



Induced morphologies in injection moulded parts of polyolefine

Rennan Alfonso Mendoza Monroy

► To cite this version:

Rennan Alfonso Mendoza Monroy. Induced morphologies in injection moulded parts of polyolefine. Engineering Sciences [physics]. Arts et Métiers ParisTech, 2005. English. NNT : 2005ENAM0006 . pastel-00001314

HAL Id: pastel-00001314

<https://pastel.hal.science/pastel-00001314>

Submitted on 1 Jul 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers
Centre de Paris

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR
de
L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE
D'ARTS ET MÉTIERS

Spécialité : Matériaux

par

Rennán MENDOZA

MORPHOLOGIES INDUITES DANS LES PIÈCES
EN POLYOLEFINE MOULÉES PAR INJECTION

soutenue le 30 mai 2005 devant le jury composé de

MM.	L.	DAVID	Professeur à l'Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon	Président
	R.	FULCHIRON	Maître de Conférence à l'Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon	Examineur
	J.-M.	HAUDIN	Professeur à l'Ecole des Mines, Paris	Rapporteur
	G.	REGNIER	Professeur à l'ENSAM, Paris	Co-directeur de thèse
	C.	ROCHAS	Directeur de recherche CNRS à l'Université Joseph Fourier, Grenoble	Invité
	J.-F.	TASSIN	Professeur à l'Université du Maine, Le Mans	Rapporteur
	J.	VERDU	Professeur à l'ENSAM, Paris	Directeur de thèse

A ma mère pour son 60^{ème} anniversaire

De nombreuses personnes ont contribué, d'une manière ou d'une autre, à ce travail. J'aimerais remercier en particulier :

- Le professeur Jacques Verdu de m'avoir accueilli dans son laboratoire, ainsi que des excellents conseils littéraires qu'il m'a prodigués.
- Le professeur Gilles Régnier, de l'aide qu'il m'a apportée pour accomplir ce travail et pour lequel il est allé beaucoup plus loin que son devoir. Je garderai toujours de très bons souvenirs des moments partagés avec lui et sa famille. Je lui dois mon premier et unique saut en élastique, ma première descente en ski et l'inoubliable première nuit à Athènes.....
- Nadjat Khelidj. Sans elle je n'aurais jamais fini cette thèse. Je la remercie de ses corrections, ses conseils, sa patience, son soutien et surtout de son amitié. Chaque minute passée avec elle n'a été que du bonheur. J'espère qu'elle trouve le chapitre du livre que je lui ai mentionné.
- Laurent David, Cyrille Rochas et René Fulchiron de leur indispensable aide dans la réalisation des mesures au ESFR.
- Wilfrid Seiler de sa collaboration pour la réalisation des mesures WAXS au LIM.
- Ma mère de son amour et ses paroles dans les moments difficiles.
- Paulo Ferreira et Odile Angèle, ma famille ici en France. Merci d'être mes amis. Sans vous la vie ici aurait été très triste.
- Delphine Dray, de me faire rire autant. Je crois qu'elle me doit encore un dîner de notre dernier match de basket avec des boulettes de papier.

Finalement, je tiens à remercier les membres du jury qui ont accepté de juger ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
PARAMETRES INFLUANT SUR LA MORPHOLOGIE DES POLYMERES INJECTES.....	7
1. L'injection des thermoplastiques	7
1.1. Principe	7
1.2. La structure induite par l'écoulement dans les pièces injectées.....	9
2. Cristallisation des polymères en condition statiques.....	10
2.1. Germination.....	11
2.2. Croissance Cristalline	11
2.3. Modèles Cinétiques globaux	12
2.4. Morphologies générées pendant la cristallisation statique.....	15
3. Effets d'un écoulement de cisaillement sur la cristallisation des polymères.....	18
3.1. Accélération de la cristallisation	18
3.2. Augmentation du nombre de germes.....	19
3.3. Effet sur la vitesse de croissance des sphérolites	20
3.4. Influence de la masse molaire	20
3.5. Effet sur la morphologie cristalline	21
3.6. Morphologies induites par le procédé d'injection	25
METHODOLOGIE EXPERIMENTALE.....	29
1. Choix et caractérisation des matériaux	29
2. Conditions d'injection.....	29
3. Détermination de la morphologie cristalline à l'échelle moléculaire.....	32
3.1. Mesure de l'orientation moléculaire par dichroïsme infrarouge.....	34
3.2. Détermination de la texture et de l'orientation moléculaire par diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS).....	46
4. Détermination de la morphologie cristalline à l'échelle microscopique par diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS)	66
4.1. Méthodologie de mesure.....	66
4.2. Analyse des courbes de diffusion.....	68
DETERMINATION DES MORPHOLOGIES INDUITES DANS LES PIECES EN POLYOLEFINES MOULEES PAR INJECTION.....	75
1. Morphologies induites dans l'iPP en cisaillement contrôlé	75
1.1. Détermination de la texture par WAXS sur anode tournante	77
1.2. Détermination de la texture par WAXS avec faisceau synchrotron	78
1.3. SAXS.....	83
2. Morphologies induites dans l'iPP injecté	85
2.1. Détermination de l'orientation moléculaire par dichroïsme infrarouge.....	86
2.2. Détermination de la texture par WAXS.....	89
2.3. Estimation des fractions de lamelles de la phase α orientées en a^* et en c dans la direction de l'écoulement	98
2.4. Détermination de la phase β	100

2.5. SAXS.....	103
2.6. Influence de la vitesse d'injection.....	109
2.7. Influence de l'épaisseur.....	109
2.8. Influence de la distance d'écoulement	111
2.9. Influence de la température du moule	111
2.10. Récapitulatif des morphologies rencontrées.....	112
3. Morphologies induites dans le PEhd injecté.....	114
3.1. PE A – plaque de 1mm d'épaisseur.....	114
3.2. PE A – plaque de 3mm d'épaisseur.....	120
3.3. PE B – plaque de 1mm d'épaisseur.....	123
3.4. PE B – plaque de 3mm d'épaisseur.....	127
3.5. Analyses des dimensions lamellaires	131
3.6. Influence de la vitesse d'injection.....	132
3.7. Influence de la masse molaire.....	133
3.8. Influence de l'épaisseur.....	134
3.9. Récapitulatif des morphologies rencontrées	134
4. Synthèse du travail	137
4.1. Les méthodologies expérimentales	137
4.2. Les morphologies des polyoléfines injectées	140
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	147
REFERENCES.....	153
ANNEXE	159

INTRODUCTION

Contexte et but de la thèse

Le moulage par injection des polymères thermoplastiques un procédé de mise en forme par moulage qui permet de réaliser en grande série des pièces de géométrie complexe. Ce procédé est très largement répandu dans le milieu industriel, notamment dans l'industrie automobile pour la fabrication de grandes pièces comme les boucliers et les planches de bord des véhicules, mais aussi pour de petites pièces avec des exigences dimensionnelles comme les connecteurs dont le bon fonctionnement est vital pour la fiabilité des véhicules dans lesquels l'électronique prend une part de plus en plus importante.

La mise au point du procédé d'injection comme d'ailleurs celle de la plupart des procédés de mise en œuvre des matériaux polymères a longtemps été traitée sur le mode empirique : les conditions optimales étaient établies à partir de tâtonnements plus ou moins laborieux et de critères de qualités du produit qui vont des critères liés aux dimensions et aux propriétés mécaniques jusqu'à des critères plus ou moins subjectifs et souvent difficiles à quantifier comme les critères d'aspect. De telles approches ne sont plus vraiment compatibles avec l'environnement industriel actuel pour des raisons tant économiques que techniques, en particulier pour le procédé d'injection, où les coûts de développement et de mise au point des outillages sont très élevés et le domaine de la mise en œuvre des polymères par injection n'échappe donc pas à la loi générale d'évolution du monde industriel qui tend à développer autant que possible « l'usine numérique », c'est-à-dire la part de l'expérimentation virtuelle (simulation, modélisation).

Historiquement, la première phase de cette évolution a consisté à modéliser les écoulements avec des lois de comportement plus ou moins complexes, dans des champs de température et de contrainte inhomogènes. Cette recherche a connu des avancées considérables dans les années 80-90, grâce en particulier en France, à la contribution décisive de l'équipe du CEMEF. Aujourd'hui, des codes de simulation de l'injection comme Moldflow® ou RM3D® développé au CEMEF, permettent parfaitement aux industriels d'optimiser le système d'alimentation et les formes de la cavité moulante afin d'assurer un bon remplissage de la pièce et de bien gérer par

exemple la position des lignes de soudures de flux, à l'aide d'un processus itératif où le « copeau numérique » s'avère plus souple, plus rapide et beaucoup moins onéreux.

De nos jours, on peut affirmer qu'aucun outillage d'injection n'est mis en production sans au moins une phase préalable de simulation de son remplissage. Devant le succès des outils de simulation pour la phase de remplissage des moules, les industriels souhaitent naturellement aller plus loin et notamment prédire de façon satisfaisante les dimensions et les propriétés mécaniques. Pour atteindre cet objectif, il est nécessaire d'entreprendre un calcul thermomécanique dans lequel l'ensemble de la phase de solidification et de refroidissement du matériau est finement décrit. Mais les difficultés de modélisation existent surtout pour les polymères semi-cristallins et sont essentiellement liées à deux problèmes : i) L'existence de couplages étroits entre différents phénomènes : par exemple la cristallisation d'un polymère est affectée par l'état de contrainte et en même temps elle affecte la loi de comportement mécanique. ii) Le caractère généralement non stationnaire des phénomènes cinétiques, les temps élémentaires caractérisant le procédé étant souvent plus courts que les temps caractéristiques des divers phénomènes tels que diffusion thermique, relaxation de contraintes et d'orientation, cristallisation etc... Résultat : les pièces plastiques, jadis considérées comme homogènes, sont en fait hétérogènes à diverses échelles, et les relations entre leurs propriétés d'utilisation et les conditions de mise en forme se révèlent extrêmement complexes. La simulation complète du procédé dans le but d'obtenir des prédictions réalistes et satisfaisantes est donc un formidable défi scientifique, mais aussi un enjeu économique de premier ordre.

Dans les dix dernières années, l'attention des recherches s'est portée sur la phase ultime de solidification et les études sur la cristallisation induite par la déformation sont nombreuses. Essentiellement deux démarches existent actuellement.

La première démarche consiste à modéliser l'influence de la déformation sur la germination et la croissance cristallines, citons notamment les travaux des équipes de G. Eder en Autriche [Eder *et al*, 1990 ; Schneider *et al*, 1998], de J.M. Haudin et B. Monasse au CEMEF [Duplay *et al*, 2000], de J. Meijer à Eindhoven [Zuidema, 2000] ou de R. Fulchiron au LMBP de Lyon [Koscher et Fulchiron, 2002]. De telles cinétiques ont même été introduites avec succès dans des codes d'injection [Zheng et Kennedy, 2004] et permettent de prédire au travers du couplage avec un écoulement viscoélastique les taux de cristallinité et les orientations moléculaires dans l'épaisseur d'une pièce injectée.

Mais ces modèles de cristallisation sont très longs à identifier et, bien souvent, ne permettent pas de traiter à la fois les cas de déformation élongationnelle et de cisaillement. La deuxième approche consiste à proposer un modèle de cristallisation dans lequel les couplages sont plus naturellement introduits grâce au formalisme de la thermodynamique des milieux irréversibles [Doufas *et al*, 1999]. Il s'agit de développer un cadre dans lequel, si on connaît la cinétique naturelle et d'autre part le modèle de comportement mécanique (avec notamment la connaissance de la viscosité en fonction du taux de cristallinité), on sait décrire implicitement le phénomène couplé et déterminer l'influence de la mécanique sur la cristallisation et vice versa. Dans ce contexte, Poitou et Ammar [2001] ont utilisé le cadre des matériaux standards généralisés. Ces modèles semblent promis à un bel avenir.

La prédiction de la cinétique de cristallisation induite par la déformation est une étape difficile mais ce n'est pas suffisant pour répondre à l'objectif fixé car les propriétés mécaniques semblent dépendre très fortement des morphologies cristallines générées par cette cristallisation sous déformation (fig. 1).

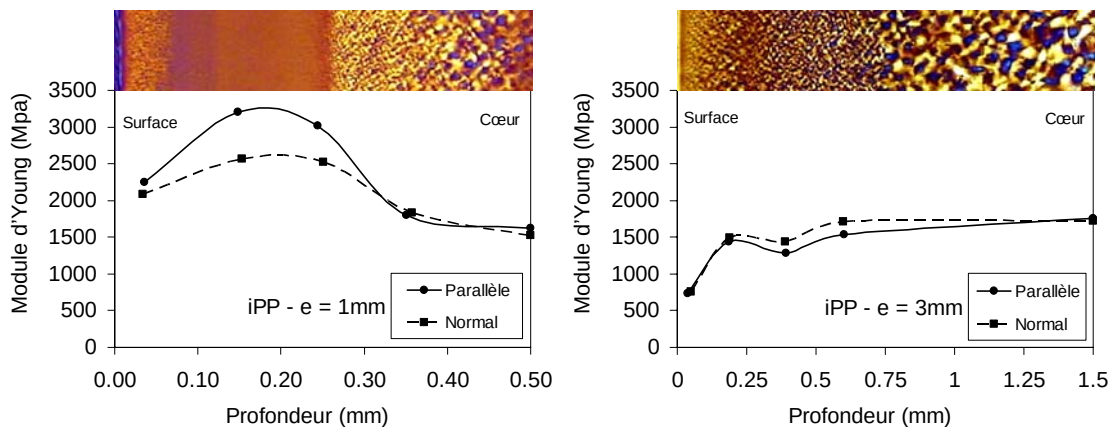


Figure 1. Détermination des modules d'Young orthotropes dans l'épaisseur de plaques en iPP injecté de 3mm (figure de gauche) et de 1mm (figure de droite), dans les directions parallèle et perpendiculaire à l'écoulement (Moule SWIM du LIM).

Ces morphologies cristallines semblent de nature très diverse et de taille très hétérogène (fig. 1) : des sphérolites d'une quarantaine de μm au cœur de la plaque de 3mm d'épaisseur à des entités cristallines dans la peau de la plaque de 1mm d'épaisseur non visibles en microscopie optique dont la taille ne dépasse sans doute pas 200 nm.

Quelles sont précisément ces entités ? Quelle est leur distribution d'orientation dans l'espace ? Quel rôle joue la phase amorphe ? Quels sont les niveaux d'orientation moléculaire dans les

directions caractéristiques (direction de l'écoulement, transverse et normale au plan d'écoulement) ?

Le but de la thèse est clairement de répondre à ces questions, pour pouvoir par la suite, comprendre et prédire précisément l'influence de la morphologie sur les propriétés des polymères semi-cristallins injectés, par exemple, par les techniques de la mécanique des milieux hétérogènes [Bédoui *et al*, 2004].

Le choix des matériaux

Pour le matériau support de cette étude, notre choix s'est porté sur le polypropylène pour trois raisons essentielles : i) Ce matériau est un polymère peu onéreux, assez facile à mettre en oeuvre et très largement utilisé dans les pièces industrielles. ii) Ce matériau est connu et a déjà été très largement étudié au laboratoire, notamment au travers de l'étude du comportement macroscopique de ce matériau au cours de son refroidissement dans un moule d'injection qui a déjà fait l'objet d'une thèse dans notre laboratoire [Luyé, 1999] dans le cadre des projets multipartenaires SWIM et SCOOP réunissant les industriels LEGRAND, MOLDFLOW, PLASTIC OMNIUM (seulement pour SWIM), SOLVAY et deux laboratoires : le LMPB de l'Université Claude Bernard de Lyon et le Laboratoire de Thermocinétique de Polytech Nantes. iii) Les mesures dimensionnelles sur des plaques injectées dans des conditions similaires ont fait apparaître un résultat qui peut sembler a priori paradoxal : l'anisotropie des retraits au moulage mesurés dans les directions parallèle et perpendiculaire à l'écoulement [Régner et Trotignon, 1993] s'inverse dans les plaques de 1 mm et 3 mm (Fig. 2).

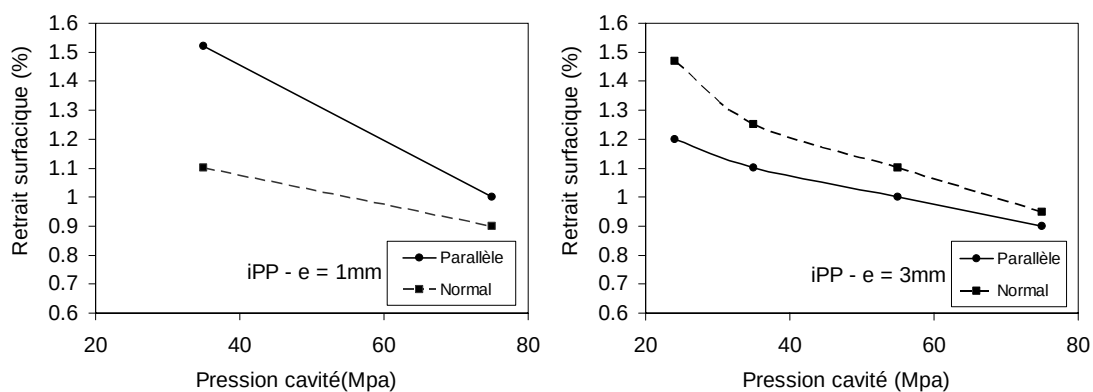


Figure 2. Retraits au moulage mesurés dans les directions parallèle et perpendiculaire à l'écoulement dans des plaques injectées en iPP (moule SWIM), en fonction de la pression de maintien mesurée dans la cavité.

Il est clair qu'une parfaite connaissance de la microstructure cristalline induite devrait permettre d'expliquer qualitativement ce phénomène. Nous gardons sous le coude ce phénomène difficile

à appréhender et nous nous donnons également comme objectif de présenter une première explication.

Chaque polymère possède une architecture moléculaire propre qui semble particulariser fortement sa cristallisation et les morphologies cristallines induites. Afin d'essayer de dégager des résultats plus généraux, nous avons choisi de déterminer également les morphologies dans un autre polymère injecté. Notre choix s'est porté sur le PE qui est un matériau à la fois proche du PP : une polyoléfine avec une phase amorphe caoutchoutique à température ambiante, un domaine de température assez semblable pour la cristallisation et des conditions de mise en forme similaires, mais une architecture moléculaire et une cinétique de cristallisation très différente. Afin de ne pas compliquer l'étude, l'étude s'est restreinte au PE haute densité afin de conserver une architecture linéaire et de ne pas avoir à prendre en compte l'effet des branchements [Bustos, 2004]. Enfin, nous avons choisi deux PEhd de masse molaire différente afin d'appréhender la position des transitions liées au changement des morphologies.

Le contenu de la thèse

Le premier chapitre se propose de faire le bilan des connaissances sur le sujet traité. Il commence par une brève description du procédé d'injection et de l'influence des principaux paramètres de mise en forme sur la morphologie facilement visible en microscopie optique. Il s'en suit une présentation de la cristallisation des polymères en conditions statique et des modélisations cinétiques associées afin de bien appréhender les difficultés liées à la caractérisation de la cristallisation induite par la déformation, phénomène pilotant la génération des morphologies cristallines. Enfin, les différentes morphologies induites par la mise en forme des polyoléfines sont présentées.

Le deuxième chapitre présente les méthodologies expérimentales utilisées pour l'étude. Après une description des matériaux utilisés et des conditions de leur mise en forme, on montre la mise au point de la technique du dichroïsme infrarouge sur des échantillons microtomés qui a pour but de déterminer les niveaux d'orientations des chaînes moléculaires dans les différentes phases. Il s'en suit la présentation de la méthodologie de mesures de diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) sur anode tournante et sur synchrotron, dont l'objet est la détermination des figures de pôle des différents plans cristallographiques. Finalement afin d'obtenir des informations sur les microstructures à une échelle supérieure, des mesures de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) ont été réalisées sur le synchrotron de l'ESRF de Grenoble.

Le troisième chapitre décrit les morphologies obtenues dans les échantillons injectés et celles obtenues sur le PP sont d'abord présentées. L'ensemble des techniques expérimentales a été appliquée sur du PP injecté, mais aussi sur du PP cristallisé dans une platine sous cisaillement contrôlé : dichroïsme infrarouge et WAXS sur anode tournante pour les échantillons microtomés, WAXS et SAXS avec un faisceau synchrotron balayant les échantillons injectés de leur surface au cœur. Certains résultats ont pu être obtenus de plusieurs façons comme par exemple les fonctions d'orientation des axes cristallographiques ce qui nous permettra de les comparer et d'évaluer leur pertinence. Pour le PEhd injecté, de plus grandes difficultés expérimentales ne nous ont permis que d'effectuer les mesures WAXS et SAXS sur synchrotron. Enfin un récapitulatif des différentes morphologies obtenues pour chacun des matériaux donne leurs dimensions caractéristiques dans l'épaisseur des échantillons et les principales orientations moléculaires.

Chapitre 1

PARAMETRES INFLUANT SUR LA MORPHOLOGIE DES POLYMERES INJECTES

1. L'injection des thermoplastiques

1.1. Principe

L'injection des pièces thermoplastiques est un procédé de production de grande série, largement utilisé dans le milieu industriel pour l'obtention de pièces ayant des géométries complexes.

Son principe consiste à faire entrer un polymère à l'état fondu dans un moule froid, l'ouverture du moule et l'éjection de la pièce s'effectuant lorsque le polymère s'est solidifié et a pris la forme du moule. Au cours d'une telle opération, si on suit l'évolution du volume spécifique d'un polymère, se refroidissant à pression ambiante dans le moule, sur un diagramme PVT (fig. 1-1), et si on considère le retrait volumique au moulage R_v défini par :

$$R_v = \frac{V_{initial} - V_{final}}{V_{initial}} \quad (1.1)$$

où $V_{initial}$ est le volume spécifique du polymère injecté, c'est-à-dire le volume de la cavité du moule rapporté à la masse de la pièce, V_{final} le volume spécifique du polymère solidifié à température ambiante, alors le retrait volumique sera de l'ordre de 20% pour les polymères semi-cristallins et de 10% pour les polymères amorphes. De telles valeurs de retraits volumiques, pour lesquelles les pièces seraient nettement plus petites que la cavité après éjection, engendraient des retassures et des problèmes dimensionnels rendant les pièces non valides d'un point de vue industriel.

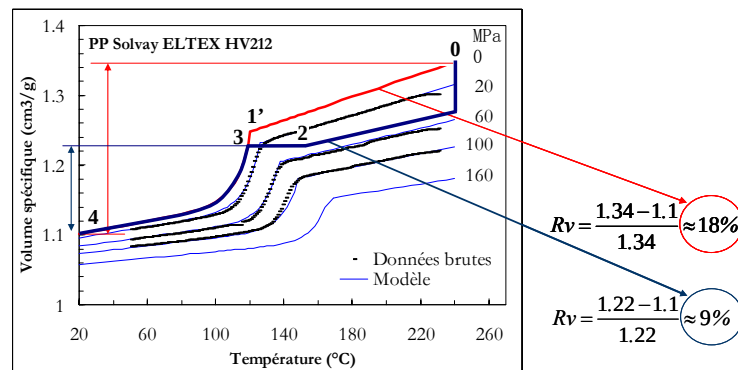


Figure 1-1. Diagramme PVT pour un iPP. Effet de la pression de maintien sur le retrait volumique (R_v).

Le principe du procédé d'injection consiste alors, une fois le remplissage de la cavité achevé, à maintenir en pression la pièce pendant son refroidissement (fig. 1-1 – trajet 1-2-3). Ce maintien en pression va en fait générer un post-remplissage, qui comble le retrait du polymère en train de refroidir, et qui s'achève lorsque le seuil d'alimentation de la pièce – restriction qui permet de séparer facilement la pièce du système d'alimentation – est figé. Schématiquement, on a donc d'abord un refroidissement isobare (fig. 1-1 – trajet 1-2), suivi d'un refroidissement isochore (fig. 1-1 – trajet 2-3) après le figeage du seuil ou de la fermeture de la buse dite chaude. Le retrait volumique qui commence au point 3 de la figure 1-1 peut être alors considérablement réduit, et la pression de maintien est le paramètre de première importance qui pilote globalement les dimensions des pièces injectées.

Les différentes phases de l'injection peuvent être identifiées sur les enregistrements de pression dans la cavité d'un moule (fig. 1-2). Malgré le très faible débit d'écoulement du polymère dans la phase de maintien, on notera toujours une différence entre la pression en buse et la pression dans la cavité à cause de la très forte viscosité des polymères.

Ainsi le cycle d'injection se décompose en :

- une phase de remplissage de courte durée (d'une fraction de seconde à quelques secondes pour les grandes pièces),
- une phase de maintien en pression (de quelques secondes à 30 s pour les pièces massives),
- une phase de refroidissement complémentaire pendant laquelle la matière à injecter au cycle suivant est préparée dans le système vis-fourneau.
- l'ouverture du moule et l'éjection de la pièce.

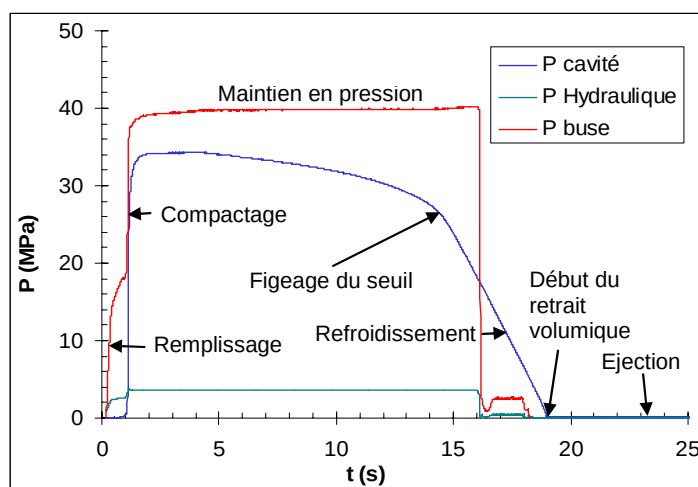


Figure 1-2. Phases du moulage par injection des thermoplastiques.

1.2. La structure induite par l'écoulement dans les pièces injectées

La nature de l'écoulement notamment au niveau de l'avancement du front matière pendant la phase de remplissage a été précisément décrite par Tadmor [1974]. A niveau du front de matière, les vitesses sont légèrement divergentes (fig. 1-3a) à cause de la différence de vitesse entre le centre de l'écoulement et la surface du moule [Mavridis, 1986], mais aussi à cause du front de solidification qui s'épaissit avec le temps et se déplace de la surface vers le cœur. Si on observe la cartographie des vitesses dans un repère lié au front de matière, apparaît alors le célèbre écoulement fontaine (fig. 1-3b), qui génère un écoulement également élongationnel, puisque on est en quelque sorte dans un divergent.

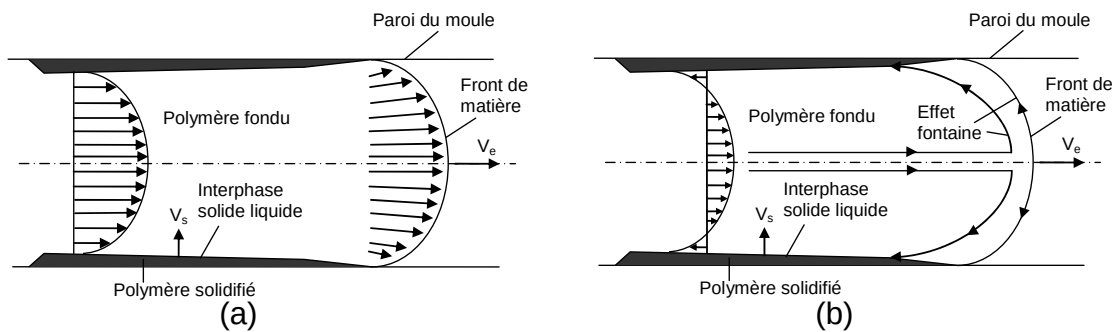


Figure 1-3. Champ de vitesses lors du remplissage de la cavité d'un moule d'injection. (a) Repère fixe, (b) repère lié au front de matière.

La solidification du polymère a lieu à des températures et dans des champs de contrainte très différents pendant les différentes phases de l'injection. Ceci génère alors une morphologie complexe dans les pièces (fig. 1-4).

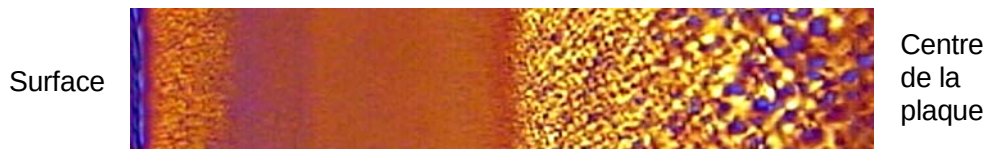


Figure 1-4. Micrographie prise en lumière polarisée de la demi épaisseur d'une plaque de 1mm d'épaisseur injectée en iPP.

La solidification de la pièce commence dès que le polymère entre en contact avec les parois du moule. La première couche qui se forme est appelée la couche de peau et son épaisseur est de l'ordre de $50\mu\text{m}$ (fig. 1-4). Elle est le résultat de la solidification rapide du polymère, qui vient de subir un écoulement élongationnel dans le front de matière, quand il entre en contact avec les parois du moule. Ici, le polymère se solidifie à faible pression et faible taux de cisaillement, mais à très haute vitesse de refroidissement.

Pendant le remplissage du moule, les taux de cisaillement sont très élevés à l'interface solide-liquide qui avance vers l'intérieur de la pièce, réduisant la surface de la section par laquelle le polymère continue à entrer dans la cavité. L'épaisseur de cette couche est de l'ordre de quelques dizaines de microns. Comme la vitesse d'injection de la machine est souvent constante, cette réduction de section entraîne une augmentation de la vitesse locale du fondu, surtout dans le cas de faibles épaisseur injectées, et par conséquent des contraintes de cisaillement supplémentaires sur le polymère. Le polymère qui est proche du front de solidification n'a pas le temps de relaxer l'orientation acquise, et cristallise sous déformation. La couche formée ainsi est appelée la couche de cisaillement.

Une fois la cavité remplie, le front matière s'arrête et les efforts de cisaillement commencent à diminuer. La pression dans la cavité du moule augmente jusqu'à la pression de maintien. Le polymère continue à entrer dans la cavité pour compenser le retrait dû à la solidification, ce qui impose un deuxième champ de déformation. Le polymère se solidifie dans cette phase sous des efforts de cisaillement faibles et à haute pression, générant une troisième couche morphologique, qu'on appelle la couche de post-remplissage.

La zone centrale de la plaque, qui se refroidit lentement, peut rester liquide assez longtemps, après l'injection, pour que les chaînes aient le temps de relaxer leur orientation, formant une dernière couche que nous appellerons le cœur.

Sachant que les propriétés finales des pièces injectées dépendent de cette morphologie cristalline, il est indispensable de la déterminer précisément, d'essayer de comprendre comment elle est formée, et la manière dont elle est affectée par la variation des différents paramètres du procédé. C'est l'objectif de cette thèse. Cette dernière étant focalisée sur les polymères semi-cristallins, on va voir que la cristallisation et la morphologie qui en résulte jouent un rôle crucial.

2. Cristallisation des polymères en condition statiques

La cristallisation des polymères peut être décomposée en plusieurs étapes : la germination pendant laquelle les germes de cristallisation sont formés, la croissance au cours de laquelle les cristaux se développent, et éventuellement une étape de cristallisation dite secondaire dans laquelle les entités cristallines déjà formées se perfectionnent et où il peut même y avoir une cristallisation par épitaxie sur les entités cristallines déjà formées.

2.1. Germination

Pour qu'un germe cristallin perdure il faut que pendant sa croissance, son enthalpie libre diminue. Cette enthalpie se décompose en un terme surfacique (qui est défavorable à la création de l'interface solide/liquide), et un terme volumique (qui est favorable à la phase solide). Pour que l'enthalpie libre diminue le terme volumique doit dominer sur le terme surfacique, et ceci est possible seulement à partir d'une taille critique du germe.

La germination est dite homogène quand les germes sont constitués à partir du polymère fondu : elle ne nécessite pas de substrat. Au contraire, on parle d'une germination hétérogène quand le germe se forme à la surface d'un agent extérieur ou d'un cristal du même polymère. Le germe peut être de trois types selon l'endroit où il est déposé : il est dit primaire, quand le germe croît sans le support d'un substrat ; secondaire, quand le germe est déposé sur la surface du substrat et finalement tertiaire, quand le germe est déposé sur une "marche" du substrat (fig. 1-5).

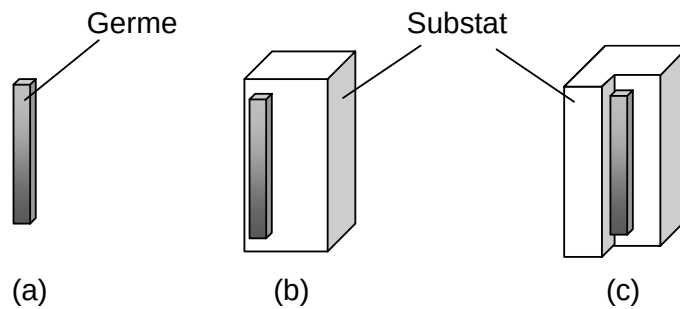


Figure 1-5. Types des germes cristallins : (a) germe primaire (b) germe secondaire (c) germe tertiaire.

2.2. Croissance Cristalline

La théorie de Lauritzen-Hoffman décrit la croissance des cristaux à l'échelle microscopique. Celle-ci se fait par le dépôt successif des segments de chaînes sur le front de croissance cristallin. Ce phénomène est régi par la vitesse i de dépôt des germes secondaires sur le front de croissance et par la vitesse g de complétion de la couche. En fonction de ces paramètres il y a trois régimes de croissance :

- Régime I : Ici la vitesse de complétion g est beaucoup plus grande que la vitesse de dépôt des germes i ($g \gg i$). Le dépôt des germes tertiaires est dominant, et la croissance se fait de façon ordonnée en complétant une couche du front de cristallisation à la fois. Dans ce cas la vitesse de croissance des lamelles G est proportionnelle à la vitesse de dépôt i . Ce régime est présent aux températures élevées (faible surfusion) (fig. 1-6a).

- Régime II : La vitesse de completion g est ici comparable à la vitesse de dépôt des germes i . Dans ce cas, il n'y a pas un type de germination dominant. Ce régime est typique des températures de surfusion intermédiaires. (fig. 1-6b).
- Régime III : A des températures de cristallisation faibles, la surfusion est très élevée, et par conséquent la vitesse de dépôt est aussi très élevée ($i \gg g$). La croissance se fait par le dépôt des germes secondaires sur le front de croissance. La vitesse de croissance est à nouveau imposée par la vitesse de dépôt i . (fig. 1-6c).

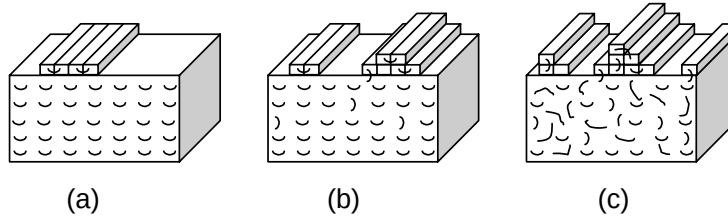


Figure 1-6. Régimes de croissance des lamelles cristallines. (a) Régime I (b) Régime II (c) Régime III.

Pour que les segments de chaîne puissent être déposés sur le front cristallin, la chaîne doit se déplacer dans le fondu par diffusion. La vitesse de croissance des lamelles dépend alors de deux phénomènes : d'une part le transport par diffusion des chaînes et d'autre part le dépôt des germes sur le front cristallin. Cette vitesse peut être calculée par l'équation suivante :

$$G = G_0 \exp\left(\frac{U}{R(T - T_\infty)}\right) \exp\left(\frac{K_G}{T\Delta T}\right) \quad (1.2)$$

Où U est l'énergie d'activation du mouvement dans le fondu, G_0 une constante, R la constante des gaz parfaits, T la température de cristallisation, ΔT la surfusion, K_G est une constante qui dépend du régime de croissance et T_∞ est la température à laquelle tout mouvement moléculaire est rendu impossible (T_∞ est le plus souvent égale à $T_g - 30^\circ\text{C}$).

Dans cette équation, on peut observer que la croissance à des hautes températures est réduite par la diminution du dépôt des germes, et à des températures faibles par la réduction de la diffusion des chaînes dans le fondu.

2.3. Modèles Cinétiques globaux

Les modèles globaux de la cinétique de cristallisation se basent sur le calcul de l'espérance mathématique pour qu'un point de l'échantillon soit atteint par une entité cristalline à un instant donné dans le cas d'une cristallisation isotherme ($E(t)$), ou à une température donnée dans le cas d'une cristallisation anisotherme ($E(T)$).

Dans ces modèles les hypothèses suivantes sont faites:

- les germes sont répartis de façon uniforme dans le volume du matériau,
- le volume du matériau est constant pendant la cristallisation,
- les germes ne peuvent disparaître que par activation, ou par l'absorption par une entité cristalline,
- la géométrie des entités ne peut pas être autre que celle de bâtonnets, de disques ou de sphères.

Avec ces théories, il est possible de calculer le taux de transformation, c'est-à-dire la fraction volumique du matériau transformé, à un instant donné $\alpha(t)$ ou à une température donnée $\alpha(T)$:

$$\alpha(t) = \frac{V_{\text{Transformé}}(t)}{V_{\text{échantillon}}} = 1 - \exp(-E(t)) \quad (1.3)$$

$$\alpha(T) = \frac{V_{\text{Transformé}}(T)}{V_{\text{échantillon}}} = 1 - \exp(-E(T)) \quad (1.4)$$

Où $V_{\text{Transformé}}$ est le volume transformé à un temps ou à une température données, et $V_{\text{échantillon}}$ est le volume de l'échantillon.

2.3.1. Cristallisation isotherme

Dans le cas d'une cristallisation isotherme, la théorie d'Avrami-Evans [Avrami, 1939, 1940, 1941] permet de calculer $E(t)$. En plus des hypothèses déjà décrites, cette théorie fait l'hypothèse que la fréquence d'activation des germes q , et la vitesse de croissance des entités semi-cristallines G sont constantes pendant toute la cristallisation. Cette théorie permet de modéliser la cristallisation par l'expression suivante :

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-K_{\text{avrami}}(T)t^n) \quad (1.5)$$

Où n , qui est appelé l'exposant d'Avrami, dépend des caractéristiques géométriques de la croissance, et K_{Avrami} , dite constante d'Avrami, dépend de façon complexe de la température, de la géométrie et de la concentration des germes. Ces deux constantes dépendent aussi du type de germination.

La théorie d'Avrami ne prend pas en compte l'effet de la cristallisation secondaire, ce qui peut faire diverger les valeurs de la cristallinité calculées par rapport à la réalité, surtout vers la fin de la

cristallisation. Dans la littérature, on trouve plusieurs modèles qui prennent en compte ce phénomène [Hinrich *et al*, 1996, Pérez Cardenas *et al*, 1991].

2.3.2. Cristallisation anisotherme

Vitesse de refroidissement constante

Ozawa [Ozawa, 1971] a proposé une théorie pour calculer $E(T)$ dans le cas d'une cristallisation à vitesse de refroidissement constante. Dans cette théorie, on fait l'hypothèse que le rapport entre la vitesse de croissance G et la fréquence d'activation des germes est constante tout le long de la cristallisation. Cette théorie permet d'arriver à l'expression générale suivante :

$$\alpha(T) = 1 - \exp\left(-\frac{K_{Ozawa}(T)}{\dot{T}^n}\right) \quad (1.6)$$

Où K_{Ozawa} est la constante de Ozawa, $\dot{T}$ est la vitesse de refroidissement et n est l'exposant d'Avrami. Ces coefficients dépendent aussi de la géométrie de la croissance de la cristallisation et du type de germination.

Cycles thermiques quelconques

La théorie d'Ozawa ne permet pas de modéliser les cycles thermiques. Nakamura [Nakamura *et al*, 1972, 1973] a développé une théorie qui permet de surmonter ces problèmes, et modéliser la cristallisation à des cycles thermiques quelconques. L'expression du taux de transformation selon Nakamura est :

$$\alpha(T) = 1 - \exp\left(-\left(\int_0^t K_{Nakamura}(T)dt\right)^n\right) \quad (1.7)$$

Où $K_{Nakamura}$ est la fonction de Nakamura qui dépend de la température et du temps, et n est le coefficient d'Avrami.

Cependant, on peut montrer que les constantes cinétiques d'Avrami, Ozawa et Nakamura sont liées :

$$K_{Nakamura}(T) = K_{Avrami}(T)^{1/n} \quad (1.8)$$

$$K_{Avrami}(T) = \left[-\frac{d(K_{Ozawa}(T)^{1/n})}{dT}\right]^n \quad (1.9)$$

Il est donc possible d'identifier une cinétique de cristallisation en conditions statiques, par le suivi de la cristallisation isotherme ou à vitesse de refroidissement constante, en DSC ou en rhéométrie, et de définir un modèle valable quelque soit le mode de refroidissement, applicable dans un procédé de soudage par exemple (Nicodeau *et al*, 2005).

2.4. Morphologies générées pendant la cristallisation statique

La morphologie des polymères semi-cristallins peut être décrite par la hiérarchie structurale suivante : les liaisons dans la chaîne macromoléculaire qui sont de l'ordre du dixième de nanomètre, la maille cristalline avec des dimensions comprises entre 0.1 et 1-2nm, les lamelles avec des épaisseurs de l'ordre de 10nm. Finalement les dimensions des structures supramoléculaires peuvent varier entre 1 μ m et quelques mm. Dans le cas d'une cristallisation statique (en l'absence de contraintes), les structures supramoléculaires généralement formées sont des sphérolites, alors que sous contrainte on peut avoir des structures différentes qui seront présentes dans la section suivante.

Les sphérolites consistent principalement en des structures lamellaires qui croissent de façon radiale à partir d'un point de départ central (fig. 1-7). Le point de départ peut être un germe individuel du polymère lui-même ou un agent externe tel qu'une impureté, un agent nucléant, une charge ou une surface externe.

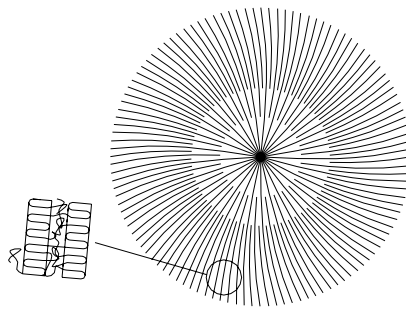


Figure 1-7. Représentation schématique d'un sphérolite.

Les sphérolites possèdent des propriétés optiques particulières, qui permettent de les identifier et étudier par microscopie optique en lumière polarisée (fig. 1-8).

L'espace entre les lamelles des sphérolites est formé de la fraction du polymère qui n'arrive pas à cristalliser (phase amorphe) et parfois des lamelles cristallisées par épitaxie pendant la cristallisation secondaire.

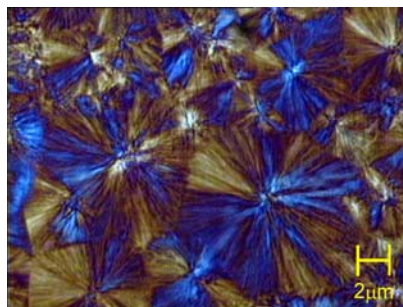


Figure 1-8. Micrographie de la structure sphérolitique d'un iPP prise par microscopie optique en lumière polarisée.

Dans certains cas, les lamelles cristallines peuvent virer autour de leur axe de croissance, en particulier pour le PE [Keller et Kolnaar, 1997]. Ce phénomène dépend de l'architecture macromoléculaire du polymère et des conditions de cristallisation (fig. 1-9).

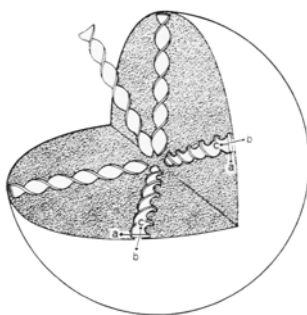


Figure 1-9. Représentation schématique d'un sphérolite avec des lamelles torsadées [Keller et Kolnaar, 1997].

La taille des sphérolites est liée au nombre de centres de germination existant dans le matériau, qui dépend principalement de la cinétique de refroidissement, de la présence ou non d'agents de nucléation et du type de germination.

La surfusion, qui varie avec la cinétique de refroidissement, influence la taille des lamelles et la morphologie. L'épaisseur des lamelles augmente si la température de cristallisation augmente. Quant à la morphologie, à haute température (faible surfusion), c'est-à-dire en régime de croissance I, elle se caractérise par une complétion des lamelles lente et ordonnée. Il y a peu de molécules entre les lamelles, ce qui minimise la germination épitaxiale des branches à des angles faibles. Dans ce régime, la formation des structures macromoléculaires de forme polygonale appelées axialites est favorisée. L'ordre de ces structures est intermédiaire entre le monocristal et les sphérolites.

A des températures de cristallisation intermédiaires, c'est-à-dire en régime II de croissance, les lamelles sont connectées les unes aux autres par des chaînes moléculaires, et sont empilées les

unes sur les autres. La germination épitaxiale à des angles faibles est alors possible, ce qui favorise la création des sphérolites.

A des températures faibles (forte surfusion), c'est-à-dire en régime III de croissance, la complétion est dominée par la germination, ce qui empêche les chaînes moléculaires de se replier de façon régulière. Dans ce régime, la formation de sphérolites déformés est favorisée.

Basset et Turner [1974] ont trouvé que l'épaisseur des lamelles de PE croît avec : l'augmentation de la température à pression constante, de la pression à surfusion constante, de la masse molaire comprise entre 20000 et 50000 g/mol à des températures et pressions constantes de cristallisation.

Strobl [1996] a rapporté la différence de comportement entre les cristallisations isothermes des polyéthylènes linéaires et branchés. Il a observé que la majorité de la cristallisation dans les PE branchés peut être attribuée à la cristallisation secondaire, tandis que dans les PE linéaires, elle représente seulement 9% du taux de cristallinité final.

Lovinger et Gryte [1976] ont observé et expliqué la croissance sphérolitique dans un gradient thermique. Ils ont trouvé que lorsque la germination du polymère est en avant du front de solidification, la variation de vitesses de croissance des lamelles, qui est liée aux différences de température induites par le gradient thermique, modifie le contour des sphérolites, qui deviennent alors en forme de comètes (fig. 1-10).



Figure 1-10. Morphologie en forme de comètes, générée par cristallisation dans un fort gradient thermique d'un Nylon 6.12. Micrographie prise par microscopie optique en lumière polarisée [Lovinger et Gryte, 1976].

Généralement, la cristallisation des polymères se réalise en présence de corps étrangers, tels que les parois d'un outil, des lames de verre dans le laboratoire, ou des charges incluses dans le polymère. Dans certains cas, un grand nombre de germes cristallins peuvent être actifs à la

surface des corps étrangers. La proximité entre germes restreint la croissance des entités résultantes selon la direction normale à la surface du corps étranger. Ces structures sont appelées morphologies transcristallines (fig. 1-11).

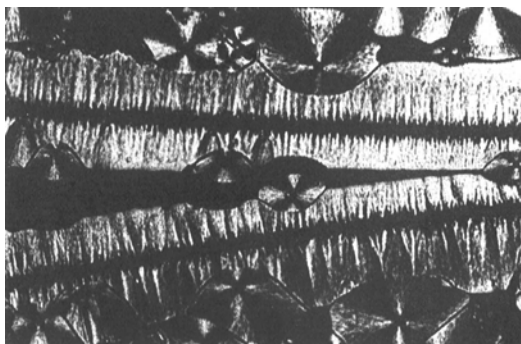


Figure 1-11. Micrographie en lumière polarisée des zones transcristallines du PEEK générées sur la surface des fibres de carbone. [Waddon et al, 1987]

3. Effets d'un écoulement de cisaillement sur la cristallisation des polymères

Les effets de l'écoulement sur la cristallisation des polymères ont été largement étudiés par de nombreux auteurs au moyen des diverses techniques. Malgré la grande variété des dispositifs et des polymères utilisés dans ces études, les effets observés sur la cristallisation sont similaires et seront présentés par la suite.

3.1. Accélération de la cristallisation

Les différentes études sur la cristallisation sous écoulement montrent une accélération de celle-ci. Que le polymère soit soumis à l'écoulement avant, pendant la cristallisation ou même avant le refroidissement du polymère à des hautes températures, cette accélération est observée dans tous les cas.

Lagasse et Maxwell [1976] dans des essais de cisaillement réalisés avant la cristallisation isotherme d'un polypropylène, ont mis en évidence l'existence d'un taux de cisaillement critique au delà duquel le temps d'induction (temps écoulé avant que la cristallisation ne soit observable) diminue lorsque le taux de cisaillement augmente. Ce taux de cisaillement critique est indépendant de la température de cristallisation, et diminue avec l'augmentation de la masse molaire. D'autres études ont montré que l'effet du temps de cisaillement sur la cinétique de cristallisation est limité [Tribout *et al*, 1996 ; Kumaraswamy *et al*, 1999], tandis qu'il y a toujours une diminution du temps d'induction lorsque le taux de cisaillement augmente [Kobayashi et Nagasawa, 1970 ; Lagasse et Maxwell, 1976]. Mais l'utilisation du temps d'induction comme

paramètre de mesure de l'accélération de la cristallisation a été critiquée par Vleeshouwers et Meijer [1996], qui ont trouvé dans des études sur différents PP, que le polymère qui atteint plus rapidement son taux de cristallisation maximal est celui dont le temps d'induction est le plus long.

D'autres auteurs utilisent la variation de l'exposant n d'Avrami pour exprimer l'accélération de la cinétique de cristallisation [Fritzsche *et al*, 1976 ; Sherwood *et al*, 1978 ; Tribout *et al*, 1996]. Cependant, l'interprétation physique de l'évolution de n , qui est a priori un paramètre géométrique, est difficile.

Une approche différente a été employée par Psarski *et al* [2000]. Ils ont utilisé pour leur étude des PE fondus pendant des temps variables pour arriver à des taux d'enchevêtrement différents. Le polymère a été ensuite cristallisé sous pression. Une augmentation de la cinétique de cristallisation avec le temps de fusion (moins d'enchevêtrements) a été observée.

3.2. Augmentation du nombre de germes

L'augmentation du nombre de germes, qui est assez facile d'observer, est une des conséquences de la cristallisation sous contrainte. Plusieurs études montrent que les zones soumises à des efforts de cisaillement importants dans des pièces injectées présentent des structures morphologiques de taille inférieure à celle des autres zones [Kalay et Bevis, 1997]. Monasse [1992] a observé que la distance entre les germes diminue lorsque le temps d'injection augmente. Tribout *et al* [1996], par analyse d'images, ont montré que la fréquence d'apparition des germes et que le nombre final de germes activés augmente avec la vitesse de cisaillement.

Hosier *et al* [1995] ont observé par TEM une augmentation du nombre de shish-kebabs dans des échantillons de PEhd cisailés et soumis à une cristallisation isotherme à différents taux de cisaillement et températures.

Guo et Narh [2002] expliquent l'augmentation du nombre de germes par le décalage de la température de fusion thermodynamique, qui augmente artificiellement la température de surfusion et par conséquent la fréquence d'activation des germes. Cependant, Eder *et al* [1990] montrent par des mesures rhéo-optiques, que cette approche ne suffit pas pour expliquer l'augmentation du nombre des germes.

Lellinger *et al* [2003] expliquent cette augmentation dans une poly- ϵ -caprolactone soumise au cisaillement, par une diminution de l'entropie, qui réduit l'énergie libre nécessaire pour la création des germes.

Enfin, Koscher et Fulchiron [2002, Koscher, 2002] ont proposé pour un PP soumis à un pré-cisaillement, un lien entre la première différence des contraintes normales et le nombre de germes additionnels générés par le pré-cisaillement. Sur cette base, ils ont développé un modèle qui prédit la cinétique de cristallisation induite par la déformation.

3.3. Effet sur la vitesse de croissance des sphérolites

Dans la littérature, on trouve des résultats contradictoires quant à l'effet du cisaillement sur la vitesse de croissance des sphérolites. D'un côté, Wolkowicz et Michel [1978] sur le poly-1-butène, Sherwood *et al* [1978] sur le POM et le poly- ϵ -caprolactone et Koscher et Fulchiron [2002] sur l'iPP n'ont pas observé de variation de la vitesse de croissance avec le cisaillement. D'un autre côté, Monasse [1995] sur le PE et Tribout *et al* [1996], Duplay *et al* [1999], et Jay *et al* [1999] sur l'iPP ont observé des augmentations significatives de la vitesse de croissance. Cependant pour ces derniers travaux, le cisaillement était imposé jusqu'à la cristallisation, alors que pour Koscher et Fulchiron [2002] il s'agissait d'un pré-cisaillement.

3.4. Influence de la masse molaire

People *et al* [1999] ont montré à travers des mesures en diffraction des rayons X sur des PE cisailés, qu'il existait un taux de cisaillement critique en dessous duquel le polymère cristallisé ne présentait pas une orientation privilégiée, ou de moins une orientation qui n'est pas supérieure à celle qui préexistait dans le polymère fondu. Ceci est attribué au fait que le polymère arrive à relaxer l'orientation apportée lors du cisaillement avant la cristallisation. Ce taux de cisaillement critique diminue avec l'augmentation de la masse molaire et de la polymolécularité. Seiki *et al* [2002] ont confirmé ces résultats en suivant la cristallisation sous cisaillement d'iPP avec différentes portions de chaînes longues.

L'augmentation de la masse molaire d'un polymère conduit à l'accélération de la cristallisation induite par le cisaillement. De nombreux travaux aboutissent à ce résultat, en particulier Acierno *et al* [2003] sur le poly-1-butène et Heely *et al* [2002] sur le PE qui expliquent ce comportement

par l'allongement du temps de reptation avec la masse molaire, Wasser *et al* [2000] et Jay *et al* [1999] pour le PP. Ces derniers auteurs ont montré que l'augmentation de la masse molaire conduisait aussi à une augmentation du nombre de germes, donc à une accélération de la cristallisation, qui est possible même avec une croissance lamellaire variant peu.

Chai *et al* [2003] ont étudié deux PE de même masse molaire moyenne, mais obtenus par des modes de polymérisation différents, donc avec des polymolécularités différentes. Pour les mêmes conditions de pré-cisaillement, ils ont observé une cristallisation plus rapide pour le PE obtenu par catalyse Ziegler-Natta (polymolécularité élevée), que pour le PE obtenu par catalyse métallocène (polymolécularité faible).

Enfin, Seiki *et al* [2002] ont suivi la cristallisation sous cisaillement de différents PP présentant différentes proportions des chaînes longues. Ils ont montré que la fraction de polymère orienté dans le polymère cristallisé est plus grande que la fraction des molécules de haute masse dans le polymère. Il semble donc qu'une petite fraction de chaînes de grande taille induise une cristallisation plus dirigée, forçant l'orientation de chaînes plus petites.

3.5. Effet sur la morphologie cristalline

Le premier effet de l'écoulement sur la morphologie est lié à l'accélération de la cinétique de cristallisation et à l'augmentation du nombre de germes de cristallisation, qui génèrent des structures morphologiques de taille inférieure à celles générées dans des conditions statiques.

Quand les contraintes sont très faibles et ne parviennent pas à étirer les chaînes macromoléculaires, il peut y avoir une orientation macroscopique due à l'alignement des plans de lamelles dans la direction de l'écoulement. De plus, la plus grande dimension des lamelles s'oriente elle aussi dans la direction de l'écoulement [Keller et Kolnaar, 1997].

En augmentant le niveau des taux de cisaillement, il est possible que la déformation entraîne une croissance anisotrope des lamelles. L'élongation des chaînes dans le fondu favorise la croissance des lamelles dans la direction perpendiculaire à la direction de l'écoulement, formant des sphérolites de forme ellipsoïdale, dont le grand axe est perpendiculaire à la direction de l'écoulement. A des niveaux d'effort de cisaillement encore plus grands, on peut observer des structures morphologiques différentes des sphérolites et axialites, comme on le verra par la suite.

3.5.1. Cas du PE

Dans le cas du PE, Keller *et al* [Keller et Machin, 1967, Keller et Mackley, 1974] ont proposé différents modèles qui se basent sur les niveaux des efforts d'écoulement. Dans la figure 1-12, on peut observer une représentation schématique de ces modèles et les figures de pôle caractéristiques associées.

Dans le cas des contraintes d'écoulement très élevées comme dans le procédé de filage, la morphologie est de type fibrillaire (fig. 1-12a). Si les contraintes diminuent, il y aura moins de fibrilles et elles seront alors plus distantes les unes des autres. Le polymère qui se trouve entre les fibrilles peut alors cristalliser, en prenant comme germe les fibrilles et formant des lamelles parallèles entre elles. Ce type de structure, dite en shish-kebab, présente une orientation moléculaire privilégiée de l'axe cristallographique c dans la direction de l'écoulement. Ce modèle est appelé Keller-Machin II (fig. 1-12b). A des contraintes d'écoulement encore plus faibles, la quantité de fibrilles sera plus faible, et les lamelles vont se torsader de la même façon que dans un sphérolite cristallisé dans des conditions statiques, mais en restant perpendiculaires à la direction de l'écoulement. Ces structures, aussi de type shish-kebab, auront une orientation privilégiée de l'axe cristallographique a dans la direction de l'écoulement. Ce modèle est appelé Keller-Machin I (fig. 1-12 c).

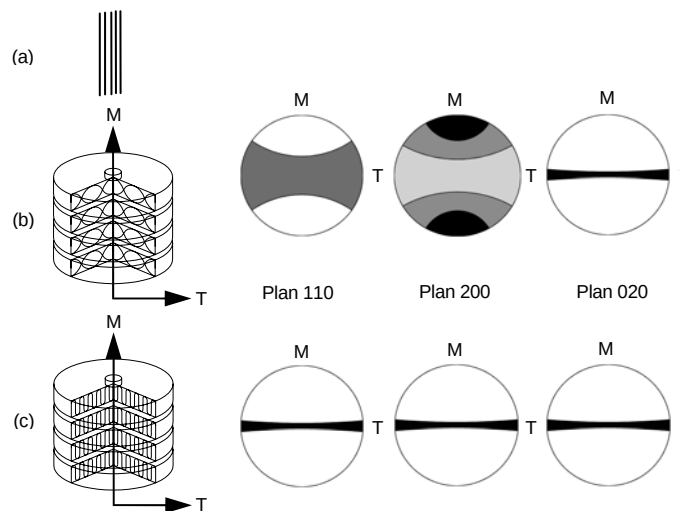


Figure 1-12. Représentation schématique de la morphologie générée par la cristallisation sous contraintes du PE et ses figures de pôle respectives : (a) sous efforts d'écoulement forts (Fibrilles), (b) sous efforts moyens (Keller-Machin II) et (c) sous efforts faibles (Keller-Machin I).

Cette orientation de l'axe cristallographique a dans la direction de l'écoulement n'est pas facile à comprendre. Nagasawa *et al* [1973] ont proposé un modèle où la croissance des lamelles débute avec un alignement épitaxial de l'axe cristallin c par rapport à l'axe de la fibrille de cœur. Ensuite,

les lamelles virent de façon graduelle autour de leur axe de croissance (axe cristallographique b). L'orientation globale d'une structure de ce type se calcule en intégrant l'orientation dans des anneaux infinitésimaux dont le diamètre augmente en s'éloignant de la fibrille. Dans la figure 1-13, on peut observer que dans le cylindre A, l'axe c sera orienté dans la direction de l'écoulement, tandis que dans l'anneau B, ce sera l'axe a qui sera orienté dans cette direction. Le volume de l'anneau B est supérieur à celui du cylindre A, et génère une orientation privilégiée de l'axe a dans la direction de l'écoulement pour une structure de cette taille.

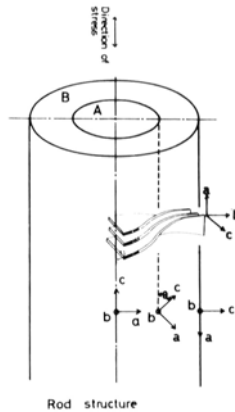


Figure 1-13. Modèle proposé par Nagasawa et al [1973] pour le PE cristallisé sous contraintes.

La figure 1-14 montre le calcul de la fonction d'orientation de l'axe a dans la direction de l'écoulement en fonction de l'angle de torsade de la lamelle. On peut voir que l'orientation dépend de la taille des lamelles, c'est-à-dire du diamètre de la structure, qui lui-même est déterminé par la densité de fibrilles dans l'échantillon. Quand le diamètre des structures est très petit, on verra une orientation privilégiée de l'axe c dans la direction de l'écoulement, tandis que si les structures sont de grand diamètre, on aura une orientation privilégiée en a .

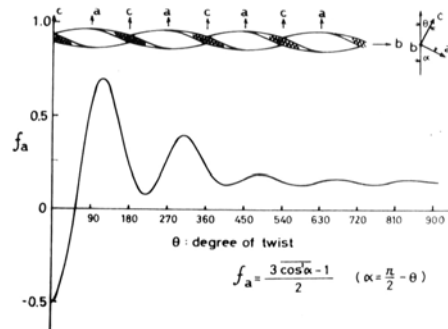


Figure 1-14. Facteur d'orientation moléculaire de l'axe a dans la direction de l'écoulement en fonction du degré de torsade des lamelles pour le modèle de la figure 1-13. [Nagasawa et al, 1973]

Hosier et al [1995] ont observé une augmentation du diamètre des shish-kebabs et une diminution de la distance longitudinale entre les lamelles avec l'augmentation du taux de déformation. Ils ont aussi remarqué qu'à de taux de déformation élevés, les lamelles sont planes

et normales aux fibrilles, tandis que à des taux de déformation faibles elles sont inclinées et ont des profils en forme de S ou C perpendiculairement à la direction de croissance.

Odell *et al* [1978], par le contrôle du taux de refroidissement et de l'écoulement, ont généré une morphologie dite de « crémaillère », qui consiste en des shish-kebabs, comme ceux de la figure 1-12b, mais entrelacés (fig. 1-15). En effet, en diminuant la température au cours de la cristallisation, l'épaisseur lamellaire décroît elle aussi de façon continue, ce qui permet aux lamelles de s'entrelacer.



Figure 1-15. Morphologie type « crémaillère » d'après Odell et al [1978].

Des contraintes plus complexes que les contraintes uniaxiales vont générer des morphologies elles aussi complexes. Par exemple, dans le cas de l'extrusion soufflage le polymère cristallise sous des efforts de déformation biaxiaux. Choi *et al* [1982] ont proposé un modèle morphologique pour ce procédé dans le cas du PE, qui consiste en des structures de type Keller-Machin I orientées dans le plan d'extrusion (fig. 1-16).

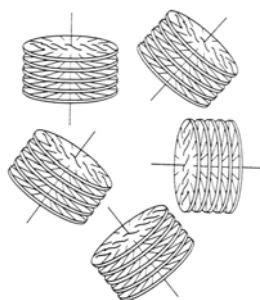


Figure 1-16. Modèle morphologique pour un film obtenu par extrusion soufflage avec une orientation équi-biaxiale. [Choi et al, 1982].

3.5.2. Cas de l'iPP

Dans le cas de l'iPP, plusieurs publications ont mis en évidence, le caractère bimodal de l'orientation existant de l'iPP cristallisé sous contraintes. La fraction de polymère qui cristallise avec l'axe c dans la direction de l'écoulement est appelée la fraction orientée en c , tandis que celle dont l'axe a^* est orienté dans la direction de l'écoulement est appelée la fraction orientée en a^* . L'axe a^* est l'axe perpendiculaire au plan formé par les axes cristallographiques b et c . Clark et

Spruiell [1976] ont interprété cette bi-orientation par la formation d'une zone secondaire de cristallisation qui croît de façon épitaxiale entre les lamelles des shish-kebabs. Selon eux, il est probable que le lien entre les deux structures se fasse entre l'espace de $13\text{\AA}$ existant entre les plis des chaînes des lamelles de la fraction orientée en c , et celui entre deux tours de la conformation hélicoïdale 3_1 des chaînes de la fraction orientée en a^* (fig. 1-17).

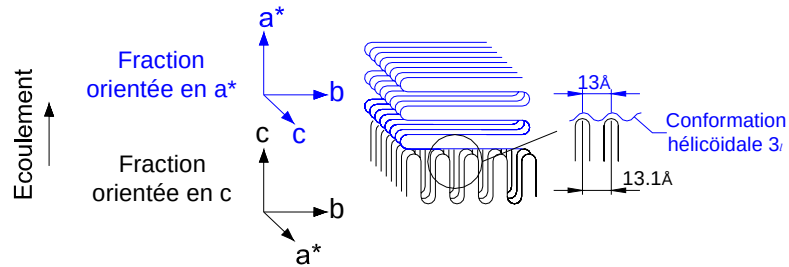


Figure 1-17. Lien entre les fractions orientées en c et en a^* de l'iPP cristallisé sous contraintes.

Plusieurs auteurs ont montré que la cristallisation de la fraction orientée en a^* se fait dans un deuxième temps, à des températures plus faibles [Katayama *et al*, 1968 ; Lovinger *et al*, 1977], et que ses dimensions lamellaires sont inférieures à celles de la fraction orientée en c [Lovinger *et al*, 1977].

3.6. Morphologies induites par le procédé d'injection

Cas du PP

Kantz *et al* [1972] ont trouvé qu'il existe trois couches de morphologies différentes à travers l'épaisseur, à savoir : la couche de peau non sphérolitique, très orientée et avec une orientation moléculaire dans la direction de l'écoulement, une couche intermédiaire très orientée, et une couche de cœur avec une morphologie sphérolitique et une orientation moléculaire très faible.

Fitchum et Mencik [1973 ; Mencik et Fitchum, 1973] ont argumenté que les pièces injectées sont composées de cinq couches à travers l'épaisseur avec des orientations cristallines différentes. La couche de peau pouvant être divisée en deux avec une couche transparente dans la surface de la pièce de quelques microns présentant un taux de cisaillement très faible.

Le taux de cristallinité dans le cœur diminue lorsque la masse molaire du polymère augmente [Trotignon et Verdu, 1987]. Le taux de cristallinité global diminue en s'éloignant du seuil d'injection. [Weing et Herzog, 1993]. Trotignon et Verdu [1987] ont montré qu'il pouvait exister des variations de taux de cristallinité dues aux fortes variations de pression entre la phase de remplissage et la phase de maintien.

Fujiyama *et al* [1988] ont montré que la morphologie de la couche cisailée possède une orientation biaxiale dans la direction de l'écoulement. Elle est composée d'un squelette de structures de type shish-kebab orientées dans la direction de l'écoulement et d'une substructure lamellaire imparfaite, dont ses axes cristallographiques a^* sont orientés dans la direction de l'écoulement, et qui cristallise dans les espaces interlamellaires des shish-kebabs. Les retraits et les propriétés mécaniques augmentent en augmentant l'épaisseur de cette couche [Kantz *et al*, 1972 ; Fujiyama *et al*, 2002].

L'épaisseur des couches cisillées diminue avec l'augmentation de la température de fondu [Kantz *et al*, 1972 ; Fitchmun et Mencik, 1973 ; Mencik et Fitchmun, 1973] et de la vitesse d'injection [Fitchmun et Mencik, 1973 ; Mencik et Fitchmun 1973 ; Choi et White, 2002], mais elle augmente avec la masse molaire et la fraction des chaînes longues (M_z/M_w) du polymère [Zipper et János, 1996 ; Fujiyama *et al*, 2002]. Elle croît également avec la pression d'injection, surtout dans des polymères de masses molaires faibles [Zipper et János, 1996]. Ce dernier fait s'explique par une certaine continuité entre la couche solidifiée pendant le remplissage et celle solidifiée pendant le post-remplissage.

La phase β est présente dans les couches cisillées des pièces injectées [Kantz *et al*, 1972 ; Fitchmun et Mencik, 1973 ; Mencik et Fitchmun, 1973 ; Trotignon et Verdu, 1987 ; Fujiyama *et al*, 1988 ; Zipper et János, 1996 ; Choi et White, 2002], sa fraction augmente avec le temps et la pression de maintien [Trotignon et Verdu, 1987] et elle est localisée plus vers la surface dans les polymères de faible masse molaire [Zipper et János, 1996].

La fonction d'orientation moléculaire de la phase cristalline présente un maximum dans les couches cisillées et elle est très faible dans le cœur [Trotignon et Verdu, 1987 ; Sjönell *et al*, 1995 ; Choi et White, 2002]. Le niveau d'orientation moléculaire de la phase cristalline augmente avec la masse molaire et la fraction des chaînes longues (M_z/M_w) [Zipper et János, 1996 ; Fujiyama *et al*, 2002]. Lorsque on s'éloigne du seuil d'injection, les niveaux d'orientation moléculaire de la phase cristalline diminuent [Trotignon et Verdu, 1987 ; Sjönell *et al*, 1995 ; Zipper et János, 1996]. Cet effet est logiquement moins marqué en augmentant la pression de maintien puisque l'épaisseur de la couche cisillée diminue [Sjönell *et al*, 1995].

Weing et Herzog [1993] ont étudié par SAXS et WAXS, la morphologie des iPP injectés en faisant une division de l'épaisseur dans une couche de fort cisaillement et une couche de cœur. Ils ont trouvé, pour les conditions d'injection utilisées, que la plupart des lamelles dans la couche de fort cisaillement ont leur axe c orienté dans la direction de l'écoulement, alors que seule une petite fraction des lamelles ont leur axe a^* orienté dans cette direction. Ils ont aussi observé que les dimensions lamellaires dans la peau sont plus importantes que dans le cœur. La fraction de lamelles dont l'axe a^* est orienté dans la direction de l'écoulement augmente lorsque la température du fondu croît [Fujiyama¹ et Wakino, 1991 ; Fujiyama *et al*, 2002] et quand l'indice de fluidité du polymère diminue [Fujiyama *et al*, 2002].

La taille des cristallites dans les couches cisailées est plus importante dans des polymères de haute masse molaire que dans ceux de faible masse molaire et cette différence est plus importante en augmentant la pression d'injection ; tandis que dans le cœur, la taille des cristallites diminue en augmentant la masse molaire, mais la différence entre les hautes et faibles masses molaires est moins marquée en augmentant la pression d'injection [Zipper et János, 1996]

L'influence de la température du moule et de la distance d'écoulement sur les dimensions lamellaires est très faible. [Weing et Hergos, 1993]

Finalement, Choi et White [2002] ont comparé la morphologie des polypropylènes isotactiques (iPP) et syndiotactiques (sPP) injectés. Le sPP présente une structure cristalline désordonnée de forme I, et cristallise plus lentement que l'iPP. Il semble ne pas cristalliser pendant la phase de remplissage, ne formant pas une couche cisailée. L'orientation moléculaire dans la zone de post-remplissage augmente de façon significative avec la pression de maintien pour ce matériau. L'orientation de la phase amorphe est moins importante dans le sPP que dans l'iPP. Ils ont aussi observé une inclinaison des axes locaux de symétrie vers le cœur de 5° à 15° pour l'iPP et de 0° à 30° pour le sPP.

Cas du PE

En ce qui concerne le PE, la plupart des travaux sur la morphologie ont été faites dans les cas de l'extrusion et de l'extrusion soufflage. Il y a peu de travaux sur la morphologie des PE injectés.

Tan et Kamal [1978] ont attribué la présence des couches non sphérolitiques dans l'épaisseur à une cristallisation induite par l'écoulement du polymère orienté avec une morphologie de type Keller-Machin I ou Keller-Machin II. Ils ont aussi observé une diminution de l'épaisseur des couches cisillées en s'éloignant du seuil d'injection et une augmentation de la taille des sphérolites vers le cœur et en s'éloignant du seuil d'injection.

Moy et Kamal [1980] ont étudié la microstructure des pièces injectées par gravimétrie, biréfringence et diffraction des rayons-X aux grands angles. Ils ont trouvé un taux de cristallinité plus important dans le cœur que dans la peau des pièces et une augmentation de celui-ci en avec la température du fondu. Ils ont aussi observé une diminution de la densité en s'éloignant du seuil d'injection. Le maximum de l'orientation moléculaire se trouve près de la surface, avec une orientation de l'axe a dans la direction d'écoulement et les axes b et c distribués dans le plan perpendiculaire à cette direction. L'orientation de l'axe c est un peu moins perpendiculaire vers la surface de l'échantillon.

Chapitre 2

METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

1. Choix et caractérisation des matériaux

Nous avons choisi d'étudier trois échantillons de polyoléfines : un iPP et deux PEhd. Dans le cas de l'iPP, nous avons utilisé un homopolymère fourni par Solvay, qui a été largement étudié dans le cadre de l'injection dans notre laboratoire par Jean François Luyé [1995], et au Laboratoire de Matériaux Polymères et des Biomatériaux (LBM) de Lyon par Emmanuelle Koscher [2002] dans une étude sur l'effet du cisaillement sur la cristallisation de l'iPP.

Dans le cas du PE, afin d'éviter l'influence des branchements sur le comportement rhéologique, donc sur la cristallisation induite par la déformation et les morphologies, nous avons choisi d'étudier le PE haute densité et de déterminer l'influence de la masse molaire sur les morphologies induites par l'injection.

Nous avons choisi deux PEhd chez BP/Solvay de polymolécularités proches, de façon à déterminer l'effet de la variation de la masse molaire et plutôt que celui de la distribution de la masse molaire.

Dans le tableau 2-1 sont consignées quelques propriétés de ces matériaux.

Tableau 2-1. Description et quelques propriétés des matériaux utilisés.

Description	Référence Commerciale	MI 2.16 (g/10min)	Densité à 23°C (kg/m³)	Mw (kg/mol)	Mw/Mn	Mz/Mw
iPP	Eltex HV 252	14.8	905	181	7.3	
PE A	Rigidex HD6070EA	7.6	960	75.8	5.6	4.6
PE B	Eltex A4009MFN1325	0.9	960	150	6.4	4.8

2. Conditions d'injection

Le moule utilisé a été conçu dans le cadre de la thèse de Jean-François Luyé [1999]. Ce moule comporte deux cavités carrées de 60 x 60 mm², avec des épaisseurs de 1 mm et 3 mm respectivement (fig. 2-1). Dans le cas de l'iPP, des seuils d'injection de 0.8mm pour la plaque de 1mm d'épaisseur et de 1.5mm pour celle de 3mm, ont été utilisés. Ceux-ci ont été éliminés dans

le cas du PEhd, afin d'éviter les problèmes de jet matière, surtout pour le PEhd de haute masse molaire (PE B). Ainsi, la nappe d'alimentation approvisionne sans restriction d'épaisseur les cavités.

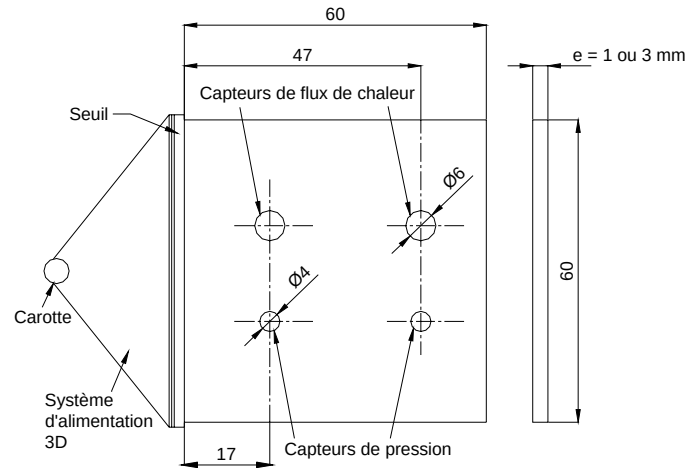


Figure 2-1. Géométrie de la cavité du moule.

Les cavités du moule sont pourvues d'un système d'alimentation tridimensionnel, qui assure le parallélisme du front matière avec le seuil d'injection pendant toute la phase de remplissage. Ceci a été vérifié par l'injection des pièces incomplètes à différents taux de remplissage.

Le matériau a été injecté dans une presse d'injection DK CODIM 175-400 avec une vis de 36mm de diamètre. Les conditions d'injection utilisées sont récapitulées dans le tableau 2-2.

Tableau 2-2. Conditions d'injection.

	iPP		PEhd	
	e = 1mm	e = 3mm	e = 1mm	e = 3mm
Température matière	220°C	220°C	230°C	230°C
Pression de maintien	40MPa	40MPa	60MPa	60MPa
Temps de maintien	5s	12s	5s	12s
Temps de refroidissement total	15s	40s	15s	40s

Deux paramètres d'injection ont été variés pour l'iPP: la température du moule et la vitesse d'injection. Les températures du moule utilisées sont de 20°C et 40°C. La vitesse d'injection a été ajustée afin d'obtenir des temps d'injection entre les deux capteurs de pression de la cavité, espacés de 30mm, de 0.1s pour la vitesse élevée et 0.3s pour la vitesse faible. Ceci donne des temps d'injection pour la plaque et son système d'alimentation d'environ 0.8 et 1.6s respectivement. Dans le cas du PEhd, seule la vitesse d'injection a été variée.

Un exemple de l'enregistrement de la pression est présenté dans la figure 2-2.

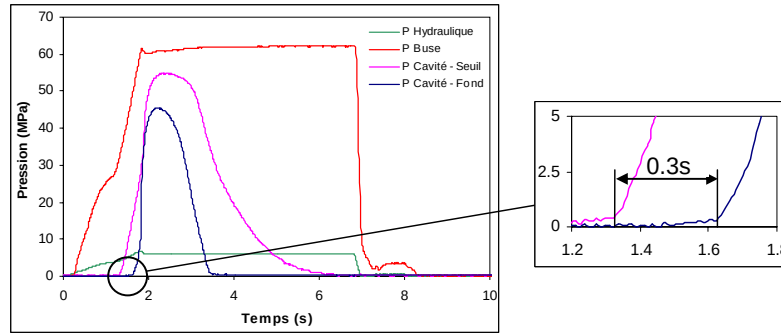


Figure 2-2. Evolution de la pression au cours du temps pendant l'injection d'une plaque de 1mm d'épaisseur de PE A. Temps d'injection 1.6s.

Des simulations MOLDFLOW ont été réalisées pour l'iPP, afin de prédire le taux de cisaillement dans l'épaisseur des plaques, au moment de la cristallisation (fig. 2-3). On peut observer que le fait de doubler le temps d'injection réduit de moitié les taux de cisaillement, tandis que le fait de tripler l'épaisseur les divise par six. Au fond du moule l'effet du changement de l'épaisseur est moins marqué. Dans le cas du PEhd ces simulations n'ont pas été réalisées, les matériaux n'étant pas complètement caractérisés d'un point de vue rhéologique. Cependant, les différences en termes des taux de cisaillement prédits lors de la cristallisation ne devraient pas être très différents de ceux prédits pour l'iPP.

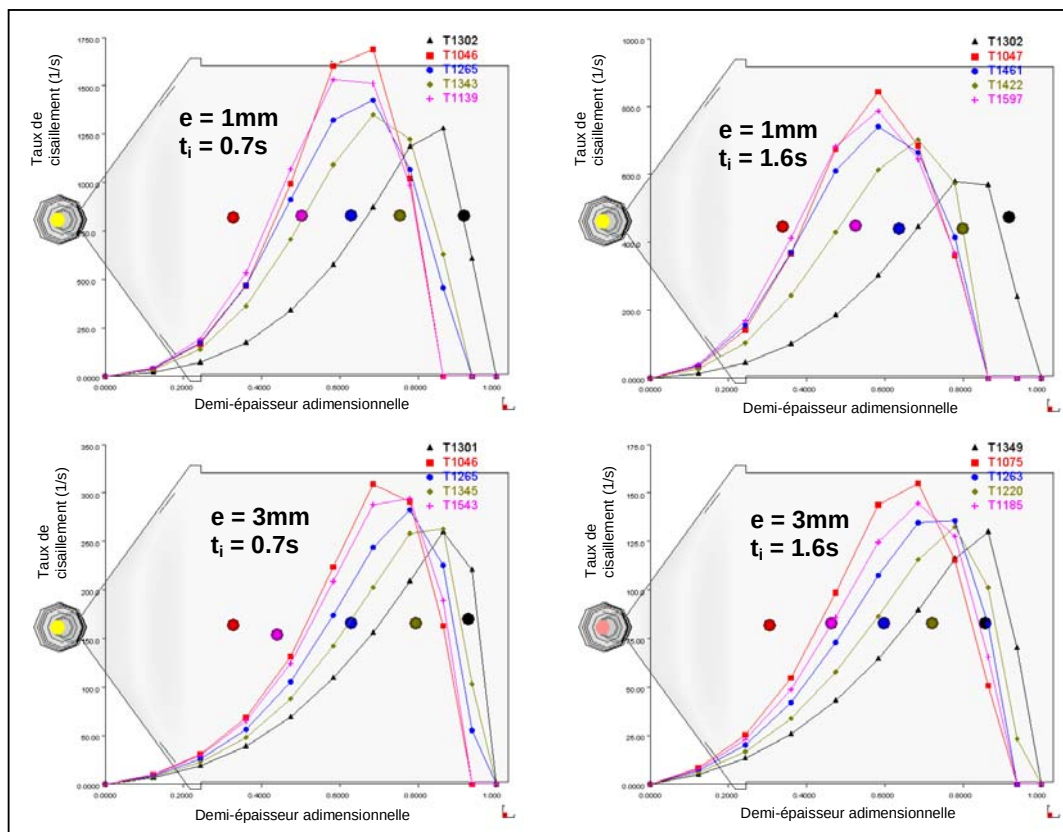


Figure 2-3. Prédiction sous le logiciel Moldflow du taux de cisaillement vers la fin du remplissage à travers la demi-épaisseur des plaques injectées en iPP.

3. Détermination de la morphologie cristalline à l'échelle moléculaire

A l'échelle moléculaire, la caractérisation de la morphologie des polymères consiste dans la détermination de l'orientation moléculaire locale. Mais cette détermination est plus complexe dans le cas des polymères semi-cristallins car la détermination de l'orientation de la phase amorphe et celle de la phase cristalline sont indispensables à une connaissance précise de la morphologie, c'est-à-dire à la prédiction de l'orientation des cristallites.

Compte tenu de la géométrie des macromolécules et de leurs propriétés fortement anisotropes dans la direction de leur chaîne, nous allons nous intéresser plus particulièrement à l'orientation de cette chaîne. Si l'on considère une direction de référence M (par exemple la direction principale de l'écoulement dans l'injection), l'axe d'un maillon de la chaîne d'une macromolécule peut être repéré dans l'espace par les trois angles d'Euler θ , ϕ et ψ (fig. 2-4).

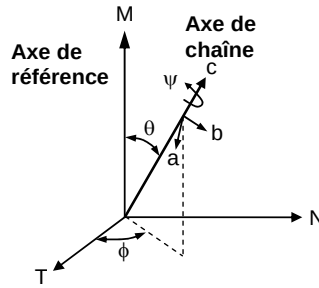


Figure 2-4. Définition de l'orientation d'un maillon de la chaîne d'une macromolécule

Etant donné que dans un polymère il y a des millions de maillons, on recherche plutôt une fonction de distribution de la probabilité $N(\theta, \phi, \psi)$ de trouver des maillons orientés dans une direction donnée, dans un angle solide élémentaire. Cette fonction de distribution peut être approchée par une série de fonctions harmoniques sphériques :

$$N(\theta, \phi, \psi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=-l}^l P_{lmn} Z_{lmn}(\cos \theta) e^{-im\phi} e^{-in\psi} \quad (2.1)$$

telle que :

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} N(\theta, \phi, \psi) \sin \theta d\theta d\phi d\psi = 1 \quad (2.2)$$

Où les Z_{lmn} sont une généralisation des polynômes de Legendre et les P_{lmn} les coefficients à déterminer. La détermination de tous les P_{lmn} est très complexe. Si l'échantillon et les maillons ont au moins une symétrie orthorhombique, comme c'est le cas dans plusieurs matériaux, seulement les P_{lmn} dont m et n sont pairs sont non nuls. Quand l'orientation moléculaire n'est pas

très forte, on peut se contenter en mesurant des moments de deuxième ordre ($l=2$) dont le premier moment $P_{200}(\cos \theta)$ est la fonction d'Hermans f , qui donne une mesure de l'orientation des chaînes :

$$f = P_{200}(\cos \theta) = \frac{3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2} \quad (2.3)$$

Où $\langle \cos^2 \theta \rangle$ est la moyenne des cosinus carrés de θ .

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \sin \theta d\theta d\phi} \quad (2.4)$$

Lorsque toutes les chaînes sont orientées :

- dans la direction de référence ($\theta=0$), alors $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$ et $f = 1$
- perpendiculairement à la direction de référence, alors $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0$ et $f = -0.5$
- de façon isotrope, alors $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ et $f = 0$,

La seule donnée de la fonction d'Hermans n'est pas suffisante pour avoir une connaissance exacte de la distribution d'orientation, même dans le cas d'une distribution uniaxiale autour de la direction de référence puisque plusieurs répartitions d'orientation peuvent donner la même valeur de f , à moins que l'on présuppose la forme de cette distribution d'orientation en prenant par exemple une distribution gaussienne.

Il y a plusieurs techniques de mesure de l'orientation moléculaire qui permettent d'obtenir les moments de deuxième ordre comme la biréfringence, la spectrométrie infrarouge, la diffraction de neutrons aux petits angles et les ultrasons. Les deux premières techniques sont les plus utilisées.

La détermination de l'orientation moléculaire par des mesures en biréfringence est sans doute un des moyens les plus simples et le plus utilisés par les chercheurs. La mesure de la variation de l'indice de réfraction permet de déterminer $\langle \cos^2 \theta \rangle$ ou $\langle \cos^2 \theta \cos^2 \phi \rangle$ dans le cas d'un échantillon avec une orientation non uniaxiale. Cependant, cette mesure ne donne que l'orientation locale moyenne d'un échantillon transparent et elle ne permet pas la mesure différenciée de l'orientation des phases amorphe et cristalline d'un échantillon semi-cristallin. Cette technique,

particulièrement adaptée à la détermination de l'orientation moléculaire pour les polymères amorphes, n'a pas été retenue dans notre cas.

Le dichroïsme infra-rouge qui permet la mesure différenciée des orientations des phases cristalline et amorphe avec la même définition que la biréfringence ($\langle \cos^2 \theta \rangle$ ou $\langle \cos^2 \theta \cos^2 \phi \rangle$ dans le cas d'un échantillon avec une orientation non uniaxiale) a fait l'objet d'un important développement dans ce travail. La technique expérimentale est présentée dans le paragraphe suivant.

Dans le cas des polymères très orientés, les moments de deuxième ordre s'approchent à leurs valeurs de saturation (0.9 à 1), et des moments d'ordre supérieur sont requis pour caractériser l'orientation moléculaire. Parmi les techniques que nous permettent d'accéder à des moments d'ordre supérieur se trouvent la spectroscopie Raman et la fluorescence ($\langle \cos^4 \theta \rangle$) et pour des moments supérieurs la RMN à l'état solide ($\langle \cos^8 \theta \rangle$). Sachant que nous n'avons pas directement accès à ces méthodes plus complexes et que nous avons la possibilité de déterminer la distribution complète des orientations cristallines (c'est-à-dire les moments de tous les ordres de la fonction de distribution d'orientation moléculaire) par WAXS au LIM et sur faisceau synchrotron à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility), nous avons choisi d'appliquer cette dernière technique sur les échantillons injectés.

3.1. Mesure de l'orientation moléculaire par dichroïsme infrarouge

3.1.1. Principe de détermination.

Quand un faisceau de lumière avec une plage de longueurs d'onde large et continue traverse un matériau, une partie de cette radiation est absorbée à des longueurs d'onde bien définies. Cette absorption peut avoir lieu dans le spectre visible, ultraviolet ou infrarouge, mais la radiation infrarouge est la plus communément utilisée car elle correspond au spectre de vibration des polymères, la plus riche en informations. La radiation est absorbée par les molécules ou par des parties des molécules (des chromophores) si et seulement si deux conditions sont vérifiées [Fraser, 1953] :

- que la fréquence de la radiation corresponde à la fréquence de vibration du chromophore,

- qu'une composante du vecteur d'onde de la radiation incidente soit parallèle à la direction du moment de transition dipolaire et corresponde à l'axe de vibration du chromophore.

C'est cette dernière condition qui nous permet d'utiliser la radiation infrarouge pour mesurer l'orientation moléculaire en polarisant la lumière dans des directions privilégiées.

Considérons d'abord un moment de transition dipolaire faisant un angle α avec la direction de la chaîne du polymère (fig. 2-5). Dans certaines conditions, il sera alors théoriquement possible d'évaluer l'orientation des chaînes dans les trois directions principales de l'échantillon en mesurant les intensités absorbées dans ces trois directions A_M , A_T et A_N pour des échantillons ayant la même épaisseur dans les trois directions. Les indices M, T et N correspondent respectivement à la direction machine ou de l'écoulement comme direction de référence, à la direction transverse et à la direction normale à l'échantillon.

L'intensité absorbée A est proportionnelle au carré du produit scalaire entre le vecteur d'onde $\vec{E}$ et le vecteur du moment de transition dipolaire $\vec{\mu}$ donné :

$$A \propto (\vec{E} \cdot \vec{\mu})^2 = (E \cdot \mu)^2 \cos^2 \theta_\mu \quad (2.5)$$

Où θ_μ est l'angle entre le vecteur d'onde $\vec{E}$ et le moment de transition dipolaire $\vec{\mu}$.

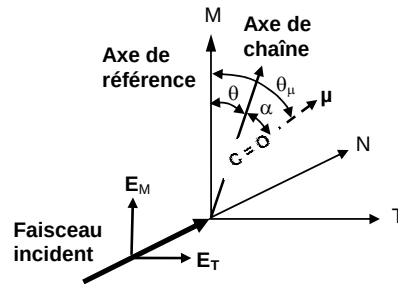


Figure 2-5. Vecteur d'onde et moment de transition dipolaire

Si $\vec{E}$ est parallèle à l'axe de référence, autrement dit si la radiation infra-rouge est polarisée dans la direction M, alors :

$$A_M \propto (\vec{E}_M \cdot \vec{\mu})^2 = (E_M \cdot \mu)^2 \cos^2(\theta + \alpha) \quad (2.6)$$

L'absorption de la radiation infrarouge est quantifiée par l'absorbance A , qui relie l'intensité du faisceau incident I_0 et de celui transmis I après avoir traversé l'échantillon. L'absorbance est régie par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon_\lambda C l \quad (2.7)$$

Où ε_λ est le coefficient d'extinction, C la concentration de l'espèce absorbante et l l'épaisseur de l'échantillon. Si il n'y a pas de pertes par diffusion et par réflexion, ε_λ est égal au coefficient d'absorption k . Par la suite ε_λ est supposé corrigé pour les autres pertes que celles liées à la absorption et nous le notons alors k .

Pour un échantillon non orienté la moyenne des cosinus carrés de θ_μ ($\langle \cos^2 \theta_\mu \rangle$) vaut 1/3 (§3), et son absorbance sera :

$$A_0 = k_0 C l \propto \langle \cos^2 \theta_\mu \rangle = 1/3 \quad (2.8)$$

A_0 est appelé aussi le facteur de structure du matériau. Si l'échantillon non orienté est remplacé par un échantillon orienté de même épaisseur, les absorptions dans les directions de l'écoulement, transversale et normale vaudront alors :

$$A_M = k_M C l \quad A_T = k_T C l \quad A_N = k_N C l \quad (2.9)$$

Des équations 2.6 et 2.10, on obtient pour une polarisation dans la direction M :

$$k_M \propto \langle \cos^2 \theta_\mu \rangle \quad (2.10)$$

En utilisant les angles définis dans la figure 2-6, les coefficients d'absorption dans les directions transversale et normale seront :

$$\begin{aligned} k_T &\propto \langle \sin^2 \theta_\mu \cos^2 \phi_\mu \rangle \\ k_N &\propto \langle \sin^2 \theta_\mu \sin^2 \phi_\mu \rangle \end{aligned} \quad (2.11)$$

Ainsi, les rapports des coefficients d'absorption valent :

$$\frac{k_M}{k_0} = \frac{\langle \cos^2 \theta_\mu \rangle}{1/3} \quad \frac{k_T}{k_0} = \frac{\langle \sin^2 \theta_\mu \cos^2 \phi_\mu \rangle}{1/3} \quad \frac{k_N}{k_0} = \frac{\langle \sin^2 \theta_\mu \sin^2 \phi_\mu \rangle}{1/3} \quad (2.12)$$

On en déduit que :

$$\frac{k_M}{k_0} + \frac{k_T}{k_0} + \frac{k_N}{k_0} = \frac{\langle \cos^2 \theta_\mu \rangle + \langle \sin^2 \theta_\mu \cos^2 \phi_\mu \rangle + \langle \sin^2 \theta_\mu \sin^2 \phi_\mu \rangle}{1/3} = 3 \quad (2.13)$$

et donc que :

$$k_0 = \frac{1}{3} (k_M + k_T + k_N) \quad \text{d'où} \quad A_0 = \frac{1}{3} (A_M + A_T + A_N) \quad (2.14)$$

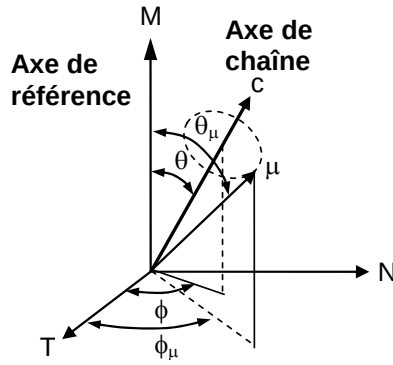


Figure 2-6. Représentation schématique d'un segment de polymère dans le repère M, T, N.

Cas théorique de l'alignement parfait des macromolécules dans la direction de référence

Dans le cas hypothétique d'un alignement parfait des molécules dans la direction de référence, l'angle θ_μ est égal à l'angle du moment de transition dipolaire α avec cette direction. Considérons une mesure de l'absorbance dans la direction de référence M et une direction transverse T.

Si le moment dipolaire est uniformément réparti autour de la chaîne (ce qui ne serait pas le cas pour un monocristal dont l'axe des chaînes serait aligné avec l'axe de référence), alors la moyenne des cosinus carrés ϕ_μ dans le plan perpendiculaire à l'axe de référence vaut 1/2 (§3) et on a alors :

$$k_M = \langle \cos^2 \theta_\mu \rangle = \cos^2 \alpha \quad (2.15)$$

$$k_T = k_N \propto \langle \sin^2 \theta_\mu \cos^2 \phi_\mu \rangle = \sin^2 \alpha \langle \cos^2 \phi_\mu \rangle = \frac{1}{2} \sin^2 \alpha \quad (2.16)$$

Ce qui permet de calculer le rapport dichroïque D_0 pour un polymère avec ses macromolécules parfaitement alignées dans la direction de référence :

$$D_0 = \frac{A_M}{A_T} = \frac{k_M}{k_T} = \frac{2}{\tan^2 \alpha} \quad (2.17)$$

Cas d'un échantillon avec une orientation dite uniaxiale

Supposons maintenant que l'on ait une orientation avec une symétrie cylindrique autour de l'axe de référence, plus communément appelée orientation uniaxiale. La mesure de l'absorbance dans n'importe quelle direction normale à la direction M donnera alors la même valeur. On aurait entre autres $A_T = A_N$, et de l'équation 2.17 on peut déduire que :

$$3k_o = k_M + 2k_T \quad (2.18)$$

Ainsi, en mesurant l'absorbance en polarisant la source infra-rouge dans la direction de référence de l'échantillon et dans une direction perpendiculaire à la direction de référence, on peut mesurer le rapport dichroïque $D = A_M / A_T$ et calculer la moyenne des cosinus carrés de θ_μ :

$$\langle \cos^2 \theta_\mu \rangle = \frac{k_M}{k_M + 2k_T} = \frac{A_M}{A_M + 2A_T} = \frac{D}{D + 2} \quad (2.19)$$

et :

$$P_{200}(\cos \theta_\mu) = \frac{3 \langle \cos^2 \theta_\mu \rangle - 1}{2} = \frac{D - 1}{D + 2} \quad (2.20)$$

Comme on a pu l'observer, la détermination de $P_{200}(\cos \theta_\mu)$ par dichroïsme infra-rouge est simple, mais ce qui est souhaité est la valeur de $P_{200}(\cos \theta)$. L'orientation étant uniaxiale, le moment de transition dipolaire est uniformément réparti autour de l'axe des chaînes, et le théorème d'addition sur les fonctions harmoniques sphériques donne :

$$P_{200}(\cos \theta_\mu) = P_{200}(\cos(\theta + \alpha)) = P_{200}(\cos \theta) P_{200}(\cos \alpha) \quad (2.21)$$

et en remplaçant les équations 2.17 et 2.20 dans la dernière équation, $P_{200}(\cos \theta)$, qui es égal à la fonction orientation d'Hermans, peut être calculé :

$$f = P_{200}(\cos \theta) = \frac{P_{200}(\cos \theta_\mu)}{P_{200}(\cos \alpha)} = \left(\frac{D - 1}{D + 2} \right) \left(\frac{D_0 + 2}{D_0 - 1} \right) \quad (2.22)$$

Cas général d'une orientation quelconque

Considérons l'orientation des chaînes par rapport à la direction de référence, on peut alors déterminer la moyenne des cosinus carrés de θ_μ à partir de la mesure de l'absorbance dans trois directions orthogonales M, T et N :

$$\langle \cos^2 \theta_\mu \rangle = \frac{k_M}{3k_0} = \frac{A_M}{3A_0} \quad (2.23)$$

et donc $P_{200}(\cos \theta_\mu)$:

$$f = P_{200}(\cos \theta_\mu) = \frac{1}{2} \left(\frac{A_M}{A_0} - 1 \right) \quad (2.24)$$

Comme dans le cas antérieur, on est intéressés à déterminer $P_{200}(\cos \theta)$. En supposant que le moment de transition dipolaire est uniformément réparti autour de chaque direction, autrement

dit que pour une direction donnée les chaînes n'ont pas d'orientation privilégiée autour de cette direction, le théorème d'addition sur les fonctions harmoniques sphériques donne :

$$P_{200}(\cos \theta_\mu) = P_{200}(\cos(\theta + \alpha)) = P_{200}(\cos \theta) P_{200}(\cos \alpha) \quad (2.25)$$

La fonction d'Hermans qui permet d'évaluer l'orientation des chaînes dans la direction de référence vaut alors :

$$f = P_{200}(\cos \theta) = \left(\frac{A_M}{A_0} - 1 \right) \frac{1}{3 \cos^2 \alpha - 1} \quad (2.26)$$

Compte tenu de la symétrie de l'analyse vis-à-vis des directions M, T et N, on peut généraliser la relation ci-dessus comme suit [Cole *et al*, 2000] :

$$f_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{A_j}{A_0} - 1 \right) \frac{1}{3 \cos^2 \alpha_i - 1} \quad (2.27)$$

Où i est soit la direction des chaînes pour les phases amorphe ou moyenne, soit l'axe cristallographique (a , b ou c) pour la phase cristalline, auquel est lié le moment de transition du mode de vibration à la fréquence choisie et j la direction de l'axe de référence de l'échantillon (M, T ou N).

Cependant, l'hypothèse de répartition uniforme du moment de transition autour de la direction des chaînes est une hypothèse forte qui n'est pas toujours vérifiée dans le cas des orientations cristallines très prononcées. Néanmoins lorsque α est faible, les résultats sont souvent acceptables. Dans le cas contraire, pour les orientations cristallines lorsque le moment de transition dipolaire de la bande choisie est perpendiculaire à la chaîne, il vaut alors mieux considérer les bandes correspondant aux autres axes cristallographiques qui possèdent un angle de transition du moment dipolaire faible (voir cas du PE dans la suite du document) et avec les fonctions d'orientation calculées, arriver à la fonction d'orientation de l'axe de chaînes.

Cas d'une mesure impossible dans la direction normale (N)

La mesure de l'absorbance dans la direction N n'est pas toujours possible, comme dans les films ou dans les échantillons injectés dans lesquels la morphologie varie très rapidement dans l'épaisseur.

Une alternative pour surmonter ce problème consiste à faire des mesures de l'absorbance avec le faisceau polarisé arrivant à la surface de l'échantillon à un angle différent de la normale. Le traitement mathématique de ce problème a été fait par Schmidt [1963], et mis au point par Koenig [1967] et Sibilia [1971] entre autres. A_N peut être calculée par deux méthodes :

- en utilisant un faisceau polarisé parallèle à la direction de référence et en mesurant l'absorbance avec l'échantillon normal au faisceau (A_M), et l'absorbance avec l'échantillon incliné d'un angle δ_T autour de la direction T (A_{MN}) (fig. 2-7a). Dans ce cas, A_N sera égal à :

$$A_N(M) = \frac{\cos \beta_T}{\sin^2 \beta_T} (A_{MN} - A_M) \quad (2.28)$$

Où β_T est l'angle équivalent à δ_T en prenant en compte la réfraction :

$$\sin \beta_T = \frac{\sin \delta_T}{n_{MN}} \quad (2.29)$$

Où n_{MN} est l'indice de réfraction de l'échantillon dans le plan (MN)

- en utilisant un faisceau polarisé perpendiculaire à la direction de référence et mesurant les absorbances avec l'échantillon normal au faisceau (A_T), et avec l'échantillon incliné d'un angle δ_M autour de l'axe M (A_{TN}) (fig. 2-7b). Dans ce cas, A_N est égal à :

$$A_N(T) = \frac{\cos \beta_M}{\sin^2 \beta_M} (A_{TN} - A_T) \quad (2.30)$$

Où β_M est l'angle équivalent à δ_M en prenant en compte la réfraction :

$$\sin \beta_M = \frac{\sin \delta_M}{n_{TN}} \quad (2.31)$$

Où n_{TN} est l'indice de réfraction de l'échantillon dans le plan (TN).

La plus grande difficulté dans ces méthodes est de mesurer correctement les indices de réfraction. Koenig suppose que $n_M \approx n_{MN}$ et que $n_T = n_N \approx n_{TN}$. n_M est calculé en mesurant la variation d'absorbance due à la réfraction lorsque l'échantillon est incliné, en utilisant un faisceau polarisé dans le sens parallèle à la direction de référence et en faisant tourner l'échantillon d'un angle δ_M au tour de l'axe M (A_{MT}) (fig. 2-8a).

$$n_M = \left[\frac{\sin^2 \delta_M}{1 - (A_M / A_{MT})^2} \right]^{1/2} \quad (2.32)$$

n_T se calcule de façon analogue en mesurant l'absorbance avec un faisceau polarisé perpendiculaire à la direction de référence et en faisant tourner l'échantillon d'un angle δ_T autour de l'axe T (A_{TM}) (fig. 2-8b).

$$n_T = \left[\frac{\sin^2 \delta_T}{1 - (A_T / A_{TM})^2} \right]^{1/2} \quad (2.33)$$

n_M et n_T se calculent pour différentes longueurs d'onde. Si les valeurs ne sont pas très différentes les moyennes de ces coefficients sont utilisées pour le calcul de β . Si ce n'est pas le cas, Sibilia [1971] propose une technique pour les mesurer par la méthode des franges d'interférence.

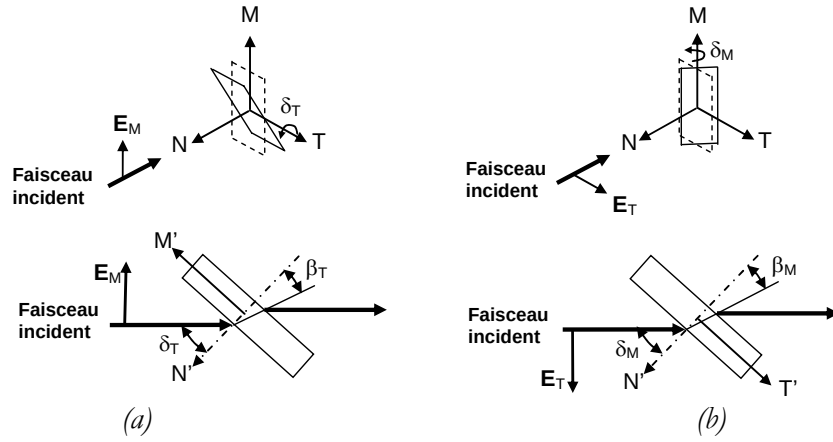


Figure 2-7. Géométrie pour la mesure de A_N (a) avec polarisation parallèle (b) avec polarisation perpendiculaire du faisceau.

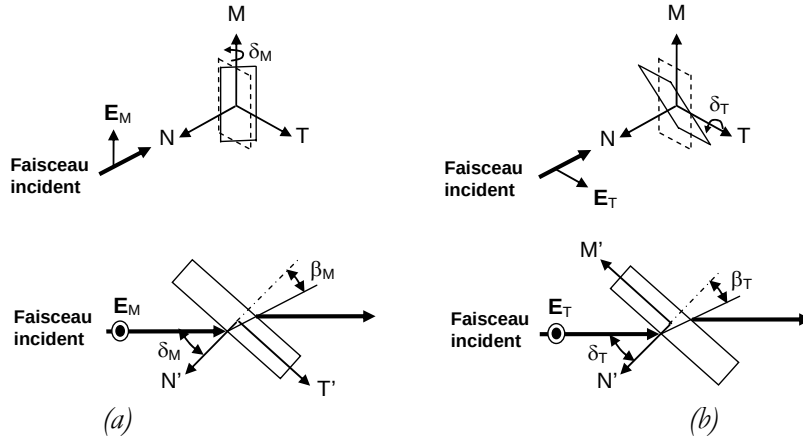


Figure 2-8. Géométrie pour la mesure des indices de réfraction (a) dans la direction M (b) dans la direction T

Si les indices de réfraction ne sont pas isotropes, les valeurs de A_N calculées avec les polarisations parallèle et perpendiculaire sont différentes ($A_N(M) \neq A_N(T)$). Pour résoudre ce problème, une valeur de n_N est choisie et les valeurs de n_M et n_T sont calculées en utilisant un indice de réfraction ellipsoïdal. Avec ces valeurs, $A_N(M)$ et $A_N(T)$ sont recalculées. Cette procédure est répétée jusqu'à ce que la différence entre les A_N calculées soit acceptable.

3.1.2. Préparation des échantillons

L'orientation moléculaire a été mesurée dans deux zones de la plaque : la première à 17mm (zone A) et la deuxième à 47mm (Zone B) du seuil d'injection (fig. 2-9). La largeur des échantillons doit être aussi faible que possible, étant donné que la force de coupe microtomique est proportionnelle à la surface de coupe. Cependant, elle doit être suffisamment grande pour pouvoir faire une mesure adéquate de l'orientation moléculaire. Sur ces bases, on a choisi de découper des échantillons dans chaque zone de 5mm de largeur par 15mm de longueur.

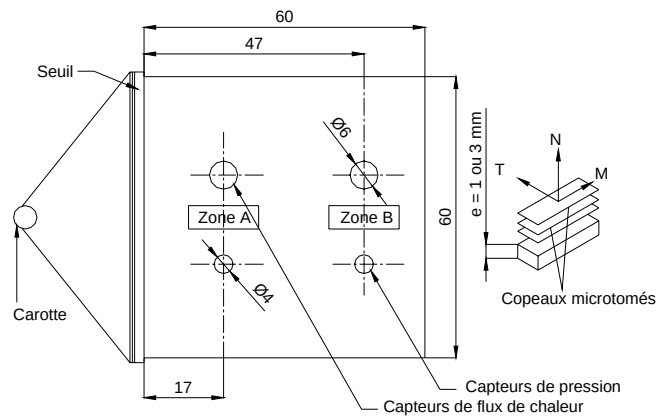


Figure 2-9. Zones de prélèvement des échantillons et définition des axes de référence des copeaux microtomés.

Ces échantillons ont été enrobés dans une résine de PMMA pour rendre le montage plus rigide et ont ensuite été microtomés en copeaux avec un microtome Reichert-Jung Mod 1140. Les échantillons ont été coupés dans la direction parallèle à la direction de l'écoulement (M), dans le plan parallèle à la surface de la plaque (plan M-T).

Même si la coupe microtomique est une technique critiquée [Costa *et al*, 2001], et que d'autres techniques d'obtention des échantillons comme le prélèvement de couches par laser Excimère sont préférées [Jansen *et al*, 1999], il est possible d'optimiser les paramètres de coupe (vitesse, angle, épaisseur et température de coupe) pour minimiser les effets de la coupe sur l'orientation moléculaire [Lundberg *et al*, 1994].

Cette optimisation a été faite en réalisant des coupes microtomiques des plaques à température ambiante avec différents paramètres de coupe dans deux directions de coupe orthogonales (M et T). L'orientation moléculaire des copeaux a été mesurée, et les paramètres de coupe ont été choisis de telle façon que la différence entre les fonctions d'orientation moléculaire des copeaux coupés dans M et ceux dans T soit inférieure à 0.02 : vitesse de coupe : 100mm/s, angle de coupe : 36°, épaisseur = 35µm.

Cependant, la coupe microtomique du PEHD de haute masse molaire s'est avérée impossible : il avait tendance à se délaminer dans le plan de l'écoulement, comme des échantillons de bouteilles en PET soufflées [Marco *et al*, 2002].

3.1.3. Méthodologie de mesure

L'orientation moléculaire a été déterminée dans les zones A et B des plaques injectées. La direction d'écoulement de l'échantillon a été définie comme l'axe de référence pour les mesures. Les spectres ont été enregistrés en transmission avec une résolution de 2cm^{-1} sur un spectromètre infrarouge Bruker IFS-28. Ce spectromètre a été équipé d'un polariseur fourni par Specac, consistant en une grille d'aluminium déposée sur un substrat de KRS-5 (TlBr-TlI).

Cas de l'iPP

Pour mesurer l'orientation moléculaire par dichroïsme infrarouge, il est nécessaire de savoir quelle phase, quel axe cristallographique (si on parle de la phase cristalline), et quel angle du moment de transition dipolaire sont assignés à chaque pic du spectre infrarouge. Pour l'iPP, Samuels [1981] a répertorié ces informations (Tableau 2-3).

Tableau 2-3. Assignations des phases et des angles de moment de transition pour les différents pics du spectre infrarouge du polypropylène isotactique (iPP) [Samuels, 1981].

Nombre d'onde du pic (ν) [cm^{-1}]	Phase	Angle du moment de transition (α_ν)
528	C+A	90°
973	C+A	18°
998	C	18° axe c
1045	C	0° axe c
1103	C+A	90°
1168	C+A	18°
1220	C	90° axe c
1256	C+A	0°
1307	C+A	0°
1363	C+A	90°
1378	C+A	70°
2085	C+A	18°
2130	C	35° axe c
2725	A	90°

C=cristalline, A=amorphe

Comme l'on peut voir, il y a plusieurs pics assignés à la phase cristalline et à l'orientation moyenne (C+A). Le choix des bandes à utiliser a été fait sur la base des intensités des pics, et de la distance entre eux (fig. 2-10).

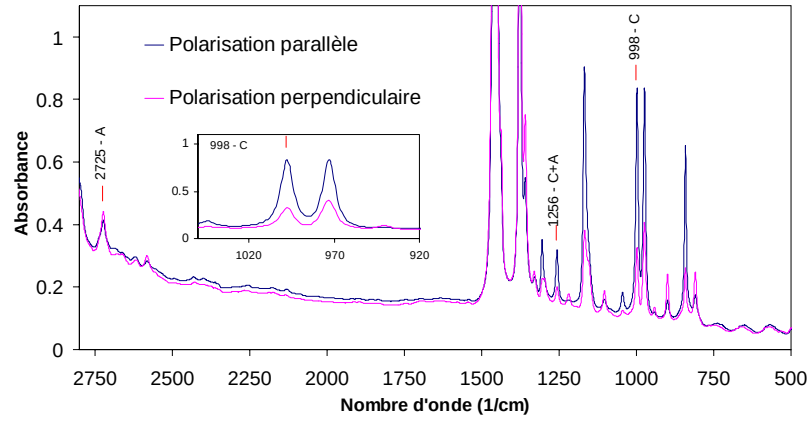


Figure 2-10. Spectre infrarouge avec polarisations du faisceau parallèle et perpendiculaire par rapport à la direction d'écoulement pour un échantillon microtomé à 0.21 mm de la surface d'une plaque d'iPP injectée de 3 mm d'épaisseur (C = phase cristalline, A = phase amorphe, C+A = orientation moyenne).

Le pic à 998cm^{-1} a été choisi pour la mesure de l'orientation moléculaire de la phase cristalline, le pic à 1256cm^{-1} pour l'orientation moyenne et le pic à 2725cm^{-1} pour la phase amorphe. L'accord entre ces mesures a été vérifié en calculant la fonction d'orientation moléculaire moyenne avec l'expression suivante [Samuels, 1974] :

$$f_{\text{moy}} = v_c f_c + (1 - v_c) f_{\text{am}} \quad (2.34)$$

Où f_c et f_{am} sont respectivement les fonctions d'Hermans de la chaîne (axe c) de la phase cristalline et de la phase amorphe et v_c la fraction volumique de la phase cristalline.

Un autre problème dans les mesures de l'orientation moléculaire est la détermination de la ligne de base. Ce problème a été étudié par Kobayashi *et al* [1967] en faisant des comparatifs du rapport dichroïque calculé en prenant deux lignes de base différentes (fig. 2-11). Ils sont arrivés à la conclusion qu'il est préférable d'utiliser une ligne de base de type H qu'une ligne de type V pour le pic à 998cm^{-1} de l'iPP. Dans notre étude, des lignes de base de type H sont utilisées pour tous les pics choisis.

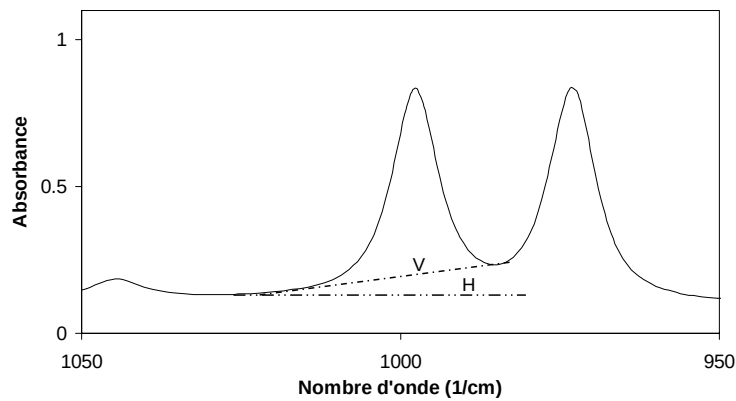


Figure 2-11. Lignes de base H et V pour le pic 998 cm^{-1} de l'iPP

Cas du PEhd

Jasse et Koenig [1979] ont rassemblé les résultats de nombreux travaux concernant l'assignation des pics pour le PE (Tableau 2-4).

Tableau 2-4. Assignations des phases et des angles de moment de transition pour les différents pics du spectre infrarouge du polyéthylène (PE) [Jasse et al, 1979].

Nombre d'onde du pic (ν) [cm ⁻¹]	Phase	Angle du moment de transition (α_w)
720	A, C	A 90°, C 0° axe <i>b</i>
731	C	0° axe <i>a</i>
888	A	0°
909	A	90°
990	A	90°
1050	C	0° axe <i>c</i>
1078	A	90°
1176	C	0° axe <i>c</i>
1303	A	0°
1353	A	0°
1368	A	0°
1463	A, C	C 0° axe <i>b</i>
1473	C	0° axe <i>a</i>
1820	C	0° axe <i>c</i>
1894	C	90° axe <i>c</i>
2016	C + A (?)	0°
2150	C+A	90°

C=cristalline, A=amorphe

Les pics à 720 et 730cm⁻¹ sont d'un intérêt particulier étant donné qu'ils ont une absorbance assez importante et qu'ils fournissent respectivement de l'information sur l'orientation moléculaire des axes cristallins *b* et *a* de la phase orthorhombique. Comme ces pics sont très proches, une déconvolution des deux pics devrait suffire pour obtenir l'information requise. Néanmoins, ceci n'est pas le cas, étant donné qu'il y a un pic large à 722cm⁻¹ lié aux séquences étendues de la phase amorphe avec plus de quatre unités trans [Read *et al*, 1968] et un autre à 716 cm⁻¹ si la phase monoclinique est présente [Kissin, 1992]. Cole *et al* [1992] ont proposé une méthode de déconvolution de ces pics en utilisant des fonctions de Lorentz pour les pics de la phase cristalline, et une fonction Pearson VII pour le pic amorphe (fig. 2-12). Les fonctions d'orientation sont calculées en utilisant la surface des pics et non pas leur maximum comme auparavant. C'est cette méthode qui a été utilisée pour l'analyse de nos échantillons.

La fonction d'orientation moléculaire dans la direction de l'axe des chaînes (axe cristallographique *c*) peut être calculée à partir de la relation suivante, exacte pour les mailles orthorhombiques :

$$f_{a,J} + f_{b,J} + f_{c,J} = 0 \quad (2.35)$$

Où J (=M, T ou N) est l'axe de référence de l'échantillon.

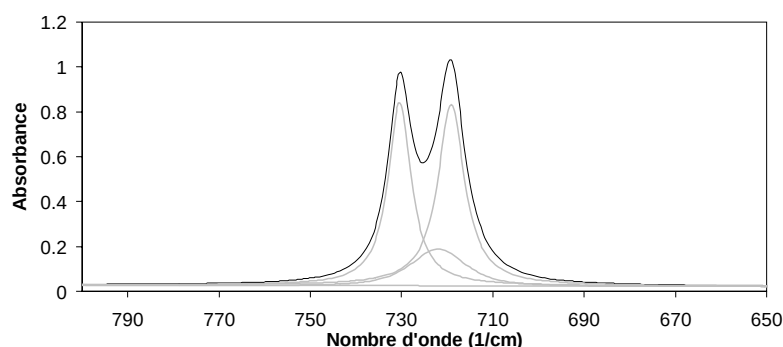


Figure 2-12. Déconvolution des pics 720 et 731 cm^{-1} d'un spectre infrarouge du PEhd pris avec polarisation du faisceau parallèle à l'axe de référence.

La qualité de la déconvolution dépend de la qualité des spectres obtenus. Les spectres du PEhd réalisés avec les polarisations du faisceau parallèle et perpendiculaire, présentent des franges d'interférence (fig. 2-13). Ces franges sont dues à la réflexion interne d'une partie du faisceau sur les surfaces de l'échantillon. Pour résoudre ce problème, l'échantillon a été placé entre deux disques de bromure de potassium (KBr), avec une couche de vaseline liquide entre les surfaces de l'échantillon et les disques de KBr.

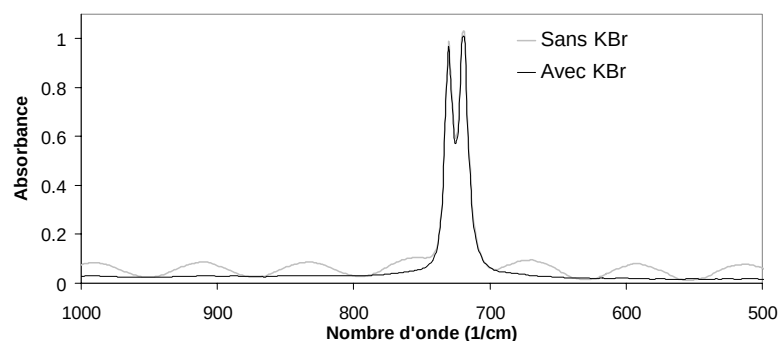


Figure 2-13. Spectre infrarouge du PEhd pris avec polarisation du faisceau parallèle à l'axe de référence en utilisant et sans utiliser des pastilles de KBr pour éliminer les franges de réflexion.

3.2. Détermination de la texture et de l'orientation moléculaire par diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS)

La diffraction des rayons X permet de distinguer les états d'ordre et désordre de la matière dans les matériaux solides. Les matériaux amorphes produisent des clichés de diffraction de nature diffuse composée d'un ou plusieurs halos, tandis que les matériaux cristallins produisent clichés de diffraction caractérisés par des cercles ou des taches bien définis. La diffraction des rayons X dans les polymères semi-cristallins est le résultat de la combinaison de ces deux types de diffractions.

L'utilisation de la diffraction des rayons X à ce type de matériaux est largement décrite dans l'ouvrage de référence écrit par Alexander [1969]. On peut se servir de ces diffractions pour caractériser finement la morphologie des polymères semi-cristallins. Les diffractions observées aux angles supérieurs à 2 ou 3° sont utilisées pour caractériser des structures de petite taille, comme la distance entre les plans de diffraction et leur orientation. Ces diffractions sont appelées diffractions aux grands angles, WAXS en anglais (Wide Angle X-rays Scattering). Les diffractions observées à des angles plus petits sont utilisées pour caractériser des structures plus grandes, nous permettant d'obtenir notamment concernant l'épaisseur des lamelles et des espaces interlamellaires. Dans ce cas, on parle plutôt de diffusion que de diffraction aux petits angles, SAXS en anglais (Small Angle X-rays Scattering).

La diffraction des rayons X est régie par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.36)$$

où n est un entier. Cette loi nous dit qu'une famille de plans cristallins hkl , définie par le réseau cristallin [Alexander, 1969], ayant une distance interplanaire d produiront de l'interférence constructive (de la diffraction) à un angle de déviation 2θ par rapport à un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ (fig. 2-14).

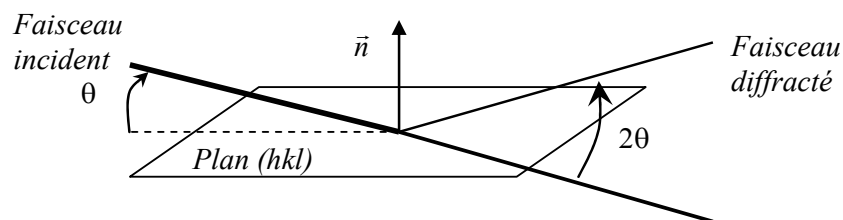


Figure 2-14 Diffraction des plans cristallins (loi de Bragg)

Plans de diffraction et orientations cristallographiques

Très souvent, il n'existe pas de diffractions fortes ou discernables de familles de plans cristallins hkl dont la normale est parallèle à la direction des axes cristallographiques. Par exemple, pour la phase α de l'iPP, les diffractions fortes existent pour les familles de plans 110 et 040 . Sachant que le plan 040 est normal à la direction cristallographique b , on pourra déterminer la répartition spatiale des intensités des familles de plans 040 , donc la répartition d'orientation dans l'espace de la direction b . En revanche, la répartition spatiale des directions cristallographiques a et c ne peut être obtenue car il n'existe pas de diffraction des familles de plans $b00$ et $00l$.

Wilchinsky [1963] propose une méthode pour déterminer le $\langle \cos^2 \phi \rangle$ d'une direction cristallographique donnée, même s'il n'y a pas de plans de diffraction perpendiculaires à celle-ci. Dans la figure 2-15 on peut voir la géométrie du problème. J est la direction de référence de l'échantillon. a, b, c sont les axes cristallographiques du réseau d'intérêt. U, V, c est un système des coordonnées cartésien dans le quel c coïncide avec la direction cristallographique considérée. N est un vecteur normal au plan hkl . Les vecteurs J et N sont des vecteurs unitaires et les cosinus directeurs de N sont e, f, g . De cette façon, les vecteurs J et N sont définis par :

$$\mathbf{J} = (\cos \phi_{U,J})\mathbf{i} + (\cos \phi_{V,J})\mathbf{j} + (\cos \phi_{c,J})\mathbf{k} \quad (2.37)$$

$$\mathbf{N} = e\mathbf{i} + f\mathbf{j} + g\mathbf{k} \quad (2.38)$$

Le produit scalaire de ces deux vecteurs donne :

$$\mathbf{N} \cdot \mathbf{J} = \cos \phi_{hkl,J} = e \cos \phi_{U,J} + f \cos \phi_{V,J} + g \cos \phi_{c,J} \quad (2.39)$$

La moyenne des cosinus carrés $\langle \cos^2 \phi_{hkl,J} \rangle$ vaut donc :

$$\begin{aligned} \langle \cos^2 \phi_{hkl,J} \rangle = & e^2 \langle \cos^2 \phi_{U,J} \rangle + f^2 \langle \cos^2 \phi_{V,J} \rangle + g^2 \langle \cos^2 \phi_{c,J} \rangle \\ & + 2ef \langle \cos \phi_{U,J} \cos \phi_{V,J} \rangle + 2fg \langle \cos \phi_{V,J} \cos \phi_{c,J} \rangle \\ & + 2eg \langle \cos \phi_{c,J} \cos \phi_{U,J} \rangle \end{aligned} \quad (2.40)$$

La détermination de $\langle \cos^2 \phi_{hkl,J} \rangle$ demande de mesurer l'intensité dans six familles de plans (hkl) différents. Avec la relation d'orthogonalité suivante, le nombre de plans nécessaire passe à cinq.

$$\langle \cos^2 \phi_{U,J} \rangle + \langle \cos^2 \phi_{V,J} \rangle + \langle \cos^2 \phi_{c,J} \rangle = 1 \quad (2.41)$$

En utilisant les symétries dans le réseau cristallin, Wilchinsky montre que d'autres simplifications sont possibles. Celles-ci sont répertoriées dans le tableau 2-5. Ces simplifications réduisent le nombre de plans indépendants à mesurer.

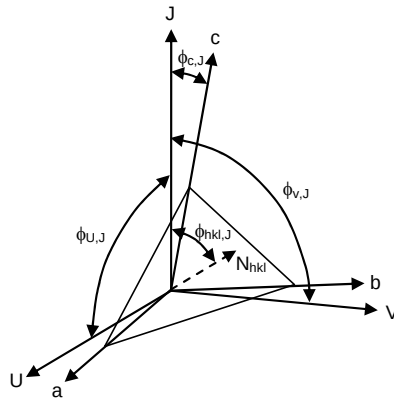


Figure 2-15. Modèle généralisé de Wilchinsky pour spécifier les modes d'orientation dans les polymères cristallins [Wilchinsky, 1963]

Tableau 2-5 Simplifications de l'équation 2.40 par la symétrie du réseau cristallin [Wilchinsky, 1963].

Condition de symétrie	Simplification résultante
Système monoclinique : $b \perp \text{plan } ac$ $c \perp \text{plan } ab$	$\langle \cos \phi_{U,J} \cos \phi_{V,J} \rangle = \langle \cos \phi_{V,J} \cos \phi_{c,J} \rangle = 0$ $\langle \cos \phi_{U,J} \cos \phi_{c,J} \rangle = \langle \cos \phi_{c,J} \cos \phi_{U,J} \rangle = 0$
Système orthorhombique	Tous les produits moyens croisés sont nuls
Systèmes tétragonal et hexagonal	Tous les produits moyens croisés sont nuls et $\langle \cos^2 \phi_{U,J} \rangle = \langle \cos^2 \phi_{V,J} \rangle = 0$
Plans $h00$	$g = 0$
Plans $00l$, $c \perp a$ et $c \perp b$	$e = f = 0, g = 1$
Système aléatoire autour de l'axe c	Tous les produits moyens croisés sont nuls et $\langle \cos^2 \phi_{U,J} \rangle = \langle \cos^2 \phi_{V,J} \rangle = 0$

3.2.1. Détermination conventionnelle de la texture des polymères

La technique conventionnelle de détermination par WAXS de la répartition spatiale des orientations cristallographiques appelée texture, consiste à faire des mesures dans tout l'espace avec l'aide d'un goniomètre, de l'intensité diffractée par une famille des plans hkl . L'intensité diffractée par une famille de plans dans une direction donnée est équivalente à l'intégrale sous le bruit de fond du pic de comptage enregistré par le détecteur, et sa mesure requiert alors des balayages entre deux angles autour de la position 2θ correspondant à cette famille de plans, pour chaque point dans l'espace. Pour économiser du temps, une pratique généralisée consiste à faire l'hypothèse que l'intensité et le bruit de fond intégrés sont respectivement proportionnels à l'intensité diffractée et au bruit de fond correspondants au maximum du pic. De cette façon, la texture est obtenue simplement en suivant la position du maximum du pic (un angle 2θ fixe) dans l'espace, au lieu de faire des balayages entre deux angles pour chaque point dans l'espace.

On peut employer deux modes de diffraction pour faire ces mesures : le mode de transmission et le mode de réflexion (fig. 2-16). Comme on peut le voir dans la figure, l'intensité diffractée est mesurée pour les deux modes en faisant tourner l'échantillon autour de l'axe normal (angle β) à la surface de l'échantillon pour des angles de rotation donnés autour d'un autre des axes (angle α). Mais la rotation dans l'angle α est limitée puisque l'on ne peut pas avoir ni de la transmission ni de la réflexion quand le faisceau devient parallèle à la surface de l'échantillon. Pour cette raison, l'obtention de la texture des échantillons dans tout l'espace nécessite des mesures dans les deux modes de diffraction et la combinaison des résultats après corrections et normalisation.

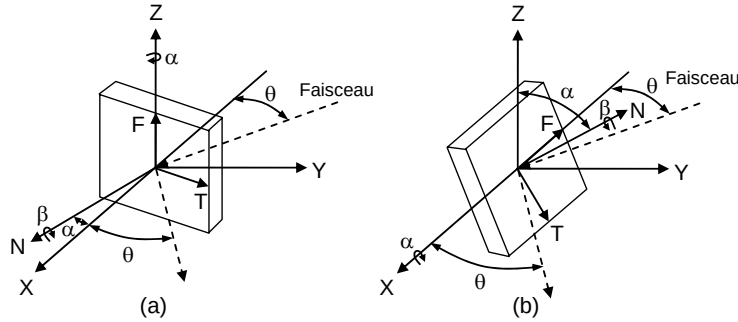


Figure 2-16. Géométrie de deux différents modes de diffraction pour la mesure de la texture. (a) mode de transmission (b) mode de réflexion.

Les corrections à faire sont la soustraction du bruit de fond et du halo amorphe, et celles relatives à l'absorption et la défocalisation. Le bruit de fond et la phase amorphe à soustraire s'obtient par des balayages en θ - 2θ aux différents angles α , et en prenant l'intensité du halo amorphe (fig. 2-17) pour le 2θ correspondant au maximum du pic considéré. Notons tout de même que la construction du halo amorphe n'est pas toujours aisée lorsque les bases de plusieurs pics cristallins se superposent, une déconvolution des pics peut parfois s'avérer nécessaire.

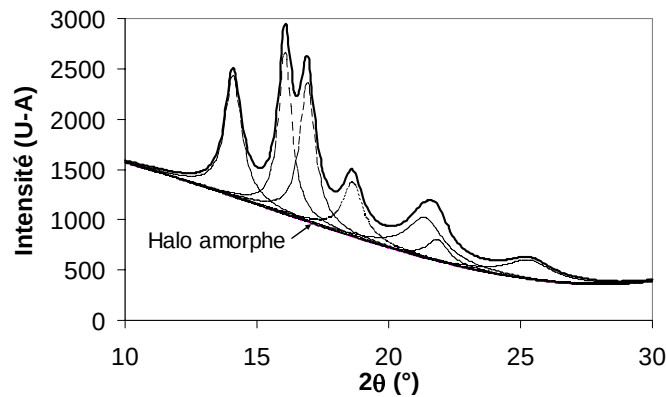


Figure 2-17. Déconvolution d'un spectre de diffraction et détermination de l'halo amorphe : cas d'un échantillon microtomé d'iPP

On peut voir aussi dans la figure 2.16, que lorsque l'angle α augmente, on change la longueur du parcours du faisceau et on augmente la surface de l'échantillon qui interagit avec le faisceau (défocalisation), c'est-à-dire que l'on fait varier la quantité de matière qui diffracte. Les corrections relatives à la défocalisation et à l'absorption sont liées aux variations de la distance et du volume parcourus par les rayons X. On peut résoudre ce problème en calculant des correcteurs théoriques [Alexander, 1969] ou expérimentalement en normalisant les intensités avec les intensités mesurées sur des échantillons supposés isotropes du même matériau ayant la même géométrie que les échantillons d'essai. La réalisation de ces échantillons isotropes peut s'avérer difficile car la mise œuvre introduit souvent une orientation moléculaire.

3.2.2. Détermination de la texture sur des coupes microtomiques sur anode tournante

On s'intéresse à la forte variation de la texture au travers de l'épaisseur de nos plaques injectées. Pour cela, on a réalisé des mesures de diffraction X sur les mêmes copeaux qu'on a utilisés pour les mesures d'orientation par dichroïsme infrarouge, en utilisant un diffractomètre Philips X'pert Millirutherford. Un faisceau de radiation $CuK\alpha$ à 40mA et 40KV avec une optique parallèle (basse divergence du faisceau principal), et un détecteur ponctuel ont été utilisés.

Etant donné que nos échantillons ont un volume très petit ($5 \times 15 \times 0.035 \text{ mm}^3$) et qu'on travaille avec un diffractomètre de faible puissance, les dimensions du faisceau doivent être élargies autant que possible afin de pouvoir réaliser les mesures dans un temps raisonnable. Si on utilise un faisceau large, une défocalisation du faisceau sera inévitable à partir d'un certain angle α (surface elliptique du faisceau plus grande que l'échantillon).

Pour résoudre ce problème, nous avons mis en place une technique de surface constante de telle manière que tout le volume de matière disponible agisse avec les rayons X pendant toute la mesure. On a utilisé alors, dans le mode de transmission, une tôle d'acier de 0.18 mm d'épaisseur avec un trou de 3mm de diamètre, placée entre le spécimen et le faisceau (fig. 2-18a). En conséquence, la surface de l'échantillon qui interagit avec le faisceau reste constante pour tous les angles β . Le diamètre du trou a été limité à 3mm afin de permettre un positionnement facile de l'échantillon en étant sûr que tout le trou soit obturé par celui-ci. En mode réflexion, la meilleure solution a consisté à découper un disque de 4mm de diamètre, sur chaque échantillon microtomé, que l'on a collé sur une plaque d'aluminium avec une résine amorphe (fig. 2-18b).

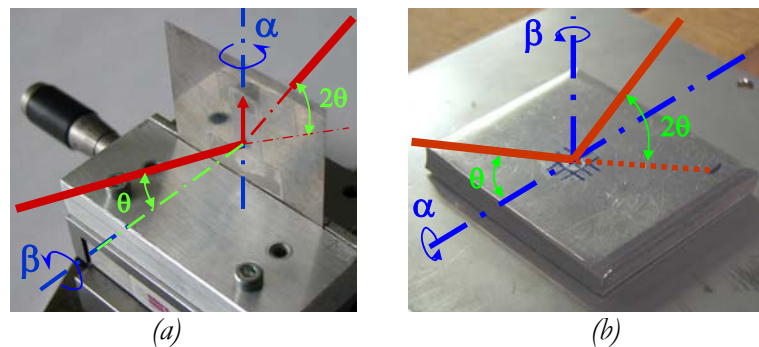


Figure 2-18. Montages utilisés pour la mesure de la texture par WAXS sur les échantillons microtomés. a) en transmission. b) en réflexion.

Pour chaque famille de plans, c'est-à-dire pour un θ donné, on a réalisé des mesures en mode transmission avec α variant entre -70° et 70° , et β entre -90° et 90° , et en mode réflexion avec α

variant entre 0° et 70° , et β entre 0° et 360° . Des pas angulaires de 5° ont été utilisés pour α et β dans les deux modes de mesure. Dans les zones non balayées (fig. 2-19), les intensités ont été obtenues par des interpolations numériques. Compte tenu du temps du volume de matière utilisé pour les mesures en transmission et en réflexion, le temps d'exposition nécessaire à un bon comptage pour une direction de l'espace est de 40s. Ainsi la mesure de la répartition spatiale de l'intensité diffractée pour une famille de plans nécessite 48 heures.

Les correcteurs pour l'absorption et la défocalisation ont été déterminés de manière expérimentale avec un échantillon isotrope, et ceux pour le bruit de fond et la phase amorphe avec des balayages θ - 2θ . L'échantillon isotrope d'épaisseur $35\mu\text{m}$ a été obtenu entre les plateaux d'un rhéomètre avec un refroidissement lent programmé. Sachant que la phase amorphe des échantillons est très peu orientée, nous avons considéré que le halo amorphe et le bruit de fond était indépendant du balayage en β , ainsi un seul balayage θ - 2θ a été réalisé par valeur de α . Les données ont été corrigées, normalisées et combinées au travers d'une macro écrite dans le tableur Excel.

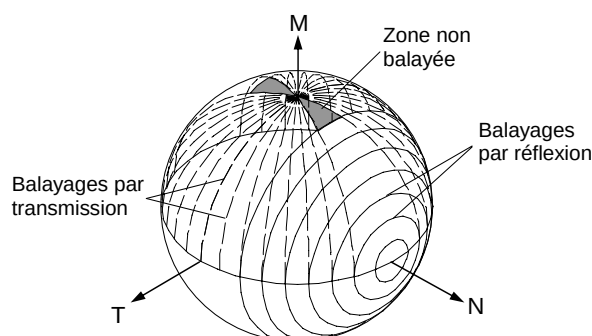


Figure 2-19. Balayages réalisés pour la mesure de la texture par WAXS

Diffraction des coupes microtomiques en PP injecté

Pour l'étude du PP injecté, compte tenu du temps de mesure, nous nous sommes limités à la mesure de la répartition spatiale d'orientation sur quatre copeaux répartis dans l'épaisseur : un dans la peau, un dans le maximum d'orientation dans la couche solidifiée pendant le remplissage, un dans le maximum d'orientation dans la couche solidifiée pendant le post-remplissage et un dans le centre de l'échantillon. Le choix précis des copeaux à mesurer s'est fait à partir des mesures d'orientation par dichroïsme infrarouge.

Il y a trois phases cristallines dans l'iPP : La phase alpha α qui est monoclinique, la phase beta β qui est hexagonale, et la phase gamma γ qui est orthorhombique. La plus commune est la phase

α et les dimensions de sa maille cristalline sont : $a = 6.666\text{\AA}$, $b = 20.78\text{\AA}$, $c = 6.495\text{\AA}$, $\beta = 99.6^\circ$ [Turner-Jones *et al*, 1994]. Par convention, c est la direction des chaînes et a est celle de croissance des lamelles. Cette phase est caractérisée par un branchement possible des lamelles secondaires sur les lamelles principales [Binsbergen *et al*, 1985], et par une orientation bimodale quand l'iPP subit des écoulements extensionnels ou de cisaillement [Clark *et al*, 1976]. La phase β peut être obtenue à partir de quatre processus différents :

- la recristallisation de la phase α dans certaines conditions spécifiques [Lotz, 1998],
- la solidification du polymère fondu cisailé [Varga^{1 et 2} *et al*, 1993 ; Wu *et al*, 1998 ; Dragaun *et al*, 1977],
- l'utilisation des agents nucléants spécifiques [Li *et al*, 1997],
- la solidification avec de forts gradients thermiques [Meille *et al*, 1994].

Les dimensions de sa maille cristalline sont: $a = b = 11.03\text{\AA}$, $c = 6.5\text{\AA}$, $\gamma = 120^\circ$ [Meille *et al*, 1994 ; Dorset *et al*, 1998]. La phase gamma γ est plus difficile à trouver. Elle s'obtient à partir de la cristallisation sous pression élevée [Mezghani *et al*, 1995 ; Angeloz *et al*, 2000], l'utilisation des certains agents nucléants [Kalay *et al*, 1996], l'utilisation de copolymères propylène-éthylène, l'emploi de polypropylènes à chaînes avec des irrégularités, ou l'utilisation de certains procédés de fabrication comme l'injection SCORIM (Shear-controlled-orientation injection moulding) [Kadota *et al*, 1999]. Les dimensions de maille pour cette phase sont : $a = 8.532\text{\AA}$, $b = 9.228\text{\AA}$, et $c = 42.280\text{\AA}$ [Meille *et al*, 1990].

Dans le tableau 2-6, sont représentés les distances interplanaires calculées avec les différentes dimensions du réseau, la magnitude de l'intensité [Kadota *et al*, 1999], et l'angle 2θ calculés pour une radiation $\text{CuK}\alpha$ des différents plans de diffraction de l'iPP.

Tableau 2-6. Plans de diffraction pour les différentes phases cristallines de l'iPP.

2 θ (°)	14.13	14.17	16.08	17.01	18.61	20.42	21.14	21.36	24.59
Intensité*	TF-MF	M	TTF	MF	M	-	TF	M	TF
Phase	α	β	β	α	α	γ	β	α	α
Plan	110	210	300	040	130	117	301	111	131
d (Å)	6.267	6.245	5.608	5.195	4.768	4.348	4.200	4.160	3.620

* [Kadota *et al*, 1999]

TTF : Très Très Forte – TF : Très Forte – MF : Moyenne Forte – M : Moyenne

Au vu de ce tableau, il n'y a pas des plans avec des diffractions fortes qui soient perpendiculaires aux axes cristallographiques c et a (plans $00l$, et $h00$ respectivement) pour la phase α . A défaut de calculer l'intensité diffractée d'un plan $00l$ dans une direction J , on peut utiliser le traitement de

Wilchinsky (paragraphe 1.2) pour calculer la moyenne des cosinus carrés de l'angle entre les chaînes la direction J , $\langle \cos^2 \phi_{c,J} \rangle$, à partir de moyenne des cosinus carrés de l'angle des plans 110 et 040 (système monoclinique avec l'axe $b \perp$ au plan ac et en mesurant des plans $hk0$) :

$$\langle \cos^2 \phi_{c,J} \rangle = 1 - 1.1 \langle \cos^2 \phi_{110,J} \rangle - 0.9 \langle \cos^2 \phi_{040,J} \rangle \quad (2.42)$$

Etant donné que l'axe monoclinique de la phase alpha est proche à 90° ($\beta = 99,6^\circ$), il est possible d'utiliser la relation d'orthogonalité (éq. 2.41), pour évaluer $\langle \cos^2 \phi_{a,J} \rangle$ sans se éloigner trop de la réalité :

$$\langle \cos^2 \phi_{a,J} \rangle + \langle \cos^2 \phi_{b,J} \rangle + \langle \cos^2 \phi_{c,J} \rangle = 1 \quad (2.43)$$

Pour la phase β (si elle existe), il suffit de mesurer le plan 300 :

$$\langle \cos^2 \phi_{a,J} \rangle = \langle \cos^2 \phi_{b,J} \rangle = \langle \cos^2 \phi_{300,J} \rangle \quad (2.44)$$

et par orthogonalité :

$$\langle \cos^2 \phi_{c,J} \rangle = 1 - 2 \langle \cos^2 \phi_{a,J} \rangle \quad (2.45)$$

En ce qui concerne la phase γ , on ne peut vérifier que sa présence ou son absence en observant le pic de diffraction du plan 117 .

Diffraction des coupes microtomés en PEhd injecté

Trois phases cristallines peuvent coexister dans le polyéthylène :

- la phase orthorhombique, qui est la plus courante, et qui est obtenue lors de la cristallisation du polymère fondu ou en solution à pression faible ou atmosphérique. Les dimensions de maille sont : $a = 7.417\text{\AA}$, $b = 4.945\text{\AA}$ et $c = 2.547\text{\AA}$ [Vasile, 2000],
- la phase monoclinique, qui est métastable. Elle s'obtient sous fortes déformations en froid ou par cristallisation à très basses températures [Teare *et al*, 1957]. Les dimensions de maille pour cette phase sont : $a = 8.09\text{\AA}$, $b = 2.53\text{\AA}$, $c = 4.79\text{\AA}$ et $\beta = 107.9^\circ$ [Vasile, 2000],
- la phase hexagonale, qui s'obtient sous cristallisation à très haute pression. Ces dimensions de maille sont : $a = 8.42\text{\AA}$ et $b = 4.56\text{\AA}$ [Vasile, 2000].

Dans les plaques injectées de PEhd de cette étude, seulement la phase orthorhombique est présente.

Une simulation de la diffraction pour ce polymère en utilisant un faisceau de rayonnement $CuK\alpha$ donne comme résultat les diffractions consignées dans le tableau 2-7. Les plans à suivre pour la détermination de l'orientation moléculaire sont alors, les plans 110, 200, et 002. Etant donné que l'intensité de diffraction du plan 002 est moyenne, le traitement de Wilchinsky et les mesures des plans 110 et 200 peuvent être utilisés pour évaluer l'orientation de l'axe cristallographique c :

$$\langle \cos^2 \phi_{c,J} \rangle = 1 - 1.444 \langle \cos^2 \phi_{110,J} \rangle - 0.555 \langle \cos^2 \phi_{200,J} \rangle \quad (2.46)$$

et par les propriétés de la maille orthorhombique :

$$\langle \cos^2 \phi_{b,J} \rangle = 1 - \langle \cos^2 \phi_{200,J} \rangle - \langle \cos^2 \phi_{c,J} \rangle \quad (2.47)$$

Tableau 2-7. Plans de diffraction pour les différentes phases cristallines de la phase orthorhombique du PEhd.

2th (°)	21.58	23.97	30.09	36.3	37.31	38.37	40.77
Intensité	TTF	F	Fa	M	Fa	Fa	Fa
Plan	110	200	201	002	110	201	301
D (Å)	4.115	3.709	2.967	2.473	2.408	2.346	2.211

TTF : Très Très Forte – F : Forte – M : Moyenne – Fa : Faible

Comme on a vu dans les mesures de l'orientation moléculaire par dichroïsme infrarouge, la coupe microtomique des échantillons de PEhd est très difficile, et des copeaux exempts de défauts n'ont été obtenus qu'avec le PEhd de faible masse molaire sur des plaques de 3mm d'épaisseur.

3.2.3. Détermination de la texture avec faisceau synchrotron

a) Principe

Les mesures de la texture par diffraction aux grands angles avec le faisceau d'une source synchrotron ont été réalisées dans la ligne D2AM du European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) à Grenoble. Ces mesures sont basées sur les travaux réalisés par Wang et Cackmak [2001]. On travaille en transmission et on utilise un faisceau de petite taille qui arrive perpendiculairement à l'échantillon. L'idée est de prendre des clichés de diffraction avec une caméra bidimensionnelle à différents angles de rotation autour de l'axe normal N à la surface de l'échantillon. Ces clichés sont ensuite traités et regroupés pour générer les différentes figures de pôle avec un programme que nous avons développé sous MATLAB. L'échantillon est monté sur une platine qui permet le déplacement dans la direction de l'axe N , de telle façon que l'on peut réaliser des mesures à différents endroits dans l'épaisseur de l'échantillon.

L'utilisation de cette technique pour les mesures en WAXS présente deux grands avantages : d'une part, on travaille avec des échantillons qui n'ont pas été microtomés. Ainsi, on est sûr que ni la morphologie, ni l'orientation dans les différentes couches au travers de l'épaisseur de l'échantillon n'ont été modifiées par la coupe. D'autre part, on réduit considérablement le temps d'expérimentation : la détermination de la répartition spatiale d'orientation pour trois plans de diffraction hkl demande une semaine de mesure pour un copeau microtomé, tandis qu'avec la technique du micro-faisceau synchrotron, la même mesure ne prend que 10min.

b) Dispositif expérimental

L'échantillon est monté sur un support en PMMA (1) (fig. 2-20). Le choix d'un matériau amorphe pour le support de l'échantillon évite des pics de diffraction parasites lorsque le faisceau intercepte de la surface de l'échantillon. De plus, ce matériau possède une très faible absorption des rayons X. La géométrie de ce support (fig. 2-21) nous permet de centrer et de positionner l'échantillon facilement sans faire systématiquement la procédure de centrage dans le plan $x-y$ (fig. 2-20). Le support est monté sur une microplatine de rotation (2), et cet ensemble est placé sur deux microplatines de translation croisées. Une des microplatines (3) permet le déplacement de l'échantillon dans l'axe z : c'est avec cette microplatine que le positionnement aux différentes positions dans l'épaisseur de l'échantillon est réalisé. L'autre microplatine (4) permet de faire un centrage du montage dans la direction y perpendiculairement au faisceau. L'intensité diffractée des rayons X par l'échantillon est mesurée par une caméra bidimensionnelle CCD de 1350 x 1350 pixels (5), chaque pixel ayant une taille $50 \times 50 \mu\text{m}^2$.

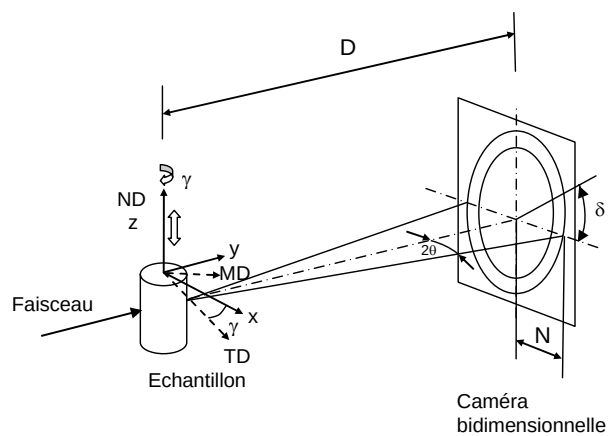
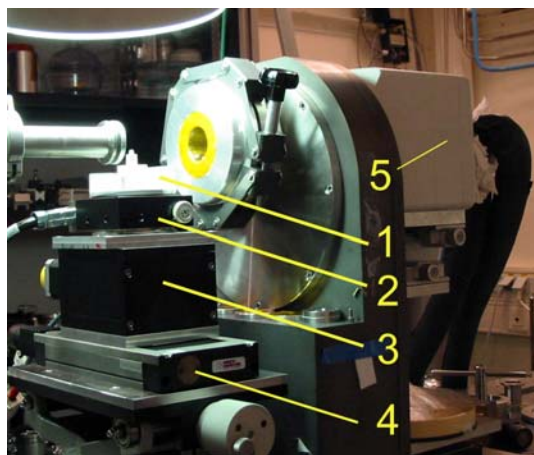


Figure 2-20. Montage utilisé pour les mesures en WAXS avec faisceau synchrotron.

Pour les mesures, on a utilisé un faisceau de $130 \mu\text{m}$ de hauteur et $250 \mu\text{m}$ de largeur avec une énergie de 15000 eV (longueur d'onde $\lambda = 0.827 \text{ \AA}$). La gamme des angles 2θ que l'on mesure est

définie par la distance échantillon–caméra. On a utilisé une distance de 141mm pour l'iPP et de 79mm pour le PEhd. Le calcul précis de cette distance D a été réalisé avec les valeurs théoriques des distances entre les différents plans mesurés d de l'iPP et du PEhd, qui nous permettent de calculer les angles θ de diffraction avec la loi de Bragg (éq. 2.36).

$$D = \frac{lR}{\tan 2\theta} \quad (2.48)$$

Où R est le rayon du cercle du pic de diffraction correspondant à l'angle 2θ en pixels et l la largeur d'un pixel ($50\mu\text{m}$).

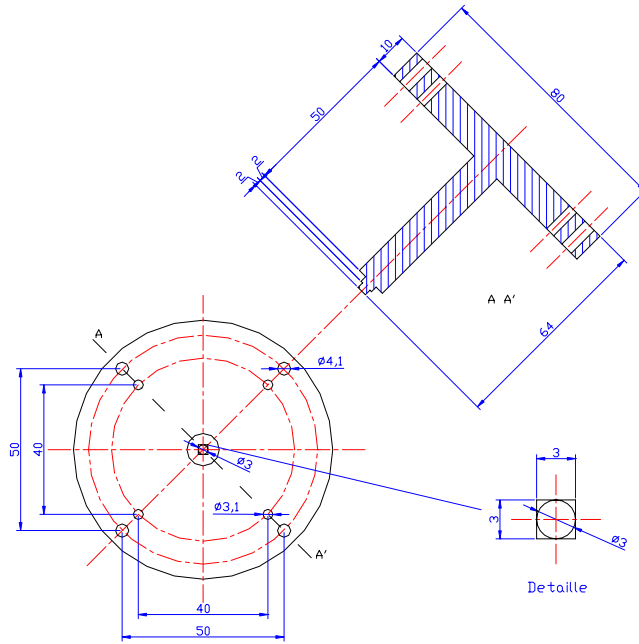


Figure 2-21. Géométrie du support utilisé pour les mesures en WAXS et SAXS avec faisceau synchrotron.

On a découpé des échantillons cylindriques de 3mm de diamètre dont l'axe est normal au plan d'écoulement, la base du cylindre se trouve dans le plan MT . Contrairement aux mesures effectuées par Wang et Cakmak [2001] qui avaient choisi une géométrie parallélépipédique, la géométrie cylindrique a été choisie parce qu'elle ne présente pas de singularité lorsque l'échantillon tourne, malgré une erreur générée par la différence de parcours entre les photons situés au centre du faisceau et les autres et qu'elle nous permet d'utiliser les mêmes correcteurs pour tous les angles de rotation. Pour un échantillon parallélépipédique, la zone de mesure à éviter autour de $\gamma=45^\circ$ serait trop importante compte tenu de la taille du faisceau utilisé. Le choix du diamètre de l'échantillon cylindrique a fait l'objet d'un compromis entre les effets du volume de matière diffractée, les erreurs de parcours dues au faisceau parallélépipédique qui intercepte l'échantillon cylindrique et le fait que l'on suppose que la microstructure dans le plan

XY ne change pas. Les échantillons ont été découpés dans les plaques injectées avec une pince emporte-pièce au même endroit que les échantillons microtomés de la Zone A utilisés pour les mesures d'orientation par dichroïsme infrarouge et par WAXS.

c) Passage des clichés aux coordonnées dans la sphère du réseau réciproque

La technique développée par Wang et Cakmak se base sur la méthode de diffraction avec une plaque photographique plane qui est remplacée par une caméra CCD. Dans cette méthode, la variation azimutale de l'intensité diffractée par un plan hkl dans le cliché est équivalent à la variation d'intensité du plan autour du cercle de réflexion. Le cercle de réflexion est l'intersection de la sphère de réflexion et la sphère du réseau réciproque (fig. 2-22). L'échantillon se trouve au point E , et le faisceau passe par les points E et O . Le cercle de diffraction passe par les points A et B . Si on fait tourner l'échantillon d'un angle γ et si on prend un autre cliché, on va trouver le cercle de diffraction qui passe par les points C et D . Ainsi, en faisant tourner l'échantillon de $\gamma = 0^\circ$ à 180° avec un pas donné (dans notre cas 9°), on peut reconstituer la distribution spatiale des pôles hkl dans la sphère du réseau réciproque.

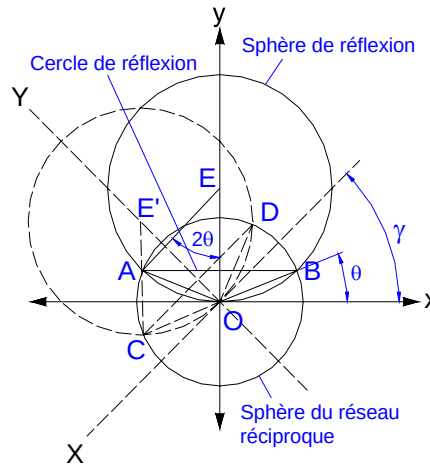


Figure 2-22. Construction des cercles de réflexion dans le réseau réciproque pour les différentes rotations de l'échantillon

Si on définit un système de coordonnées $R(x,y,z)$ pour la sphère du réseau réciproque avec son origine au centre de la sphère et l'axe z parallèle à l'axe de rotation de l'échantillon (N dans notre cas), et un autre système de coordonnées pour chaque rotation de l'échantillon $R_R(X,Y,Z)$, avec la même origine et avec son axe Z qui coïncide avec l'axe z du système de coordonnées du réseau réciproque, les coordonnées des points de chaque cercle de réflexion seront :

$$\begin{aligned} X &= R \cos \theta \cos \delta \\ Y &= R \sin \theta \\ Z &= R \cos \theta \sin \delta \end{aligned} \tag{2.49}$$

Où R est le rayon de la sphère du réseau réciproque, et δ l'angle azimutal du cercle de réflexion (voir fig. 2-20). Pour avoir les coordonnées du cercle de réflexion dans le repère de la sphère du réseau réciproque, on utilise la transformation des coordonnées suivante :

$$\begin{aligned}x &= X \cos \gamma - Y \sin \gamma \\y &= X \sin \gamma - Y \cos \gamma \\z &= Z\end{aligned}\tag{2.50}$$

En faisant des projections stéréographiques de la sphère du réseau réciproque dans les plans xy (plan TM de l'échantillon) et xz (plan NT de l'échantillon), on obtiendra les figures de pôle pour les différents plans et profondeurs de l'échantillon.

d) Correction du parcours du faisceau

Comme dans le cas des mesures conventionnelles, on doit faire ici des corrections de l'absorption des rayons X par le polymère. Cette correction est dépendante du parcours des rayons X dans l'échantillon et l'intensité reçue par le détecteur dépend de deux phénomènes antagonistes : l'absorption du matériau et le volume de matière qui diffracte. Autrement dit, si on traverse moins de matière, il y a moins d'absorption, mais moins de matière qui diffracte.

Correction du parcours pour la géométrie cylindrique des échantillons

Pour la géométrie cylindrique pour nos échantillons, la correction de l'absorption pour tous les angles de rotation γ est la même, mais le calcul de ce facteur de correction n'est pas simple pour un échantillon cylindrique, étant donné qu'on doit faire des intégrales sur des parcours qui correspondent à l'intersection du cône de diffraction et à la surface cylindrique de l'échantillon. Pour vérifier si ce calcul est nécessaire, on a calculé le facteur de correction pour le parcours critique, c'est-à-dire le plus court. Ce parcours se trouve dans le plan de la base du cylindre (fig. 2-23).

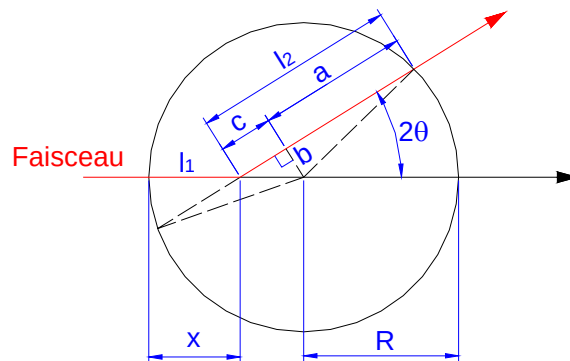


Figure 2-23. Parcours des rayons X dans la base d'un échantillon cylindrique.

Si on utilise un faisceau de surface transversale A , et si I_0 est l'intensité par unité de volume dans le cas hypothétique de non absorption, alors l'intensité diffractée dans un échantillon cylindrique de rayon R , à un angle 2θ ($I_{2\theta}$), par un élément de volume $A dx$ et à une distance x , sera :

$$dI_{2\theta} = I_0 A \exp(-\mu(l_1 + l_2)) dx \quad (2.51)$$

Où μ est le coefficient d'absorption linéaire du matériau. Les distances parcourues l_1 et l_2 valent :

$$l_1 = x \quad (2.52)$$

$$l_2 = a + c \quad (2.53)$$

$$a^2 = R^2 - b^2 \quad (2.54)$$

$$b = (R - x) \sin(2\theta) \quad (2.55)$$

$$a = \sqrt{R^2 - (R - x)^2 \sin^2(2\theta)} \quad (2.56)$$

$$c = (R - x) \cos(2\theta) \quad (2.57)$$

$$l_2 = \sqrt{R^2 - (R - x)^2 \sin^2(2\theta)} + (R - x) \cos(2\theta) \quad (2.58)$$

En remplaçant 2.52 et 2.58 dans 2.51 on obtient:

$$dI_{2\theta} = I_0 A \exp \left[-\mu \left(x + \sqrt{R^2 - (R - x)^2 \sin^2(2\theta)} + (R - x) \cos(2\theta) \right) \right] dx \quad (2.59)$$

L'intensité totale diffractée s'obtient en intégrant la dernière équation entre $x = 0$ et $x = 2R$:

$$I_{2\theta} = I_0 A \exp(-\mu R \cos(2\theta)) \int_0^{2R} \exp \left[-\mu \left[(1 - \cos(2\theta))x + \sqrt{R^2 - (R - x)^2 \sin^2(2\theta)} \right] \right] dx \quad (2.60)$$

Sachant que l'intensité diffractée à $2\theta = 0^\circ$ est [Alexander, 1969]:

$$I_{0^\circ} = I_0 A 2R \exp(-\mu 2R) \quad (2.61)$$

Alors, le facteur de correction qu'on doit appliquer pour un angle 2θ est :

$$\frac{I_{0^\circ}}{I_{2\theta}} = \frac{2R \exp(-\mu R \cos(2\theta) - 2R)}{\int_0^{2R} \exp \left[-\mu \left[(1 - \cos(2\theta))x + \sqrt{R^2 - (R - x)^2 \sin^2(2\theta)} \right] \right] dx} \quad (2.62)$$

En calculant le correcteur pour le plan 020 du PEhd qui correspond à l'angle de diffraction le plus grand dans nos essais, et pour l'énergie du faisceau utilisé ($E=15000\text{eV}$, $2\theta = 19.11^\circ$, $\mu = 70.794\text{m}^{-1}$, $R = 1.5\text{mm}$), on obtient un facteur de correction $I_0/I = 0.963$. Comme on peut le voir cette valeur est proche de l'unité, et étant donné qu'il s'agit du cas critique, on arrive à la conclusion suivante : cette correction est négligeable.

Correction pour le parcours le plus long

Nous venons de vérifier que le parcours le plus court qui était lié à la géométrie cylindrique de l'échantillon n'entraînait pas de variation significative de l'intensité. Vérifions qu'il en est de même pour le parcours le plus long, c'est-à-dire pour un faisceau qui diffracte dans le plan contenant l'axe de l'échantillon. Ce facteur de correction, beaucoup plus simple à établir [Alexander, 1967], correspond au facteur utilisé dans le cas d'un échantillon prismatique pour un faisceau incident normal à l'échantillon et pour une diffraction à un angle 2θ :

$$\frac{I_{0^\circ}}{I_{2\theta}} = \frac{\mu t(1 - \sec 2\theta)}{\exp[2t(1 - \sec 2\theta)] - 1} \quad (2.63)$$

où t est l'épaisseur de l'échantillon ($2R$ dans notre cas) et μ le coefficient d'absorption linéaire du matériau.

Le calcul le plus défavorable (plan 020 du PEhd) dans le cas de nos échantillons donne un facteur de correction $I_0/I_{2\theta} = 1.006$. Ainsi, lorsque le cône de diffraction intercepte la partie cylindrique de l'échantillon, les corrections liées aux variations de longueur de parcours sont négligeables.

Correction dans le cas d'une mesure près de la surface de l'échantillon

Le dernier raisonnement n'est valable que pour les clichés pris loin de la surface de l'échantillon. Mais quand on s'approche de la surface de l'échantillon, le chemin parcouru par les rayons X dans la partie supérieure du cliché sera plus court que celui réalisé dans la partie inférieure (fig. 2-24). Cette correction sera d'autant plus importante que l'on se rapproche de la surface de l'échantillon qui par ailleurs nous intéresse particulièrement.

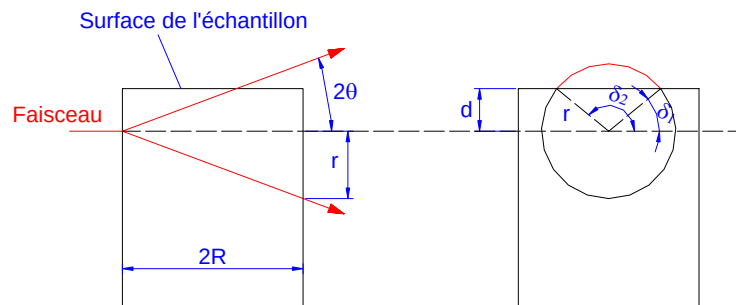


Figure 2-24. Diffraction des rayons X à proximité de la surface de l'échantillon

Sachant que la taille du faisceau est petite devant le diamètre de l'échantillon, on fait l'hypothèse pour le calcul du correcteur que l'échantillon est prismatique de côté égal au diamètre du cylindre

(fig. 2-25). La correction doit être appliquée pour les points entre les angles azimutaux δ_1 et δ_2 . Ces angles se calculent avec les expressions suivantes :

$$\delta_1 = A \sin\left(\frac{d}{r}\right) \quad (2.64)$$

$$r = 2R \tan(2\theta) \quad (2.65)$$

$$\delta_1 = A \sin\left(\frac{d}{2R \tan(2\theta)}\right) \quad (2.66)$$

$$\delta_2 = \pi - \delta_1 \quad (2.67)$$

Où d est la distance entre la surface de l'échantillon et l'axe du faisceau, et r est le rayon du cône de diffraction à la sortie de l'échantillon. La distance d_1 pour un angle δ sera :

$$d_1 = \frac{d}{\sin(\delta)} \quad (2.68)$$

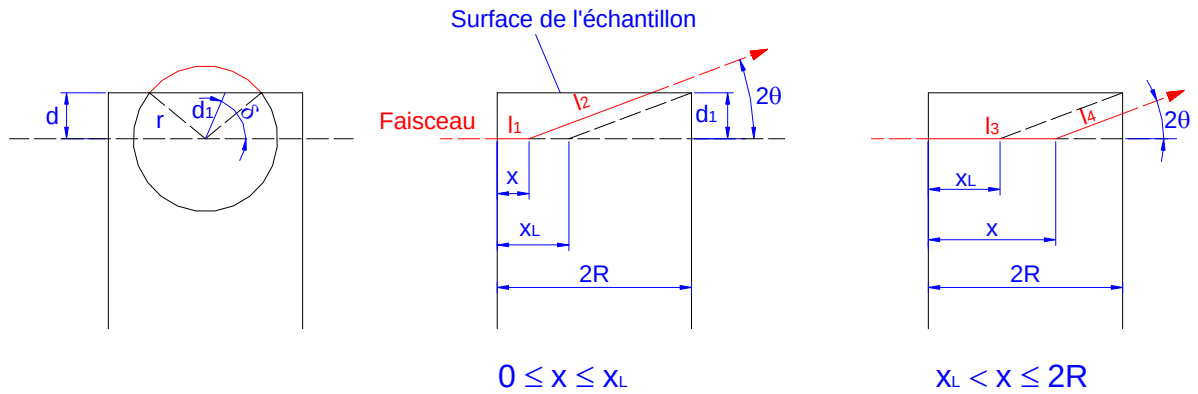


Figure 2-25. Géométrie de la diffraction à proximité de la surface de l'échantillon

La correction de parcours pour un faisceau diffractant avec un angle δ compris entre δ_1 et δ_2 présente deux cas :

- lorsque les rayons diffractés interceptent par la surface de l'échantillon ($0 < x < x_L$),
- lorsque les rayons sortent par la surface cylindrique de l'échantillon ($x_L < x < 2R$).

La limite x_L est égale à :

$$x_L = 2R - \frac{d_1}{\tan(2\theta)} \quad (2.69)$$

La forme différentielle du correcteur pour x variant de $x = 0$ à $x = x_L$ vaut :

$$dI_{d_1(1)} = I_0 A \exp(-\mu(l_1 + l_2)) dx \quad (2.70)$$

avec l_1 et l_2 valant :

$$l_1 = x \quad (2.71)$$

$$l_2 = \frac{d_1}{\sin(2\theta)} \quad (2.72)$$

et pour x variant de $x = x_L$ à $x = 2R$:

$$dI_{d_1(2)} = I_0 A \exp(-\mu(l_3 + l_4)) dx \quad (2.73)$$

$$l_3 = x \quad (2.74)$$

$$l_4 = \frac{2R - x}{\cos(2\theta)} \quad (2.75)$$

Ainsi, pour toute l'épaisseur :

$$dI_{d_1} = dI_{d_1(1)} + dI_{d_1(2)} \quad (2.76)$$

On obtient le correcteur pour un faisceau diffractant avec un angle δ compris entre δ_1 et δ_2 en divisant l'intensité diffractée à $2\theta=0^\circ$ (équation 2.61) par l'intégrale de cette dernière expression :

$$\frac{I_{0^\circ}}{I_{d_1}} = \frac{2R\mu \exp(-\mu 2R)}{\exp\left(\frac{-\mu d_1}{\sin(2\theta)}\right) (1 - \exp(-\mu x_L)) + \frac{\exp(-\mu 2R \sec(2\theta))}{(1 - \sec(2\theta))} [\exp(-\mu x_L (1 - \sec(2\theta))) - \exp(-\mu 2R (1 - \sec(2\theta)))]} \quad (2.77)$$

3.2.4. Construction des figures de pôle

La texture peut être représentée dans un schéma sphérique, mais sa construction et sa représentation sont très complexes. C'est pour cette raison qu'en général, on travaille avec des figures de contour qui utilisent des projections sphériques dans un plan, appelées figures de pôle.

Les représentations des figures de pôle les plus utilisées sont les projections stéréographiques, qui peuvent être de deux types selon l'origine de projection choisie :

- une projection stéréographique équatoriale en prenant pour centre de projection le pôle sud de la sphère,
- une projection stéréographique méridionale en prenant pour centre de projection un point sur l'équateur de la sphère.

Dans la figure 2-26 sont représentés les réseaux des méridiens et des parallèles correspondant à ces deux projections. On peut observer qu'aucune de ces projections ne conservent les surfaces. La partie équatoriale de la sphère représente une surface prépondérante sur les figures de pôle.

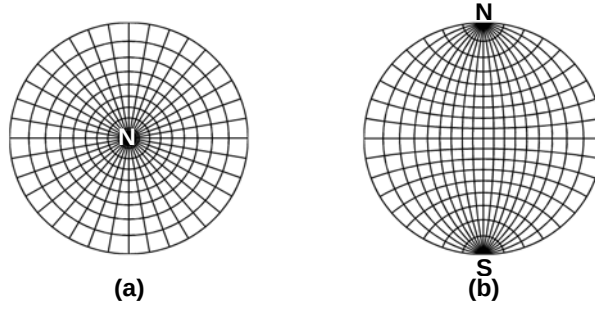


Figure 2-26. Réseaux des parallèles et des méridiens pour les projections stéréographiques (a) équatorial, (b) méridional

En connaissant la colatitute ϕ et la longitude β d'un point dans la surface de la sphère, on peut le représenter dans la projection stéréographique comme indiquée dans la figure 2-27. La position d'un point P dans la figure de pôle sera P' , et correspond à la intersection de la ligne qui va du pôle d'origine de la projection au point P avec le plan de projection. La position du point P' est donnée par la distance OP' du centre de la sphère (également centre de la figure de pôle) et par un angle équivalent à la longitude β . La distance OP' peut être calculée avec l'équation suivante:

$$\overline{OP'} = R \tan(\phi / 2) \quad (2.78)$$

Les variations d'intensité sont représentées par des figures planes de contour ou des figures 3D en relief qui permettent une meilleure visualisation des gradients d'intensité (fig. 2-28).

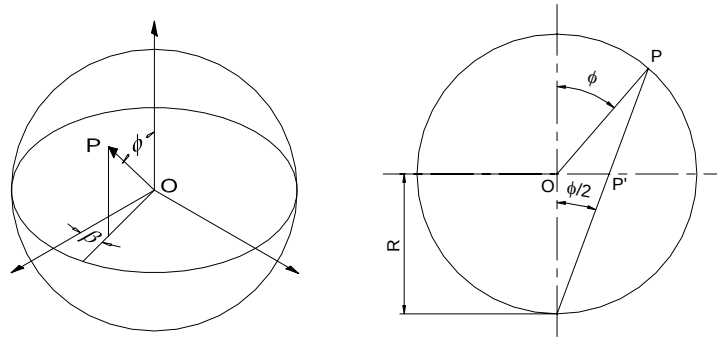


Figure 2-27. Projection stéréographique pour la construction des figures de pôle.

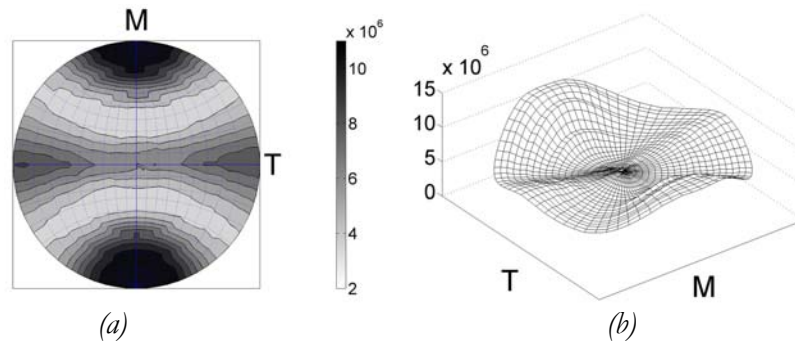


Figure 2-28. Figures de pôle à 0.15 mm de la surface d'une plaque d'iPP injectée de 3mm d'épaisseur (a) en contour (b) en surface.

3.2.5. Calcul des fonctions d'orientation moléculaire à partir de la texture

La diffraction des rayons X permet de déterminer la texture cristalline d'un polymère. Cependant on a souvent besoin de quantifier les orientations cristallographiques par des fonctions d'orientation scalaires. Alors, si on connaît la distribution spatiale de l'intensité diffractée pour plusieurs plans hkl , tous les moments des fonctions de distribution d'orientation peuvent être calculés. On peut notamment calculer les premiers moments, c'est-à-dire les moyennes des cosinus carrés de l'angle entre la normale à ce plan et les différents axes de référence de l'échantillon (M , T , N). Les expressions pour calculer ces moyennes sont [Cole *et al*, 2000] :

$$\langle \cos^2 \phi_{hkl,M} \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I(\phi, \beta) \cos^2 \phi \sin \phi d\phi d\beta}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I(\phi, \beta) \sin \phi d\phi d\beta} \quad (2.79)$$

$$\langle \cos^2 \phi_{hkl,T} \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I(\phi, \beta) \sin^3 \phi \cos^2 \beta d\phi d\beta}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I(\phi, \beta) \sin \phi d\phi d\beta} \quad (2.80)$$

$$\langle \cos^2 \phi_{hkl,N} \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I(\phi, \beta) \sin^3 \phi \sin^2 \beta d\phi d\beta}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I(\phi, \beta) \sin \phi d\phi d\beta} \quad (2.81)$$

Où $I(\phi, \beta)$ est l'intensité diffractée pour les plans dont les normales sont à une colatitude ϕ (angle entre la normale au plan hkl et l'axe de référence de l'échantillon $J = M, T$ ou N) et à une longitude β (angle azimutal de la normale autour de l'axe de référence J). Si on connaît les $\langle \cos^2 \phi_{hkl,J} \rangle$ pour les différents axes cristallographiques a , b et c (plans $b00$, $0l0$ et $00k$ respectivement), directement par le calcul des premiers moments liés à la diffraction de plans cristallins dans les directions des axes cristallographiques ou par un traitement de type Wilchinsky, les fonctions d'orientation de Hermans des directions cristallographiques peuvent être calculées en utilisant une expression analogue à celle employée dans la mesure de l'orientation moléculaire par dichroïsme infrarouge :

$$f_{p,J} = \frac{3 \langle \cos^2 \phi_{p,J} \rangle - 1}{2} \quad (2.82)$$

Où p est l'axe cristallographique (a , b ou c), et J l'axe de référence de l'échantillon (M , N ou T). Notons que la détermination des fonctions d'Hermans des directions cristallographiques conduit à une réduction de l'information de départ, mais qu'elle permet d'appréhender plus simplement la répartition spatiale des orientations.

4. Détermination de la morphologie cristalline à l'échelle microscopique par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) dans les polymères, qui peut être considérée comme une diffraction des rayons X aux petits angles obéissant aux mêmes principes qu'aux grands angles, est due à l'hétérogénéité de la densité électronique sur des distances qui sont grandes en comparaison de la longueur d'onde des rayons X. Ainsi, les mesures en SAXS permettent de distinguer des entités plus grandes (50 à 500Å) que les mesures par WAXS, la taille, la forme et la périodicité de ces entités pouvant être déterminées. Dans les polymères semi-cristallins, ces hétérogénéités sont liées aux différences de densité occasionnées par la cristallisation partielle du polymère, tandis que dans les copolymères, elles sont dues aux différences de composition chimique des composants. Les mesures en SAXS, à la différence de celles en WAXS, permettront d'avantage de caractériser la taille et la forme de la microstructure que ses arrangements moléculaires.

4.1. Méthodologie de mesure

Les clichés de diffusion en SAXS de nos échantillons ont été obtenus à l'ESRF sur la ligne D2AM, grâce à un montage similaire à celui utilisé dans le cadre des mesures de l'orientation moléculaire par WAXS avec faisceau (§ 3.2.3). Nous rappelons que les échantillons ont été posés à plat, autrement dit la normale au plan d'écoulement dans la direction verticale.

Les mesures ont été faites avec un faisceau incident de $134 \times 208 \mu\text{m}^2$ (pour le 90% de l'intensité maximale), de longueur d'onde $\lambda = 0.827 \text{Å}$ (18keV). Des clichés ont été pris avec le faisceau parallèle et perpendiculaire à la direction d'écoulement.

Des balayages dans l'épaisseur des échantillons ont été effectués. La mesure de la variation d'intensité transmise au travers de filtres lors des balayages a permis au préalable de positionner parfaitement l'interface support/échantillon et l'interface de l'échantillon avec l'air. Il s'est avéré

impossible de prendre des clichés avec le centre du faisceau à moins de 75µm de la surface de l'échantillon du fait de la diffusion très intense générée par les interférences aux interfaces.

Les clichés SAXS ont été pris avec un temps d'exposition de 5s. Les intensités enregistrées ont été corrigées vis-à-vis des effets de déformation de grille et de rayonnement cosmique, et normalisées avec un logiciel développé au sein du ESRF. Des clichés ont également été pris avec le même temps d'exposition, mais sans l'échantillon, de manière à enlever le bruit de fond des mesures.

Pour travailler aux petits angles, la distance échantillon-caméra a été augmentée ($D = 1,334\text{m}$). Celle-ci a été calculée d'une manière précise en utilisant un échantillon de bécénate d'argent AgBe ($\text{AgC}_{22}\text{H}_{43}\text{O}_2$) en poudre. Ce matériau est caractérisé par des pics de diffusion à des vecteurs d'onde $q = n \cdot 0.10762 \text{Å}^{-1}$, où n est un entier [Huang et al, 1993] et q défini par l'équation suivante :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (2.83)$$

A partir de q il est possible de calculer l'angle 2θ correspondant au cercle de diffusion n pour la longueur d'onde λ utilisée. Sachant que chaque pixel dans le cliché de diffusion a une largeur $a=50\mu\text{m}$ de côté, si N est le nombre de pixels du centre du cliché au cercle de diffusion n , alors la distance échantillon – caméra (D) sera :

$$D = \frac{aN}{\tan(2\theta)} \quad (2.84)$$

Cette distance permet de faire l'étalonnage des vecteurs d'ondes q mesurés. Le montage permet la mesure de l'intensité diffractée entre $q = 0.01 \text{Å}^{-1}$ et $q = 0.12 \text{Å}^{-1}$. Un cliché de la diffusion du AgBe pris avec le montage peut être observé dans la figure 2-29.

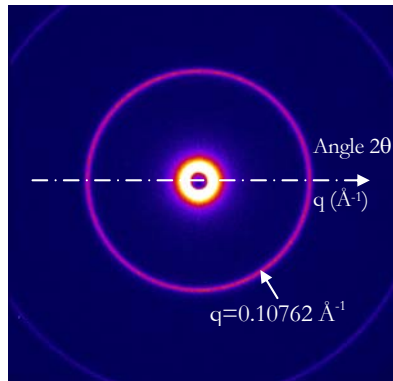


Figure 2-29. Cliché SAXS de l'AgBe.

L'intensité des clichés, après la soustraction du bruit de fond, a été intégrée dans la largeur d'une bande équatoriale (horizontale) et d'une bande méridionale, de façon à définir des courbes de diffusion dans les directions horizontales et verticales en fonction de q (fig. 2-30). Toutes ces opérations ont été réalisées avec le logiciel FIT2D.

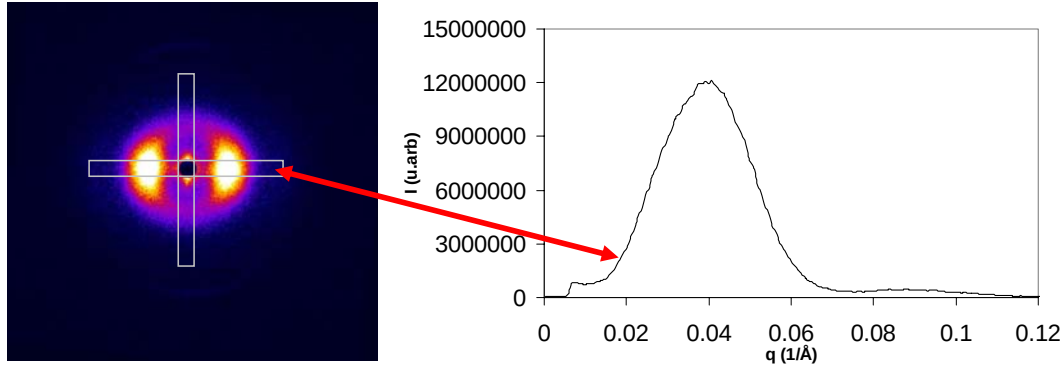


Figure 2-30. Cliché SAXS à 0.35mm de la surface d'un échantillon d'iPPde 3 mm d'épaisseur. Définition des bandes prises pour calculer l'intensité en fonction de q pour les directions équatoriale et méridionale et exemple de la courbe de diffusion obtenue avec le regroupement horizontal.

4.2. Analyse des courbes de diffusion

L'analyse quantitative des courbes de diffusion obtenues a été réalisée avec un programme écrit avec le logiciel Mathematica. Ce programme prend comme point de départ l'hypothèse de différents modèles morphologiques qui seront présentés dans la suite.

4.2.1. La loi de Guinier

Dans un système biphasique constitué de particules éloignées les unes des autres, le SAXS peut être utilisé pour la détermination de la taille et de la forme de ces particules.

Aux petites valeurs du vecteur d'onde q , pour un système de particules monodisperse (où toutes les particules sont identiques en taille et forme), isométrique (toutes les dimensions des particules sont comparables), et caractérisé par une distribution aléatoire, l'intensité diffusée suit une loi de comportement exponentiel appelée loi de Guinier :

$$I(q) = I(0) \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) \quad (2.85)$$

Où $I(0)$ est l'intensité diffractée à l'angle zéro, proportionnelle au nombre total des électrons irradiés, R_g est le rayon de giration électronique de la particule. La détermination de R_g est décrite dans le cas de géométrie simples dans la littérature [Alexander, 1967 ; Etienne et David, 2002].

Dans le cas des particules en forme de bâtonnets cylindriques de longueur h , et rayon R_p , aléatoirement réparties, la loi de Guinier devient :

$$I(q) = \frac{I(0)\pi}{hq} \exp\left(-\frac{R_c^2 q^2}{4}\right) \quad (2.86)$$

et dans le cas de disques cylindriques d'épaisseur T et de rayon R_p :

$$I(q) = I(0) \frac{2}{R_p^2 q^2} \exp\left(-\frac{T^2 q^2}{12}\right) \quad (2.87)$$

Pour identifier la géométrie d'un système, des courbes $\text{Log}(Iq^n)$ en fonction de q^2 (dites diagrammes de Guinier) doivent être tracées. Si le diagramme pour $n = 0$ aux petits angles présent un comportement linéaire, les particules sont isométriques, tandis que si c'est le cas pour le diagramme pour $n = 1$, ce sont de disques, et pour $n = 2$, des bâtonnets.

Cependant, une répartition préférentielle des particules modifie le facteur pré-exponentiel : par exemple, des bâtonnets dans un plan, respectivement des disques, donne la même diffusion que des particules isométriques, respectivement des bâtonnets réparties aléatoirement.

4.2.2. La loi de Porod

Aux valeurs de q plus grandes ($qR_g \gg 1$) la loi de Guinier n'est plus valable. Dans le cas des systèmes à deux phases avec des limites bien définies, l'intensité diffractée suit un comportement asymptotique, défini par la loi de Porod :

$$I(q) = C / q^4 \quad (2.88)$$

Où C est la constante de Porod :

$$C = 2\pi S_p N \Delta\rho_e \quad (2.89)$$

Dans cette équation, N est le nombre de particules qui diffractent, $\Delta\rho_e$ est la différence de densité électronique entre les deux phases, et S_p est la surface d'une particule. Avec cette constante, il est possible de calculer la longueur de Porod l_p , qui est utilisée pour caractériser la taille des particules.

$$l_p = V_p / S_p = Q / (\pi / C) \quad (2.90)$$

Où V_p est le volume de la particule, et Q un invariant défini par :

$$Q = \int_0^\infty I(q) q^2 dq \quad (2.91)$$

Le calcul de cet invariant requière l'extrapolation de l'intensité aux petits angles (loi de Guinier) et aux grands angles (loi de Porod).

4.2.3. Polymères semi-cristallins à morphologies lamellaires

Les polymères semi-cristallins ont très souvent des morphologies du type lamellaire avec des dimensions qui se trouvent dans le domaine de mesure de cette technique. Le SAXS permet la détermination de la longue période L , l'épaisseur cristalline l_c , celle de la phase amorphe intercristalline l_a et le taux de cristallinité à l'intérieur d'un amas lamellaire, appelé aussi taux de cristallinité linéaire α_L . Dans la courbe de diffusion d'un système à morphologie lamellaire, on observe un maximum de l'intensité qui peut être attribué à la longue période.

$$L \sim \frac{2\pi}{q_{\max}} \quad (2.92)$$

Où $q_{\max}$ est le q correspondant au maximum de l'intensité.

La contribution à l'intensité des amas lamellaires de distances plus grandes génère une diffusion plus intense aux petites valeurs de q . Cet effet, qui est lié uniquement à la géométrie de la diffusion, influe sur la position du maximum de l'intensité. Alors, pour affiner le calcul de L il ne faut pas utiliser la position du maximum de l'intensité brute, mais celle de l'intensité corrigée I_c qui est appelée correction de Lorentz :

$$I_c(q) = I(q)q^2 \quad (2.93)$$

Le calcul des épaisseurs cristallines et de la phase amorphe intercristalline se fait en utilisant une fonction d'auto-corrélation unidimensionnelle dans l'espace réel $\gamma(r)$ [Vonk, 1967]. Cette fonction $\gamma(r)$ est la transformée de Fourier en cosinus de la fonction $I_c(q)$, et à une constante additive et multiplicative près, cette fonction varie comme le volume de cristal commun entre la structure cristalline d'un amas lamellaire et cette même structure décalée de la distance r (perpendiculairement au plan des lamelles). Il y a donc un maximum "de recouvrement" ou de corrélation dans la fonction $\gamma(r)$ si r correspond à la périodicité de la structure cristalline. On a donc :

$$\gamma(r) = \frac{1}{Q} \int_0^\infty I_c(q) \cos(qr) dq \quad (2.94)$$

Etant donné qu'avec les mesures en SAXS il n'est pas possible d'obtenir l'intensité pour toutes les valeurs de q , des extrapolations aux limites de $q = 0$ (aux petits q), et $q = \infty$ (aux grands q) doivent être faites. L'extrapolation aux grands q a une grande influence sur le calcul de la

fonction d'auto-corrélation. Cette extrapolation de l'intensité aux grands q (I_g) se fait avec une loi du type :

$$I_g(q) = \frac{B}{q^2} + \frac{C}{q^4} \quad (2.95)$$

Où B correspond à l'intensité apportée par les zones de transition entre les zones cristallines et amorphes et doit être enlevé pour toutes les valeurs de q . C représente la constante de Porod. Cette extrapolation se fait entre q_g qui correspond à la limite de la mesure expérimentale du côté des grands angles, et $q=\infty$.

L'extrapolation aux petits q peut se faire, soit en utilisant une loi de Guinier, soit en utilisant une loi du type :

$$I_p(q) = aq^\phi \quad (2.96)$$

Où a et ϕ sont des paramètres ajustables. Cette extrapolation se fait entre $q = 0$ et q_p qui correspond à la limite de la mesure expérimentale du côté des petits angles. Un exemple de ces extrapolations est donné dans la figure 2-31.

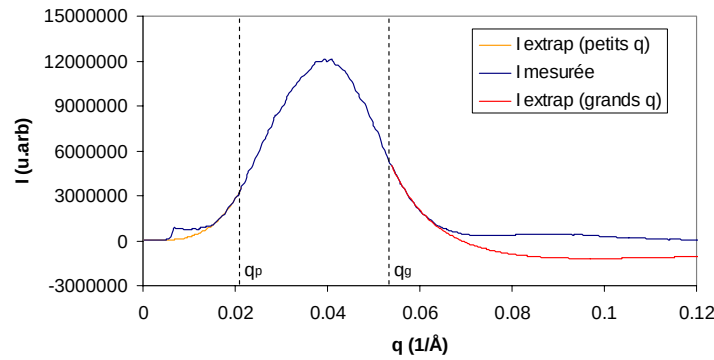


Figure 2-31. Extrapolations aux petits et aux grands angles de la courbe de diffusion pour le calcul de la fonction d'auto-corrélation.

En faisant la correction de Lorentz sur ces extrapolations (éq. 2.95 et 2.96) et en enlevant B , la fonction d'auto-corrélation peut être calculée pour chaque section:

$$\begin{cases} \gamma_1(r) = \int_0^{q_p} (aq^\phi q^2 - B) \cos(qr) dq \\ \gamma_2(r) = \int_{q_p}^{q_g} (I(q) - B) q^2 \cos(qr) dq \\ \gamma_3(r) = \int_{q_g}^{\infty} \left(\left(\frac{C}{q^4} + B \right) - B \right) q^2 \cos(qr) dq = \int_{q_g}^{\infty} \frac{C}{q^2} \cos(qr) dq \end{cases} \quad (2.97)$$

Où γ_1 , γ_2 et γ_3 correspondent à la fonction d'auto-corrélation sans normaliser (sans être divisée par Q) pour les petits q , les q mesurés, et les grands q respectivement.

L'invariant Q pour chaque section se calcule avec les relations suivantes :

$$\begin{cases} Q_1 = \int_0^{q_p} (aq^\phi q^2 - B) dq \\ Q_2 = \int_{q_p}^{q_g} (I(q) - B) q^2 dq \\ Q_3 = \int_{q_g}^{\infty} \left(\left(\frac{C}{q^4} + B \right) - B \right) q^2 dq = \frac{C}{q_g} \end{cases} \quad (2.98)$$

Finalement, la fonction d'auto-corrélation est donnée par :

$$\gamma(r) = \frac{\gamma_1(r) + \gamma_2(r) + \gamma_3(r)}{Q_1 + Q_2 + Q_3} \quad (2.99)$$

La figure 2-32 montre la fonction d'auto-corrélation pour l'exemple de la figure 2-31. Le premier maximum dans la courbe correspond à la longue période L . En faisant l'analogie avec une structure idéale, les distances l_1 et l_2 de la figure sont liées aux épaisseurs cristalline l_c et de la zone amorphe intercristalline l_a . Malheureusement, l'assignation de ces épaisseurs ne peut pas être faite à partir de la fonction d'auto-corrélation uniquement, puisqu'il n'y a aucun moyen de savoir quelle épaisseur est la plus grande.

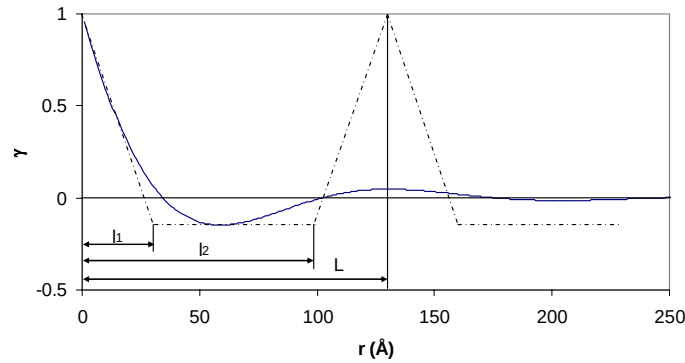


Figure 2-32. Fonction d'auto-corrélation monodimensionnelle typique pour une courbe de diffusion aux petits angles (SAXS).

Pour résoudre ce problème, il est nécessaire de connaître le taux de cristallinité volumique x_v , lequel peut être relié au taux de cristallinité linéaire x_L par la relation suivante :

$$x_v = \phi x_L \quad (2.100)$$

Où ϕ est la fraction volumique des lamelles dans l'échantillon.

En supposant que l_1 et l_2 correspondent à l_a et l_c respectivement, le taux de cristallinité linéaire x_L peut être calculé par plusieurs méthodes (Santa Cruz et al., 1991) :

- En utilisant la valeur de la fonction d'auto-corrélation dans le premier minimum, A :

$$A = \frac{1 - x_L}{x_L} \quad (2.101)$$

- En utilisant la valeur de r correspondant à la première intersection de la fonction d'auto-corrélation avec l'axe des abscisses, B :

$$B = x_L (1 - x_L) L \quad (2.102)$$

- En utilisant la valeur de l_2 , c'est-à-dire de l_c dans la supposition faite :

$$x_L = l_2 / L \quad (2.103)$$

En calculant x_L avec une de ces méthodes et en connaissant le taux de cristallinité volumique x_v , ϕ peut être calculé avec l'équation 2.100. Etant donné que les lamelles sont entourées de polymère amorphe, le taux de cristallinité volumique est inférieur au taux de cristallinité linéaire, et donc ϕ est inférieur à l'unité. Alors, si ϕ calculé est supérieur à 1, la supposition faite sur l_1 est incorrecte et il ne correspond pas à l_a mais à l_c .

Une autre méthode plus précise de calcul des épaisseurs lamellaires consiste à d'utiliser la fonction d'interface $g(r)$, qui correspond à la dérivée seconde de la fonction d'auto-corrélation [Santa Cruz *et al.*, 1991]. Cette fonction représente la distribution de probabilité de trouver deux interfaces (entre un cristal et une zone amorphe adjacente) à une distance r :

$$g(r) = \gamma''(r) \quad (2.104)$$

Si les deux interfaces sont de la même phase, comme dans le cas de la longue période L , les valeurs de $g(r)$ sont négatives. Si les deux interfaces correspondent à des phases différentes, comme dans le cas de l_c ou l_a , les valeurs de $g(r)$ sont positives. Avec cette information et en prenant en compte le type caractéristique des courbes obtenues, le premier minimum de la fonction d'interface peut être attribué à L , et les deux premiers maximums (si il y en a deux) aux distances l_c et l_a (fig. 2-33). L'assignation de ces maxima se fait avec la même analyse que celle utilisée pour l'assignation des valeurs l_1 et l_2 de la fonction d'auto-corrélation. Dans ce cas, le taux de cristallinité linéaire se calcule par l'expression suivante :

$$x_L = l_c / L \quad (2.105)$$

Cependant, nous n'avons pas utilisé cette méthode pour la détermination de l_1 et l_2 car dans la plupart des cas, les statistiques de comptage sur nos courbes de diffusion ne devaient pas suffire à obtenir des courbes dérivées précises.

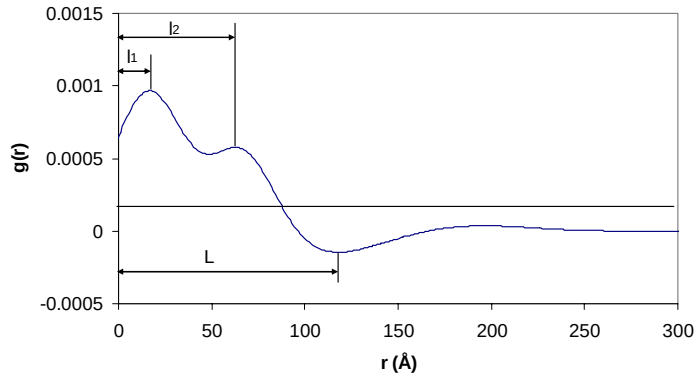


Figure 2-33. Distribution d'interface d'une courbe de diffusion aux petits angles.

Chapitre 3

DETERMINATION DES MORPHOLOGIES INDUITES DANS LES PIÈCES EN POLYOLÉFINES MOULÉES PAR INJECTION

1. Morphologies induites dans l'iPP en cisaillement contrôlé

Pour mieux comprendre l'évolution de la morphologie dans la cristallisation induite par le cisaillement, on a décidé de faire des mesures de la texture et de l'orientation moléculaire sur des échantillons post-mortem soumis à un pré-cisaillement contrôlé. Ces échantillons ont été élaborés dans le cadre de la thèse d'Emmanuelle Koscher [2002] au Laboratoire des Matériaux Polymères et de Biomatériaux (LMPB) à Lyon, avec le même iPP que celui utilisé pour nos échantillons injectés.

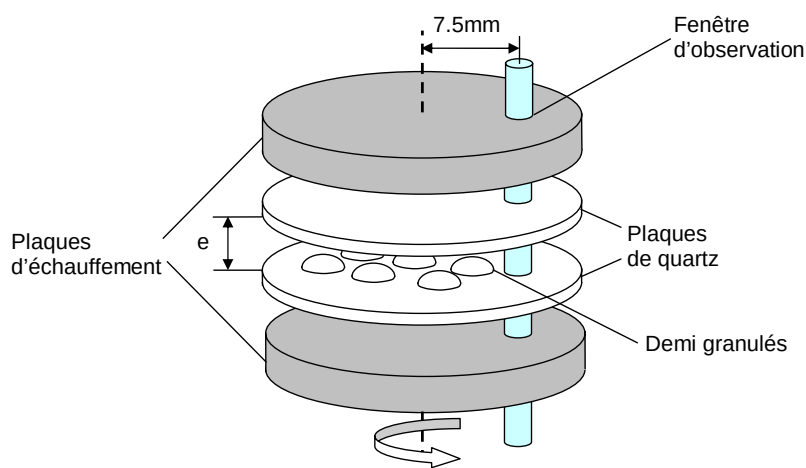


Figure 3-1. Représentation schématique de la platine de cisaillement.

Une platine de cisaillement Linkam Scientific Instruments type CSS 450 a été utilisée pour l'élaboration des échantillons. Comme représenté dans la figure 3-1, cette platine consiste en deux plaques de quartz entre lesquelles le polymère est placé. L'écartement entre les plaques est réglable. Celles-ci sont placées à la fois entre deux plaques d'argent qui permettent le contrôle de la température du dispositif (entre 30° et 450°). Le cisaillement est imposé par la rotation de la plaque de quartz inférieure, pendant que la supérieure reste fixe. La vitesse de rotation peut aller de 0.001 à 9.99 rad/s. La fenêtré d'observation de la platine a un diamètre de 2.8 mm, et se trouve à 7.5 mm du centre des plaques de quartz.

Les granulés de polymère sont coupés à la moitié et placés entre les plaques de quartz, où ils sont chauffés à 210°C pendant 5min afin d'effacer leur histoire thermique. Pendant cette phase et dès que le polymère la température attend 180°C, l'espacement entre les plaques de quartz se réduit à 150µm à une vitesse de -20µ/s. Le polymère est ensuite refroidi à une vitesse de -30°C/min jusqu'à 144°C et après à une vitesse de -10°C/min pour arriver finalement à 134°C. Le changement de vitesse de refroidissement permet d'avoir un meilleur contrôle de la température.

Une fois cette température atteinte, on impose un cisaillement pendant un temps donné. Pour voir l'effet du taux de cisaillement, on a choisi un temps de cisaillement fixe de 10s et on a utilisé des taux de cisaillement de 5s⁻¹, 10s⁻¹ et 20s⁻¹. De la même façon, afin d'appréhender l'effet du temps de cisaillement, on a fixe le taux de cisaillement à 5s⁻¹ et on a considéré des temps de cisaillement de 10s, 20s et 50s (Tableau 3-1).

Tableau 3-1. Conditions de cisaillement utilisées.

		Taux de cisaillement		
		5s ⁻¹	10s ⁻¹	20s ⁻¹
Temps de cisaillement	10s	X	X	X
	20s	X		
	50s	X		

Dès que le temps de cisaillement est écoulé, le cisaillement s'arrête et le polymère suit une cristallisation isotherme à 134°C pendant 25min, temps nécessaire pour arriver à transformation totale, en condition statique, pour cette température [Koscher, 2002]. Les échantillons sont finalement refroidis à température ambiante à l'intérieur de la platine. Dans la figure 3-2, on peut observer le profil thermique et les différentes phases du procédé d'élaboration des échantillons.

Des erreurs peuvent survenir dans le réglage de l'écartement zéro entre les plaques de quartz [Koscher, 2002]. De plus, la platine est équipée d'un ressort qui peut l'empêcher d'atteindre la position demandée quand le polymère est très visqueux. Par conséquent, l'épaisseur réelle de l'échantillon est généralement différente de celle demandée. Pour être sûr d'utiliser le taux de cisaillement programmé, le rayon de la zone de mesure doit être corrigé :

$$r = \frac{e_{réelle}}{e_{demandée}} r_{calcul} \quad (3.1)$$

Où $e_{réelle}$ et $e_{demandée}$ sont respectivement les épaisseurs réelle et demandée, et r_{calcul} le rayon qu'utilise le logiciel de la platine pour le calcul du taux de cisaillement, correspondant à la position de la fenêtre d'observation ($r_{calcul} = 7.5\text{mm}$). La définition de la position de la zone de mesure et des axes de référence de l'échantillon peuvent être observées dans la figure 3-3.

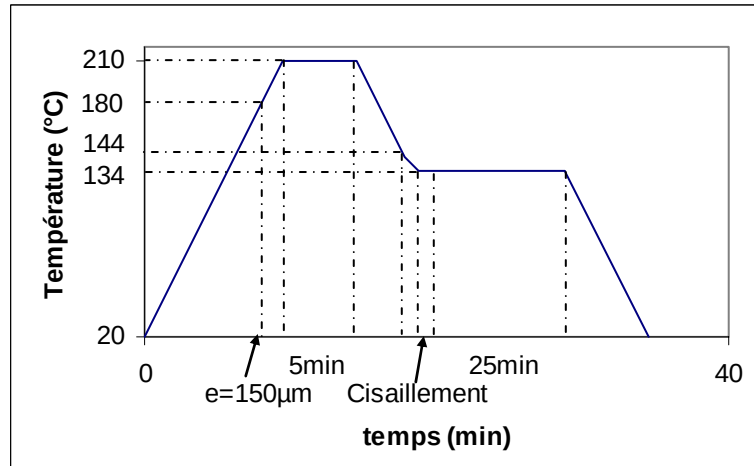


Figure 3-2. Profil thermique pour l'élaboration des échantillons sous cisaillement contrôlé

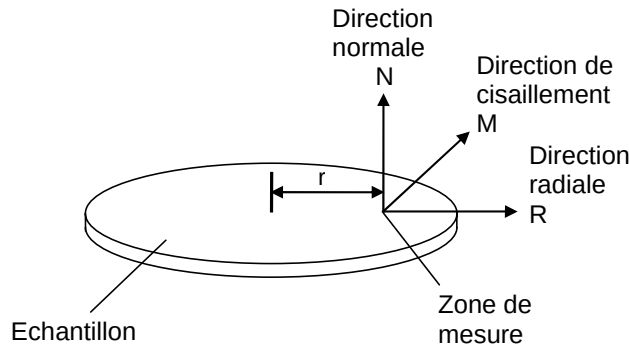


Figure 3-3. Définition de la zone de mesure et des axes de référence pour les échantillons d'IPP en cisaillement contrôlé.

L'orientation moléculaire et la morphologie des ces échantillons ont été suivies par WAXS sur anode tournante, par WAXS sur synchrotron, et par SAXS.

1.1. Détermination de la texture par WAXS sur anode tournante

La texture des échantillons élaborés a été mesurée par diffraction des rayons X aux grandes angles par anode tournante afin de déterminer l'effet du taux de cisaillement sur la morphologie, selon la méthodologie décrite dans le chapitre 2 (§ 3.2.2). Les figures de pôle obtenues peuvent être observées dans la figure 3-4. Compte tenu du temps nécessaire pour l'obtention des figures

de pôle d'un échantillon (1 semaine), nous avons préféré compléter nos mesures de texture par la technique du faisceau sous synchrotron. Néanmoins, la mesure de texture sur les mêmes échantillons par deux procédés différents va nous permettre de qualifier les deux méthodes.

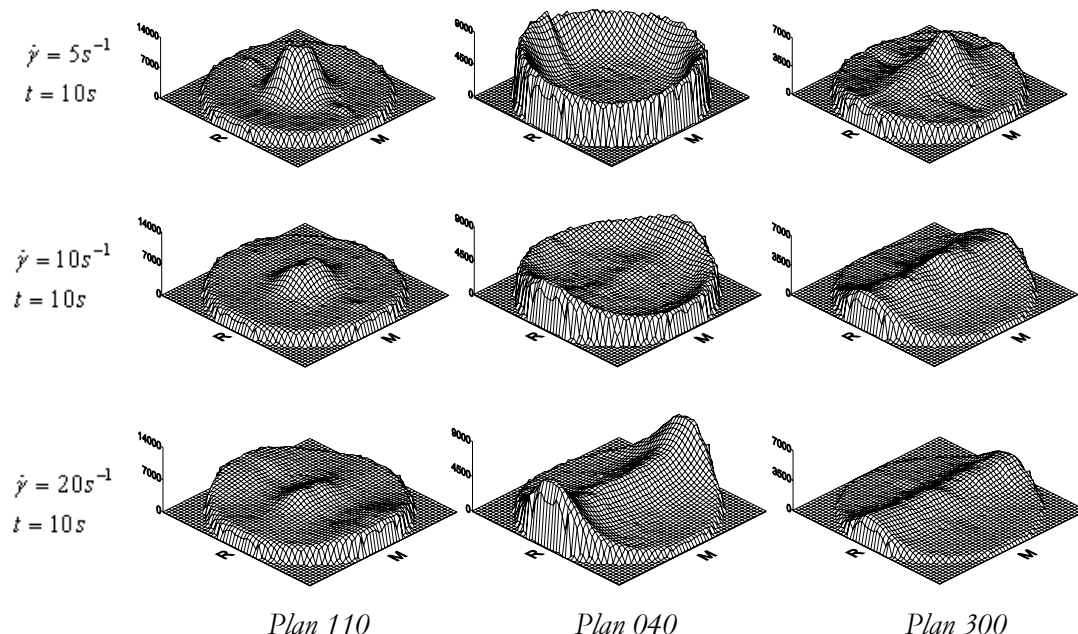


Figure 3-4. Effet du taux de cisaillement sur la texture des échantillons d'iPP en cisaillement contrôlé.
Technique de mesure : WAXS avec des anodes tournantes.

1.2. Détermination de la texture par WAXS avec *faisceau* synchrotron

La détermination de la texture par WAXS avec faisceau a été réalisée avec la procédure décrite dans le chapitre 2 (§ 3.2.3). Les figures de pôle et les variations des fonctions d'orientation obtenues peuvent être observées dans les figures 3-5, 3-6 et 3-7.

Etant donné que la hauteur du faisceau est très proche de l'épaisseur des échantillons, et que cette dernière n'est pas la même pour tous les échantillons, il n'est pas possible de faire des comparaisons des intensités diffractées entre les différents échantillons. Néanmoins, il est possible de mesurer leur l'orientation moléculaire et de générer un modèle de la morphologie dans les différentes conditions de cisaillement.

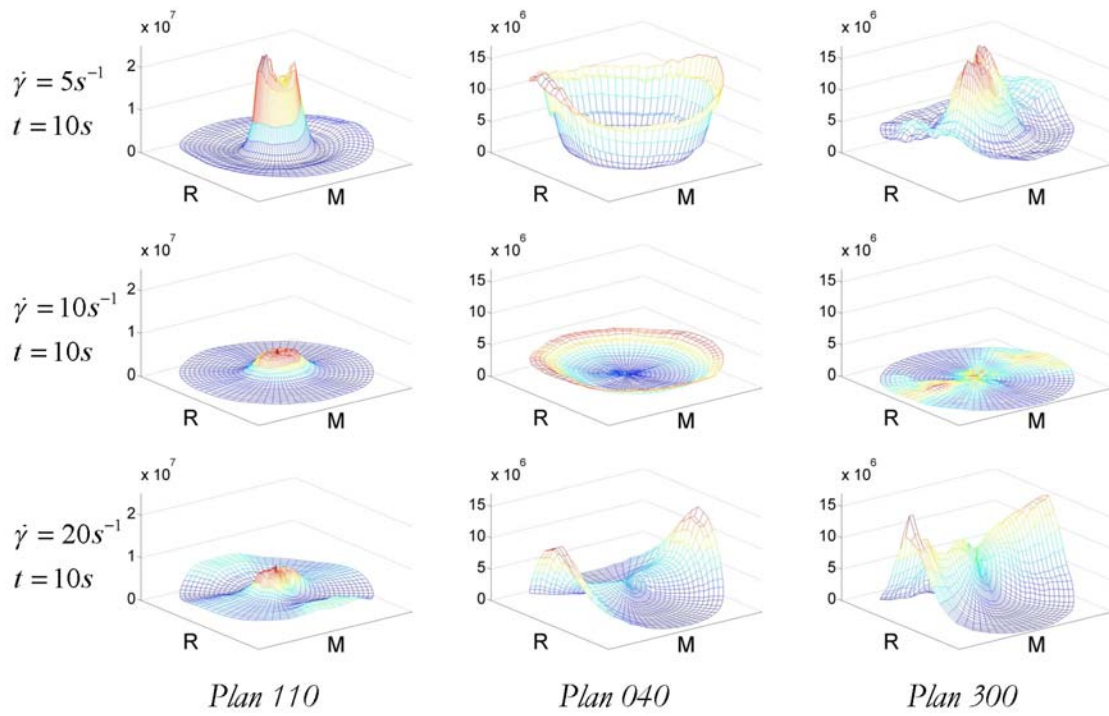


Figure 3-5. Effet du taux de cisaillement sur la texture des échantillons d'iPP en cisaillement contrôlé.
Technique de mesure : WAXS avec faisceau synchrotron.

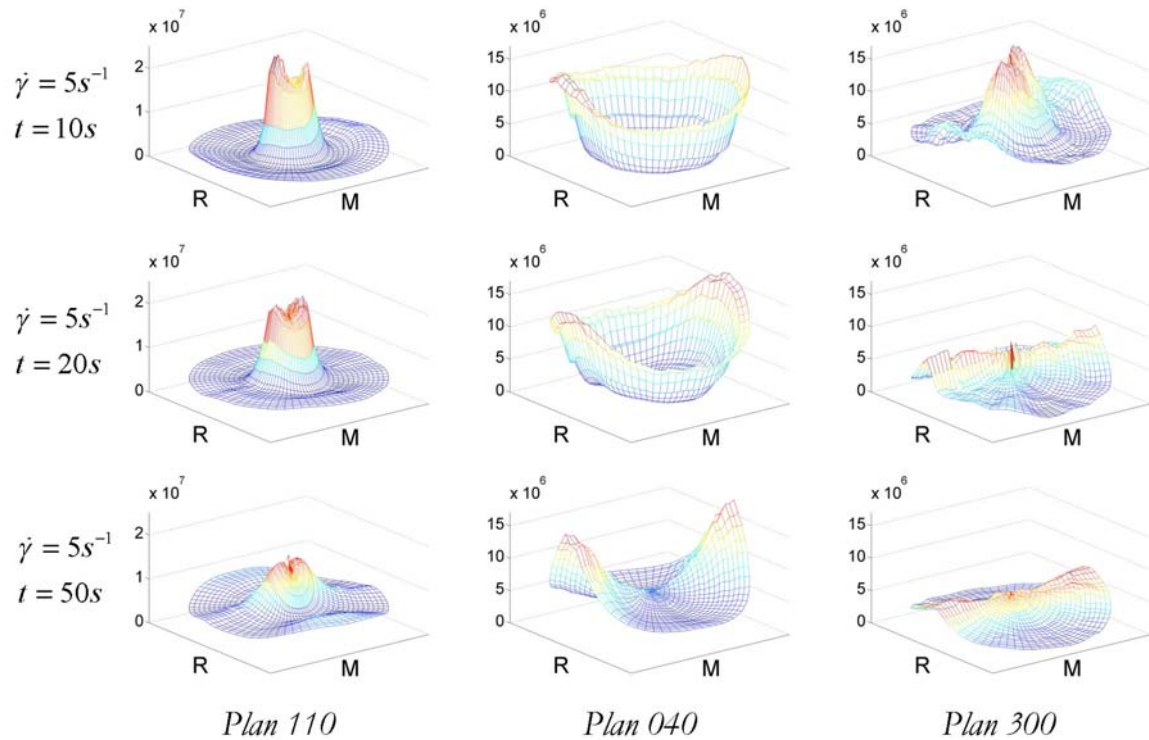


Figure 3-6. Effet du temps de cisaillement sur la texture des échantillons d'iPP en cisaillement contrôlé.
Technique de mesure : WAXS avec faisceau synchrotron.

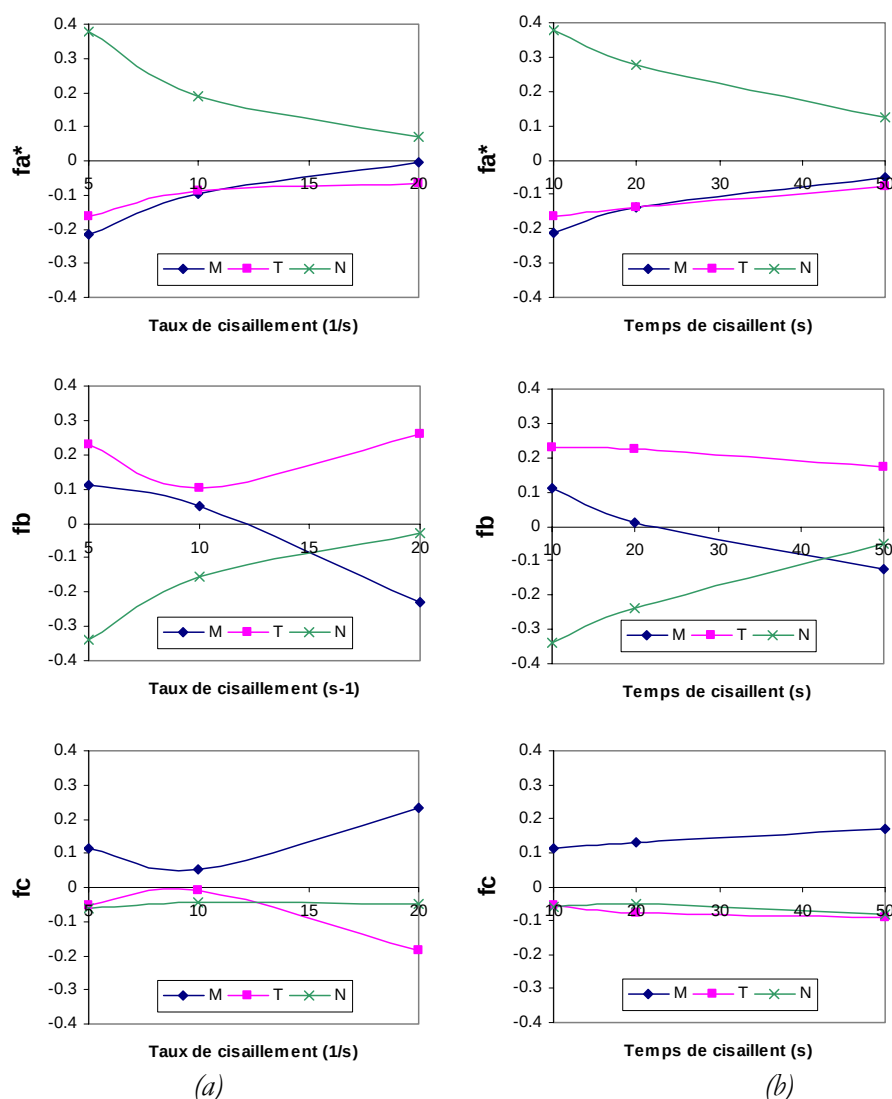


Figure 3-7. Evolution des fonctions d'orientation de la phase α des échantillons d'iPP en cisaillement contrôlé : (a) avec le taux de cisaillement pour un temps de cisaillement fixe de 10s, (b) avec le temps de cisaillement pour un taux de cisaillement fixe de $5s^{-1}$.

On observe d'abord qu'il y a un très bon accord entre les figures de pôle obtenues par WAXS avec anode tournante et celles issues des mesures par WAXS avec faisceau synchrotron (fig. 3-4 et 3-5). Ce résultat lève donc les doutes que nous avions quant à l'utilisation de cette technique sur des échantillons si minces.

A partir de la condition de cristallisation isotherme pour lequel un pré-cisaillement de $5s^{-1}$ pendant 10s a été effectué, l'effet de l'augmentation du taux de cisaillement jusqu'à $20s^{-1}$ sur l'évolution de la texture et de l'orientation moléculaire est quasiment identique à l'effet d'une augmentation du temps de cisaillement jusqu'à 50s.

Ceci montre que des temps de pré-cisaillement supérieurs au temps de relaxation terminal du polymère ($t_{relax\ term} \approx 15s$ à $134^{\circ}C$ [Koscher, 2002]) ont une influence sur l'orientation moléculaire cristalline résultante, alors que le début de la croissance cristalline mesurable en rhéométrie apparaît plusieurs minutes après le cisaillement dans le cas d'un cisaillement de 50s [Koscher, 2002]. L'effet d'une polymolécularité importante ($I_p=7.3$ pour notre iPP) pourrait expliquer en partie ce phénomène, avec des chaînes très longues ayant des temps de relaxation très grands, mais il semble plutôt que ce soit le nombre des germes cristallins qui augmente avec le temps de cisaillement.

Echantillon cisailé avec un taux de cisaillement de $5\ s^{-1}$ pendant 10s

La figure de pôle du plan 040 de cet échantillon montre une diffraction intense dans la circonférence avec des maximums dans la direction radiale. La figure de pôle du plan 110 montre une répartition presque uniaxiale des normales au plan 110 autour de la direction normale. Cette diffraction fait un angle avec la normale proche de 17.5° , cet angle correspond à celui que fait la normale du plan 110 avec l'axe a^* de la maille cristalline de la phase alpha de l'iPP (fig. 3-8).

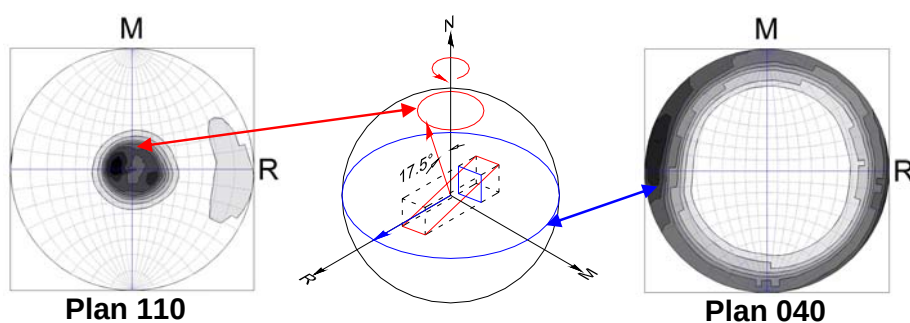


Figure 3-8. Interprétation des figures de pôle de la phase α d'un échantillon d'iPP en cisaillement contrôlé avec un taux de cisaillement de $5s^{-1}$ pendant 10s. Température de cristallisation = $134^{\circ}C$. Technique de mesure : WAXS avec faisceau synchrotron.

On peut déduire de cette information que la plupart des lamelles cristallines ont leur axe a^* parallèle à la direction normale de l'échantillon et qu'elles sont distribuées de façon presque isotrope autour de cette direction. On dit « presque isotrope », car il y a une fraction un peu plus importante des lamelles dont l'axe cristallographique b (plan 040) est parallèle à la direction radiale de l'échantillon (R).

Ces observations sont confirmées par les valeurs des différentes fonctions d'orientation : l'axe a très orienté dans la direction normale, l'axe b contenu dans le plan MR avec une valeur de la

fonction d'orientation plus importante dans la direction radiale, et finalement l'axe c contenu aussi dans le plan MR, avec une orientation plus importante dans la direction de cisaillement. (fig. 3-7).

La figure de pôle du plan 300 de la phase β montre que l'axe a est contenu dans la direction RN et présente un maximum de l'intensité dans la direction normale. Ce maximum peut être interprété par le fait que l'axe des chaînes des lamelles se trouve dans le plan de cisaillement, et est distribué dans un angle de $\pm 20^\circ$ autour de la direction de cisaillement. Une représentation schématique de ces observations est donnée dans la figure 3-9.

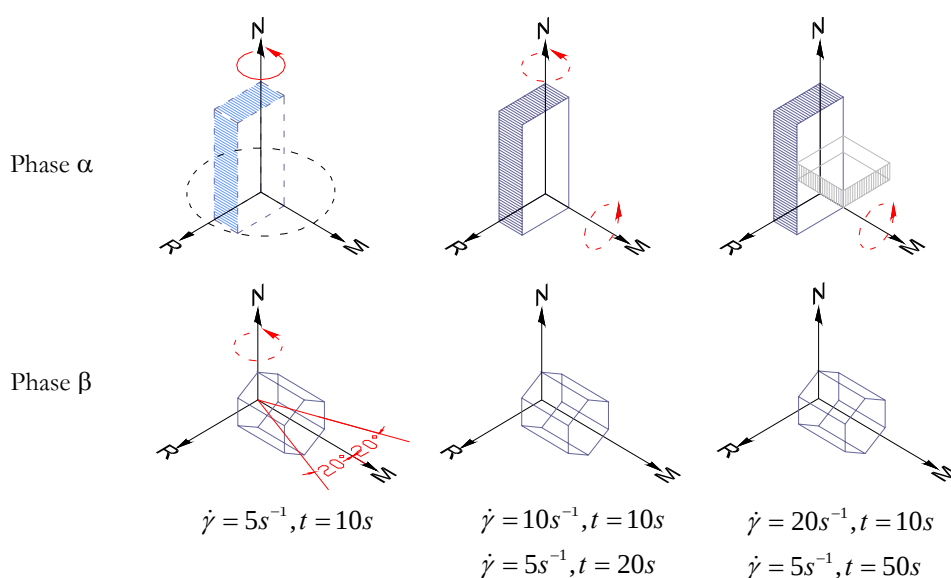


Figure 3-9. Représentation schématique de la distribution spatiale des lamelles pour des échantillons d'iPP en cisaillement contrôlé.

Echantillons soumis à un taux de cisaillement de 5 s^{-1} pendant 20s et à un taux de cisaillement de 10 s^{-1} pendant 10s

Les figures de pôle de ces échantillons montrent également une distribution des lamelles autour de la direction normale de l'échantillon, avec l'axe a parallèle à cette direction. A différence du cas précédent la distribution des lamelles autour de la direction normale n'est plus isotrope. La plupart des lamelles ont leur axe b dans la direction radiale, comme l'indique l'intensité plus importante dans cette direction dans la figure de pôle du plan 040 . Il y a une diffraction d'une intensité faible à travers le plan RN de la figure de pôle du plan 040 . Cette diffraction peut être attribuée à une petite fraction des lamelles qui sont orientées avec leur axe c dans la direction de l'écoulement et les axes a et b distribués dans le plan RN. (fig. 3-5 et 3-6).

Les fonctions d'orientation montrent le même comportement que dans le cas précédent, mais les niveaux d'orientation sont moins importants, ce qui est cohérent avec les variations d'intensité diffractée plus atténuées dans les figures de pôle.

La figure de pôle du plan 300 montre que l'axe c de la phase β est orienté autour de la direction de l'écoulement avec une symétrie cylindrique. Les représentations schématiques de ces observations se trouvent consignées dans la figure 3-9.

Echantillons soumis à un taux de cisaillement de 5 s^{-1} pendant 50s et à un taux de cisaillement de 20 s^{-1} pendant 10s

Les figures de pôle du plan 110 de ces échantillons révèlent une diffraction autour de la direction de cisaillement à un angle de l'ordre de 17.5° . Cette diffraction est caractéristique d'une orientation de l'axe cristallographique a dans la direction de cisaillement. Dans cette figure de pôle, on peut aussi observer une intensité importante dans le plan RN, caractéristique d'une orientation des lamelles dont l'axe c est dans la direction de l'écoulement. Ainsi, il y a deux familles de lamelles orientées de façon orthogonale dans l'espace (lamelles mère et lamelles fille). Ces observations sont confirmées par l'intensité diffractée dans le plan RN des figures de pôle du plan 040 . La distribution des lamelles orientées avec leur axe cristallographique c dans la direction de l'écoulement n'a pas une symétrie cylindrique. Il y a des maxima dans la direction radiale pour le plan 040 , et dans la direction normale pour le plan 110 . Ces maxima correspondent aux lamelles dont l'axe de croissance (axe a) est orienté dans la direction normale à la surface de l'échantillon. La représentation schématique de ces observations est présentée dans la figure 3-9.

Les fonctions d'orientation pour ces échantillons montrent une diminution importante de l'orientation de l'axe cristallographique a dans la direction normale. Lorsque le taux de cisaillement augmente, l'axe b qui était contenu dans le plan MR passe progressivement à être dans le plan RN avec une orientation privilégiée dans la direction R. L'orientation de l'axe c dans la direction de cisaillement augmente. Cette augmentation est plus marquée par l'augmentation du taux de cisaillement que par celle du temps de cisaillement (fig. 3-7).

1.3. SAXS

Des clichés en SAXS des échantillons utilisés pour la détermination de la texture par WAXS avec faisceau synchrotron ont été pris avec le faisceau parallèle à toutes les directions de

référence de l'échantillon. Malheureusement un problème technique dans la ligne nous a empêché de faire la mesure de tous les échantillons. Les clichés qui ont pu être pris sont consignés dans la figure 3-10.

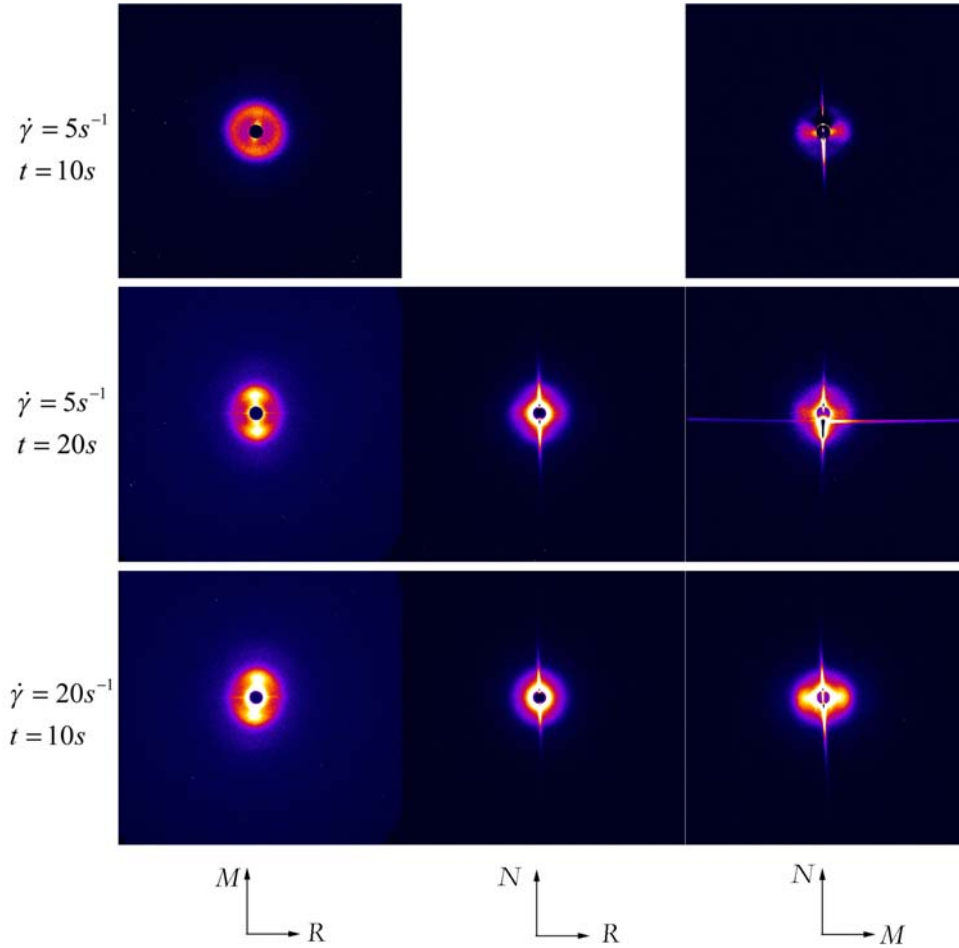


Figure 3-10. Clichés SAXS des échantillons d'iPP en cisaillement contrôlé

Le fait que l'épaisseur des échantillons soit faible ($\approx 0.2\text{mm}$) est critique. Les interférences créées aux surfaces de l'échantillon génèrent des points de saturation de l'intensité dans la direction verticale des clichés pris avec le faisceau parallèle à la direction de l'écoulement et à la direction radiale (voir figure 3-10, clichés dans les plans NR et NM). Pour ne pas abîmer la caméra bidimensionnelle, des filtres ont été utilisés. Comme les échantillons ne sont pas de la même épaisseur, le niveau de saturation dans chaque cas est différent, et les filtres à utiliser aussi. Ainsi, comme précédemment, les intensités de ces mesures ne peuvent pas être comparées.

Les clichés SAXS sont cohérents avec les modèles de microstructure proposés. Pour les échantillons pré-cisaillés avec un taux de cisaillement faible, le cliché dans plan RM est isotrope, tandis que celui du plan NM présente une intensité importante dans la direction de cisaillement,

typique d'une structure lamellaire avec périodicité dans la direction de l'écoulement. Malheureusement on n'a pas le cliché dans le plan NR, mais en se basant sur les mesures d'orientation en WAXS, on peut supposer un cliché similaire à celui du plan NM. On aura alors une structure lamellaire avec une périodicité dans le plan MR, distribuée au tour de la direction normale (fig. 3-9).

La longue période des lamelles est de 20.2nm. Malheureusement, les regroupements de ces clichés ne nous permettent pas de calculer la fonction d'auto-corrélation (le maximum de l'intensité vs q n'est pas assez défini pour pouvoir faire les extrapolations requises), et il n'a donc pas été possible de calculer les autres dimensions lamellaires.

En augmentant le taux ou le temps de cisaillement, cette structure passe progressivement à une structure lamellaire distribuée autour de la direction de cisaillement. Les clichés montrent alors une distribution isotrope dans le plan NR et des intensités importantes dans la direction de cisaillement dans les plans RM et MN. Les regroupements de ces clichés sont typiques d'une structure lamellaire avec une périodicité dans la direction de l'écoulement.

Pour la vitesse de cisaillement maximale, en prenant en compte les textures obtenues par WAXS, on peut supposer la présence de structures type shish-kebab orientées dans la direction de cisaillement, avec une cristallisation secondaire dans les espaces intra-lamellaires dont l'axe cristallographique a est orienté dans la direction de cisaillement. La longue période des lamelles de la cristallisation primaire est aussi de 20.2nm. Là aussi, nous n'avons pu calculer les autres dimensions lamellaires.

2. Morphologies induites dans l'iPP injecté

On a utilisé les différentes techniques décrites dans le chapitre 2 pour caractériser les plaques injectées d'iPP. La technique de dichroïsme infrarouge a été utilisée pour observer l'influence des certains paramètres d'injection sur l'orientation moléculaire à travers l'épaisseur des plaques. La technique de diffraction des rayons X aux grands angles avec anode tournante a été utilisée pour déterminer la texture dans les différentes couches formées pendant la solidification. Ces textures nous ont permis de calculer les fonctions d'orientation moléculaire des différentes phases cristallines présentes, les pourcentages de lamelles orientées dans les différentes directions de référence et de nous faire une idée de la morphologie à travers l'épaisseur des plaques.

On a aussi réalisé des mesures de la texture par WAXS avec un faisceau synchrotron pour certaines plaques afin de suivre l'évolution de l'orientation moléculaire dans les différents axes cristallographiques des différentes phases cristallines. A partir de ces informations et avec les clichés obtenus par SAXS, on a généré des modèles de la distribution des lamelles dans l'espace pour différentes positions à travers l'épaisseur des plaques.

2.1. Détermination de l'orientation moléculaire par dichroïsme infrarouge

La mesure des orientations moléculaires par dichroïsme infrarouge, simplement en positionnant l'échantillon normalement au faisceau, part de l'hypothèse que l'échantillon est uniaxialement orienté. Bien que cette hypothèse ne soit pas toujours vérifiée, cette méthodologie va nous permettre d'appréhender les orientations des phases amorphes et cristallines dans l'ensemble de l'échantillon.

La cohérence entre les trois mesures d'orientation moléculaire réalisées a été vérifiée en comparant la fonction d'orientation moyenne (ou globale) mesurée et celle calculée par l'expression suivante :

$$f_{\text{moy calc}} = V_c + (1 - V_c)f_{\text{moy}} \quad (3.2)$$

Où V_c est le taux de cristallinité volumique, déterminé pour chaque échantillon microtomé par des mesures de densité réalisées avec la technique de la colonne à gradient de densité (fig. 3-11).

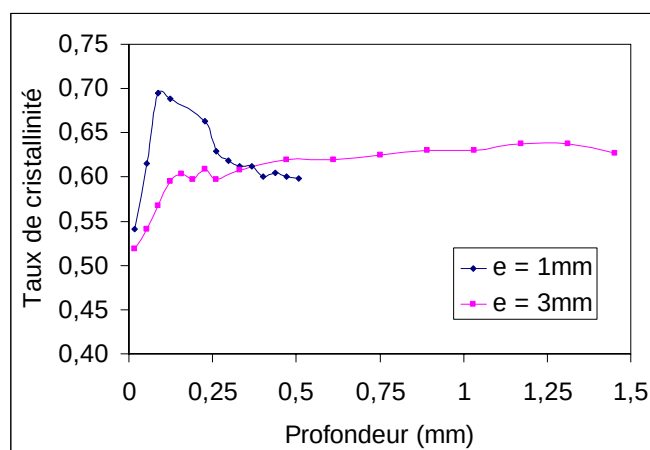


Figure 3-11. Taux de cristallinité de la phase α à travers l'épaisseur d'une plaque de 1mm d'épaisseur, déterminé par la technique de la colonne à gradient de densité. Densité de la phase amorphe = $854\text{Kg}/\text{m}^3$, densité de la phase α = $954\text{Kg}/\text{m}^3$, température du moule = 40°C , temps d'injection = 1.6s, Zone A.

Dans les figures 3-12 et 3-13, des micrographies prises en lumière polarisée sont superposées aux fonctions d'orientation moléculaire d'Hermans mesurées à travers l'épaisseur des plaques de

1mm et 3mm d'épaisseur. Quatre couches, généralement observées dans la littérature, peuvent être facilement distinguées.

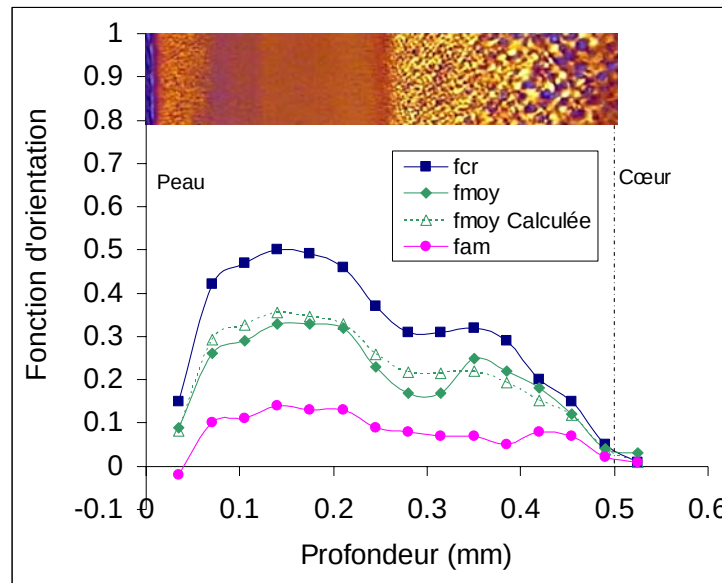


Figure 3-12. Fonction d'orientation moléculaire à travers l'épaisseur des phases cristalline, amorphe et moyenne pour une plaque injectée d'iPP de 1mm d'épaisseur. Superposition d'une micrographie de l'épaisseur prise en lumière polarisée. Température du moule = 40°C, temps d'injection = 1.6s, Zone A.

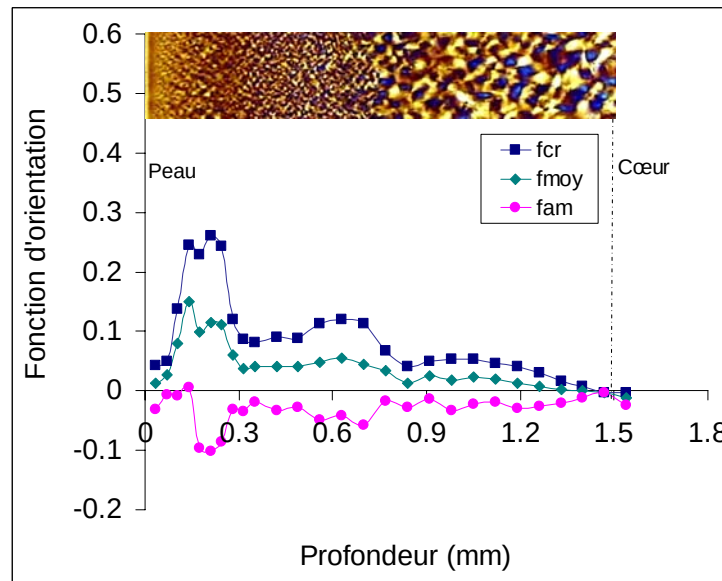


Figure 3-13. Fonction d'orientation moléculaire à travers l'épaisseur des phases cristalline, amorphe et moyenne pour une plaque injectée d'iPP de 3mm d'épaisseur. Superposition d'une micrographie de l'épaisseur prise en lumière polarisée. Température du moule = 40°C, temps d'injection = 1.6s, Zone A.

La première couche dans la surface de l'échantillon, appelée la couche de peau, est le résultat du refroidissement rapide des molécules qui viennent juste d'être soumises à une déformation plutôt élongationnelle due à l'écoulement de fontaine dans le front matière [Tadmor, 1974]. Cette couche, qui à une épaisseur entre 30 et 50µm, semble comporter de très nombreux sites de

nucléation puisque qu'il n'est pas possible de distinguer des structures sphérolitiques. L'isolement de cette couche par coupe microtomique est très difficile, du fait des problèmes liés à l'alignement entre la surface de l'échantillon et le plan de coupe.

La deuxième couche correspond au polymère solidifié lors du remplissage sous l'effet du cisaillement. Les molécules qui sont proches de l'interface solide-liquide forment des fibrilles qui s'orientent dans la direction de l'écoulement. Généralement ces fibrilles agissent comme des centres de germination pour les molécules qui cristallisent à des efforts de cisaillement et des températures plus faibles. Cette couche, dite cisailée, correspond au premier maximum de la fonction d'orientation moléculaire de la phase cristalline f_{cr} (fig. 3-12 et 3-13). Son épaisseur dépend de la vitesse d'injection et de l'épaisseur de la pièce (§ 2.1.2). Les épaisseurs de cette couche pour les échantillons de 1mm et 3mm d'épaisseur sont de 220 μ m et 300 μ m respectivement pour un temps d'injection de 1.6s. Des structures sphérolitiques de très petite taille peuvent être observées dans les plaques de 3mm d'épaisseur, alors que pour les échantillons de 1mm cette couche est transparente.

Lorsque la cavité du moule est remplie, le front de matière s'arrête et les efforts commencent à diminuer. Un minimum dans la fonction d'orientation de la phase cristalline apparaît alors, qui est associé au temps de délai du début de la phase de post-remplissage. Ensuite, le retrait du matériau va générer un post-remplissage à faible vitesse de cisaillement, établissant un deuxième champ de déformation. Même si les efforts de cisaillement pendant cette phase sont faibles, un deuxième maximum dans la fonction d'orientation moléculaire de la phase cristalline peut être observé. Cette couche est appelée couche de post-remplissage, et elle a une épaisseur de l'ordre de 180 μ m dans la plaque de 1mm d'épaisseur, et de 500 μ m dans la plaque de 3mm d'épaisseur pour un temps d'injection de 1.6s.

Finalement lorsque le seuil est solidifié, l'écoulement s'arrête et la pression dans le moule diminue. Le polymère a donc le temps de se relaxer, il solidifie alors en formant des structures sphérolitiques. Cette couche est appelée couche de cœur, et présente une orientation moléculaire très faible. Les épaisseurs de cette couche pour les échantillons de 1mm et 3mm d'épaisseur sont d'environ 120 μ m et 1300 μ m respectivement pour un temps d'injection de 1.6s.

Nous pouvons remarquer que dans toute l'épaisseur de l'échantillon, l'orientation moléculaire de la phase cristalline est beaucoup plus élevée que dans la phase amorphe. Pour les plaques de 3mm d'épaisseur, l'orientation de la phase amorphe est très faible, même négative. Une orientation moléculaire négative de la phase amorphe a déjà été rapportée dans la littérature, dans des films d'iPP soumis à une faible déformation [Samuels, 1981]. L'orientation moléculaire de plaques en PS et de PET amorphe, fabriquées avec les mêmes paramètres d'injection, a été mesurée par dichroïsme infrarouge. Une très faible orientation moléculaire a été trouvée. Ce résultat nous permet de dire que la forte orientation moléculaire trouvée dans le polymère injecté est générée pendant la cristallisation. Par conséquent, les propriétés anisotropes des polymères semi-cristallins injectés sont principalement dues à l'orientation moléculaire de la phase cristalline : ceci explique en partie l'anisotropie importante des retraits des pièces injectées dans des polymères semi-cristallins.

2.2. Détermination de la texture par WAXS

La détermination de la texture des plaques injectées à travers l'épaisseur a été faite par WAXS avec anode tournante et faisceau synchrotron. Les mesures ont été réalisées sur la zone A (chapitre 2, §3.1.2) des échantillons injectés en utilisant une température du moule de 40°C. La zone A a été choisie parce qu'elle est plus discriminante quant à son orientation moléculaire que la zone B : la couche solidifiée pendant le remplissage (couche cisailée) est plus épaisse et l'effet du post-remplissage est plus marqué (§2.9).

Sachant que la détermination de la texture par WAXS avec des anodes tournantes requiert une quantité importante de travail expérimental, on a réalisé ces mesures uniquement sur quelques échantillons représentatifs, à travers l'épaisseur, pour les plaques injectées à faible vitesse d'injection. Le choix des échantillons s'est fait sur la base des mesures de l'orientation moléculaire réalisées par dichroïsme infrarouge (fig. 3-12 et 3-13) : pour les couches cisailées et de post-remplissage, les copeaux correspondant aux maxima de la fonction d'orientation moléculaire ; pour le cœur, le copeau au milieu de l'épaisseur de la plaque et finalement le premier copeau de la plaque de 3mm pour étudier la couche de peau. Les figures de pôle obtenues peuvent être observées dans la figure 3-14.

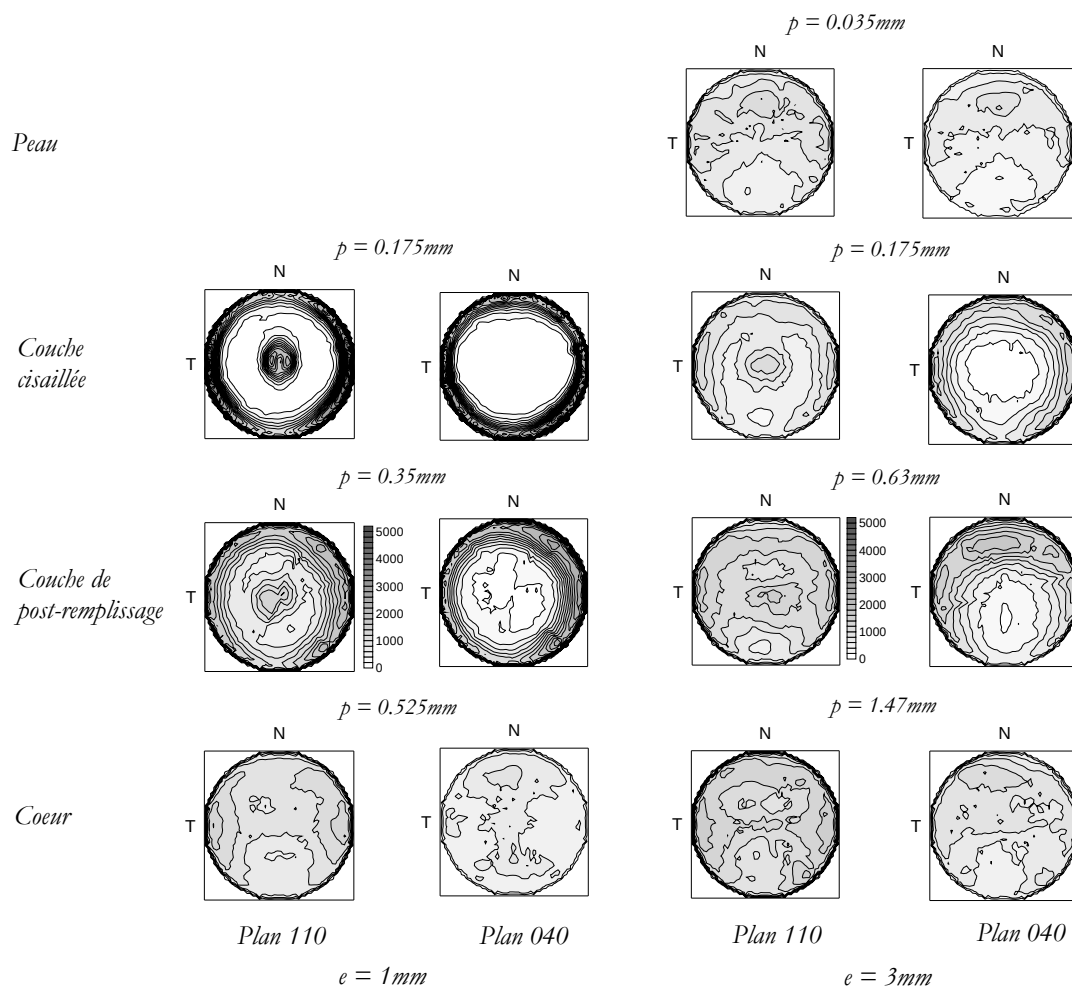


Figure 3-14. Figures de pôle obtenues par WAXS avec anode tournante à différentes positions dans l'épaisseur pour des plaques injectées d'iPP de 1mm et 3mm d'épaisseur. Température du moule = 40°C, temps d'injection = 1.6s, Zone A

La détermination de la texture par WAXS avec faisceau synchrotron a été faite sur des échantillons de 1mm et 3mm d'épaisseur, injectés avec les deux vitesses d'injection (temps d'injection 0.7s et 1.6s) pour pouvoir observer l'effet cette dernière sur la morphologie. Les figures de pôle obtenues avec cette technique sont consignées dans la figure 3-15 et 3-16. Les fonctions d'orientation calculées pour les différents axes cristallographiques à travers l'épaisseur des plaques peuvent être observées dans la figure 3-17.

Les mesures d'orientation moléculaire faites par WAXS confirment les résultats obtenus par dichroïsme infrarouge (fig. 3-18).

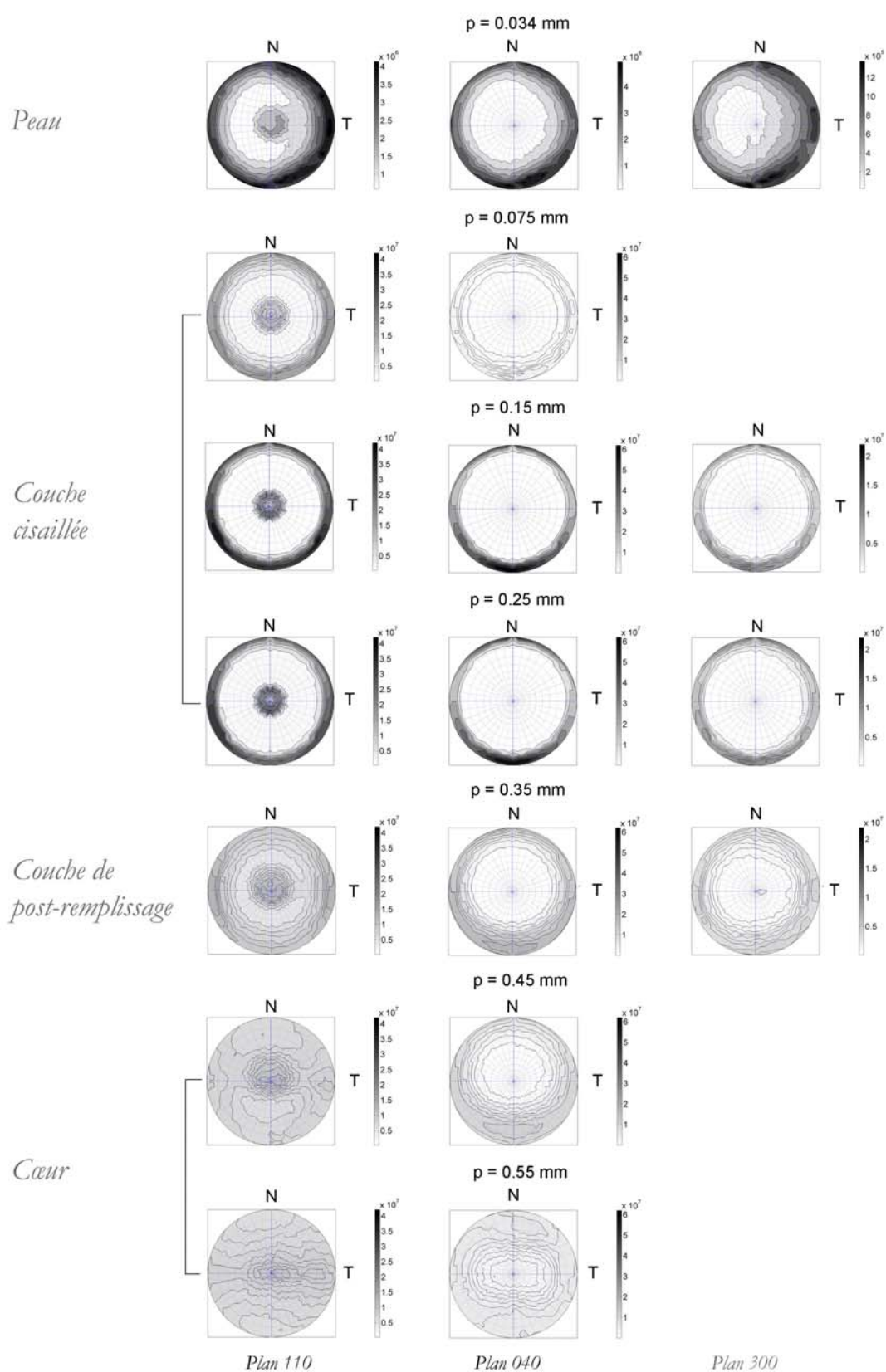


Figure 3-15. Figures de pôle obtenues par WAXS avec faisceau synchrotron à différentes positions à travers l'épaisseur pour des plaques injectées d'iPP de 1 mm d'épaisseur. Température du moule = 40°C, temps d'injection = 1.6s, Zone A.

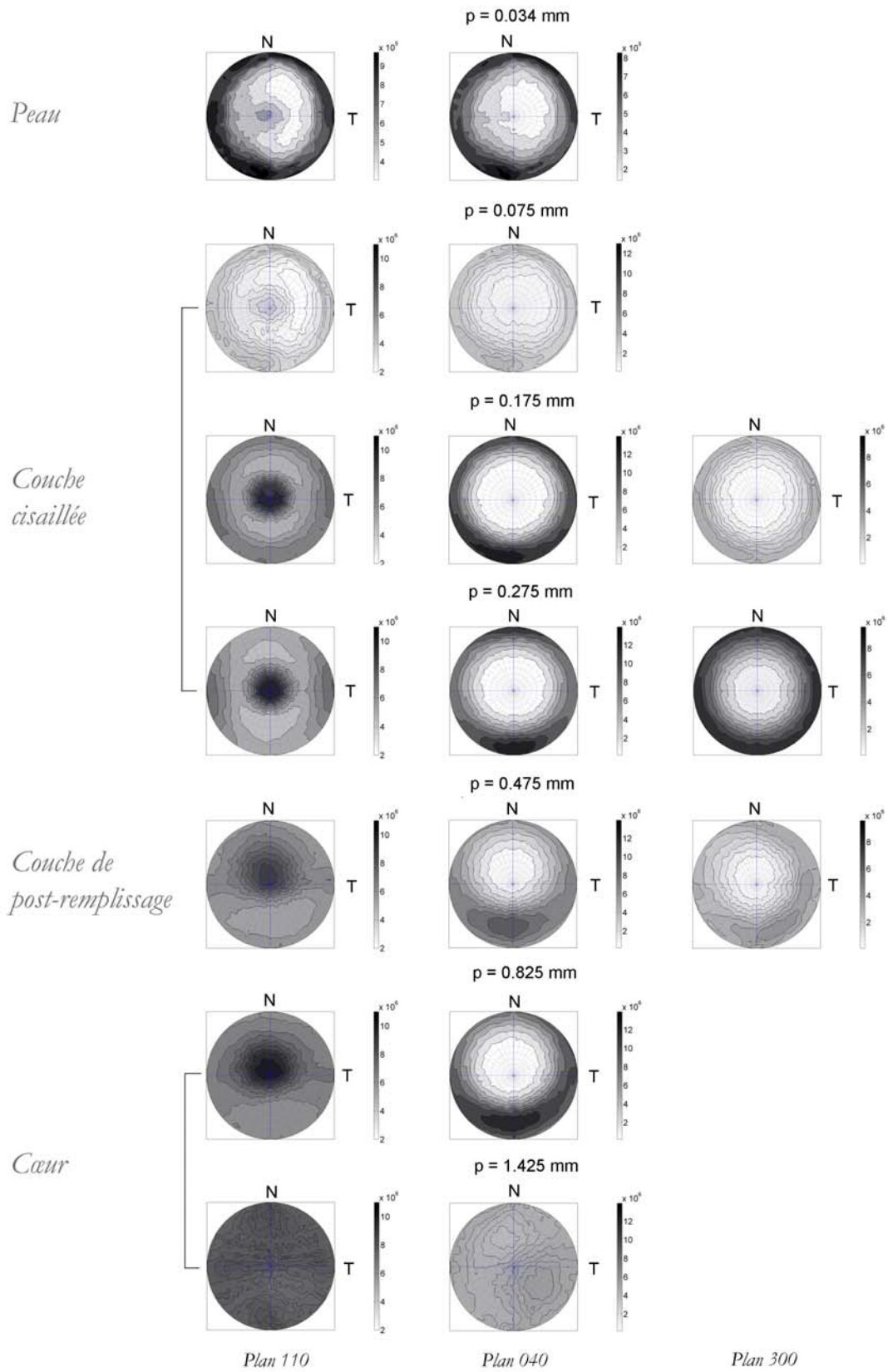


Figure 3-16. Figures de pôle obtenues par WAXS avec faisceau synchrotron à différentes positions à travers l'épaisseur pour des plaques injectées d'iPP de 3 mm d'épaisseur. Température du moule = 40°C, temps d'injection = 1.6s, Zone A.

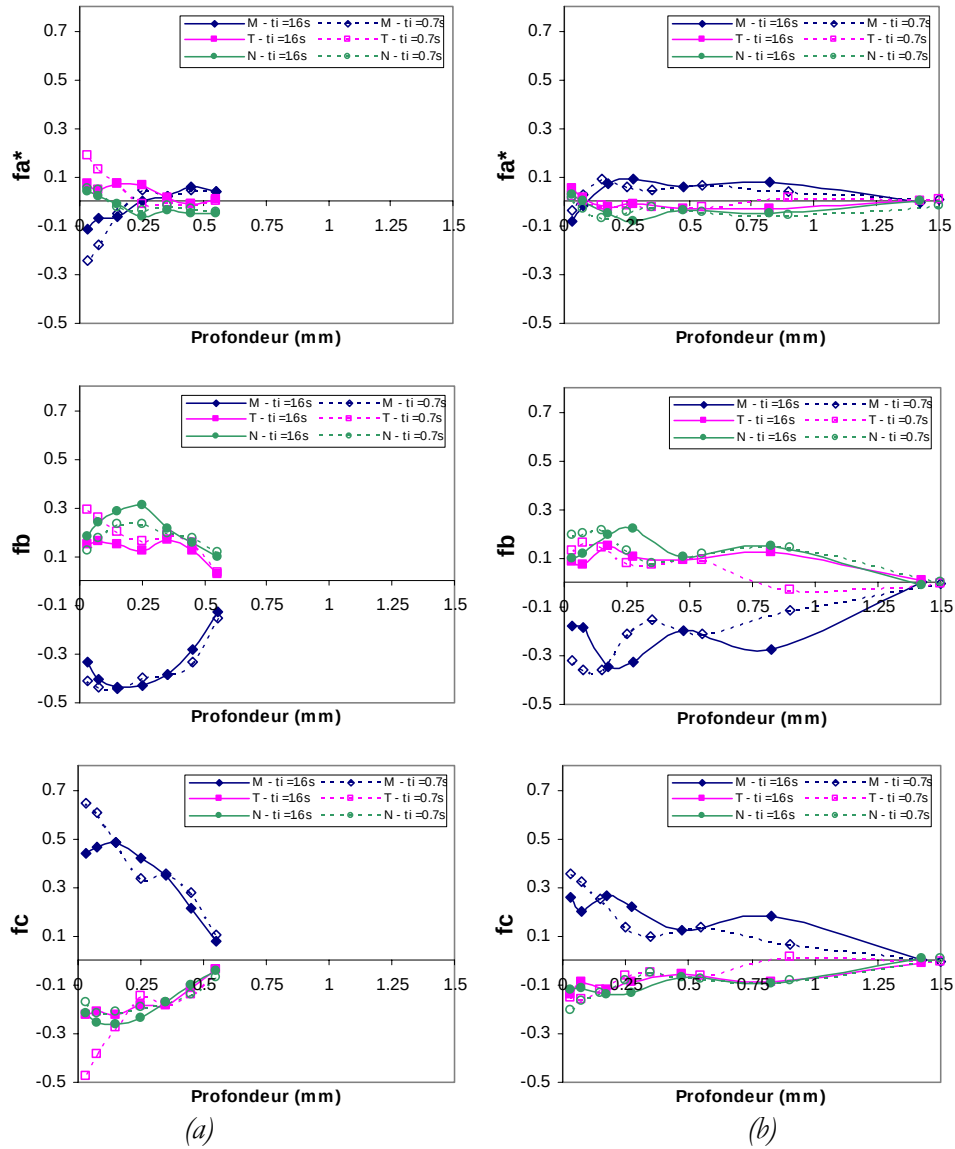


Figure 3-17. Fonctions d'orientation mesurées à travers l'épaisseur des plaques injectées d'iPP par WAXS avec faisceau synchrotron. Phase cristalline α . (a) épaisseur = 1mm. (b) épaisseur = 3mm.

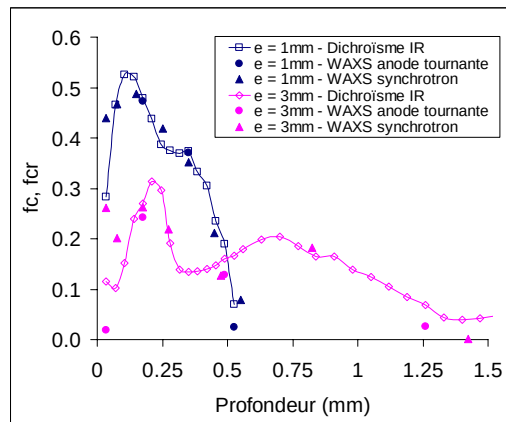


Figure 3-18. Comparaison des fonctions d'orientation moléculaire obtenues au moyen des différentes techniques de mesure pour les plaques d'iPP injectées de 1mm et 3mm d'épaisseur. Température du molue 40°C, temps d'injection = 1.6s, Zone A.

2.2.1. Couche de peau

Comme le polymère est refroidi avec une vitesse de refroidissement très élevée [Delaunay *et al*, 2000], le taux de cristallinité est plus bas dans cette couche : autour de 5-10% de moins que dans le reste de la plaque (fig. 3-11). La variation de la densité dans l'épaisseur explique la faible intensité diffractée dans cette couche et d'une façon moins marquée les variations de l'intensité dans les autres couches (fig. 3-15 et 3-16).

Lovinger [1983] a observé une croissance des lamelles dans la direction normale (axe *a*) dans des films soumis à de forts gradients de température. Pour l'échantillon de la couche de peau l'orientation de l'axe *a* dans la direction normale est faible. Cet axe est plutôt orienté dans la direction transversale (fig. 3-17). L'effet du fort gradient de température n'a pas pu être apprécié. Cette observation est en accord avec quelques publications récentes. [Kadota *et al*, 1999, Wang *et al*, 2001] et des mesures que nous avons réalisées en surface d'échantillons fondus mais en contact avec un moule froid.

L'orientation des chaînes dans la couche de peau dans la direction de l'écoulement ne semble pas très importante : 0.05 environ pour l'échantillon microtomé, ce qui est en accord avec les mesures de dichroïsme infrarouge. Des valeurs plus importantes sont obtenues par les mesures en WAXS avec faisceau synchrotron. Néanmoins, la quantité de matière analysée est plus importante ($\approx 65\mu\text{m}$ au lieu de $\approx 35\mu\text{m}$ dans le cas des copeaux microtomés), et inclut une partie de la couche cisailée, qui possède une forte orientation moléculaire, ce qui fausse les résultats de la mesure. (fig. 3-19).

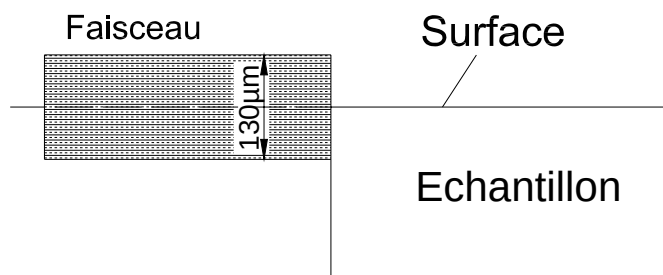


Figure 3-19. Position du faisceau pour la détermination de la texture de la couche de peau.

Les figures de pôle du plan *040* et *110* de la couche de peau (fig. 3-14) révèlent un maximum qui est orienté à 45° par rapport à la surface et la direction de l'écoulement. Ainsi les chaînes seraient en partie orientées à 45° par rapport à la direction de l'écoulement en direction du cœur. La fonction d'orientation calculée dans ce nouveau système de référence serait alors supérieure. Ce

résultat a été aussi mis en évidence à faible vitesse d'injection par Kadota *et al* [2001], mais il est difficile d'expliquer la formation de cette microstructure dans une zone où la cristallisation est le résultat d'un écoulement élongationnel sous très fort gradient thermique.

La phase β est présente dans cette couche. La figure de pôle du plan 030 de cette phase montre un maximum de l'intensité dans la circonférence qui peut être interprété comme une orientation uniaxiale de l'axe de chaînes des lamelles dans la direction de l'écoulement. Le niveau d'orientation de cette phase est élevé (f_c entre 0.4 et 0.7 pour les différentes conditions d'injection ; fig. 3-20).

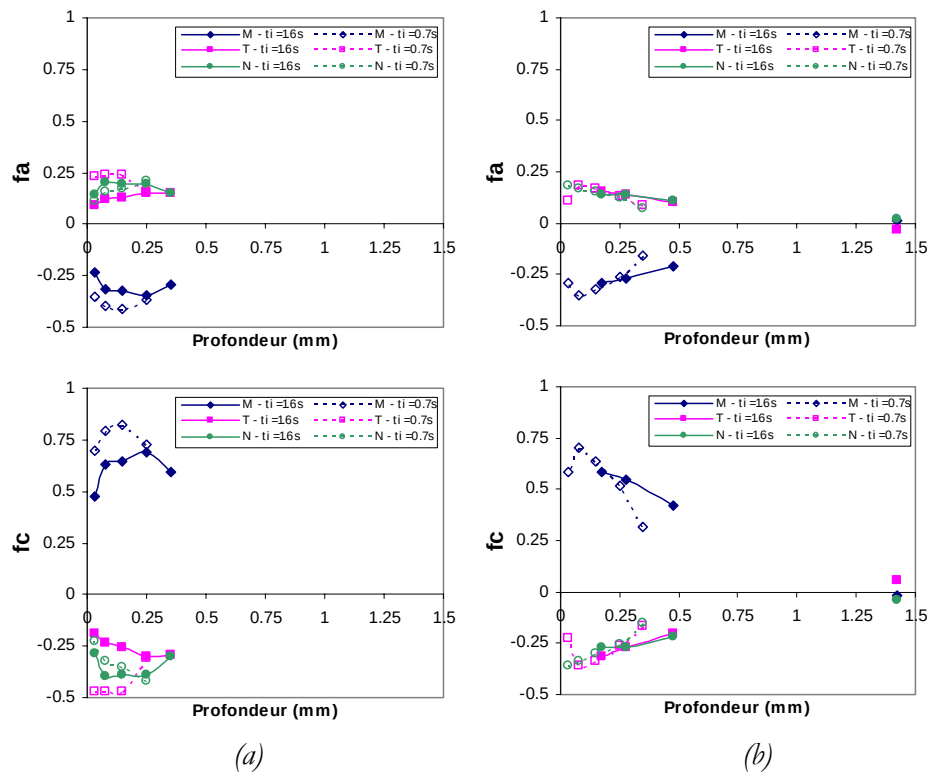


Figure 3-20. Fonctions d'orientation de la phase cristalline β , mesurées à travers l'épaisseur des plaques injectées d'iPP par WAXS avec faisceau synchrotron. (a) épaisseur = 1 mm. (b) épaisseur = 3 mm.

2.2.2. Couche cisailée

Les figures de pôle du plan 040 montrent une diffraction importante dans leur circonférence, qui indique que les axes b des lamelles sont répartis dans le plan NT. Les figures de pôle du plan 110 montrent deux maxima (fig. 3-21) :

- un dans le centre de la figure, correspondant à la diffraction des plans 110 dans la direction de l'écoulement, typique d'une orientation de l'axe a^* dans la direction de l'écoulement,

- un autre dans la circonférence de la figure de pôle. Cette diffraction qui correspond aux plans 110 dont la normale est perpendiculaire à la direction de l'écoulement, peut être attribuée à une orientation des lamelles avec l'axe c dans la direction de l'écoulement.

Cette orientation bimodale a été observée dans des échantillons d'iPP cristallisés sous des écoulements extensionnels ou de cisaillement [Fujiyama et Wakino, 1988, 1991²; Weing et Herzog, 1993 ; entre autres].

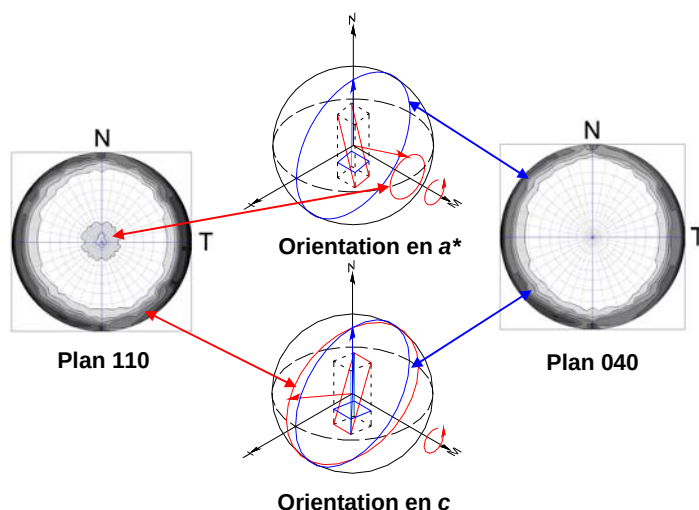


Figure 3-21. Interprétation des figures de pôle de la phase α dans la couche de peau d'une plaque d'iPP injectée de 1mm d'épaisseur. Température du moule = 40°C, temps d'injection = 0.7s, zone A.

Les diffractogrammes du plan 110 montrent une intensité diffractée plus importante dans la direction transversale pour la fraction des lamelles dont l'axe c est dans la direction de l'écoulement et qui augmente avec la profondeur. De la même façon, on peut observer une augmentation de l'intensité du plan 040 dans la direction normale. Un modèle de l'orientation des lamelles établi sur la base de ces observations est présenté dans la figure 3-22a. Une grande quantité des lamelles ont l'axe c orienté dans la direction de l'écoulement et croissent dans la direction transversale.

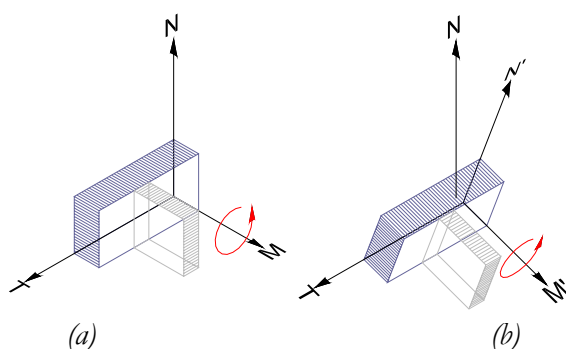


Figure 3-22. Modèles de la distribution spatiale des lamelles. (a) dans la couche cisailée et (b) dans la couche de post-remplissage.

Ce modèle est le même pour les plaques de 1mm et 3 mm d'épaisseur et il est confirmé par les fonction d'orientation calculées. La fonction d'orientation de l'axe c trouve son maximum dans cette couche et son orientation est presque uniaxiale.

Bien que qualitativement, la même structure cristalline a pu être observée dans les plaques de 1mm et de 3mm d'épaisseur, une grande différence des niveaux d'intensité peut être observée entre les figures 3-15 et 3-16. La couche cisailée de la plaque de 1mm d'épaisseur montre une orientation presque complètement bimodale, tandis que pour la plaque de 3mm les différences d'intensité sont plus atténuées et une composante isotrope assez importante est présente.

La phase β est aussi présente dans cette couche. Les figures de pôle montrent la même distribution des lamelles que dans la peau. La fonction d'orientation de l'axe c dans la direction de l'écoulement attend son maximum dans cette couche. Celui-ci ne se trouve pas à la même profondeur que celui de la fonction d'orientation de l'axe c de la phase α dans la direction de l'écoulement, mais est décalé vers le cœur de l'échantillon (fig. 3-17 et 3-20). Ceci montre que les cinétiques de cristallisation de ces deux phases sont différentes.

2.2.3. Couche de post-remplissage

Les figures de pôle de la couche de post-remplissage ont la même forme que celles de la couche cisailée et de la peau, mais les variations d'intensité sont atténuées et la composante isotrope est beaucoup plus importante. Les valeurs des fonctions d'orientation sont plus faibles, mais elles évoluent de la même façon. Une orientation bimodale est également présente dans cette couche.

Pour les deux épaisseurs, on observe une inclinaison des axes locaux de symétrie vers le cœur de l'échantillon (fig. 3-22b). Celle-ci peut atteindre 15° vers la fin de la couche de cisaillement de l'échantillon de 1mm d'épaisseur, et 20° pour l'échantillon de 3mm d'épaisseur. Ce phénomène a été rapporté dans la littérature [Mavris *et al*, 1986 ; Kadota *et al*, 1999 ; Dogman et White, 2002], mais son mécanisme est difficile à expliquer.

Pendant le post-remplissage, le taux de cisaillement est faible (normalement inférieur à $1s^{-1}$) et la cristallisation induite par le cisaillement ne devrait pas générer des niveaux d'orientation moléculaire élevés. Wang et Calmak [2001] suggèrent que la structure cristalline de cette couche

est le résultat du mélange des sphérolites en apparence non orientés et de cristallites très orientées (fibrilles) formées dans les autres couches, et qui sont transportées à cette couche par le polymère fondu. Cette hypothèse n'est pas déraisonnable, mais on pense plutôt que des sphérolites isotropes n'auront pas le temps de croître, et que les fibrilles seules génèrent une cristallisation plus ou moins dirigée avec une cristallisation plus rapide.

Ce type de comportement a été observé dans un dispositif de cisaillement [Koscher, 2002] : un polypropylène est cisailé pendant quelques secondes et la cristallisation induite par le cisaillement est observée quelques minutes après (pour un pré-cisaillement de 5s à 140°C, 3min après). Même si le polymère a largement le temps de relaxer l'orientation moléculaire imposée initialement par le cisaillement, l'orientation finale du polymère est élevée.

La phase β présente la même distribution spatiale que dans les couches précédentes, avec une orientation moléculaire élevée de l'axe de chaîne dans la direction de l'écoulement.

2.2.4. Couche de cœur

Le niveau d'orientation moléculaire dans cette couche est très faible pour la plaque de 1mm d'épaisseur et presque nul pour celle de 3mm. Le matériau a eu le temps de relaxer presque complètement et surtout aucun germe ne serait transporté vers cette couche. La phase β n'est pas présente dans cette couche.

2.3. Estimation des fractions de lamelles de la phase α orientées en a^* et en c dans la direction de l'écoulement

Fujiyama² et Wakino [1991] proposent d'estimer la quantité des lamelles orientées respectivement avec leur axe a^* et c dans la direction de l'écoulement. Cette estimation consiste en la détermination de la surface sur les deux maxima de l'intensité diffractée obtenue par un balayage azimutal dans le plan MT. En utilisant ce même principe, et comme on a déterminé la texture de nos copeaux, on propose de faire la même estimation mais en mesurant le volume sous chaque maximum dans les figures de pôle du plan 110 . Pour cela, on a utilisé les équations suivantes :

$$R_{a^*} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/4} (I(\phi, \beta) - I_{isotr.}) \sin \phi d\phi d\beta}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I_{isotr.} \sin \phi d\phi d\beta} \quad (3.3)$$

$$R_c = \frac{\int_0^{2\pi} \int_{\pi/4}^{\pi/2} (I(\phi, \beta) - I_{isotr.}) \sin \phi d\phi d\beta}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I_{isotr.} \sin \phi d\phi d\beta} \quad (3.4)$$

où R_{a^*} et R_c sont respectivement les fractions des lamelles orientées avec son axe a^* et c dans la direction de l'écoulement, $I(\phi, \beta)$ l'intensité totale diffractée et $I_{isotr.}$ l'intensité diffractée par la fraction isotrope. Pour une question de temps, le programme calculant les fractions orientées en a^* et c n'a été développé que pour les échantillons analysés par anode tournante. (Tableau 3-2)

Tableau 3-2. Estimation des fractions des lamelles de la phase α orientées en a^* et en c dans la direction de l'écoulement. Température du moule = 40°C, temps d'injection = 1.6s, zone A.

Epaisseur	Couche	Fraction orientée en a^* (%)	Fraction orientée en c (%)	Fraction Isotrope (%)	a^*/c
1 mm	Cisaillée	27	65	8	0.41
	Post-remplissage	9	36	55	0.27
	Coeur	1	11	88	0.10
3 mm	Cisaillée	13	18	69	0.68
	Post-remplissage	9	11	80	0.82
	Coeur	4	14	82	0.27

On peut observer que la fraction orientée en a^* augmente avec la fraction orientée en c . En prenant en compte uniquement les rapports des fractions orientées (a^*/c), ceux de la plaque de 3mm sont beaucoup plus importants que ceux de la plaque de 1mm. Ceci est cohérent avec les fonctions d'orientation de l'axe cristallographique a^* , qui montrent une orientation plus prononcée dans la direction transversale pour les échantillons de 1mm d'épaisseur et dans la direction de l'écoulement pour les échantillons de 3mm d'épaisseur (fig. 3-19).

On peut aussi observer que la fraction isotrope de la plaque de 3mm d'épaisseur est beaucoup plus importante que celle de la plaque de 1mm. Ces phénomènes peuvent être expliqués par la différence de vitesse de refroidissement entre les deux plaques, qui laisse plus de temps au polymère fondu de relaxer ses orientations dans le cas de la plaque de 3mm.

2.4. Détermination de la phase β

On a pu vérifier dans la section antérieure la très haute orientation moléculaire de l'axe de chaîne de la phase β dans la direction de l'écoulement. Il nous a semblé indispensable de quantifier la proportion cette phase à travers l'épaisseur de nos plaques. La détermination de la phase β a été réalisée sur les copeaux microtomés dans l'épaisseur dans la zone A des plaques d'iPP de 1mm et 3mm d'épaisseur injectées avec une température du moule de 40°C et un temps d'injection de 1.6s.

Deux méthodes ont été utilisées pour quantifier la proportion de phase β de nos échantillons. Dans la première, l'index B de phase β selon le critère de Turner-Jones [Turner Jones *et al*, 1963] a été mesuré dans toute l'épaisseur des plaques. Dans la deuxième, le pourcentage de phase β a été déterminé par DSC sur quelques copeaux représentatifs des différentes couches.

L'index B de phase β se détermine à partir de la hauteur des pics des balayages θ - 2θ réalisés par WAXS :

$$B = \frac{h_{\beta}}{h_{\alpha 1} + h_{\alpha 2} + h_{\alpha 3} + h_{\beta}} \quad (3.5)$$

Où $h_{\alpha 1}$, $h_{\alpha 2}$ et $h_{\alpha 3}$ sont les hauteurs des pics correspondants aux plans 110 , 040 et 130 de la phase α respectivement et h_{β} la hauteur du pic correspondant au plan 300 de la phase β . Cet index donne une mesure relative de l'intensité et ne doit pas être pris comme une mesure de la quantité de la phase β dans le copeau.

Des balayages θ - 2θ ont été réalisés par WAXS sur anodes tournantes dans le mode de transmission, sur les copeaux utilisés pour la mesure de l'orientation moléculaire par dichroïsme infrarouge. Les mesures ont été réalisées avec un pas angulaire de 0.1° sur un plage de mesure compris entre $2\theta = 10^\circ$ et $2\theta = 30^\circ$, avec le faisceau parallèle au plan TN de l'échantillon ce qui permet d'observer le maximum de l'intensité diffractée du plan 030 de la phase β dans l'échantillon. Dans les figures 3-23 et 3-24, peuvent être observées les évolutions de ces balayages dans l'épaisseur pour les échantillons de 1mm et 3mm d'épaisseur respectivement. La hauteur réelle des pics a été déterminée par déconvolution du diffractogramme en pics de Lorentz à l'aide du logiciel Origin.

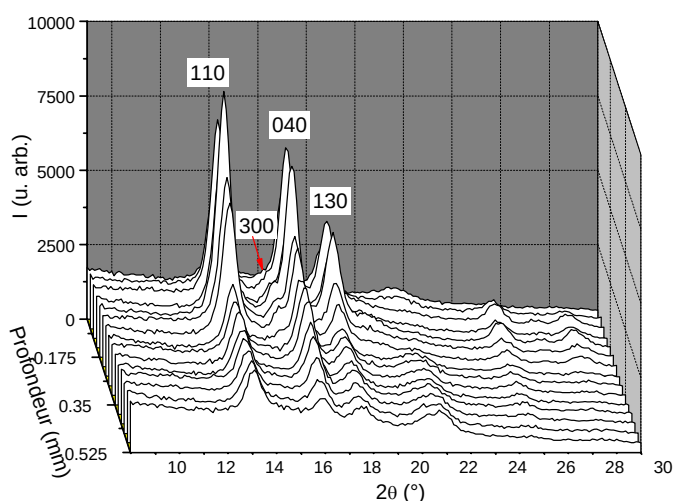


Figure 3-23. Balayages WAXS θ - 2θ des copeaux microtomés à travers l'épaisseur d'une plaque injectée d'iPP de 1mm d'épaisseur.

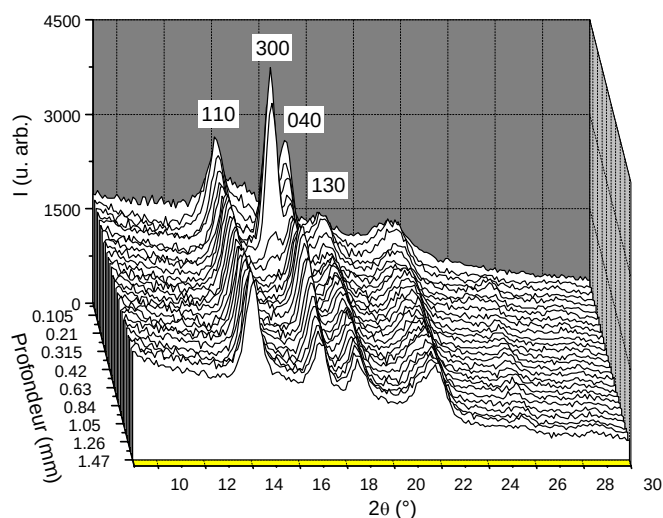


Figure 3-24. Balayages WAXS θ - 2θ des copeaux microtomés à travers l'épaisseur d'une plaque injectée d'iPP de 3mm d'épaisseur.

L'évolution de l'indice B dans l'épaisseur pour les échantillons de 1mm et 3mm d'épaisseur est consignée dans la figure 3-25. L'indice B présente un maximum à 0.24mm de la surface pour les deux épaisseurs. Dans la plaque de 3mm d'épaisseur, cette profondeur coïncide avec le maximum de la fonction d'orientation moléculaire. Dans la plaque de 1mm d'épaisseur, cette profondeur correspond à l'interface entre la couche cisailée et la couche de post-remplissage. La valeur de l'indice est beaucoup plus importante dans la plaque de 3mm d'épaisseur que dans la plaque de 1mm d'épaisseur, où l'indice B est très faible, même dans la couche cisailée. Pour les deux épaisseurs, l'indice est faible dans la peau et nul dans le cœur de des plaques.

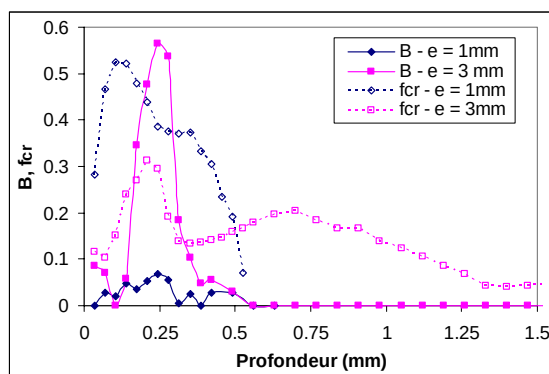


Figure 3-25. Indice B de phase β et fonction d'orientation moléculaire d'Hermans de la phase cristalline fcr déterminée par dichroïsme infrarouge à travers l'épaisseur des plaques injectées d'iPP de 1mm et 3mm d'épaisseur. Température du moule 40°C, temps d'injection = 1.6s, Zone A.

Ce comportement est cohérent avec la littérature où il est rapporté que la phase β peut être obtenue de la solidification de l'iPP fondu cisailé [Dragaun *et al*, 1977]. Les différences de proportion de phase β entre les plaques de 1mm et 3mm d'épaisseur peuvent être attribuées aux différences dans les vitesses de refroidissement, qui permettent aux couches cisillées de la plaque de 3mm de rester plus de temps à une température favorable pour la cristallisation de la phase β (~130°C [Morrow, 1969 ; Shi *et al*, 1986 ; Varga *et al*, 1991]) dans la couche cisillée.

Pour nous faire une idée plus précise du taux de cristallinité de la phase β dans les différentes couches des échantillons, des mesures DSC ont été réalisées. Pour chaque épaisseur, les mesures ont été faites dans les premiers copeaux microtomés, dans les copeaux correspondant aux maxima de la fonction d'orientation moléculaire dans la couche cisillée et dans la couche de post-remplissage, dans les copeaux correspondants au maximum de l'indice B et dans le centre d'épaisseur des plaques (couche de cœur). La vitesse de chauffe, qui a été fixée à 10°C/min, devrait minimiser les recristallisations au cours de la chauffe [Li *et al*, 1999^{1,2}]. Les thermogrammes ont été obtenus par cette méthode sont consignés dans la figure 3-26.

Dans les toutes les courbes, on peut observer un pic endothermique vers $T = 162^\circ\text{C}$ qui est attribué à la fusion de lamelles de la phase α [Wu *et al*, 1998]. La seule courbe qui présente un deuxième pic vers $T = 148^\circ\text{C}$ correspond à la couche cisillée de la plaque de 3mm d'épaisseur. Ce pic est attribué à la fusion des lamelles de la phase β [Wu *et al*, 1998].

Le degré de cristallinité de chaque phase se calcule avec la expression suivante :

$$\chi_i = \frac{\Delta H_i}{\Delta H_i^0} \quad (3.6)$$

où ΔH_i est l'enthalpie de fusion associée à la phase i (α ou β) et ΔH_i^0 est l'enthalpie de fusion de la phase i pour un matériau 100% cristallin ($\Delta H_\alpha^0=177\text{J/g}$, $\Delta H_\beta^0=168.5\text{J/g}$ [Li *et al*, 1999]).

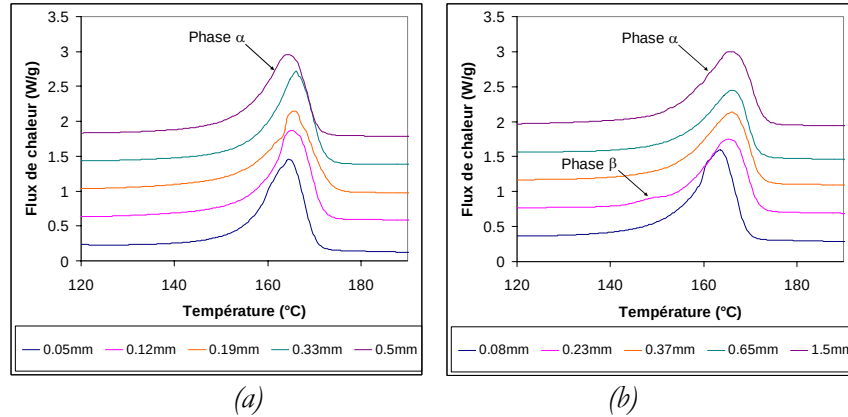


Figure 3-26. Thermogrammes à différentes profondeurs des plaques injectées d'iPP de (a) 1 mm d'épaisseur et (b) 3 mm d'épaisseur.

La détermination de ΔH_i se fait en mesurant la surface du pic de fusion de chaque phase. Comme les pics se recouvrent, une déconvolution a été faite par des fonctions doubles sigmoïdales asymétriques en utilisant le logiciel Origin (fig. 3-27). Dans la couche cisailée de la plaque de 3mm d'épaisseur, la phase β représente environ 18% de la phase cristalline. Ailleurs cette phase n'est pas détectable par DSC.

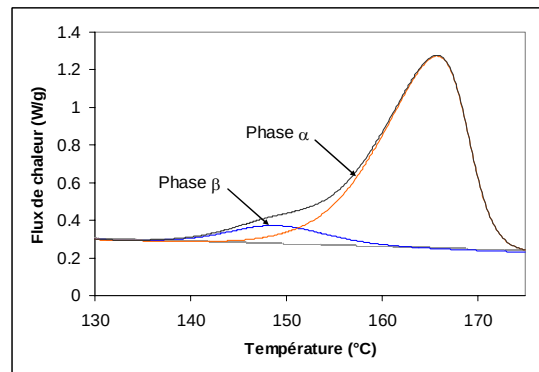


Figure 3-27. Déconvolution du thermogramme à 0.23mm de profondeur d'une plaque injectée de 3mm d'épaisseur pour déterminer la proportion de phase B présente.

2.5. SAXS

Dans les figures 3-28 et 3-29 peuvent être observés les clichés SAXS pris à travers l'épaisseur des plaques injectées. Pour des problèmes d'interférence à la surface des plaques, les analyses en SAXS n'ont pu être effectuées qu'à partir d'une profondeur de 0.15mm. Ainsi, la couche de peau n'a pas pu être observée.

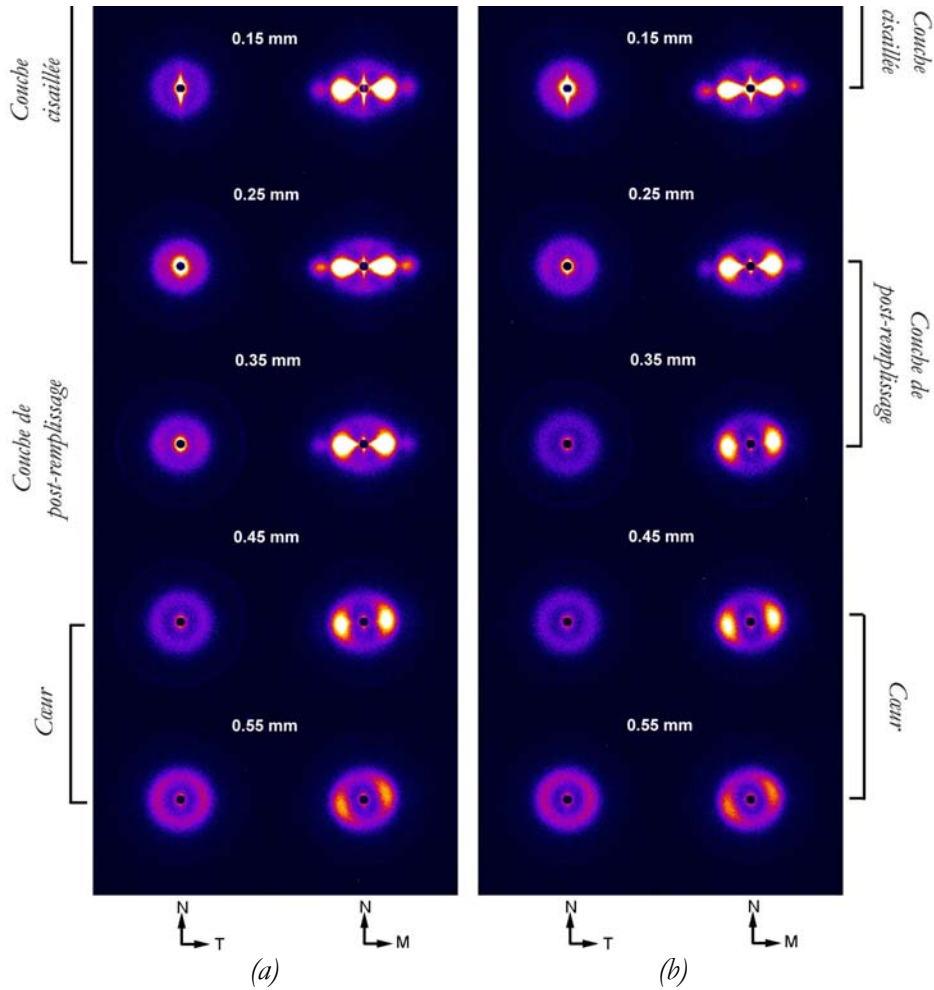


Figure 3-28. Clichés SAXS pris à différentes positions à travers l'épaisseur des plaques d'iPP injectées de 1mm d'épaisseur. (a) Temps d'injection = 1.6s, (b) Temps d'injection = 0.7s. Température du moule 40°C, Zone A.

2.5.1. Couche de cisaillement

Les clichés SAXS du plan NM de la couche cisailée de la plaque de 1mm d'épaisseur montrent deux maxima de l'intensité diffractée en forme de goutte d'eau dans la direction de l'écoulement, qui peuvent être attribués à des structures lamellaires de type kebab non-corrélées dans l'espace et qui sont perpendiculaires à la direction de l'écoulement. Ces clichés présentent aussi des taches dans la direction normale, d'intensité importante et concentrée, qui pourraient être attribuées à la présence des fibrilles dans cette couche [Samon *et al.*, 2000]. Ceci et la forte orientation de l'axe cristallographique b dans la direction perpendiculaire à l'écoulement ($f_{bM} = -0.44$) nous permettent de penser que cette couche est constituée de structures de type shish-kebab. L'échantillon de 3mm d'épaisseur présente également, dans cette couche, une périodicité plus importante des lamelles dans la direction perpendiculaire à la direction de l'écoulement. La forme des taches ainsi que la faible orientation de l'axe b dans la direction perpendiculaire à l'écoulement ($f_{bN} = -0.34$) nous amènent à penser que cette couche est composée de structures

sphérolitiques très orientées, avec une croissance préférentielle des lamelles dans le plan perpendiculaire à la direction de l'écoulement. Pour les échantillons de 1mm, l'intensité diffractée est beaucoup plus importante, et on arrive à voir deux autres maxima correspondants sans doute à un harmonique de la diffusion. Le regroupement fait dans cette direction montre les mêmes harmoniques pour l'échantillon de 3mm, mais avec une intensité beaucoup plus faible. Comme on pouvait s'y attendre, les clichés des échantillons de 1mm d'épaisseur présentent une orientation plus importante dans la direction de l'écoulement que les échantillons de 3mm d'épaisseur.

On ne voit pas en SAXS les lamelles orientées avec l'axe a dans la direction d'écoulement, sans doute parce que leur périodicité est faible [Fujiyama et Wakino, 1988 ; Weing et Herzog, 1993].

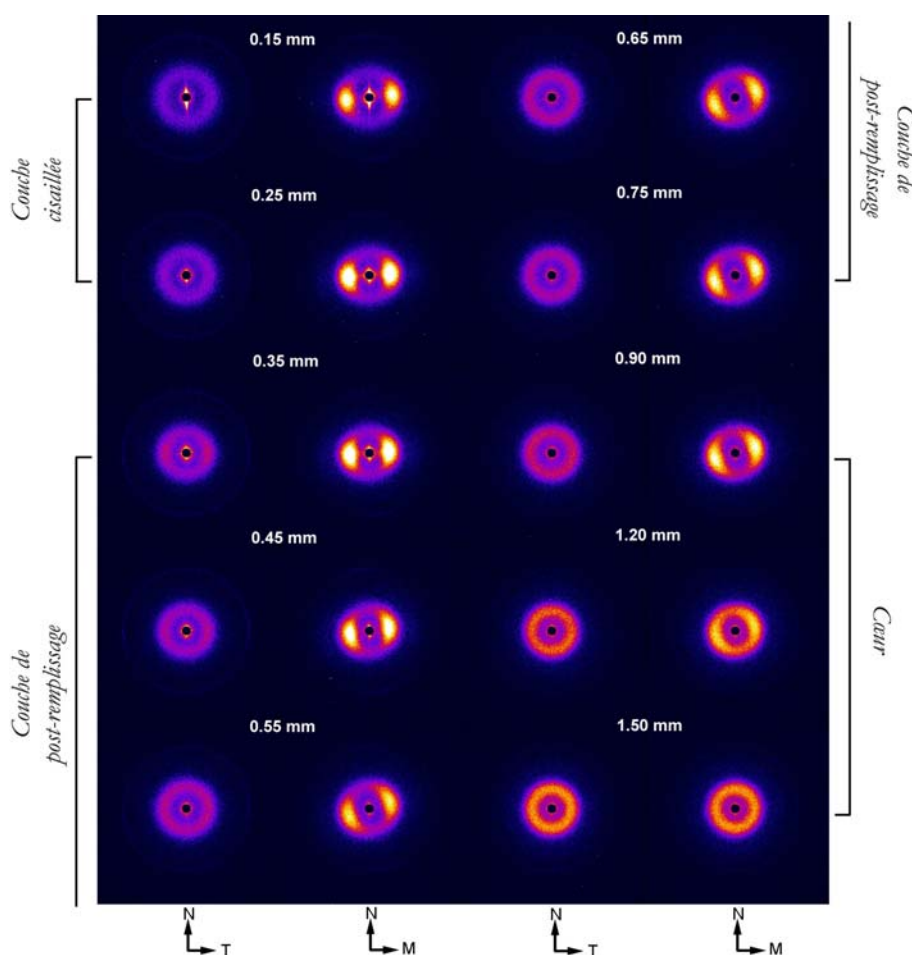


Figure 3-29. Clichés SAXS pris à différentes positions à travers l'épaisseur des plaques d'iPP injectées de 3mm d'épaisseur. Temps d'injection de 1.6s, température du moule 40°C, Zone A.

2.5.2. Couche de post-remplissage

Les clichés dans cette couche ressemblent à ceux de la couche cisailée. Dans le plan MN, les taches intenses dans la direction N commencent à être moins visibles et la diffusion dans la direction M est moins concentrée. On peut observer aussi l'inclinaison des axes locaux de symétrie vers le cœur de l'échantillon qu'on avait remarquée dans les figures de pôle. Ces diffusions peuvent être interprétées ici encore comme des shish-kebabs pour la plaque de 1mm d'épaisseur, et comme des structures sphérolitiques avec une croissance préférentielle des lamelles perpendiculaire à la direction de l'écoulement pour celle de 3mm. Le niveau d'orientation est moins important que dans la couche cisailée.

2.5.3. Couche de coeur

Les clichés pris dans le cœur des échantillons montrent que les taches dans la direction normale ont disparu. On peut associer ceci à la disparition des fibrilles ou à une concentration très faible de celles-ci [Zhu et Edward, 2004]. Les clichés des plaques de 1mm sont typiques des structures sphérolitiques anisotropes avec une fraction plus importante des lamelles croissant perpendiculairement à un axe incliné de 15° par rapport à la direction de l'écoulement. Dans le centre de l'épaisseur de l'échantillon de 3mm, les clichés correspondent à des structures sphérolitiques complètement isotropes.

2.5.4. Analyse des dimensions lamellaires

Les dimensions lamellaires (L = longue période, l_c = épaisseur cristalline, l_a = épaisseur de la zone amorphe intercristalline) ont été déterminées selon la méthodologie développée dans le chapitre 2 (§4), à partir des clichés SAXS présentés dans le paragraphe précédent.

Épaisseur cristalline dans le plan MN :

Dans la direction de l'écoulement :

L'épaisseur cristalline présente un maximum de 10.5nm dans cette direction (fig. 3-30). Celui-ci se trouve dans la couche de cisaillement, quelle que soit l'épaisseur de la plaque, que l'on ait des shish-kebabs dans celle de 1mm d'épaisseur ou des petits sphérolites dans celle de 3mm. Une fois que les efforts de cisaillement décroissent, on observe un minimum de l'épaisseur cristalline de 9nm. Celui-ci se trouve au début de la couche de coeur pour la plaque de 1mm d'épaisseur et au milieu de la couche de post-remplissage pour celle de 3mm. Enfin, l'épaisseur cristalline reste

constante (9nm) dans le cœur de la plaque de 1mm, tandis qu'elle augmente jusqu'à une valeur de 10.7nm, avec un comportement typique d'une cristallisation en conditions statiques.

Dans la direction normale :

L'épaisseur cristalline des couches soumises au cisaillement de l'échantillon de 1mm n'a pas pu être déterminée à cause des taches intenses que présentent les clichés SAXS. L'épaisseur cristalline dans le cœur est la même que dans la direction M ($l_c=8.8\text{nm}$).

Quant à la plaque de 3mm, l'épaisseur lamellaire augmente jusqu'à 10nm à une profondeur de 0.25mm. Ensuite, elle reste constante jusqu'à la fin de la couche de post-remplissage. Finalement dans le cœur, l'épaisseur cristalline croît dans les deux directions de la même façon que dans la direction M.

Epaisseur cristalline dans le plan TN

Les dimensions lamellaires dans la direction T ne peuvent pas être déterminées dans la couche cisailée des plaques de 1mm à cause du fait que les courbes regroupées ne sont pas assez définies pour faire les extrapolations requises pour calculer les fonctions d'auto-corrélation (fig. 3-31). Dans la couche de post-remplissage l'épaisseur cristalline décroît de 9.2 à 8.2nm. Finalement, elle remonte légèrement dans le cœur à une valeur de 8.6nm. Pour la plaque de 3mm, l'épaisseur cristalline dans cette direction présente un maximum de 9.7nm dans la couche cisailée. Ensuite, elle décroît à un minimum de 9.1 nm au milieu de la couche de post-remplissage. Finalement vers le cœur, son comportement est identique à celui dans la direction de l'écoulement du plan MN, augmentant jusqu'à une valeur de 12.4nm.

L'épaisseur cristalline dans la direction N de ce plan a un comportement similaire à celui dans la direction M, mais ses valeurs sont plus grandes d'environ 6nm dans toute l'épaisseur des plaques.

Epaisseur de la phase amorphe intercristalline et longue période

L'épaisseur de la phase amorphe intercristalline est assez faible et varie peu, entre 2 et 3mm pour tous les échantillons. Pour la plaque de 1mm, elle décroît de la couche cisailée vers le cœur en passant de 3 à 2nm, tandis qu'elle reste plus ou moins constante et égale à 2.5nm pour la plaque de 3mm. En conséquence, les variations de l'épaisseur cristalline sont celles de la longue période auxquelles on retranche environ 2.5nm.

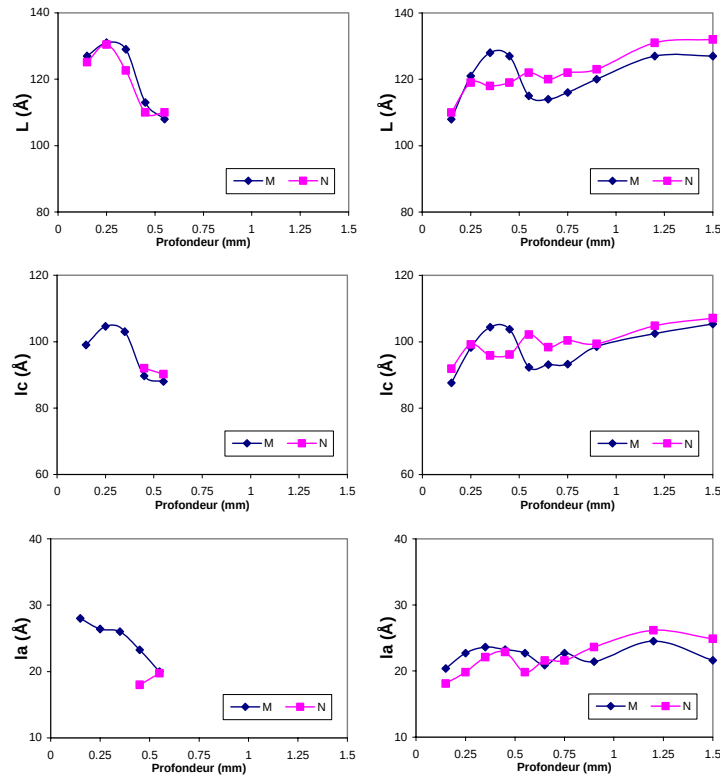


Figure 3-30. Dimensions lamellaires à travers l'épaisseur des plaques d'iPP injectées des clichés pris dans le plan MN. Température du moule = 40°C, temps d'injection = 1.6s, zone A.

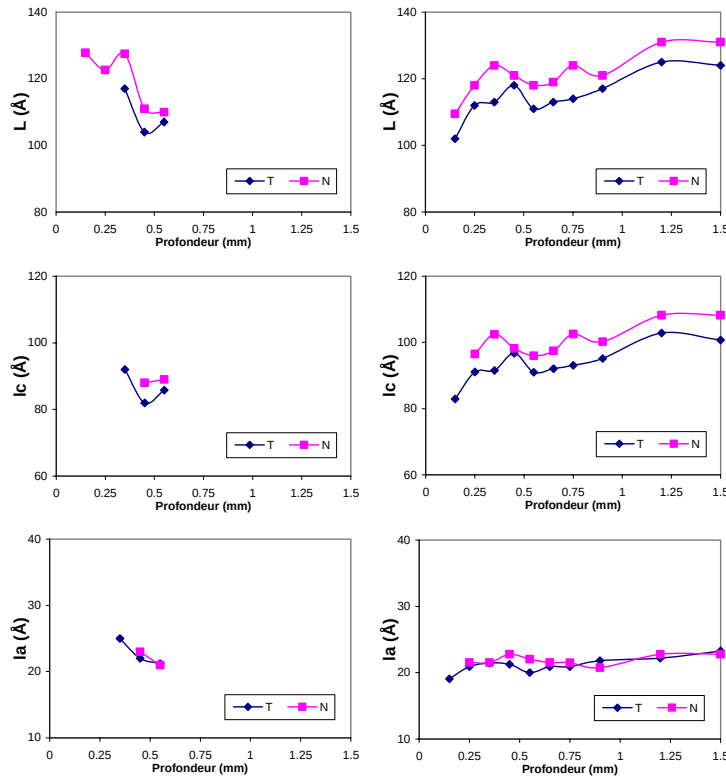


Figure 3-31. Dimensions lamellaires à travers l'épaisseur des plaques d'iPP injectées des clichés pris dans le plan TN. Température du moule = 40°C, temps d'injection = 1.6s, zone A.

2.6. Influence de la vitesse d'injection

Le fait de doubler la vitesse d'injection n'a pas une grande influence sur l'orientation moléculaire, la seule différence est la réduction de la largeur du premier pic et son déplacement vers la surface de l'échantillon (fig. 3-17 et 3-32). Cette réduction de la largeur du pic peut être logiquement interprétée comme une diminution de l'épaisseur de la couche cisailée, ce qui a été vérifié par les micrographies prises en lumière polarisée, les clichés SAXS et les figures de pôle (fig. 3-28 et annexes 1 à 4).

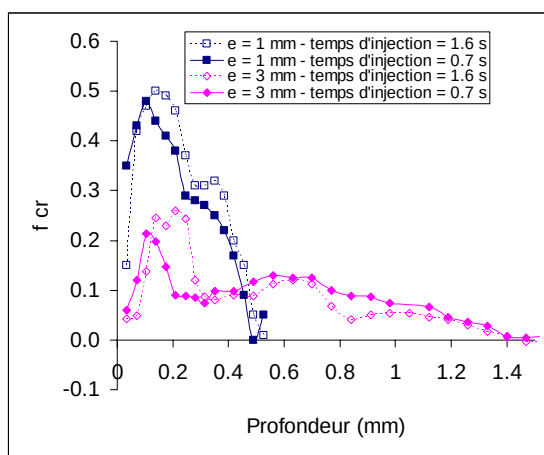


Figure 3-32. Influence du temps d'injection et de l'épaisseur sur l'orientation moléculaire de la phase cristalline à travers l'épaisseur des plaques injectées d'iPP de 1 mm et 3 mm d'épaisseur. Température du moule = 40°C, zone A.

De même, les dimensions lamellaires ne sont pas affectées par la vitesse d'injection. Par contre, elle a une incidence marquée sur la position des maximums associés (fig. 3-33). En effet, en augmentant la vitesse d'injection, ceux-ci sont décalés vers la surface, ce qui confirme les résultats précédents.

2.7. Influence de l'épaisseur

La figure 3-32 présente une comparaison des orientations moléculaires de la phase cristalline d'une plaque de 1 mm d'épaisseur et d'une autre de 3 mm d'épaisseur. Comme la vitesse d'avancement du front de matière est la même, les taux de cisaillement sont divisés par cinq. Sachant que les variations du taux de cisaillement ne semblent pas jouer un grand rôle sur les niveaux d'orientation, une influence importante de la vitesse de refroidissement (et par conséquent de la vitesse de cristallisation) peut être observée. Les simulations de l'injection prédisent un temps de solidification du cœur de l'échantillon de 3s environ pour la plaque de 1 mm d'épaisseur, et de 20s pour la plaque de 3 mm d'épaisseur.

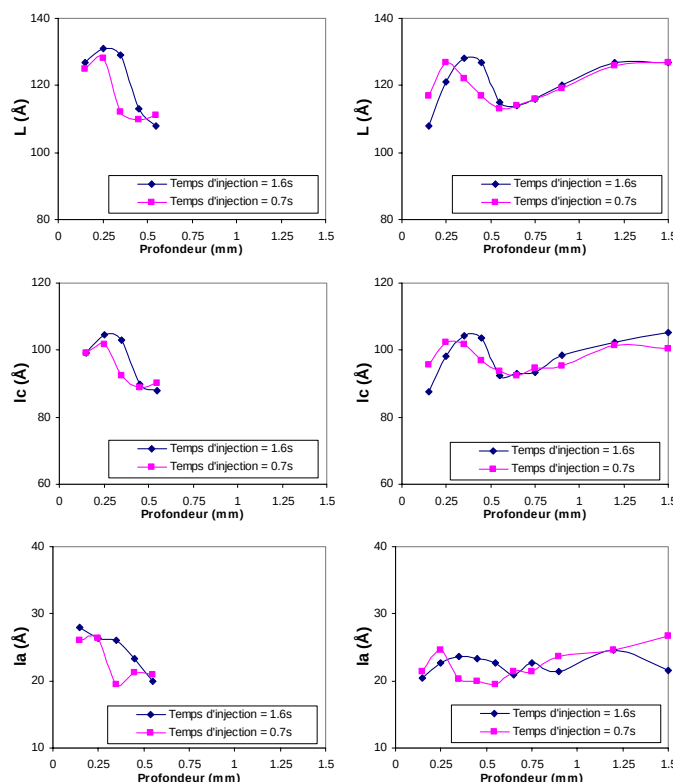


Figure 3-33. Dimensions lamellaires à travers l'épaisseur des plaques d'iPP injectées. Regroupement dans la direction M des clichés pris dans le plan MN. Température du moule = 40°C, zone A.

L'effet de l'épaisseur des plaques est également évident sur la morphologie observée par microscopie optique en lumière polarisée. La couche cisailée de l'échantillon de 1mm d'épaisseur est transparente et aucune structure sphérolitique ne peut être observée, tandis qu'elles sont facilement distinguables dans l'échantillon de 3 mm d'épaisseur (fig. 3-12 et 3-13). On peut aussi observer que la taille des sphérolites dans le cœur de la plaque de 3mm d'épaisseur est plus importante que dans l'échantillon de 1mm d'épaisseur.

Les figures de pôle et les clichés SAXS présentent la même morphologie à travers l'épaisseur des plaques des deux épaisseurs. Néanmoins, les estimations faites montrent que la fraction isotrope et le rapport entre les fractions orientées en a^* et c (a^*/c) dans les couches cisailée et de post-remplissage étaient beaucoup plus importants dans la plaque de 3mm d'épaisseur que dans celle de 1mm (Tableau 3-2).

L'épaisseur a une grande influence sur la formation de la phase β . On a pu observer que pour les mêmes conditions d'injection, la phase β n'est pas détectable par DSC dans la plaque de 1mm d'épaisseur, alors qu'elle représente environ 18% de la phase cristalline dans celle de 3mm (§2.4).

2.8. Influence de la distance d'écoulement

En comparant l'évolution de l'orientation moléculaire dans l'épaisseur des zones A et B, on peut observer que le niveau d'orientation moléculaire est plus ou moins le même de la surface à la couche cisailée, et qu'ensuite, elle décroît vers le coeur de façon plus prononcée dans la zone B que dans la zone A (fig. 3-34). On peut noter aussi que dans la zone B, le pic correspondant à la couche cisailée est moins large (couche plus mince puisque le remplissage est pratiquement terminé) et qu'il est déplacé vers la surface de l'échantillon. Cette observation a été également confirmée par les micrographies prises en lumière polarisée.

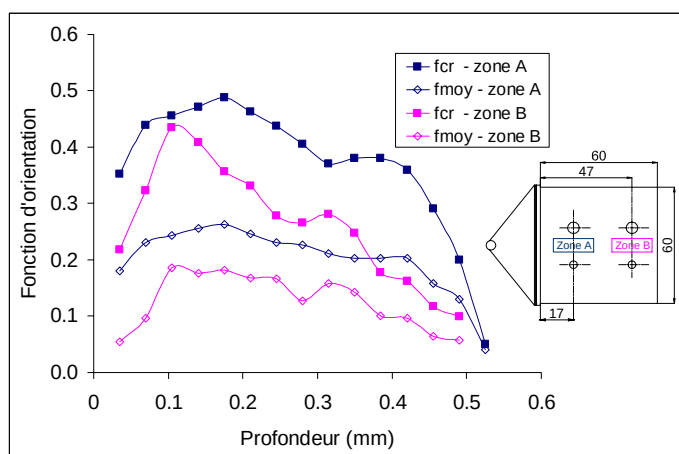


Figure 3-34. Influence de la distance d'écoulement sur l'orientation moléculaire de la phase cristalline à travers l'épaisseur des plaques injectées d'iPP de 1 mm et 3 mm d'épaisseur. Température du moule = 40°C, temps d'injection = 1.6s.

Le niveau d'orientation moléculaire moins important dans la zone B peut être expliqué par le fait que la haute viscosité du polymère génère des pertes de pression qui font que l'effet du post-remplissage est moins important lorsque la distance d'écoulement augmente. Ceci est en accord avec les mesures des retraits réalisées tout le long de la distance d'écoulement.

2.9. Influence de la température du moule

En changeant la température du moule de 20°C à 40°C, aucune variation significative de l'orientation moléculaire n'a pu être observée, pas même dans la peau. Une variation de température de cette amplitude ne change pas de façon radicale la vitesse de refroidissement du polymère. Il a été montré qu'elle a plus d'influence sur la relaxation des contraintes et les retraits au moulage, que sur le niveau d'orientation moléculaire [Jansen *et al.*, 1998 ; Bushko et Stokes, 1995].

2.10. Récapitulatif des morphologies rencontrées

Un récapitulatif des morphologies rencontrées est consigné dans la figure 3-35.

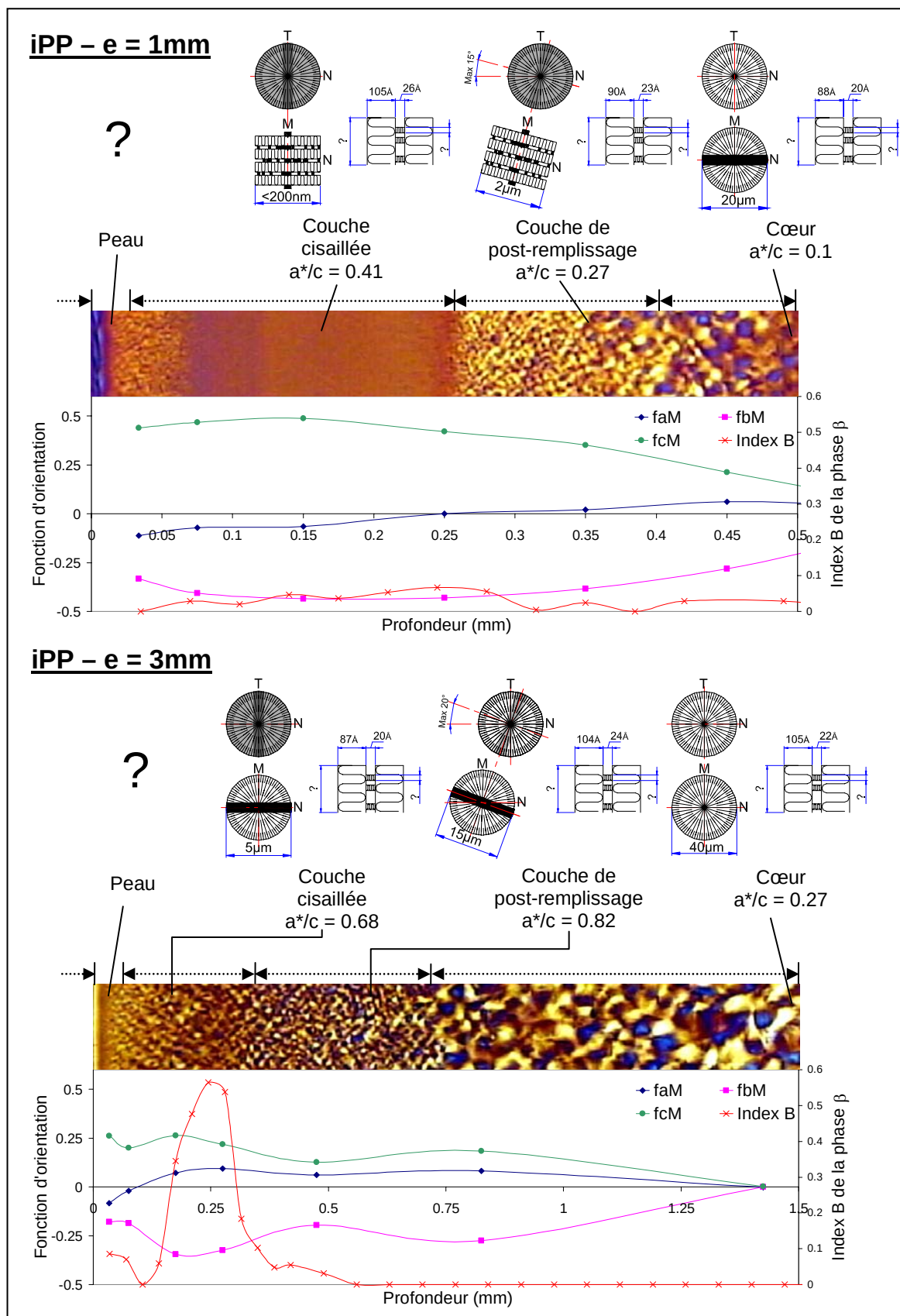


Figure 3-35. Récapitulatif des morphologies rencontrées dans les plaques injectées en iPP de 1mm et 3mm d'épaisseur.

3. Morphologies induites dans le PEhd injecté

Tous les échantillons pour les mesures ont été prélevés dans l'axe de symétrie des plaques, à 17mm du seuil d'injection (zone A, chapitre 2 §3.1.2). Cette zone a été choisie en raison de l'épaisseur plus importante de la couche cisailée et de l'effet plus marqué du post-remplissage (§2.8).

La coupe microtomique du PEhd de haut poids moléculaire (PE B) n'a pas été possible avec notre appareil à microtome, notamment parce que les couches de polymère se délaminent sous l'effet des efforts de coupe. Ce phénomène peut d'ailleurs facilement être mis en évidence lors de la découpe des bouteilles de PET injectées soufflées où la structure ressemble à un feuilleté [Marco, 2002]. Ainsi, les mesures d'orientation moléculaire n'ont été réalisables que sur le PEhd de bas poids moléculaire (PE A). Les écarts sensibles avec les mesures WAXS avec faisceau synchrotron ont pu être notés sans que la cause ne soit vraiment identifiée : effet de la coupe microtomique ou plus probablement conséquence de la technique de déconvolution ?

Nous avons alors choisi de ne présenter que les mesures WAXS avec faisceau synchrotron, réalisées sur les deux PEhd, afin d'éviter la coupe. Nous regrettons de ne pas avoir eu accès à l'orientation de la phase amorphe pour le PEhd de masse molaire élevée, l'orientation de la phase amorphe du PEhd de masse molaire basse restant faible comme pour le PP étudié.

La détermination des morphologies cristallines induites a été effectuée à partir :

- des micrographies prises en microscopie optique en lumière polarisée,
- des figures de pôle des plans *110*, *200* et *020* et des fonctions d'orientation d'Hermans des trois axes cristallographiques, déterminées à partir des figures de pôle,
- des clichés SAXS.

La description des morphologies cristallines est donnée pour les temps d'injection longs (1.6s environ), dans chaque couche caractéristique dans l'épaisseur d'une pièce injectée : la peau, la couche solidifiée pendant le remplissage, celle solidifiée lors du post-remplissage et le cœur. L'influence de la vitesse d'injection sera présentée ensuite.

3.1. PE A – plaque de 1mm d'épaisseur

La micrographie dans l'épaisseur (fig. 3-36) permet de bien distinguer la couche solidifiée pendant le remplissage (couche cisailée) qui est transparente. La densité des germes cristallins y

est très grande, et les espèces cristallines non visibles n'ont sans doute pas une taille supérieure à 200nm.

La peau possède une épaisseur d'environ 40 μ m et laisse apercevoir en son sein des espèces visibles d'une taille inférieure au micromètre. Les entités apparentes dans la couche solidifiée pendant le post-remplissage augmentent de taille progressivement vers le cœur pour atteindre environ 2 μ m.

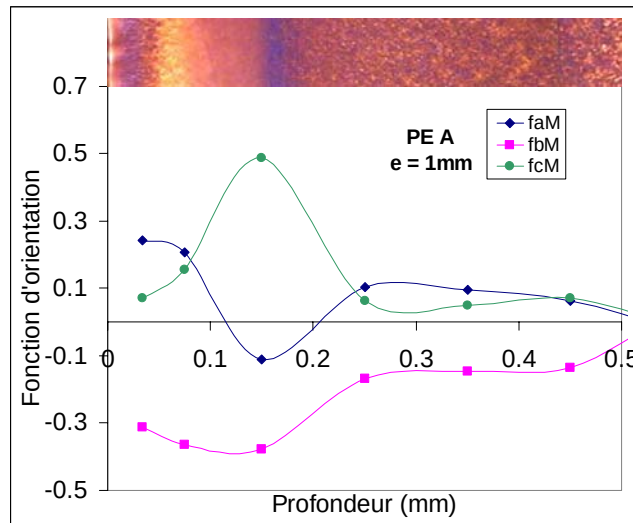


Figure 3-36. Fonctions d'orientation des différents axes cristallographiques dans la direction de l'écoulement à travers l'épaisseur d'une plaque de 1mm d'épaisseur injectée en PE A. Superposition d'une micrographie prise en lumière polarisée. Température du moule = 40°C, temps d'injection = 1.6s, zone A.

3.1.1. Couche de peau

La figure de pôle du plan 020 montre une diffraction importante dans l'équateur, donc une croissance des lamelles normalement à la direction de l'écoulement, avec des maxima dans les directions transversale et normale (fig. 3-37). La valeur de f_{bM} valant -0.33 (fig. 3-38) laisse penser que la morphologie est constituée de sphérolites avec une croissance préférentielle des lamelles perpendiculairement à la direction de l'écoulement, ce qui n'a pu malheureusement être confirmé par un cliché SAXS, impossible à obtenir en peau à cause des réflexions parasites dans la surface.

La figure de pôle du plan 200 exhibe une diffraction dans le méridien (Plan MN), mais avec un maximum d'intensité dans la direction de l'écoulement ; ce qui est confirmé par une orientation prépondérante en a dans la direction machine de 0.26. Sachant que la figure de pôle présente

une diffraction en X, la morphologie de la couche de peau peut être associée à des sphérolites avec des lamelles torsadées, générés par une cristallisation sous des efforts faibles.

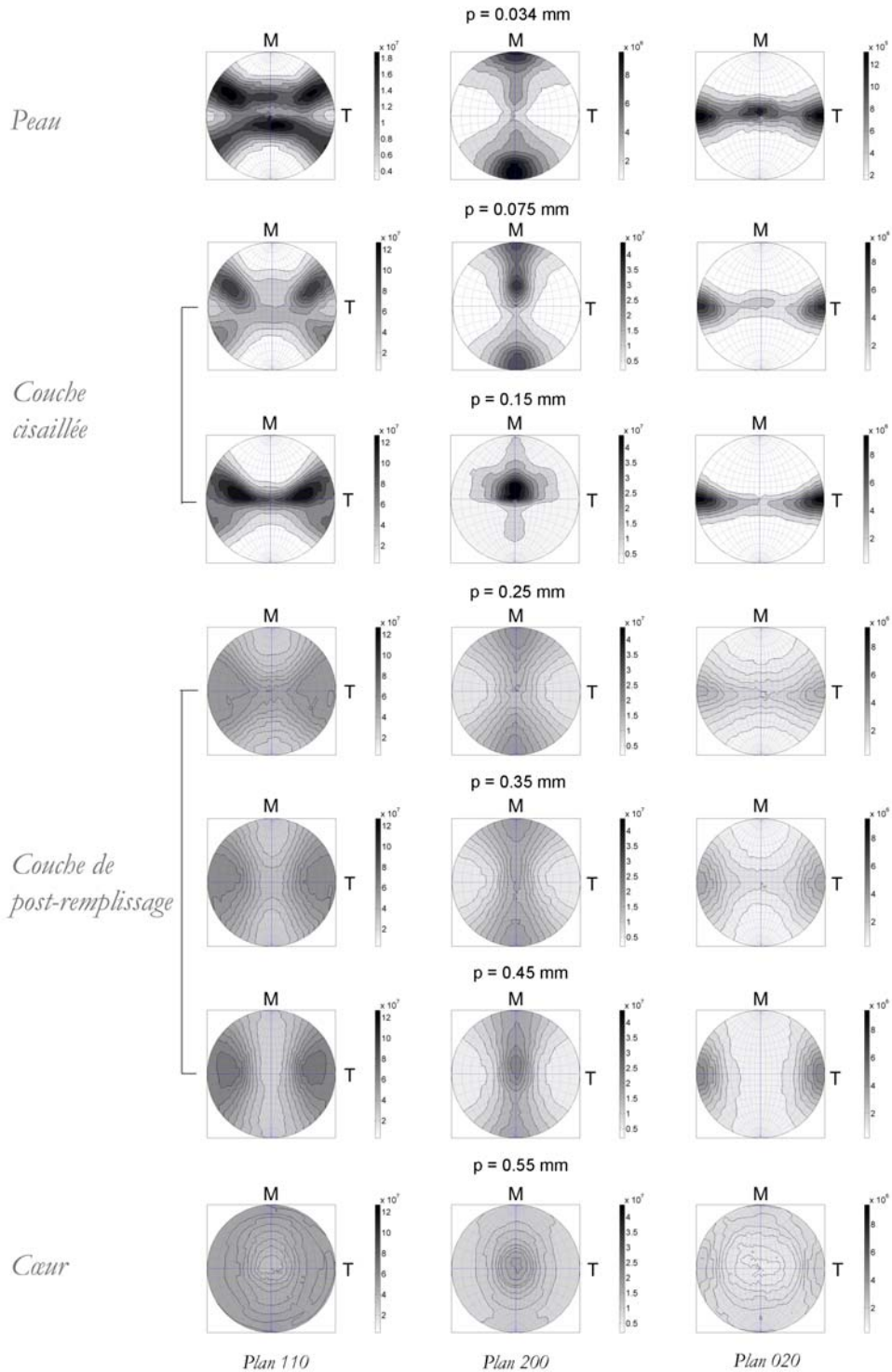


Figure 3-37. Figures de pôle obtenues par WAXS avec faisceau synchrotron à différentes profondeurs d'une plaque de 1 mm d'épaisseur injectée en PE A. Temps d'injection = 1.6s, zone A.

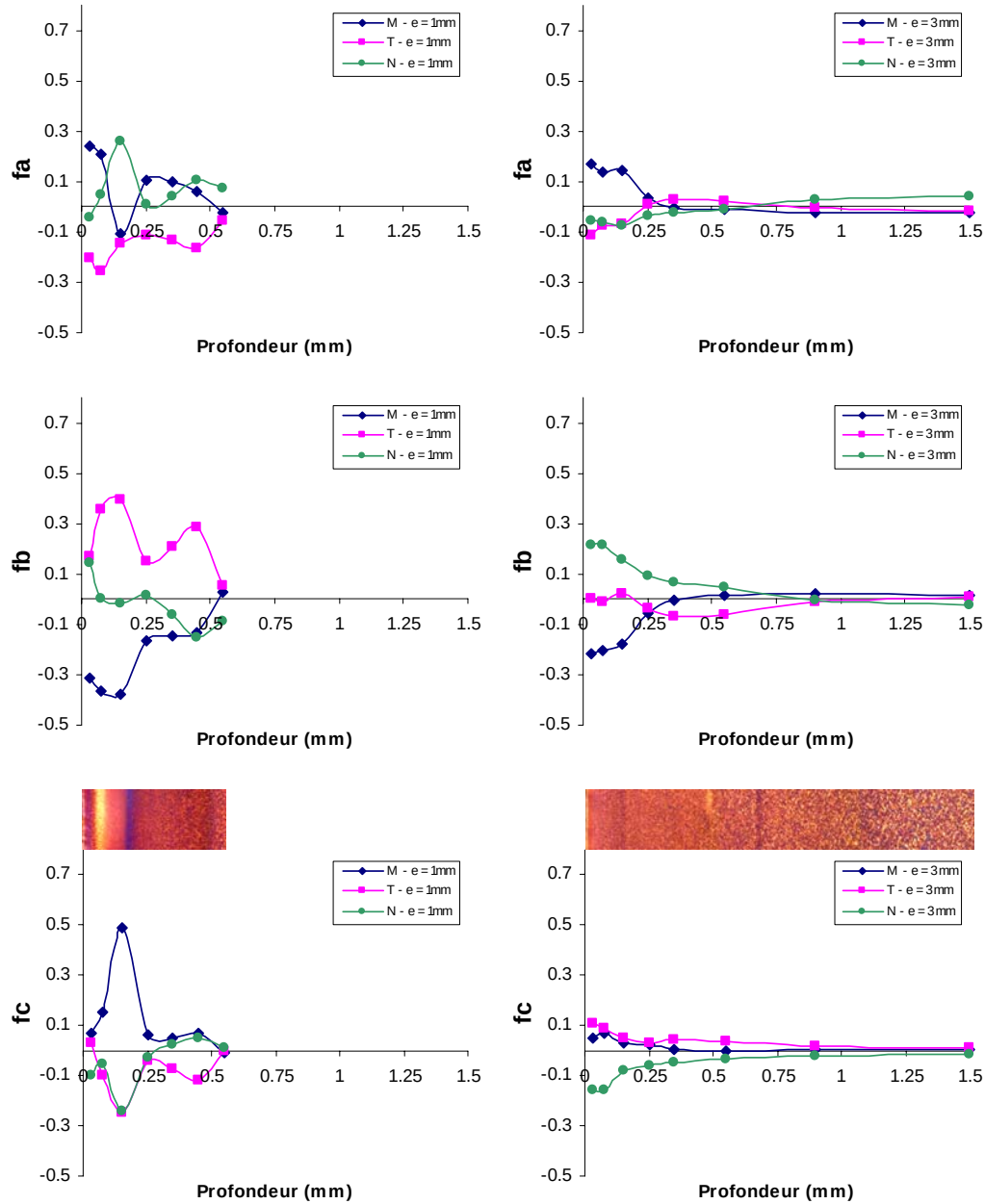


Figure 3-38. Evolution des fonctions d'orientation des différents axes cristallographiques dans la direction de l'écoulement à travers l'épaisseur pour des plaques de 1mm et 3mm d'épaisseur injectées en PE A. Superposition des micrographies prises en lumière polarisée. Température du moule = 40°C, temps d'injection = 1.6s, zone A.

3.1.2. Couche cisailée

Au milieu de la couche cisailée, à 0.15mm de la surface, la figure de pôle du plan 020 montre une forte croissance des lamelles normalement à la direction de l'écoulement ($f_{bM}=-0.4$) et principalement dans la direction transversale ($f_{bT}=0.4$). La morphologie cristalline est donc constituée de shish-kebabs, ce qui est clairement confirmé par le cliché SAXS dans le plan MN (fig. 3-39), mais avec des lamelles majoritairement dans le plan de l'écoulement, ce qui explique les taches verticales plus intenses sur la périphérie du cliché SAXS dans le plan TN.

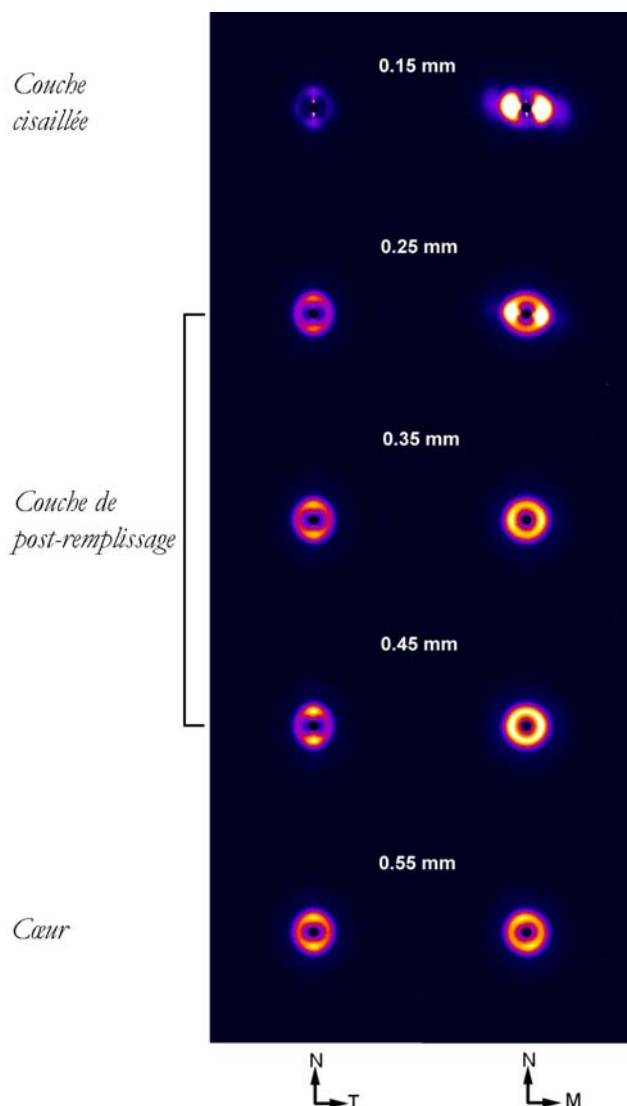


Figure 3-39. Clichés SAXS pris à différentes profondeurs d'une plaque de 1 mm d'épaisseur injectée en PE A. Temps d'injection = 1.6s, zone A.

La figure de pôle du plan 200 présente une orientation en a très forte dans une direction faisant un angle d'environ 20° avec la direction normale ($f_{aN}=0.3$), avec pour conséquence une orientation très importante des chaînes dans la direction de l'écoulement ($f_{aM}=0.5$). Dans le cas des figures de pôle du plan 110, on n'observe pas de maximum de l'intensité concentré dans l'équateur. Ceci montre que la morphologie cristalline est de type Keller-Machin I (shish-kebabs avec des lamelles torsadées), et qu'elle a été générée par une cristallisation sous des efforts élevés. Les lamelles croissent majoritairement dans la direction transversale, ce qui n'est pas étonnant compte tenu des niveaux du taux de cisaillement dans cette couche (300 s^{-1}). L'inclinaison de 20° du maximum d'intensité sur la figure de pôle du plan 200, laisse supposer que les shish-kebabs sont orientés dans la direction de l'écoulement, mais avec une inclinaison de 20° vers le cœur de l'échantillon. Ceci est confirmé par le cliché SAXS du plan MN. La valeur négative de la

fonction d'orientation de l'axe a dans la direction de l'écoulement (f_{aN}) nous laisse penser que l'angle de torsade des lamelles est inférieur à 40° (Chapitre 1 §3.5.1, fig. 1-14).

Cependant, cette morphologie K-M I générée sous des efforts de déformation élevés, existe dans une couche très étroite (0.1mm) et autour de cette couche, la morphologie passe rapidement à K-M I générée sous des efforts de déformation faibles (maximum de l'intensité diffractée du plan 200 vers M).

Les clichés SAXS de la couche cisailée exhibent des taches en forme d'aiguilles verticales qui partent de la pièce d'arrêt du faisceau (« beamstop »), aussi bien dans les plans TN que MN. Ces aiguilles peuvent être associées aux diamètres des shish, qui pourraient d'ailleurs être calculés à l'aide de la loi de Guinier [Samon *et al*, 1999], mais le temps nous a manqué.

3.1.3. Couche de post-remplissage

Cette couche commence à 0.17mm et s'étend pratiquement jusqu'au milieu de la plaque. Les figures de pôle de cette couche montrent une composante isotrope plus importante et les lamelles ne croissent plus dans le plan perpendiculaire à la direction de l'écoulement comme dans la peau et la couche cisailée, mais presque exclusivement dans la direction transversale. D'ailleurs, f_{bM} passe assez brutalement entre la couche cisailée et la couche de post-remplissage de -0.4 à -0.2, ce qui montre le passage d'une structure shish-kebab à une structure sphérolitique, et qui est confirmé par les clichés SAXS du plan MN, où une intensité forte existe continûment sur une circonférence.

Les figures de pôle des plans 020 et 200 montrent respectivement une croissance majoritaire des lamelles dans la direction transversale, ce qui expliquerait les taches verticales plus intenses dans les clichés SAXS du plan TN, et une orientation préférentielle en a dans le plan MN. On aurait donc une structure sphérolitique avec des lamelles torsadées croissant majoritairement dans la direction transversale.

3.1.4. Couche de coeur

Dans cette couche très étroite (~ 0.05 mm), les figures de pôle sont presque isotropes et les niveaux d'orientation très faibles. Cependant, les lamelles ont tendance à croître dans le plan de

l'écoulement ($f_{bN}=-0.12$), ce qui est la conséquence d'une cristallisation rapide dirigée de la surface vers le cœur.

3.2. PE A – plaque de 3mm d'épaisseur

La micrographie dans l'épaisseur (fig. 3-40) laisse penser à une structure sphérolitique dont le diamètre des sphérolites augmenterait de la peau vers le cœur en passant d'une taille inférieure au micromètre jusqu'à une dizaine de microns. Il est difficile de distinguer les différentes couches sur la micrographie ou du moins leurs limites.

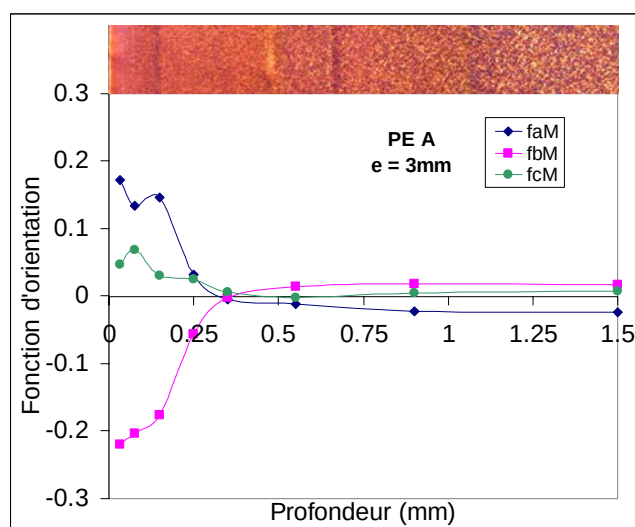


Figure 3-40. Fonctions d'orientation des différents axes cristallographiques dans la direction de l'écoulement à travers l'épaisseur d'une plaque de 3mm d'épaisseur injectée en PE A. Superposition d'une micrographie prise en lumière polarisée. Température du moule = 40°C, temps d'injection = 1.6s, zone A.

3.2.1. Couche de peau et couche cisailée

Les figures de pôle du plan 020 (fig. 3-41) montrent une intensité plus importante sur l'équateur avec un maximum dans la direction normale, donc une croissance accentuée des lamelles perpendiculairement à l'écoulement avec un maximum dans la direction normale. Les clichés SAXS (fig. 3-42) assez semblables dans les deux plans TN et MN avec des taches horizontales confirment cette morphologie et permettent d'affirmer le caractère sphérolitique de la morphologie par les marques intenses sur l'ensemble d'une circonférence.

Les figures de pôle des plans 200 indiquent clairement une orientation de l'axe a dans la direction de l'écoulement ($f_{aM}=0.15$), qui s'explique par la croissance des lamelles torsadées perpendiculairement à l'écoulement.

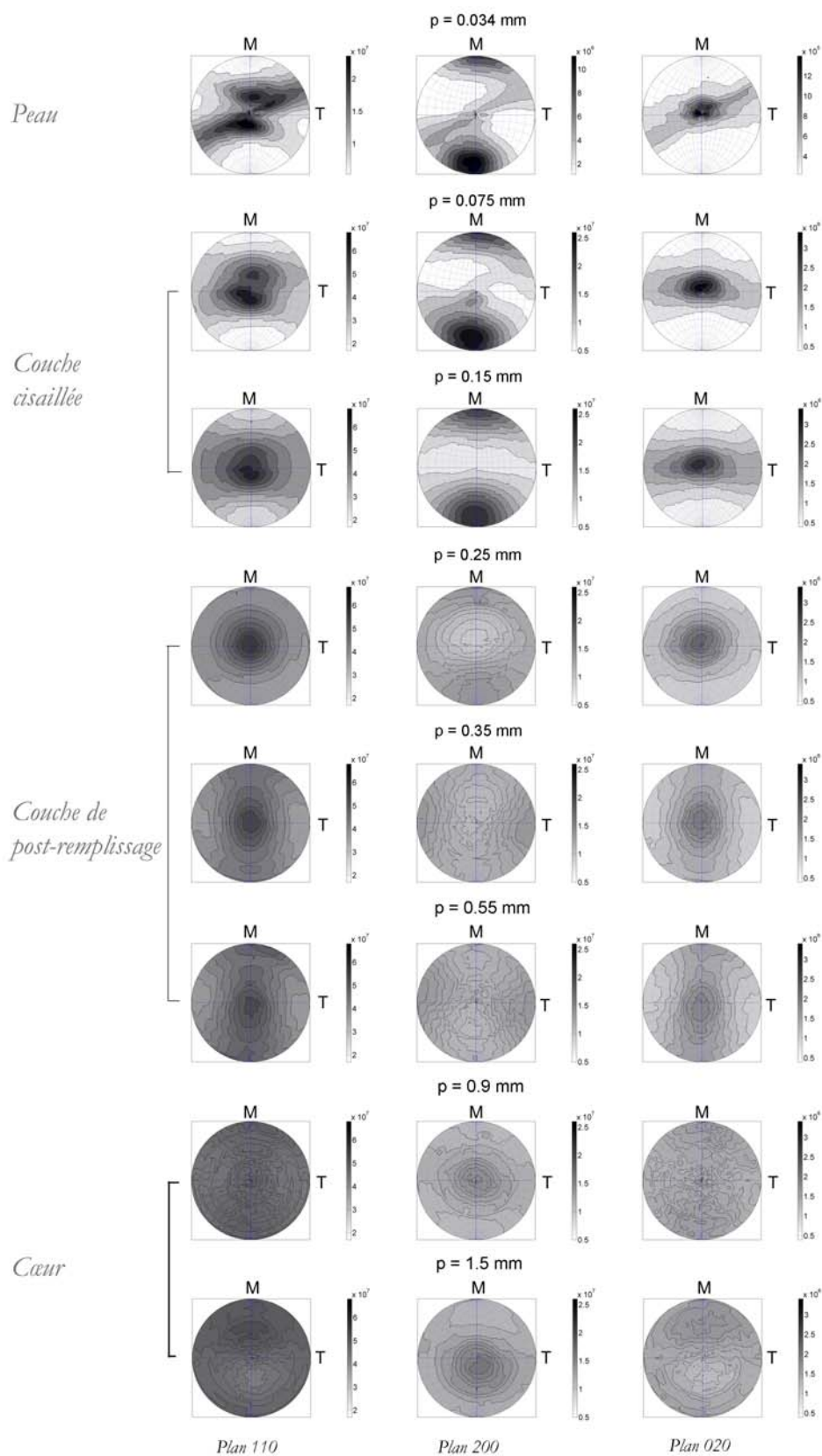


Figure 3-41. Figures de pôle obtenues par WAXS avec faisceau synchrotron à différentes profondeurs d'une plaque de 3mm d'épaisseur injectée en PE A. Temps d'injection = 1.6s, zone A.

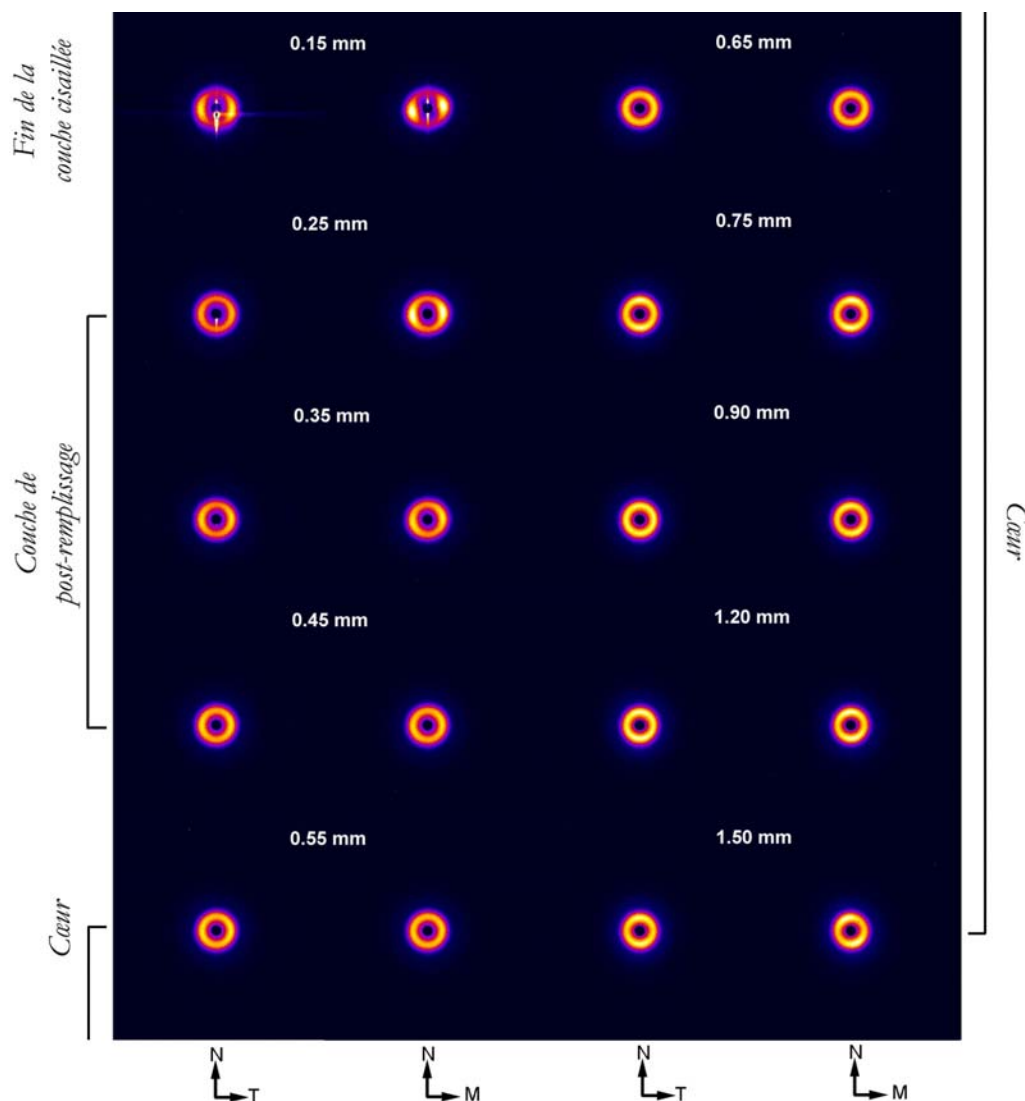


Figure 3-42. Clichés SAXS pris à différentes profondeurs d'une plaque de 3mm d'épaisseur injectée en PE A. Temps d'injection = 1.6s, zone A.

Finalement, la morphologie cristalline dans la couche de peau et dans la couche cisailée est constituée de petits sphérolites, d'un diamètre de l'ordre du micron, avec des lamelles torsadées dont la croissance s'effectue principalement dans la direction perpendiculaire à l'écoulement, en majorité dans la direction normale ; ce qui a pour conséquence des chaînes majoritairement contenues dans le plan MT ($f_N = -0.15$).

3.2.2. Couche de post-remplissage

La couche de post-remplissage commence entre 0.2 et 0.25mm et semble s'arrêter vers 0.65mm. Les orientations moléculaires sont très faibles, ce qui est confirmé par les clichés SAXS, qui sont isotropes dans les deux plans MN et TN, et qui ne laissent aucun doute sur le caractère sphérolitique de la morphologie. Cependant, une certaine continuité semble exister avec la

couche cisailée, car les lamelles continueraient à croître un peu plus dans la direction normale sans que cela ait une incidence significative sur l'orientation des axes cristallographiques a et c .

3.2.3. Couche de cœur

Cette couche, qui existe à partir de 0.8mm de la surface, peut être considérée comme isotrope. Elle est constituée de sphérolites d'environ 10 μ m de diamètre.

3.3. PE B – plaque de 1mm d'épaisseur

La micrographie en lumière polarisée dans l'épaisseur permet de distinguer clairement deux zones (fig. 3-43) :

- une zone transparente qui s'étend de la peau à environ 0.38mm, qui laisse supposer que les entités cristallines sont d'une taille inférieure à 100 ou 200nm,
- une zone constituée de petites structures dont la taille semble être de 1 μ m à cœur.

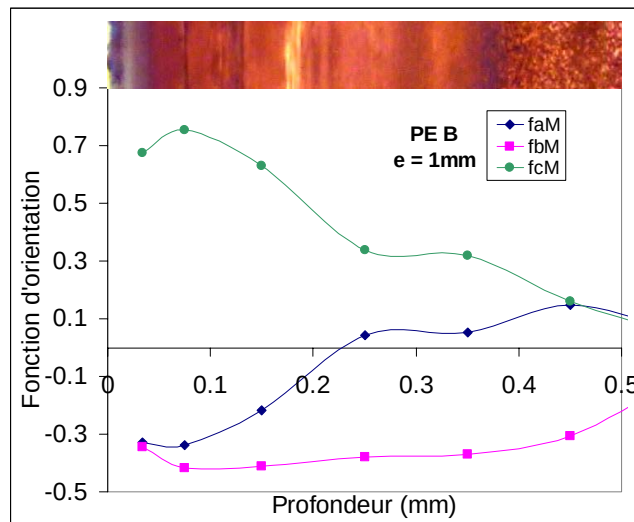


Figure 3-43. Fonctions d'orientation des différents axes cristallographiques dans la direction de l'écoulement à travers l'épaisseur d'une plaque de 1mm d'épaisseur injectée en PE B. Superposition d'une micrographie prise en lumière polarisée. Température du moule = 40°C, temps d'injection = 1.6s, zone A.

3.3.1. Couche de peau et couche cisailée

La couche de peau et la couche cisailée ne sont pas vraiment différenciables et s'étendent de la surface à 0.2mm environ. Toutes les figures de pôle (fig. 3-44) ont une intensité forte dans l'équateur : les axes cristallographiques a et b sont distribués dans le plan TN avec pour conséquence une très forte orientation des chaînes dans la direction de l'écoulement (f_{cM} varie de 0.6 à 0.8). Cette morphologie est caractéristique d'une morphologie K-M II (shish-kebabs avec des lamelles droites), ce qui est confirmé par les clichés SAXS (fig. 3-46) dans le plan MN à 0.15

mm. Sur les figures de pôle des plans 200 et 020, on peut voir que la forte orientation de l'axe a dans la direction normale ($f_{aN} \approx 0.35$, fig. 3-45), est cohérente avec une croissance privilégiée des lamelles dans la direction transversale ($f_{bT} = 0.35$).

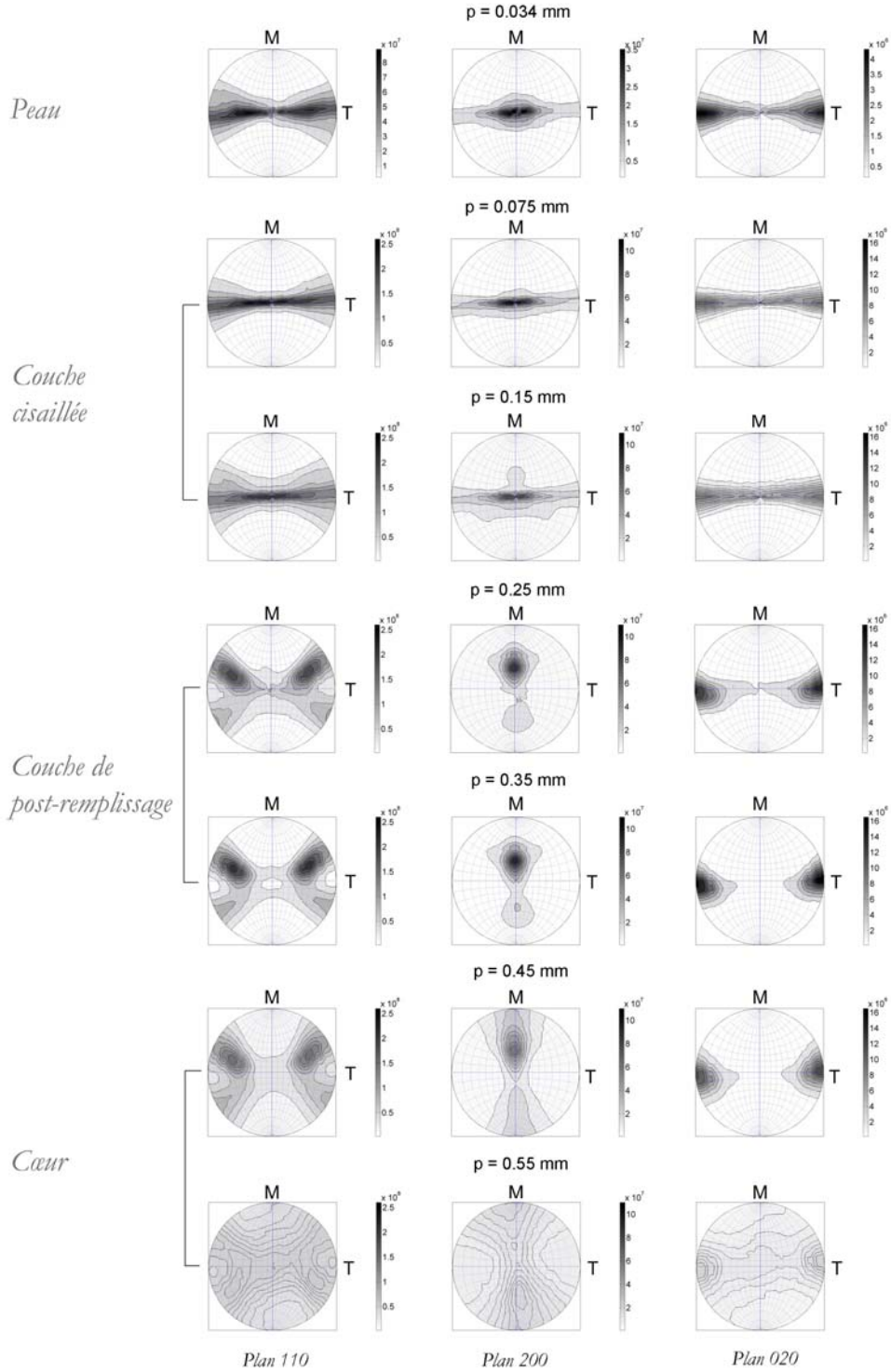


Figure 3-44. Figures de pôle obtenues par WAXS avec faisceau synchrotron à différentes profondeurs d'une plaque de 1 mm d'épaisseur injectée en PE B. Temps d'injection = 1.6s, zone A.

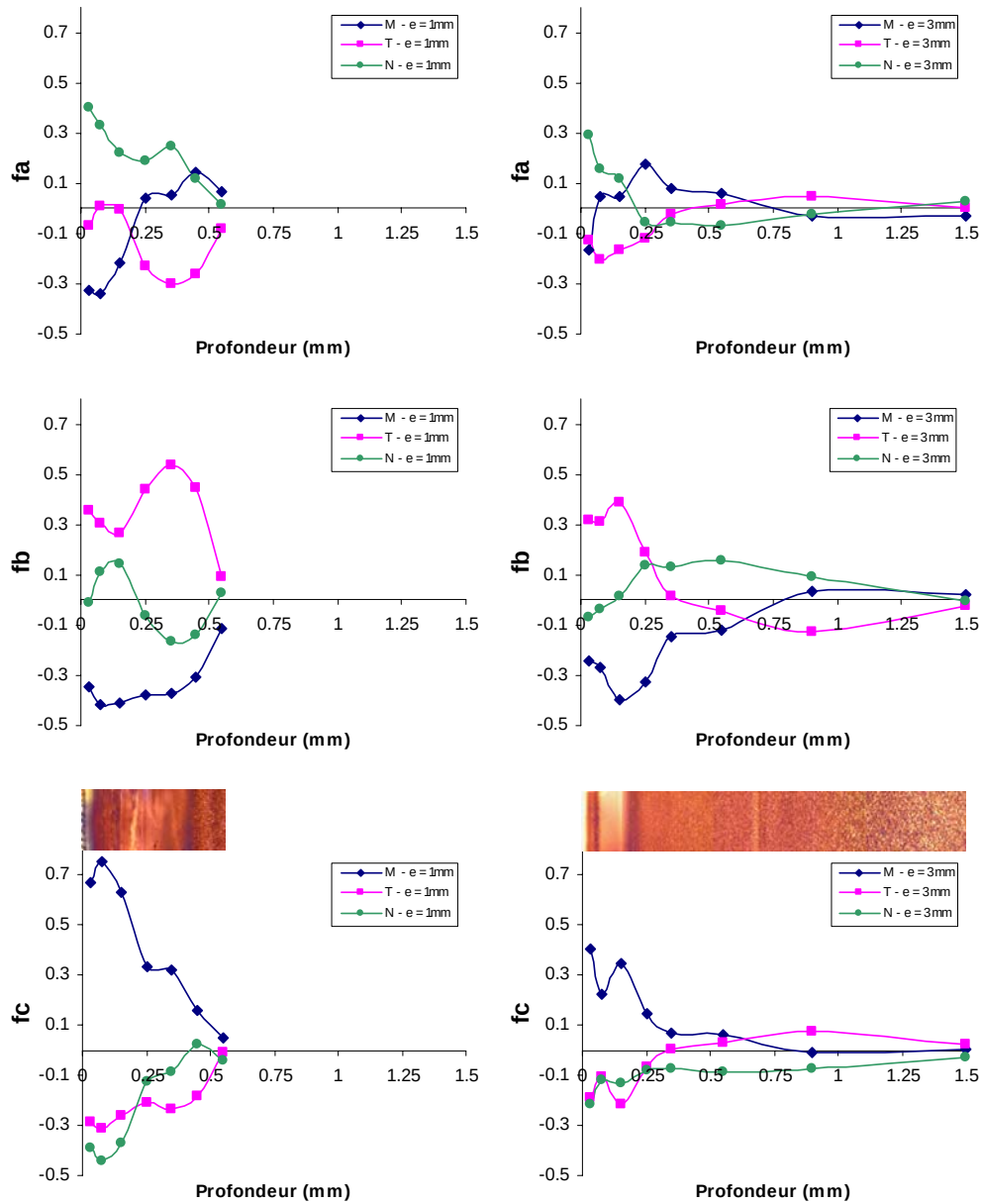


Figure 3-45. Evolution des fonctions d'orientation des différents axes cristallographiques dans la direction de l'écoulement à travers l'épaisseur pour des plaques de 1mm et 3mm d'épaisseur injectées en PE B. Superposition des micrographies prises en lumière polarisée. Température du moule = 40°C, temps d'injection = 1.6s, zone A.

3.3.2. Couche de post-remplissage

Cette couche s'étend de 0.18 à 0.36mm de la surface. La figure de pôle du plan 020 montre une croissance lamellaire toujours perpendiculaire à la direction de l'écoulement ($f_{bM}=-0.4$), mais qui est bien plus marquée dans la direction transversale ($f_{bT}=0.5$). La morphologie cristalline reste donc une morphologie en shish-kebabs, ce qui est confirmé par les trois clichés SAXS dans le plan MN. Les taches verticales sur les clichés SAXS dans le plan TN traduisent l'effet de la périodicité de lamelles dans la direction normale, due à une croissance transversale privilégiée.

Cette morphologie pourrait faire penser à une morphologie K-M II (shish-kebabs à lamelles droites), mais la baisse drastique de l'orientation de l'axe c dans la direction de l'écoulement (f_{cM} passe de 0.7 à 0.3), l'augmentation de l'orientation de l'axe a dans la direction de l'écoulement (f_{aM} passe de -0.4 à 0.2), l'inclinaison d'environ 30° du maximum de l'intensité par rapport à la normale dans la figure de pôle du plan 200 et la distribution de l'intensité dans celle du plan 020, montrent que les lamelles sont torsadées, et qu'elles ont cristallisé sous des efforts de déformation élevés.

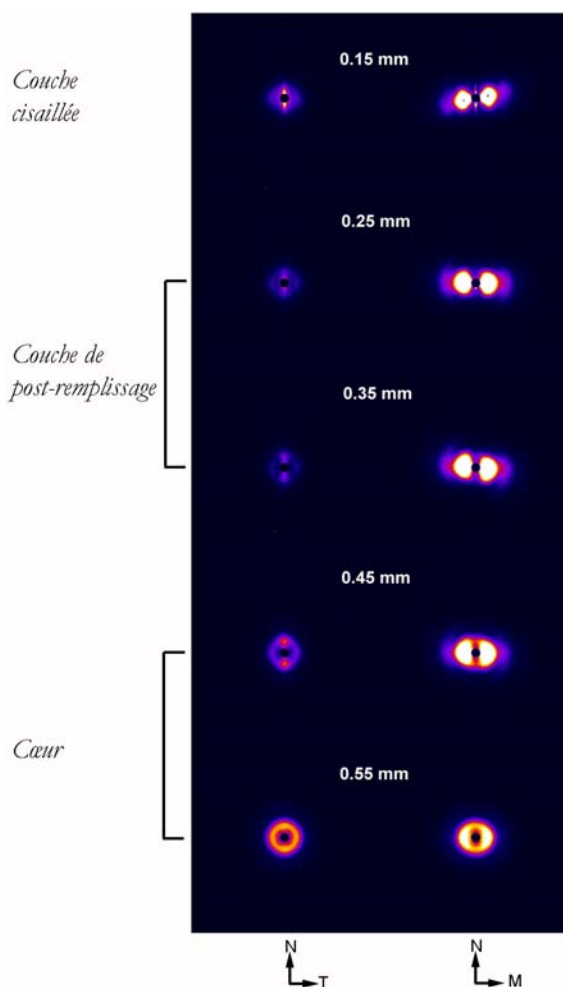


Figure 3-46. Clichés SAXS pris à différentes profondeurs d'une plaque de 1 mm d'épaisseur injectée en PE B. Temps d'injection = 1.6s, zone A.

3.3.3. Couche de cœur

La couche de cœur présente une orientation de l'axe c dans la direction de l'écoulement, qui diminue drastiquement vers le centre de la plaque. Les clichés SAXS révèlent clairement une structure sphérolitique. La croissance des lamelles, privilégiée perpendiculairement à l'écoulement et dans la direction transversale, crée des taches horizontales larges sur le cliché

SAXS du plan MN. Les figures de pôle du plan 110 , qui présentent une diffraction en forme de X, laissent supposer que les lamelles sont torsadées.

3.4. PE B – plaque de 3mm d'épaisseur

La micrographie en lumière polarisée dans l'épaisseur fait apparaître très clairement les quatre couches typiques du moulage par injection (fig. 3-47) :

- la peau avec des microstructures visibles et une épaisseur de $70\mu\text{m}$,
- la couche cisailée transparente sur environ 0.15mm
- la couche de post-remplissage qui exhibe une microstructure très fine de l'ordre du micron et avec une épaisseur de 0.44mm ,
- le cœur de 0.84mm , avec une microstructure plus grosse.

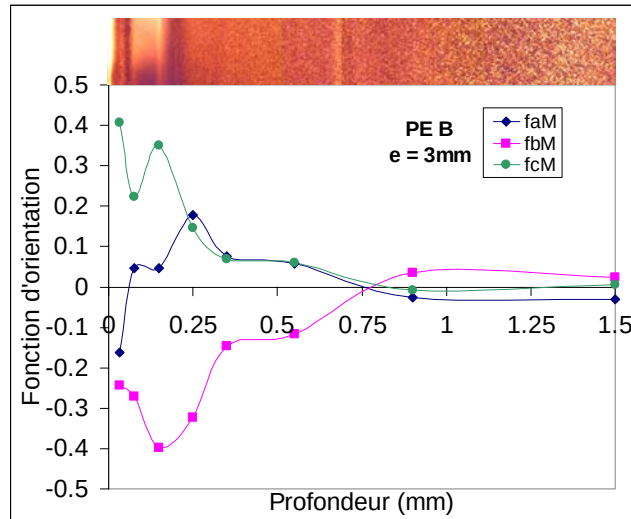


Figure 3-47. Fonctions d'orientation des différents axes cristallographiques dans la direction de l'écoulement à travers l'épaisseur d'une plaque de 3mm d'épaisseur injectée en PE B. Superposition d'une micrographie prise en lumière polarisée. Température du moule = 40°C , temps d'injection = 1.6s, zone A.

3.4.1. Couche de peau

La figure de pôle du plan 020 (fig. 3-48) montre une croissance des lamelles perpendiculairement à la direction de l'écoulement ($f_{bM} \approx -0.24$) et majoritairement dans la direction transversale. Des structures sphérolitiques fortement orientées peuvent donc être raisonnablement supposées même en l'absence du cliché SAXS.

La figure de pôle du plan 200 indique une forte orientation en a dans la direction normale ($f_{aN} = 0.3$), celle du plan 110 avec un patron en X, et la forte orientation des chaînes dans la direction de l'écoulement ($f_{aM} = 0.4$), permettant d'établir une morphologie sphérolitique à

lamelles torsadées, générée par une cristallisation sous efforts de déformation relativement élevés.

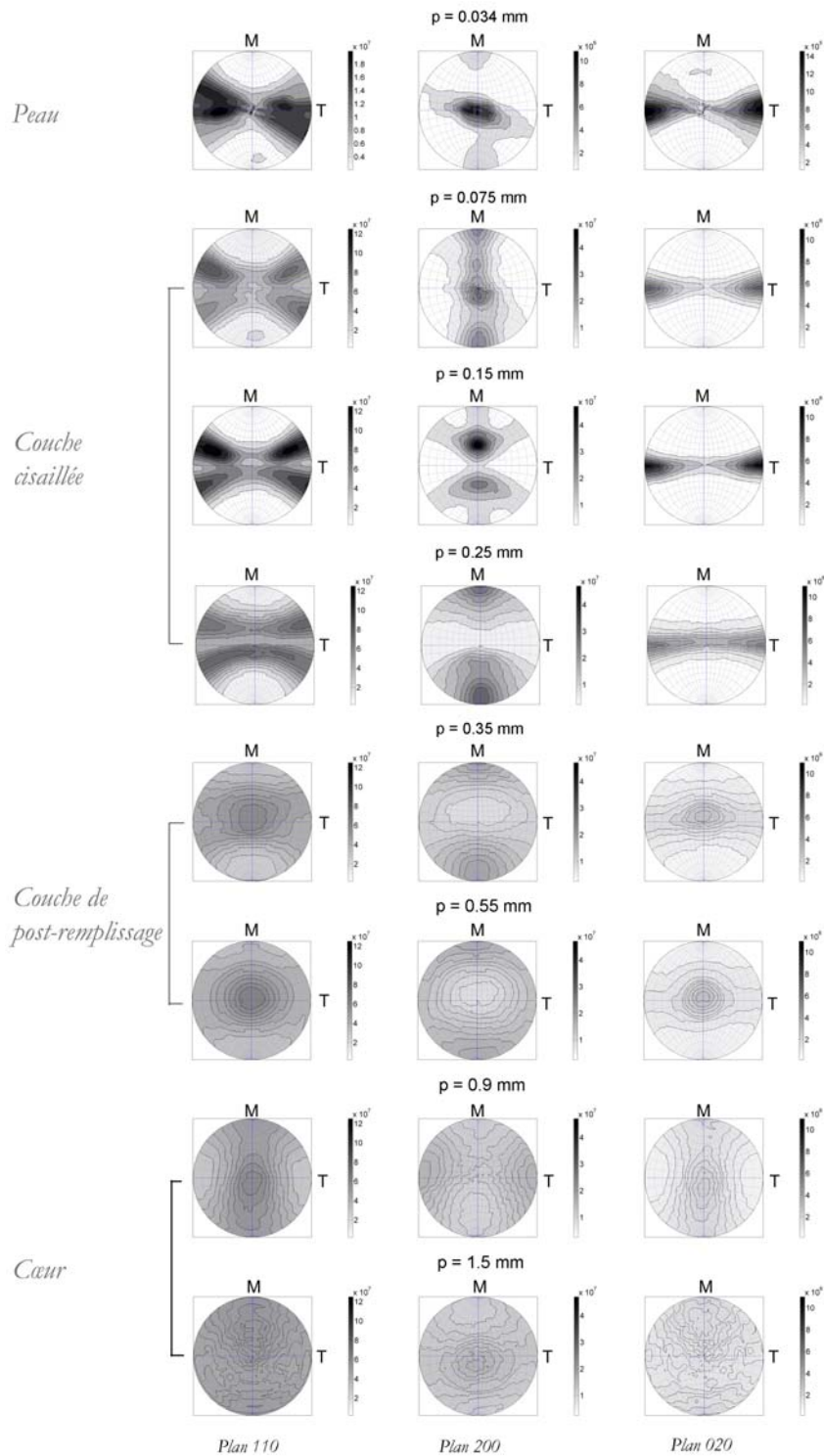


Figure 3-48. Figures de pôle obtenues par WAXS avec faisceau synchrotron à différentes profondeurs d'une plaque de 3mm d'épaisseur injectée en PE B. Temps d'injection = 1.6s, zone A.

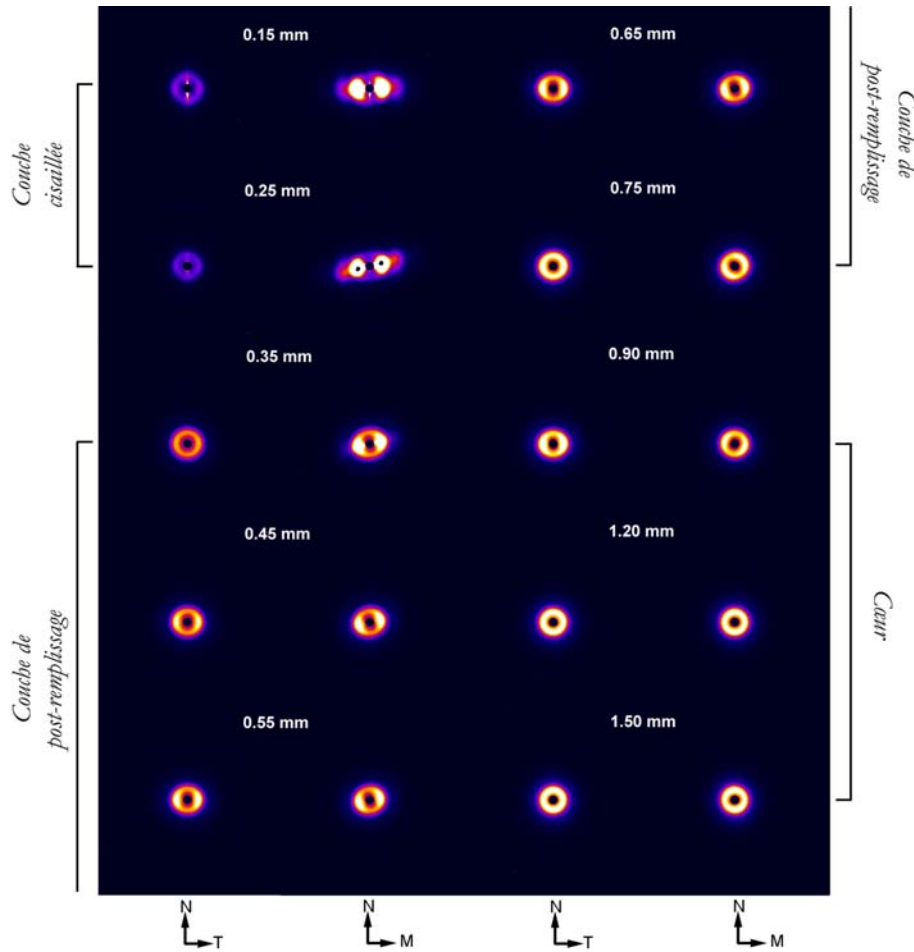


Figure 3-49. Clichés SAXS pris à différentes profondeurs d'une plaque de 3mm d'épaisseur injectée en PE B. Temps d'injection = 1.6s, zone A.

3.4.2. Couche cisailée

Les figures de pôle de cette couche sont typiques d'une morphologie K-M I (fig. 3-48), la structure en shish-kebab étant confirmée par les clichés SAXS dans le plan MN (fig. 3-49). Pour le plan 020, elles montrent un maximum dans la direction transversale, c'est-à-dire que la plupart des lamelles ont leur axe de croissance dans cette direction. Vers la fin de la couche cisailée, ces maxima disparaissent et l'axe b est alors réparti de façon uniforme dans le plan TN.

Les figures de pôle du plan 200 présentent quant à elles des variations importantes à travers cette couche :

- Au début de la couche, elles révèlent une diffraction intense à travers le plan MN avec un maximum plus important dans la direction N et deux autres moins importants dans la direction d'écoulement. Ce comportement peut être attribué à une morphologie K-M I

générée sous des efforts de cisaillement moyens. La fonction d'orientation de l'axe c dans la direction de l'écoulement montre ici un minimum (fig. 3-45).

- Au milieu de la couche, par contre, on observe deux maxima dans le plan MN, chacun formant un angle de 30° par rapport à la direction normale. Cette description correspond à une morphologie K-M I générée sous des efforts de cisaillement assez élevés. Le nombre de germes cristallins est important, la taille des kebabs est faible (<100 à 200nm), donc les lamelles sont courtes avec des angles de torsade petits. C'est ici que l'on trouve le deuxième maximum de la fonction d'orientation moléculaire de l'axe c dans la direction de l'écoulement.
- Enfin, vers la fin de la couche, les figures de pôle présentent des maxima de l'intensité diffractée dans la direction normale. La fonction d'orientation de l'axe c dans la direction de l'écoulement décroît, et le maximum de la fonction d'orientation de l'axe a apparaît ici. Ce comportement peut être associé à une morphologie K-M I formée sous des efforts de cisaillement faibles.

On peut observer quatre maxima de l'intensité dans la direction de l'écoulement dans le cliché du plan MN (fig. 3-49). Après avoir fait des regroupements dans cette direction et calculé la longue période, on a pu constater que ces deuxièmes maxima correspondaient à des harmoniques de la diffusion, et non pas à une deuxième morphologie.

3.4.3. Couche de post-remplissage

Les différences d'intensité dans les figures de pôle de la couche de post-remplissage sont moins visibles (fig. 3-48). Ainsi, les figures de pôle du plan 020 montrent une intensité plus importante dans l'équateur avec un maximum dans la direction N, alors que celles associées au plan 200 présentent des maxima dans la direction de l'écoulement. Les clichés SAXS montrent une structure sphérolitique avec des taches horizontales plus intenses dans les deux plans MN et TN à cause de la croissance des lamelles dans la direction normale. Ce comportement peut donc être attribué à une morphologie sphérolitique avec des lamelles torsadées dont une quantité plus importante croît dans la direction N. Les niveaux d'orientation des axes a et c dans la direction d'écoulement sont similaires (fig. 3-45).

3.4.4. Couche de cœur

Les clichés SAXS montrent une structure isotrope à partir de 0.65mm de la surface (fig. 3-49). L'orientation équivalente en a et en c dans la direction transverse et une croissance des lamelles un peu plus prononcée dans le plan MN laissent supposer une morphologie sphérolitique à lamelles torsadées, avec de lamelles en plus grande proportion dans la direction normale, une continuité de la couche de post-remplissage, pour finir par une isotropie complète au centre.

3.5. Analyses des dimensions lamellaires

Les dimensions lamellaires ont été déterminées selon la méthodologie décrite dans le chapitre 2 au § 4.2.3. Des regroupements horizontaux sur les clichés SAXS dans le plan MN permettent de déterminer les dimension lamellaires dans la direction de l'écoulement, soit l'épaisseur des kebabs ou épaisseur cristalline (l_c), ainsi que les épaisseurs de la zone amorphe intercristalline (l_a) (fig. 3-50).

Pour chaque PE, on peut d'abord observer que les distances lamellaires ne semblent quasiment pas dépendre de la distance à la surface du polymère. Les épaisseurs de la zone amorphe intercristalline n'augmentent que très légèrement pour les plaques de 3mm :

- 35 à 40Å pour le PE A
- 40 à 45Å pour le PE B

et sont constantes pour les plaques de 1mm :

- 35Å pour le PE A
- 40Å pour le PE B.

L'augmentation de l'épaisseur cristalline est beaucoup plus importante avec la distance à la surface, ce qui peut s'expliquer par le fait qu'une vitesse de refroidissement moins grande favorise l'épaississement des lamelles. Ces épaisseurs passent pour les plaques de 3mm de :

- 150 à 180Å pour le PE A
- 170 à 200Å pour le PE B

et pour les plaques de 1mm de :

- 150 à 160Å pour le PE A
- 170 à 178Å pour le PE B

Les regroupements verticaux donnent des résultats analogues lorsque on peut les faire.

Finalement, l'augmentation de la masse molaire génère des épaisseurs des lamelles plus importantes.

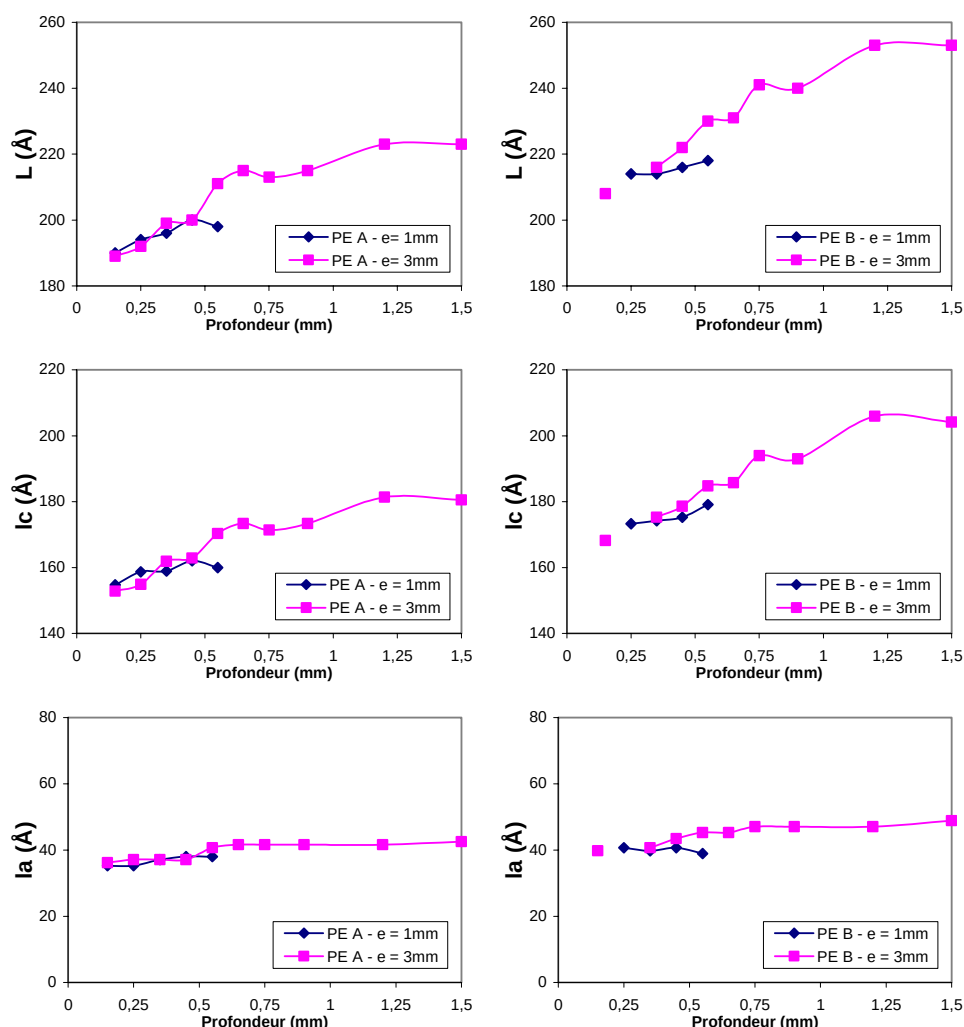


Figure 3-50. Dimensions lamellaires à travers l'épaisseur des plaques de 1mm et 3 mm d'épaisseur injectées en PE A et PE B. Regroupement horizontal des clichés pris dans le plan MN. Temps d'injection = 1.6s, zone A.

3.6. Influence de la vitesse d'injection.

Comme dans le cas du PP, doubler la vitesse d'injection, autrement dit doubler les taux de cisaillement, n'a pas une grande influence sur les morphologies et le niveau d'orientation moléculaire. L'augmentation de la vitesse d'injection décale les courbes vers la surface des plaques et réduit l'épaisseur de la couche solidifiée pendant le remplissage, sans changer de façon significative le niveau d'orientation (fig. 3-51) ou la morphologie (Annexes 5 à 12). Ce résultat est cohérent avec les observations de la microstructure en lumière polarisée.

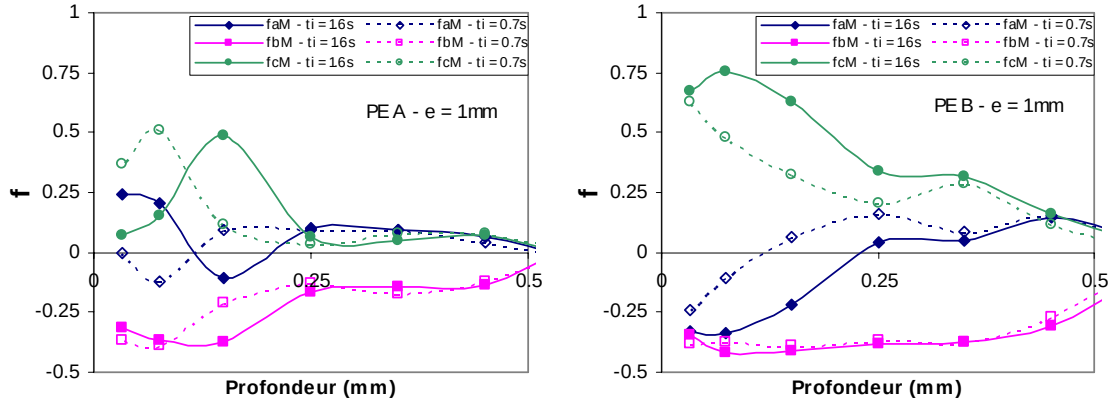


Figure 3-51. Influence de la vitesse d'injection sur les fonctions d'orientation moléculaire dans la direction de l'écoulement à travers l'épaisseur des plaques de 1mm d'épaisseur injectées en PE A et PE B. Temps d'injection = 0.7s et 1.6s. Température du moule = 40°C, zone A.

3.7. Influence de la masse molaire

Comme on pouvait s'y attendre, l'augmentation de la masse molaire a une forte influence sur les niveaux d'orientation (fig. 3-52) et les morphologies :

- les niveaux d'orientation moléculaire augmentent et la position de leurs maximums est décalée vers la surface en augmentant la masse molaire,
- des shish-kebabs à lamelles droites (K-M II) n'ont pu être obtenus qu'avec le PE B. Ces structures sont présentes dans toutes les couches, sauf dans le cœur, pour la plaque de 1mm d'épaisseur,
- des shish-kebabs apparaissent dans les couches de peau et cisailées des plaques de 1mm des deux polymères, dans la couche cisailée des plaques de 3mm d'épaisseur de PE B, et dans la couche de post-remplissage de la plaque de 1mm de PE B. Par contre, ils sont absents dans la plaque de 3mm de PE A.

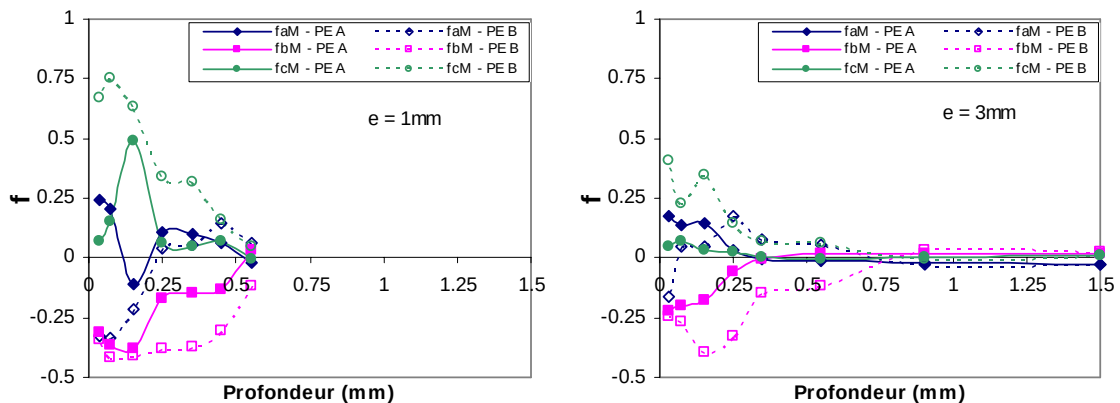


Figure 3-52. Influence de la masse molaire sur les fonctions d'orientation moléculaire dans la direction de l'écoulement à travers l'épaisseur des plaques de 1mm et 3mm d'épaisseur, injectées en PE A et PE B. Temps d'injection = 1.6s, température du moule = 40°C, zone A

3.8. Influence de l'épaisseur

La diminution de l'épaisseur d'un facteur trois a un effet qui semble encore plus important que le doublement de la masse molaire, autant sur la présence ou non des shish-kebabs que sur les morphologies de type K-M II, et sur les niveaux d'orientation moléculaire (fig. 3-52).

Enfin, la vitesse de refroidissement joue un rôle déterminant en limitant les relaxations des polymères, tout comme le fait une augmentation de la masse molaire. Pour l'apparition des shish-kebabs K-M I ou K-M II existe-t-il une relation entre une mesure du temps de relaxation du polymère (τ_w par exemple), $\dot{\gamma}$ et la vitesse de refroidissement $\frac{dT}{dt}$ qui est directement liée à l'épaisseur des plaques injectées ?

3.9. Récapitulatif des morphologies rencontrées

Un récapitulatif des morphologies est présenté dans les figures 3-53 et 3-54.

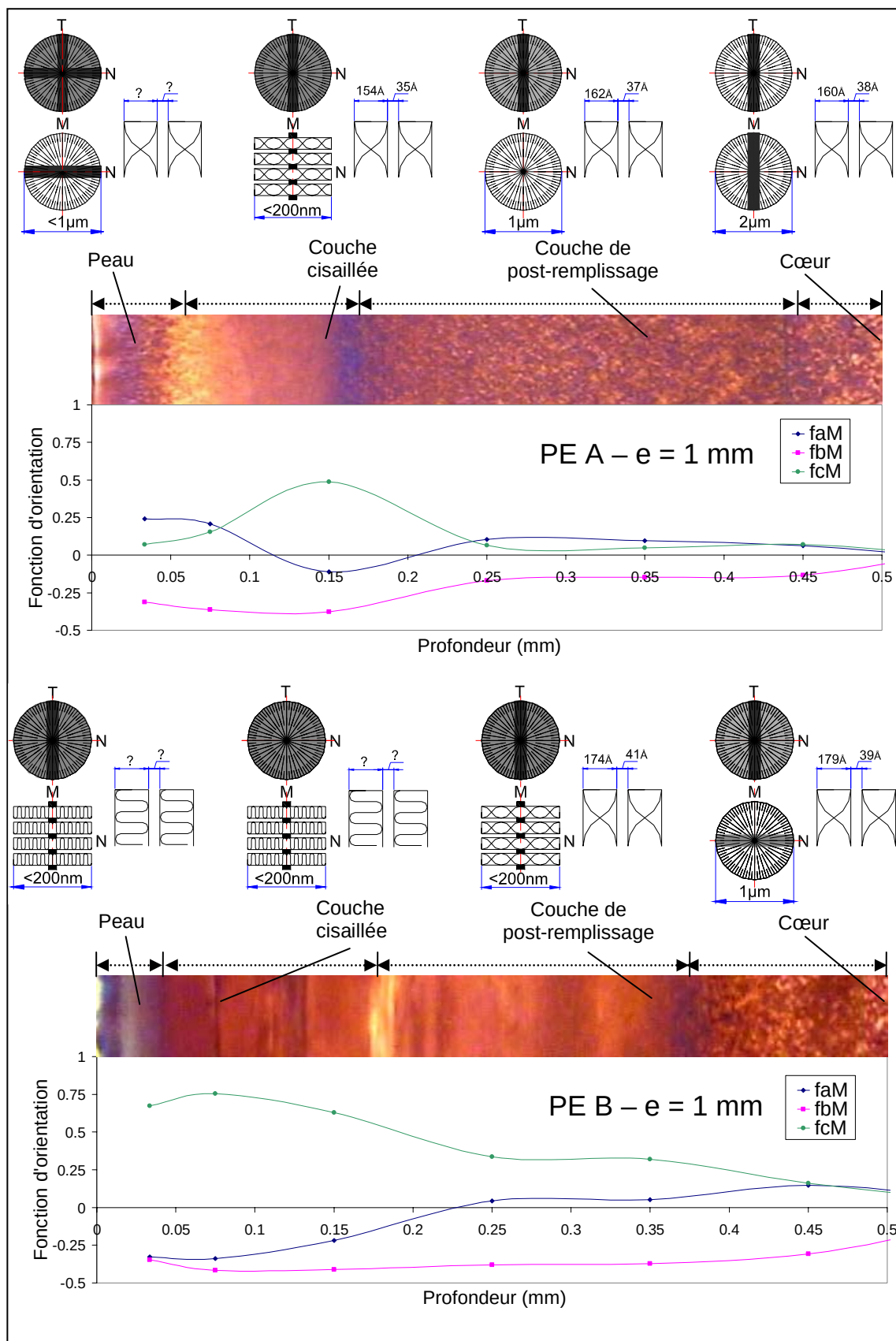


Figure 3-53. Récapitulatif des morphologies rencontrées dans les plaques de 1 mm d'épaisseur injectées en PE A et PE B.

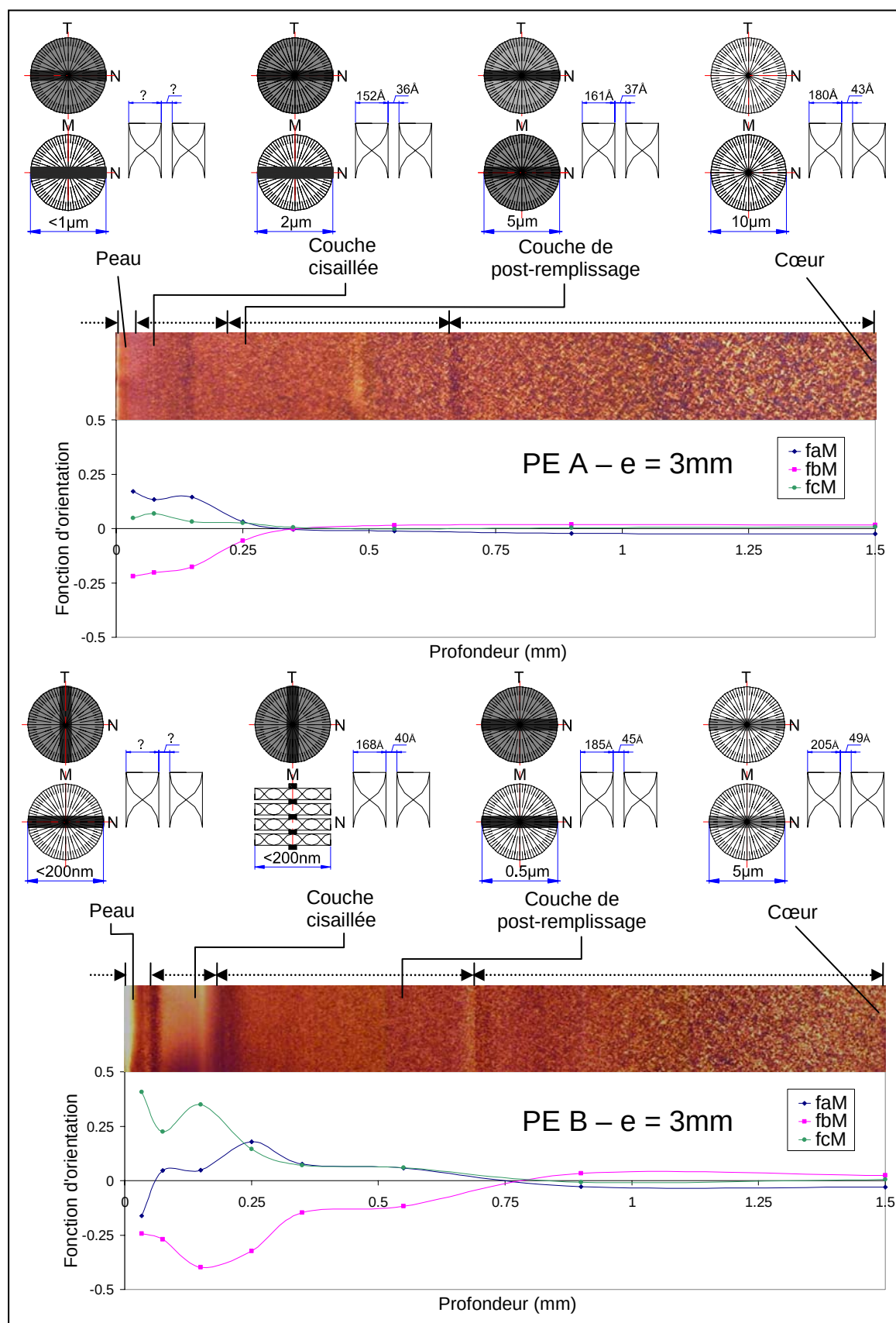


Figure 3-54. Récapitulatif des morphologies rencontrées dans les plaques de 3mm d'épaisseur injectées en PE A et PE B.

4. Synthèse du travail

4.1. Les méthodologies expérimentales

4.1.1. Dichroïsme infrarouge

Les informations que l'on peut obtenir de l'analyse par dichroïsme infrarouge et la simplicité de sa mise en œuvre dépendent des modes de vibration des chromophores, c'est-à-dire de l'existence et de la position des pics liés à la phase ou à l'axe cristallographique dont l'orientation moléculaire veut être mesurée.

Dans le cas du PP, les pics sont suffisamment éloignés pour permettre la mesure sans faire appel à la déconvolution des pics. Cependant, parmi les différents pics d'absorption liés aux vibrations de la phase cristalline, il ne semble pas possible de faire la distinction entre les différentes phases cristallines présentes (α ou β). Cette méthode s'avère néanmoins être une technique d'analyse rapide qui présente le grand avantage de déterminer de façon relativement simple les fonctions d'orientation d'Hermans de la phase cristalline et surtout celle de la phase amorphe. Les mesures d'orientation sur des échantillons de PP injecté microtomés se sont révélées en accord avec les mesures réalisés en WAXS sur les mêmes échantillons ainsi que sur les échantillons massifs.

Dans le cas du PEhd, il est possible de mesurer l'orientation de la phase amorphe et de tous les axes cristallographiques de la phase cristalline orthorhombique, mais la proximité des différents pics nécessite leur déconvolution, laquelle n'est pas simple à faire. Nous avons utilisé cette technique sur des échantillons microtomés, mais des modifications de l'orientation moléculaire ont sans doute été induites par les contraintes imposées par la coupe et la séparation des copeaux du reste du matériau. La procédure d'optimisation de la coupe réalisée avec succès dans le cas du PP n'a pu vraiment être mise en œuvre dans les cas du PEhd, et des variations importantes de l'orientation moléculaire n'ont pu être évitées entre une coupe dans la direction de l'écoulement et une autre perpendiculaire à celle-ci. De plus, des délaminages dans le plan de cisaillement, semblables à ceux que l'on rencontre dans le cas de bouteilles soufflées en PET, ont rendu cette technique inapplicable pour le cas du PEhd de haute masse molaire.

Enfin, Les fonctions d'orientation de la phase cristalline obtenues grâce à cette technique diffèrent fortement de celles résultant des mesures par WAXS avec faisceau synchrotron.

D'ailleurs, Moy et Kamal [1980], en mesurant l'orientation moléculaire par WAXS sur des copeaux issus d'une coupe microtomique à travers l'épaisseur des plaques injectées de PEhd, ont abouti à des résultats similaires à ceux que nous avons obtenu par dichroïsme infrarouge sur des copeaux découpés dans la direction de l'écoulement. Ceci nous amène à penser que les différences entre nos mesures réalisées par dichroïsme infrarouge et celles par WAXS avec faisceau synchrotron sur échantillon sont dues à l'effet de la coupe microtomique. Un autre problème que présente la coupe microtomique est la difficulté d'obtenir la couche de peau, liée à la nécessité d'un alignement parfait de la surface des pièces avec le couteau.

Finalement, la viabilité et la mise au point de la coupe microtomique apparaissent comme les limitations principales de l'utilisation du dichroïsme infrarouge en tant que technique de mesure de l'orientation moléculaire à travers l'épaisseur des pièces en PEhd injecté.

Pour éviter les problèmes liés à la coupe microtomique, la technique de dichroïsme infrarouge en ATR (Réflexion Totale Atténuée) sur des échantillons usinés devrait donner de meilleurs résultats. Cependant, il est possible que les problèmes de la coupe microtomique soient substitués par ceux de l'usinage. Des difficultés liées à la méthode en elle-même, telles que le contact prisme/échantillon et la variation de la profondeur analysée avec la fréquence peuvent venir s'ajouter. Quant à la spectroscopie infrarouge en réflexion externe, les imperfections de la surface posent des problèmes.

Pour conclure, la mesure simple par dichroïsme infrarouge ne permet d'obtenir que la fonction d'Hermans d'un axe cristallographique par rapport à une direction de référence en faisant l'hypothèse que sa répartition est uniaxiale autour de cette direction. Afin de s'affranchir de cette hypothèse, souvent très forte, une technique de mesure sur échantillon incliné permet d'obtenir les fonctions d'Hermans dans les trois axes principaux (machine, transverse et normal), mais le manque de temps ne nous a pas permis de finir de la mettre au point.

4.1.2. WAXS sur anode tournante

Sur des copeaux obtenus par coupe microtomique, nous avons mis au point une technique de diffraction X aux grands angles combinée en transmission et en réflexion, qui permet la détermination de la texture sur un diffractomètre conventionnel avec un détecteur ponctuel, sans recourir aux dispositifs additionnels qui sont traditionnellement utilisés pour ces mesures [Alexander, 1969]. On a trouvé un très bon accord, d'une part avec les mesures d'orientation en

dichroïsme infrarouge, d'autre part avec les mesures réalisées par WAXS avec faisceau synchrotron sur l'échantillon massif.

Cette technique permet d'obtenir plus d'information qu'avec le dichroïsme infrarouge : les figures de pôle des plans de diffraction nous ont permis de proposer des modèles morphologiques pour les différentes phases cristallographiques en présence dans les différentes couches à travers l'épaisseur de nos échantillons. Etant donné que les matériaux étudiés ont des mailles cristallines simples, le nombre de plans de diffraction à traiter est faible. Celui-ci augmente avec la complexité de la maille, ce qui rend cette technique non viable pour certains matériaux [Wilchinsky, 1963]. La mesure de l'orientation moléculaire de la phase amorphe semble possible [Aji *et al*, 1995 ; Murthy *et al*, 1993, 1997], mais très difficile, du fait des problèmes liés à la détermination du halo amorphe qui demanderait théoriquement la déconvolution de tous les pics de diffraction.

Enfin, rappelons que le faible volume des échantillons et la faible énergie des sources conventionnelles engendrent des temps de mesure très élevés qui avoisinent 5 jours pour un échantillon, ce qui s'avère être une sévère limitation dans le cas de notre étude.

4.1.3. WAXS avec faisceau synchrotron et caméra bidimensionnelle

Nous avons développé une méthode performante de détermination de l'orientation moléculaire par WAXS à partir d'images de diffraction enregistrées sur une caméra CCD bidimensionnelle lors de rotations successives d'un petit échantillon cylindrique massif devant un faisceau synchrotron. Ceci nous a permis de déterminer la texture à travers l'épaisseur des pièces injectées en PEhd sans recourir à la coupe microtomique. Mais cette technique présente deux inconvénients majeurs : l'accès au faisceau synchrotron, et la limitation de la hauteur du faisceau pour la détermination de la texture sur des couches minces. Un faisceau de 5 à 10 μ m de hauteur serait nécessaire pour étudier plus finement la peau et la couche solidifiée pendant le remplissage, mais l'accès à ce type de ligne est encore plus difficile.

Cependant, cette méthodologie pourrait être adaptée sur un diffractomètre X de laboratoire équipé d'un détecteur bidimensionnel. Le temps de mesure serait sans doute augmenté, mais dans des proportions acceptables. Le réglage de la hauteur du faisceau serait aussi plus simple pour une source conventionnelle que pour celle d'un faisceau synchrotron. Cependant, avec la source CuK α , couramment utilisée et ayant une longueur d'onde supérieure à celle qui peut être

utilisée dans le synchrotron, la mesure s'avèrerait moins précise pour les pics correspondant à des angles 2θ grands, étant donné que la zone non explorée augmente avec l'angle 2θ .

4.1.4. SAXS

La technique SAXS nous a permis de caractériser la microstructure à une échelle supérieure, en nous donnant de l'information sur l'orientation des lamelles et sur leurs dimensions. Malheureusement, cette technique est très sensible aux interférences générées à la surface des échantillons, ce qui nous a empêché de caractériser avec notre montage les couches situées à moins de 150 μ m de la surface. Comme dans le cas du WAXS avec faisceau synchrotron, on peut surmonter ce problème par l'utilisation d'un faisceau de petite taille.

4.1.5. Conclusion

Les mesures couplées en WAXS et SAXS en utilisant un faisceau synchrotron et un détecteur bidimensionnel sont un outil très performant pour établir la cartographie morphologique dans l'épaisseur des pièces injectées. Le dichroïsme infrarouge est alors un outil complémentaire pour l'étude de l'orientation de la phase amorphe. Cependant, les moyens expérimentaux utilisés ne nous ont permis de déterminer ni la taille des structures cristallines dans les couches transparentes en microscopie optique, ni la taille des lamelles. Ceci montre que nous devons utiliser une technique de mesure avec une résolution intermédiaire entre le SAXS et la microscopie optique. Parmi les techniques possibles, se trouvent le TEM et l'AFM. Cependant, la préparation des échantillons pour ces techniques et l'analyse très délicates des images constituent les difficultés majeures à surmonter.

4.2. Les morphologies des polyoléfines injectées

4.2.1. La phase amorphe

L'orientation moléculaire de la phase amorphe, mesurée par dichroïsme infrarouge, est faible, voire très faible, malgré les valeurs élevées d'orientation moléculaire trouvées dans la phase cristalline des PP injectés. Ce premier résultat qui peut sembler surprenant est globalement en accord avec la littérature sur le sujet : l'orientation cristalline est bien supérieure à celle qui préexistait dans le fondu et l'orientation des germes cristallins engendre une croissance cristalline dirigée. Bien que la détermination de l'orientation de la phase amorphe du PE injecté n'ait pu être déterminée de façon fiable compte tenu de la difficulté de préparation des échantillons et

des incertitudes liées à la déconvolution des pics d'absorption, l'hypothèse d'une orientation faible peut être raisonnablement envisagée sachant que les phases amorphes sont dans le même état caoutchoutique à température ambiante et que la température de transition vitreuse est très basse pour le PE. Ainsi, on peut considérer que l'anisotropie des propriétés mécaniques des polyoléfines injectées et plus généralement celle des polymères dont la phase amorphe est caoutchoutique à température ambiante comme le POM ou le PVDF, est gouvernée par l'orientation de la phase cristalline.

4.2.2. La couche solidifiée pendant le remplissage

La couche solidifiée sous fort cisaillement pendant le remplissage possède une épaisseur de 0.2 à 0.3mm et présente les plus hauts niveaux d'orientation de la phase cristalline dans les échantillons (jusqu'à $f_{cM}=0.8$ pour le PEhd de masse molaire élevée). Malgré une épaisseur de cette couche sensiblement identique pour les plaques de 1mm et de 3mm, l'orientation cristalline est au moins deux fois plus importante pour les plaques de 1mm que pour celles de 3mm. Le plus surprenant est la faible influence de la vitesse d'injection : un doublement de la vitesse d'injection donc du taux de cisaillement ne modifie pas sensiblement le maximum d'orientation, mais diminue l'épaisseur de cette couche et déplace logiquement le maximum d'orientation moléculaire vers la surface. La vitesse d'injection a d'ailleurs le même effet sur les épaisseurs lamellaires du PP qui sont plus importantes dans la couche fortement cisailée. Ainsi, compte tenu de l'écart important de conductivité thermique entre l'acier et le polymère, l'épaisseur du polymère injecté impose la vitesse de refroidissement et semble donc gouverner le niveau global d'orientation.

L'influence importante de l'épaisseur du polymère se voit également sur les modèles de morphologies déduits des différentes méthodologies de caractérisation. Pour la couche solidifiée pendant le remplissage des plaques de 1mm, la forte orientation des lamelles dans une direction perpendiculaire à la direction de l'écoulement ($f_{\text{axe-croissance-lamelle}} \geq 0.4$) et les clichés SAXS pris dans la direction perpendiculaire à l'écoulement réduits à deux tâches montrent clairement la présence de *shish-kebabs* avec les *shishs* orientés dans la direction de l'écoulement. Ces entités cristallines, invisibles en lumière polarisée dans la couche fortement cisailée des plaques de 1mm, ont sans doute des dimensions inférieures à 100 ou 200nm tandis que pour les plaques de 3mm, les structures cristallines seraient plutôt des sphérolites de diamètre compris entre 1 et

5 μ m, fortement anisotropes (Clichés SAXS pris dans la direction perpendiculaire à l'écoulement présentant un halo circulaire d'intensité non uniforme mais continu).

Cependant, pour les shish-kebabs de cette couche, les niveaux d'orientation de l'axe des chaînes dans la direction de l'écoulement sont souvent assez faibles. Ceci est dû à des structures cristallines complexes liées à l'architecture moléculaire particulières des chaînes de PP et de PE.

Pour le PP, la cristallisation secondaire sous déformation génère des lamelles filles qui poussent de façon épitaxiale sur les lamelles principales dans la direction de l'écoulement, donc avec des chaînes perpendiculaires à la direction de l'écoulement, ce qui engendre finalement une orientation bimodale. La proportion de lamelles filles peut atteindre presque 30% dans le cas du PP injecté en 1mm d'épaisseur. Hélas, ces lamelles filles ne semblent pas réparties de façon assez régulière pour créer une tache de corrélation en SAXS, et aucune donnée dimensionnelle n'est accessible expérimentalement pour ces lamelles. Cependant sachant que ces lamelles croissent dans la direction de l'écoulement, elles ne peuvent a priori se développer que dans la phase amorphe située entre les kebabs et seraient donc de longueur très faible (≤ 30 nm), sans doute de longueur proche de leur largeur ou leur épaisseur.

En ce qui concerne le PE de basse masse molaire, les contraintes de cisaillement ne sont pas assez importantes pour générer des lamelles droites, et les structures engendrées sont des shish-kebabs à lamelles torsadées de type Keller-Machin I.

Sans ces particularités architecturales pour les polyoléfines, les shish-kebabs conduiraient à des fonctions d'orientation des chaînes aux environs de 0.8, semblables à celle obtenue pour le PEhd de haute masse molaire dans cette couche solidifiée pendant le remplissage.

Enfin pour le PP, la fraction de la phase β qui est indétectable par DSC dans l'échantillon de 1mm d'épaisseur, atteint 18% de la phase cristalline dans la couche solidifiée pendant le remplissage des échantillons de 3mm d'épaisseur. Nous attribuons ceci au fait que le polymère reste plus de temps dans des conditions thermodynamiques favorables pour la cristallisation de cette phase, notamment une température de cristallisation plus élevée. La position du maximum de l'indice de la phase β ne correspond pas à la position du maximum de la fonction d'orientation moléculaire, mais il est décalé vers le centre de la plaque sans doute par un effet de la pression. Sachant que cette phase est très fortement orientée ($f_{EM} \beta = 0.8$), donc sous forme de fibrilles ou de kebabs, nous avons des difficultés à imaginer son arrangement au milieu d'une phase α beaucoup moins orientée sous forme sphérolitique, à moins qu'un même sphérolite

contienne les deux phases. Une étude très fine en microscopie optique pourrait peut-être permettre de trancher.

4.2.3. La peau

Le polymère qui se fige immédiatement au contact du moule constitue la peau des pièces injectées. Cette peau, clairement visible sous lumière polarisée en microscopie optique, possède une épaisseur de 40 à 50 μm .

On peut cependant distinguer une première couche transparente de quelques micromètres dont l'analyse microstructurale n'est pas accessible avec les moyens expérimentaux mis en œuvre. Pour les polymères dont la phase amorphe est caoutchoutique à température ambiante, certains auteurs ont évoqué une zone de transcristallinité engendrée à la surface du moule.

La seconde couche est solidifiée avec une très haute vitesse de refroidissement juste après avoir subi une déformation complexe (cisaillement et élongation causée par un écoulement divergeant : effet fontaine). De façon étonnante, les entités cristallines sont généralement de dimension plus grandes avec des niveaux d'orientation plus faibles que dans la couche solidifiée pendant le remplissage. Cependant, pour le PP, les niveaux d'orientation très faibles mesurés dans le repère machine sont dus à l'inclinaison des axes locaux par rapport à la direction d'écoulement. Une étude morphologique aussi complète pour la peau que pour les autres couches demanderait notamment l'utilisation d'un microfaisceau X de diamètre inférieur à 5 μm qui existe sur une ligne de l'ESRF, mais dont la disponibilité est extrêmement faible.

4.2.4. Les couches solidifiées après le remplissage

Dans la couche solidifiée pendant le post-remplissage, l'orientation reste très importante pour les plaques de 1mm et une certaine continuité entre la couche solidifiée pendant le remplissage et celle solidifiée pendant le post-remplissage existe malgré les faibles contraintes de cisaillement. Les vitesses de refroidissement étant très rapide, les orientations moléculaires générées pendant la phase de remplissage n'ont sans doute pas le temps de se relaxer. Pour les plaques de 3mm, cette couche est clairement identifiable, mais le régime de relaxation moléculaire très différent par rapport à la couche cisailée marque le passage de structures de type shish-kebab dans la zone solidifiée pendant le remplissage à des entités sphérolitiques. Pour le PP, les axes cristallographiques ne sont pas parallèles aux axes du référentiel machine : l'angle peut atteindre jusqu'à 20° pour les plaques de 3mm et peut s'expliquer par le mouvement de matière généré par

le post-remplissage qui engendre une petite rotation des fibrilles ou des germes créés lors du remplissage. En allant vers le cœur, l'orientation moléculaire va en s'amenuisant pour devenir quasiment nulle en laissant place aux sphérolites de plus grandes dimensions : 40 μ m pour le PP et 10 μ m pour le PE.

4.2.5. La croissance cristalline

Ce travail a aussi permis de bien décrire le mécanisme de croissance cristalline. Les essais de cristallisation isotherme en cisaillement contrôlé ont montré que la croissance cristalline s'effectue de façon majoritaire perpendiculairement au plan de cisaillement, et ceci d'autant plus que le taux de cisaillement est faible puisque le premier effet du cisaillement est d'orienter les chaînes dans le plan de cisaillement avant de les orienter dans la direction de l'écoulement. En revanche, dans un fort gradient thermique, on peut imaginer que la direction privilégiée de la croissance cristalline ne peut s'établir ni dans la direction normale au plan de cisaillement vers les températures élevées, ni dans la direction d'écoulement, mais dans la direction transverse. En injection, les deux phénomènes existent et sont en concurrence. Comme la couche soumise à un très fort gradient thermique est la couche la plus cisailée, les kebabs se retrouvent avec la plupart des lamelles dans la direction transversale alors que les sphérolites ont plutôt une majorité de lamelles orientées dans la direction normale à l'écoulement.

4.2.6. Les épaisseurs lamellaires

Les dimensions lamellaires mesurées à partir de la surface varient de façon identique pour les échantillons injectés de 1mm et 3mm, pour le PP comme pour le PE, avec une augmentation très nette de cette épaisseur vers le cœur des échantillons de 3mm à cause d'un refroidissement plus lent qui favorise le perfectionnement des lamelles. L'épaisseur des lamelles semble donc très liée à la cinétique de refroidissement, et ceci particulièrement pour le PEhd où les épaisseurs de lamelles sont croissantes de la surface vers le coeur. Pour le PP, le cisaillement semble jouer un rôle important puisqu'un maximum de l'épaisseur des lamelles apparaît dans la couche solidifiée pendant le remplissage sous fort cisaillement et génère un maximum pour le taux de cristallinité.

4.2.7. Influence de la masse molaire

La cristallisation des polymères lors de leur mise en forme et les structures cristallines induites sont gouvernées par l'historique de la déformation subie (le cisaillement pour l'injection), mais

aussi par les très fortes vitesses de refroidissement qui ne laissent pas le temps au polymère de se relaxer, et ceci d'autant plus que l'épaisseur du polymère mis en forme est faible. On comprend alors bien le rôle important des temps de relaxation du polymère, donc de la masse molaire du polymère, voire celui de la polymolécularité : le PEhd étudié, de très haute masse molaire et ayant donc des temps de relaxation très élevés, ne présente pratiquement que des structures de type shish-kebab lorsqu'il est injecté sur une épaisseur de 1mm. Bien entendu, on peut facilement imaginer qu'il existe un continuum entre le sphérolite et le shish-kebab qui dépend du nombre de germes activés, avec une fonction croissante de l'orientation des chaînes dans la direction du cisaillement. La prédiction d'une telle morphologie est envisageable en couplant un écoulement viscoélastique et une cinétique de cristallisation induite par la déformation, mais les structures plus complexes générées dans les polyoléfines – croissance épitaxiale de lamelles filles pour le PP et de lamelles torsadées pour le PE – demandent encore des travaux plus approfondis afin de pouvoir prédire quantitativement ces mécanismes, et ensuite prédire avec précision les propriétés mécaniques et dimensionnelles des polyoléfines.

4.2.8. Prédiction des propriétés mécaniques et dimensionnelles

Les matériaux semi-cristallins et en particulier les polyoléfines peuvent être considérés comme des matériaux hétérogènes constitués de lamelles cristallines dispersées dans une phase amorphe. Sachant que la phase amorphe semble peu orientée pour les polyoléfines dont la matrice est à l'état caoutchoutique à température ambiante, on peut considérer dans un premier temps que l'anisotropie des propriétés mécaniques est directement liée à la distribution spatiale des lamelles cristallines. Notons tout de suite que nous avons déterminé la distribution spatiale de l'orientation des axes cristallographiques qui n'est tout à fait celle des lamelles qui demanderait plutôt de réaliser des figures de pôle de l'intensité diffractée en SAXS. Néanmoins, si on suppose connus la géométrie des lamelles et les propriétés mécaniques de chacun des composants, les modèles de la mécanique des milieux hétérogènes permettent de déterminer la matrice de rigidité du matériau homogène [Bédoui *et al*, 2004].

Le travail réalisé a permis d'identifier les structures cristallines présentes et d'évaluer certaines de leurs dimensions, mais pour valider les modèles micromécaniques, il faut notamment connaître les longueurs de lamelles et la taille des shish-kebabs. Or dans nos outils expérimentaux de caractérisation de la morphologie, il nous manque justement l'échelle 50 à 500nm qui pourrait être comblée par le TEM et l'AFM. Malgré tout, la complexité des structures identifiées dans les polyoléfines ne sera pas si facile à prendre en compte dans les modèles micromécaniques.

En ce qui concerne la prédiction des propriétés dimensionnelles, il faut introduire les propriétés mécaniques (tenseur de rigidité et tenseur de dilatation) sur une large plage de températures dans un calcul mécanique viscoélastique qui doit tenir compte des relaxations de contraintes importantes à haute température ... la tâche n'est pas facile.

Cependant peut-on aujourd'hui expliquer qualitativement l'anisotropie des retraits des polyoléfines ? Pour les échantillons de 1mm, le retrait au moulage dans la direction de l'écoulement est très supérieur au retrait transversal. Sachant que la couche solidifiée pendant le remplissage qui représente environ 50% de l'épaisseur est constituée de shish-kebabs, il semble clair que cette morphologie soit responsable de cette anisotropie. D'un point de vue purement mécanique, cette morphologie se traduit par une anisotropie des coefficients de dilatation dont la valeur devrait être maximale dans la direction de l'écoulement, ce qui pourrait expliquer le comportement observé. L'anisotropie dans les échantillons de 3mm est bien entendu très faible, mais elle s'inverse pour le PP contrairement au PEhd ou à d'autres polymères comme le PA et le POM. Si on suppose que ce phénomène s'explique par la microstructure cristalline, alors la différence avec les autres polymères tient dans la présence assez importante en proportion de lamelles filles qui croissent de façon épitaxiale dans la direction de l'écoulement. Hélas, n'ayant pu obtenir aucune donnée dimensionnelle sur ces lamelles, il est difficile de s'aventurer plus loin dans le raisonnement.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Des travaux de recherche tentent aujourd'hui de prédire les propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins induites par leur mise en forme à l'aide de la mécanique des milieux hétérogènes. En particulier, la prédiction des propriétés dimensionnelles des polymères semi-cristallins moulés par injection, qui sont directement liées à leurs propriétés thermomécaniques, représente un enjeu technique et économique de premier ordre. Cependant, l'utilisation des modélisations micromécaniques nécessite une description dimensionnelle de la morphologie cristalline, aussi bien au niveau lamellaire qu'à l'échelle supérieure des macrostructures cristallines induites.

Dans ce contexte scientifique, en se concentrant sur les polyoléfines, le travail de thèse s'est donné pour objectif de caractériser finement les différentes morphologies que l'on peut rencontrer dans l'épaisseur des pièces en polypropylène et polyéthylène linéaire moulées par injection, et de déterminer l'influence de certaines conditions de mise en œuvre sur ces morphologies. Si de nombreux travaux existent sur le PP, peu traitent le problème dans son ensemble. Quant au PE, les études sont assez rares ou anciennes. Une grande partie du temps de travail a été consacrée à la mise au point de plusieurs techniques de caractérisation et au développement des outils informatiques pour l'analyse des informations acquises.

Caractérisation des morphologies

Compte tenu du très fort gradient de microstructure cristalline observé en microscopie optique, la caractérisation de la morphologie a débuté avec les moyens d'analyse disponibles au laboratoire sur des copeaux de 35 μ m d'épaisseur, microtomés dans le plan de l'écoulement et dont la morphologie peut être considérée comme assez homogène. Les conditions de coupe ont été optimisées de façon à minimiser les effets de celle-ci sur l'orientation moléculaire et la microstructure.

L'orientation des chaînes dans les phases amorphe et cristalline a pu être caractérisée par dichroïsme infrarouge dans la direction de l'écoulement. Pour compléter cette détermination aux autres directions, une extension de la technique sur des échantillons inclinés a été mise au point. Nous avons montré qu'il était possible de réaliser des figures de pôle complètes en diffraction des rayons X aux grands angles avec une anode tournante sur les échantillons microtomés. Ces figures de pôle, obtenues par des mesures combinées en transmission et en réflexion, ont permis

de calculer les fonctions d'orientation de tous les axes cristallographiques dans les directions liées au repère de l'échantillon (écoulement, transverse et normale à l'échantillon).

Mais la durée de telles mesures (une semaine pour un échantillon microtomé) et les grandes difficultés rencontrées dans la coupe microtomique du PE nous ont conduit à développer une méthodologie performante de construction des figures de pôle à partir d'images de diffraction enregistrées sur une caméra CCD bidimensionnelle lors de rotations successives d'un petit échantillon cylindrique devant un faisceau synchrotron. Les mesures ont été réalisées à l'ESRF à Grenoble sur la ligne D2AM.

Enfin, les mesures de diffraction des rayons X aux grands angles combinées à des mesures de diffusion des rayons X aux petits angles afin d'obtenir des données à une échelle supérieure, comme les dimensions ou les orientations des empilements lamellaires, se sont avérées comme étant un outil remarquable pour l'établissement des modèles morphologiques.

Les morphologies dans les pièces en polyoléfines moulées par injection

L'écart important de conductivité entre le moule et le polymère va engendrer une couche qui va se solidifier pendant le remplissage sous fort cisaillement et sous un gradient thermique important. Cette couche qui présente les plus hauts niveaux d'orientation moléculaire, est constituée d'entités cristallines allant du sphérolite très anisotrope de l'ordre du micromètre pour des échantillons injectés de 3mm, au shish-kebab de dimension inférieure à 200nm pour les échantillons de 1mm. Les variations de la vitesse d'injection dans une gamme couramment utilisée changent logiquement l'épaisseur de cette couche, mais paradoxalement, ne modifient pas sensiblement le maximum d'orientation moléculaire. Ainsi l'épaisseur de la pièce est donc le paramètre ayant le plus d'influence sur l'anisotropie structurale des polymères semi-cristallins moulés par injection pour deux raisons : premièrement la couche solidifiée pendant le remplissage, qui possède en général une épaisseur de 0.15 à 0.3mm, représente plus de 50% des pièces de faible épaisseur, deuxièmement, l'épaisseur, qui impose la vitesse de refroidissement, semble gouverner la relaxation du polymère qui sera réduite pour les épaisseurs faibles. On comprend alors l'influence que peut avoir la masse molaire.

Cependant, malgré une très forte croissance des lamelles dans la direction perpendiculaire à l'écoulement dans la couche solidifiée pendant le remplissage, l'orientation des chaînes dans cette même direction reste modérée à cause des structures cristallines particulières aux polyoléfines : la cristallisation secondaire dans le PP génère une croissance épitaxiale de lamelles filles sur les lamelles principales créant une orientation moléculaire bimodale ; quant au PE, les

structures cristallines, des sphérolites aux kebabs, sont constituées de lamelles torsadées sauf dans le cas de très fortes contraintes de cisaillement et de gradient thermique élevé où apparaissent des shish-kebabs à lamelles droites de type Keller-Machin II, autrement dit pour des PEhd de masse molaire élevée moulés par injection en faible épaisseur.

La couche de peau qui est la couche solidifiée au contact du moule possède une épaisseur d'une cinquantaine de microns. Bien que cette couche ait une influence négligeable sur les propriétés mécaniques ou dimensionnelles des pièces injectées, elle revêt une importance pour les traitements de surface, les dépôts de peinture ou pour les aspects de vieillissement. Hélas, la morphologie des premiers microns n'a pu être déterminée par les moyens de caractérisation utilisés. Avec la même technique SAXS et WAXS combinée, un microfaisceau X d'une taille inférieure à 5µm permettrait sans doute d'apporter les premières réponses.

En ce qui concerne les lamelles, leur épaisseur est logiquement gouvernée par l'épaisseur de l'échantillon qui impose la vitesse de refroidissement donc le phénomène de diffusion lors de la croissance cristalline. Cependant, l'effet du cisaillement se fait sentir pour le PP où l'épaisseur des lamelles présente un maximum dans la couche solidifiée pendant le remplissage.

Dans les différentes entités cristallines, la croissance des lamelles qui est majoritairement perpendiculaire à la direction de l'écoulement est plutôt normale au plan de cisaillement pour les sphérolites et transverse pour les kebabs sans doute à cause du fort gradient thermique.

Enfin, la longueur des lamelles, ainsi que la taille des kebabs, qui sont des données très importantes dans la détermination des propriétés mécaniques, ne sont pas accessibles par les techniques de caractérisation utilisées, l'échelle d'observation de 50 à 500nm étant manquante.

Perspectives

Si les techniques expérimentales que nous avons utilisées nous ont permis d'acquérir un certain nombre de résultats intéressants, il n'en reste pas moins qu'elles pourraient être améliorées ou qu'on pourrait développer d'autres, en particulier la détermination de l'orientation moléculaire par dichroïsme infrarouge en réflexion totale atténuée, afin d'éviter la coupe microtomique ce qui permettrait de déterminer les orientations moléculaires dans le peau des pièces, notamment celle de la phase amorphe. A ce propos, si l'orientation de la phase amorphe à l'état caoutchoutique à température ambiante pour un polymère semi-cristallin est logiquement faible, qu'en est-il dans le cas où la phase amorphe est vitreuse à température ambiante ? Autrement dit,

est-ce qu'une telle phase amorphe aura encore le temps de relaxer ses orientations entre la cristallisation et la vitrification lors du refroidissement rapide dans le moule ? L'étude d'un polymère tel qu'un polyamide moulé par injection pourrait nous aider à compléter la connaissance sur ces mécanismes.

Les résultats obtenus dans ce travail peuvent être utilisés pour la validation de modèle de cristallisation induite par la déformation allant jusqu'à la prédiction de la morphologie en comparant notamment les orientations moléculaires prédites et celles mesurées.

Cependant, la densité de germes cristallins est une donnée intéressante que nous n'avons pas déterminée, mais il est possible de l'obtenir en microscopie optique pour les entités cristallines dont la taille est supérieure au micromètre. En dessous de cette taille, il faudrait mettre en œuvre des moyens expérimentaux plus difficiles à maîtriser comme la microscopie électronique en transmission ou à force atomique.

Un autre aspect très important est la prédiction de la formation ou non de fibrilles, de leur densité et de leur taille car la morphologie finale dépend fortement de ces dernières. Une étude plus approfondie des clichés SAXS par un modèle de Guinier serait un moyen d'obtenir leur dimension.

Mais avant de coupler des modèles de cristallisation à des outils de simulation du moulage par injection, compte tenu de l'importance de la vitesse de refroidissement, il serait peut-être intéressant de réaliser des essais en cisaillement et refroidissement contrôlés sur rhéomètre ou platine de cisaillement.

Enfin dans l'optique de diminuer la complexité de l'étude, il faudrait aussi rechercher un «polymère modèle» dont la cristallisation ne conduise pas à des structures cristallines complexes comme la croissance épitaxiale de lamelles filles dans le cas du PP, ou les lamelles torsadées pour le PE.

L'ensemble de nos résultats peut aussi être utilisé comme données d'entrée des modèles micromécaniques pour la prédiction des propriétés mécaniques. Néanmoins, ceux-ci requièrent des informations que nous n'avons pu obtenir avec les moyens expérimentaux à notre disposition. Il faudra alors utiliser les moyens adéquats pour mesurer notamment les longueurs des lamelles et la taille des structures cristallines qui sont transparentes en microscopie optique. Par ailleurs, une difficulté supplémentaire s'ajoute dans le cas du PP pour lequel aucune donnée dimensionnelle sur les lamelles filles, qui croissent de façon épitaxiale dans la direction de

l'écoulement, n'est aujourd'hui disponible. Ces données devraient aider à quantifier l'inversion de l'anisotropie des retraits lorsque l'épaisseur varie dans le PP. Finalement, les résultats obtenus sur la distribution spatiale des orientations moléculaires pourraient être comparés à la distribution spatiale des amas lamellaires au moyen des figures de pôle de l'intensité diffractée en SAXS.

Du fait de la complexité intrinsèque du procédé de moulage par injection, malgré les nombreux travaux précédemment réalisés, et en cours, la tâche qui reste à accomplir s'avère des plus difficiles et le chemin à parcourir est encore long...

Remerciements

Nous voudrions remercier M. Laplanche et J.M. Rossignol de la société LEGRAND, P. Kennedy, H. Alglave et R. Zheng de la société MOLDFLOW, M. Perraudin de la société PLASTIC OMNIUM, V. Léo et L. Dheur de la société SOLVAY, R. Fulchiron et E. Baudrier du LMPB de l'UCB de Lyon, D. Delaunay, P. Lebot et G. Poutot du laboratoire Thermocinétique de Nantes pour les travaux effectués au sein des projets multipartenaires SWIM et SCOOP sans qui ce travail de thèse n'aurait pu être initié.

REFERENCES

- Acierno S, Palomba B, Winter HH, Grizzuti N. *Rheologica Acta*. 2003;42:243.
- Alexander L. *X-Ray diffraction methods in polymer science*. New York: Wiley, 1969.
- Angeloz C, Fulchiron R, Douillard A, Chabert B, Fillit R, Vautrin A, David L. *Macromolecules*. 2000 ;33 :4138.
- Avrami M. *Journal of Chemical Physics*. 1939;7:351.
- Avrami M. *Journal of Chemical Physics*. 1940;8:212.
- Avrami M. *Journal of Chemical Physics*. 1941;9:177.
- Bassett DC, Turner B. *Philosophical Magazine*. 1974; 29:285.
- Bédoui F, Diani J, Régnier G. *Polymer*. 2004;45:2433.
- Binsbergen FL, De Lange BGM. *Polymer*. 1985;9:23.
- Bower DI. In: Ward M editor. *Structure and properties of oriented polymers*, Second edition. London: Chapman & Hall, 1997. pp. 181-233.
- Bushko WC, Stokes VK. *Polymer Engineering and Science* 1995;35(4):365.
- Bustos F. *Cristallisation sous cisaillement du polyéthylène : Effet de l'architecture moléculaire*. Thèse doctorale, Université Claude Bernard - Lyon I, 2004.
- Chai CK, Auzouxh Q, Randrianatoandro H, Navard P, Haudin JM. *Polymer*. 2003;44:773.
- Choi D, White JL. *Polymer Engineering and Science*. 2002;42:1642.
- Choi KJ, Spruiell JE, White JL. *Journal of Polymer Science: Polymer physics Ed*. 1982;20:27.
- Clark ES, Spruiell JE. *Polymer Engineering and Science*. 1976;16:176.
- Cole KC, Aiji A, In: Ward IM, Coates PD, Dumoulin MM, editors. *Solid Phase Processing of Polymers*. Munich: Hanser; Cincinnati: Hanser Gardner, 2000. pp.33-84.
- Cole KC, Legros N, Aiji A. *International Symposium on orientation of Polymers (SPE RETEC)*. Bouherville, Canada, 1998. pp. 322.
- Costa L, Jacobson K, Brunella V, Bracco P. *Polymer Testing*. 2001;20: 649.
- Dorset DL, McCourt MP, Kopp S, Schumacher M, Okihara T, Lotz B. *Polymer*. 1998;25:6331.
- Doufas AK, Dairanieh IS, McHugh AJ. *Journal of Rheology*. 1999;43:85.

- Dragaun H, Huberny H, Muschik H. Journal of Polymer Science: Polymer physics Ed. 1977;15:1779.
- Duplay C, Monasse B, Haudin JM, Costa JL. Polymer International. 1999;48:320.
- Duplay C., Monasse B., Haudin J.-M., Costa J. L. Journal of Materials Science. 2000;35:6093.
- Eder G, Janeschitz-Kriegl H, Liedauer S. Progress in Polymer Science. 1990;15:629
- Etienne S, David L. Introduction à la physique des polymères. Paris : Dunod, 2002.
- Fitchun DR, Mencik Z. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition. 1973;11:951.
- Fraser RDB. Journal of Chemical Physics. 1953;21:1511.
- Fritzsche AK, Price FP, Ulrich RD. Polymer Engineering and Science. 1976;16:182.
- Fujiyama M, Wakino T. Journal of Applied Polymer Science. 1988;35:29.
- Fujiyama¹ M, Wakino T. Journal of Applied Polymer Science. 1991; 43:57.
- Fujiyama² M, Wakino T, Journal of Applied Polymer Science. 1991;42:2739.
- Fujiyama M, Kitajima Y, Inata H. Journal of Applied Polymer Science. 2002;84:2142.
- Guo J, Narh KA. Advances in Polymer Technology. 2002;21:214.
- Heeley EL, Morgovan AC, Bras W, Dolbnya IP, Gleeson AJ, Ryan AJ. Physchemcomm. 2002;5:158.
- Hinrichs V, Kalinka G, Hinrichsen G. Journal of Macromolecular Science - Physics. 1996;B35:295.
- Hosier IL, Bassett DC, Moneva IT. Polymer. 1995;36:4197.
- Huang TC, Toraha H, Blanton TN, Wu Y. Journal of Applied Crystallography. 1993;26:180.
- Jansen KMB, Orij JJW, Meijer CZ, Van Dick DJ. Polymer Engineering and Science. 1999;39(10):2030.
- Jansen KMB, Van Dijk DJ, Husselman MH. Polymer Engineering and Science. 1998;38:838.
- Jasse B, Koenig JL. Journal Macromolecular Science – Rev. Macromol. Chem. 1979;C17:61.
- Jay F, Haudin JM, Monasse B. Journal of Material Science. 1999;34 :2089.
- Kadota M, Cakmak M, Hamada H, Polymer 1999;40:3119.
- Kalay G, Bevis J. Journal of Polymer Science. Part B. 1997; 35:265.
- Kalay G, Zhong Z, Allan P, Bevis MJ. Polymer. 1996;37:2077.

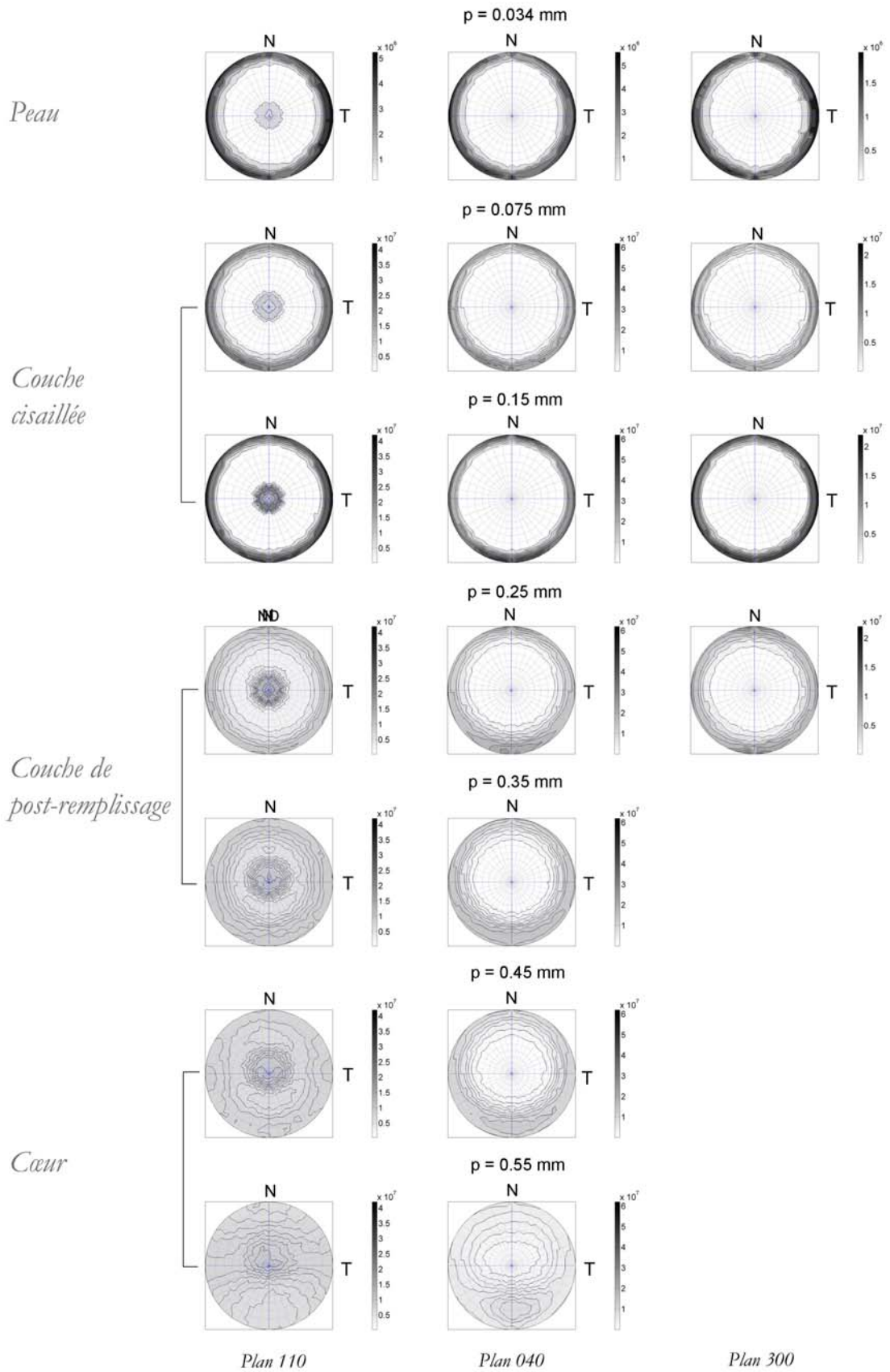
- Kantz MR, Newman HD, Stigale FH. Journal of Applied Polymer Science. 1972;16:1249.
- Katayama K, Amano T, Nakamura K. Kolloid ZZ Polym. 1968;226:125.
- Keller A, Kolnaar HWH. Materials Science and Technology, A comprehensive treatment, 18. Weinheim:VCH, 1997. Chap 4;pp. 190.
- Keller A, Machin MJ. Journal of Macromolecular Science. 1967;B1:41.
- Keller A, Mackley MR. Pure and Applied Chemistry. 1974;39:195.
- Kissin YV. Journal of Polymer Science. Part B. 1992;30:1165.
- Kobayashi K, Nagasawa T. Journal of Macromolecular Science - Physics. 1970;B4:331.
- Kobayashi Y, Okajima S, Narita A. Journal of Applied Polymer Science. 1967;11:2515.
- Koenig JL, Cornell SW, Witenhafer DE. Journal of Polymer Science. Part A-2. 1967; 5:301.
- Koscher E, Fulchiron R. Polymer. 2002;43:6931.
- Koscher E. Effets du cisaillement sur la cristallisation du polypropylène : Aspects cinétiques et morphologiques. Thèse doctorale, Université Claude Bernard- Lyon I, 2002.
- Kumaraswamy G, Issaian AM, Kornfield JA. Macromolecules. 1999;32:7537.
- Kumaraswamy G, Verma RK, Issaian AM, Wang P, Kornfield JA, Yeh F, Hsiao BS, Olley RH. Polymer. 2000;41: 8931.
- Lagasse RR, Maxwell B. Polymer Engineering and Science. 1976;16:189.
- Lellinger D, Floudas G, Alig I. Polymer. 2003;44:5759.
- Li JX, Cheung WL. Journal of Materials Processing Technology. 1997;63:472
- Li¹ JX, Cheung WL. Polymer. 1999; 40:1219.
- Li² JX, Cheung WL. Polymer. 1999; 40:2085.
- Lotz B. Polymer. 1998 ; 39 :4561.
- Lovinger AJ, Gryte CC. Journal of Applied Physics. 1976;47:1999.
- Lovinger AJ, Chua JO, Gryte CC. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Ed. 1977;15:641
- Lovinger AJ, Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition. 1983;21:97.
- Lundberg L, Sjönell Y, Stenberg B, Terselius B, Jansson JF. Polymer Testing. 1994; 13:441.
- Luyé JF. Etude thermophysique du refroidissement du polypropylène injecté. Thèse doctorale, ENSAM-Paris, 1999.

- Marco Y, Chevalier L, Régnier G, Poitou Y. *Macromolecular Symposia*. 2002;185:15.
- Mavridis H, Hrymak AN, Vlachopoulos J. *Polymer Engineering and Science*. 1986;26:449.
- Meille SV, Brückner S, Porzio W. *Macromolecules*. 1990;23 :4114.
- Meille SV, Ferro DR, Brückner S, Lovinger AJ, Padden FJ Jr. *Macromolecules*. 1994;27:2615
- Mencik Z and Fitchum DR. *Journal of Polymer Science. Polymer Physics Edition*. 1973;11:973.
- Mezghani K, Phillips PJ. *Conférence ANTEC*. 1995:1492.
- Monasse B. *Journal of Materials Science*. 1992;27:6047.
- Monasse B. *Journal of Materials Science*. 1995;30:5002.
- Morrow DR. *Journal of Macromolecular Science*. 1969;B3:53.
- Moy FH, Kamal MR. *Polymer Engineering and Science*. 1980;20,957.
- Nagasawa T, Matsumura T, Hoshino S. *Applied Polymer Symposia*. 1973;20:295.
- Nakamura K, Katayama K, Amano T. *Journal of Applied Polymer Science*. 1973;17:1031.
- Nakamura K, Watanabe K, Katayama K, Amano T. *Journal of Applied Polymer Science*. 1972;16:1077.
- Nicodeau C, Régnier G, Verdu J, Triquenaux V, Cinquin J. Soudage de composites à matrice thermoplastique : Prédiction de la diffusion des macromolécules à l'interface. Journées nationales sur les composites "JNC" 2005. Compiègne, France. A publier.
- Nogales A, Hsiao BS, Sonami RH, Srinivas S. Tsou AH, Sics I, Baltacalleja FJ, Ezquerro TA. *Macromolecules*. 2001;42:5247.
- Odell JA, Grubb DT, Keller A. *Polymer*. 1978;19:617.
- Ozawa T. *Polymer*. 1971;12 :150.
- Perez-Cardenas FC, Del Castillo LF, Vera-Graziano R. *Journal of Applied Polymer Science*. 1991;43:779.
- Poitou A, Ammar A. *Comptes Rendus de l'Académie de Sciences - Série IIb: Mécanique*. 2001;329:5.
- Pople JA, Mitchell GR, Chai CK. *Polymer*. 1996;37:4187.
- Pople JA, Mitchell GR, Sutton SJ, Vaughan AS, Chai CK. *Polymer*. 1999;40:2769.
- Psarski M, Piorkowska E, Galeski A. *Macromolecules*. 2000;33:916.
- Read BE, Stein RS. *Macromolecules*. 1968;1:116.

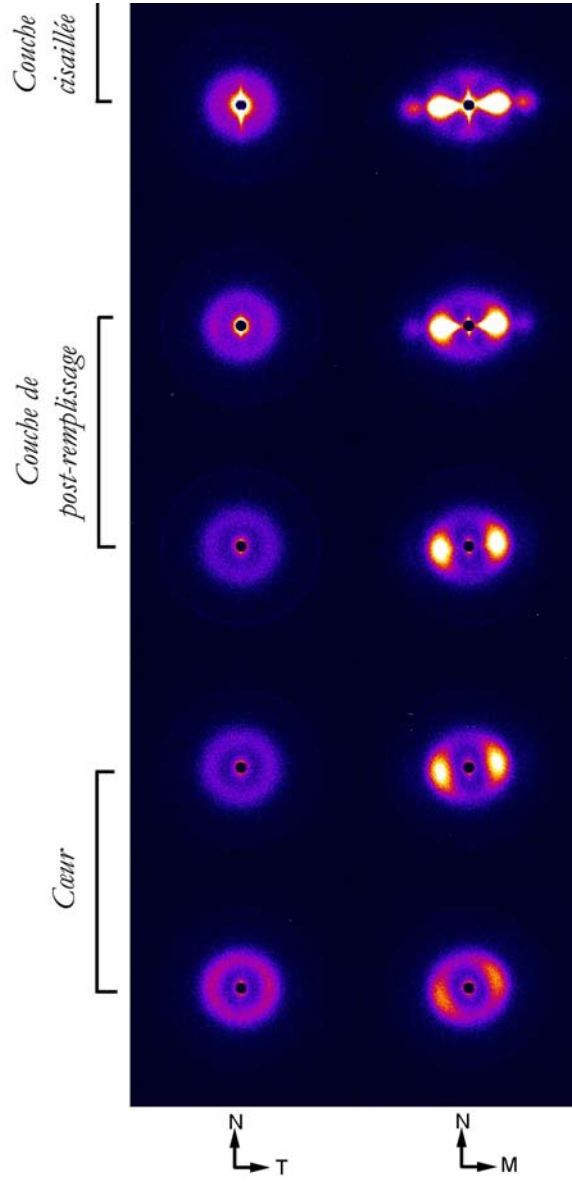
- Régnier G, Trotignon JP. *Polymer Testing*. 1993;12:383.
- Samon JM, Schultz JM, Hsiao BS. *Polymer*. 2000;41:2169.
- Samuels RJ. *Makromolekulare Chemie*. 1981; Suppl.4:241.
- Samuels RJ. *Structured Polymer Properties*. New York: John Wiley and Sons, 1974.
- Santa Cruz C, Stribeck N, Zachmann HG, Baltá Calleja FJ. *Macromolecules*. 1991;24:5980.
- Schmidt PG. *Journal of Polymer Science. Part A*. 1963;1(4):1271.
- Schneider W, Köppel W, Berger J. *International Polymer Processing*. 1988;III:151.
- Seiki M, Thurman DW, Oberhauser JP, Kornfield JA. *Macromolecules*. 2002;35:2583.
- Sherwood CH, Price FP, Stein RS. *Journal of Polymer Science. Polymer Symposium*. 1978;63:77.
- Shi GY, Huang B, Cao Y. *Makromolekulare Chemie*. 1986;263:295.
- Shultz JM, Hsiao BS, Samon JM. *Polymer*. 2000;41:8887.
- Sibilia JP. *Journal of Polymer Science. Part A-2*. 1971;9:27.
- Sjönell Y, Terselius B and Jansson JF. *Polymer Engineering and Science*. 1995;35:950.
- Sonami RH, Hsiao BS, Nogales A, Srinivas S, Tsou AH, Sics I, Baltacalleja FJ, Ezquerro TA. *Macromolecules*. 2000;33:9385.
- Stern T, Wachtel E, Marom G. *Journal of Polymer Science. Part B*. 1996;35:2429.
- Strobl GR. *Concepts for understanding their structures and behaviour, The Physics of Polymers*. Berlin: Springer, 1996.
- Tadmor Z. *Journal of Applied Polymer Science*. 1974;18:1753.
- Tan V, Kamal MR. *Journal of Applied Polymer Science*. 1978; 22:2341.
- Teare PW, Holmes DR. *Journal of Polymer Science*. 1957;24:496.
- Tribout C, Monasse B and Haudin JM. *Colloid Polymer Science*. 1996;274:197.
- Trotignon JP, Verdu J. *Journal of Applied Polymer Science*. 1987;34:1.
- Turner Jones A, Aizlewood JM, Beckett DR. *Eingegangen*. 1963;8:134.
- Turner-Jones A, Aizlewood JM, Beckett DR. *Makromolekulare. Chemie*. 1994;75:134.
- Varga J, Schulec-Thoth F, Ille A. *Colloid & Polymer Science*. 1991;269:655.
- Varga¹ J, Karger-Kocsis J. *Polymer Bulletin*. 1993;30:105

- Varga² J, Karger-Kocsis J. *Journal of Polymer Science. Part B.* 1993;34:657
- Vasile C. *Handbook of polyolefins* (second edition). New York: Marcel Dekker, Inc, 2000.
- Vleeshouwers S, Meijer HEH. *Rheologica Acta.* 1996;35:391.
- Vonk CG, Kortleve G. *Kolloid-Z.* 1967;19:220
- Waddon AJ, Hill MJ, Keller A, Blundell DJ. *Journal of Material Science.* 1987;22:1773.
- Wang Y.D., Cakmak M., *Polymer.* 2001;42:3731.
- Wang Y.D., Cakmak M., *Polymer.* 2001;42:4233.
- Wassner E, Maier RD. XIII International Congress on Rheology, Cambridge, UK. 2000;1:183.
- Weing W, Herzog F. *Journal of Applied Polymer Science.* 1993;50:2163.
- Wilchinsky ZW. *Advances in X-ray analysis.* 1963;6:231.
- Wolkowicz MD, Michel D. *Journal of Polymer Science. Polymer Symposia.* 1978;63:365.
- Wu CM, Chen M, Karger-Kocsis J. *Polymer Bulletin.* 1998;41:493.
- Zheng R, Kennedy PK. *Journal of Rheology;* 2004;48:823.
- Zhu P-w, Edward G. *Polymer.* 2004;45:2603.
- Zudeima H, *Flow induced crystallization on polymers. Application to injection moulding.* Thèse doctorale, Université technique d'Eindhoven, 2000.

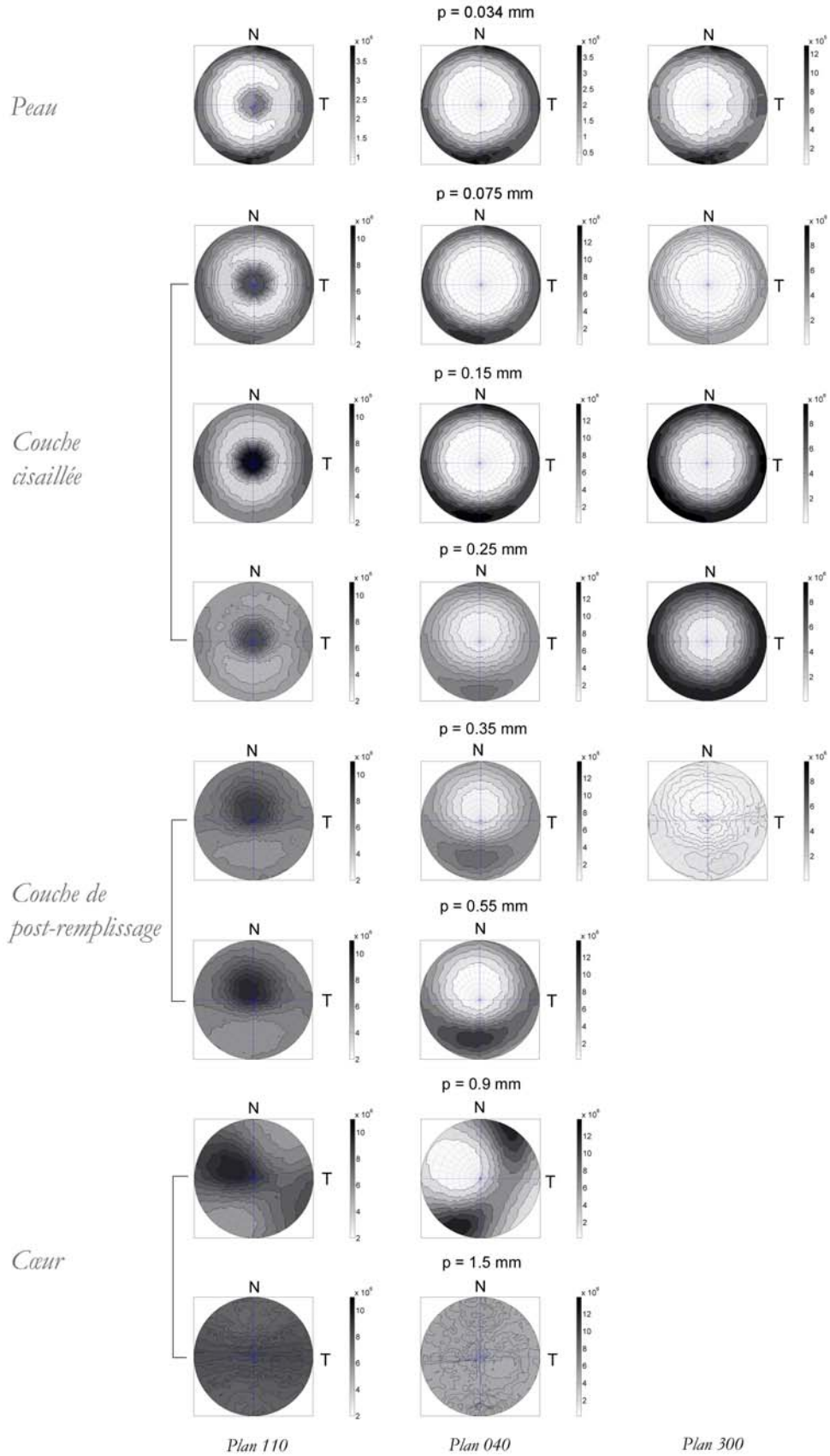
ANNEXE



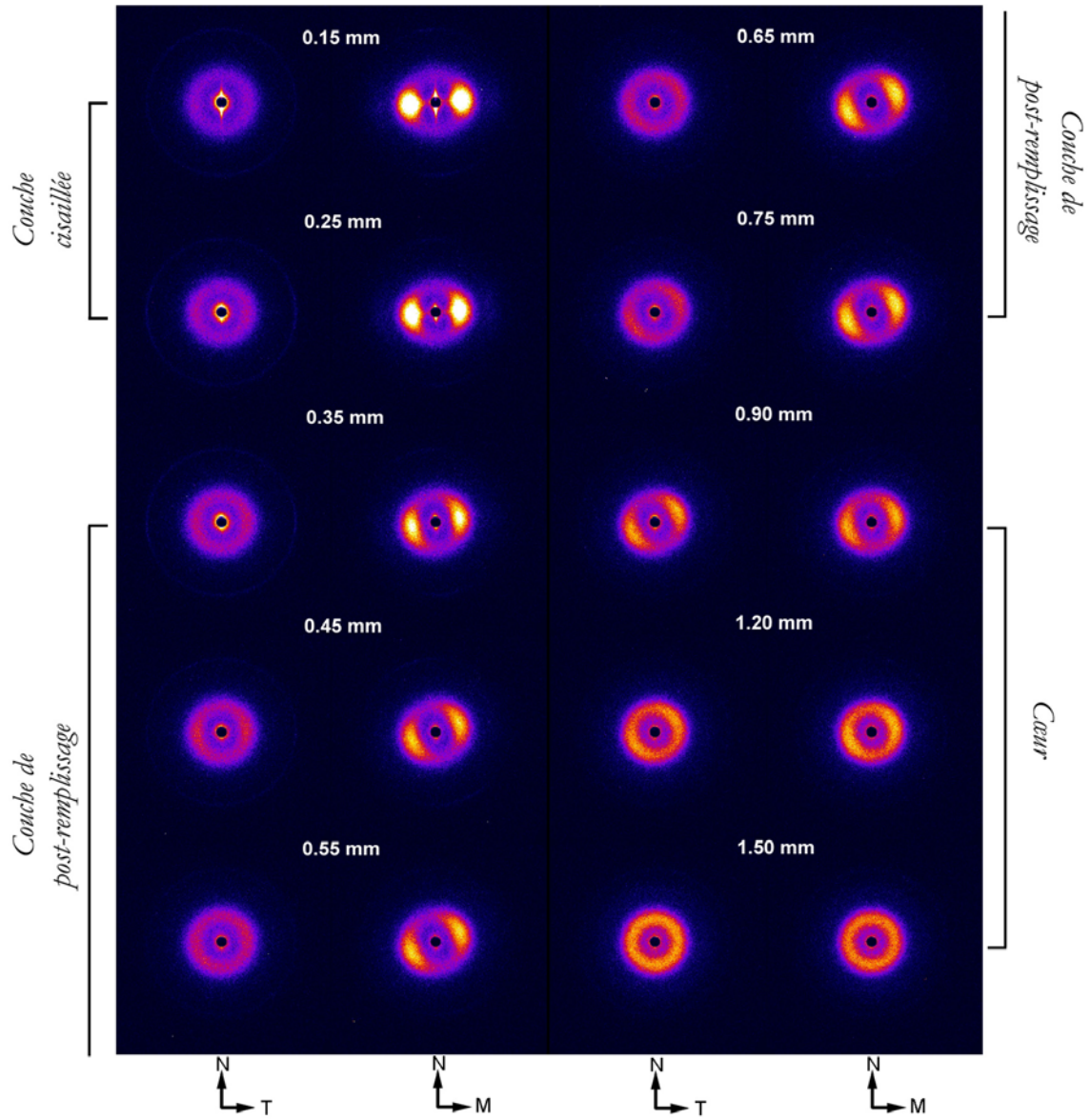
Annexe 1. Figures de pôle obtenues par WAXS avec faisceau synchrotron à différentes profondeurs d'une plaque de 1mm d'épaisseur injectée en iPP. Temps d'injection = 0.7s, zone A.



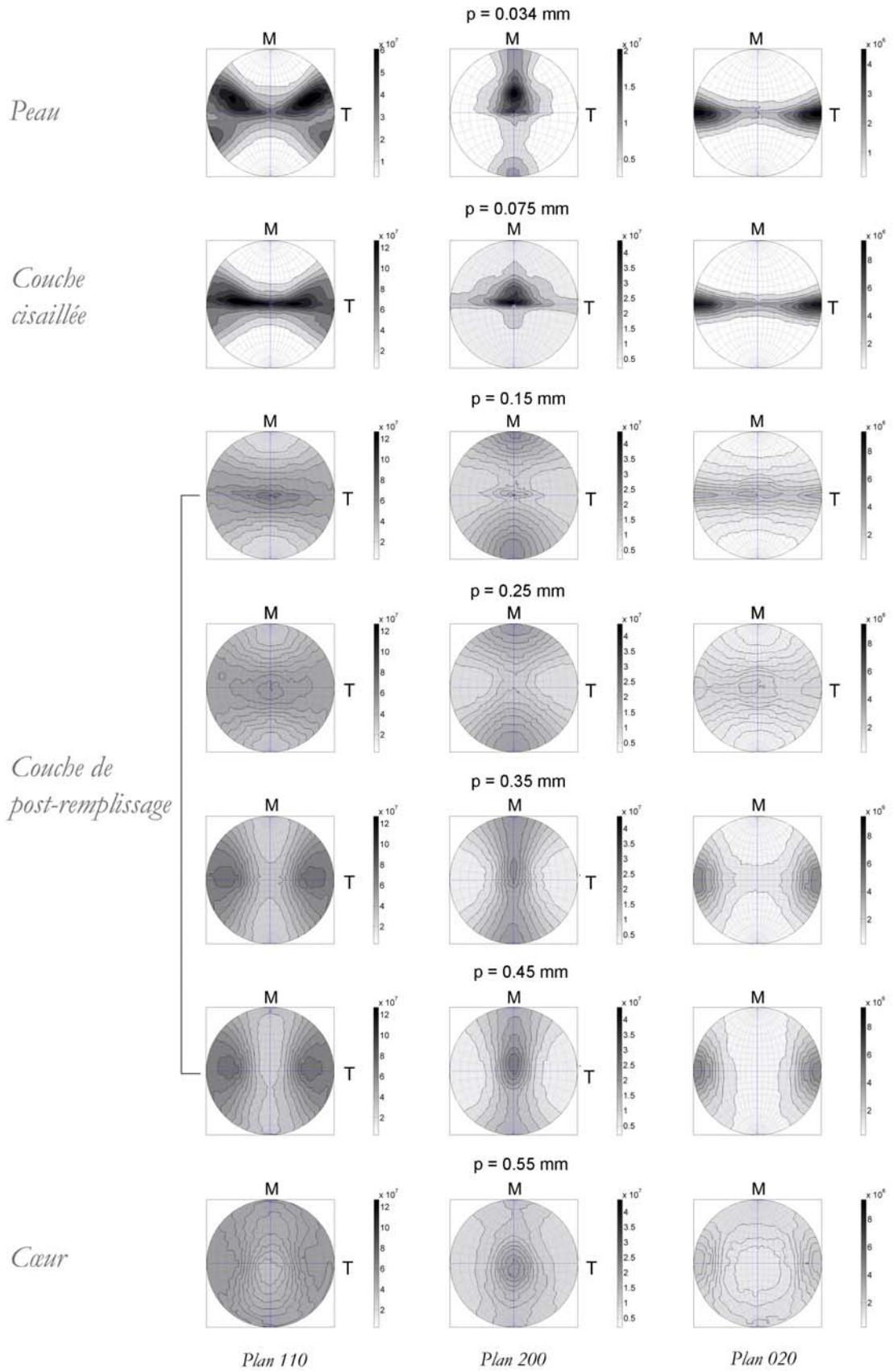
Annexe 2. Clichés SAXS à différentes profondeurs d'une plaque de 1 mm d'épaisseur injectée en iPP. Temps d'injection = 0.7s, zone A.



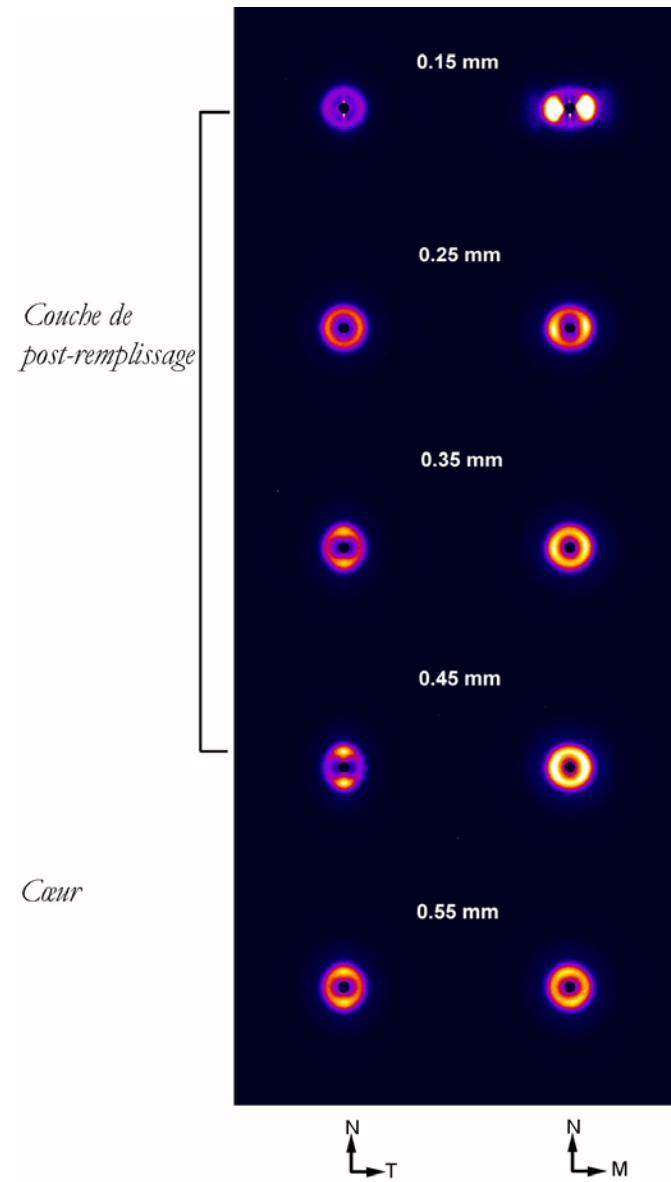
Annexe 3. Figures de pôle obtenues par WAXS avec faisceau synchrotron à différentes profondeurs d'une plaque de 3mm d'épaisseur injectée en iPP. Temps d'injection = 0.7s, zone A.



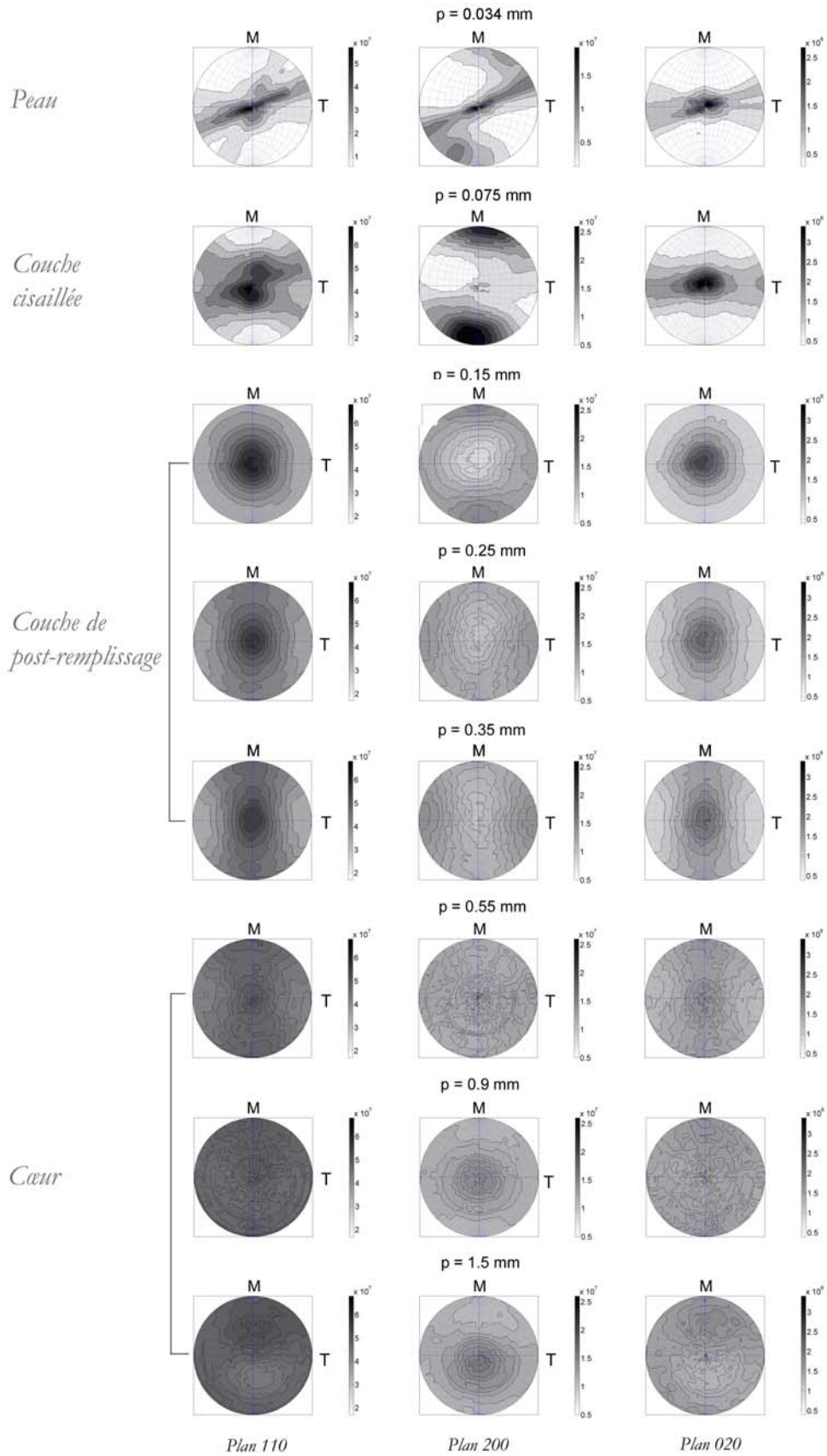
Annexe 4. Clichés SAXS à différentes profondeurs d'une plaque de 3mm d'épaisseur injectée en iPP. Temps d'injection = 0.7s, zone A.



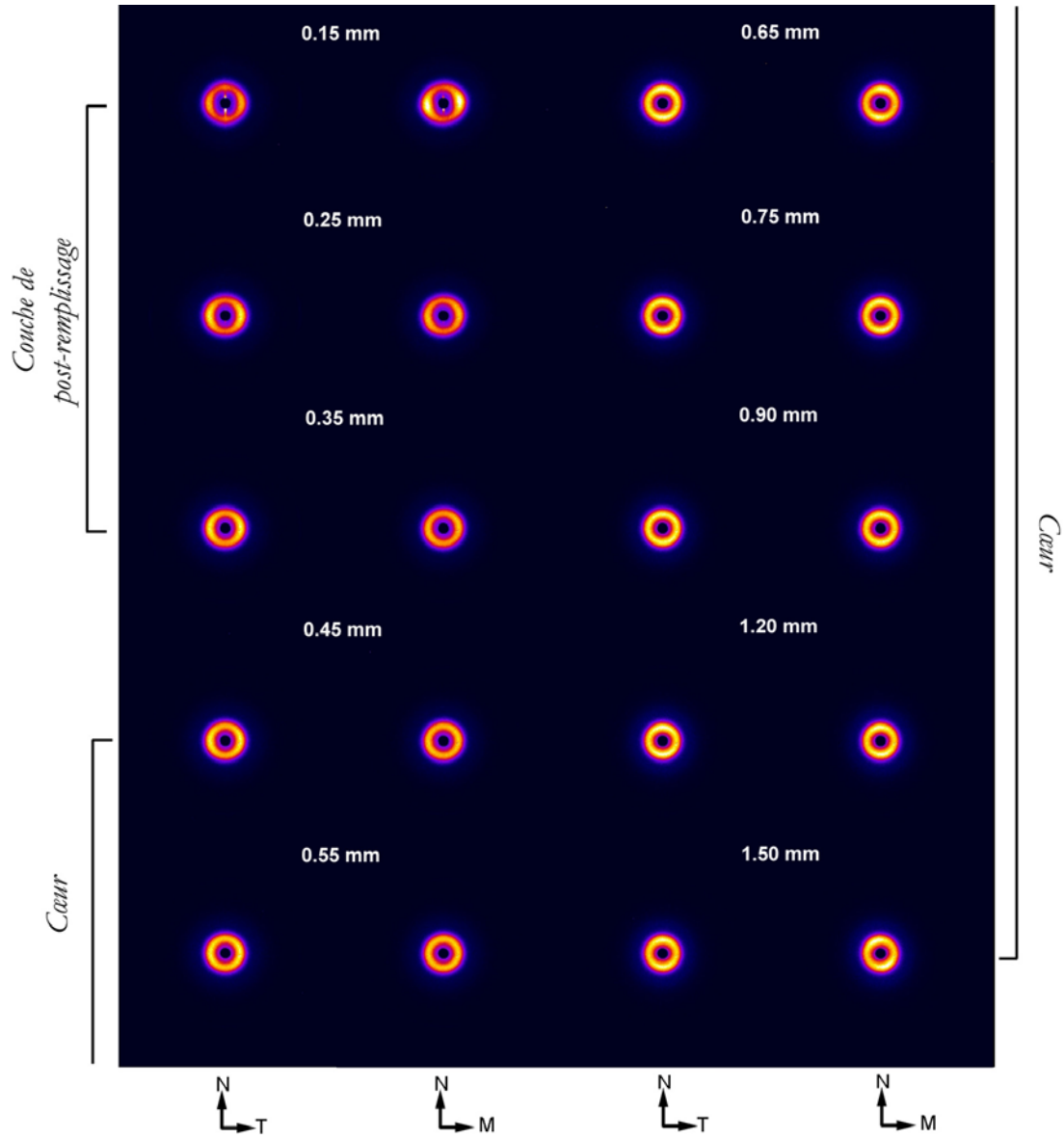
Annexe 5. Figures de pôle obtenues par WAXS avec faisceau synchrotron à différentes profondeurs d'une plaque de 1 mm d'épaisseur injectée en PE A. Temps d'injection = 0.7s, zone A.



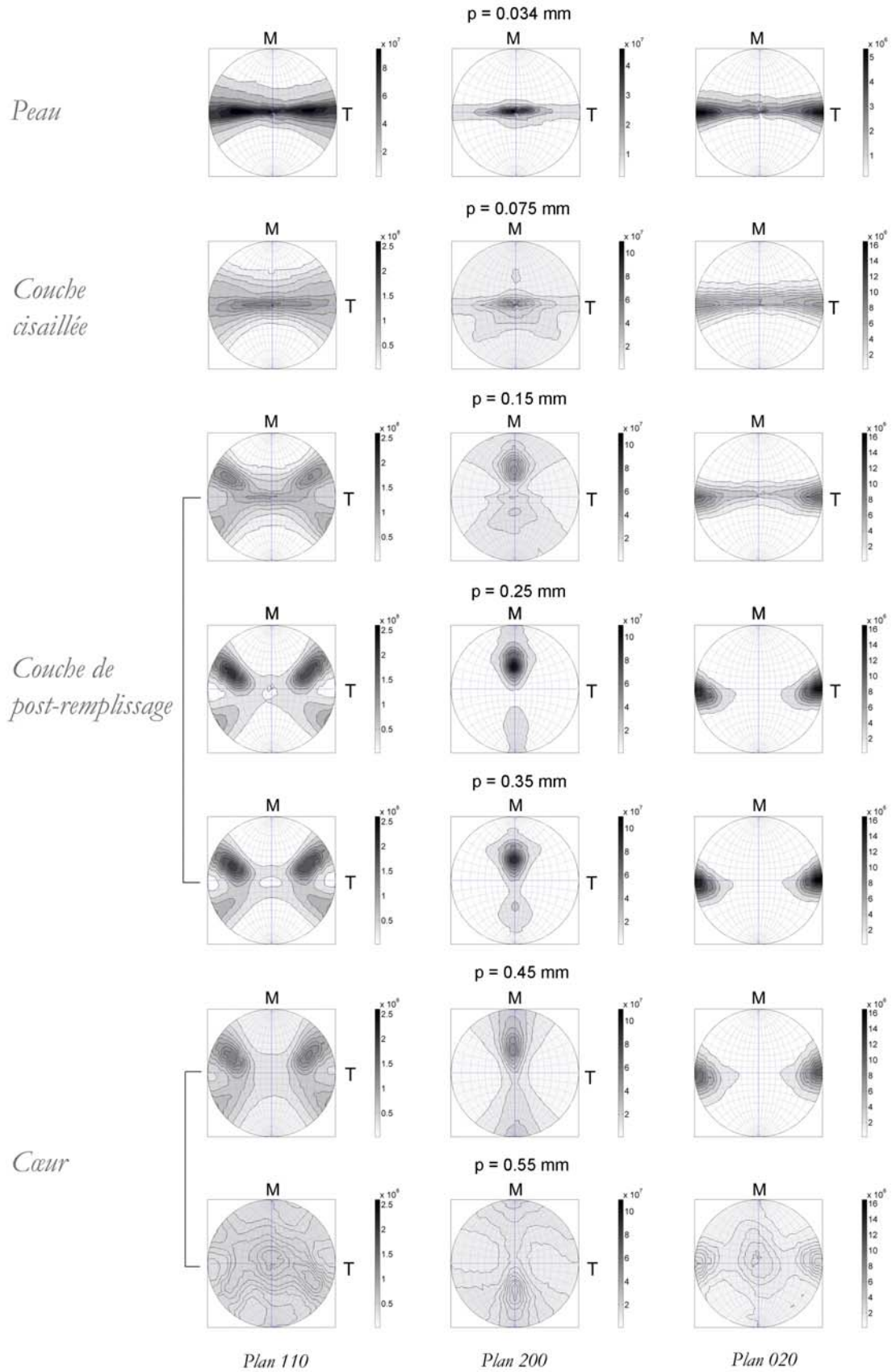
Annexe 6. Clichés SAXS à différentes profondeurs d'une plaque de 1 mm d'épaisseur injectée en PE A.
Temps d'injection = 0.7s, zone A.



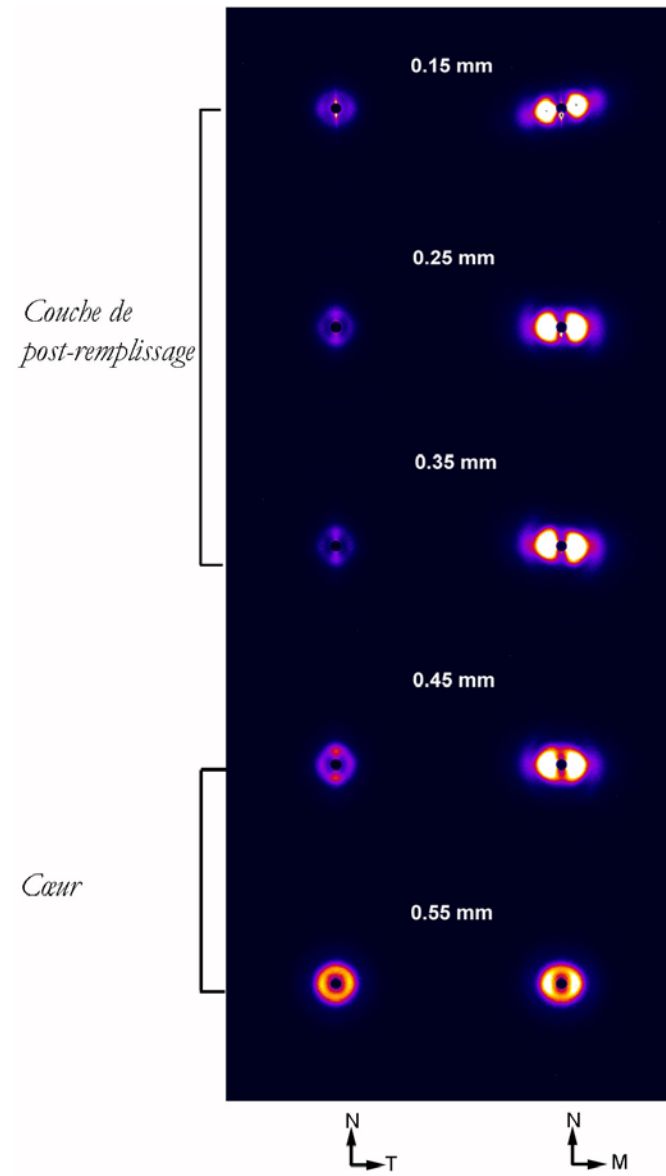
Annexe 7. Figures de pôle obtenues par WAXS avec faisceau synchrotron à différentes profondeurs d'une plaque de 3mm d'épaisseur injectée en PE A. Temps d'injection = 0.7s, zone A.



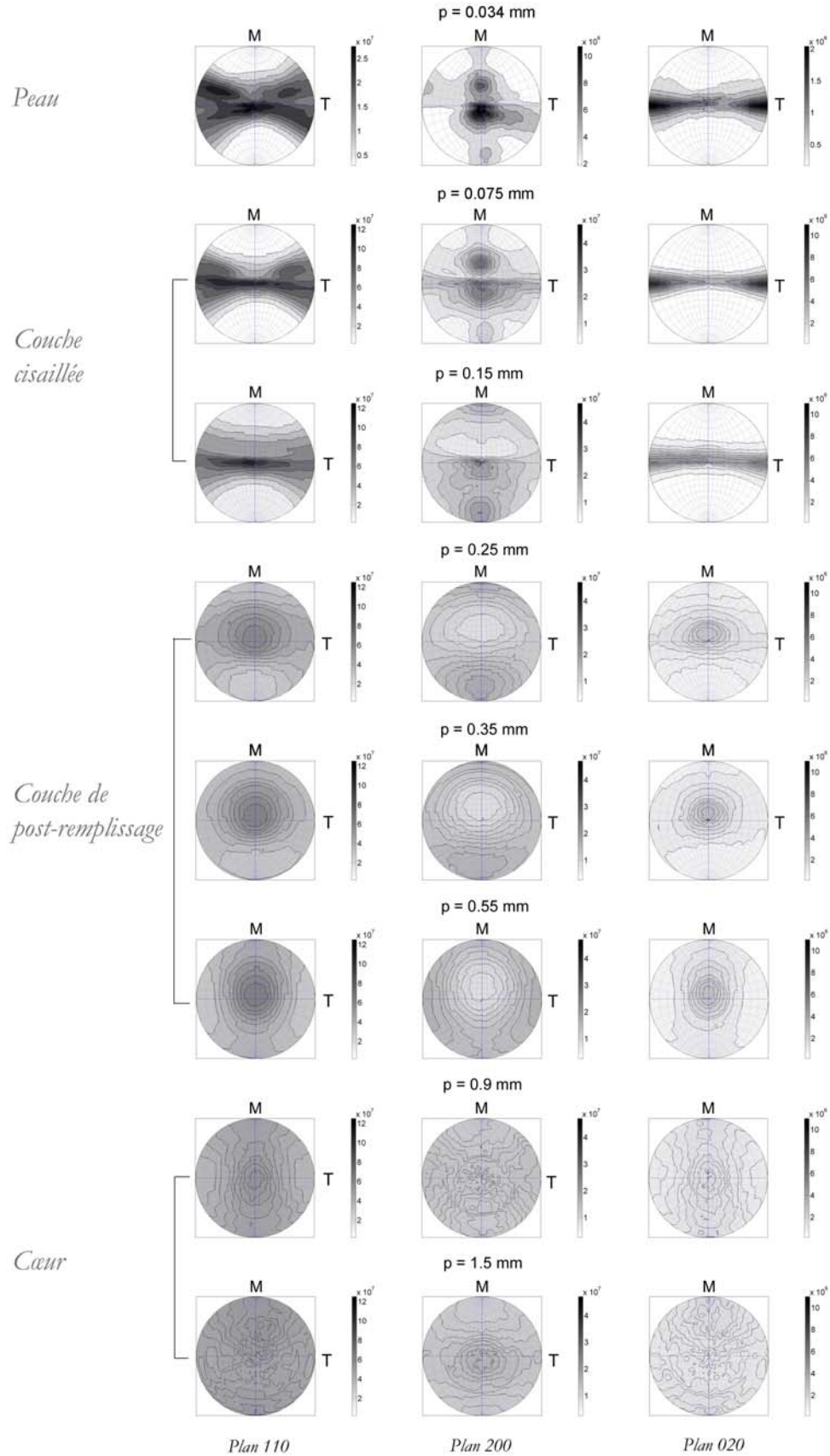
Annexe 8. Clichs SAXS à différentes profondeurs d'une plaque de 3 mm d'épaisseur injectée en PE A.
Temps d'injection = 0.7s, zone A.



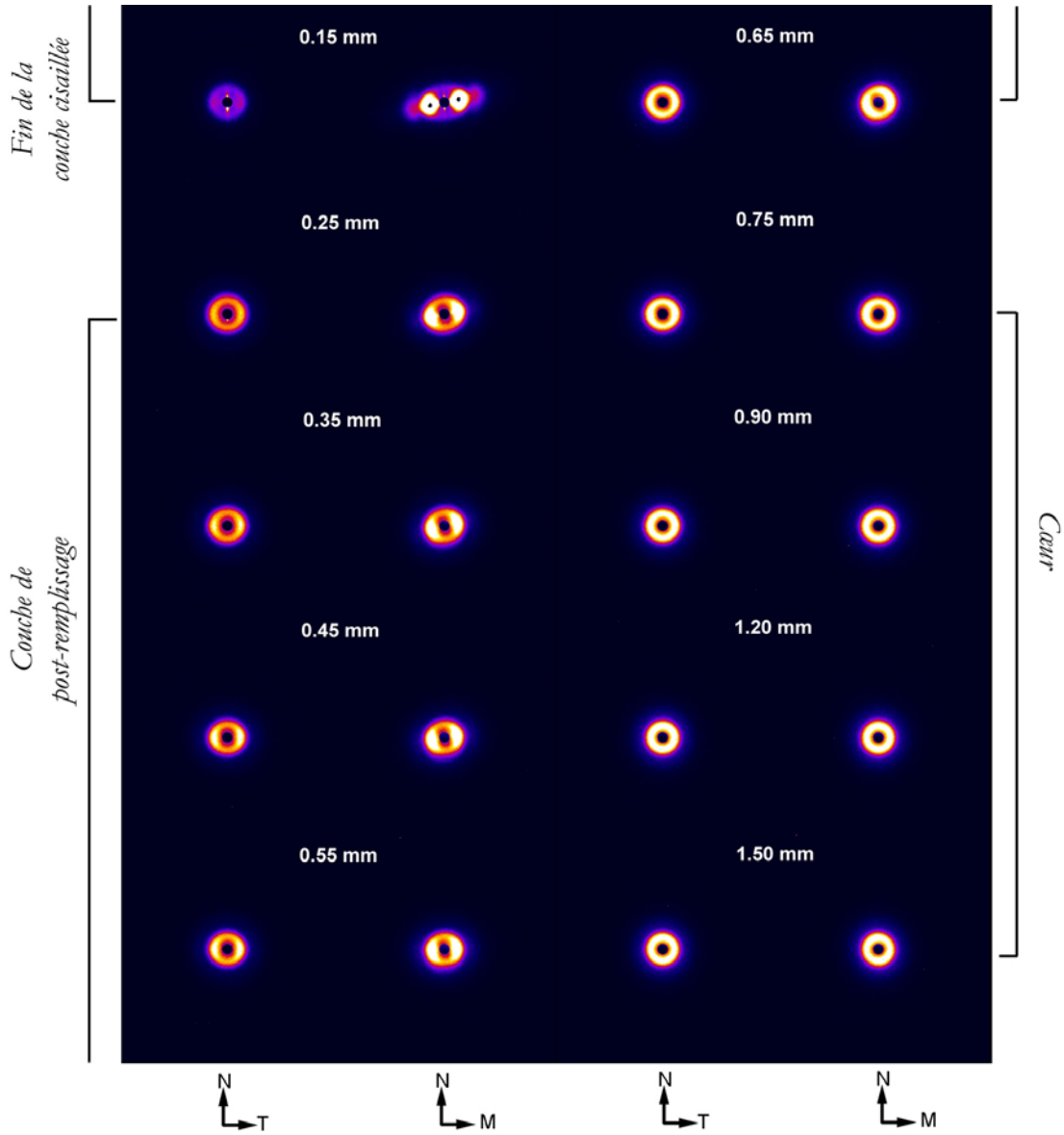
Annexe 9. Figures de pôle obtenues par WAXS avec faisceau synchrotron à différentes profondeurs d'une plaque de 1 mm d'épaisseur injectée en PE B. Temps d'injection = 0.7s, zone A.



Annexe 10. Clichés SAXS à différentes profondeurs d'une plaque de 1 mm d'épaisseur injectée en PE A.
Temps d'injection = 0.7s, zone A.



Annexe 11. Figures de pôle obtenues par WAXS avec faisceau synchrotron à différentes profondeurs d'une plaque de 3 mm d'épaisseur injectée en PE B. Temps d'injection = 0.7s, zone A.



Annexe 12. Clichés SAXS à différentes profondeurs d'une plaque de 1 mm d'épaisseur injectée en PE A.
Temps d'injection = 0.7s, zone A.