta g \quad (\text{II.11})$$

$$= \Delta G' + 2b_0 l \sigma \quad (\text{II.12})$$

$\Delta G'$ est la variation d'énergie libre associée au dépôt des blocs suivants. La germination se produit seulement si l'addition de blocs conduit à une diminution de $\Delta G'$, soit une condition sur la hauteur des blocs cristallins :

$$l > \frac{2\sigma_e}{\Delta g - \Delta \sigma / b_0} \quad (\text{II.13})$$

Il y a donc une grande parenté entre la germination hétérogène et la croissance cristalline. Ces théories prédisent que le processus est séquentiel et interfacial.

II Influence d'un cisaillement sur la cinétique de cristallisation

c) Cinétique globale

Dans les théories de la cinétique globale, l'objectif est de prédire l'évolution, au cours du temps, de la fraction volumique de polymère transformé $\alpha(t)$. Il s'agit donc d'une description globale du phénomène de cristallisation, mais qui prend en compte les vitesses de germination et de croissance et des considérations géométriques. Cette théorie ne permet pas de remonter directement à la germination et à la croissance cristalline. L'expression la plus utilisée a été proposée par Avrami [5]. Pour une cristallisation isotherme, la théorie d'Avrami prend la forme simplifiée :

$$\begin{aligned}\alpha(t) &= 1 - \exp(-k(T)t^n) \\ \ln(-\ln(1 - \alpha)) &= \ln k(T) + n \ln t\end{aligned}\quad (\text{II.14})$$

k et n sont les coefficients cinétiques du modèle, ils dépendent des paramètres élémentaires décrivant la germination et la croissance. Dans le cas d'une croissance sphérolitique, le coefficient n est égal au maximum à 4 (pour une germination sporadique dans le temps). La constante de vitesse $k(T)$ est liée à la densité de germes $N_0(T)$ (germination instantanée) et à la vitesse de croissance $G(T)$ dans le cas de morphologies sphérolitiques par la relation :

$$k(T) = \frac{4}{3}\pi N_0(T)G(T)^3 \quad (\text{II.15})$$

Lors d'expériences de cristallisation anisothermes à vitesse de refroidissement \dot{T} constante, l'évolution du taux de transformation a été prédite par Ozawa [92] :

$$\begin{aligned}\alpha(T, \dot{T}) &= 1 - \exp\left(-\frac{\chi(T)}{|\dot{T}|^n}\right) \\ \ln(-\ln(1 - \alpha)) &= \ln \chi(T) - n \ln |\dot{T}|\end{aligned}\quad (\text{II.16})$$

Une autre écriture de la théorie générale de cinétique globale, établie par Schneider *et al.* [106], a été utilisée et modifiée par certaines équipes pour proposer des modèles de cristallisation induite par cisaillement. Elle fait intervenir des paramètres caractérisant la structure sphérolitique, incluant les caractéristiques géométriques, régis par une série d'équations différentielles.

II.1.2.2 Influence de l'écoulement

Comme les lois cinétiques de la cristallisation statique permettent une très bonne description de la plupart des phénomènes observés, l'approche la plus naturelle de description de la cristallisation induite par cisaillement consiste à employer directement les théories cinétiques. Cependant, que ce soit pour les cinétiques globales ou la vitesse de germination, les valeurs trouvées pour les paramètres des modèles n'ont pas de sens physique simple (coefficient d'Avrami nettement supérieur à 4, énergies de surface modifiées).

La modélisation la plus simple d'un écoulement sur la cinétique de cristallisation considère que l'écoulement perturbe la conformation des molécules à l'état fondu mais pas les mécanismes de cristallisation. Cette approche découplée concentre l'analyse sur le calcul

conformationnel et la variation d'enthalpie libre, *via* l'entropie, qui en résulte. Les théories classiques de germination et de croissance ou de cinétique globale sont ensuite utilisées. La diminution d'entropie de l'état fondu, due à l'écoulement, induit une augmentation de l'enthalpie libre, augmente la température d'équilibre thermodynamique et la cinétique de cristallisation. Des perturbations de l'état initial ont ensuite été proposées. Cette approche découplée suppose que les mécanismes de cristallisation ne sont pas fondamentalement modifiés. L'écoulement de cisaillement a pour seul effet de modifier la conformation du polymère fondu, d'une pelote statistique à un système orienté. Les théories classiques de germination/croissance ou de cinétique globale sont ensuite utilisées. Il s'agit donc dans ces théories de décrire l'orientation des chaînes macromoléculaires due à l'écoulement. La variation d'entropie ΔS est généralement choisie pour décrire l'état du système perturbé. Cette description s'appuie sur les théories de l'orientation moléculaire. La diminution d'entropie conformationnelle entraîne une augmentation de la variation d'énergie libre (équation II.17) et par conséquent une augmentation des vitesses de germination et de croissance.

$$\Delta G = \Delta G_{statique} + \Delta G_{écoulement} \quad (\text{II.17})$$

a) Modèles de réseaux caoutchoutiques

Par analogie avec les théories développées pour décrire les réseaux caoutchoutiques [28], certains auteurs ont cherché à quantifier la diminution d'entropie du système. Contrairement aux points de réticulation dans les caoutchoucs, les points de jonction dans les polymères fondus (les enchevêtrements) sont temporaires. Il a donc fallu introduire dans les théories de l'élasticité caoutchoutique des paramètres représentant la création et la destruction des enchevêtrements. La variation d'entropie, en considérant une déformation affine, est directement reliée au taux d'étirage et au nombre de chaînons gaussiens par unité de volume [57]. La description proposée par Gaylord et Lohse [35] semble être celle qui permet le mieux de rendre compte des phénomènes observés expérimentalement (notamment la structure shish-kebab).

b) Modèles moléculaires

La plupart des modèles proposés à l'heure actuelle pour estimer la variation d'entropie ou d'énergie libre due à l'écoulement s'appuient sur des théories moléculaires de description des chaînes de polymères. Le modèle le plus simple est celui de l'haltère élastique, initialement introduit par Bird [10]. Il a été utilisé par Bushman et McHugh [12] et Tribout [120]. La variable d'état de ce modèle est la fonction de distribution des conformations, qui suit une équation de continuité à résoudre pour déterminer la variation d'énergie libre. La force élastique associée à l'haltère suit la forme simplifiée du modèle FENE (Finitely Extensible Non Linear Elastic) proposée par Peterlin [95]. Les paramètres requis pour cette analyse sont un temps caractéristique de relaxation et le paramètre d'adimensionalisation du modèle FENE-P. Un tel modèle permet de prédire une augmentation de vitesses de croissance observée expérimentalement [121]. En revanche, il n'explique pas les fortes augmentations de densité de germes. L'approche de McHugh [75] pour des polymères en

II Influence d'un cisaillement sur la cinétique de cristallisation

solution est légèrement différente, dans la mesure où en plus de modifier l'enthalpie libre volumique, il n'utilise pas la même forme de la vitesse de germination en condition statique et sous écoulement. Il adopte pour cela l'expression de l'enthalpie libre du germe critique ΔG^* due à Flory [28]. Doufas et McHugh [22] ont ensuite modifié l'approche initiale. Le système est modélisé de manière biphasique : la phase amorphe est décrite par une collection d'haltères élastiques, alors que les cristallites sont traités comme des bâtonnets rigides. Ce modèle a par ailleurs été utilisé pour décrire la cristallisation dans les procédés de mise en forme (injection et soufflage de gaine).

c) Modèle de reptation

Récemment, Coppola *et al.* [16] ont utilisé le modèle de Doi-Edwards [21] pour calculer la variation d'énergie libre associée à l'écoulement. Un temps d'induction est ensuite défini comme le rapport des vitesses de germination (pas de modification du terme préexponentiel des théories classiques). Ce modèle moléculaire représente mieux le comportement rhéologique des polymères que l'haltère élastique. Notamment, à de faibles vitesses de déformation (relativement aux temps de Rouse), la pelote est orientée mais pas étirée localement, l'orientation locale intervient aux grandes déformations. Ainsi, par rapport aux modèles basés sur une description d'haltère élastique, le modèle de Coppola prédit un effet moindre et plus en relation avec les observations (notamment celles de Nieh *et al.* [88] figure II.9) de l'écoulement sur la réduction du temps d'induction.

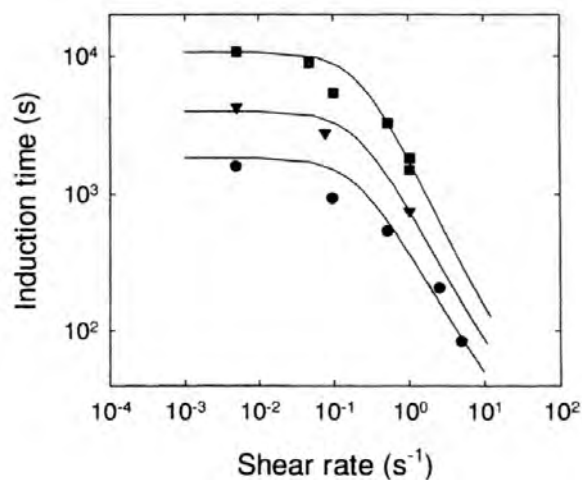


FIGURE II.9 – Modèle de Coppola *et al.*[16] Comparaison des prédictions avec les expériences de Nieh *et al.*

La réduction du temps d'induction ne suit plus une loi puissance à fortes valeurs du nombre de Deborah, il y a une forme de saturation. Le modèle prédit par ailleurs un effet plus important de l'élongation que du cisaillement sur la réduction du temps d'induction. Les paramètres d'entrée du modèle sont le temps de désengagement du tube (temps

de relaxation) et la masse entre enchevêtrements, ils sont normalement accessibles expérimentalement. Cette approche s'est pour l'instant malheureusement réduite à la prédiction de temps d'induction.

d) Modèles phénoménologiques

L'inconvénient majeur des modèles précédents est de ne proposer aucune description des structures semi-cristallines finales. Or ce sont ces données qui intéressent particulièrement les industriels. D'autres types de modèles sont donc apparus, ils s'appuient sur des observations expérimentales. L'équipe de Eder et Janechitz-Kriegl [69, 26] a ainsi proposé un modèle basé sur des modifications de morphologies observées. Les équations différentielles de Schneider sont modifiées par une approche cinématique. Zuidema [139] s'inspire du modèle d'Eder pour construire le modèle appelé S_{J_2} . Si la méthode est similaire, l'approche est cependant différente car le modèle S_{J_2} repose sur un modèle rhéologique (modèle intégral de Leonov). Ces modèles présentent l'avantage de bien décrire les phénomènes observés expérimentalement, notamment les morphologies. Néanmoins, ils dépendent de paramètres ajustables.

II.2 Cristallisation du polypropylène

II.2.1 Morphologies

II.2.1.1 Cristallisation statique

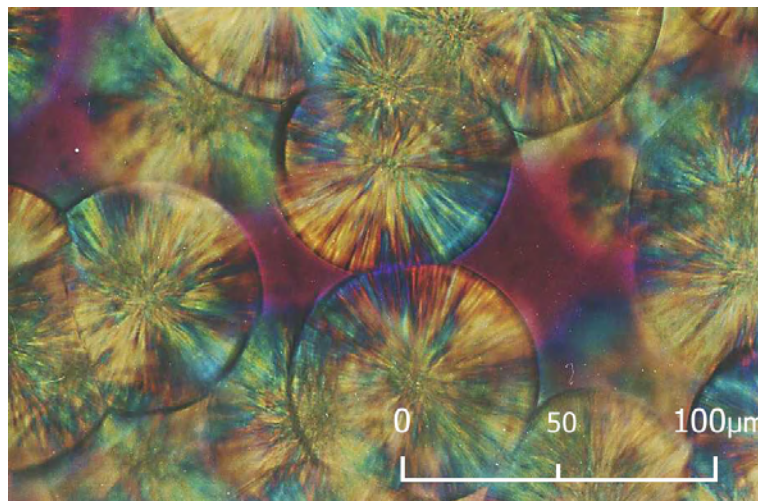


FIGURE II.10 – Morphologies développées en cours de cristallisation isotherme du polypropylène 3030BN1 à $T_c=136^\circ\text{C}$.

La photographie de la figure II.10, obtenue par microscopie optique au cours d'une cristallisation isotherme en condition statique, sert de référence pour les expériences en ci-

II Influence d'un cisaillement sur la cinétique de cristallisation

saillement. Les sphérolites en croissance dans le polypropylène 3030BN1 à 136°C ont un diamètre moyen de l'ordre de 60 μm , ce diamètre peut atteindre plusieurs centaines de microns pour des températures de cristallisation supérieures à 136°C.

La figure II.11 montre la cinétique de cristallisation à 136°C suivie par DLI et les morphologies observées par microscopie optique au cours de la cristallisation. On constate que même lorsque l'intensité lumineuse dépolarisée est faible, des sphérolites sont déjà en croissance au sein du polymère liquide. Cette observation peut être mise en parallèle avec les résultats obtenus par le groupe de Salerno [89] sur des suivis de cristallisation par rhéologie : ils observent des sphérolites en croissance avant que les modules dynamiques augmentent, une taille et une densité critiques sont nécessaires pour que les objets soient connectés et modifient la rhéologie.

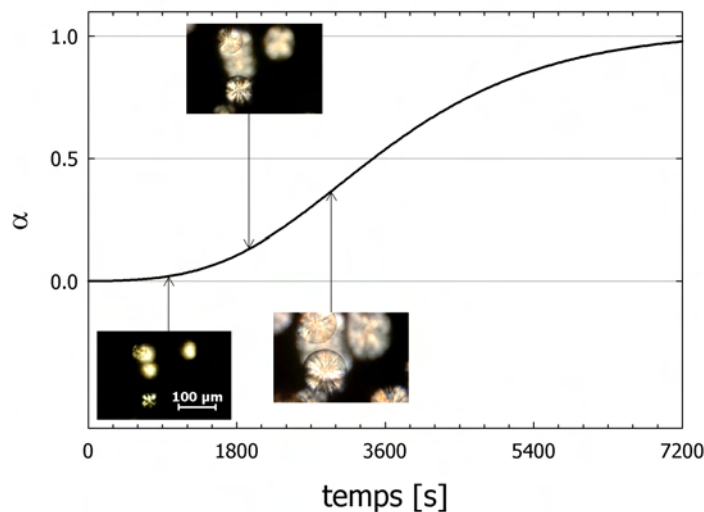


FIGURE II.11 – Evolution des morphologies au cours de la cristallisation statique du polypropylène 3030BN1 à $T_c=136^\circ\text{C}$.

II.2.1.2 Germination de surface

Il n'y a apparemment pas de localisation spécifique de la cristallisation en condition statique. Des coupes réalisées sur des échantillons permettent d'observer l'organisation dans l'épaisseur. Préalablement aux expériences réalisées avec la platine chauffante Mettler modifiée, les lames de verre sont nettoyées avec plusieurs solvants organiques, donc la principale source de germination de surface est la composition chimique du verre et ses interactions avec le polypropylène. Les lames de la platine Linkam sont elles en quartz, ce qui modifie la nature des interactions avec le polypropylène, mais pas la germination.

Les analyses morphologiques après cristallisation ont été effectuées sur des coupes, d'épaisseur 5 μm . La cristallisation en condition statique du polypropylène dans la platine chauffante modifiée conduit à une germination de surface très faible vis-à-vis de ce qui cristallise

à coeur de l'échantillon (voir coupe de la figure II.12(a)). En revanche, l'application d'un cisaillement augmente fortement l'importance de la germination de surface, comme observé sur la coupe de la figure II.12(b) pour un échantillon cisailé 30s à $0,6\text{s}^{-1}$. On observe de plus des sphérolites de phase β .

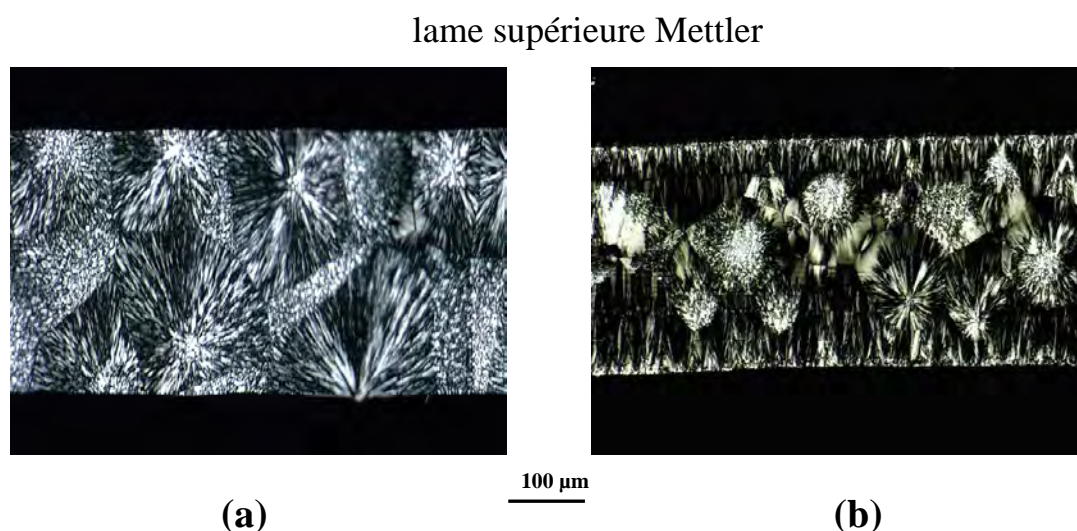


FIGURE II.12 – Coupes de polypropylène 3030BN1 cristallisé dans la platine Mettler modifiée à 136°C (a) en condition statique et (b) après cisaillement 30s à $\dot{\gamma}=0,6\text{s}^{-1}$.

Le comportement en germination est le même dans la platine Linkam. En condition statique, il y a une faible germination de surface II.13(a). Des zones transcristallines apparaissent systématiquement en surface de l'échantillon lorsqu'un cisaillement est appliqué II.13(b).

Ainsi, les mesures d'intensité lumineuse du paragraphe suivant vont surtout concerner au début de la cristallisation le développement de morphologies à partir de la surface de l'échantillon. Par conséquent, les courbes d'intensité lumineuse ne peuvent pas être totalement interprétées comme une description quantitative de la croissance cristalline au sein d'un volume semi-infini. Lorsqu'on étudie surtout les premiers stades de la cristallisation par diffusion de la lumière, c'est en revanche des phénomènes à coeur de l'échantillon que l'on observe. Le lien entre les phénomènes observés pendant les premiers stades et pendant la phase de croissance sera donc qualitatif. Il faut noter que le problème de l'importance de la germination de surface sous cisaillement n'est généralement pas analysé dans les études de la littérature. Dans tous les cas où la germination de surface a été recherchée elle a été observée [48], il s'agit donc certainement d'un phénomène général produit par le cisaillement.

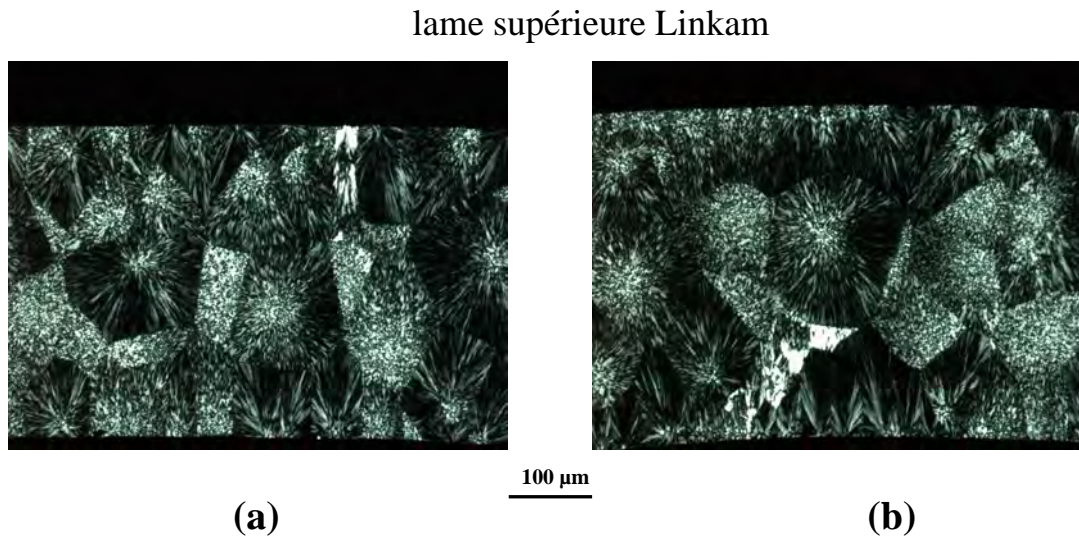


FIGURE II.13 – Coupes de polypropylène 3030BN1 cristallisé dans la platine Linkam à 136°C (a) en condition statique (b) et après cisaillement 30s à $\dot{\gamma}=0,5\text{s}^{-1}$. Les coupes sont faites dans la zone d'observation de la Linkam, selon la direction orthoradiale.

II.2.1.3 Modification des morphologies

Les conditions de déformation imposées dans les expériences n'induisent pas, en général, de modification détectable (par microscopie optique, par diffusion de lumière ou analyse cinétique) de la morphologie sphérolitique. Cependant, des expériences réalisées à des taux de cisaillement plus élevés ont permis d'observer des morphologies allongées dans la direction de l'écoulement (voir cliché de la figure II.14). Cette observation confirme d'une part la sensibilité à l'écoulement du matériau choisi pour l'étude, et d'autre part des résultats rapportés dans la littérature. Les conditions d'obtention de telles modifications morphologiques dépendent fortement de la température de cristallisation. Ainsi, à 136°C, il faut appliquer un taux de cisaillement de 10s^{-1} ($t_S=6\text{s}$) pour observer des structures alignées, alors que ces morphologies sont observées dès 2s^{-1} ($t_S=30\text{s}$) pour une cristallisation à 132°C. Nous verrons plus loin que le taux de cisaillement est un paramètre de l'écoulement plus efficace que la durée t_S . Pour comparer l'intensité de l'écoulement à différentes températures, on peut utiliser le nombre adimensionnel de Deborah $De=\lambda_m\dot{\gamma}$. Ainsi, les modifications morphologiques se produisent lorsque pour $De=85$ à 136°C et pour $De=20$ à 132°C. Ces expériences semblent indiquer que ce n'est pas uniquement ce paramètre de la rhéologie du polymère surfondu qui gouverne la transition entre structure sphérolitique et morphologies modifiées.

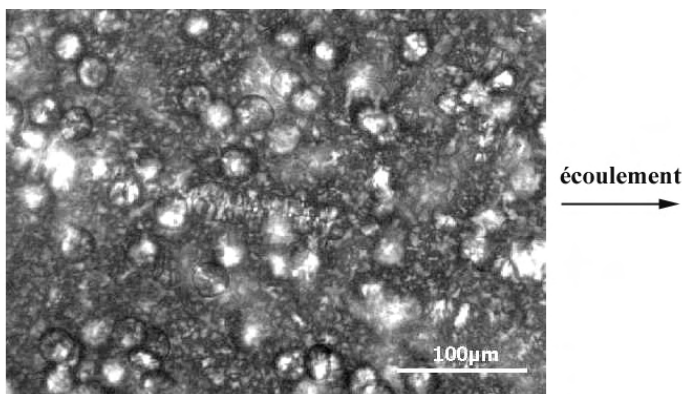


FIGURE II.14 – Alignement de morphologies au cours de la cristallisation du polypropylène 3030BN1 à $T_c=136^\circ\text{C}$, après cisaillement $\dot{\gamma}=10\text{s}^{-1}$ pendant 6s.

II.2.2 Vitesses de croissance

II.2.2.1 Cristallisation statique

Les vitesses de croissance en condition isotherme sont déterminées par mesures de l'évolution du rayon des sphérolites en fonction du temps de cristallisation. Des prises de vue à intervalles de temps réguliers ont été effectuées, grâce à une base de temps couplée à un appareil photographique.

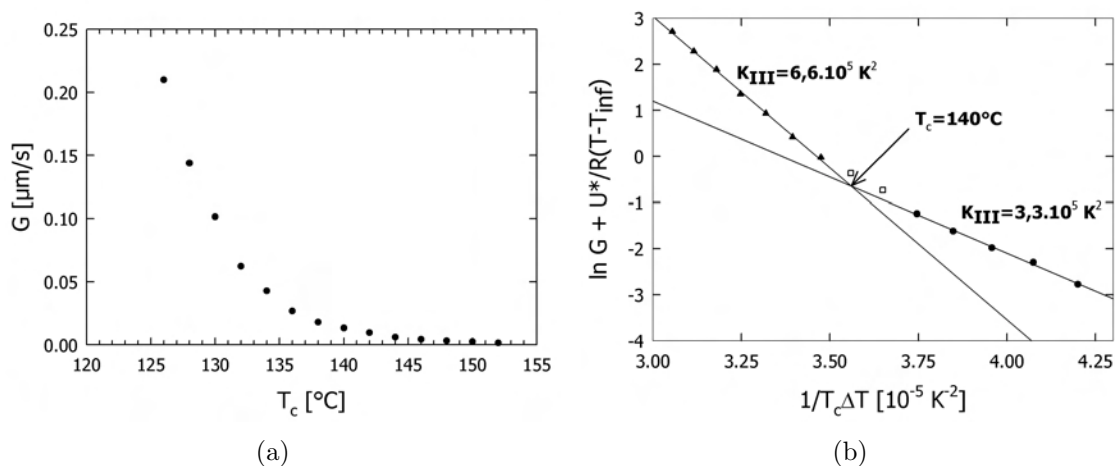


FIGURE II.15 – (a) Vitesses de croissance du 3030BN1. (b) Traitement par la théorie de Lauritzen-Hoffman.

La figure II.15(a) rapporte la variation de la vitesse de croissance mesurée pour le PP 3030BN1 en fonction de la température de cristallisation, comprise entre 126 et 152°C.

II Influence d'un cisaillement sur la cinétique de cristallisation

D'après les équations II.8 et II.9 :

$$\ln G(T) + \frac{U^*}{R(T - T_\infty)} = \ln G_0 - \frac{K_g}{T\Delta T} \quad (\text{II.18})$$

D'où la dépendance linéaire observée sur la figure II.15(b), en retenant pour T_0 la valeur 208°C. On distingue bien les régimes de croissance III (avant 140°C) et II (après 140°C) avec un rapport de 2 entre les deux constantes K_g , conformément aux prédictions du modèle de Lauritzen et Hoffman. Toutes les cristallisations réalisées à une température inférieure ou égale à 140°C s'effectueront en régime III dans lequel le dépôt de germes secondaires contrôle la cinétique de croissance.

II.2.2.2 Effet du cisaillement

L'analyse morphologique a montré que l'application d'un cisaillement conduit à une importante germination de surface, mais que les morphologies à coeur restent sphérolitiques. Par conséquent, l'observation des sphérolites à coeur est compliquée par le développement des morphologies dans les zones surfaciques. De plus, l'augmentation de la densité de germes diminue le temps disponible pour la mesure des dimensions avant rencontre des sphérolites.

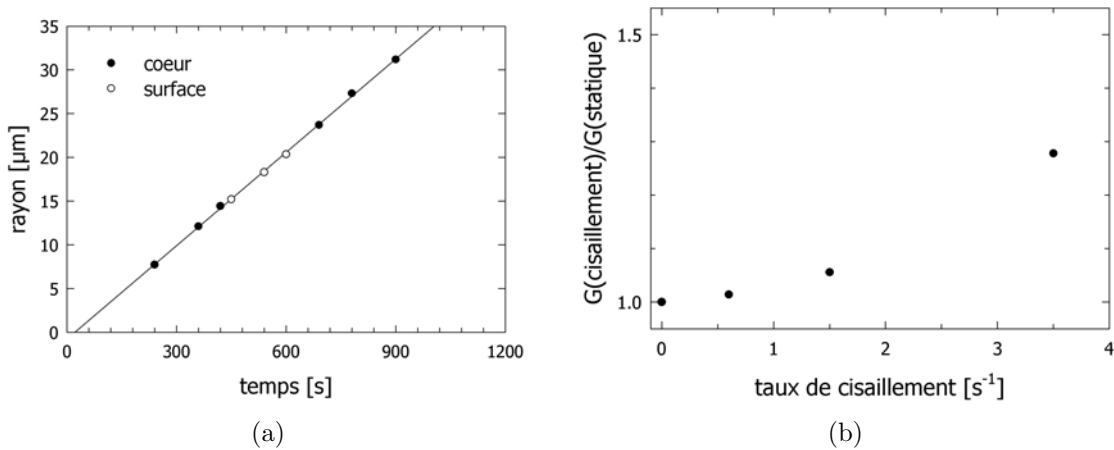


FIGURE II.16 – (a) Croissance des sphérolites dans le volume et en surface d'un échantillon de 3030BN1 ($T_c=136^\circ\text{C}$; $\dot{\gamma}=0,6 \text{ s}^{-1}$; $t_S=30\text{s}$) (b) Influence du taux de cisaillement sur la vitesse de croissance (cisaillement $t_S=30\text{s}$ ou maximal).

Tout d'abord, nous avons cherché à comparer les vitesses de croissance en surface et à coeur de l'échantillon. Cette comparaison est seulement possible à faible taux de cisaillement, c'est-à-dire quand la germination de surface n'est pas trop importante. Si la densité de germes devient très forte en surface, la vitesse de croissance reste la même que celle des morphologies qui se développent dans le volume (figure II.16(a)). De plus, la taille des entités croissantes est la même, ce qui indique qu'elles se sont formées au même instant et

que cet instant est postérieur à la fin de l'application du cisaillement. Il s'agit donc d'un cisaillement suivi par la germination et la croissance. Ce résultat confirme enfin la très bonne homogénéité thermique dans l'épaisseur de la platine Mettler modifiée.

L'application d'un cisaillement augmente la vitesse de croissance, mais très faiblement, et de manière significative seulement pour des taux de cisaillement supérieurs à $2\text{-}3\text{ s}^{-1}$. Le rapport des vitesses de croissance après et sans cisaillement est en effet de 1,3 à $3,5\text{ s}^{-1}$ (figure II.16(b)). Comparativement aux effets sur la densité de germes, la phase de croissance du polypropylène de cette étude n'est donc que très peu modifiée. Les expériences de Tribout [121] sur un copolymère éthylène-propylène avec le même dispositif de cisaillement rapportent une augmentation de la vitesse de croissance à 136°C plus importante, mais cependant du même ordre : le rapport est de 1,6 entre la vitesse après cisaillement à 2 s^{-1} et en condition statique.

II.2.3 Cinétique globale et orientation globale

II.2.3.1 Cristallisation statique

La cinétique globale de cristallisation en condition isotherme est suivie par mesure de l'intensité de lumière dépolarisée (voir principe section I.5.2.3). La figure II.17(a) présente les évolutions du taux de transformation en fonction du temps pour plusieurs températures de cristallisation.

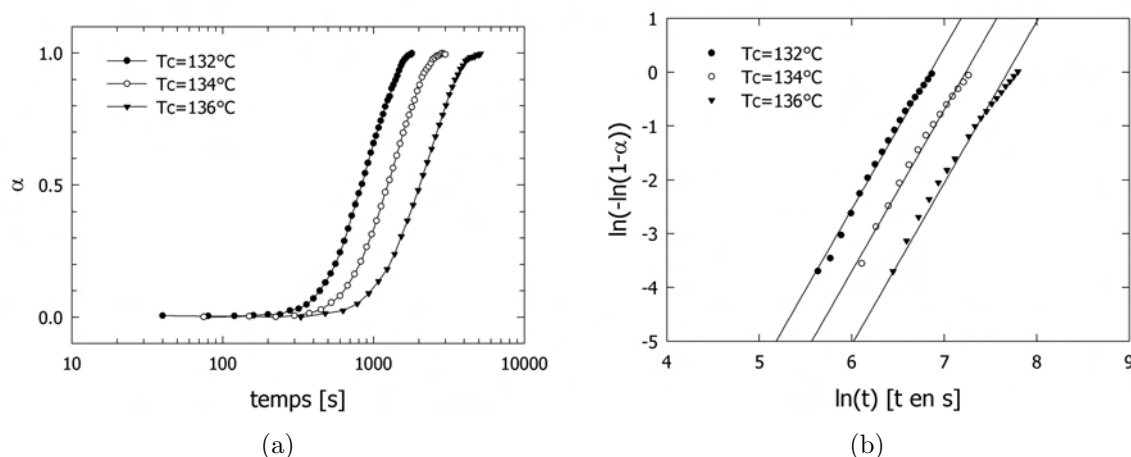


FIGURE II.17 – (a) Cinétiques globales de cristallisation isotherme du 3030BN1 à différentes températures. (b) Traitement d'Avrami.

L'analyse d'Avrami montre (figure II.17(b)) que la relation II.14 est valable pour des taux de transformation compris entre 2 et 60%. Le coefficient d'Avrami n est trouvé égal à $3,0 \pm 0,1$ dans ce domaine de température de cristallisation, ce qui, d'après le modèle d'Avrami pour des structures sphériques, suppose une germination instantanée. Ceci est

II Influence d'un cisaillement sur la cinétique de cristallisation

cohérent avec la faible distribution de taille observée par microscopie optique II.10 et avec une croissance sphérolitique à vitesse constante en condition isotherme. En fait, cette valeur est très souvent rapportée pour des polypropylènes isotactiques commerciaux [48, 134]. En fixant sa valeur à 3, on peut déterminer la constante cinétique (voir tableau II.1).

T_c [°C]	$k(T_c)$ [s ⁻³]
132	$1,19.10^{-9}$
134	$3,76.10^{-10}$
136	$9,66.10^{-11}$

TABLEAU II.1 – Constante cinétique du modèle d'Avrami à différentes T_c

La cristallisation anisotherme est suivie par DSC (principe page 45). Les échantillons sont chauffés jusqu'à 210°C à une vitesse constante de 10°C/min, maintenus 5 min à cette température puis refroidis jusqu'à 40°C à différentes vitesses de refroidissement (entre 0,3 et 80°C/min). L'évolution du taux de transformation est présentée figure II.18(a).

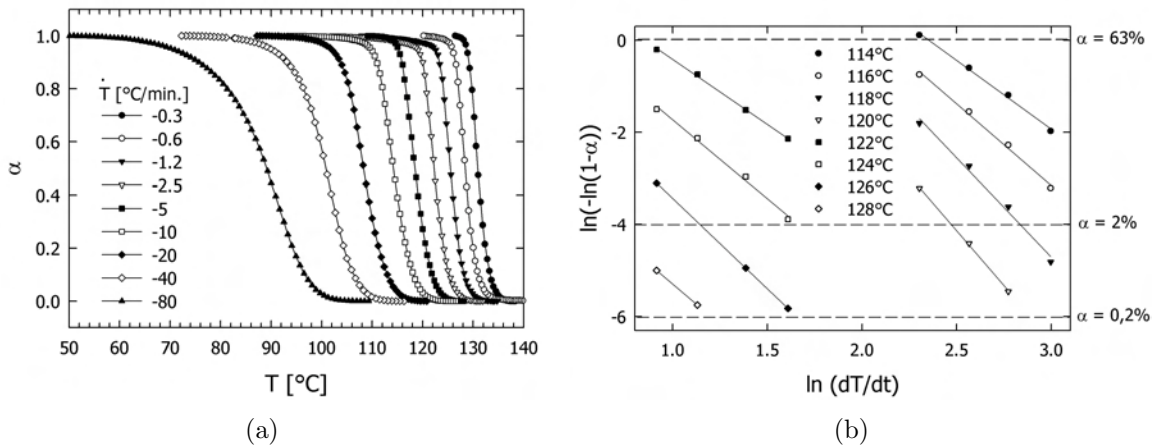


FIGURE II.18 – (a) Cinétiques globales de cristallisation anisotherme du 3030BN1 à vitesse de refroidissement constante. (b) Traitement d'Ozawa.

Pour l'analyse des paramètres cinétiques, nous nous sommes restreints à des valeurs de taux de transformation comprises entre 0,2 et 60% et à des vitesses de refroidissement comprises dans les deux domaines [2,5 ; 5°C/min.] et [10 ; 20°C/min.]. D'après l'équation II.16, on trace pour plusieurs températures l'évolution de $\ln(-\ln(1-\alpha))$ en fonction de $\ln|\dot{T}|$ (voir figure II.18(b)). Pour déterminer la fonction $\chi(T)$, on fixe le coefficient d'Avrami n à la valeur moyenne 3,5 des extrapolations linéaires de la figure II.18(b). Cette valeur est supérieure à celle obtenue pour les cristallisations isothermes, ce qui correspond proba-

blement à une légère modification du mode de germination (qui devient plus sporadique en anisotherme).

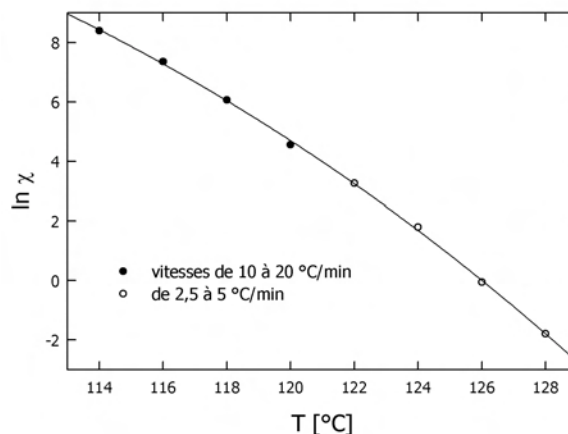


FIGURE II.19 – Interpolation polynomiale de $\ln \chi(T)$

La régression polynomiale de $\chi(T)$ de la figure II.19, valable pour $T \in [114; 128^\circ\text{C}]$ a pour équation :

$$\ln \chi(T) = 101 - 2,59 T + 0,029 T^2 \quad (\text{II.19})$$

II.2.3.2 Application d'un cisaillement

Conformément à tous les résultats de la littérature, nous observons une accélération de la cinétique globale de cristallisation par rapport à la condition statique lorsqu'un cisaillement est ou a été appliqué (figure II.20). L'influence des différents paramètres mécaniques de l'écoulement ($\dot{\gamma}$, t_S et t_0) est présentée dans les paragraphes suivants. Afin de déterminer si l'orientation globale des chaînes est le descripteur adéquat de l'accélération de cinétique observée, les expériences de cinétique globale sont comparées à l'évolution de la biréfringence sous écoulement.

a) Influence du taux de cisaillement

Dans les expériences présentées figure II.20, seul le taux de cisaillement est modifié à la température de cristallisation de 136°C . La cinétique globale de cristallisation est d'autant plus rapide que $\dot{\gamma}$ augmente.

Afin de quantifier la cinétique globale et sa dépendance vis-à-vis de $\dot{\gamma}$, une analyse d'Avrami est conduite. Les coupes ont montré que l'application d'un cisaillement à la température de cristallisation conduit de plus à une modification morphologique due à une importante germination de surface. En conséquence, la cinétique globale de cristallisation ne devrait pas *a priori* être décrite par une simple cinétique.

II Influence d'un cisaillement sur la cinétique de cristallisation

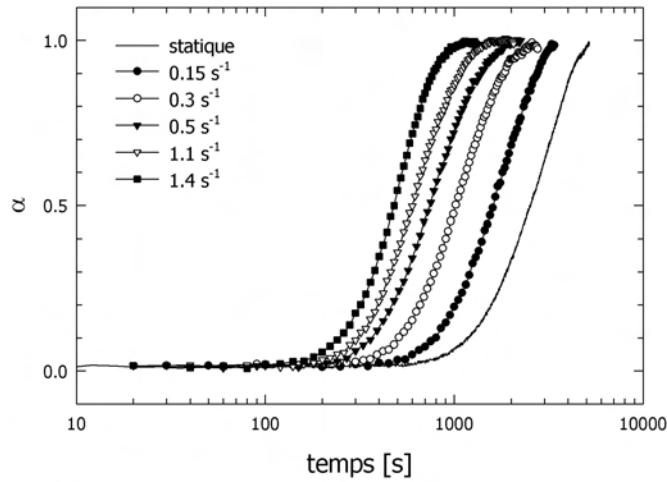


FIGURE II.20 – Cinétique globale. Cisaillement pendant $t_S=30s$ à partir de $t_0=0s$, $T_c=136^\circ C$.

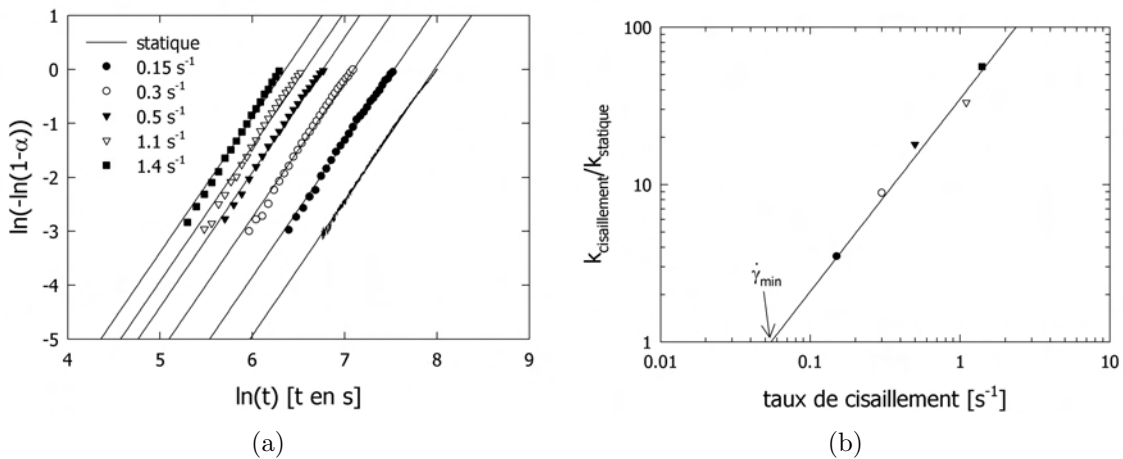


FIGURE II.21 – (a) Analyse d'Avrami des cinétiques globales de la figure II.20.(b) Evolution des constantes de vitesses k avec $\dot{\gamma}$.

Cependant, la figure II.21(a) montre qu'une cinétique simple permet encore de décrire la cinétique globale, dans une gamme de taux de conversion toutefois un peu moins large que pour les expériences en condition statique (de 5 à 60%). Pour des taux de transformation plus faible, la germination de surface domine, la valeur du coefficient d'Avrami est plus faible. Il est à noter que cette réduction de la fenêtre de taux de transformation entraîne une modification du coefficient d'Avrami en condition statique, qui passe de 3,0 à 2,5. Cette nouvelle valeur du coefficient d'Avrami n'est apparemment pas modifiée pour les expériences avec cisaillement II.21(a), ce qui confirme l'observation morphologique : les entités semi-cristallines en croissance à coeur de l'échantillon restent sphérolitiques. De plus, ce résultat confirme que la plus grande partie de la cinétique globale est sensible à

ce qui se passe à coeur de l'échantillon, une forte germination de surface devrait conduire en effet à une forte réduction du coefficient d'Avrami (à 1 dans le cas extrême d'une croissance rapidement colonnaire unidirectionnelle) par rapport à la cristallisation statique où la germination n'est pas localisée. Comme une même valeur de n permet de décrire les différentes cinétiques globales en condition statique et après cisaillement, les constantes de vitesses k peuvent être comparées.

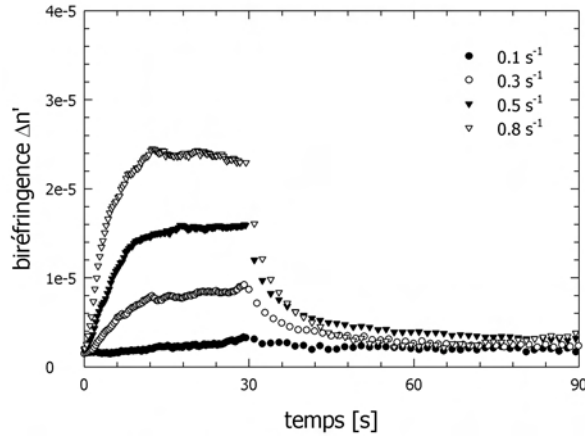


FIGURE II.22 – Orientation globale. $t_0=0s$; $t_S=30s$; $T_c=136^\circ C$.

La figure II.21(b) présente pour différents taux de cisaillement les valeurs de la constante de vitesse rapportée à la condition statique ($k_{\text{cisaillement}}/k_{\text{statique}}$) pour une même température de cristallisation. Le cisaillement est appliqué pendant 30s. Dans le domaine de taux de cisaillement exploré (qui correspond à des morphologies sphérolitiques à coeur), k varie avec $\dot{\gamma}$ selon une loi puissance :

$$k(\dot{\gamma}, t_S=30) \propto \dot{\gamma}^{1,22} \quad (\text{II.20})$$

L'application d'un cisaillement ne conduit à une augmentation de la constante de vitesse que lorsque le rapport porté figure II.21(b) est supérieur à 1. Ceci permet de définir un taux de cisaillement seuil $\dot{\gamma}_{\text{min}}$, en dessous duquel aucun effet significatif sur la cinétique globale n'est détecté. D'après la loi puissance précédente, $\dot{\gamma}_{\text{min}}=0,05 \text{ s}^{-1}$. L'inverse de ce taux de cisaillement minimal est du même ordre de grandeur mais plus faible que le temps de relaxation le plus long ($\lambda_0=52s$).

Les mesures de l'orientation globale sous et après écoulement par biréfringence lors d'expériences à différents taux de cisaillement (les autres paramètres t_0 et t_S sont fixes) sont présentées sur la figure II.22. Lorsqu'un cisaillement est appliqué, l'orientation globale augmente fortement pour atteindre rapidement une valeur plateau. Cette valeur plateau est d'autant plus élevée que le taux de cisaillement augmente. Pour caractériser cette relation, nous avons étudié l'évolution de la biréfringence au plateau en fonction du taux de cisaillement. Comme dans le cas de la constante de vitesse des cinétiques globales,

II Influence d'un cisaillement sur la cinétique de cristallisation

l'évolution de la biréfringence au plateau peut être décrite par une loi puissance, mais avec un exposant plus faible :

$$\Delta n' \propto \dot{\gamma}^{0,83} \quad (\text{II.21})$$

b) Influence de la durée du cisaillement

Le même type d'analyse peut être mené à taux de cisaillement fixé. Lorsque seule la durée du cisaillement augmente, les cinétiques globales sont de plus en plus rapides (figure II.23).

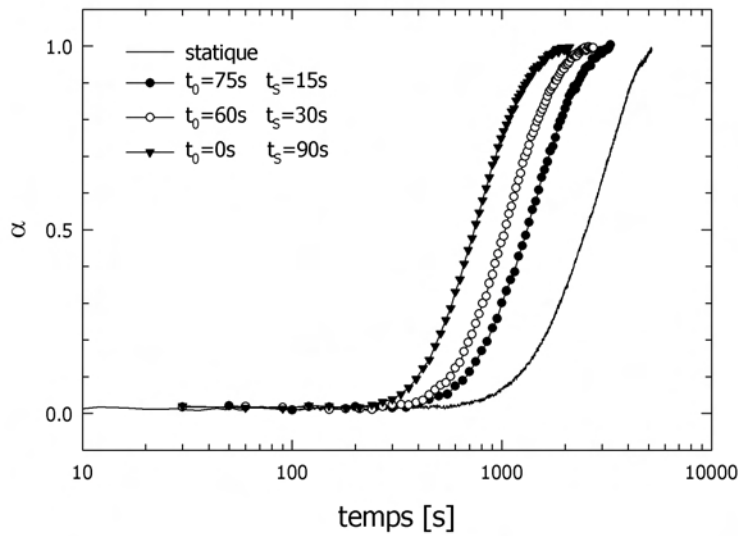


FIGURE II.23 – Cinétique globale. Cisaillement jusqu'à $t_S+t_0=90\text{s}$, $\dot{\gamma}=0,4\text{s}^{-1}$.

Afin de laisser *a priori* le même temps de relaxation entre la fin du cisaillement et le début de la cristallisation, l'instant auquel l'écoulement cesse est fixé (ceci est obtenu en fixant la quantité t_0+t_S). On cherche ainsi à découpler l'influence du moment d'application et de la durée de l'écoulement (cf. paragraphe d). De manière similaire à l'influence de $\dot{\gamma}$, l'analyse d'Avrami est possible. Elle fournit les rapports de constante de vitesse indiqués sur la figure II.24(b). Une loi puissance est à nouveau licite pour décrire le comportement cinétique dans ce domaine de temps de cisaillement :

$$k(\dot{\gamma}=0,4; t_S) \propto t_S^{0,77} \quad (\text{II.22})$$

Cette loi puissance est valable pour des durées de cisaillement supérieures à la valeur seuil $t_{S\text{min}}=2\text{s}$. Lorsque le cisaillement est appliqué pendant une durée inférieure à 2s, la cinétique de cristallisation n'est pas modifiée par rapport à la condition statique.

Comme décrit précédemment, la biréfringence sous cisaillement atteint une valeur plateau au bout d'un certain temps d'application du cisaillement. En conséquence, comme

illustré sur la figure II.24(a) pour des expériences où l'instant de fin d'application (t_0+t_S) est constant, le niveau d'orientation globale au moment où le cisaillement s'arrête sera le même pour les expériences où $t_S > 15s$ (cette valeur critique dépend du taux de cisaillement). La figure II.24(b) montre une saturation de $\Delta n'$ alors que la cinétique continue à croître. Il ne semble donc pas que les phénomènes soient directement corrélés.

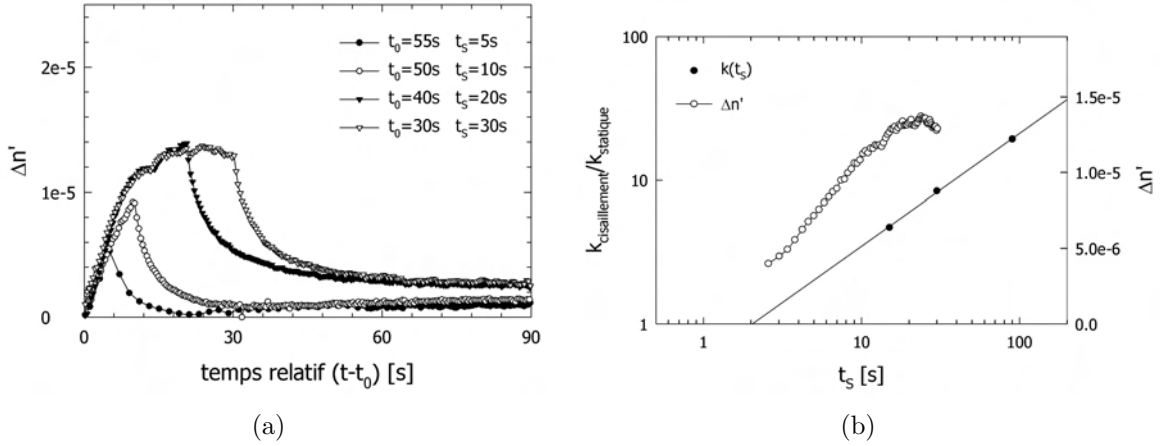


FIGURE II.24 – Orientation globale. (a) Cisaillement jusqu'à $t_S+t_0=60s$, $\dot{\gamma}=0,4s^{-1}$. (b) Evolution comparée de la biréfringence et des constantes de vitesses k avec t_S .

c) Découplage des paramètres $\dot{\gamma}$ et t_S ?

Les expériences précédentes ont permis de déterminer deux lois puissance pour la constante cinétique, à taux et durée de cisaillement respectivement fixes. On peut donc en déduire une loi puissance générale de dépendance du paramètre cinétique d'Avrami :

$$k(\dot{\gamma}; t_S) \propto t_S^{0,77} \dot{\gamma}^{1,22} \quad (\text{II.23})$$

Cette loi est obtenue en faisant l'hypothèse que les exposants des lois puissance ne dépendent pas de la valeur du paramètre restant fixe dans les expériences de DLI. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé des expériences de cristallisation après un cisaillement d'une durée fixe de 10s, en faisant varier le taux de cisaillement. D'après la relation II.23,

$$k(\dot{\gamma}; t_S=10) = k(\dot{\gamma}; t_S=30) 3^{-0,77} \dot{\gamma}^{1,22} \quad (\text{II.24})$$

Comme lors d'un cisaillement pendant une durée de 30s, les cinétiques globales sont d'autant plus rapides que $\dot{\gamma}$ augmente. Le traitement d'Avrami indique cependant que l'évolution de la constante de vitesse diffère de l'expression prévue par la relation II.24 (figure II.25). On peut toujours extrapoler une loi puissance, avec un indice inférieur à la valeur obtenue lorsque $t_S=30s$ (équation II.20) :

$$k(\dot{\gamma}; t_S=10) \propto \dot{\gamma}^{1,04} \quad (\text{II.25})$$

II Influence d'un cisaillement sur la cinétique de cristallisation

La valeur du taux de cisaillement seuil $\dot{\gamma}_{\min}$ dépend également de la durée du cisaillement, elle augmente lorsque t_S diminue : $\dot{\gamma}_{\min}=0,13$. Cette valeur est en revanche conforme aux prédictions de l'équation II.24.

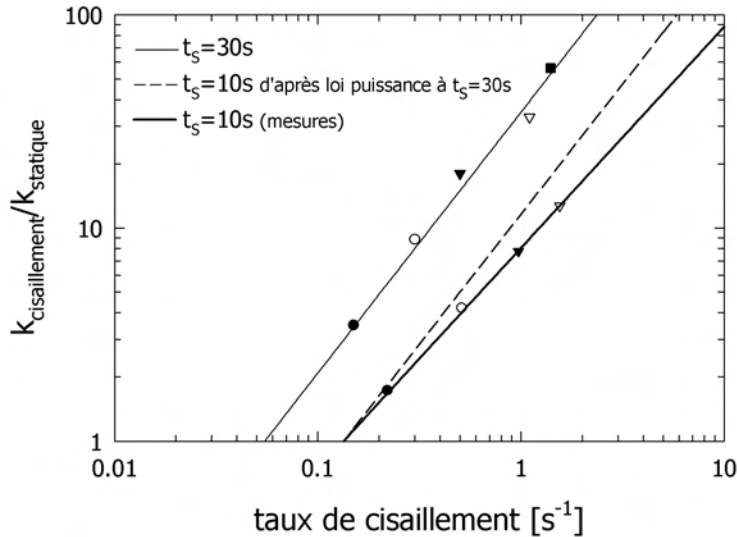


FIGURE II.25 – Evolution des constantes de vitesses k avec $\dot{\gamma}$ pour deux durées de cisaillement (10 et 30s). La ligne en pointillés correspond à l'évolution théorique de $k(t_S=10\text{s})$ d'après l'équation II.24.

Cette simple série d'expériences montre que la cinétique de cristallisation dépend du taux et de la durée du cisaillement appliqué et que ces deux paramètres sont couplés. De même que nous avons mis en évidence une diminution de l'exposant de la loi puissance "taux de cisaillement" lorsque t_S diminue, il semble intuitif que la loi de puissance "durée du cisaillement" soit modifiée par une diminution de $\dot{\gamma}$.

Ainsi les deux exposants dans l'équation II.23 sont en fait des fonctions du taux et de la durée du cisaillement. Le paramètre mécanique permettant de prédire l'évolution du taux de transformation pour ce polypropylène est donc une fonction complexe de t_S et $\dot{\gamma}$:

$$k(\dot{\gamma}; t_S) \propto t_S^{f(\dot{\gamma})} \dot{\gamma}^{g(t_S)} \quad (\text{II.26})$$

d) Influence de l'instant d'application

L'analyse des cinétiques en fonction du taux et de la durée du cisaillement privilégie le rôle de l'orientation globale et de la relaxation après cisaillement comme précurseur de la cristallisation. C'est pourquoi l'influence des seuls paramètres $\dot{\gamma}$ et t_S est étudiée dans la littérature. Par contre, pratiquement aucune étude ne porte sur l'instant d'application du cisaillement, qui permet une analyse plus précise du rôle de la relaxation d'orientation. L'expression II.26 proposée précédemment ne tient d'ailleurs pas compte d'une dépendance éventuelle de la cinétique vis-à-vis de l'instant d'application du cisaillement. Dans

II.2 Cristallisation du polypropylène

les cinétiques globales présentées sur les figures II.26 et II.27, le taux de cisaillement et la durée de son application sont fixes, seul l'instant d'application t_0 varie.

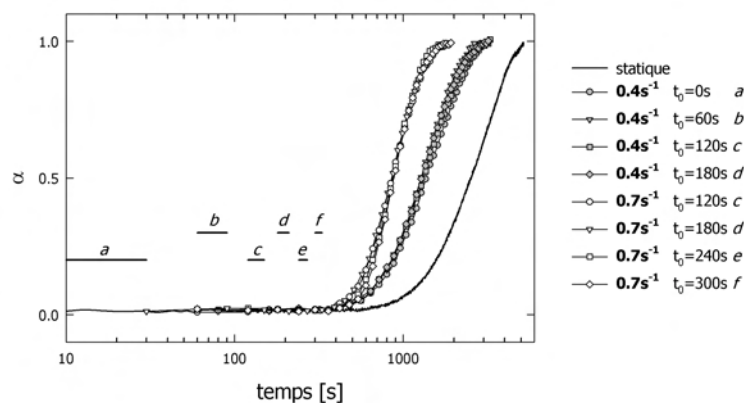


FIGURE II.26 – Cinétique globale. Cisaillement pendant $t_S=30s$ à $\dot{\gamma}=0,4$ et $0,7s^{-1}$.

Selon l'image classique, le cisaillement devrait créer des germes pendant l'écoulement qui croissent ensuite pour former des sphérolites. Dans ce cas, les expériences où t_0 varie devraient conduire à des cinétiques globales équivalentes en prenant comme temps de référence l'instant t_0+t_S où le cisaillement cesse. Contrairement à cette idée commune, dans une certaine gamme de valeurs pour t_0 et $\dot{\gamma}$, il n'y a pas d'influence sur la cinétique globale de changements du moment où le cisaillement est appliqué (figure II.26). Ce résultat nous assure donc que nos expériences correspondent à un découplage entre la déformation résiduelle et la cristallisation.

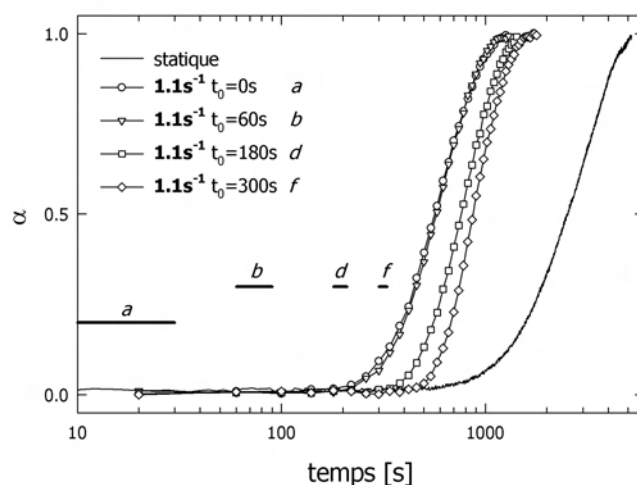


FIGURE II.27 – Cinétique globale. Cisaillement pendant $t_S=30s$ à $\dot{\gamma}=1,1s^{-1}$.

II Influence d'un cisaillement sur la cinétique de cristallisation

En revanche, pour un taux de cisaillement plus élevé (figure II.27), les résultats diffèrent : la cinétique globale devient plus lente lorsque l'instant t_0 dépasse un temps critique, qui sera discuté au regard des expériences de diffusion de lumière dans le chapitre IV. Les résultats de cinétiques permettent déjà de dire que ce temps critique est compris entre 60 et 180s (expériences b et d de la figure II.27). Tant que le cisaillement est appliqué avant le temps critique, les cinétiques globales sont plus rapides qu'en condition statique mais sont identiques et indépendantes de l'instant d'application du cisaillement. Lorsque t_0 devient supérieur au temps critique, la cristallisation démarre plus tard et la pente devient plus raide. Cet effet est d'autant plus marqué que t_0 augmente. On note que l'analyse de type Avrami devient délicate lorsque t_0 dépasse le temps critique car le coefficient n augmente sensiblement.

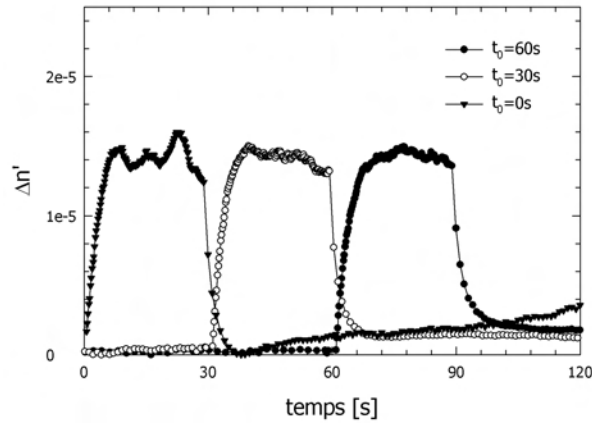


FIGURE II.28 – Orientation globale. Cisaillement pendant $t_S=30s$ à $\dot{\gamma}=0,4s^{-1}$.

Les expériences où t_0 varie ont été également suivies par biréfringence. Aucune différence n'apparaît dans l'orientation globale sous écoulement (figure II.28), les niveaux d'orientation globale en fin de cisaillement sont identiques.

d) Influence de la température de cristallisation

La cristallisation en condition statique dépend fortement de la température (figure II.19) et le cisaillement joue un rôle important en condition isotherme (figure II.21(b)). Nous analysons ici le couplage éventuel entre ces deux effets.

Nous avons fait subir au polypropylène le même écoulement ($t_0=0s, t_S=30s, \dot{\gamma}=2s^{-1}$) à différentes températures. La figure II.29 rapporte les courbes DLI. Pour ces expériences, le taux de cisaillement élevé conduit à une très forte germination de surface et même parfois à des alignements de morphologies. Du coup, l'analyse d'Avrami n'est plus possible et nous avons caractérisé les cinétiques globales par le temps de demi-transformation $t_{1/2}$ ($\alpha=0,5$).

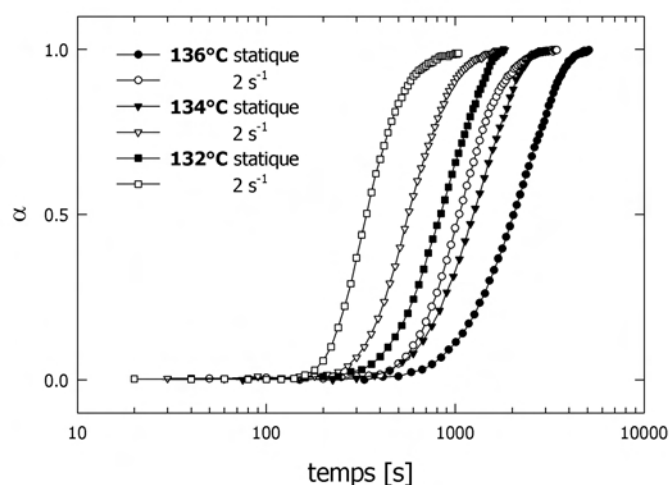


FIGURE II.29 – Cinétique globale. Cisaillement pendant $t_S=30\text{s}$ à $\dot{\gamma}=2\text{ s}^{-1}$ et différentes températures de cristallisation.

Le tableau II.2 présente les valeurs de $t_{1/2}$ pour les expériences avec cisaillement (normalisées par la condition statique). Ce temps caractéristique diminue quand la température diminue, ce qui signifie que le cisaillement est d'autant plus efficace pour accélérer la cristallisation que la température est basse. Si on se réfère à la mobilité des chaînes et aux temps de relaxation du polymère fondu, cette observation est logique : le nombre de Deborah augmente quand la température diminue. Néanmoins, l'évolution du rapport $t_{1/2\text{ cisaillement}}/t_{1/2\text{ statique}}$ en fonction de la température ne suit pas quantitativement l'évolution arrhénienne de la rhéologie ($E_a=47\text{kJ/mol}$) de ce polypropylène : en prenant comme référence le rapport 0,41 à 132°C, on aurait des valeurs de 0,44 et 0,47 pour 134 et 136°C et donc des dépendances moins fortes en fonction de la température de cristallisation.

T_c [°C]	$t_{1/2\text{ cisaillement}}/t_{1/2\text{ statique}}$
132	0,41
134	0,45
136	0,52

TABLEAU II.2 – Temps de demi-transformation (rapporté à la condition statique) pour des cristallisations après cisaillement pendant 30s à 2s^{-1} .

II.3 Application au PVDF

Les phénomènes précédemment décrits sont-ils spécifiques au polypropylène, qui a largement été le matériau de référence dans nombre d'études similaires de la bibliographie? Nous avons choisi d'appliquer une partie de l'analyse à un polymère très différent, le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF). L'étude de la cinétique de cristallisation du PVDF Kynar 740 a été menée dans le but de définir les conditions (température) d'une étude des premiers stades et aussi pour étudier l'influence des paramètres mécaniques du cisaillement.

II.3.1 Protocole expérimental

Le protocole expérimental est globalement le même que celui utilisé pour le polypropylène (figure I.25). Comme les temps de relaxation du PVDF sont plus longs que ceux du polypropylène, la température et le temps de maintien à l'état fondu sont augmentés : $T_m=220^\circ\text{C}$ pendant 10 min. Les températures de cristallisation étudiées se situent dans la gamme $T_c \in [155; 162^\circ\text{C}]$. D'autre part, la rétraction volumique pendant le refroidissement de 220 à 160°C est estimée par les données pVT (figure I.16) à 3%, l'ajustement est donc plus faible que pour le polypropylène.

II.3.2 Morphologies

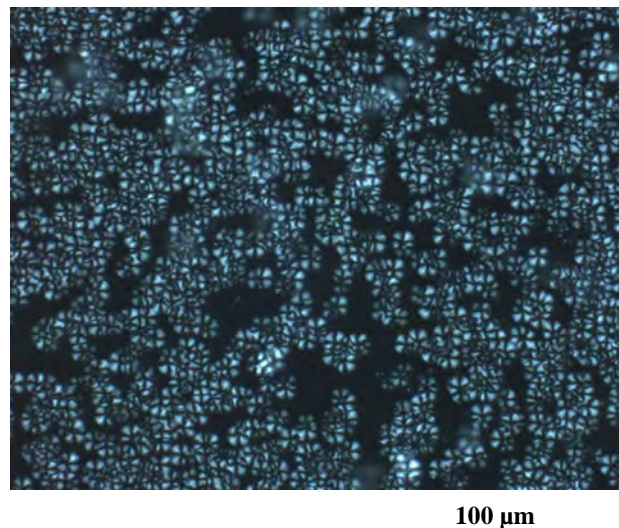


FIGURE II.30 – Sphérolites en croissance au cours de la cristallisation statique à 157°C du PVDF Kynar 740, $t=960\text{s}$.

Les morphologies semi-cristallines du PVDF sont plus difficiles à observer par microscopie optique que celles du polypropylène, car elles sont plus petites. La photographie II.30 montre cependant qu'à des températures de cristallisation élevées (157°C) se développent des sphérolites dont le rayon est supérieur au micron. Pour suivre les vitesses de croissance à des températures de cristallisation plus faibles, il faudrait cependant utiliser des techniques indirectes de mesure de la taille des sphérolites, telle la diffusion de lumière aux petits angles.

II.3.3 Cinétique globale

La cinétique globale de cristallisation du PVDF a été suivie par une technique légèrement différente de la DLI utilisée pour le polypropylène. Il s'agit également d'une mesure de dépolarisation, mais la source lumineuse est monochromatique (voir dispositif figure I.26). De plus, la photodiode utilisée pour la détection de l'intensité lumineuse a une faible surface. C'est pourquoi les courbes obtenues ont un aspect moins "lisse" que pour les expériences effectuées par microscopie optique sur le polypropylène. Ainsi, aucune analyse de type Avrami de la cinétique globale n'est possible à partir de ces courbes.

II.3.3.1 Cristallisation statique

L'étude de la cristallisation statique permet de définir la température appropriée pour l'étude des premiers stades et aussi de disposer d'un état de référence pour les expériences après cisaillement (figure II.31).

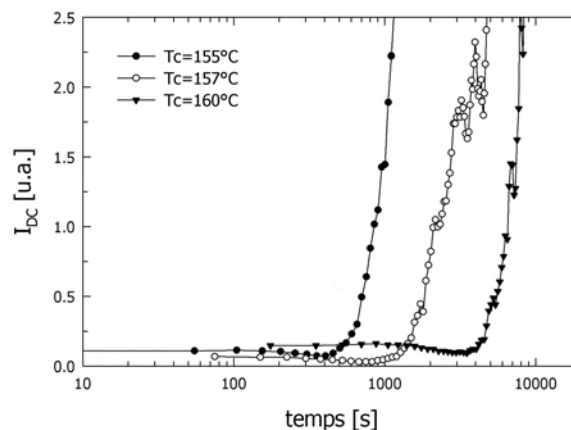


FIGURE II.31 – Effet de la température de cristallisation isotherme du Kynar 740 sur l'intensité de lumière dépolarisée.

On remarque que la cinétique de cristallisation du PVDF est très sensible à la température de cristallisation. De plus, pour une durée de cristallisation équivalente, les températures

II Influence d'un cisaillement sur la cinétique de cristallisation

sont nettement supérieures aux températures de cristallisation isotherme du polypropylène.

II.3.3.2 Influence du cisaillement

Nous avons repris, comme pour le polypropylène, l'étude du rôle de chaque paramètre du cisaillement ($\dot{\gamma}$, t_S et t_0) sur la cinétique de cristallisation. Une seule température de cristallisation a été retenue : 157°C .

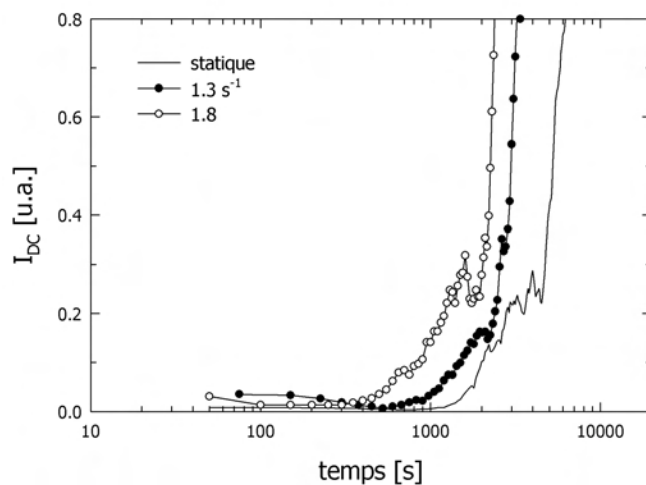


FIGURE II.32 – Effet du taux de cisaillement sur l'intensité de lumière dépolarisée ($T_c=157^\circ\text{C}$, $t_S=60\text{s}$, $t_0=0\text{s}$).

a) Influence du taux de cisaillement

Les courbes de dépolarisation obtenues après cisaillement pendant 60s à $T_c=157^\circ\text{C}$ montrent également une accélération de la cinétique de cristallisation lorsqu'un cisaillement est appliqué (figure II.32). De plus, la cristallisation est d'autant plus rapide que le taux de cisaillement est important. Contrairement au polypropylène, il y a une forte modification de la lumière dépolarisée sous cisaillement. Cette forte dépolarisation peut être expliquée par un mauvais alignement des composants optiques (et notamment de la platine Linkam).

b) Influence de la durée du cisaillement

Les expériences où seule la durée du cisaillement t_S varie (figure II.33) rapportent une tendance similaire à ce qui a été observé pour le polypropylène : la cristallisation est d'autant plus rapide que la durée du cisaillement augmente. Les difficultés évidentes pour déterminer un temps caractéristique de la cinétique globale à partir de ces courbes rendent une comparaison entre les contributions de $\dot{\gamma}$ et t_S à l'accélération observée très délicate.

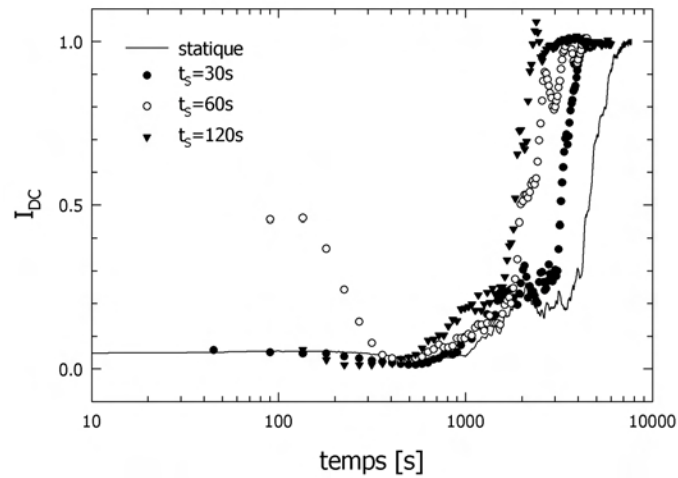


FIGURE II.33 – Effet du temps de cisaillement t_S sur l'intensité de lumière dépolarisée ($T_c=157^\circ\text{C}$, $\dot{\gamma}=1\text{s}^{-1}$, $t_0=0\text{s}$).

c) Influence de l'instant d'application

Lorsque varie l'instant d'application t_0 d'un cisaillement identique, aucune différence n'est détectée sur l'évolution de l'intensité lumineuse (figure II.34). Nous retrouvons ici que le cisaillement influe fortement sur la cinétique de cristallisation, mais que l'instant d'application t_0 est comme pour le polypropylène sans effet. Ceci est vrai jusqu'à $t_0=500\text{s}$, nous n'avons pas défini dans ce cas de temps critique au-delà duquel cette indépendance ne serait plus vérifiée. Si un tel temps critique existe, il est supérieur à 500s . Le résultat observé sur le polypropylène est donc confirmé par un autre polymère, le PVDF.

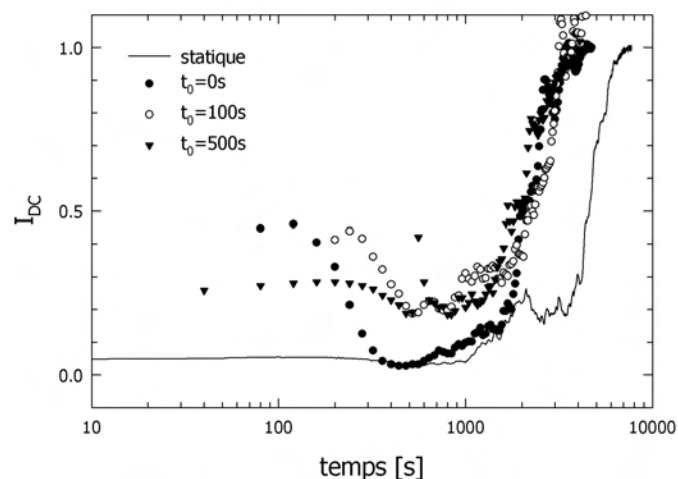


FIGURE II.34 – Effet de l'instant d'application t_0 sur l'intensité de lumière dépolarisée ($T_c=157^\circ\text{C}$, $\dot{\gamma}=1\text{s}^{-1}$, $t_S=60\text{s}$).

II.4 Conclusion

L'étude des cinétiques globales de cristallisation a confirmé des résultats de la littérature : l'application d'un cisaillement entraîne une augmentation de la cinétique globale de cristallisation et l'effet du taux de cisaillement est plus important que celui du temps de cisaillement. L'augmentation de cinétique globale est surtout due à une forte augmentation de la densité de germes, la vitesse de croissance n'est que très peu augmentée. De plus, l'effet d'un même cisaillement conduit à une accélération de la cinétique globale plus importante lorsque la température de cristallisation est plus faible. En revanche, l'influence de l'instant d'application n'avait en général pas été étudiée. Nous montrons avec ce travail que la cinétique globale, de manière non prévue, est indépendante de t_0 dans une large gamme de temps. Une première interprétation non classique est que, dans ce cas, aucun germe n'est créé pendant l'écoulement. Ces résultats ont également été observés pour la cristallisation d'un PVDF et semblent donc représenter un comportement assez général. Les mesures d'orientation globale par biréfringence apportent des arguments contre l'explication communément acceptée (et utilisée dans les modèles) selon laquelle l'effet du cisaillement sur la cristallisation est dû à une orientation globale des chaînes macromoléculaires. En effet, le niveau d'orientation globale sous cisaillement sature rapidement lorsque le temps de cisaillement augmente, alors que les cinétiques globales continuent d'être accélérées. L'orientation globale n'est donc pas un descripteur suffisant de l'écoulement. Comme les taux de cisaillement appliqués ne se situent pas dans le régime de Rouse, il ne s'agit sans doute pas non plus d'orientation locale. Ces conclusions nous ont amené à une étude spécifique des mécanismes qui sont à l'origine de la cristallisation.

Chapitre III

Premiers stades de la cristallisation

III.1 Contexte	92
III.1.1 Remise en cause des théories classiques de la germination . . .	92
III.1.2 Nouvelles approches	92
III.1.2.1 Décomposition spinodale	92
III.1.2.2 Gélification	94
III.2 Cristallisation statique	96
III.2.1 Méthode d'analyse	96
III.2.1.1 Théories	96
III.2.1.2 Aspects expérimentaux	98
III.2.2 Figures de diffusion	99
III.2.3 Analyse des invariants	100
III.2.4 Longueur de corrélation	102
III.3 Influence d'un cisaillement	105
III.3.1 Anisotropies	105
III.3.2 Analyse des invariants	106
III.3.2.1 Influence du taux de cisaillement	107
III.3.2.2 Influence du temps de cisaillement	108
III.3.2.3 Influence de l'instant d'application	109
III.4 Application au PVDF	109
III.4.1 Cristallisation statique	110
III.4.2 Influence du cisaillement	112
III.5 Conclusion	113

III.1 Contexte

III.1.1 Remise en cause des théories classiques de la germination

Les mécanismes de croissance des sphérolites lors de la cristallisation des polyoléfinés depuis l'état fondu sont connus et ne font plus désormais l'objet de remises en question. En revanche, la germination est un phénomène physique dont l'origine reste difficile à expliquer, principalement à cause des difficultés expérimentales d'observation. En effet, la petite taille des germes et les très faibles fractions volumiques impliquées nécessitent des techniques d'observation indirectes. Seule une étude récente [34] montre des images dans l'espace réel de la germination, à l'aide de microscopie laser confocale. Il s'agit cependant de cristallisation de suspensions colloïdales.

Les théories classiques et séquentielles présentées dans le chapitre II n'expliquent pas le phénomène physique à l'origine du premier bloc cristallin. De plus, ces modèles sont très difficiles à valider, car la taille des blocs impliqués dans le processus de dépôt est inaccessible expérimentalement. Seules quelques méthodes indirectes ont permis de confirmer quantitativement les équations proposées.

III.1.2 Nouvelles approches

Des études récentes ont amené leurs auteurs à remettre en cause les théories classiques de la germination dans le cadre de la cristallisation des polymères depuis l'état fondu. Il s'agit surtout de proposer de nouveaux mécanismes pour expliquer l'apparition de structures cristallines dans le polymère fondu, et ces modèles ne sont pas nécessairement incompatibles avec les théories classiques. Parmi ces études, les deux interprétations principales, basées sur des observations expérimentales, sont actuellement proposées par Ryan [119] et par Winter [97].

III.1.2.1 Décomposition spinodale

L'équipe de Ryan [91, 102, 119] s'appuie sur des résultats combinés de SAXS et WAXD pour décrire la germination comme le résultat d'un mécanisme de séparation de phase par décomposition spinodale. Ce type d'étude avait initialement été rapportée par Imai *et al.* [47] sur du PET.

La courbe spinodale pour un mélange binaire est présentée sur la figure III.1 : elle correspond aux points d'inflexion du diagramme $\Delta G(T)$ ($\partial^2 G / \partial C^2 = 0$). Lorsque le liquide est refroidi de la température T_i à la température T_t , deux situations peuvent se présenter : le point *a* de la figure III.1 est le lieu d'une transition de phase par germination/croissance, alors qu'au point *b* situé à l'intérieur de la courbe spinodale la transition est amorcée par des fluctuations locales de concentration. Le point d'intersection entre la droite de trempe et la courbe spinodale est la température spinodale T_s .

La différence entre les deux mécanismes de séparation de phase est illustrée figure III.2 : la décomposition spinodale correspond à une augmentation spontanée de fluctuations, sans qu'il soit nécessaire de franchir la barrière énergétique correspondant à la création d'une interface.

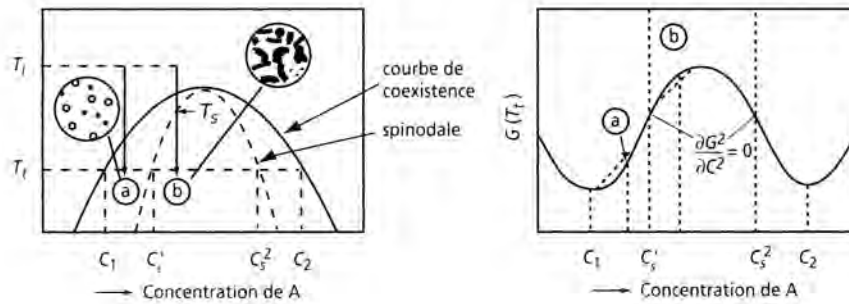


FIGURE III.1 – Décomposition spinodale dans un mélange binaire A-B, d'après [93].

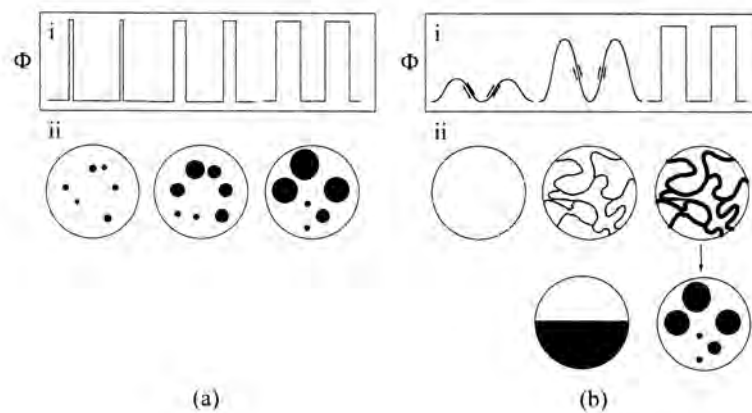


FIGURE III.2 – (a) illustration de la séparation de phase par les mécanismes de germination/croissance : (i) évolution des profils de concentration (ii) représentation de la structure résultante ; (b) illustration de la séparation de phase par décomposition spinodale [119].

Les expériences réalisées sur un polypropylène et sur un polyéthylène haute densité montrent que des pics en SAXS (qui révèlent une organisation à grande échelle) apparaissent pendant la période d'induction qui précède l'apparition des clichés de WAXD (dus aux cristaux, à l'échelle des segments macromoléculaires). Ainsi, une structure est détectée pendant la période nécessaire à la formation de germes de taille critique, telle que prédite par les théories classiques. L'évolution de ces clichés de SAXS initiaux est cohérente avec

III Premiers stades de la cristallisation

la théorie de Cahn-Hilliard pour la décomposition spinodale (la position du pic demeure constante, alors que l'intensité croît exponentiellement avec le temps). Une explication pour l'observation de mécanismes spinodaux dans les polymères fondus est la présence d'une courbe de coexistence métastable liquide-liquide, comme présentée sur la figure III.1 (le polymère fondu étant homogène, la nature de la transition n'est plus régie par les concentrations des deux constituants, mais par la densité). L'origine de cette transition de phase liquide-liquide est modélisée par un couplage phénoménologique entre les conformations et la densité [91]. Le polymère fondu refroidi à une température inférieure à T_S va se séparer en deux phases liquides qui coexistent, la phase de densité plus élevée a une distribution de conformations proche de celle requise pour la cristallisation. Dans le cas du polypropylène, T_S est évaluée $142 \pm 5^\circ\text{C}$. Cependant, la manière dont cette structure dite spinodale obtenue à la fin de la période d'induction évolue vers une structure cristalline n'est pas encore comprise. Les auteurs reconnaissent de plus que la germination de surface pourrait expliquer l'apparition d'un pic SAXS [91], cependant ils affirment que ce pic ne devrait pas alors suivre une cinétique de type Cahn-Hilliard.

Le modèle phénoménologique développé prédit une séparation de phase liquide-liquide plus rapide lorsqu'un écoulement est appliqué au polymère fondu, car les segments macromoléculaires sont orientés et la distribution de conformations est réduite.

L'interprétation des pics en SAXS qui apparaissent avant les clichés WAXD reste cependant controversée. La première observation de ce phénomène est due à Cakmak *et al.* [13], mais n'avait pas été commentée. Hsiao *et al.* [129] ont réalisé le même type d'expérience sur un polyéthylène linéaire. Ils observent également des fluctuations de densité (par SAXS) avant l'identification de cristaux ordonnés (par WAXD). Cependant, ils notent des déviations par rapport à un mécanisme de décomposition spinodale : le pic de SAXS devrait aux temps longs être déplacé vers les petits angles. Ils considèrent que la différence de détection de cristallinité des deux techniques de rayons X pourrait aussi expliquer le fait qu'on observe un cliché SAXS avant le cliché WAXD. En effet, la limite de détection est $\simeq 0.2\%$ en SAXS et 1% en WAXD. Ils parviennent même à interpréter l'évolution des pics lors des tout premiers stades par un comportement de type Avrami.

III.1.2.2 Gélification

Winter a d'abord utilisé la rhéologie [98, 108], puis la diffusion de lumière [97] pour interpréter les premiers stades de la cristallisation comme un processus de gélification (formation d'un réseau tridimensionnel physique).

Par analogie avec les gels chimiques (systèmes réticulés), l'étude rhéologique [98, 108] de la cristallisation de différents polypropylènes met en évidence un point de gel pour lequel le rapport entre modules visqueux et élastique ($=\tan \delta$) est indépendant de la fréquence (voir figure III.3) :

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} = \tan \frac{n\pi}{2} \quad (\text{III.1})$$

Physiquement, le point de gel correspond au moment où les mouvements moléculaires dans le polymère sont corrélés. Le taux de cristallinité au point de gel est relativement

faible (6-15% en fonction de la surfusion), ce qui signifie que peu de liens physiques sont nécessaires pour former un réseau qui relie tout l'échantillon. Il faut toutefois noter que seuls des polypropylènes ont été étudiés, et une telle description des premiers stades de la cristallisation n'est peut être pas appropriée pour d'autres polymères.

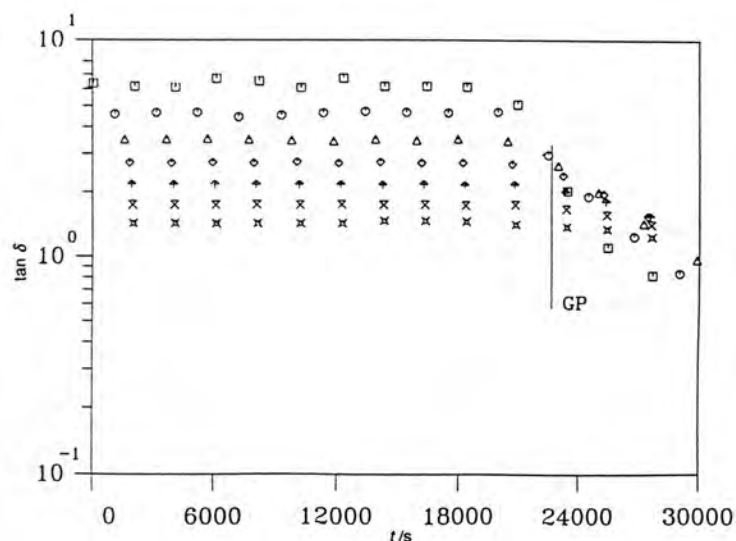


FIGURE III.3 – Evolution de $\tan \delta$ au cours de la cristallisation à 146°C à différentes fréquences [108]. **GP** : point de gel.

L'étude par diffusion de lumière des fluctuations d'anisotropie [98] met en évidence, comme précédemment Okada [90] également pour du polypropylène mais à des surfusions plus faibles, d'importantes fluctuations de densité lors des premiers stades de la cristallisation, avant l'apparition de structures cristallines. Nous avons utilisé le même type d'analyse des clichés de diffusion de lumière, les détails sont présentés dans la section III.2.1. L'étude montre par ailleurs que le point de gel est proche du temps correspondant au maximum des fluctuations de densité. Winter sépare le processus de cristallisation en deux mécanismes. Des agrégats de haute densité sont formés pendant la cristallisation primaire. La cristallisation secondaire commence lorsque les fluctuations d'orientation se développent et correspond à la structuration interne des agrégats. L'observation de précurseurs non-cristallins dans le polymère surfondu pendant la période d'induction rejoint les résultats des travaux de Ryan, même si les interprétations diffèrent ensuite.

L'effet d'un écoulement de cisaillement, produit par une platine Linkam, a été étudié [96]. Les forts taux de cisaillement appliqués ($\dot{\gamma} > 10\text{s}^{-1}$) conduisent cependant à une très forte anisotropie des clichés de diffusion (d'après notre expérience de la platine Linkam, des instabilités de type rupture dans le fondu pourraient de plus se manifester) et l'analyse des fluctuations de densité et d'orientation n'est plus possible.

Une étude de Akpalu *et al.* [2] a mis en évidence (même si ce n'est pas l'objet de leur discussion) le même phénomène, également par SALS, lors de la cristallisation en condition statique de copolymères Ethylène-Octène.

III.2 Cristallisation statique

L'étude des premiers stades de la cristallisation par diffusion de la lumière aux petits angles, en plus de fournir un état de référence pour les études avec cisaillement, va donner de nouvelles informations sur les mécanismes impliqués dans le processus de cristallisation.

III.2.1 Méthode d'analyse

III.2.1.1 Théories

a) Théorie de Stein et Wilson

La diffusion de lumière a précédemment été utilisée par Okada [90], puis Winter [97] pour suivre les premiers stades de la cristallisation isotherme de polypropylènes. L'analyse est basée sur la théorie de Stein et Wilson [114]. C'est un modèle simplifié, appliqué aux polymères semi-cristallins, d'une théorie plus générale proposée par Goldstein et Michalik [36]. L'approche est statistique et ne se base pas sur les morphologies impliquées dans le processus de cristallisation, mais plutôt sur les contrastes causant la diffusion.

Pour des structures anisotropes, telles que les sphérolites, le faisceau diffusé émis par les dipôles induits n'est pas polarisé dans la même direction que le faisceau incident. Chaque élément anisotrope est supposé de symétrie cylindrique et est décrit par deux polarisabilités : α_{\parallel} et α_{\perp} dans les directions parallèle et perpendiculaire à la direction principale définie par le vecteur unitaire \mathbf{a} , l'anisotropie est définie par $\delta = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$. L'intensité de lumière diffusée est liée au moment \mathbf{m} du dipole induit par un champ \mathbf{E} , qui dépend de l'anisotropie :

$$\mathbf{m} = \delta(\mathbf{E} \cdot \mathbf{a})\mathbf{a} + \alpha_{\perp}\mathbf{E} \quad (\text{III.2})$$

Les fluctuations de polarisabilité moyenne α ($= (\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp})/3$) sont décrites par la quantité :

$$\eta = \alpha - \bar{\alpha} \quad (\text{III.3})$$

$\bar{\alpha}$ est la valeur moyenne des polarisabilités α . Les hypothèses du modèle de Stein et Wilson sont les suivantes :

- les fluctuations d'anisotropie sont indépendantes des fluctuations de polarisabilité moyenne ;
- les fluctuations d'orientation sont aléatoires ;
- l'intensité diffusée est de symétrie circulaire autour du rayon incident.

Les intensités dans les deux modes de polarisation sont alors :

$$\begin{aligned} I_{V_V} &= K \left[\langle \eta^2 \rangle \int_0^{+\infty} \gamma(r) \frac{\sin qr}{qr} 4\pi r^2 dr + \frac{4}{45} \bar{\delta}^2 \int_0^{+\infty} f(r) \frac{\sin qr}{qr} 4\pi r^2 dr \right] \\ I_{H_V} &= \frac{K}{15} \bar{\delta}^2 \int_0^{+\infty} f(r) \frac{\sin qr}{qr} 4\pi r^2 dr \end{aligned} \quad (\text{III.4})$$

$f(r)$ est la fonction d'orientation, définie par $f(r) = (3\langle \cos \theta_{ij} \rangle - 1)/2$, θ_{ij} est l'angle formé par les axes optiques des éléments i et j . $\gamma(r)$ est la fonction de corrélation des fluctuations

de polarisabilité :

$$\gamma(r) = \frac{\langle \eta_i \eta_j \rangle_r}{\langle \eta^2 \rangle} \quad (\text{III.5})$$

$\langle \eta^2 \rangle$ est la valeur moyenne de toutes les fluctuations de polarisabilité, $\bar{\delta}^2$ est la valeur moyenne de l'anisotropie. La différence de polarisabilité est liée par la relation de Lorenz-Lorentz à la différence d'indices de réfraction, et le terme retenu dans la littérature pour désigner $\langle \eta^2 \rangle$ est *fluctuations de densité*.

I_{H_V} résulte seulement des fluctuations d'orientation, alors que I_{V_V} est due aux fluctuations d'orientation et de densité. Les fluctuations de densité peuvent être séparées par une simple combinaison linéaire :

$$I_{V_V} - \frac{4}{3} I_{H_V} = K \langle \eta^2 \rangle \int_0^{+\infty} \gamma(r) \frac{\sin qr}{qr} 4\pi r^2 dr \quad (\text{III.6})$$

Des invariants relatifs aux fluctuations de densité (Q_η) et d'orientation (Q_δ) sont définis [58] à partir des expressions précédentes :

$$\begin{aligned} Q_\eta &= \int_0^{+\infty} (I_{V_V} - \frac{4}{3} I_{H_V}) q^2 dq \propto \langle \eta^2 \rangle \\ Q_\delta &= \int_0^{+\infty} I_{H_V} q^2 dq \propto \bar{\delta}^2 \end{aligned} \quad (\text{III.7})$$

L'évolution au cours de la cristallisation de ces moments d'ordre 2 renseigne donc sur l'évolution des fluctuations de densité et d'orientation. Les invariants sont indépendants de la géométrie du système qui diffuse, et donc de la taille des sphérolites. De plus, on peut exprimer ces invariants en fonction des caractéristiques du polymère semi-cristallin [58] :

$$\begin{aligned} \langle \eta^2 \rangle &= \phi_{\text{sph}} (1 - \phi_{\text{sph}}) (\bar{\alpha}_{\text{sph}} - \alpha_{\text{am}}) \\ \bar{\delta}^2 &= \phi_{\text{sph}} \delta_{\text{sph}}^2 \end{aligned} \quad (\text{III.8})$$

ϕ_{sph} est la fraction volumique occupée par les sphérolites. La polarisabilité moyenne des sphérolites $\bar{\alpha}_{\text{sph}}$ est une combinaison des polarisabilités des zones cristallines α_{cr} et amorphes α_{am} :

$$\bar{\alpha}_{\text{sph}} = \phi_{\text{cr,sph}} \alpha_{\text{cr}} + (1 - \phi_{\text{cr,sph}}) \alpha_{\text{am}} \quad (\text{III.9})$$

$\phi_{\text{cr,sph}}$ est la fraction volumique cristalline à l'intérieur du sphérolite. De même, l'anisotropie des sphérolites δ_{sph} est liée aux anisotropies intrinsèques des zones cristallines δ_{cr}^0 et amorphes δ_{am}^0 :

$$\delta_{\text{sph}} = \phi_{\text{cr,sph}} \delta_{\text{cr}}^0 f_{\text{cr,sph}} + (1 - \phi_{\text{cr,sph}}) \delta_{\text{am}}^0 f_{\text{am,sph}} \quad (\text{III.10})$$

$f_{\text{cr,sph}}$ et $f_{\text{am,sph}}$ sont les fonctions d'orientation des axes optiques des zones cristallines et amorphes par rapport à celui des sphérolites.

III Premiers stades de la cristallisation

b) Théorie de Debye et Bueche

Toujours pour des clichés de diffusion avec répartition de l'intensité selon une symétrie circulaire, la théorie de Debye et Bueche [17] pour des systèmes biphasiques peut être utilisée afin de déterminer une longueur de corrélation des fluctuations. Une hypothèse est faite sur l'expression de la fonction de corrélation et l'évolution de l'intensité ($I=I_{V_V} - \frac{4}{3}I_{H_V}$) est régie par :

$$I(q) = \frac{A}{(1 + \xi^2 q^2)^2} \quad (\text{III.11})$$

A est une constante. La longueur de corrélation ξ est donc la racine carrée du rapport entre la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite $I^{-1/2} = f(q^2)$:

$$I(q)^{-1/2} = \frac{1}{A^{1/2}} + \frac{\xi^2}{A^{1/2}} q^2 \quad (\text{III.12})$$

III.2.1.2 Aspects expérimentaux

Le banc optique utilisé pour la diffusion de lumière est présenté figure I.26 page 47. Toutes les analyses des figures de diffusion sont effectuées à l'aide du logiciel SalsSoftware qui a été développé au laboratoire de Leuven. Afin de calculer les invariants, le traitement suivant est appliqué : une image du noir est soustraite des clichés de diffusion, afin de soustraire le bruit (d'origine thermique). La norme du vecteur de diffusion q est calculée à partir des distances sur l'image d (exprimées en pixels), de la distance échantillon-écran d_{S-S} et de la taille réelle sur l'écran d'un pixel l_P (qui dépend de la distance caméra-écran) par la formule suivante :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \left(\frac{1}{2} \arctan \left(\frac{dl_P}{d_{S-S}} \right) \right) \simeq \frac{2\pi l_P}{\lambda d_{S-S}} d \quad (\text{III.13})$$

L'intensité est calculée sur des quadrants angulaires. L'intégration de l'intensité est réalisée à l'aide du logiciel SigmaPlot2001 (SPSS Science, US). Le domaine d'intégration sur q dans les équations III.7 est réduit (la borne inférieure est liée à la présence du beamstop) à $[0,15; 2\mu\text{m}^{-1}]$, ce qui correspond au domaine angulaire $\theta \in [0,6; 8^\circ]$ (voir équation I.37). Une partie des résultats a été obtenue avec un dispositif simple, sans mesure simultanée de l'intensité lumineuse. Dans ce cas, les intensités relatives des invariants ont été normalisées, afin de comparer uniquement les évolutions dans le temps.

Afin d'étudier l'influence de la température de cristallisation sur l'intensité des fluctuations de polarisabilité, le dispositif a été modifié. L'intensité lumineuse (en modes V_V et H_V) transmise dans le polymère surfondu (juste avant obtention de la condition isotherme) est mesurée par une photodiode. Ceci permet de comparer d'une part l'intensité des invariants selon les deux modes de polarisation et d'autre part l'intensité pour des expériences à différentes températures.

III.2.2 Figures de diffusion

Selon le mode de polarisation, les clichés de diffusion qui se développent en cours de cristallisation ont des formes différentes. Alors que les clichés en mode H_V présentent une forme dite de trèfle à quatre feuilles, les clichés en mode V_V ont une forme moins définie. Ces clichés sont expliqués par des modèles géométriques [40].

L'approche la plus simple, initialement proposée par Stein et Rhodes [113], consiste à assimiler le système à des sphères anisotropes uniformes dans un milieu isotrope. Il faut de plus considérer que chaque élément de la sphère est uniaxialement biréfringent avec un axe optique dans la direction radiale de la sphère. Cette approche permet une très bonne prédiction des clichés expérimentaux. Notamment, elle prédit les 4 lobes du cliché H_V avec des maxima d'intensité pour des angles azimutaux de 45° , 135° , 225° et 315° . L'analyse des clichés H_V permet de plus d'estimer la taille moyenne des sphérolites, à partir de l'angle polaire correspondant à l'intensité maximale d'un lobe. La prédiction des clichés V_V est moins évidente, puisque la forme va dépendre non seulement de la polarisabilité du sphérolite, mais également de celle du milieu (polymère surfondu). L'intensité est en effet une somme de trois fonctions dont une seule est anisotrope et est pondérée par la différence des polarisabilités radiale et tangentielle du sphérolite.

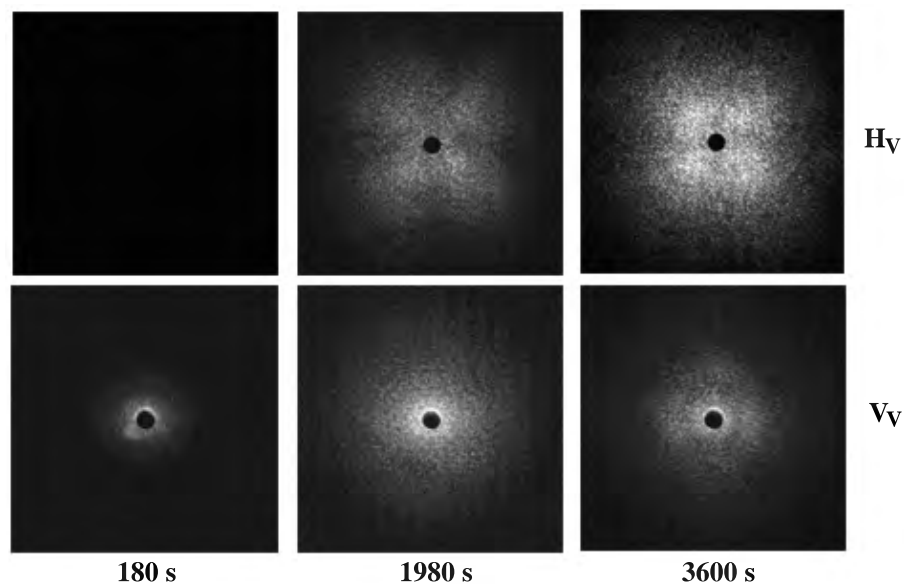


FIGURE III.4 – Evolution des clichés de diffusion H_V et V_V au cours de la cristallisation statique du 3030BN1 à $T_c=138^\circ\text{C}$.

Les clichés obtenus à différents instants au cours de la cristallisation du polypropylène 3030BN1 à une température de 138°C sont présentés sur la figure III.4. On note bien la forme à quatre lobes du cliché H_V qui apparaît après 1980s, puis s'intensifie jusqu'à 3600s. Le cliché V_V semble rester isotrope, sauf en fin de cristallisation (après 3600s) où deux lobes horizontaux apparaissent.

III.2.3 Analyse des invariants

L'évolution au cours du temps des deux invariants définis par les équations III.7 à différentes températures de cristallisation est portée sur la figure III.5. Le résultat obtenu est tout à fait comparable aux travaux de Okada et de Pogodina.

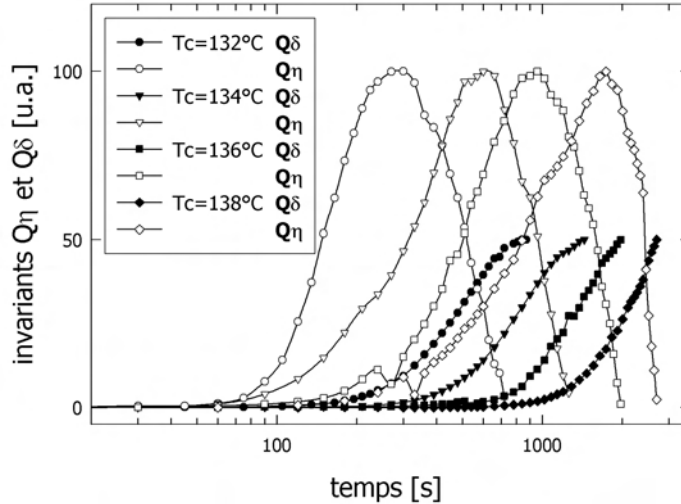


FIGURE III.5 – Evolution des invariants Q_δ et Q_η au cours de la cristallisation isotherme statique du 3030BN1 à différentes températures.

D'importantes fluctuations de densité (Q_η) sont détectées pendant les premiers stades de la cristallisation, avant que les fluctuations d'orientation (Q_δ) se développent. Le développement des fluctuations de densité est donc préalable à l'apparition de structures cristallines telles que détectées par les fluctuations d'orientation. L'intensité des fluctuations de densité augmente rapidement, puis passe par un maximum, la décroissance observée ensuite correspond au développement de structures cristallines dans le polymère fondu. L'évolution des fluctuations d'orientation est de type sigmoïdale, elle peut être comparée à l'évolution de la cinétique globale détectée par DLI.

La figure III.6 montre cependant que pour une même température de cristallisation, les fluctuations d'orientation se développent plus tôt que l'intensité de lumière dépolarisée. L'observation simultanée des sphérolites en croissance et de la DLI par microscopie optique a montré au chapitre précédent (figure II.11) qu'une évolution de la DLI n'est pas détectée alors que des sphérolites sont déjà en croissance. Les fluctuations d'anisotropie sont donc plus sensibles au développement de morphologies que le taux de transformation volumique. De plus, la pente (en échelle logarithmique) est différente, donc l'évolution de Q_δ ne peut pas être analysée en terme de cinétique globale de cristallisation. Néanmoins, on peut déterminer un temps caractéristique des fluctuations d'orientation : le temps nécessaire pour atteindre 50% de l'intensité maximale des fluctuations.

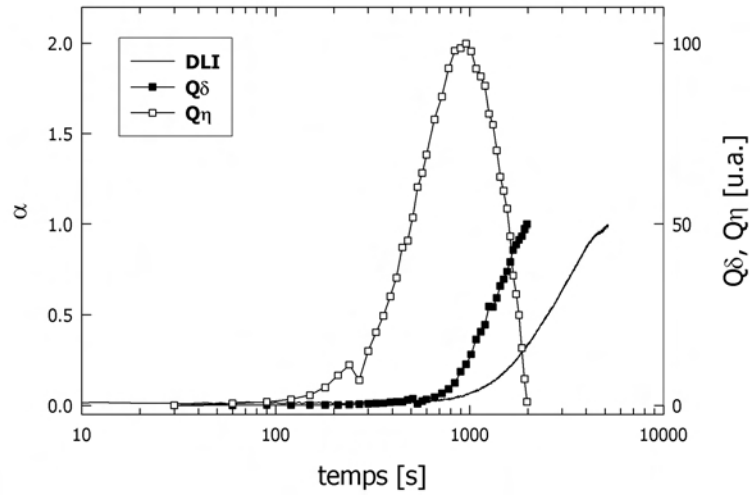


FIGURE III.6 – Evolution comparée des invariants Q_δ et Q_η et du taux de transformation α déterminé par DLI au cours de la cristallisation isotherme statique du 3030BN1 à $T_c=136^\circ\text{C}$.

Le polypropylène 3030BN1 est un polymère commercial comportant des résidus en quantité inconnue mais certainement non négligeable étant données les fortes vitesses de germination observées. Nous nous sommes donc demandés si les fluctuations de densité qui apparaissent dans le polymère surfondu pouvaient être liées à la présence d'impuretés.

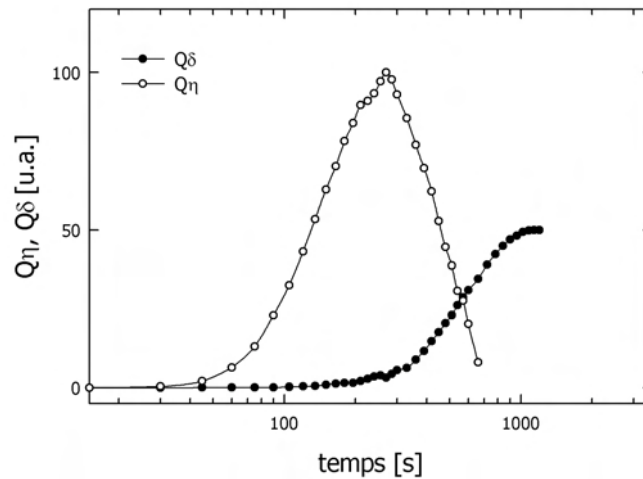


FIGURE III.7 – Evolution des invariants Q_δ et Q_η au cours de la cristallisation isotherme statique du polypropylène **3020FD1** à 130°C .

Nous avons ainsi réalisé le même type d'analyse sur un autre polypropylène, le 3020FD1, qui possède très peu de résidus. Cet homopolymère a été étudié par Monasse [79], il pos-

III Premiers stades de la cristallisation

sède moins de 10ppm de résidus catalytiques, sa masse molaire en poids est 450000 et son isotacticité 97%. D'importantes fluctuations de densité se développent dans le 3020FD1 avant détection d'objets cristallins (figure III.7), ce qui assure que le phénomène observé n'est pas uniquement dû à la présence d'impuretés dans le polymère fondu.

Afin d'étudier l'influence de la température de cristallisation sur l'intensité des invariants, l'intensité lumineuse transmise est enregistrée en même temps que les clichés de diffusion sont collectés. Il s'agit donc dans ce cas d'une valeur absolue des fluctuations de densité, qui permet des comparaisons entre les différentes expériences. La figure III.8 montre les résultats obtenus sur les fluctuations de densité. L'intensité des fluctuations au maximum diminue lorsque la température de cristallisation augmente. Il y a donc un effet de la température sur cet événement précurseur de la cristallisation.

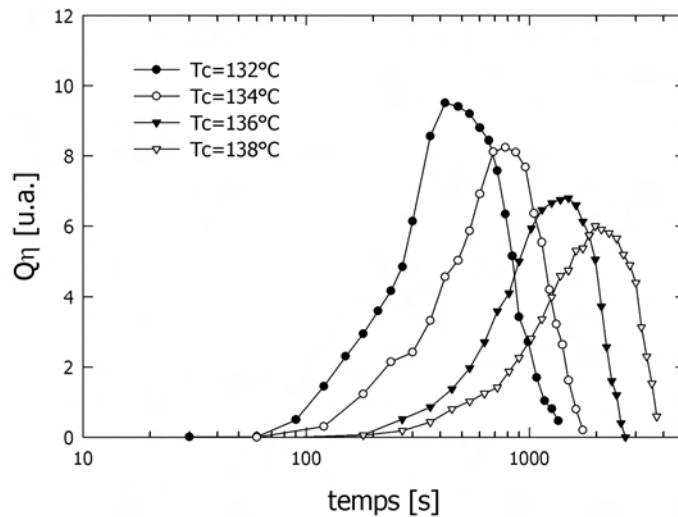


FIGURE III.8 – Evolution des fluctuations de densité Q_η au cours de la cristallisation isotherme statique du 3030BN1 à différentes températures. Intensités **absolues** calculées à partir de l'intensité lumineuse transmise dans le fondu.

III.2.4 Longueur de corrélation

L'étude des invariants a permis de mettre en évidence le développement de fluctuations de densité, puis d'orientation, au cours de la cristallisation du polypropylène. Afin d'estimer la taille caractéristique de ces fluctuations, la théorie de Debye-Bueche est utilisée. Cette analyse est délicate dans les premiers stades de la cristallisation dans la mesure où, contrairement à l'étude des invariants, il est nécessaire de connaître la valeur absolue de l'intensité des clichés de diffusion, qui est faible. La contribution du bruit thermique est importante, et il y a de plus une contribution du polymère fondu (surtout en mode V_V). La figure III.9 montre l'évolution des points de Debye-Bueche ($I^{-1/2} = f(q^2)$) au cours de la cristallisation statique à $T_c=136^\circ\text{C}$.

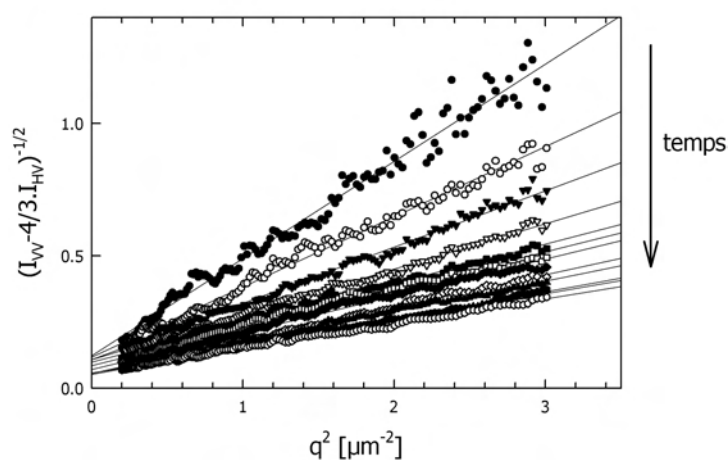


FIGURE III.9 – Profils d'intensité (points de Debye-Bueche) au cours de la cristallisation isotherme statique du 3030BN1 à 136°C.

L'extrapolation linéaire conduit à la longueur de corrélation. Si on soustrait le bruit thermique ou bien la contribution du polymère fondu, les résultats diffèrent lors des premiers instants de la cristallisation. Cette différence est mise en évidence par la figure III.10, où l'évolution de la longueur de corrélation au cours de la cristallisation à 136°C, telle que calculée par les deux méthodes, est portée.

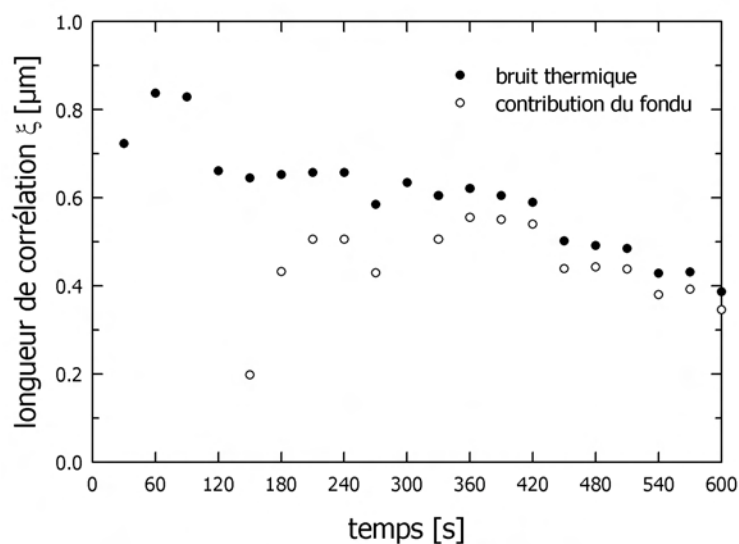


FIGURE III.10 – Evolution de la longueur de corrélation ξ des fluctuations de densité au cours de la cristallisation statique du 3030BN1 à 136°C. *Le calcul est effectué en retranchant l'intensité du bruit thermique ou bien celle du polymère fondu.*

III Premiers stades de la cristallisation

Les évolutions de $\xi(t)$ à différentes températures de cristallisation sont portées sur la figure III.11. Il semble que la taille caractéristique des fluctuations augmente avec la température. Si les longueurs de corrélation sont liées à la taille des sphérolites, cette tendance est logique.

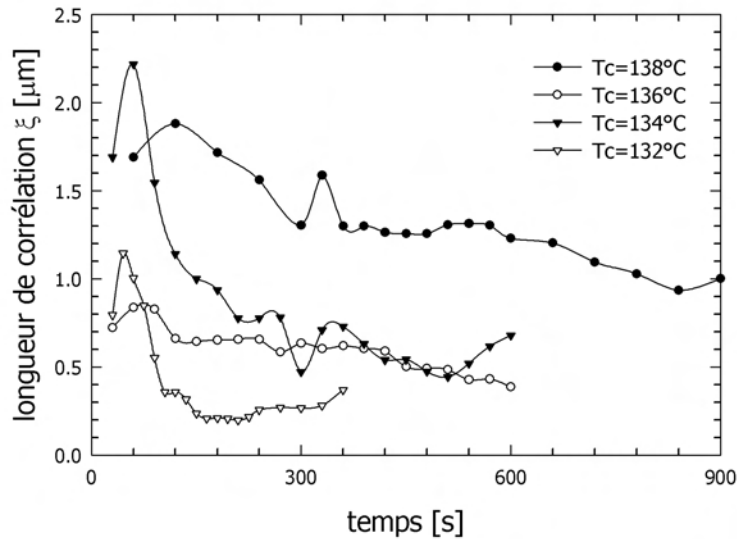


FIGURE III.11 – Evolution de la longueur de corrélation ξ des fluctuations de densité au cours de la cristallisation statique du 3030BN1 à différentes températures. Intensité due au **bruit thermique** soustraite.

Dans les travaux de Pogodina, la longueur de corrélation des fluctuations de densité augmente puis décroît au cours de la cristallisation. Notre étude ne permet de dégager une telle tendance. Ceci n'est pas surprenant vu les sensibilités à la méthode d'analyse que nous avons mises en évidence. De plus, leurs expériences correspondent à des cristallisations beaucoup plus lentes, qui permettent une meilleure résolution temporelle au cours des premiers stades. Néanmoins, l'ordre de grandeur de la taille des fluctuations est le même, le micron. Si on interprète la longueur de corrélation comme une mesure moyenne de la distance entre zones denses et si on considère que ces zones denses sont à l'origine des germes, ce résultat signifierait que les sphérolites auraient un diamètre de $1\mu\text{m}$ en fin de cristallisation. Il y a donc un écart à la réalité de deux ordres de grandeur, ce qui laisse supposer que chaque zone dense telle que localisée par l'analyse de diffusion de lumière ne donne pas nécessairement naissance à un germe actif. Cette observation est alors cohérente avec la notion de germe critique des théories classiques : seules les zones qui atteignent une taille critique donnent naissance à un germe. De plus, il ne faut pas oublier que la technique utilisée (laser $\lambda_0=632,8\text{nm}$) permet de détecter essentiellement des longueurs de l'ordre du micron.

Des expériences réalisées sur du PET [47] ont cherché à relier la taille des fluctuations de densité à l'épaisseur des lamelles cristallines. La taille des domaines denses à la fin de la période d'induction (85\AA) est significativement plus importante que l'épaisseur ini-

tiale des lamelles (14Å). Ceci signifie qu'on ne peut pas directement relier les domaines denses observés pendant la période d'induction aux germes des théories classiques de la germination.

III.3 Influence d'un cisaillement

Toutes les études de cristallisation modifiée par cisaillement ont mis en évidence une forte augmentation du nombre de germes par rapport à la condition statique (voir section II.1.1). D'autre part, l'étude des premiers stades de la cristallisation par diffusion de lumière a montré que des fluctuations de densité sont peut-être corrélées à l'apparition des germes. Quelle que soit la température de cristallisation, les fluctuations de densité précèdent l'apparition des fluctuations d'orientation. Nous avons donc étudié la manière dont ces fluctuations de densité sont affectées par un écoulement de cisaillement pour expliquer les phénomènes observés.

III.3.1 Anisotropies

L'analyse des morphologies par microscopie optique a montré que les cisaillements et quantités de cisaillement appliqués ne conduisent pas à une déformation significative des sphérolites. On peut donc prévoir une faible distorsion des clichés de diffusion. L'anisotropie des clichés de diffusion en mode V_V peut être mesurée [125] à partir des moments d'ordre 2 de l'intensité, comme la différence entre les valeurs propres du tenseur $\langle \mathbf{q}\mathbf{q} \rangle$:

$$\epsilon_S = [(\langle XX \rangle - \langle YY \rangle)^2 + 4\langle XY \rangle^2]^{1/2} \quad (\text{III.14})$$

avec :

$$\langle XX \rangle = \frac{\int q_X q_X I(q) dq}{\int I(q) dq}, \quad \langle YY \rangle = \frac{\int q_Y q_Y I(q) dq}{\int I(q) dq} \quad \text{et} \quad \langle XY \rangle = \frac{\int q_X q_Y I(q) dq}{\int I(q) dq} \quad (\text{III.15})$$

Les anisotropies sont calculées à l'aide du logiciel SalsSoftware. Contrairement aux clichés fortement anisotropes présentés par Pogodina *et al.* [96] (les cisaillement appliqués sont de l'ordre de 10 s^{-1} pendant 60s pour un polypropylène ayant des masses comparables au 3030BN1), la figure III.12 montrent que le niveau d'anisotropie atteint par les clichés V_V au cours d'expériences de cristallisation après cisaillement est du même ordre ou faiblement supérieur à celui mesuré au cours de la cristallisation statique. Ceci justifie l'utilisation de la même méthode d'analyse (décrite en III.2.1) pour les expériences après cisaillement que pour la cristallisation hors écoulement.

En regardant de plus près les anisotropies sous cisaillement (insert de la figure III.12), on remarque que le cisaillement induit une anisotropie des clichés de diffusion qui est partiellement relaxée lorsque l'écoulement cesse. Il semble de plus que l'anisotropie sous cisaillement soit d'autant plus importante que le taux de cisaillement est important. On peut relier ces résultats aux mesures d'orientation globale (biréfringence) sous et après cisaillement.

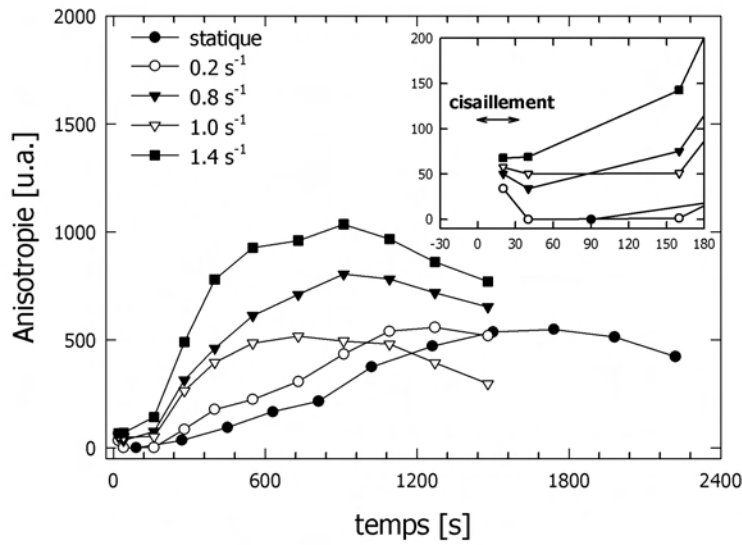


FIGURE III.12 – Evolution de l’anisotropie des clichés V_V au cours de la cristallisation isotherme statique et après cisaillement ($t_0=60s$; $t_S=30s$) du 3030BN1 à 136°C .

III.3.2 Analyse des invariants

L’application d’un cisaillement ne modifie pas le résultat fondamental observé en condition statique : d’importantes fluctuations de densité apparaissent dans le polymère surfondu avant détection des fluctuations d’orientation (figure III.13).

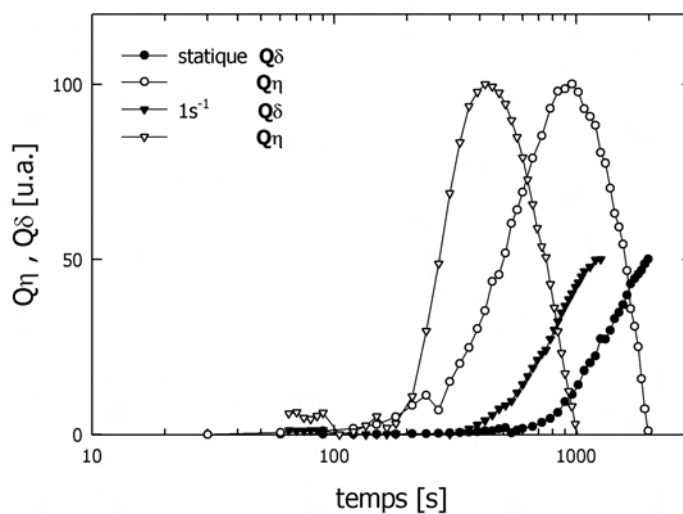


FIGURE III.13 – Evolution des invariants Q_δ et Q_η au cours de la cristallisation isotherme statique et après cisaillement ($t_0=60s$; $t_S=30s$) du 3030BN1 à 136°C .

De plus les invariants évoluent de la même manière qu'en condition statique (passage par un maximum pour Q_η et courbe sigmoïdale pour Q_δ).

Cependant les cinétiques sont différentes : les fluctuations de densité et d'orientation apparaissent plus tôt lorsqu'un cisaillement est appliqué. Comme les fluctuations d'orientation peuvent être reliées à la cinétique globale de cristallisation (figure III.6), le fait que les fluctuations d'orientations se développent plus vite lorsque le polymère subit un cisaillement est cohérent avec les observations par DLI et n'apporte pas d'information supplémentaire. En revanche, la même observation sur Q_η suggère que les fluctuations de densité sont couplées à l'écoulement.

Pour une quantification de l'accélération des fluctuations, le temps t_{Q_η} correspondant au maximum des fluctuations de densité et le temps t_{Q_δ} du point d'inflexion des fluctuations d'orientation sont définis. Le tableau III.1 rapporte les valeurs de ces temps caractéristiques en condition statique et après cisaillement. Il apparaît que la différence entre la condition statique et la condition d'écoulement est la même pour les deux types de fluctuations détectées. Ceci indique que les effets du cisaillement sur les fluctuations d'orientation, et donc sur la cinétique globale, sont directement liés aux effets observés dès les premiers stades sur les fluctuations de densité.

Cisaillement [s^{-1}]	t_{Q_η} [s]	t_{Q_δ} [s]
nul	960	1260
1	450	760

TABLEAU III.1 – Temps caractéristiques des invariants de la figure III.13

L'influence des différents paramètres mécaniques de l'écoulement est ensuite étudiée, de même manière que lors de l'étude des cinétiques globales.

III.3.2.1 Influence du taux de cisaillement

Tout d'abord le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ varie, les autres paramètres étant fixes. De manière analogue à ce qui était observé sur les cinétiques globales, lorsque $\dot{\gamma}$ augmente, la cinétique des fluctuations est de plus en plus rapide (la figure III.14 montre seulement les fluctuations de densité). Le maximum des fluctuations de densité est atteint d'autant plus tôt que le taux de cisaillement est élevé. De plus, l'intensité maximale atteinte par Q_η augmente de manière significative par rapport à la cristallisation statique, et d'autant plus que le taux de cisaillement augmente.

III Premiers stades de la cristallisation

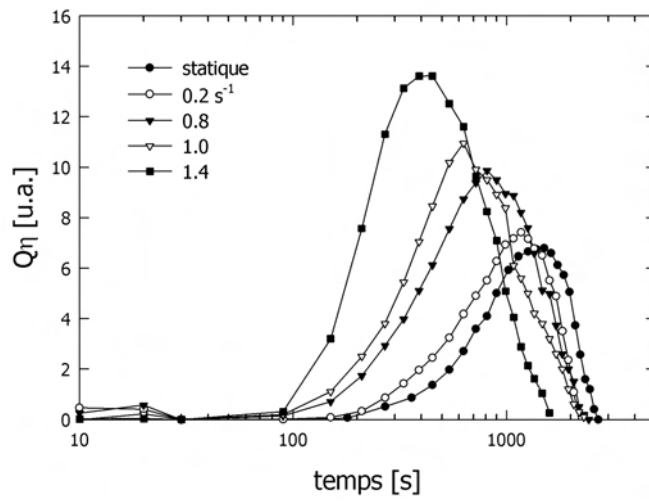


FIGURE III.14 – Evolution des fluctuations de densité Q_η au cours de la cristallisation isotherme du 3030BN1 à 136°C. Cisaillement pendant $t_S=30s$, $t_0=0s$. Intensités **absolues**.

III.3.2.2 Influence du temps de cisaillement

De même que pour les expériences de cinétique globale par DLI, la durée du cisaillement est modifiée, à taux de cisaillement fixe. La quantité t_0+t_S reste constante, de sorte que l'instant où l'écoulement cesse est le même pour les différentes expériences.

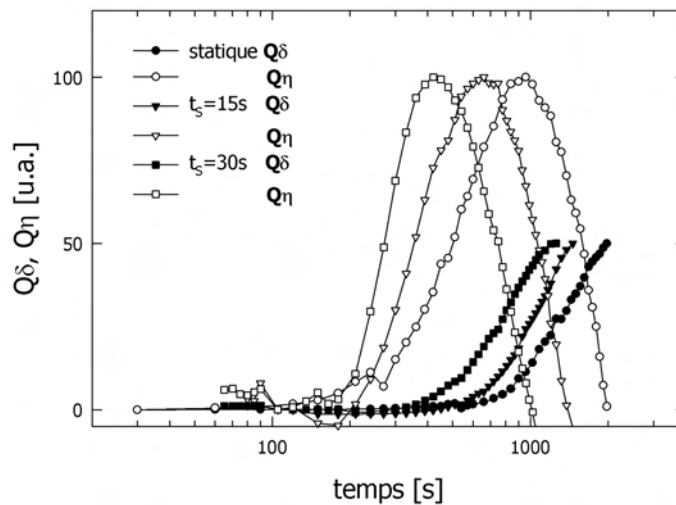


FIGURE III.15 – Evolution des invariants Q_δ et Q_η au cours de la cristallisation isotherme du 3030BN1 à 136°C. Cisaillement à $\dot{\gamma}=1\text{ s}^{-1}$, $t_0+t_S=90s$.

La figure III.15 montre que les fluctuations de densité et d'orientation se développent plus rapidement lorsque t_S augmente. Cette observation est similaire à l'influence de t_S sur la cinétique globale. Il y a donc un lien direct entre la manière dont les fluctuations de densité sont affectées par l'écoulement et la cinétique globale de cristallisation.

III.3.2.3 Influence de l'instant d'application

Lorsque seul l'instant d'application du cisaillement t_0 varie, les expériences de DLI avaient montré une indépendance de la cinétique globale de cristallisation dans une certaine gamme de paramètres de l'écoulement. De manière identique, les fluctuations de densité et d'orientation ne sont pas ou peu affectées par une modification de t_0 (figure III.16).

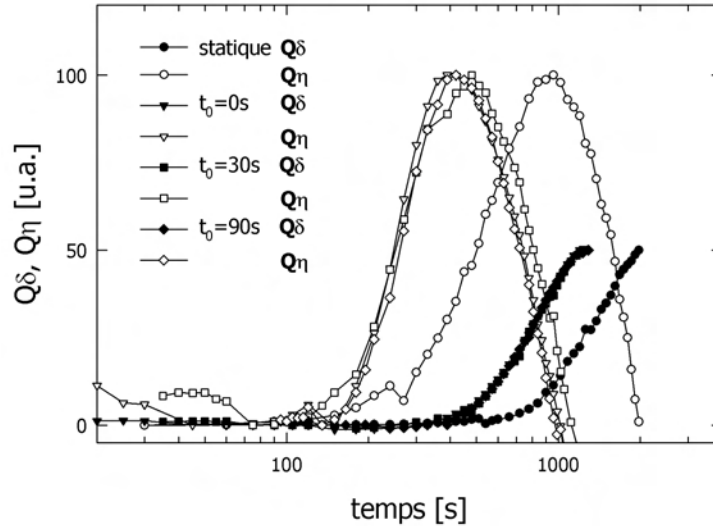


FIGURE III.16 – Evolution des invariants Q_δ et Q_η au cours de la cristallisation isotherme du 3030BN1 à 136°C. Cisaillement à $\dot{\gamma}=1 \text{ s}^{-1}$, $t_S=30\text{s}$.

III.4 Application au PVDF

Les premiers stades de la cristallisation du PVDF Kynar 740 ont été étudiés par diffusion de lumière. Le protocole expérimental et la méthode d'analyse ont été présentés dans la section III.2.1 (page 96). Toutes les expériences utilisent la détection simultanée de l'intensité lumineuse et des clichés de diffusion de lumière. Si le polypropylène avait déjà fait l'objet d'études des premiers instants de la cristallisation statique par diffusion de la lumière dans la littérature, aucune étude n'a porté pour l'instant sur des polymères techniques, tels le PVDF. *A fortiori*, l'effet d'un écoulement de cisaillement sur les invariants

III Premiers stades de la cristallisation

de diffusion n'a pas été abordé. Notons toutefois que les premiers stades de la cristallisation au cours du filage du PVDF ont récemment été étudiés par SAXS/WAXS [103]. L'apparition d'un cliché SAXS avant le cliché WAXD est interprétée comme la formation de structures shish suivie de kebabs, et non comme signature d'un mécanisme de décomposition spinodale.

III.4.1 Cristallisation statique

a) Figures de diffusion

La diffusion de lumière aux petits angles est une technique particulièrement appropriée à l'étude morphologique du PVDF cristallisé. En effet, la dimension des sphérolites dans les conditions usuelles de cristallisation est trop petite pour une observation directe par microscopie optique (voir section II.3.2). L'évolution des clichés de diffusion au cours de la cristallisation dans les deux modes de polarisation est portée sur la figure III.17.

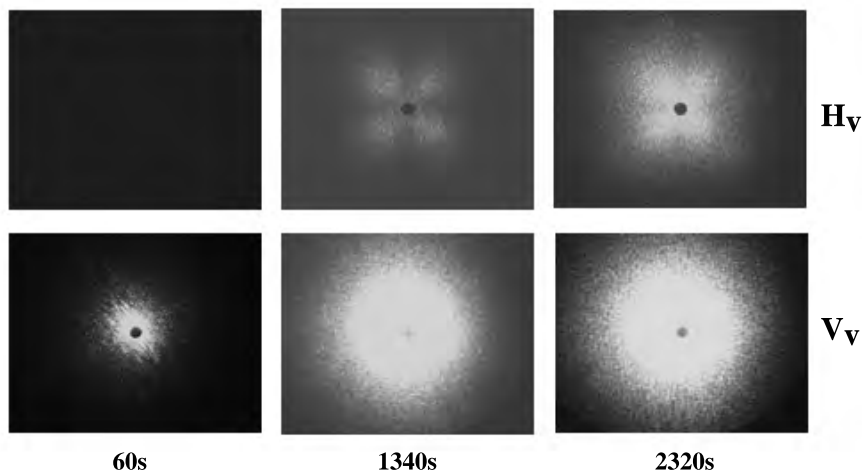


FIGURE III.17 – Evolution des clichés de diffusion H_V et V_V au cours de la cristallisation statique du Kynar 740 à $T_c=157^\circ\text{C}$.

Les clichés du mode H_V confirment la structure sphérolitique observée par microscopie optique à des températures de cristallisation élevées.

b) Analyse des invariants

Les invariants Q_δ et Q_η sont calculés au cours de la cristallisation à $T_c=157^\circ\text{C}$. Comme pour le polypropylène, on constate sur la figure III.18 que d'importantes fluctuations de densité sont détectées avant les fluctuations d'orientation. Ce résultat confirme que les fluctuations de densité sont un événement commun à la cristallisation des polymères depuis l'état fondu, et que la diffusion de lumière permet de les observer, quelle que soit la taille des morphologies semi-cristallines qui en résultent.

Une différence apparaît cependant par rapport aux évolutions rapportées pour le polypropylène : le maximum des fluctuations de densité intervient plus tôt (par rapport aux fluctuations d'orientation) pour le PVDF.

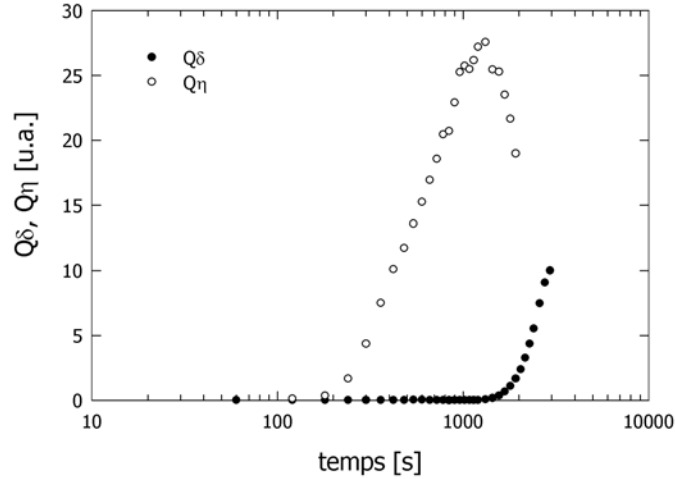


FIGURE III.18 – Evolution des invariants Q_δ et Q_η lors de la cristallisation statique du Kynar 740 à $T_c=157^\circ\text{C}$.

Pour quantifier cette différence, les temps caractéristiques des fluctuations de densité et d'orientation (t_{Q_η} et t_{Q_δ} définis section III.3.2) pour la cristallisation en condition statique du 3030BN1 et du PVDF sont portés dans le tableau III.2. Les invariants dépendent des polarisabilités (Q_η) et des anisotropies intrinsèques (Q_δ) (voir équations III.9 et III.10 page 97), donc les différences structurales entre les deux polymères peuvent expliquer que le décalage entre les fluctuations de densité et d'orientation soit différent.

Produit	T_c [$^\circ\text{C}$]	t_{Q_η} [s]	t_{Q_δ} [s]
3030BN1	136	960	1260
Kynar 740	157	1320	2400

TABLEAU III.2 – Temps caractéristiques des invariants au cours de la cristallisation statique du polypropylène 3030BN1 et du PVDF Kynar 740.

c) Longueur de corrélation

Afin d'estimer la taille des zones denses, une analyse des clichés de diffusion par la théorie de Debye-Bueche est menée. La figure III.19 montre l'évolution au cours du temps de la longueur de corrélation ξ des fluctuations de densité de la figure III.18. ξ augmente jusqu'à un maximum observé après 420s, bien avant le maximum des fluctuations de densité, puis

III Premiers stades de la cristallisation

décroît. L'ordre de grandeur reste le micron, comme obtenu pour le polypropylène. On a vu dans le chapitre II que les sphérolites en croissance dans le PVDF sont de dimension très nettement inférieure aux sphérolites rencontrés lors de la cristallisation du polypropylène. Le fait d'obtenir une longueur de corrélation semblable contribue à émettre des réserves sur la capacité du dispositif d'étude à relier la longueur de corrélation à la taille des morphologies semi-cristallines.

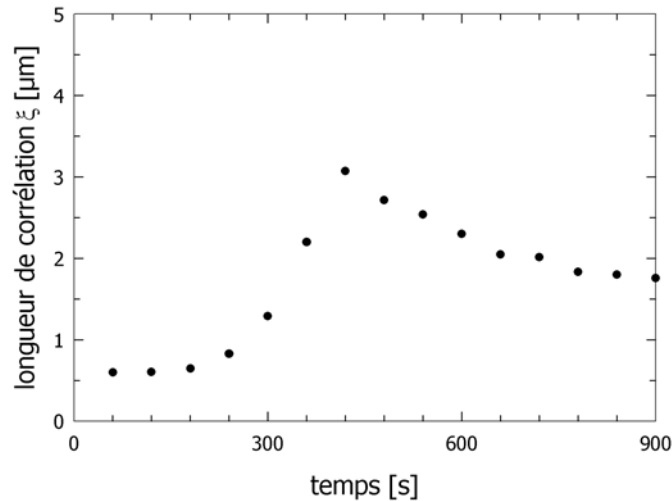


FIGURE III.19 – Evolution de la longueur de corrélation ξ des fluctuations de densité au cours de la cristallisation statique du Kynar 740 à $T_c=157^\circ\text{C}$.

III.4.2 Influence du cisaillement

Comme observé avec le polypropylène, l'application d'un cisaillement ne modifie pas les phénomènes observés au cours de la cristallisation statique du PVDF : d'importantes fluctuations de densité sont détectées avant les fluctuations d'orientation.

La figure III.20 montre que les fluctuations de densité et d'orientation se développent plus rapidement lorsqu'un cisaillement ($\dot{\gamma}=1\text{s}^{-1}$; $t_S=60\text{s}$) est appliqué. De plus, la mesure simultanée de l'intensité lumineuse transmise permet de comparer les intensités des invariants. L'intensité des fluctuations de densité au maximum est plus importante quand un cisaillement est appliqué, conformément à ce qui est observé pour le polypropylène.

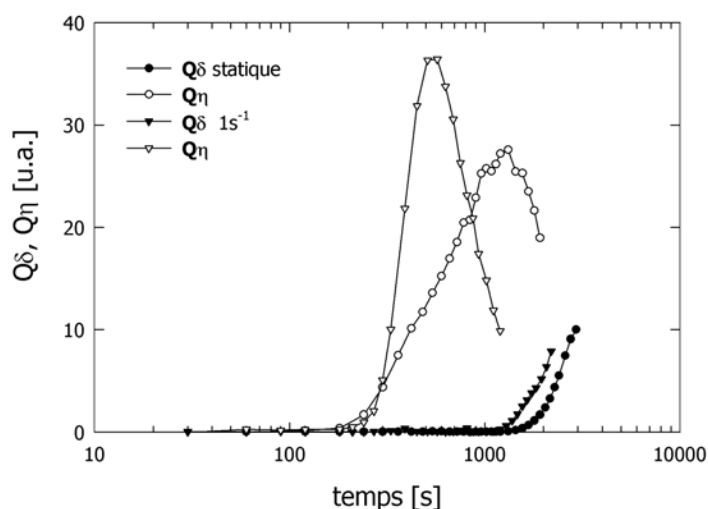


FIGURE III.20 – Evolution des invariants Q_δ et Q_η au cours de la cristallisation statique et après cisaillement ($\dot{\gamma}=1\text{s}^{-1}$; $t_S=60\text{s}$) du Kynar 740 à $T_c=157^\circ\text{C}$. Intensités **absolues**.

III.5 Conclusion

La diffusion de lumière aux petits angles a permis de révéler d'importantes fluctuations de densité dans le polymère fondu avant que des entités cristallines soient détectées. La taille des domaines denses est estimée à $1\mu\text{m}$ d'après la longueur de corrélation. Ce résultat confirme des travaux précédents de la littérature, et les étend au cas du PVDF. Notre étude a de plus mis en évidence un couplage entre la température de cristallisation et le niveau des fluctuations de densité : l'intensité diminue quand la température de cristallisation augmente.

L'application d'un écoulement de cisaillement ne modifie pas le mécanisme observé en condition statique : des fluctuations de densité se développent dans le polymère fondu avant les fluctuations d'orientation. La cinétique des fluctuations de densité est cependant accélérée et l'intensité augmente lorsque le taux de cisaillement augmente. On retrouve les dépendances vis-à-vis des paramètres mécaniques de la déformation observées sur la cinétique globale dans le chapitre II : pas d'influence de l'instant d'application t_0 et accélération d'autant plus importante que $\dot{\gamma}$ et t_S augmentent. Ces résultats confirment que le phénomène observé dès les premiers stades est fondamental pour une meilleure compréhension du développement de morphologies semi-cristallines. L'augmentation du niveau des fluctuations de densité lorsqu'un cisaillement est appliqué peut être qualitativement comparée à l'influence de la température de cristallisation en condition statique. Il apparaît alors que l'application d'un écoulement conduit à un apport d'énergie au système, au même titre qu'une diminution de la température de cristallisation.

Chapitre IV

Discussion générale

IV.1 Cristallisation statique	116
IV.1.1 Influence de la température	116
IV.1.2 Croissance cristalline	117
IV.1.3 Germination et premiers stades de la cristallisation	117
IV.2 Influence d'un écoulement de cisaillement	122
IV.2.1 Modification des mécanismes ?	123
IV.2.2 Influence des paramètres mécaniques	126
IV.3 Conclusion	127

IV Discussion générale

Les résultats des chapitres II et III apportent séparément de nouveaux éléments pour expliquer l'influence d'un écoulement sur la cristallisation des polyoléfines.

L'étude selon des protocoles identiques des cinétiques et des premiers stades de la cristallisation permet de plus une comparaison de deux approches de la cristallisation, généralement dissociées dans la littérature. Ces informations *a priori* complémentaires doivent être mises en relation pour proposer une description complète du processus de cristallisation et de l'influence d'un pré-cisaillement. C'est l'objet de ce chapitre.

IV.1 Cristallisation statique

La cristallisation en condition statique des polymères, sans écoulement préalable, est rarement rencontrée dans le domaine industriel, dans la mesure où tous les procédés de mise en forme font subir un écoulement au polymère fondu, avant ou durant la cristallisation. Cependant, d'un point de vue pratique, c'est hors écoulement que les paramètres de la cristallisation (et surtout la température) sont les mieux contrôlés, ce qui permet une étude systématique des mécanismes. L'étude académique de la cristallisation a donc d'abord porté sur la cristallisation en condition statique, en la décrivant comme un processus de germination/croissance.

IV.1.1 Influence de la température

L'histoire thermo-mécanique précédant la cristallisation isotherme a été maintenue identique pour toutes les expériences de ce travail. Ainsi, l'unique paramètre de la cristallisation isotherme est la température de cristallisation T_c . Les principaux résultats observés en faisant varier T_c sont rapportés dans le tableau IV.1.

GRANDEUR	RÉSULTATS
Morphologies	↓ taille sphérolites
Cinétique	↑ vitesse de croissance ↑ vitesse de germination ↑ cinétique globale
Fluctuations de densité	apparition plus tôt ↑ intensité au maximum

TABLEAU IV.1 – Principaux résultats expérimentaux de l'effet d'une diminution de T_c sur la cristallisation du polypropylène 3030BN1.

Si les observations sur les morphologies et les cinétiques apportent une confirmation de

résultats connus depuis longtemps, l'influence de la température de cristallisation sur les fluctuations de densité est un résultat plus original. La cinétique des fluctuations de densité est liée à la cinétique globale de cristallisation, il est donc logique d'observer plus tôt les fluctuations de densité lorsque T_c diminue. L'augmentation de l'intensité au maximum est en revanche plus difficile à interpréter, étant données les limites du modèle de Stein-Wilson que nous développerons ultérieurement.

IV.1.2 Croissance cristalline

En dépit de quelques discussions, il est désormais accepté que la phase de croissance des lamelles cristallines est bien décrite par un mécanisme de dépôt de segments macromoléculaires sur les lamelles cristallines. La théorie de Lauritzen-Hoffman se trouve être également adaptée pour expliquer la croissance des lamelles à l'intérieur des sphérolites, qui sont pourtant des arrangements compliqués de lamelles cristallines et de zones interlamellaires amorphes.

Ainsi, la croissance sphérolitique du polypropylène étudié dans ce travail peut être décrite par la théorie de Lauritzen-Hoffman (voir figure II.15(b) p73). Notamment, les deux régimes de croissance (en fonction de la température de cristallisation) sont confirmés expérimentalement dans le cadre de ce travail.

IV.1.3 Germination et premiers stades de la cristallisation

L'étape de germination, en revanche, fait toujours l'objet de vives discussions. En fait, c'est surtout l'origine des germes qui pose problème. La principale cause de ce "mystère" est la difficulté expérimentale d'observation des germes dans l'espace direct. Les théories établies n'ont donc pas pu être confrontées à des résultats expérimentaux. Les théories classiques exposées dans le chapitre II sont soit directement adaptées des théories classiques de la germination à partir de l'état liquide, soit inspirées des théories séquentielles de la croissance des lamelles cristallines. Elles s'appuient sur des critères énergétiques pour expliquer l'apparition de germes au sein de la phase liquide.

Notre étude montre qu'un état de pré-organisation (détecté par des fluctuations de densité) se développe durant les premiers stades de la cristallisation, préalablement au développement de fluctuations d'orientation. Ces résultats confirment ceux obtenus précédemment par Okada [90] puis par Winter [98] sur des polypropylènes. Notre étude indique de plus que la cristallisation du PVDF suit également ce processus.

La germination que nous observons est hétérogène, elle ne serait pas obtenue à ces températures en l'absence d'impuretés dans le polymère. Cependant, des expériences de SALS sur un polypropylène contenant beaucoup moins de résidus que le produit principal de l'étude ont également mis en évidence d'importantes fluctuations de densité. Ainsi, l'apparition de fluctuations de densité n'est pas uniquement due à la présence d'impuretés dans le polymère fondu. Il est cependant possible que l'intensité des fluctuations de densité va

IV Discussion générale

varier selon le taux d'agents nucléants et autres impuretés dans le matériau, cette analyse n'a toutefois pas été menée dans le cadre de cette thèse.

Confrontation des mesures de fluctuations de densité au modèle de Stein et Wilson.

Nous avons utilisé, comme précédemment Okada [90] et Winter [98], une théorie statistique pour analyser les clichés de diffusion dans les deux modes de polarisation. Les résultats que nous obtenons montrent certaines incohérences avec l'utilisation de ce modèle pour la cristallisation des polymères. Selon les équations III.8 et III.9 (p97) :

$$\langle \eta^2 \rangle = \phi_{\text{sph}} \phi_{\text{cr,sph}} (1 - \phi_{\text{sph}}) (\alpha_{\text{cr}} - \alpha_{\text{am}}) \quad (\text{IV.1})$$

Cette équation montre tout d'abord que des fluctuations de densité ne peuvent apparaître que lorsque la fraction volumique occupée par les sphérolites ϕ_{sph} devient non nulle. Le modèle ne prévoit donc pas que des fluctuations de densité puissent apparaître et se développer dans le polymère fondu préalablement à l'apparition de sphérolites.

Si on suppose que la fraction volumique cristalline à l'intérieur des sphérolites $\phi_{\text{cr,sph}}$ reste constante au cours de la croissance cristalline, le maximum des fluctuations de densité est atteint lorsque $\phi_{\text{sph}}=0,5$. L'anisotropie moyenne (fluctuations d'orientation) est alors égale à la moitié de sa valeur maximale (équation III.8). Nos expériences sur le polypropylène montrent clairement que le maximum de Q_η correspond en réalité à des valeurs de fluctuations d'orientation beaucoup plus faibles (plutôt de l'ordre de 15-20% de la valeur maximale). Dans le cas du PVDF, l'écart au modèle est encore plus important puisque le maximum des fluctuations de densité intervient alors que les fluctuations d'orientation sont encore nulles (voir figure III.18).

Enfin, les expériences où la diffusion de lumière est couplée à une mesure de l'intensité du faisceau direct par DLI montrent une augmentation de l'intensité des fluctuations de densité lorsque T_c diminue. Toujours d'après l'équation IV.1, l'intensité maximale ne dépend que de $\phi_{\text{cr,sph}}$. Ainsi, une diminution de la température de cristallisation serait selon ce modèle synonyme d'une forte augmentation de la fraction volumique cristalline interne des sphérolites et donc du taux de cristallinité. Nos expériences de calorimétrie contredisent cette conclusion : le taux de cristallinité ne varie quasiment pas en fonction de T_c et en général on observe même une augmentation du taux de cristallinité quand la température de cristallisation croît.

Fluctuations de densité avant entités cristallines ?

La désignation des fluctuations de densité comme événement précurseur de la cristallisation dans la littérature est basée sur la comparaison des cinétiques des invariants Q_η et Q_δ (pour les expériences de SALS [98]) ou sur la comparaison de clichés SAXS et WAXD [119, 102].

Cette interprétation des résultats de diffraction X a déjà été remise en cause par Wang *et al.* [129]. Les auteurs indiquent que les limites de détection des clichés WAXD et SAXS

sont différentes : il faut attendre la création d'une fraction volumique suffisante de cristaux parfaits pour détecter des pics aux grands angles. Ainsi, le début des clichés WAXD correspond à une fraction volumique déjà transformée de l'ordre de 1%. Schultz *et al.* [107] ont même observé en même temps l'apparition de pics aux petits et aux grands angles. Notre étude par diffusion de lumière a montré que les fluctuations de densité sont détectées avant l'augmentation du taux de transformation α , détectée par DLI. Mais la figure II.11 (p70) a clairement mis en évidence que des sphérolites peuvent être observés bien avant que la courbe DLI évolue. Pour expliquer ce résultat, il faut garder en tête qu'une valeur de α égale à 0,001 (soit la limite inférieure de détection) correspond à des sphérolites d'un rayon de 5 μm , donc la cristallisation est déjà bien développée et l'on est en cours de croissance cristalline. Il faut donc relier les fluctuations de densité à des observations directes des morphologies, ce qu'aucune étude de la littérature n'a fait jusqu'à lors.

Le modèle de Stein et Wilson implique clairement (cf. paragraphe précédent) que des fluctuations de densité ne peuvent être détectées que lorsque la fraction volumique occupée par les sphérolites devient non nulle, c'est-à-dire après la germination. Ainsi, on attend que le début des fluctuations de densité coïncide avec l'apparition des sphérolites. Il faut noter que le modèle est seulement partiellement suivi dans la littérature [97, 96] : les équations sont utilisées pour le traitement des clichés de diffusion, mais l'interprétation ne prend pas en compte l'expression des fluctuations de densité.

Le suivi au cours de la cristallisation isotherme de l'évolution des sphérolites a permis de déterminer les vitesses de croissance en fonction de la température (section II.2.2.1). Ces données permettent également de déterminer par extrapolation à rayon nul le temps d'apparition de sphérolites t_i , que nous allons pouvoir comparer au début des fluctuations de densité t_D .

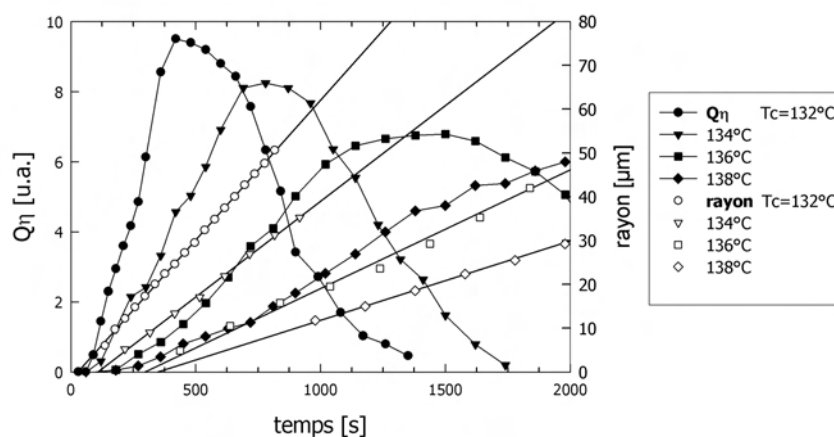


FIGURE IV.1 – Evolution au cours de la cristallisation statique du 3030BN1 des fluctuations de densité et du rayon des sphérolites.

Dans la gamme de température de cristallisation étudiée, les fluctuations de densité et les sphérolites apparaissent à des instants proches (figure IV.1), ce qui est conforme à la théorie de Stein et Wilson. L'évolution des fluctuations de densité est souvent bruitée

IV Discussion générale

et il est difficile de définir précisément l'instant t_D où elles commencent à se développer. Au lieu d'estimer t_D , nous avons calculé le temps mis pour atteindre une intensité des fluctuations de densité égale à 1% de l'intensité maximale, la croissance des fluctuations de densité étant modélisée par un polynôme de degré 3. L'évolution de ce temps en fonction de t_i est portée sur la figure IV.2.

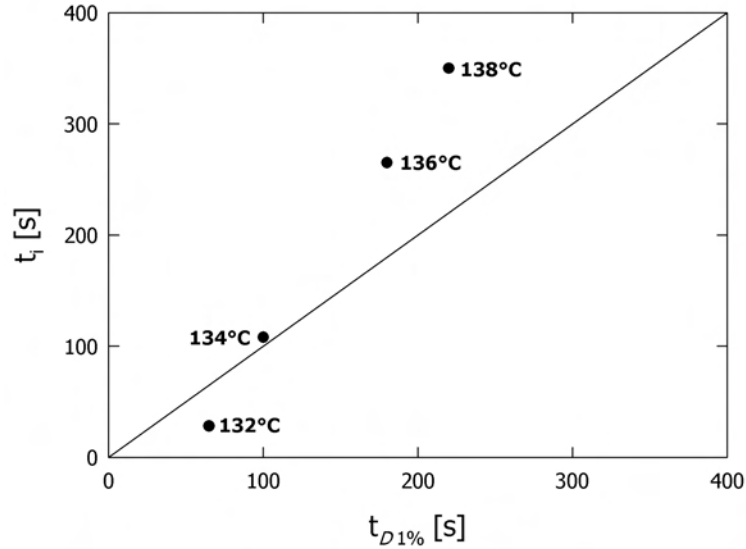


FIGURE IV.2 – Temps d'apparition des sphérolites t_i en fonction du temps pour atteindre 1% des fluctuations de densité $t_{D1\%}$.

Le modèle de Stein et Wilson (qui correspond à la bissectrice de la figure IV.2) apparaît ainsi plus ou moins bien vérifié en fonction de la température de cristallisation. Une tendance semble même se dessiner : plus T_c augmente plus les fluctuations de densité commencent préalablement à l'apparition des sphérolites. Ainsi, les cristallisations à haute température (140-148°C) étudiées par Pogodina *et al.* peuvent correspondre à un développement des fluctuations de densité avant la croissance cristalline, mais cet ordre n'est plus vrai à des températures plus faibles (<134°C).

Ces résultats permettent d'affirmer que les fluctuations de densité, au moment où nous les détectons par diffusion de lumière, ne se développent pas obligatoirement avant les entités cristallines. Néanmoins, nous sommes persuadés qu'elles témoignent de phénomènes se produisant à une échelle plus locale dans le polymère surfondu qui eux sont précurseurs de la germination.

Echelle de détection des fluctuations de densité.

Le dispositif de diffusion de lumière mis au point dans ce travail pour détecter les fluctuations de densités est sensible aux phénomènes dont les distances mises en jeu sont de l'ordre

de la longueur d'onde du rayon incident, soit $0,63\mu\text{m}$. On peut déterminer une longueur de corrélation des fluctuations, mais l'analyse est délicate et les résultats obtenus sont difficiles à relier aux structures semi-cristallines qui se développent ensuite. La longueur de corrélation est effectivement différente de la taille des sphérolites et de celles des lamelles cristallines. De plus, le fait d'obtenir une longueur de corrélation du même ordre pour le polypropylène et pour le PVDF semble incompatible avec les fortes différences de taille de sphérolites observées. Cette observation rejoint les difficultés rencontrées par l'équipe de Ryan pour expliquer la formation de sphérolites à partir de textures spinodales [91]. Afin de déterminer l'influence de la longueur d'onde sur la valeur de longueur de corrélation, il serait intéressant de faire des expériences de diffusion de lumière avec des sources de différentes longueurs d'onde.

Lorsque les premiers stades de la cristallisation sont suivis par diffusion des rayons X aux petits angles [119], on détecte également des fluctuations de densité, alors que la longueur d'onde est de l'ordre de l'angström ($10^{-4}\mu\text{m}$). Les fluctuations de densité sont donc détectables à différentes échelles. Pour arriver à une compréhension des phénomènes physiques qui causent ces fluctuations de densité, il faut certainement se placer à une échelle d'observation comparable à la taille des segments de chaînes macromoléculaires impliqués. Malheureusement, les techniques expérimentales qui détectent ces échelles donnent une information structurale globale et non locale. Il faut ensuite utiliser des modèles pour interpréter les signaux recueillis. La dynamique moléculaire est certainement l'outil qui devrait permettre d'obtenir le plus d'informations sur les mouvements de chaînes qui précèdent l'organisation en lamelles cristallines. Malgré les progrès réalisés pour minimiser les temps de calcul, il est utopique à l'heure actuelle de modéliser la cristallisation de polymères fondus enchevêtrés.

Correspondance entre le nombre de germes et l'intensité des fluctuations de densité.

Le maximum des fluctuations de densité et le nombre de germes augmentent lorsque la température de cristallisation diminue (cf. tableau IV.1). Nous avons vu précédemment que le modèle de Stein et Wilson ne prévoit pas l'évolution de l'intensité maximale des fluctuations de densité en fonction de T_c que nous observons. Afin d'expliquer ce qui contribue à faire varier l'intensité des fluctuations de densité, et malgré les préventions développées précédemment quant à l'association entre la germination et Q_η , nous avons cherché à corréler le nombre de germes à l'intensité maximale de Q_η . Nous n'avons pas déterminé de manière systématique la densité de germes dans le polypropylène cristallisé. Cependant, cette quantité moyenne peut être estimée à partir des courbes de cinétique globale, si on fait l'hypothèse d'une germination instantanée, en utilisant le modèle d'Avrami. Cette analyse semble licite puisque nous avons trouvé une valeur du coefficient n proche de 3, ce qui correspond à une germination initiale. D'après les expressions de la constante de vitesse et du taux de transformation (équation II.15 et II.14) :

$$\ln(-\ln(1 - \alpha)) = \ln\left(\frac{4}{3}\pi N_0(T)G(T)^3\right) + 3\ln(t) \quad (\text{IV.2})$$

IV Discussion générale

En désignant par $t_{1/2}$ le temps nécessaire pour atteindre un taux de transformation égal à 0,5 :

$$N_0(T) = \frac{3 \ln 2}{4\pi G(T)^3 t_{1/2}^3} \quad (\text{IV.3})$$

La vitesse de croissance $G(T)$ est connue, si bien que $N_0(T)$ dépend uniquement de $t_{1/2}$. Les densités de germes ainsi calculées sont portées figure IV.3 en fonction de la température de cristallisation.

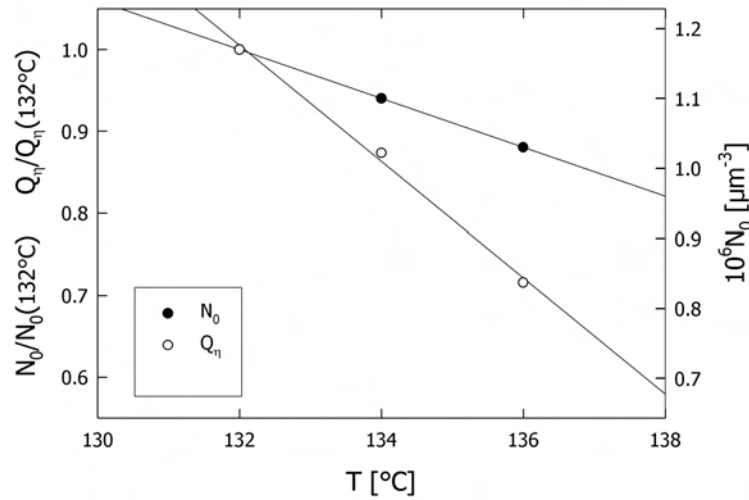


FIGURE IV.3 – Densité de germes N_0 et intensité maximale de Q_η au cours de la cristallisation statique à T_c . Valeurs normalisées par rapport à $T_c=132^\circ\text{C}$

Les valeurs sont de l'ordre de $10^{-6}\mu\text{m}^{-3}$, ce qui rappelle la rareté de la germination (1 seul site dans un cube de côté $100\mu\text{m}$). Pour comparer avec l'évolution de l'intensité maximale des fluctuations de densité, les valeurs sont normalisées par rapport à la valeur obtenue à 132°C . On constate que les deux quantités dépendent linéairement (dans cette gamme étroite de température) mais différemment de la température de cristallisation, il n'y a donc pas de corrélation directe entre la densité de germes et l'intensité des fluctuations de densité.

IV.2 Influence d'un écoulement de cisaillement

L'application d'un écoulement de cisaillement modifie la cinétique de cristallisation. Les principaux résultats obtenus dans cette étude sont regroupés dans le tableau IV.2. Les résultats sur les morphologies et les cinétiques sont en accord avec les observations rapportées dans la littérature. Il faut cependant noter que la forte germination de surface qui apparaît lors des cristallisations après écoulement n'est en général pas mentionnée. L'étude des premiers stades apporte des nouveaux résultats pour une meilleure compréhension de l'effet d'un cisaillement sur la cristallisation.

IV.2 Influence d'un écoulement de cisaillement

GRANDEUR	RÉSULTATS
Morphologies	germination de surface ↓ taille sphérolites (coeur)
Cinétique	↑ vitesse de croissance ↑ vitesse de germination ↑ cinétique globale
Fluctuations de densité	apparition plus tôt ↑ intensité au maximum

TABLEAU IV.2 – Principaux résultats expérimentaux de l'effet d'un cisaillement sur la cristallisation isotherme du polypropylène 3030BN1.

IV.2.1 Modification des mécanismes ?

Dans cette étude, il n'y a pas de modification fondamentale du processus de cristallisation par rapport à la condition statique. Les morphologies restent sphérolitiques (au moins à coeur de l'échantillon), ce qui permet une description de la cinétique globale par le formalisme d'Avrami. Bien sûr, lorsqu'on applique un écoulement plus fort, les morphologies s'alignent dans la direction de l'écoulement et ne sont plus des sphérolites (shish-kebabs). Nous n'avons pas étudié de manière systématique les conditions de cette transition morphologique. Cependant, au vu des quelques résultats dont nous disposons, il semble que ce ne sont pas des paramètres rhéologiques (comme le nombre de Deborah De) qui permettraient de différencier ces deux régimes. De plus, il convient de remarquer que la quasi totalité des expériences rapportées ici se situent dans le cadre d'une cristallisation *après* cisaillement. Les modifications, notamment morphologiques, les plus importantes observées dans la littérature apparaissent lorsque la cristallisation commence *pendant* le cisaillement.

L'étude des premiers stades a de même montré que les mécanismes à l'origine de la cristallisation restent les mêmes : d'importantes fluctuations de densités sont détectées dans le polymère surfondu. Ainsi, l'application d'un cisaillement peut être considérée comme une simple accélération des mécanismes, au même titre qu'une diminution de la température de cristallisation.

Validité du modèle de Stein et Wilson.

En s'appuyant sur une faible anisotropie des clichés de diffusion (liée à une morphologie restant sphérolitique) au cours de la cristallisation après cisaillement, ceux-ci ont été analysés par le modèle de Stein et Wilson, comme pour la cristallisation statique. Notre étude se démarque sur ce point des rares expériences rapportées dans la littérature. Po-

IV Discussion générale

godina *et al.* [96] appliquent en effet des taux de cisaillement élevés au polypropylène surfondu ($>10 \text{ s}^{-1}$), les clichés de diffusion sont fortement anisotropes et l'analyse de Stein et Wilson, quoique menée, n'est plus licite.

La comparaison du temps d'apparition des sphérolites au début des fluctuations de densité (figure IV.4) met en évidence un comportement significativement différent de ce qui est observé en condition statique à la même température de cristallisation : les germes sont activés avant que les fluctuations de densité soient détectées.

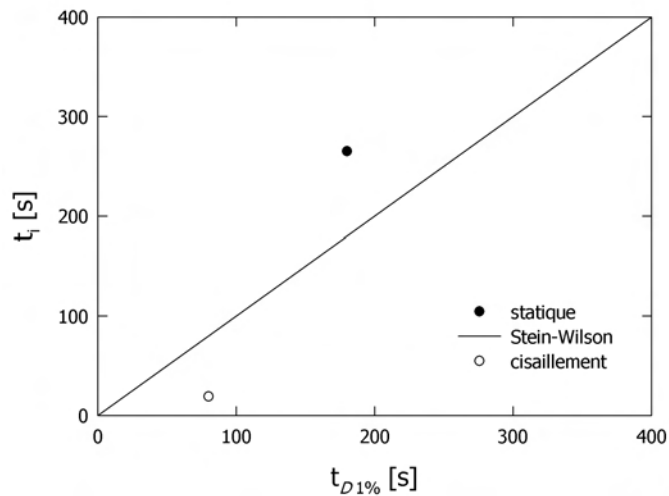


FIGURE IV.4 – Temps d'apparition des sphérolites t_i en fonction du temps pour atteindre 1% des fluctuations de densité $t_{D1\%}$. Cristallisations statique et après cisaillement (30s à $0,6 \text{ s}^{-1}$) à $T_c=136^\circ\text{C}$.

Germination de surface

Le polypropylène est un polymère faiblement polaire qui est donc peu sensible à la germination de surface. C'est ce que nous observons effectivement durant la cristallisation statique, que ce soit vis-à-vis du verre ou du quartz. En revanche, lorsqu'un cisaillement est appliqué, la germination de surface devient importante. La germination due à la surface de verre ou de quartz n'est activée que sous l'effet d'un cisaillement. Les observations *in situ* de la croissance des sphérolites indiquent toutefois que les germes apparaissent en même temps dans le volume et en surface, seule la densité change. Les fluctuations de densité que nous observons durant les premiers stades de la cristallisation sont un événement volumique. Ce phénomène de germination de surface suite à un cisaillement est surtout connu pour les expériences de traction de fibre. Peu d'auteurs en font état pour des plaques parallèles [48], le phénomène est mal expliqué et le plus souvent occulté dans la littérature. Une surface constitue une singularité pour le polymère à son contact, ce qui peut augmenter l'effet de l'écoulement préférentiellement sur la germination en ce lieu. Il ne semble pas qu'en surface le mode de germination diffère de celui rencontré dans le volume, c'est seulement le nombre de germes activés qui augmente plus.

Analogie température/cisaillement.

La réduction de la taille des sphérolites, l'augmentation de la vitesse de croissance, l'accélération de la cinétique globale sont des résultats expérimentaux obtenus aussi bien lorsque la température de cristallisation diminue (tableau IV.1) que lorsqu'on applique un cisaillement (tableau IV.2). Toutefois une différence morphologique est observée : l'application d'un cisaillement induit une forte germination de surface, avec les deux dispositifs utilisés, qui n'est pas observée en condition statique.

Lorsque les intensités des fluctuations de densité peuvent être comparées, il apparaît que l'application d'un cisaillement ou une diminution de la température de cristallisation conduisent à une augmentation et à une accélération de Q_η . Afin de quantifier cette analogie, le niveau maximal des fluctuations de densité est porté sur la figure IV.5 en fonction du temps t_{Q_η} nécessaire pour atteindre ce maximum.

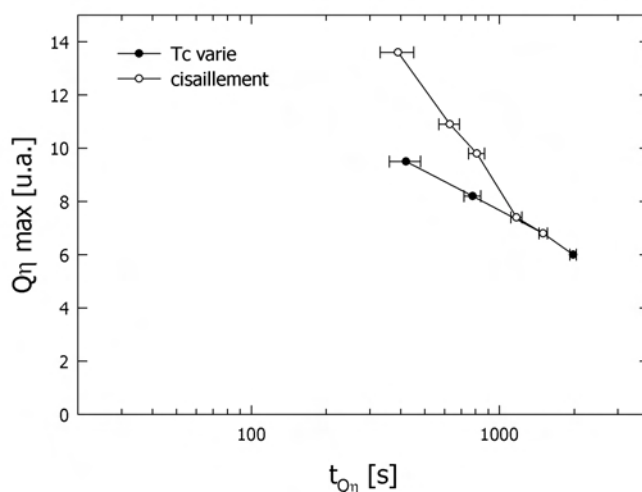


FIGURE IV.5 – Intensité maximale de Q_η en fonction du temps t_{Q_η} nécessaire pour atteindre le maximum.

Les symboles fermés correspondent aux expériences de cristallisation statique de la figure III.8 (p102), alors que les symboles ouverts correspondent aux expériences après cisaillement de la figure III.14 (p108). Il apparaît que la corrélation entre accélération et augmentation des fluctuations n'est pas comparable pour les deux séries d'expériences : le niveau atteint par les fluctuations de densité est plus important pour les expériences après cisaillement. Ce résultat indique que l'analogie présentée précédemment n'est que qualitative, et qu'elle est sans doute un peu simplificatrice. De telles considérations permettent néanmoins d'interpréter une grande partie des résultats.

IV.2.2 Influence des paramètres mécaniques

Le protocole commun suivi pour les expériences de diffusion de lumière et de DLI a permis une étude séparée des différents paramètres mécaniques du cisaillement. L'influence du taux et du temps de cisaillement est identique sur la cinétique de cristallisation et sur la cinétique des fluctuations de densité : une augmentation de chacun des deux paramètres induit des cinétiques plus rapides. Ce résultat, bien connu pour la cinétique de cristallisation, est en revanche nouveau, car non étudié précédemment, pour les fluctuations de densité.

Dans le domaine de quantités de déformation appliquées pour cette étude, nous n'avons pas observé de saturation à fort ou long cisaillement de l'accélération de la cristallisation. Les constantes de vitesses calculées par le modèle de cinétique globale d'Avrami suivent une loi puissance en fonction du taux et du temps de cisaillement. La comparaison des exposants des deux lois puissance indique que, conformément aux résultats obtenus par d'autres techniques d'observation [127], le taux de cisaillement est plus efficace que la durée de cisaillement pour augmenter la cinétique globale de cristallisation. Nos expériences montrent que les exposants de ces lois puissance sont interdépendants : il n'est ainsi pas licite de découpler les effets de taux et de temps de cisaillement. Nous pensons que les saturations à forts taux ou long temps de cisaillement rapportées dans la littérature [48, 61] sont associées à un début de la cristallisation pendant le cisaillement.

Les mesures de biréfringence dans des conditions de cristallisation identiques aux suivis de la cinétique globale montrent que l'orientation globale des macromolécules sous cisaillement sature rapidement pour atteindre un niveau qui devient indépendant de la durée du cisaillement. Ceci indique que, contrairement aux hypothèses généralement avancées pour expliquer et modéliser la cristallisation induite par écoulement, la cause de l'augmentation des cinétiques de cristallisation ne peut pas être réduite à l'orientation globale des chaînes à l'état surfondu.

Influence de l'instant d'application : point de densification.

Le résultat le plus original concerne l'influence de l'instant d'application du cisaillement t_0 . Dans certaines conditions, t_0 n'influe pas sur la cinétique globale. Suivant le raisonnement intuitif, si l'activation des germes est une conséquence directe de l'écoulement, alors la cinétique devrait être décalée dans le temps suivant l'instant d'application du cisaillement. Ce n'est pas le cas dans un large domaine d'instant d'application du cisaillement. Cette observation a également été mise en évidence sur les fluctuations de densité et d'orientation par diffusion de la lumière. La figure IV.6 rappelle les résultats obtenus pour des expériences où seul t_0 varie. Dans la gamme de temps explorée, aucune influence n'est détectée sur les fluctuations de densité. En revanche, la cinétique globale est moins rapide pour les expériences d et f, qui correspondent à des cisaillements plus tardifs, que pour les expériences a et b, tout en étant toujours plus rapide que la condition statique. Ce résultat s'explique par le développement des fluctuations de densité.

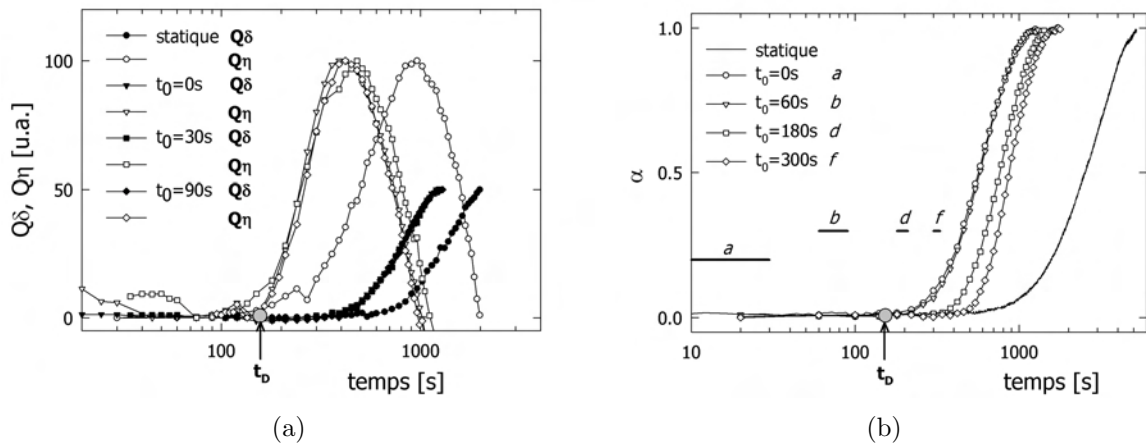


FIGURE IV.6 – Influence de l’instant d’application t_0 . Cisaillement pendant $t_S=30s$, $\dot{\gamma}=1 s^{-1}$. Expériences de SALS (a) et DLI (b).

Le temps de début de développement de Q_η est noté t_D (voir figure IV.6(a)) et appelé point de densification. Il est reporté sur la figure IV.6(b). On constate que pour les expériences a et b le cisaillement se produit avant t_D , alors que le cisaillement est appliqué après t_D pour les expériences d et f. Ceci indique que l’instant d’application de l’écoulement n’a pas d’influence sur la cinétique globale tant que le cisaillement est appliqué avant le temps t_D de densification. Le rôle fondamental joué par les fluctuations de densité dans le processus de cristallisation accélérée par cisaillement est ainsi mis en évidence. Afin d’accélérer de manière optimale la cinétique de cristallisation, il faut appliquer le cisaillement avant le temps caractéristique t_D .

IV.3 Conclusion

La mise en relation des résultats de croissance cristalline et de diffusion de lumière a permis de conclure que, pour nos expériences, le développement des fluctuations dites de densité coïncide à peu près avec l’apparition des premiers sphérolites. Nous observons toutefois une évolution avec la température de cristallisation. Ce résultat est apparemment en contradiction avec les interprétations données dans la littérature des fluctuations de densité comme précurseur de la cristallisation. Néanmoins, ce résultat est conforme à la théorie de Stein-Wilson. De plus, comme la diffusion de la lumière ne permet de détecter les fluctuations de densité que lorsque celles-ci atteignent une taille suffisante, il s’agit certainement d’une signature de phénomènes se produisant à une plus petite échelle et qui sont eux précurseurs de la germination.

L’évolution au cours de la cristallisation des fluctuations de densité reste difficile à interpréter. Un maximum est détecté pour une taille de sphérolites proche de $35\mu m$. D’après le modèle de Stein-Wilson, nous détectons des fluctuations d’anisotropie dans le fondu. Une hypothèse est que ces fluctuations sont localisées près du front de croissance. Cette hypothèse est en accord avec certaines nouvelles interprétations de la croissance cristal-

IV Discussion générale

line. Strobl [115] suppose que les sphérolites se développent via des étapes intermédiaires mésomorphes au niveau du front de croissance. Des blocs séparés par des rétrécissements locaux se forment et disparaissent progressivement par épaissement des domaines plus fins, pour donner une morphologie cristalline d'épaisseur constante. Un autre type d'argument provient de résultats de simulations par dynamique moléculaire, qui semblent montrer que le polymère ne peut être dans un état fondu aléatoire à proximité des lamelles cristallines en cours de croissance [18]. En effet, les simulations montrent que c'est le changement d'orientation locale des chaînes dans le fondu proches du cristal qui constitue le processus le plus lent qui va imposer la cinétique. Il est nécessaire que les chaînes soient pré-orientées pour que la croissance se produise.

Conclusions et perspectives

Les expériences réalisées dans ce travail ont permis de mettre en place un protocole précis d'étude de l'influence d'un cisaillement sur la cristallisation isotherme du polypropylène. Le protocole permet d'effacer l'histoire thermo-mécanique des échantillons et de contrôler le cisaillement, ainsi que la température. En utilisant des techniques appropriées, la cristallisation a été observée depuis les premiers stades jusqu'aux morphologies finales. Ce travail met donc en commun des approches jusqu'alors disjointes de l'étude de la cristallisation pour proposer des explications qui soient cohérentes avec l'ensemble des résultats obtenus.

Les cinétiques globales de la cristallisation sont accélérées lorsqu'un cisaillement est appliqué et la cinétique est d'autant plus rapide que le temps et le taux de cisaillement sont élevés. Notre étude ne s'est pas intéressée aux valeurs élevées de quantité de cisaillement, afin de s'assurer que la cristallisation se produit *après* le cisaillement et donc que l'écoulement est homogène. En conséquence, nous n'avons pas pu observer la saturation à hauts taux ou temps de cisaillement rapportée dans la littérature, qui correspond généralement à une cristallisation *pendant* le cisaillement. En revanche, les mesures de biréfringence sous écoulement montrent une saturation rapide de l'orientation globale lorsque la durée du cisaillement augmente. Ainsi, la cinétique globale continue d'être accélérée alors que l'orientation globale est constante. Ce résultat important montre que l'orientation globale n'est pas le seul paramètre expliquant l'accélération de cinétique globale, contrairement à ce qui est généralement considéré dans les modèles de cristallisation induite par un écoulement.

Les deux paramètres mécaniques influent différemment sur la cinétique : le taux de cisaillement est un paramètre plus "efficace" que le temps de cisaillement. Des lois cinétiques ont été établies qui permettent de prédire l'évolution de cinétique globale à partir des paramètres mécaniques. Malheureusement, la dépendance des constantes de vitesses vis-à-vis de ces deux paramètres n'est pas découplée, si bien que l'extension des lois cinétiques proposées à des couples $(\dot{\gamma}, t_S)$ en dehors du domaine exploré ne peut pas être validée.

Les premiers stades de la cristallisation ont été étudiés en condition statique et après cisaillement par diffusion de la lumière aux petits angles. Dans les deux cas, d'importantes fluctuations de densité sont détectées avant que les fluctuations d'orientation se développent. Si ce résultat avait récemment été rapporté par Pogodina *et al.* [98] pour la cristallisation en condition statique du polypropylène, notre étude vient enrichir les connaissances sur ces fluctuations de densité, notamment sur leur couplage avec le ci-

Conclusions et perspectives

saillement :

- Les fluctuations de densité ne sont pas uniquement dues à la présence d'impuretés dans le polymère fondu.
- Elles sont détectées également pour un PVDF, et ne sont donc pas propres à la structure du polypropylène.
- L'intensité des fluctuations de densité augmente quand la température de cristallisation diminue.
- L'application d'un cisaillement avant la cristallisation augmente la cinétique et l'intensité des fluctuations de densité.
- L'influence des paramètres mécaniques sur les fluctuations de densité est comparable à celle sur les cinétiques globales.

Les longueurs de corrélation de ces fluctuations de densité sont toujours de l'ordre du micron (pour le polypropylène et pour le PVDF) et aucun lien avec les paramètres cristallins du polymère n'a pu être établi. Il reste donc une incertitude sur ce que représentent physiquement ces fluctuations de densité.

La mise en relation des études de cinétique et des premiers stades (chapitre IV) a apporté des éléments supplémentaires pour une compréhension complète de la cristallisation et de sa dépendance vis-à-vis d'un cisaillement.

- La cristallisation en condition statique suit un mécanisme de germination/croissance. L'apparition des sphérolites se produit en même temps que le développement de fluctuations de densité, conformément au modèle de Stein-Wilson (à nuancer toutefois selon la température de cisaillement).
- L'intensité des fluctuations de densité varie dans le même sens que le nombre de germes, mais un couplage quantitatif n'a pas été mis en évidence.
- Une analogie température/cisaillement permet de décrire de manière simple l'effet du cisaillement sur la cristallisation. Toutes les tendances observées sont similaires, hormis la germination de surface après cisaillement. Cette analogie présente en outre des limites qui empêchent une réelle quantification.
- Un temps de densification t_D a été défini pour indiquer le début du développement des fluctuations de densité. Tant que le cisaillement est appliqué avant ce temps caractéristique, les cinétiques globales de cristallisation sont identiques. Quand le cisaillement est appliqué après t_D , les cinétiques sont décalées : elles sont d'autant plus lentes que l'instant d'application est grand.

Le premier point peut sembler contraire à l'idée selon laquelle les fluctuations de densité sont l'événement précurseur de la cristallisation. Cependant, les fluctuations de densité détectées par diffusion de la lumière aux petits angles témoignent selon nous de fluctuations dans le fondu à une échelle plus locale.

Perspectives

L'objectif de ce travail était de définir une méthode pour permettre par la suite d'étudier d'une manière nouvelle la cristallisation des polyoléfines. La première tentative de transposition de la méthode a concerné un PVDF. Les résultats rapportés dans les chapitres II et III montrent que la cristallisation du PVDF peut être étudiée selon le protocole mis en

place pour le polypropylène et que les principaux résultats obtenus sont similaires. Une des perspectives principales de ce travail est donc de l'étendre à d'autres polymères.

Des questions importantes subsistent sur le phénomène physique lié aux fluctuations de densité détectées par diffusion de la lumière durant les premiers stades de la cristallisation. Différentes études devraient permettre de clarifier ce point :

- Une étude des fluctuations de densité en fonction de la structure moléculaire. L'idéal serait de disposer de produits modèles avec des distributions de longueur de chaînes étroites (polypropylènes métallocènes), pour s'affranchir des effets dus à une importante polymolécularité.
- Une étude systématique de l'influence d'une fraction volumique connue d'agents nucléants dans une même matrice polymère sur les fluctuations de densité (notamment sur leur intensité).
- Un suivi de la dynamique des chaînes macromoléculaires pendant les premiers stades par diffusion de neutrons (nécessité d'un marquage) pour accéder à une échelle plus locale (5-20Å).
- La diffusion de lumière avec des sources laser de longueur d'ondes variables.
- La dynamique moléculaire devrait permettre de comprendre l'origine des fluctuations de densité et le rôle joué par les chaînes macromoléculaires dans leur apparition.

Une étude expérimentale des premiers stades est certainement encore nécessaire avant de commencer à envisager d'intégrer ces éléments dans une modélisation de la cristallisation induite par cisaillement. Le modèle qui à l'heure actuelle semble le plus adapté est celui basé sur la théorie de la reptation développé par l'équipe de Maffettone à Turin [16].

Notre travail s'est placé dans le cadre d'une cristallisation *après* écoulement, où les morphologies semi-cristallines restaient de type sphérolitique. Mais nous avons également observé, conformément à de nombreuses études dans la littérature, des morphologies déformées lorsque l'écoulement devient plus "fort". Les paramètres thermiques et mécaniques ($\dot{\gamma}$, t_S et T_c) qui gouvernent la transition sphérolite/shish-kebab n'ont pas été étudiés en détail, et il serait intéressant de les relier à la rhéologie du polymère fondu.

L'écoulement dont nous avons étudié les effets sur la cristallisation est le cisaillement. Dans les procédés de mise en forme des polymères, les écoulements sont complexes, mais peuvent être généralement décomposés selon deux écoulements simples : le cisaillement et l'élongation. Si dans certains procédés, comme l'injection, l'écoulement est essentiellement un cisaillement, de nombreux procédés (extrusion cast-film, soufflage de gaine) imposent un écoulement élongationnel au polymère fondu. D'un point de vue cinématique, l'élongation est un écoulement plus simple que le cisaillement, ce qui facilite son traitement dans les modèles. Malheureusement, il est très difficile expérimentalement de produire un écoulement élongationnel pur. C'est ce qui explique que la quasi-totalité des études de cristallisation de polymères depuis l'état fondu s'intéressent uniquement au cisaillement. L'équipe de Eder à Linz [112] et celle de Peters à Eindhoven [117] sont les seules à présenter actuellement des dispositifs élongationnels adaptés à l'étude de la cristallisation. Les premiers résultats ne semblent pas montrer de grande différence avec les effets observés du cisaillement. Un dispositif de micro traction a été modifié par Monasse au CEMEF

Conclusions et perspectives

pour l'étude spécifique de la cristallisation [82]. Les travaux menés durant la fin de ma thèse par Ana Ramos avec cet appareil sur le polypropylène 3030BN1 ont permis d'observer (microscopie optique) un effet du taux d'élongation sur la vitesse de croissance. La principale difficulté résiduelle de ces expériences est que le protocole utilisé pour les expériences n'est pas adapté. Le temps et la température de maintien dans le fondu sont trop longs, l'échantillon s'écoule sous son propre poids. De plus, le contrôle de l'homogénéité thermique et du coup de la déformation est délicat. L'intérêt reste grand de pouvoir comparer les deux écoulements, ce qui doit continuer à motiver les efforts expérimentaux pour contrôler des cristallisations après élongation.

Références bibliographiques

- [1] ACIERNO S., GRIZZUTI N. ET WINTER H.H. Effects of molecular weight on the flow induced crystallization of isotactic polybutene. In *PPS 18th annual meeting* (Guimaraes, Portugal, 2002).
- [2] AKPALU Y., KIELHORN L., HSIAO B.S. ET STEIN, R.S. RUSSELL T.P. Structure development during crystallization of homogeneous copolymers of ethene and 1-octene : time-resolved synchrotron X-ray and SALS measurements. *Macromolecules* **32**, 3 (1999), 765–770.
- [3] ALFONSO G. C. ET ZIABICKI A. Memory effects in isothermal crystallization. 2. Isotactic polypropylene. *Colloid and Polymer Science* **273**, 4 (1995), 317–323.
- [4] ANDERSEN P.G. ET CARR S.H. Crystal nucleation in sheared polymer melts. *Polym. Eng. Sci.* **18**, 3 (1978), 215–221.
- [5] AVRAMI M. Kinetics of phase change. II Transformation-time relations for random distribution of nuclei. *J. Chem. Phys.* **8** (1940), 212–224.
- [6] BARHAM P.J., JARVIS D.A. ET KELLER A. A new look at the crystallization of polyethylene. III. Crystallization from the melt at high supercoolings. *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.* **20** (1982), 1733–1748.
- [7] BASHIR Z., ODELL J.A. ET KELLER A. Stiff and strong polyethylene with shish kebab morphology by continuous melt extrusion. *J. Mater. Sci.* **21** (1986), 3993–4002.
- [8] BINSBERGEN F.L. Heterogeneous nucleation in the crystallization of polyolefin : 3. Theory and mechanism. *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.* **11** (1973), 117–135.
- [9] BINSBERGEN F.L. ET DE LANGE B.G.M. Morphology of polypropylene crystallized from the melt. *Polymer* **9** (1968), 23–40.
- [10] BIRD R.B., ARMSTRONG R.C., HASSAGER O. ET CURTISS C.F. *Dynamics of polymeric liquids*, 2nd ed., vol. 2 : Kinetic Theory. Oxford Press, New York, 1987.
- [11] BONTE Y. ET SCHWEDA R. Polypropylene. *Kunststoffe plast europe* **91**, 10 (2001), 96–98.
- [12] BUSHMAN A.C. ET MCHUGH A.J. A continuum model for the dynamics of flow-induced crystallization. *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.* **34**, 14 (1996), 2393–2407.
- [13] CAKMAK M., TEITGE A., ZACHMANN H.G. ET WHITE J.L. On-line small-angle and wide-angle X-Ray scattering studies on melt spinning poly(vinylidene Fluoride) tape using synchrotron radiation. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **31** (1993), 371–381.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [14] CHANG E.P. ET KUSHNER B. Crystallisation studies of semi-crystalline polymers under oscillatory shear using the rheometrics mechanical spectrometer. *Polym. Eng. Sci.* **19**, 16 (1979), 1170–1173.
- [15] CHIEN M.C. ET WEISS R.A. Strain-induced crystallization behavior of Poly(Ether Ether Ketone) (PEEK). *Polym. Eng. Sci.* **28**, 1 (1988), 6–12.
- [16] COPPOLA S., GRIZZUTI N. ET MAFFETTONE P.-L. Microrheological modeling of flow-induced crystallization. *Macromolecules* **34**, 14 (2001), 5030–5036.
- [17] DEBYE P. ET BUECHE A.M. Scattering by an inhomogeneous solid. *J. Appl. Phys.* **20** (1949), 518–525.
- [18] DEHAUDT E. *Fusion et cristallisation des paraffines et polyéthylènes. Prédiction par dynamique moléculaire*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2001.
- [19] DEVAUX E. ET CHABERT B. Nature and origin of the transcrystalline interphase of polypropylene/glass fibre composites after a shear stress. *Polym. Commun.* **32**, 15 (1991), 464–468.
- [20] DING Z. ET SPRUIELL J.E. An experimental method for studying nonisothermal crystallization of polymers at very high cooling rates. *J. Polym. Sci. : Part B : Polym. Phys.* **34** (1996), 2783–2804.
- [21] DOI M. ET EDWARDS S.F. *The theory of polymer dynamics*. Clarendon Press, Oxford, Royaume-uni, 1986.
- [22] DOUFAS A.K., DAIRANIEH I.S. ET MCHUGH A.J. A continuum model for flow-induced crystallization of polymer melts. *J. Rheol.* **43**, 1 (1999), 85–109.
- [23] DUPLAY C., MONASSE B., HAUDIN J.-M. ET COSTA J.-L. Shear-induced crystallisation of polypropylene : influence of molecular structure. *Polym. Int.* **48** (1999), 320–326.
- [24] DUPLAY C., MONASSE B., HAUDIN J.-M. ET COSTA J.-L. Shear-induced crystallisation of polypropylene : influence of molecular weight. *J. Mater. Sci.* **35** (2000), 6093–6103.
- [25] ECKSTEIN A., LOBBRECHT A., SPITZ A., MÜLHAUPT R. ET FRIEDRICH C. Comparison of the viscoelastic properties of syndiotactic and isotactic polypropylenes. *Acta Polym.* **48** (1997), 41–46.
- [26] EDER G. ET JANESCHITZ-KRIEGL H. *Processing of polymers*, vol. 18. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1997, ch. 5, pp. 314–342.
- [27] FERRY J. D. *Viscoelastic properties of polymers*. J. Wiley, New York, 1980.
- [28] FLORY P.J. Thermodynamics of cristallization in high polymers. I. Crystallization induced by stretching. *J. Chem. Phys.* **15** (1947), 397–408.
- [29] FLOUDAS G., HILLIOU L., LELLINGER D. ET ALIG I. Shear-induced crystallization of Poly(ϵ -caprolactone). 2. Evolution of birefringence and dichroism. *Macromolecules* **33**, 17 (2000), 6466–6472.
- [30] FRITZSCHE A.K. ET PRICE F.P. Crystallization of polyethylene oxide under shear. *Polym. Eng. Sci.* **14**, 6 (1974), 401–412.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [31] FRITZSCHE A.K., PRICE F.P. ET ULRICH R.D. Disruptive processes in the shear crystallization of poly(ethylene oxide). *Polym. Eng. Sci.* **16**, 3 (1976), 182–188.
- [32] FULLER G.G. *Optical rheometry of complex fluids*. Oxford University Press, 1995.
- [33] FULLER G.G. ET MIKKELSEN K.J. Optical rheometry using a rotary polarization modulator. *J. Rheol.* **33**, 4 (1989), 761–769.
- [34] GASSER U., WEEKS E.R., SCHOFIELD A., PUSEY P.N. ET WEITZ D.A. Real-space imaging of nucleation and growth in colloidal crystallization. *Science* **292** (2001), 258–262.
- [35] GAYLORD R.J. ET LOHSE D.J. Morphological changes during oriented polymer crystallization. *Polym. Eng. Sci.* **16** (1976), 163.
- [36] GOLDSTEIN M. ET MICHALIK E.R. *J. Appl. Phys.* **26** (1955), 1450.
- [37] GUERRA G. ET TITOMANLIO G., Eds. *Flow Induced Crystallization of Polymers 2001* (Salerno, Italie, 2001).
- [38] HAAS T.W. ET MAXWELL B. Effects of shear stress on the crystallization of linear polyethylene and polybutene-1. *Polym. Eng. Sci.* **9**, 4 (1969), 225–241.
- [39] HAUDIN J.-M. Etude de la texture cristalline de gaines de polyéthylène basse densité réalisées à faibles taux de gonflement et de tirage. *Ann. Chim. Fr.* **5** (1980), 513–534.
- [40] HAUDIN J.-M. IN MEETEN G. *Optical properties of polymers*. Elsevier, 1989, ch. 4 : Optical studies of polymer morphology, pp. 167–264.
- [41] HOBBS J. K. ET MILES M. J. Direct observation of polyethylene shish-kebab crystallization using in-situ atomic force microscopy. *Macromolecules* **34**, 3 (2001), 353–355.
- [42] HOFFMAN J.D. Regime III crystallisation in melt-crystallized polymers : the variable cluster model of chain folding. *Polymer* **24** (1983), 3–26.
- [43] HOFFMAN J.D., FROLEN L.J., ROSS G.S. ET LAURITZEN J.I. On the growth rate of spherulites and axialites from the melt in polyethylene fractions : regime I and regime II crystallisation. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **79A** (1975), 671–699.
- [44] HONERKAMP J. ET WEESE J. A nonlinear regularization method for the calculation of relaxation spectra. *Rheol. Acta* **32**, 1 (1993), 65–73.
- [45] HOSIER I.L., BASSETT D.C. ET MONEVA I.T. On the morphology of polyethylene crystallized from a sheared melt. *Polymer* **36**, 22 (1995), 4197–4202.
- [46] HSIUE E.S., ROBERTSON R.E. ET YEH G.S.Y. Effects of shearing conditions on crystalline orientation and relaxation in polyethylene. *Polym. Eng. Sci.* **23**, 2 (1983), 74–78.
- [47] IMAI M., KAJI K. ET KANAYA T. Structural formation of poly(ethylene terephthalate) during the induction period of crystallization : 3. Evolution of density fluctuations to lamellar crystal. *Macromolecules* **27** (1994), 7103–7108.
- [48] JAY F. *Etude de la cristallisation de polypropylènes en écoulement - Application à la modélisation du procédé d'extrusion de film à plat - Propriétés mécaniques résultantes*. Thèse de Doctorat, Cemef/Ecole des Mines de Paris, 1996.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [49] JAY F., HAUDIN J.-M. ET MONASSE B. Shear-induced crystallization of polypropylenes : effect of molecular weight. *J. Mater. Sci.* **34**, 9 (1999), 2089–2102.
- [50] JERSCHOW P. ET JANESCHITZ-KRIEGL H. On the development of oblong particles as precursors for polymer crystallization from shear flow : origin of the so-called fine grained layers. *Rheol. Acta* **35**, 2 (1996), 127–133.
- [51] JERSCHOW P. ET JANESCHITZ-KRIEGL H. The role of long molecules and nucleating agents in shear induced crystallization of isotactic polypropylenes. *Intern. Polym. Processing* **12** (1997), 1–77.
- [52] KARGER-KOCSIS J. *Polypropylene : Structure, blends and composites. Vol 1 : Structure and morphology.* Chapman and Hall, 1995.
- [53] KEITH H.D., PADDEN JR. F.J., WALKER N.M. ET WYCKOFF H.W. *J. Appl. Phys.* **30** (1959), 1485–1488.
- [54] KELLER A. ET KOLNAAR J.W.H. Chain extension and orientation : Fundamentals and relevance to processing and products. *Prog. Polym. Sci.* **92** (1993), 81–102.
- [55] KELLER A. ET MACHIN M.J. Oriented crystallization in polymers. *J. Macromol. Sci.-Phys.* **B1**, 1 (1967), 41–91.
- [56] KHOURY F. The spherulitic crystallization of iPP from solution : on the evolution of monoclinic spherulites from dendritic chain-folded crystal precursors. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **70A** (1966), 29–61.
- [57] KOBAYASHI K. ET NAGASAWA T. Crystallization of sheared polymer melts. *J. Macromol. Sci.-Phys.* **B4**, 2 (1970), 331–345.
- [58] KOBERSTEIN J., RUSSELL T.P. ET STEIN R.S. Total integrated light-scattering intensity from polymeric solids. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **17** (1979), 1719–1730.
- [59] KOSCHER E. ET FULCHIRON R. Influence of shear on polypropylene crystallization : kinetics modeling. In *PPS 18th annual meeting* (Guimaraes, Portugal, 2002).
- [60] KUMARASWAMY G., ISSAIAN A.M. ET KORNFELD J.A. Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene. 1. Correspondence between in situ rheo-optics and ex situ structure determination. *Macromolecules* **32**, 22 (1999), 7537–7547.
- [61] KUMARASWAMY G., VERMA R.K., ISSAIAN A.M., WANG P., KORNFELD J.A., YEH F., HSIAO B.S. ET OLLEY R.H. Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene. Part 2. Analysis of the formation of the oriented "skin". *Polymer* **41** (2000), 8931–8940.
- [62] KUMARASWAMY G., VERMA R.K. ET KORNFELD J.A. Novel flow apparatus for investigating shear-enhanced crystallization and structure development in semicrystalline polymers. *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 4 (1999), 2097–2104.
- [63] LABAIG J.J., MONGE P. ET BEDNARIK J. Steady flow and dynamic viscoelastic properties of branched polyethylene. *Polymer* **14** (1973), 384.
- [64] LAGASSE R.R. ET MAXWELL B. An experimental study of the kinetics of polymer crystallization during shear flow. *Polym. Eng. Sci.* **16**, 3 (1976), 189–199.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [65] LAMBERTI G., DE SANTIS F., GIANNATTASIO A., BRUCATO V. ET TITOMANLIO G. An experimental set-up for real-time measurements of nonisothermal crystallization kinetics of polymers. In *PPS 18th annual meeting* (Guimaraes, Portugal, 2002).
- [66] LARSEN Å. ET HÅNDE O. Experiments on shear-induced crystallization with isothermal boundary conditions. *Colloid Polym. Sci.* **271**, 3 (1993), 277–289.
- [67] LARSON R.G. *Constitutive equations for polymer melts and solutions*. Butterworths, New York, 1988.
- [68] LAURITZEN J.I. ET HOFFMAN J.D. Theory of formation of polymer crystals with folded chains in dilute solutions. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **64A** (1960), 73–102.
- [69] LIEDAUER S., EDER G., JANESCHITZ-KRIEGL H., JERSCHOW P., GEYMEYER W. ET INGOLIC E. On the kinetics of shear induced crystallization in polypropylene. *Intern. Polym. Processing* **8**, 3 (1993), 236–244.
- [70] LOVINGER A.J. Crystallization and morphology of melt-solidified poly(vinylidene fluoride). *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **18** (1980), 793–809.
- [71] LOVINGER A.J. ET GRYTE C.C. Model for the shape of polymer spherulites formed in a temperature gradient. *J. Appl. Phys.* **47**, 5 (1976), 1999–2004.
- [72] LOVINGER A.J. IN BASSETT D.C. *Developments in crystalline polymers-1*. Applied science, London, 1982, ch. 5 : Poly(vinylidene fluoride), pp. 195–273.
- [73] MACKLEY M.R. ET KELLER A. Flow induced polymer chain extension and its relation to fibrous crystallization. *Phil. Trans. Royal. Soc. (London)* **278**, A 1276 (1975), 29–66.
- [74] MASUBUCHI Y., WATANABE K., NAGATAKE W., TAKIMOTO J.-I. ET KOYAMA K. Thermal analysis of shear induced crystallization by the shear flow thermal rheometer : isothermal crystallization of polypropylene. *Polymer* **42** (2001), 5023–5027.
- [75] MCHUGH A.J. Mechanisms of flow-induced crystallization. *Polym. Eng. Sci.* **22** (1982), 15–26.
- [76] MEILLE S.V., BRÜCKNER S. ET PORZIO W. γ -isotactic polypropylene. A structure with nonparallel chain axes. *Macromolecules* **23**, 18 (1990), 4114–4121.
- [77] MEILLE S.V., FERRO D.R., BRÜCKNER S., LOVINGER A.J. ET PADDEN F.J. Structure of β -isotactic polypropylene : a long-standing structural puzzle. *Macromolecules* **27**, 9 (1994), 2615–2622.
- [78] MOITZI J. ET SKALICKY P. Shear-induced crystallization of isotactic polypropylene melts : isothermal WAXS experiments with synchrotron radiation. *Polymer* **34**, 15 (1993), 3168–3172.
- [79] MONASSE B. *Contribution à l'analyse de la cristallisation du polypropylène et de copolymères éthylène-propylène*. Thèse de docteur-ingénieur, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1982.
- [80] MONASSE B. Polypropylene nucleation on a glass fibre after melt shearing. *J. Mater. Sci.* **27**, 22 (1992), 6047–6052.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [81] MONASSE B. Nucleation and anisotropic crystalline growth of polyethylene under shear. *J. Mater. Sci.* **30**, 19 (1995), 5002–5012.
- [82] MONASSE B. Crystallization under elongation of a polypropylene. In *6th ESA-FORM conference on material forming* (Salerno, Italie, 2003).
- [83] MONASSE B. ET HAUDIN J.-M. Growth transition and morphology change in polypropylene. *Coll. Polym. Sci.* **263** (1985), 822–831.
- [84] MONKS A.W., WHITE H.M. ET BASSETT D.C. On shish-kebab morphologies in crystalline polymers. *Polymer* **37**, 26 (1996), 5933–5936.
- [85] NAKAGAWA K. ET ISHIDA Y. Annealing effects in poly(vinylidene fluoride) as revealed by specific volume measurements, differential scanning calorimetry, and electron microscopy. *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.* **11** (1973), 2153–2171.
- [86] NATTA G. ET CORRADINI P. Structure and properties of isotactic polypropylene. *Nuovo Cimento, Suppl.* **15** (1960), 40–51.
- [87] NG T. W. Simultaneous recording of H_v and V_v small-angle light-scattering patterns for crystallization kinetics studies. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **35**, 1 (1997), 199–201.
- [88] NIEH J.-Y. ET LEE L.J. Hot plate welding of polypropylene. Part 1 : Crystallization kinetics. *Polym. Eng. Sci.* **38**, 7 (1998), 1121–1132.
- [89] NOBILE R. Rheological behavior of nucleated crystallization of polypropylene melts. In *Flow Induced Crystallization of Polymers 2001* (Salerno, Italie, 2001).
- [90] OKADA T., SAITO H. ET INOUE T. Time-resolved light scattering studies on the early stages of crystallization in isotactic polypropylene. *Macromolecules* **25**, 7 (1992), 1908–1911.
- [91] OLMSTED P.D., POON W.C.K., MCLEISH T.C.B., TERRILL N.J. ET RYAN A.J. Spinodal-assisted crystallization in polymer melts. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2 (1998), 373–376.
- [92] OZAWA T. Kinetics of non-isothermal crystallization. *Polymer* **12** (1971), 150–158.
- [93] PAPON P., LEBLOND J. ET MEIJER P.H.E. *Physique des transitions de phase. Concepts et applications.* Dunod, Paris, 1999, ch. 2, pp. 36–60.
- [94] PENNINGS A.J., VAN DER MARK J.M.A.A. ET BOOIJ H.C. *Kolloid Z. Z. Polym.* **236** (1970), 99–111.
- [95] PETERLIN A. Hydrodynamics of linear macromolecules. *Pure Appl. Chem.* **12** (1966), 563–586.
- [96] POGODINA N.V., LAVRENKO V.P., SRINIVAS S. ET WINTER H.H. Rheology and structure of isotactic polypropylene near the gel point : quiescent and shear-induced crystallization. *Polymer* **42** (2001), 9031–9043.
- [97] POGODINA N.V., SIDDIQUE S.K., VAN EGMOND J.W. ET WINTER H.H. Correlation of rheology and light scattering in isotactic polypropylene during early stages of crystallization. *Macromolecules* **32**, 4 (1999), 1167–1174.
- [98] POGODINA N.V. ET WINTER H.H. Polypropylene crystallization as a physical gelation process. *Macromolecules* **31**, 23 (1998), 8164–8172.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [99] POGODINA N.V., WINTER H.H. ET SRINIVAS S. Strain effects on physical gelation of crystallizing isotactic polypropylene. *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.* **37** (1999), 3512–3519.
- [100] POPLE J.A., MITCHELL G.R., SUTTON S.J., VAUGHAN A.S. ET CHAI C.K. The development of organized structures in polyethylene crystallized from a sheared melt, analyzed by WAXS and TEM. *Polymer* **40**, 10 (1999), 2769–2777.
- [101] PRATT C.F. ET HOBBS S.Y. Comparative study of crystallization rates by DSC and depolarization microscopy. *Polymer* **17** (1976), 12–16.
- [102] RYAN A.J., FAIRCLOUGH P.A., TERRIL N.J., OLMSTED P.D. ET POON W.C.K. A scattering study of nucleation phenomena in polymer crystallisation. *Faraday Discuss.* **112** (1999), 13–29.
- [103] SAMON J.M., SCHULTZ J.M., HSIAO B.S., SEIFERT S., STRIBECK N., GURKE I., COLLINS G. ET SAW C. Structure development during the melt spinning of polyethylene and poly (vinylidene fluoride) fibers by in situ synchrotron small- and wide-angle X-ray scattering techniques. *Macromolecules* **32** (1999), 8121–8132.
- [104] SAMUELS R.J. ET YEE R.Y. Characterization of the structure and organisation of β -form crystals in type II and type IV isotactic polypropylene spherulites. *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.* **10** (1972), 385–432.
- [105] SCHNEIDER S., DRUJON X., LOTZ B. ET WITTMAN J.C. Self-nucleation and enhanced nucleation of polyvinylidene fluoride (α -phase). *Polymer* **42** (2001), 8787–8798.
- [106] SCHNEIDER W., KÖPPL A. ET BERGER J. Non-isothermal crystallization, crystallization of polymers. *Int. Polym. Proc.* **3**, 4 (1988), 151–154.
- [107] SCHULTZ J. M., HSIAO B. S. ET SAMON J. M. Structural development during the early stages of polymer melt spinning by in-situ synchrotron X-ray techniques. *Polymer* **41**, 25 (2000), 8887–8895.
- [108] SCHWITTAY C., MOURS M. ET WINTER H.H. Rheological expression of physical gelation process. *Faraday Discuss.* **101** (1995), 93–104.
- [109] SHERWOOD C.H., PRICE F.P. ET STEIN R.S. Effect of shear on the crystallization kinetics of poly(ethylene oxide) and poly(ϵ -caprolactone) melts. *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **63** (1978), 77–94.
- [110] SOMANI R.H., HSIAO B.S., NOGALE A., SRINIVAS S., TSOU A.H., SICS, I. BALTA-CALLEJA F.J. ET EZQUERRA T.A. Structure development during shear flow-induced crystallization of iPP : In-situ small-angle X-ray scattering study. *Macromolecules* **33**, 25 (2000), 9385–9394.
- [111] SOMANI R.H., YANG L.Y. ET HSIAO B.S. Precursors of primary nucleation induced by flow in isotactic polypropylene. *Physica A* **304** (2002), 145–157.
- [112] STADLBAUER M. Extensional creep rheometry. In *PPS regional meeting* (Antalya, Turquie, 2001).
- [113] STEIN R.S ET RHODES M.B. Photographic light scattering by polyethylene films. *J. Appl. Phys.* **31** (1960), 1873.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [114] STEIN R.S ET WILSON P.R. Scattering of light by polymer films possessing correlated orientation functions. *J. Appl. Phys.* **33**, 6 (1962), 1914–1922.
- [115] STROBL G. From the melt via mesomorphic and granular crystalline layers to lamellar crystallites : a major route followed in polymer crystallization? *Eur. Phys. J. E* **3** (2000), 165–183.
- [116] SUZUKI T. ET KOVACS A.J. *Polym. J.* **1** (1970), 82.
- [117] SWARTJES F.H.M., PETERS G.W.M., GÖSCHEL U. ET MEIJER H.E.H. A novel flow cell for the investigation of elongational flow induced nucleation. In *15th Annual Conference of the Polymer Processing Society* (s' Hertogenbosch (Netherlands), 1999).
- [118] TAN V. ET GOGOS C.G. Flow-induced crystallisation of linear polyethylene above its normal melting point. *Polym. Eng. Sci.* **16** (1976), 512–525.
- [119] TERRILL N.J., FAIRCLOUGH P.A., TOWNS-ANDREWS E., KOMANSHEK B.U., YOUNG R.J. ET RYAN A.J. Density fluctuations : the nucleation event in isotactic polypropylene crystallization. *Polymer* **39**, 11 (1998), 2381–2385.
- [120] TRIBOUT C. *Etude expérimentale et théorique de la cristallisation du polypropylène sous cisaillement, application au procédé d'injection*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1993.
- [121] TRIBOUT C., MONASSE B. ET HAUDIN J.-M. Experimental study of shear-induced crystallization of an impact polypropylene copolymer. *Colloid Polym. Sci.* **274**, 3 (1996), 197–208.
- [122] TURNBULL D. ET FISHER J.C. Rate of nucleation in condensed systems. *J. Chem. Phys.* **17**, 1 (1949), 71–73.
- [123] ULRICH R.D. ET PRICE F.P. Morphology development during shearing of poly(ethylene oxide) melts. *J. Appl. Polym. Sci.* **20** (1976), 1077–1093.
- [124] VAN DEN HULST H.C. *Light scattering by small particles*. Dover Publishing Co., New York, 1981.
- [125] VAN EGMOND J.W., WERNER D.E. ET FULLER G.G. Time-dependent small-angle light scattering of shear-induced concentration fluctuations in polymer solutions. *J. Chem. Phys.* **96**, 10 (1992), 7742–7757.
- [126] VARGA J. ET KARGER-KOCSIS J. Rules of supermolecular structure formation in sheared isotactic polypropylene melts. *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.* **34**, 4 (1996), 657–670.
- [127] VLEESHOUWERS S. ET MEIJER H.E.H. A rheological study of shear induced crystallization. *Rheol. Acta* **35**, 5 (1996), 391–399.
- [128] WANG C. ET LIN C.R. Transcrystallization of PTFE fiber/PP composites. III. Effect of fiber pulling on the crystallization kinetics. *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.* **36**, 8 (1998), 1361–1370.
- [129] WANG Z.G., HSIAO B.S., SIROTA E.B. ET SRINIVAS S. A simultaneous small- and wide-angle X-ray scattering study of the early stages of melt crystallization in polyethylene. *Polymer* **41**, 25 (2000), 8825–8832.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [130] WASSNER E. ET MAIER R.-D. Shear-induced crystallization of polypropylene melts. In *XIIIth International Congress on Rheology* (Cambridge, UK, 2000).
- [131] WEESE J. A regularization method for non-linear ill-posed problems. *Comput. Phys. Comm.* **77** (1993), 429–440.
- [132] WERETA A. ET GOGOS C.G. Crystallization studies on deformed polybutene-1 melts. *Polym. Eng. Sci.* **11** (1971), 19–27.
- [133] WHITE H.M. ET BASSETT D.C. On row structures, secondary nucleation and continuity in α -polypropylene. *Polymer* **39**, 14 (1998), 3211–3218.
- [134] WLOCHOWICZ A. ET EDER M. Analysis of the crystallization kinetics of isotactic polypropylene by infra-red spectroscopy. *Polymer* **22** (1981), 1285–1287.
- [135] WOLKOWICZ M.D. Nucleation and crystal growth in sheared poly(1-butene) melts. *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **63** (1978), 365–382.
- [136] WU C.-M., MING CHEN J. ET KARGER-KOCSIS J. The role of metastability in the micromorphologic features of sheared isotactic polypropylene melts. *Polymer* **40**, 15 (1999), 4195–4203.
- [137] YOON W.J., MYUNG H.S., KIM B.C. ET IM S.S. Effect of shearing on crystallization behavior of poly(ethylene naphthalate). *Polymer* **41**, 13 (2000), 4933–4942.
- [138] ZANNETTI R., G. CELOTTI, A. FICHERA ET R. FRANCESCONI. *Makromol. Chem.* **128** (1969), 137–142.
- [139] ZUIDEMA H. *Flow-induced crystallization of polymers : application to injection molding*. Ph.D. Thesis, Eindhoven University of Technology, 2000.

Influence d'un cisaillement sur les premiers stades de la cristallisation du polypropylène

L'influence d'un cisaillement sur les premiers stades et la cinétique de cristallisation isotherme d'un polypropylène isotactique est étudiée expérimentalement. Dans la gamme de taux de cisaillement où les morphologies restent sphérolitiques, le taux et la durée du cisaillement, ainsi que l'instant d'application varient séparément. Des techniques rhéoptiques permettent de suivre la cristallisation, qui se produit dans des conditions thermomécaniques contrôlées.

Au-delà d'un taux et d'un temps de cisaillement critique, la cinétique de cristallisation est augmentée. La cinétique n'est en revanche pas affectée par une modification de l'instant d'application, seuls la durée et surtout le taux du cisaillement subis par le matériau comptent. L'influence des paramètres de l'écoulement est reliée aux mesures d'orientation globale des chaînes.

Les premiers stades de la cristallisation sont étudiés par diffusion de la lumière aux petits angles, qui détecte des variations dans les fluctuations de polarisabilité. Les fluctuations de densité sont toujours détectées avant les fluctuations d'orientation et sont couplées au cisaillement appliqué. Les expériences permettent de comparer l'influence de la température et du cisaillement sur la cinétique et l'amplitude des fluctuations de densité. L'évolution de ces fluctuations de densité est ensuite comparée aux étapes de germination et croissance suivies par microscopie optique.

Mots-clés : Cristallisation, Cisaillement, Polypropylène, Cinétique, Fluctuations de densité

Influence of a shear flow on the early stages of polypropylene crystallization

The effect of a shear flow on the early stages and the kinetics of isothermal crystallization of an isotactic polypropylene is studied experimentally. In the shear rate region where crystallization proceeds through point-like precursors, the magnitude of the shear rate, the shearing time, as well as the instant in time at which the deformation starts are varied, in combination with a well-defined flow field and the use of rheo-optical measurements.

Above a critical shear rate and a critical shearing time, the crystallization kinetics are enhanced. The kinetics are on the other hand not affected by the instant in time at which flow is applied, only the shearing time and primarily the magnitude of the shear rate experienced by the material matter. The influence of flow parameters are compared to the measurements of global chain extension.

The early stages of crystallization are investigated by small-angle light scattering experiments, which detect changes in the polarizability fluctuations. Density fluctuations are always detected prior to orientation fluctuations and they are coupled to shear flow. Measurements explicitly compare the effect of temperature and shear on the kinetics and the intensity of the density fluctuations. The evolution of these density fluctuations is then compared to the optical observations of nucleation and growth.

Keywords : Crystallization, Shear flow, Polypropylene, Kinetics, Density fluctuations