



Effets de vitesse et de transcristallinité dans l'analyse de la cristallisation de polyamides 66 d'architectures différentes

Elio Lionel Freire

► To cite this version:

Elio Lionel Freire. Effets de vitesse et de transcristallinité dans l'analyse de la cristallisation de polyamides 66 d'architectures différentes. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2016. Français. NNT : 2016PSLEM042 . tel-01693771

HAL Id: tel-01693771

<https://pastel.hal.science/tel-01693771>

Submitted on 26 Jan 2018

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.

THÈSE DE DOCTORAT

de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres
PSL Research University

Préparée à MINES ParisTech

Effets de vitesse et de transcristallinité dans l'analyse de la
cristallisation de polyamides 66 d'architectures différentes

Ecole doctorale n°364

SCIENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUÉES

Spécialité SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX

Soutenue par Elio Lionel FREIRE
le 26 09 2016

Dirigée par **Jean-Marc HAUDIN** et
Noëlle BILLON

COMPOSITION DU JURY :

Composition du Jury :

M. Nicolas Sbirrazzuoli
Université de Nice, Président

M. Nicolas Boyard
Polytech Nantes, Rapporteur

M. Abdesselam Dahoun
Ecole des Mines de Nancy, Rapporteur

Mme. Noëlle Billon
Mines ParisTech, Membre du jury

M. Jean-Marc Haudin
Mines ParisTech, Invité

Mme. Christelle Combeaud
Mines ParisTech, Invité



REMERCIEMENTS

Cette thèse de doctorat s'est déroulée au Cemef, laboratoire de recherche de Mines ParisTech, au sein du pôle PPC (Pôle Polymères et Composites).

Je souhaite tout d'abord remercier la direction du Cemef qui m'a permis de réaliser cette thèse de doctorat, ainsi que le bureau de la formation permanente de la DR20 du CNRS qui a appuyé cette démarche.

Ceci n'aurait certainement pas été possible sans la capacité de persuasion du professeur Jean-Marc Haudin qui m'a fait l'honneur d'être mon directeur de thèse et qui mieux qu'un moteur de recherche peut vous sortir l'article qui vous manque de derrière les fagots. Je remercie également le professeur Noëlle Billon, ma directrice de thèse, pour son suivi et ses nombreuses idées originales d'exploitation des résultats, le Dr Christelle Combeaud mon N+1 et maître de thèse pour son suivi attentif, sa curiosité et sa fraîcheur d'esprit.

Je remercie très sincèrement Nicolas Boyard, Abdesselam Dahoun, Nicolas Sbirrazzuoli pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. C'est un honneur pour moi que vous jugiez mon travail.

Je salue également tous les membres de mon groupe actuel MEA. Eh oui, 11 ans déjà ! Un merci à tous les ITA du Cemef, au secrétariat et plus particulièrement à Gabriel Monge pour son aide en Diffraction des rayons X et en DSC.

Enfin, j'exprime ma gratitude à Nicolas Sbirrazzuoli et Nathanaël Guigo du LPMC (Nice) et à Nicolas Boyard et Jalal Faraj du LTN (Nantes) pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire et mis à disposition leur DSC Flash.

A Nounie & Boulie.

RESUME

La cristallisation de trois grades de PA66 différant par leur masse molaire et leur caractère branché ou linéaire a été étudiée en termes de cinétique de cristallisation et de morphologie.

Nous avons utilisé une platine chauffante pour étudier les cristallisations isothermes à haute température. Puis, grâce au calorimètre l'Hyper DSC, nous avons pu cristalliser nos échantillons à des vitesses de refroidissement constantes allant jusqu'à 700°C/min. Ces essais ont été complétés à l'aide d'une DSC Flash qui nous a permis d'atteindre des vitesses constantes de refroidissement allant jusqu'à 60000°C/min.

Les cinétiques globales de cristallisation ont pu être recalculées grâce au modèle d'Avrami dans le cas des cristallisations isothermes et du modèle d'Ozawa dans le cas des cristallisations anisothermes à vitesse de refroidissement constante allant jusqu'à 700°C/min.

Des coupes microtomiques réalisées à l'aide d'un microtome à lame de verre sur les échantillons issus des essais en platine chauffante et en Hyper DSC ont permis de mettre en évidence le caractère très transcristallin de l'une des nuances de PA66 étudiée, les deux autres nuances étant de nature plus sphérolitique.

La présence de zone de croissance transcristalline modifie les exothermes de cristallisation. Les cinétiques globales de cristallisation sont une combinaison des apports de la cristallisation de surface et de la cristallisation de volume (intrinsèque au matériau). Nous avons donc utilisé la méthode proposée par Billon & al. pour déterminer la contribution de la cristallisation intrinsèque à la fraction transformée α en utilisant au moins deux épaisseurs d'échantillons différentes en DSC.

Par ailleurs, une analyse particulière de ces exothermes de cristallisation donne accès à des paramètres de cristallisation tels que la vitesse de croissance. Malgré un certain niveau d'incertitude, les résultats obtenus par cette méthode sont corroborés par des résultats issus de la littérature. Cette méthode est particulièrement intéressante lorsque l'observation directe est impossible.

L'utilisation du formalisme d'Hoffman et Lauritzen nous a permis de déterminer un changement de régime de croissance entre le régime I et le régime II. D'autre part, il nous a permis de calculer les énergies de surface latérale et d'extrémité ainsi que de repliement de chaîne. Enfin, ce modèle nous permet de recalculer l'évolution de la vitesse de croissance sphérolitique sur tout le domaine de température étudié.

ABSTRACT

Crystallization of three PA66 grades of different molar mass, linear or branched, has been studied in terms of crystallization kinetics and morphology.

A hot stage has been used to study isothermal crystallization at high temperatures. A Hyper DSC has been used to study crystallization at constant cooling rates up to 700°C/min. Further investigations have been carried out using a Flash DSC setup increasing the reachable constant cooling rate up to 60000°C/min.

Overall kinetics of crystallization have been successfully calculated thanks to Avrami model for isothermal crystallization and thanks to Ozawa model for anisothermal crystallization at constant cooling rate up to 700°C/min.

Microtomed sections made with a glass knife microtome out of hot stage and Hyper DSC samples have been observed with a polarized light microscope. For one grade of PA66 studied, morphologies are very transcrystalline whereas for the two other grades, morphologies are spherulitic.

The presence of transcrystalline zones while performing DSC experiments modifies the exotherms of crystallization with a contribution of surface crystallization and bulk crystallization. This leads to a polluted determination of crystallization kinetics. Then, we used the method proposed by Billon & al. in order to discriminate the part of the exotherm due to transcrystalline crystallization and to bulk crystallization.

Moreover, crystallization parameters as growth rate are identified thanks to the analyses of DSC crystallization transcrystalline-perturbed exotherms using at least two different thicknesses of DSC samples. Despite of a certain degree of uncertainty, the results obtained by this new method compare well with already published data. This method is particularly of interest when direct observation of spherulites is impossible.

The lateral and folding surface free energies as well as the work of chain folding have been determined from Hoffman & Lauritzen treatment. Indeed, it allows us to see the change of growth regime from regime I to regime II and to calculate accurately growth rate vs temperature for the whole temperature range studied.

Sommaire

I.	Introduction Générale.....	3
II.	Etat de l'art.....	7
II.1	La cristallisation des polymères semi-cristallins [HAUa]	7
II.1.1	Le fait cristallin. Morphologies associées	7
II.1.2	Thermodynamique de la cristallisation et de la fusion	10
II.1.3	Germination des cristaux polymères	12
II.1.4	Croissance des cristaux polymères	14
II.1.5	Théorie de la cinétique globale de cristallisation	16
II.2	Le poly(hexaméthylène adipamide): structure et propriétés	19
II.2.1	Voie d'élaboration	19
II.2.2	Polymorphisme du poly(hexaméthylène adipamide)	20
II.2.3	Organisation cristalline à l'échelle de la centaine d'Angströms	24
II.2.4	Organisation à l'échelle du micron : le sphérolite [MAGa, MAGn].....	25
II.3	Cristallisation sous condition de refroidissement rapide	27
II.3.1	Influence de la vitesse de refroidissement sur la cristallisation.....	27
II.3.2	Techniques de refroidissement rapide et résultats	31
II.3.3	Conclusion	37
	Bibliographie	39
III.	Techniques et protocoles expérimentaux	45
III.1	Matériaux étudiés	45
III.2	Préparation des échantillons.....	45
III.3	Description des techniques expérimentales.....	45
III.3.1	Microscopie optique polarisée en transmission	45
III.3.2	Platine chauffante Mettler	47
III.3.3	DSC Calorimétrie différentielle à balayage	47
III.3.4	Diffractomètre X à compteur	50
III.4	Détermination d'un protocole d'effacement de la mémoire cristalline.....	52
III.4.1	Vérification en température de la platine Mettler FP82	52
III.4.2	Entre mémoire cristalline et dégradation du polymère : température du fondu et temps de maintien avant cristallisation	53
	Bibliographie	58
IV.	Etude de la cristallisation isotherme des trois grades de PA66.....	61
IV.1	Cinétique globale de cristallisation isotherme et modélisation.....	61
IV.1.1	Cinétique globale de cristallisation isotherme du PA66-6.....	61

IV.1.2 Modélisation de la cinétique globale de cristallisation isotherme du PA66-6 selon le formalisme d'Avrami	62
IV.1.3 Cinétique globale de cristallisation isotherme du PA66-2.....	65
IV.1.4 Modélisation de la cinétique globale de cristallisation isotherme du PA66-2 selon le formalisme d'Avrami.	65
IV.1.5 Cinétique globale de cristallisation isotherme du PA66-4.....	66
IV.1.6 Modélisation de la cinétique globale de cristallisation isotherme du PA66-4 selon le formalisme d'Avrami	67
IV.1.7 Paramètres d'Avrami pour les trois nuances de PA66 étudiées.....	69
IV.2 Mesure de la vitesse de croissance des sphérolites en cristallisation isotherme	74
IV.3 Formalisme d' Hoffman et Lauritzen.....	75
IV.3.1 Interprétation des vitesses de croissance selon le formalisme d'Hoffman et Lauritzen.....	75
IV.3.2 Détermination du régime de croissance - test Z.....	78
IV.3.3 Energie de surface latérale (σ) et de surface d'extrémité (σ_e), travail du repliement de chaîne (q).....	78
IV.4 Vitesse de germination et vérification de l'hypothèse isocinétique.....	80
IV.5 Morphologies	82
IV.5.1 Cristallisation isotherme à 244 °C	82
IV.5.2 Cristallisation isotherme à 257 °C	83
IV.5.3 Cristallisation démarrée à 245 °C et poursuivie à 254°C.....	84
IV.5.4 Comparaison des morphologies obtenues dans l'épaisseur des échantillons (coupes microtomiques) pour deux températures de cristallisation $T_c = 244$ °C et 250 °C	85
IV.6 Conclusion	88
Bibliographie	89
V. Etude de la cristallisation anisotherme des trois grades de PA66	93
V.1 Comparaison de la cristallisation anisotherme en Hyper DSC des trois grades de PA66	93
V.1.1 Pics de cristallisation	94
V.1.2 Taux de cristallinité	96
V.1.3 Détermination des cinétiques de cristallisation	97
V.1.4 Détermination des cinétiques de cristallisation à partir du modèle d'Ozawa.	98
V.1.5 Pics de fusion - T_c/T_f Hoffman Weeks	104
V.1.6 Diffraction des rayons X aux grands angles.....	110
V.2 Morphologies.....	116
V.2.1 Trempe d'un échantillon	116
V.2.2 Coupes microtomiques des échantillons DSC.....	116
V.3 Vitesse de croissance des sphérolites : G	123

V.3.1 Mesure des vitesses de croissance en cristallisation anisotherme en platine chauffante	123
V.3.2 Mesure des vitesses de croissance en DSC	125
V.3.3 Détermination de K_g et $\ln G_0$ selon le formalisme d' Hoffman et Lauritzen	127
V.3.4 Détermination du régime de croissance - test Z	128
V.3.5 Energie de surface latérale (σ) et de surface d'extrémité (σ_e), travail de repliement de chaîne (q)	129
V.3.6 Calcul de G selon le formalisme d'Hoffman et Lauritzen	130
V.4 Détermination de la fraction transformée en volume α_v	132
V.5 Flash DSC - Cristallisation froide	142
V.5.1 Thermogrammes.....	142
V.5.2 Amorphisation et cristallisation froide	145
V.5.3 Taux de cristallinité	147
V.5.4 Décalage en température entre DSC Flash et Hyper DSC	148
V.6 Conclusion.....	151
Bibliographie	153
VI. Conclusion Générale	157
Bibliographie	161

Liste des figures

Figure 1: Modèles de repliement de chaîne : régulier (a), aléatoire (b) [HAUa].	8
Figure 2: Modèle à deux phases pour un polymère semi-cristallin [HAUa].	9
Figure 3: Sphérolites de PLA en cours de croissance ; cristallisation isotherme à 128°C.	10
Figure 4: Thermodynamique de la cristallisation: variation de la fonction enthalpie libre G avec la température [HAUa].	11
Figure 5: Notion de germe critique	13
Figure 6: Germes primaires, secondaires et tertiaires (de gauche à droite)	14
Figure 7: Croissance cristalline par germination.	15
Figure 8: Régime de croissance I	15
Figure 9: Régime de croissance II	15
Figure 10: Régime de croissance III	16
Figure 11: Représentation schématique des changements de régime de croissance.	16
Figure 12: Structure générale des polyamides aliphatiques linéaires, plus connus sous le nom de nylons (a) polyamide x et (b) polyamide x y [VIN]	19
Figure 13: Synthèse du polyamide 66 à partir de l'acide adipique et de l'hexaméthylène diamine. [VIN]	20
Figure 14: Configuration du polyamide 66 (1 unité de répétition)	20
Figure 15: Conformation de la molécule de PA66 distordue légèrement par vibration thermique [NAT])	21
Figure 16: Représentation en perspective de la maille du PA66, forme α . Les liaisons hydrogène sont matérialisées par des pointillés ($a=4,9 \text{ \AA}$, $b=5,4 \text{ \AA}$, $c=17,2 \text{ \AA}$ et $\alpha=48,5^\circ$, $\beta=77,0^\circ$, $\gamma=63,5^\circ$) [BUN]	22
Figure 17: Arrangement des feuillets moléculaires pour les formes cristallines α et β , les lignes représentent les feuillets liés par des liaisons hydrogène. Vue de profil [BUN]	23
Figure 18: Repliement de chaîne dans une structure cristalline (gauche) et maille du nylon (droite) [VIN]	24
Figure 19: Lamelles cristallines enroulées de PA 66 précipitées à partir d'une solution de glycérine. L'épaisseur de lamelle est comprise entre 40 et 60 $\text{\AA}$ [GEIb]	25
Figure 20: Lamelles cristallines de PA 66 en forme de ruban obtenues par évaporation préférentielle de l'acide formique dans une solution diluée de PA 66, d'acide formique et d'eau [GEIa].	25
Figure 21: Signe de la biréfringence des sphérolites de PA 66 en fonction de la température de cristallisation [MAGa].	26
Figure 22: Sphérolite négatif de PA66 obtenu par cristallisation isotherme commencée à 245°C puis continuée à 254°C	26
Figure 23: Analyse d'un thermogramme de cristallisation d'un polymère, réalisé à vitesse de refroidissement constante	27
Figure 24: Vitesse de croissance cristalline pour un polymère semi-cristallin	28
Figure 25: Estimation du nombre de germes potentiels pour un iPP: Da Passano et Monasse (cercles); Boyer et al. (carrés) [BOY]. Ici encore, l'influence la vitesse de refroidissement est appréciée au travers de la température de cristallisation.	30
Figure 26: Cristallisation de l'iPP à vitesse de refroidissement constante. Application de la loi d'Ozawa. $\text{Log}(\sigma(T)) (\text{°C/min}) = \frac{\ln 60 + \frac{1}{n} \ln \chi(T)}{\ln 10}$ Les symboles représentent des points expérimentaux [BOY].	31
Figure 27: Intensité lumineuse I, intensité lumineuse sans analyseur I_0 , intensité lumineuse relative R, et température T, en fonction du temps pour un HDPE [DIN].	33

Figure 28: Evolution de la vitesse de croissance G de sphérolites d'iPP en fonction de la température de cristallisation T_c [BOY].....	34
Figure 29: (à gauche) Thermogrammes de DSC en refroidissement (mise en évidence de la transition vitreuse) (à droite) Images AFM montrant les morphologies sphérolitiques après cristallisation à 110 °C pendant (a,b) 5 min, (c,d) 60 min. Les échantillons ont été refroidis à (a,c) 10 °C/min et (b,d) 90 °C/min [SAN]	35
Figure 30: Thermogrammes d'un échantillon d'iPP pour des vitesses de refroidissement de 30, 60, 90, 120, 160, 300 et 1000 K/s [SANT].....	36
Figure 31: (a)Variation de la masse volumique en fonction de la vitesse de refroidissement du PA6, (b) évolution des diagrammes de diffraction de rayons X aux grands angles avec la vitesse de refroidissement du PA6 [BRU]	37
Figure 32 : Principe de fonctionnement de la microscopie polarisée [http://www.ens-cachan.fr/].....	46
Figure 33: PET cristallisé four éteint (sans contrôle de la vitesse de refroidissement) après fusion à 290°C. Coexistence de sphérolites de biréfringence positive ou négative	47
Figure 34 : Schéma d'un DSC à compensation de puissance	48
Figure 35 : Schéma d'un DSC à flux de chaleur	49
Figure 36 : (a) Flash DSC1 Mettler Toledo (b) Puce-capteur UFS1	50
Figure 37 : Schéma de principe de d'un diffractomètre X à compteur, montage Θ , 2Θ	51
Figure 38: Schéma de principe de d'un diffractomètre X à compteur, montage Θ , Θ	51
Figure 39: Diffractomètre X à compteur X'PertPro, montage en réflexion	52
Figure 40 : Schéma du montage ayant servi à la vérification de la température de la platine Mettler FP82.....	52
Figure 41 : Comparaison entre température Mettler FP82 et Thermocouple T (45 μ m) inséré dans l'échantillon.	53
Figure 42: Prises de vue au microscope optique (x20), à t=100 min, de films de PA66 cristallisés en condition isotherme à différentes températures de cristallisation, température de maintien à 275°C pendant 3 minutes.....	54
Figure 43: Prises de vue au microscope optique (x20), à 480 s d'un film de PA66 cristallisé en condition isotherme à 247°C ; température de maintien de 285 ou 290°C pendant 5 ou 7minutes	55
Figure 44: Pics de cristallisation pour le PA66, essai 1 à 4 de droite à gauche (masse de l'échantillon 2.698 mg)	56
Figure 45: Endothermes visibles lors du palier à 300°C (de bas en haut 1er maintien, 2e maintien, 3e maintien).....	56
Figure 46: Prises de vue au microscope optique (x20), à t=300 s de films de PA66 cristallisés en condition isotherme à 247 °C, température de maintien de 300 °C pendant 0 min	57
Figure 47: Cinétique globale de cristallisation du PA66-6, température de cristallisation isotherme de 241, 244, 247, 250, 253°C.	62
Figure 48: Représentation graphique de $\ln(-\ln(1-\alpha)) = f(\ln(t))$	63
Figure 49: Cinétique de cristallisation du PA66-6 vs modèle d'Avrami simplifié, $T_c = 241^\circ\text{C}$, 244°C , 247°C	64
Figure 50: Cinétique de cristallisation du PA66-6 vs modèle d'Avrami simplifié, $T_c = 250^\circ\text{C}$, 253°C	65
Figure 51: Cinétique globale de cristallisation du PA66-2, température de cristallisation isotherme de 241°C, 244°C, 247°C, 250°C, 253°C.	65
Figure 52: Cinétique de cristallisation du PA66-2 vs modèle d'Avrami simplifié, $T_c = 241^\circ\text{C}$, 244°C , 247°C	66
Figure 53: Cinétique de cristallisation du PA66-2 vs modèle d'Avrami simplifié, $T_c = 250^\circ\text{C}$ et 253°C	66

Figure 54: Cinétique globale de cristallisation du PA66-4, température de cristallisation isotherme de 241, 244, 247, 250, 253°C.	67
Figure 55: Cinétique de cristallisation du PA66-4 vs modèle d'Avrami simplifié, $T_c = 241^\circ\text{C}$, 244°C et 247°C	68
Figure 56: Cinétique de cristallisation du PA66-4 vs modèle d'Avrami simplifié, $T_c = 250^\circ\text{C}$ et 253°C	68
Figure 57: Evolution du coefficient d'Avrami n pour les trois grades de polyamide étudiés ..	70
Figure 58: Evolution du coefficient k pour les trois grades de polyamide étudiés	71
Figure 59: Evolution de $\ln k/n$ en fonction de $1/RT_c$	72
Figure 60: Evolution du temps de demi-cristallisation, déterminé graphiquement, pour les trois grades de polyamide étudiés	73
Figure 61: Evolution du temps de demi-cristallisation calculé pour les trois grades de polyamide étudiés.....	73
Figure 62: Vitesse de croissance sphérolitique en fonction de la température de cristallisation pour les trois grades de polyamide étudiés.....	74
Figure 63: Comparaison des vitesses de croissance G mesurées en cristallisation isotherme à celles de la littérature pour le PA66	75
Figure 64: Interprétation des vitesses de croissance selon le formalisme d'Hoffman et Lauritzen, $T_m^0 = 280^\circ\text{C}$	76
Figure 65: Interprétation des vitesses de croissance selon le formalisme d'Hoffman et Lauritzen $T_m^0 = 301^\circ\text{C}$	77
Figure 66: Nombre de germes activés en fonction du temps pour différentes températures de cristallisation	80
Figure 67: Evolution de la vitesse de germination en fonction de $1/T\Delta T$	82
Figure 68: Prises de vue au microscope en lumière polarisée d'un échantillon de PA66-4 cristallisé à 244°C avec lame de gypse (a) objectif x20, (b) objectif x40.....	83
Figure 69: Prise de vue au microscope en lumière polarisée d'un échantillon de PA66-4 en cours de cristallisation à 257°C avec lame de gypse.....	84
Figure 70: Prises de vue au microscope en lumière polarisée d'un échantillon de PA66-4 dont la cristallisation a été démarrée à 245°C et prolongée à 254°C (a) objectif x5 avec lame de gypse, (b) objectif x10 sans lame de gypse, (c) objectif x10 avec lame de gypse	85
Figure 71: Prises de vue au microscope optique en lumière polarisée (objectif x20) sans lame de gypse (à gauche) et avec lame de gypse (à droite) de coupes microtomiques post-mortem de PA66-2, PA66-4, PA66-6 après cristallisation à 244°C	87
Figure 72: Prises de vue au microscope optique en lumière polarisée (objectif x20) sans lame de gypse (à gauche) et avec lame de gypse (à droite) de coupes microtomiques post-mortem de PA66-2, PA66-4, PA66-6 après cristallisation à 250°C	87
Figure 73: Températures de cristallisation (pics) en fonction de la vitesse de refroidissement pour les trois grades de PA66.....	94
Figure 74: Thermogrammes de cristallisation du PA66-6 pour des vitesses de refroidissement comprises entre 1 et $700^\circ\text{C}/\text{min}$ (1,10,20,50,100,150,200,300,400,500,600,700) $^\circ\text{C}/\text{min}$	95
Figure 75: Thermogrammes de cristallisation du PA66-2 pour des vitesses de refroidissement comprises entre 1 et $700^\circ\text{C}/\text{min}$ (1,10,20, 50,100,150,200,300,400,500,600,700) $^\circ\text{C}/\text{min}$	95
Figure 76: Thermogrammes de cristallisation du PA66-4 pour des vitesses de refroidissement comprises entre 1 et $700^\circ\text{C}/\text{min}$ (1,10,20,50,100,150,200,300,400,500,600,700) $^\circ\text{C}/\text{min}$	96
Figure 77: Taux de cristallinité en fonction de la vitesse de refroidissement pour les trois grades de PA66.....	97
Figure 78: Cinétiques globales de cristallisation des trois PA66 pour différentes vitesses de refroidissement comprises entre $10^\circ\text{C}/\text{min}$ et $700^\circ\text{C}/\text{min}$ PA66-6 ($\circ$) PA66-4 (∇) PA66-2 ($\square$).	98

Figure 79: Valeur du coefficient n d'Avrami calculé d'après le formalisme d'Ozawa en fonction de la température pour le PA66-6	99
Figure 80: Valeur du coefficient n d'Avrami calculé d'après le formalisme d'Ozawa en fonction de la température pour le PA66-2	99
Figure 81: Valeur du coefficient n d'Avrami calculé d'après le formalisme d'Ozawa en fonction de la température pour le PA66-4	100
Figure 82: Représentation graphique de $\ln \chi$ en fonction de la température pour $n=3.7$ (PA66-6); 3.9 (PA66-2); 2.3 (PA66-4)	101
Figure 83: Comparaison entre les cinétiques de cristallisation du PA66-6 mesurées (symboles pleins) et celles calculées selon le formalisme d'Ozawa (symboles ouverts), pour différentes vitesses de refroidissement.	102
Figure 84: Comparaison entre les cinétiques de cristallisation du PA66-4 mesurées (symboles pleins) et celles calculées selon le formalisme d'Ozawa (symboles ouverts), pour différentes vitesses de refroidissement.	103
Figure 85: Comparaison entre les cinétiques de cristallisation du PA66-2 mesurées (symboles pleins) et celles calculées selon le formalisme d'Ozawa (symboles ouverts), pour différentes vitesses de refroidissement.	103
Figure 86: Thermogramme de fusion ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) après refroidissement à différentes vitesses du PA66-2	104
Figure 87: Thermogramme de fusion ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) après refroidissement à différentes vitesses du PA66-6	105
Figure 88: Thermogramme de fusion ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) après refroidissement à différentes vitesses du PA66-4	105
Figure 89: Thermogramme de fusion ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) après refroidissement à différentes vitesses du PA66-2	106
Figure 90: Thermogramme de fusion ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) après refroidissement à différentes vitesses du PA66-6	107
Figure 91: Thermogramme de fusion ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) après refroidissement à différentes vitesses du PA66-4	107
Figure 92: Graphes Hoffman Weeks $T_f = f(T_c)$ du PA66-6	108
Figure 93 Graphes Hoffman Weeks $T_f = f(T_c)$ du PA66-4	108
Figure 94: Graphes Hoffman Weeks $T_f = f(T_c)$ du PA66-2	109
Figure 95: Diffractogrammes X pour le PA66-2 pour différentes vitesses de refroidissement	110
Figure 96: Diffractogrammes X pour le PA66-4 pour différentes vitesses de refroidissement	111
Figure 97: Diffractogrammes X pour le PA66-6 pour différentes vitesses de refroidissement	111
Figure 98: Déconvolution d'un diffractogramme du PA66-2.....	112
Figure 99: Déconvolution d'un diffractogramme du PA66-4.....	112
Figure 100: Déconvolution d'un diffractogramme du PA66-6.....	113
Figure 101 : Evolution de I_a en fonction I_c pour les trois grades de PA66	114
Figure 102 : Taux de cristallinité obtenu par la méthode de rapports de surfaces	115
Figure 103: a) Prises de vue au microscope en lumière polarisée d'un échantillon de PA66 trempé à l'eau a) sans lame de gypse, b) avec lame de gypse.....	116
Figure 104: Micrographies de coupes microtomiques de PA66-6 après refroidissement en DSC à a) $700^{\circ}\text{C}/\text{min}$, b) $400^{\circ}\text{C}/\text{min}$, c) $300^{\circ}\text{C}/\text{min}$, d) $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$	118
Figure 105: Micrographies de coupes microtomiques de PA66-2 après refroidissement en DSC à a) $700^{\circ}\text{C}/\text{min}$, b) $400^{\circ}\text{C}/\text{min}$, c) $300^{\circ}\text{C}/\text{min}$, d) $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$, e) $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$	119

Figure 106: Micrographies de coupes microtomiques de PA66-4 après refroidissement en DSC à a) et b) 600°C/min, c) et d) 400°C/min, e) et f) 200°C/min, g) et h) 50°C/min.	121
Figure 107 : Prises de vue au microscope optique en lumière polarisée et lame de gypse de sphérolites de PA66-4 en cours de croissance en platine chauffante à vitesse de refroidissement constante à 20°C/min.....	121
Figure 108: Prises de vue au microscope optique en lumière polarisée et lame de gypse de sphérolites de PA66-4 en cours de croissance en platine chauffante à vitesse de refroidissement constante à 10°C/min.....	123
Figure 109: Evolution du diamètre des sphérolites en fonction de la température de cristallisation	124
Figure 110: Vitesse de croissance sphérolitique en fonction de la température de cristallisation	125
Figure 111: Schéma du film polymère avec ces deux fronts de croissance rectilignes formés par les deux zones transcristallines	125
Figure 112: Vitesses de croissance G déterminées à partir du formalisme de Billon, comparaison aux vitesses de croissance obtenues en cristallisation anisotherme en platine chauffante	126
Figure 113: Vitesse de croissance du PA66-4 en fonction de la température. Comparaison de nos résultats (étoiles) aux données de la littérature pour le PA66.....	127
Figure 114: Interprétation des vitesses de croissance selon le formalisme d'Hoffman et Lauritzen.....	128
Figure 115: G calculé selon le formalisme d'Hoffman et Lauritzen (Régime I et Régime II), comparaison à G mesuré indirectement en DSC et G mesuré en cristallisation isotherme. ..	130
Figure 116: G calculé selon le formalisme d'Hoffman et Lauritzen (Régime I et Régime II), comparaison à G mesuré indirectement en DSC et G issu de la littérature.....	131
Figure 117: Schéma représentant le film polymère avec deux zones de cristallisation de surface et une zone de cristallisation de volume	132
Figure 118: Coupes microtomiques de films de PA66-4 après cristallisation en DSC à 10°C/min pour trois épaisseurs d'échantillons : 162 µm, 346 µm et 610 µm.....	134
Figure 119: Evolution de l'épaisseur moyenne des zones transcristallines et de la zone de cristallisation de volume en fonction de l'épaisseur de l'échantillon	134
Figure 120: Exotherme de cristallisation en DSC à 10°C/min du PA66-4 pour trois épaisseurs d'échantillons : 162 µm, 346 µm et 610 µm	135
Figure 121: Exotherme de cristallisation en DSC à 10°C/min du PA66-4 pour trois épaisseurs d'échantillons : 162 µm, 346 µm et 610 µm superposition de la partie aux hautes températures	136
Figure 122: Détermination de la fraction transformée en volume α_v pour un refroidissement de 10°C/min : α_e en fonction de l'épaisseur de l'échantillon pour des températures comprises entre. 214 et 224 °C.....	137
Figure 123: Evolution de la fraction transformée en volume en fonction de la température, comparaison aux cinétiques obtenues pour les trois échantillons transcristallins d'épaisseurs 162 µm, 346 µm et 610 µm.....	137
Figure 124: Détermination de la fraction transformée en volume α_v pour un refroidissement de 20°C/min : α_e en fonction de l'épaisseur de l'échantillon pour des températures comprises entre 184 et 217 °C.....	138
Figure 125: Evolution de la fraction transformée en volume en fonction de la température pour un refroidissement de 20°C/min, comparaison aux cinétiques obtenues pour les deux échantillons transcristallins d'épaisseurs 117 µm et 543 µm.....	138

Figure 126: Détermination de la fraction transformée en volume α_v pour un refroidissement de 50°C/min : α_e en fonction de l'épaisseur de l'échantillon pour des températures comprises entre 178 et 203 °C.....	139
Figure 127: Evolution de la fraction transformée en volume en fonction de la température pour une vitesse de refroidissement de 50°C/min, comparaison aux cinétiques obtenues pour les deux échantillons transcristallins d'épaisseurs 144 μm et 510 μm	139
Figure 128: Détermination de la fraction transformée en volume α_v pour une vitesse de refroidissement de 100°C/min: α_e en fonction de l'épaisseur de l'échantillon pour des températures comprises entre 144 et 184 °C	140
Figure 129: Evolution de la fraction transformée en volume en fonction de la température, comparaison aux cinétiques obtenues pour les deux échantillons transcristallins d'épaisseurs 152 μm et 564 μm	140
Figure 130: Thermogrammes de cristallisation du PA66-6 (139ng) réalisés en DSC Flash au LTN (exo up).....	143
Figure 131: Thermogrammes de cristallisation du PA66-4 (183ng) réalisés en DSC Flash au LPMC (exo up).....	143
Figure 132 : Thermogrammes de cristallisation du PA66-2 (39ng) réalisés en DSC Flash au LPMC (exo up).....	144
Figure 133 : Thermogrammes de cristallisation froide et de fusion du PA66-6 réalisés en DSC Flash au LTN (exo up)	144
Figure 134 : Thermogrammes de cristallisation froide et de fusion du PA66-4 réalisés en DSC Flash au LPMC (exo up)	145
Figure 135 : Thermogrammes de cristallisation froide et de fusion du PA66-2 (39ng) réalisés en DSC Flash au LPMC (exo up).....	145
Figure 136 : Enthalpie de transformation en refroidissement et en chauffage obtenues en DSC Flash pour le PA66-6.....	146
Figure 137 : Enthalpie de transformation en refroidissement et en chauffage obtenues en DSC Flash pour le PA66-4.....	146
Figure 138 : Enthalpie de transformation en refroidissement et en chauffage obtenues en DSC Flash pour le PA66-2.....	147
Figure 139 : Taux de cristallinité en fonction de la vitesse de refroidissement pour les trois grades de PA66 obtenus à partir des résultats en Hyper DSC et en DSC Flash.	148
Figure 140 : Comparaison entre les températures de cristallisation obtenues en Hyper DSC à celles obtenues en DSC Flash au LTN et au LPMC pour le PA66-2 et le PA66-6	149
Figure 141 : Translation des températures de cristallisation obtenues en DSC Flash au LTN et au LPMC pour le PA66-2 et le PA66-6	149
Figure 142 : Comparaison entre les températures de cristallisation obtenues en ultra DSC à celles obtenues en DSC Flash au LTN et au LPMC pour le PA66-4.....	150
Figure 143 : Translation des températures de cristallisation obtenues en DSC Flash au LTN et au LPMC pour le PA66-4.....	150

Chapitre I

INTRODUCTION GENERALE

I. Introduction Générale

L'industrie automobile est confrontée aujourd'hui à un défi important, celui de la réduction des rejets en CO₂ de ses véhicules. Pour relever ce défi l'ingénieur peut jouer sur différents leviers dont baisser la masse des véhicules. Dans ce cadre, le remplacement de pièces aujourd'hui en métal par des pièces en polymères plus légères paraît être une voie intéressante.

Le polyamide 66 (PA66) est un bon candidat. Sa structure particulière constituée de liaisons hydrogène lui confère de bonnes propriétés mécaniques (rigidité, résistance et dureté), de stabilité dimensionnelle à haute température ainsi que de bonnes propriétés diélectriques et de résistance à l'abrasion et aux produits chimiques. On peut ainsi envisager le remplacement des pièces sous capot soumises à des sollicitations thermomécaniques sévères.

Après une longue période d'empirisme, il est désormais admis que l'optimisation des propriétés passe par la maîtrise des microstructures obtenues dans le procédé de transformation mis en jeu, celles-ci résultant souvent, comme dans le cas du polyamide 66, d'un phénomène de cristallisation. Ainsi, la cristallisation d'un PA66 industriel va dépendre de nombreux paramètres : structure moléculaire (masses molaires, ramifications, liaisons hydrogène), environnement (sensibilité à l'eau), conditions de transformation (écoulement de matière, pression, vitesse de refroidissement, gradient thermique, influence des surfaces). Nous avons choisi dans cette thèse d'étudier en détail certains de ces paramètres

L'étude de la microstructure de trois grades de PA66 qui diffèrent par leur masse molaire et leur caractère branché ou linéaire à travers les cinétiques de cristallisation et les morphologies obtenues post-mortem dans des conditions de refroidissement les plus proches de la mise en forme peut permettre de mieux appréhender la phase de mise en œuvre ainsi que les propriétés finales des pièces obtenues. D'autre part, la cristallisation du PA66 peut être influencée par des effets de surface conduisant à des morphologies dites transcristallines. Nous avons mené une étude approfondie de cette transcristallisation en mettant place des méthodes d'analyse originales.

Pour cela nous nous sommes intéressés dans le chapitre deux à l'état de l'art de la cristallisation des polymères semi-cristallins, nous avons décrit ensuite la structure et les propriétés du PA66 avant de détailler l'effet d'un refroidissement rapide sur la cristallisation des polymères ainsi que les techniques employées dans la littérature pour y parvenir.

Le chapitre trois est consacré à la description des trois PA66 étudiés, aux techniques et aux protocoles expérimentaux. Nous avons également déterminé un protocole d'effacement de la mémoire cristalline lors de la fusion des échantillons.

Dans le quatrième chapitre nous nous sommes intéressés à l'étude comparative de la cristallisation dans des conditions isothermes des trois grades de PA66. Avec la détermination des cinétiques globales de cristallisation et leur confrontation au modèle d'Avrami dans un premier temps puis à la détermination des vitesses de croissance et à leur interprétation à partir du formalisme d'Hoffman et Lauritzen. Et enfin à la comparaison des morphologies obtenues post-mortem.

Dans le cinquième et dernier chapitre nous nous intéressons à l'étude comparative de la cristallisation dans des conditions anisothermes des trois grades de PA66. En premier lieu, nous comparons les exothermes de cristallisation et les taux de cristallinité obtenus puis nous

déterminons les cinétiques globales de cristallisation et les confrontons au modèle d'Ozawa. Nous comparons alors le comportement des trois PA66 en termes de fusion et de diffraction des rayons X. Nous comparons les morphologies obtenues post-mortem et nous déterminons alors les vitesses de croissance pour le PA66 le plus transcristallin à partir des exothermes de cristallisation et les interprétons à l'aide du formalisme d'Hoffman et Lauritzen. Le caractère très transcristallin de ce PA66 conduit à une modification des exothermes de cristallisation. Les cinétiques globales de cristallisation qui en découlent vont donc être une combinaison des apports de la cristallisation de surface et de la cristallisation de volume. Nous nous sommes donc attachés à utiliser la méthode proposée par Billon & al. pour déterminer la contribution de la cristallisation intrinsèque sur la fraction transformée α . Enfin nous présentons les résultats obtenues en Flash DSC qui nous a permis de rendre amorphe nos trois nuances de PA66.

Chapitre II

ETAT DE L'ART

II. Etat de l'art

La cristallisation comme la fusion des polymères est une transition thermodynamique du premier ordre, c'est-à-dire qu'on peut leur associer :

- une température de transition qui à une pression donnée traduit l'équilibre thermodynamique entre le cristal et le liquide,
- une chaleur latente de transition.

Elle se décompose en deux étapes, une étape de germination et une étape de croissance de ces germes en entités cristallines. Elle peut également être appréhendée de façon globale en décrivant l'évolution de la façon solidifiée en fonction du temps.

Les vitesses de germination et de croissance, les morphologies, les phases cristallines créées sont influencées par différents paramètres physiques: la température de cristallisation (ou son équivalent en vitesse de refroidissement), la pression, le cisaillement et plus globalement par l'histoire thermomécanique du polymère.

Les propriétés intrinsèques aux polymères (tacticité, masses molaires et distribution, branchements, ...) jouent également un rôle prépondérant sur la cristallisation.

L'étude de la cristallisation des polymères à vitesse de refroidissement élevée est d'un grand intérêt d'un point de vue industriel (condition sévère lors de la mise en forme) mais également d'un point de vue scientifique. En effet, en se positionnant dans des conditions hors équilibre thermodynamique on peut caractériser la non-capacité des chaînes à s'organiser voire à rester dans un état amorphe.

Dans ce chapitre, nous présenterons d'abord une courte synthèse sur la cristallisation des polymères : structures et morphologies, aspects thermodynamiques et cinétiques (germination, croissance, cinétique globale). Nous introduirons ensuite le polyamide 66, objet de la thèse (structure moléculaire, phases cristallines, morphologies). Enfin nous examinerons de façon spécifique l'influence d'un refroidissement rapide sur les différents aspects de la cristallisation

II.1 La cristallisation des polymères semi-cristallins [HAUa]

II.1.1 Le fait cristallin. Morphologies associées

Si sa structure moléculaire est régulière et si suffisamment de temps est laissé aux chaînes macromoléculaires pour s'organiser, un polymère peut cristalliser. Plusieurs techniques permettent de mettre en évidence la cristallinité dans les polymères: DSC (Differential Scanning Calorimetry), DRX (diffraction des rayons X), RMN (Résonance Magnétique Nucléaire), IR (Spectrophotométrie infrarouge). Les polymères ne sont jamais totalement cristallins, et doivent en fait être considérés comme des mélanges de phase(s) cristalline(s) et de phase amorphe, d'où le nom de polymères semi-cristallins qui leur est classiquement attribué. Le concept de taux de cristallinité permet de quantifier, en masse ou en volume, la proportion de phase(s) cristalline(s) dans un échantillon donné. Il peut être déterminé à l'aide des techniques expérimentales citées ci-dessus.

Les phases cristallines forment des cristaux, qui vont s'organiser avec la phase amorphe sous la forme de « superstructures ».

La lamelle cristalline

Contrairement aux polymères naturels (cellulose, amidon, protéines...) dont l'entité cristalline de base est de nature fibrillaire, les cristaux de polymères synthétiques ont le plus souvent une morphologie lamellaire avec une épaisseur de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

L'existence de lamelles a été démontrée de façon irréfutable grâce à la préparation de monocristaux, à partir de solutions très diluées. Cela a introduit le concept de repliement de chaîne. La longueur de la chaîne macromoléculaire étant de l'ordre du micromètre et l'épaisseur des cristaux de l'ordre de dix nanomètres, ceci induit nécessairement un repliement de la chaîne macromoléculaire entre les deux faces de la lamelle. On distingue deux modèles extrêmes décrivant ce repliement : régulier ou aléatoire (Figure 1).

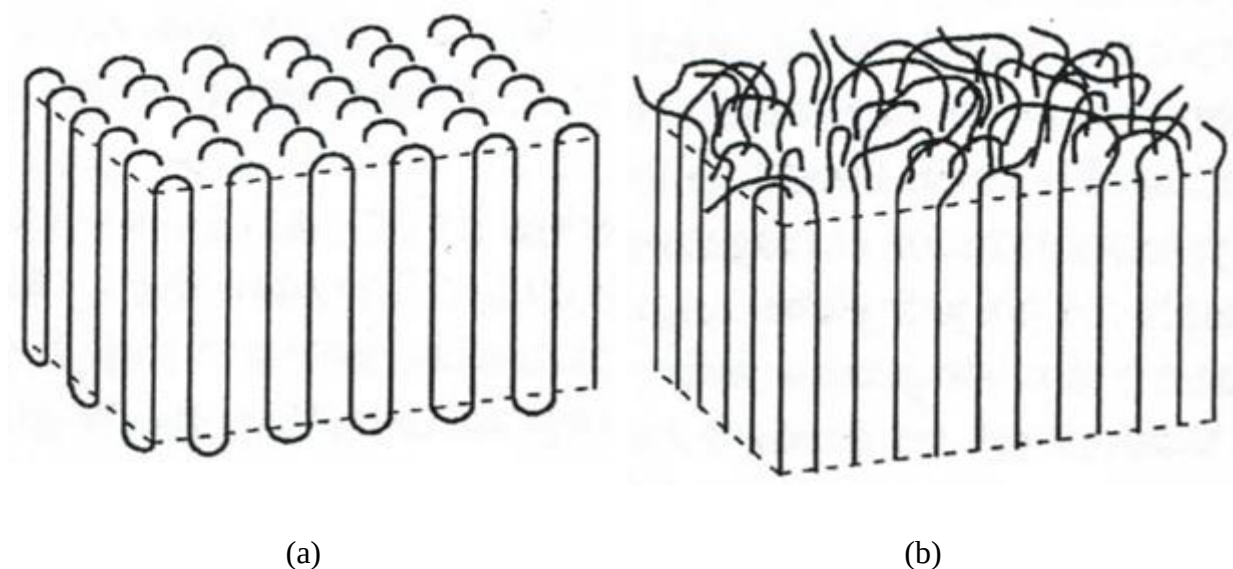


Figure 1: Modèles de repliement de chaîne : régulier (a), aléatoire (b) [HAUa].

Après cristallisation à partir de l'état fondu, l'existence de cristaux lamellaires a été mise en évidence par diverses techniques expérimentales : attaques chimiques, diffraction des rayons X aux petits angles, coupes réalisées au microtome. Toutefois, à l'état massif la situation est plus complexe du fait de la coexistence de la phase cristalline et de la phase amorphe. Le modèle à deux phases (Figure 2) décrit, du point de vue local, un polymère semi-cristallin comme une alternance de lamelles cristallines (épaisseur l_c) et de zones amorphes (épaisseur l_a). La périodicité de cet édifice est la **longue période** :

$$L = l_c + l_a.$$

Le **taux de cristallinité** "local" ou "linéaire" est donné, en volume, par :

$$v_c = l_c/L.$$

On admet en général que les lamelles cristallines sont connectées à travers la phase amorphe par des fragments de molécules, improprement appelés molécules de liaison (en anglais, tie-

molécules). Pour des raisons de continuité de la matière entre le cristal et la phase amorphe, une part importante ($\sim 50\%$) des molécules doit obligatoirement rentrer dans le cristal, et donc former des repliements.

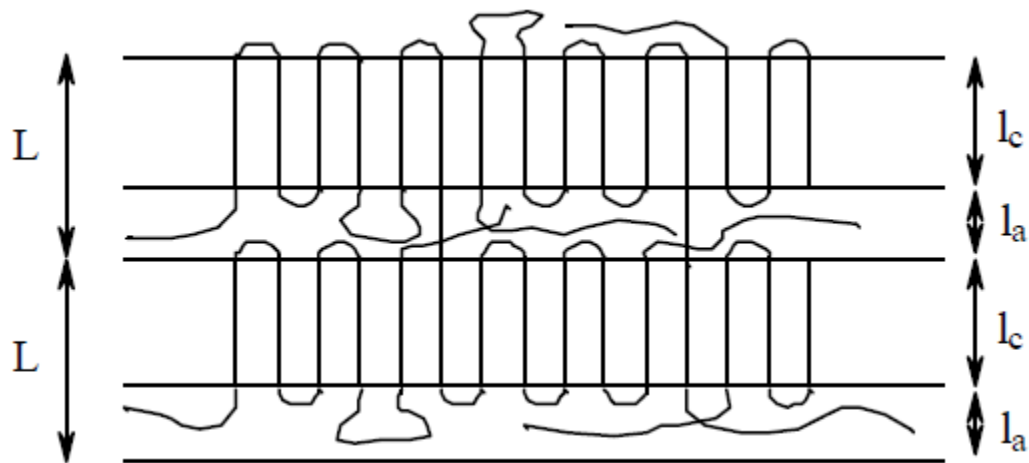


Figure 2: Modèle à deux phases pour un polymère semi-cristallin [HAUa].

Le sphérolite

Lors de la cristallisation à partir du fondu, les cristaux lamellaires (ou cristallites) sont en général organisés en arrangements plus complexes, le sphérolite en est la forme la plus courante.

Un sphérolite (Figure 3) est un arrangement polycristallin, constitué de cristallites radiales séparées par la phase amorphe, qui croissent à partir d'un centre pour occuper tout l'espace offert. Localement, l'arrangement périodique des lamelles cristallines et des zones interlamellaires amorphes est du type indiqué sur la figure 2. À trois dimensions, un sphérolite a la symétrie sphérique. À deux dimensions, par exemple dans le cas de cristallisations au laboratoire entre lame et lamelle, il possède la symétrie cylindrique. Pour occuper l'espace offert, les cristallites radiales sont amenées à avoir des branchements. L'aspect sphérique ou cylindrique se maintient jusqu'à la rencontre avec d'autres sphérolites ou une surface extérieure. Lorsque la cristallisation est terminée, les sphérolites ont un contour d'aspect polyédrique (3D) ou polygonal (2D).

La forme de la frontière inter-sphérolitique nous donne une indication sur le type de germination. Ainsi, en 2D, une frontière rectiligne indique une germination instantanée alors qu'une frontière hyperbolique suppose une germination sporadique.

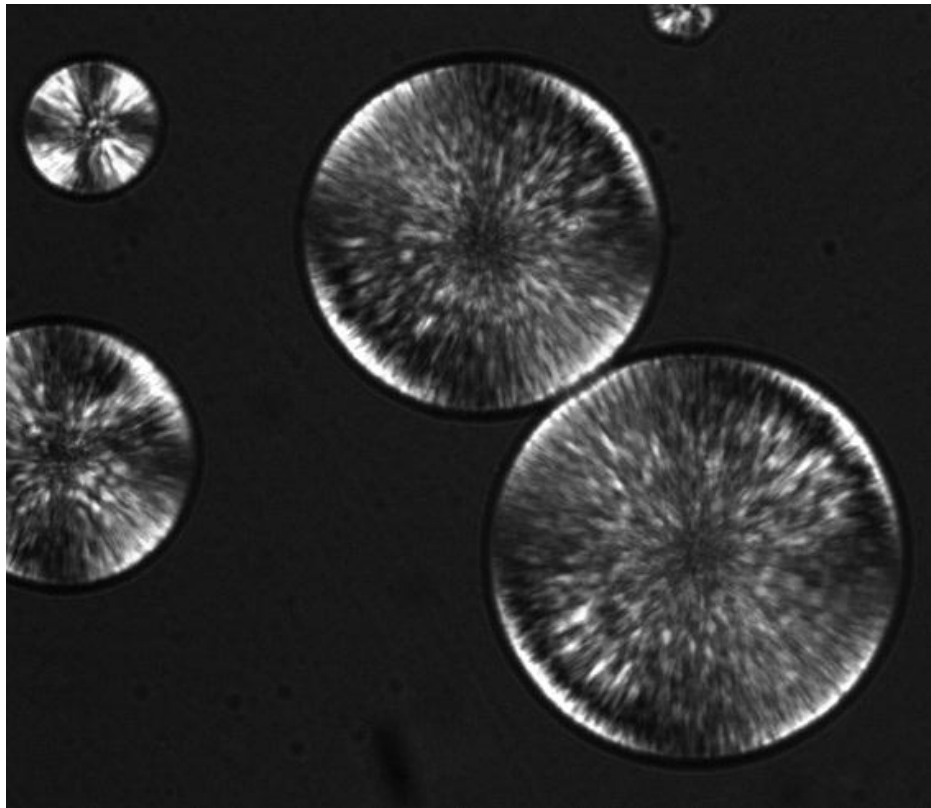


Figure 3: Sphérolites de PLA en cours de croissance ; cristallisation isotherme à 128°C

Les sphérolites de polymère présentent des propriétés optiques particulières, qui résultent :

- de la nature diélectrique des polymères, liée à leur structure chimique,
- du caractère fortement anisotrope des cristaux polymères, se traduisant par des indices de réfraction différents suivant les trois axes de la maille,
- de l'organisation particulière de ces cristaux au sein du sphérolite.

Lorsque, par microscopie optique, on observe un sphérolite en couche mince, celui-ci peut être assimilé localement à une lame biréfringente, de biréfringence $\Delta n = n_r - n_t$, où n_r est l'indice de réfraction radial et n_t l'indice de réfraction tangentiel. La biréfringence du sphérolite est cette différence entre l'indice de réfraction radial et l'indice tangentiel

Les principales propriétés optiques des polymères, observés entre polariseur et analyseur croisés, sont :

- la croix de Malte : extinction selon les axes du polariseur et de l'analyseur;
- les annelures : extinctions sous forme d'anneaux concentriques, dues à la torsade périodique et coopérative des lamelles cristallines ;
- si, de plus, une lame de gypse (lame d'onde λ) est introduite, l'image du sphérolite devient colorée : en général, deux quadrants opposés apparaissent bleus et deux autres jaunes. Cela permet de déterminer le signe de la biréfringence Δn du sphérolite.

II.1.2 Thermodynamique de la cristallisation et de la fusion

L'évolution d'un système thermodynamique à pression constante est régie par la fonction enthalpie libre G . L'équilibre correspond à un minimum de G . Hors d'équilibre, le système

évolue dans le sens d'une décroissance de G . Pour un corps donné, l'équilibre entre une phase liquide et une phase solide cristalline s'exprime par l'équation :

$$g_l(T_0^f) = g_c(T_0^f)$$

Équation 1

où g_l et g_c sont les enthalpies libres par mole dans la phase liquide et dans la phase solide. Sous une pression fixée, cet équilibre est réalisé à une température T_0^f , appelée température d'équilibre thermodynamique entre liquide et cristal ou encore température de fusion à l'équilibre. Au-dessus de T_0^f le liquide est stable, ce qui se traduit par $g_l < g_c$. Au contraire, au-dessous de T_0^f c'est la phase cristalline qui est stable, et $g_l > g_c$ (Figure 4) [HAUa].

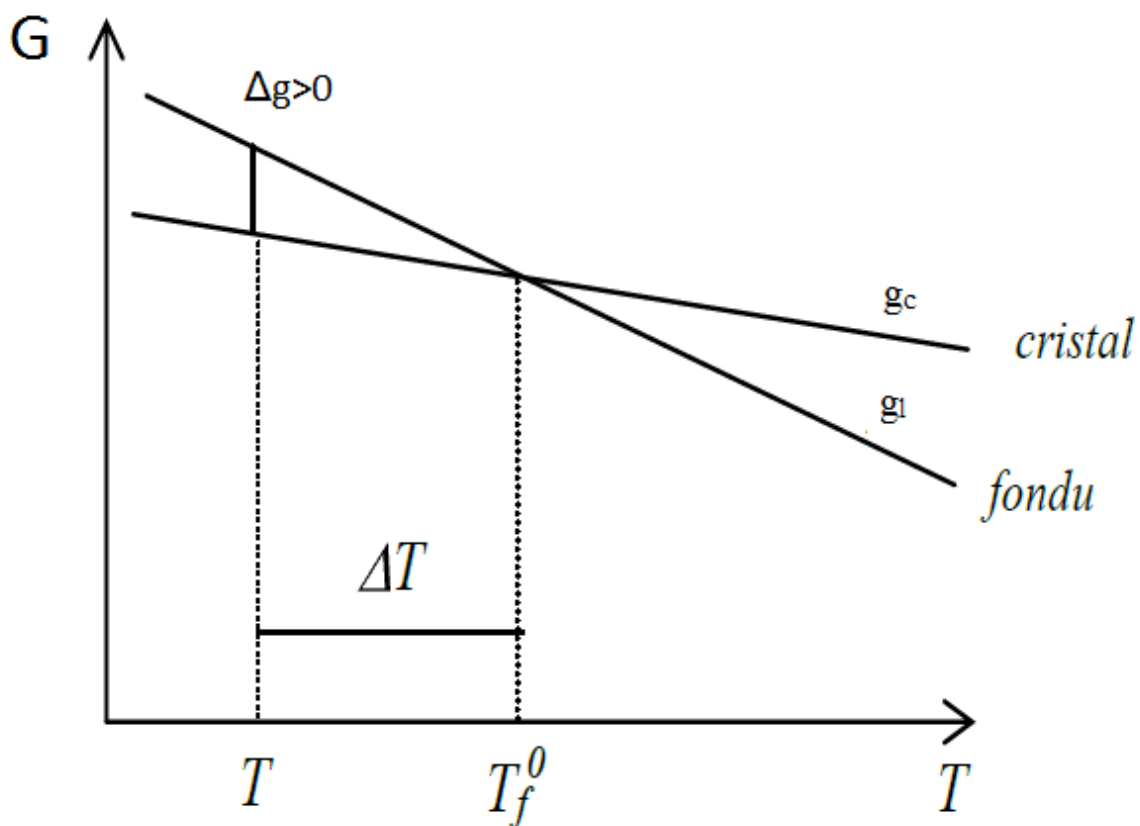


Figure 4: Thermodynamique de la cristallisation: variation de la fonction enthalpie libre G avec la température [HAUa].

On utilise couramment l'enthalpie libre de fusion par unité de volume $\Delta g = (g_l - g_c)/v_c$, v_c étant le volume molaire de la phase cristalline. Elle est nulle à l'équilibre thermodynamique, négative au-dessus de T_0^f et positive au-dessous. L'enthalpie libre de cristallisation par unité de volume est évidemment $-\Delta g$. Si l'on explicite dans l'expression de Δg les parties enthalpique Δh et entropique Δs , supposées en première approximation indépendantes de la température, l'équilibre thermodynamique s'écrit :

$$\Delta g(T_0^f) = \Delta h - T_0^f \Delta s = 0$$

Équation 2

D'où :

$$T_0^f = \frac{\Delta h}{\Delta s}$$

Équation 3

A n'importe quelle température T, Δg est donné par :

$$\Delta g(T) = \frac{\Delta h(T_0^f - T)}{T_0^f} = \frac{\Delta h \Delta T}{T_0^f}$$

Équation 4

Lorsque T est inférieur à T_0^f , ΔT est classiquement appelé surfusion.

En théorie, un cristal pourrait apparaître dès que la température est inférieure à T_0^f . Cependant, il faut prendre en considération que l'apparition d'un cristal au sein du liquide crée des surfaces de séparation entre phases ou interfaces. A l'interface, les molécules ont une enthalpie libre supérieure à celle des molécules contenues dans l'une quelconque des phases. Cet excès d'enthalpie libre, exprimé par unité de surface de l'interface, est l'enthalpie libre de surface σ , généralement appelée énergie de surface. Par convention, elle est définie par rapport au cristal. Par conséquent, l'apparition d'un cristal de volume V et comportant n interfaces d'aire A_i , entraînera une variation d'enthalpie libre. :

$$\Delta G = -\Delta g V + \sum_{i=1}^n A_i \sigma_i$$

Équation 5

où σ_i est l'énergie de surface associée à l'interface i.

Pour un cristal infini, les effets de surfaces sont négligeables, la température de fusion est donc T_0^f , d'après l'équation (5). Pour de petits cristaux les termes de surface ne sont plus négligeables et on aura une dépression du point de fusion avec $T_f < T_0^f$.

II.1.3 Germination des cristaux polymères

Un **germe** correspond à une zone dans le polymère fondu ou surfondu dont l'organisation macromoléculaire est celle du cristal. Dans le cas de la **germination homogène**, son apparition est due aux fluctuations thermiques au sein du fondu. Dans le cas de la **germination hétérogène**, le germe apparaît à la surface d'un corps étranger ou d'un cristal

préexistant dans le fondu. La variation d'enthalpie libre ΔG entraînée par leur apparition, encore appelée enthalpie libre du germe, est calculée par l'Équation 5.

Lorsque T est supérieur ou égal à T_0^f , l'enthalpie libre du germe est toujours positive et croît lorsque sa taille augmente. Un tel germe est donc instable. Il existe une population de germes qui sont créés ou détruits au gré des fluctuations thermiques, sans jamais donner naissance à un cristal stable. Lorsque T est inférieur à T_0^f (Figure 5), les termes de surface sont prépondérants lorsque le germe est petit : ΔG est positif et croissant. En revanche, lorsque le germe est grand, les termes de volume l'emportent : ΔG décroît et tend vers l'infini par valeurs négatives. Le raccordement de ces deux comportements impose que ΔG passe par un maximum, qui définit le germe critique (taille, enthalpie libre). Le germe critique caractérise donc la frontière entre deux types de comportement. Lorsque la taille du germe est inférieure à la taille critique (germe sous-critique), le germe est instable, c'est-à-dire que sa probabilité de décroissance est supérieure à sa probabilité de croissance. Lorsque la taille critique est franchie (germe surcritique), toute augmentation de taille tend à faire décroître ΔG . La probabilité de croissance est alors supérieure à la probabilité de décroissance.

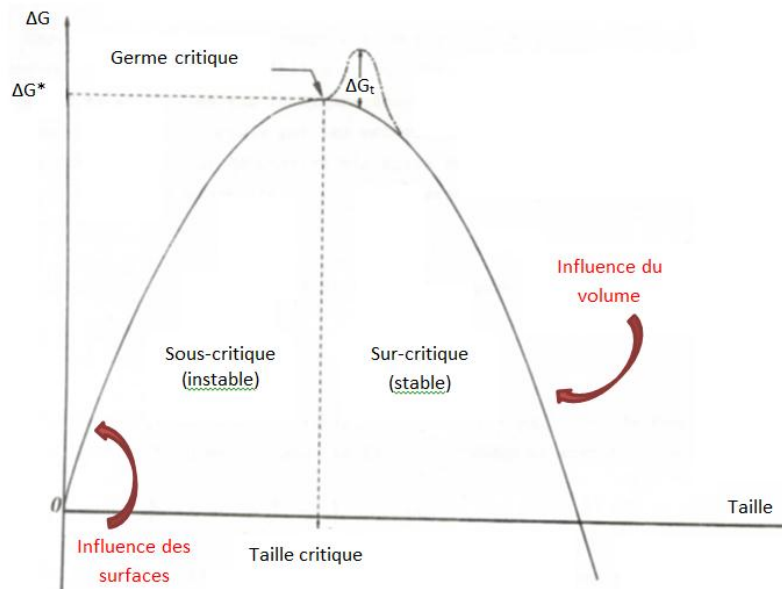


Figure 5: Notion de germe critique

La **vitesse de germination** I est la vitesse de création de germes actifs, exprimée par unité de volume et par unité de temps. Les germes actifs (ou germes activés) sont ceux qui donnent effectivement naissance à un cristal. Selon Turnbull et Fisher [TUR], I peut s'écrire :

$$I = N'_0 \frac{kT}{h} \exp \left[- \frac{\Delta G^* + \Delta G_t}{kT} \right] = N'_0 q(T)$$

Équation 6

où :

- N'_0 est le nombre, par unité de volume, de sites susceptibles d'être activés et participer à la formation d'un germe (germes potentiels). $q(T)$ est la fréquence d'activation des germes potentiels ;

- kT/h , avec k et h constantes de Boltzmann et de Planck, est la fréquence du mouvement brownien ;
- ΔG^* est l'enthalpie libre du germe critique ;
- ΔG_t est l'enthalpie libre gouvernant le transport des entités élémentaires (atomes, molécules, fragments de molécules) à travers l'interface cristal-liquide. C'est la barrière d'enthalpie libre à franchir pour attacher une entité au germe ou au contraire l'en détacher. Dans le cas de la cristallisation des polymères à partir de l'état fondu, ΔG_t est gouvernée par la mobilité des chaînes macromoléculaires et liée à la transition vitreuse. L'expression suivante est adoptée pour de nombreux polymères :

$$\frac{\Delta G_t}{kT} = \frac{U^*}{R(T - T_\infty)}$$

Équation 7

où R est la constante des gaz parfaits et $T_\infty = T_g - 30$, T_g étant la température de transition vitreuse.

Pour calculer ΔG^* , il faut définir la géométrie du germe. Dans le cas des cristaux polymères, on considère que les germes sont des parallélépipèdes (Figure 6) définis, dans le cas de la germination homogène (**germes primaires**), par :

- trois paramètres géométriques,
- trois énergies de surface, associées aux trois paires de faces parallèles,
- une enthalpie libre de fusion par unité de volume Δg .

En germination hétérogène, sur une surface préexistante, on a considéré la formation de **germes secondaires** sur une surface plane et **tertiaires** sur une surface en forme de marche (Figure 6) [HOF, BIN]. Deux nouvelles énergies de surface doivent être introduites :

- l'énergie de surface correspondant à l'interface entre le polymère fondu et le substrat ;
- l'énergie de surface associée à l'interface germe-substrat.

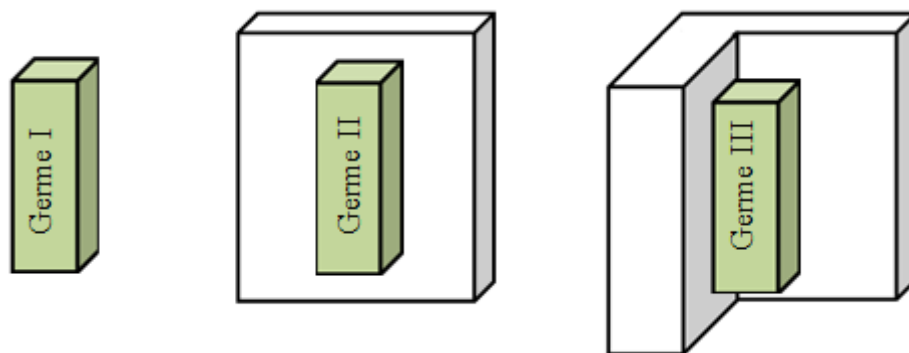


Figure 6: Germes primaires, secondaires et tertiaires (de gauche à droite)

II.1.4 Croissance des cristaux polymères

La croissance des cristaux se fait par les faces latérales de la lamelle (Figure 7). Elle consiste en le dépôt d'un germe secondaire, puis de germes tertiaires sur la marche formée par le

germe secondaire et par le substrat, puis par chaque germe tertiaire et le substrat. La croissance des cristaux se fait donc grâce au phénomène de germination secondaire, ce qui explique la nécessité d'une surfusion conséquente (Figure 7) [HOFa].

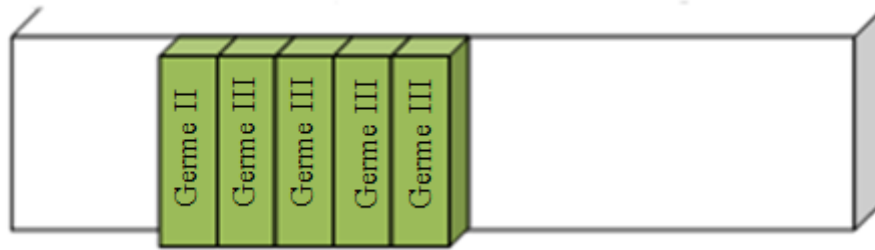


Figure 7: Croissance cristalline par germination

La vitesse de croissance des cristaux (ou des sphérolites) est donc le résultat de la compétition entre :

- la vitesse de dépôt des germes secondaires (vitesse de germination secondaire) ;
- la vitesse de remplissage de la couche monomoléculaire par des germes tertiaires.

Selon l'importance de ces deux phénomènes, trois régimes de croissance peuvent être envisagés: les régimes I, II et III.

Le **régime I** (Figure 8) apparaît à faibles surfusions. Le dépôt de germes tertiaires est favorisé. On complète ainsi chaque couche cristalline avant le dépôt d'un germe secondaire sur une nouvelle couche.

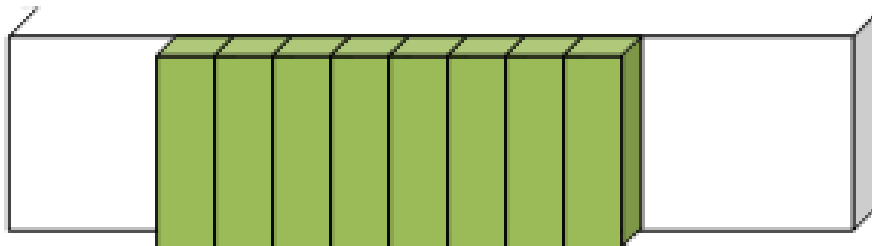


Figure 8: Régime de croissance I

Le **régime II** (Figure 9) apparaît pour des surfusions intermédiaires. Les dépôts de germes secondaires et tertiaires sont équivalents. La croissance cristalline se fait autant par le remplissage de couches existantes que par l'apparition de nouvelles couches cristallines.

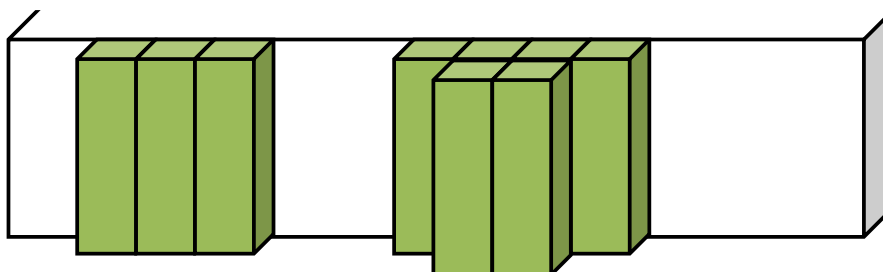


Figure 9: Régime de croissance II

Le **régime III** (Figure 10) apparaît pour de fortes surfusions. Le dépôt de germes secondaires est favorisé. La croissance cristalline se fait essentiellement par l'apparition de nouvelles couches.

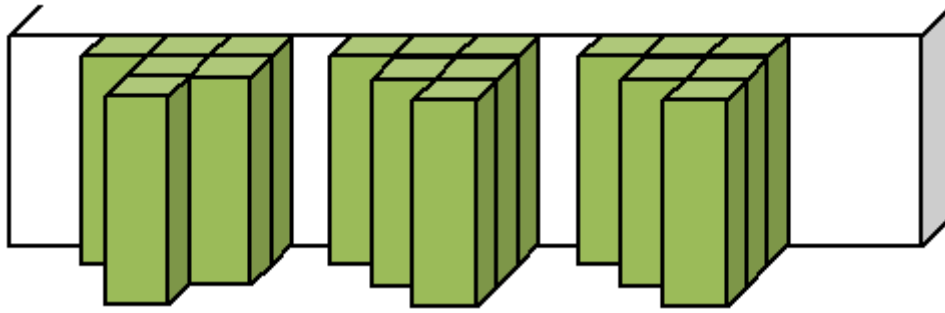


Figure 10: Régime de croissance III

La théorie d'Hoffman et Lauritzen [HOFb] donne l'évolution de la vitesse de croissance G des entités cristallines en fonction de la température de cristallisation, pour le régime i ($i = I, II, III$):

$$G = G_{0i} \exp - \frac{\Delta G_t}{kT} \exp - \frac{K_{gi}}{T\Delta T} = G_{0i} \exp - \frac{U^*}{R(T - T_\infty)} \exp - \frac{K_{gi}}{T\Delta T}$$

Équation 8

avec $K_{gi} = K_{gIII} = 2K_{gII}$. Le terme de transport a la même expression que pour la germination.

En traçant $\ln G + \frac{\Delta G_t}{kT}$ en fonction de $\frac{1}{T\Delta T}$ on doit obtenir des segments de droites avec un changement de pente correspondant au changement de régime de croissance (Figure 11).

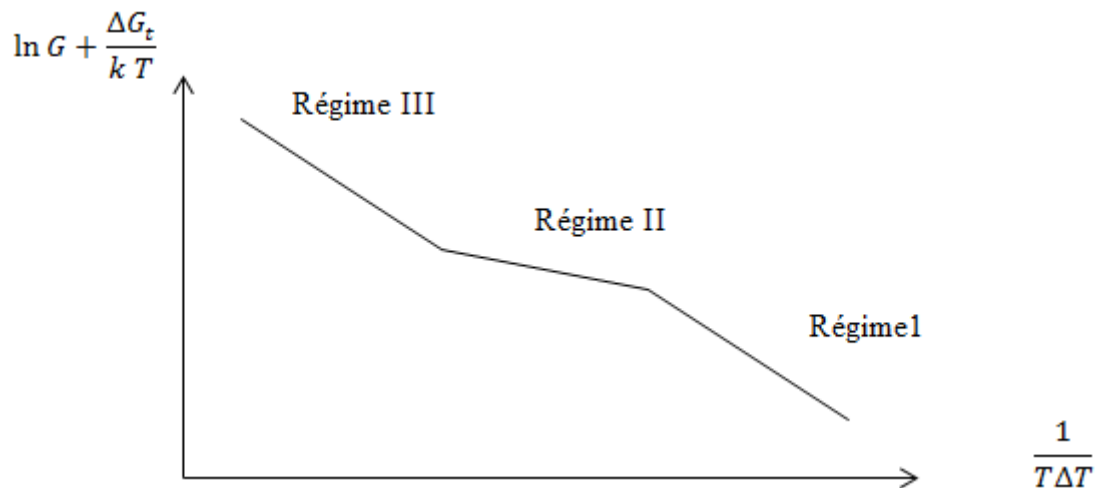


Figure 11: Représentation schématique des changements de régime de croissance

II.1. 5 Théorie de la cinétique globale de cristallisation

Les théories de cinétique globale permettent de suivre la variation du taux de transformation au cours du temps du polymère liquide en polymère semi-cristallin.

La théorie d'Avrami-Evans [AVRa, AVRb, AVRc, EVA] considère que dans le liquide préexistent des sites propices à la cristallisation, les germes potentiels, caractérisés par un nombre initial N_0 ou par une densité volumique initiale N'_0 dans le cas d'une répartition uniforme (N'_0 a la même signification que dans l'équation (6)). Le nombre de germes ne peut que diminuer, soit par activation, soit par absorption par les entités en croissance. Chaque germe potentiel présent dans une région non transformée peut être activé, c'est-à-dire donner naissance à une entité semi-cristalline. La fréquence d'activation $q(T)$ est la probabilité par unité de temps qu'un germe quelconque soit activé. On suppose qu'elle ne dépend que de la température de cristallisation. Dès qu'ils sont activés, les germes donnent naissance à des entités, dont la forme doit obéir à certaines contraintes : sphères dans l'espace, disques dans un plan ou bâtonnets parallèles. Ces entités croissent toutes à la même vitesse $G(T)$, fonction uniquement de la température, jusqu'à une collision avec les entités environnantes. Lorsque deux entités se rencontrent, leur croissance s'arrête au niveau des points de contact.

La théorie d'Avrami-Evans [AVRa, AVRb, AVRc, EVA] introduit les hypothèses suivantes :

- répartition uniforme des germes potentiels dans le volume,
- hypothèse isocinétique : le rapport $G(T)/q(T)$ est constant,
- hypothèse isovolumique : volume de matière constant.

Elle introduit également la notion de fraction volumique transformée « étendue », $\alpha'(t)$, qui correspondrait à la fraction volumique transformée dans le cas fictif où les germes potentiels peuvent être activés dans des régions déjà transformées et où la croissance d'une entité fait fi de la présence d'autres entités. Puis, elle relie la fraction transformée étendue $\alpha'(t)$ à la fraction transformée « réelle » $\alpha(t)$ par la relation suivante :

$$d\alpha(t) = [1 - \alpha(t)]d\alpha'(t)$$

Équation 9

ou

$$\alpha(t) = 1 - \exp[-\alpha'(t)]$$

Équation 10

Dans le cas d'une cristallisation sous forme d'entités sphériques :

$$\alpha'(t) = 8\pi N'_0 \left[\frac{G}{q} \right]^3 \left(\exp[-\eta] - 1 + \eta - \frac{\eta^2}{2} + \frac{\eta^3}{6} \right)$$

Équation 11

avec

$$\eta = \int_0^t q(u) du$$

Équation 12

Les équations (10) à (12) sont souvent utilisées pour traiter des cristallisations isothermes ($\eta = qt$) et sous une forme simplifiée:

$$\alpha(t) = 1 - \exp[-kt^n]$$

Équation 13

Avec n étant le coefficient d'Avrami.

Ce coefficient dépend du mode de germination et de la géométrie de croissance des entités semi-cristallines, et prend une valeur entière pour les deux cas limites de germination sporadique (q faible) et instantanée (q grand) (Tableau 1). k dépend du mode de germination, de la géométrie de croissance et de la température.

Géométrie de croissance	Germination sporadique	Germination instantanée
Sphères	4	3
Disques	3	2
Bâtonnets	2	1

Tableau 1: Valeurs théoriques du coefficient d'Avrami n en fonction de la géométrie de croissance et du type de germination

La relation (13) peut s'écrire sous la forme :

$$\ln[-\ln(1 - \alpha(t))] = \ln k + n \ln t$$

Équation 14

En traçant $\ln[-\ln(1 - \alpha(t))]$ en fonction de $\ln t$, on obtient une droite de pente n et d'ordonnée à l'origine $\ln k$

Pour traiter la cristallisation anisotherme à vitesse de refroidissement constante $\dot{T} = dT/dt$, Ozawa [OZA] reprend la théorie d'Avrami-Evans en effectuant un changement de variable et en considérant les deux cas limites de germination sporadique et instantanée.

$$\alpha(t) = \alpha(T, \dot{T}) = 1 - \exp\left[\frac{-\chi(T)}{\dot{T}^n}\right]$$

Équation 15

où n est le coefficient d'Avrami introduit précédemment.

$$\ln[-\ln(1 - \alpha(T, \dot{T}))] = \ln \chi(T) - n \ln \dot{T}$$

Équation 16

En traçant $\ln[-\ln(1-\alpha(T, \dot{T}))]$ en fonction de $\ln \dot{T}$ on obtient une droite de pente - n et d'ordonnée à l'origine $\ln \chi(T)$.

La relation d'Ozawa a été généralisée pour des cas de cristallisation avec refroidissement quelconque par Billon [BILa]

$$\alpha'(t) = \left[\int_0^t -\frac{d\chi^{1/n}}{dT} ds \right]^n$$

Équation 17

II.2 Le poly(hexaméthylène adipamide): structure et propriétés

II.2.1 Voie d'élaboration

Il existe deux familles de polyamides, les polyamides aliphatiques et les polyamides aromatiques (Figure 12).

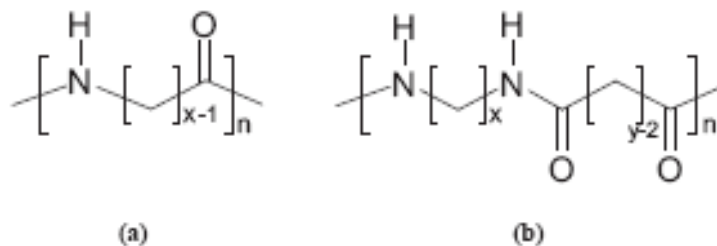


Figure 12: Structure générale des polyamides aliphatiques linéaires, plus connus sous le nom de nylons (a) polyamide x et (b) polyamide x y [VIN]

Les polyamides aliphatiques sont identifiés numériquement (Figure 12). Un chiffre unique « x » indique que le polyamide a été réalisé à partir d'un réactif unique, comportant la fonction amine et la fonction acide ; ce chiffre correspond au nombre de carbones contenus dans l'unité de répétition. Deux chiffres « x y » indiquent que le polyamide en question a été préparé à partir de deux réactifs, à savoir, une diamine et un diacide. Ces deux chiffres correspondent au nombre de carbones respectivement de la diamine et du diacide.

Le poly(hexaméthylène adipamide) ou polyamide 66, est obtenu via une réaction de polycondensation entre l'hexaméthylène diamine et l'acide adipique constitués tous deux de 6 carbones (Figure 13). Sa configuration est représentée sur la Figure 14.

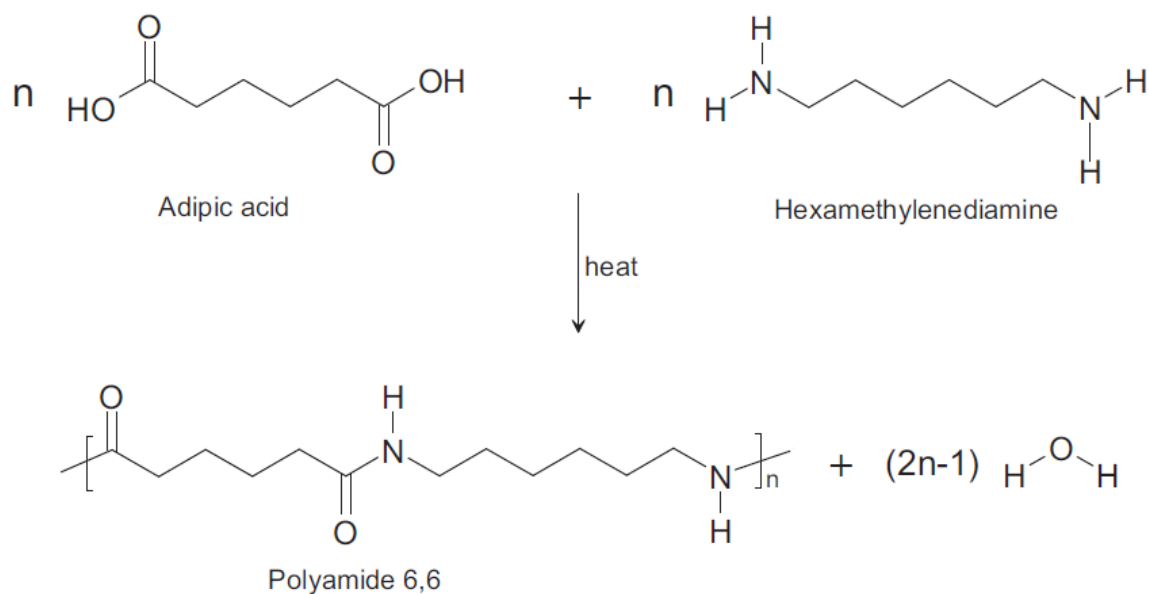


Figure 13: Synthèse du polyamide 66 à partir de l'acide adipique et de l'hexaméthylène diamine. [VIN]

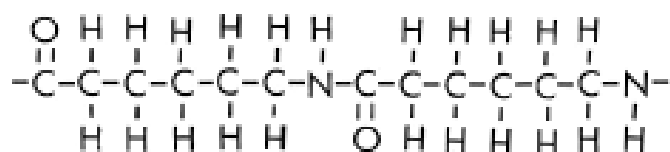


Figure 14: Configuration du polyamide 66 (1 unité de répétition)

II.2.2 Polymorphisme du poly(hexaméthylène adipamide)

Le polyamide 66 est une molécule linéaire sans encombrement stérique particulier, ce qui lui confère une bonne flexibilité. C'est un polymère semi-cristallin constitué d'une phase amorphe et de phases cristallines.

Le polyamide 66 peut cristalliser sous trois formes différentes: α , β , γ ou un mélange de ces trois formes. La phase α et β sont stables à température ambiante contrairement à la phase γ qui, elle, est stable à haute température [GEIa]

II.2.2.1 Les phases α et β

La conformation la plus favorable d'un point de vue énergétique est la conformation de type « zigzag planaire », conformation rendue possible grâce aux régularités de la chaîne. On assiste alors à une organisation spatiale des chaînes sous forme de feuillets, contenant le maximum de liaisons hydrogène entre les groupements amines NH d'une chaîne et les groupements carbonyles CO de la chaîne voisine. La structure est donc constituée de chaînes repliées liées par des liaisons hydrogène formant des feuillets eux-mêmes liés entre eux par

des liaisons de van der Waals. Les forces intermoléculaires dans ces feuillets vont être largement supérieures aux forces inter-feuillets (Figure 15).

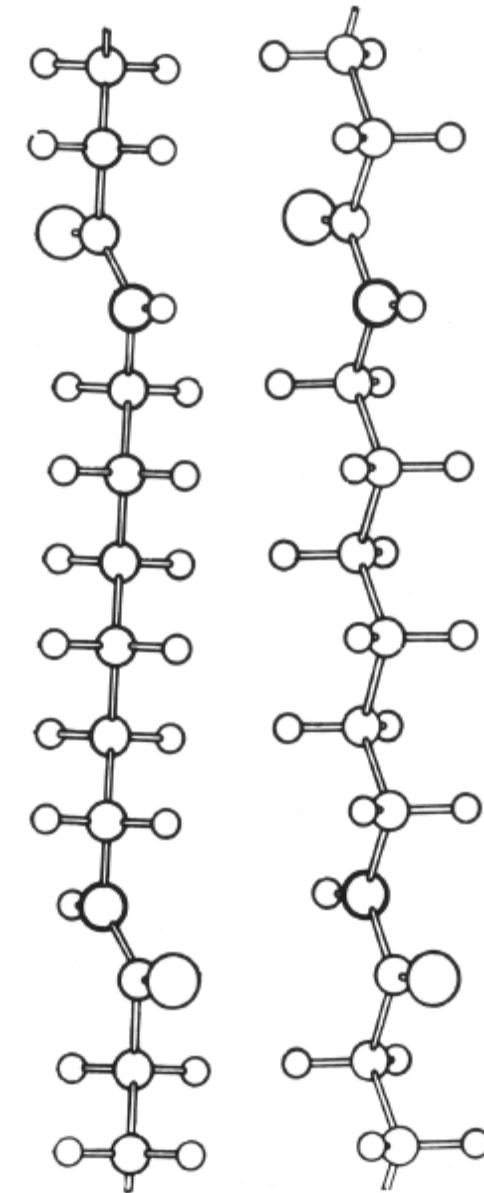


Figure 15: Conformation de la molécule de PA66 distordue légèrement par vibration thermique [NAT])

La maille triclinique de la phase α (Figure 16 et Tableau 2) contient une seule unité de répétition, l'axe de la chaîne carbonée étant confondu avec l'axe cristallographique c . L'axe a est situé dans le plan du feuillet. L'empilement des feuillets se fait dans la direction b .

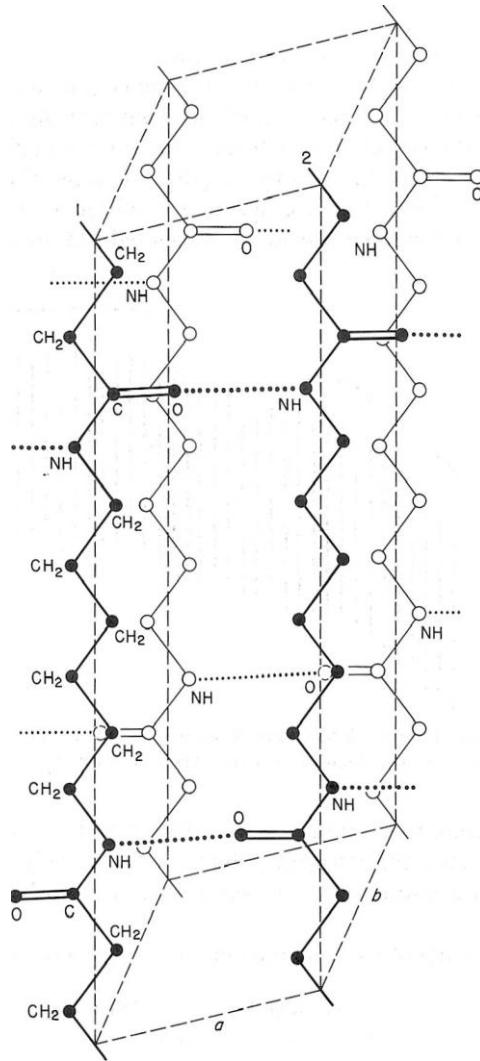


Figure 16: Représentation en perspective de la maille du PA66, forme α . Les liaisons hydrogène sont matérialisées par des pointillés ($a = 4,9 \text{ \AA}$, $b = 5,4 \text{ \AA}$, $c = 17,2 \text{ \AA}$ et $\alpha = 48,5^\circ$, $\beta = 77,0^\circ$, $\gamma = 63,5^\circ$) [BUN]

Deux types de phase triclinique α ont été identifiées et référencées dans la littérature. Une phase α_1 , la plus ordonnée, qui s'obtiendrait soit par cristallisation isotherme au-dessus de 220°C soit par recuit au-dessus de la température de Brill (voir plus loin) après trempe, ou par traitement à la vapeur chaude à 180°C , et une phase α_2 beaucoup moins ordonnée qui s'obtiendrait pour des cristallisations en dessous de 100°C (Tableau 2).

Une seconde maille β monoclinique, proche de la maille α , se différencie de celle-ci par l'empilement des feuillets, ceux-ci se déplaçant alternativement de la même distance. (Figure 17 et Tableau 2)

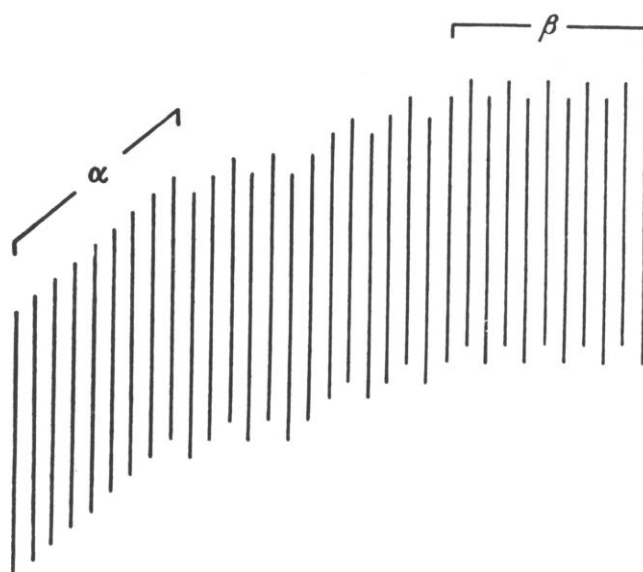


Figure 17: Arrangement des feuillets moléculaires pour les formes cristallines α et β , les lignes représentent les feuillets liés par des liaisons hydrogène. Vue de profil [BUN]

Le réseau de liaisons interchaînes, constitué par les liaisons hydrogène est une des originalités des polyamides par rapport par exemple aux polyoléfines. La présence de ces groupements fortement polaires est à l'origine de la sensibilité des polyamides à l'humidité.

Ces liaisons pourraient jouer un rôle prépondérant lors de la cristallisation du polyamide 66 [SCHa].

Paramètres de maille	α [BUN]	β [BUN]	γ [COL]
a	4.9 Å	4.9 Å	5.0 Å
b	5.4 Å	8.0 Å	5.9 Å
c	17.2 Å	17.2 Å	16.2 Å
α	48.5°	90.0°	57.0°
β	77°	77.0°	90.0°
γ	63.5°	67.0°	60.0°

Tableau 2: Les différents paramètres de maille proposés dans la bibliographie.

La structure est donc constituée de chaînes repliées liées par des liaisons hydrogène formant des feuillets eux-mêmes liés entre eux par des liaisons de van der Waals.

Une autre originalité de certains polyamides est la présence d'une transition à haute température obtenue lors du chauffage : la transition de Brill.

II.2.2.2 La phase γ : Transition de Brill

En chauffant le PA66 à partir de la température ambiante, la forme α triclinique connaît une recristallisation en une phase cristalline γ dite pseudo-hexagonale (Tableau 2) à la température de Brill [BRI]. Cette transformation n'est pas visible en DSC.

Elle serait due à un changement de conformation de la chaîne de polyamide qui induirait une torsion des groupements méthylènes. Lorsqu'un certain niveau de torsion de ces unités proches des groupements amines est atteint on observe la transition de Brill. [VIN]

II.2.3 Organisation cristalline à l'échelle de la centaine d'Angströms

Les cristaux polymères sont fins et lamellaires, ils résultent du repliement des chaînes macromoléculaires alternativement entre les deux faces principales de la lamelle (Figure 18). Des cristaux de PA66 formés à partir de solutions diluées ont des dimensions de l'ordre de $1000 \text{ nm}^2 \times 6 \text{ nm}$ [VIN].

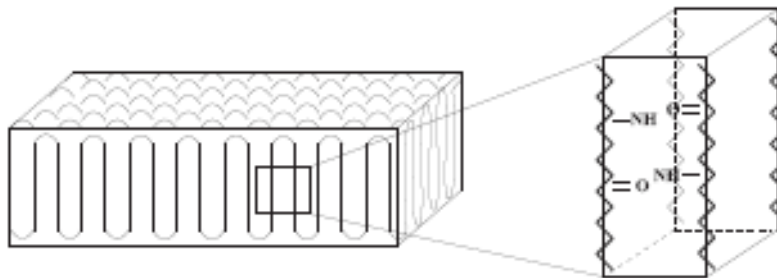


Figure 18: Repliement de chaîne dans une structure cristalline (gauche) et maille du nylon (droite) [VIN]

La Figure 19 présente l'observation de monocristaux de polyamide 66 obtenus en solution diluée dans la glycérine [GEIb]. Ils sont composés de lamelles enroulées et repliées les unes sur les autres. L'épaisseur de lamelle est comprise entre 40 et 60 Å. L'épaississement de ces cristaux se fait par croissance en spirale de lamelles additionnelles. Il semblerait que cette structure ait une maille triclinique, l'axe long de cette structure repliée étant parallèle aux liaisons hydrogène.

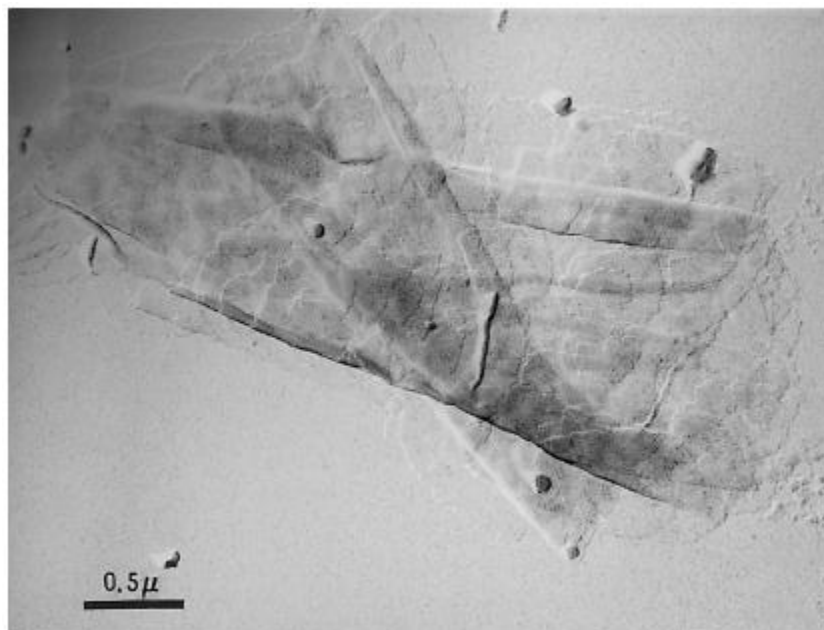


Figure 19: Lamelles cristallines enroulées de PA 66 précipitées à partir d'une solution de glycérine. L'épaisseur de lamelle est comprise entre 40 et 60 Å [GEIb]

Des monocristaux de polyamide 66 ont été obtenus à partir d'une solution diluée de PA 66 [GEIa], d'acide formique et d'eau par évaporation préférentielle de l'acide formique. Ils sont composés de lamelles en forme de ruban agrégées pour former une structure plus épaisse (Figure 20).

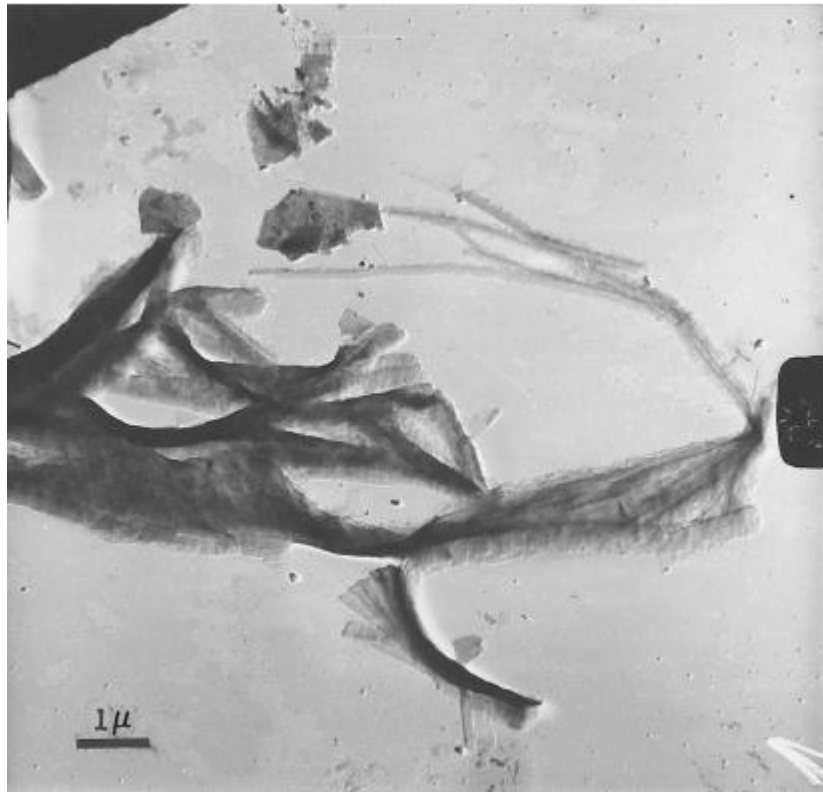


Figure 20: Lamelles cristallines de PA 66 en forme de ruban obtenues par évaporation préférentielle de l'acide formique dans une solution diluée de PA 66, d'acide formique et d'eau [GEIa]

II.2.4 Organisation à l'échelle du micron : le sphérolite [MAGa, MAGn]

La morphologie couramment rencontrée à partir du fondu est une organisation radiale des lamelles cristallines sous la forme de sphérolites.

Le signe de la biréfringence des sphérolites varie en fonction de la température de cristallisation (Figure 21 et Figure 22) :

- Des sphérolites de biréfringence nulle ont été obtenus à des températures proches de la fusion optique de 265 °C, et à 251 °C.
- En dessous de 251 °C on obtient des sphérolites positifs (indépendamment de la température de fusion préalable à l'observation).
- Pour des températures inférieures et proches de 251 °C on peut observer des sphérolites annelés dont le pas des annelures augmente avec la température de cristallisation.
- Entre 251 °C et 264°C on peut obtenir des sphérolites positifs si la température de fusion préalable à la cristallisation dépasse 300 °C. Dans ces conditions la croissance des sphérolites positifs est plus lente que ceux négatifs également observables dans ce domaine de température.

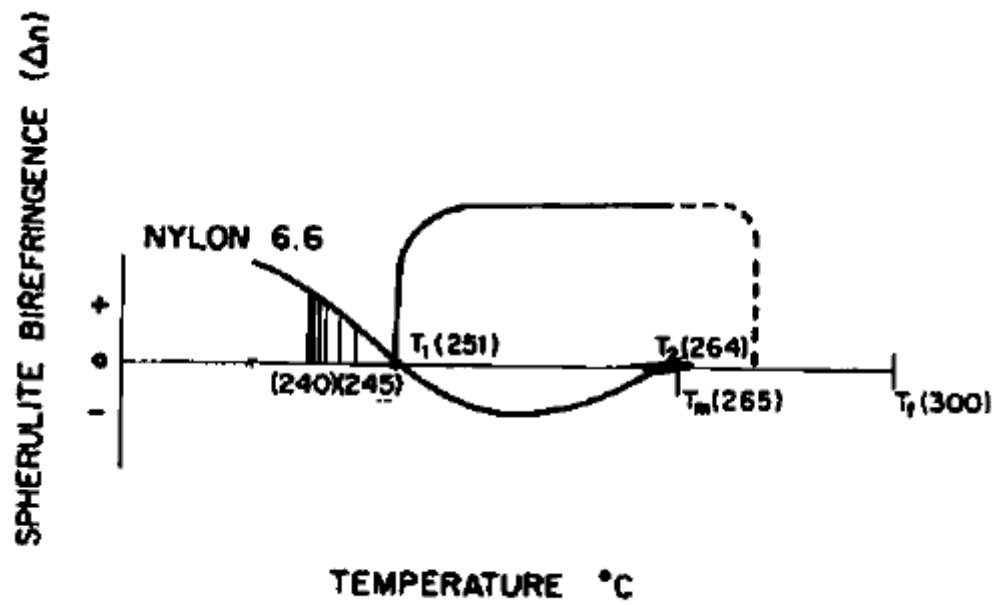


Figure 21: Signe de la biréfringence des sphérolites de PA 66 en fonction de la température de cristallisation [MAGa]

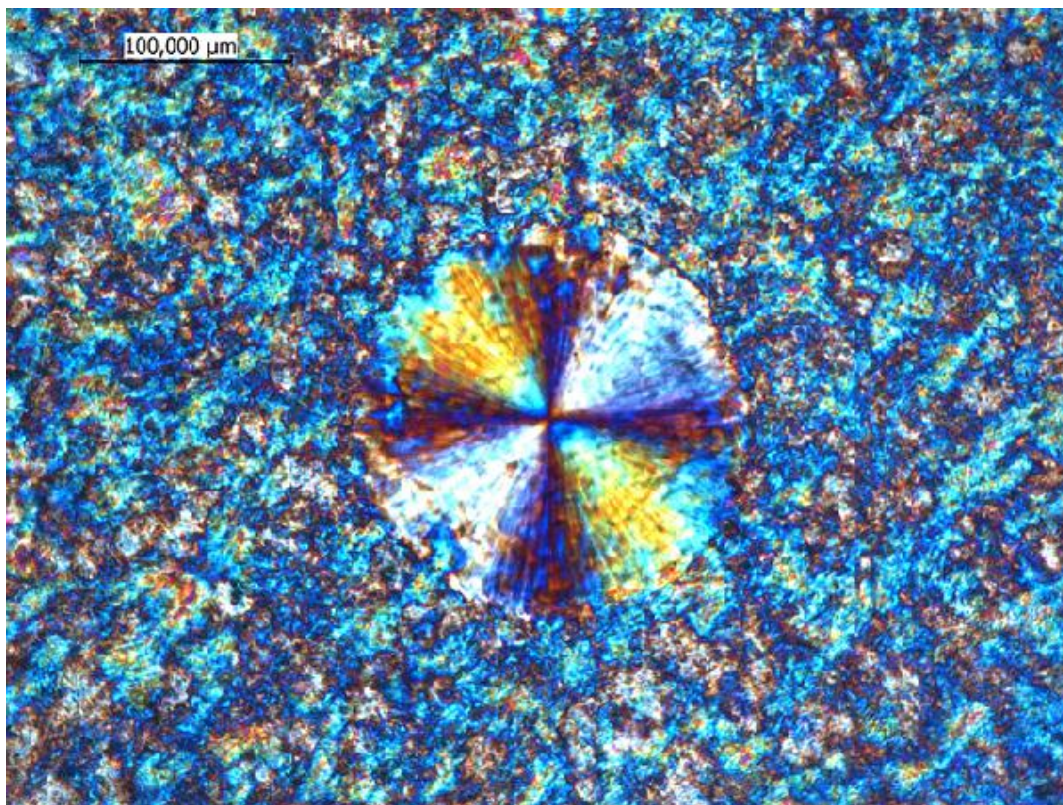


Figure 22: Sphérolite négatif de PA66 obtenu par cristallisation isotherme commencée à 245°C puis continuée à 254°C

II.3 Cristallisation sous condition de refroidissement rapide

II.3.1 Influence de la vitesse de refroidissement sur la cristallisation

L'augmentation de la vitesse de refroidissement des polymères semi-cristallins à partir de l'état fondu a une influence sur la température de cristallisation, la vitesse de croissance des entités cristallines, le nombre de germes activés, et donc sur la cinétique globale de cristallisation, ainsi que sur les phases cristallines en présence.

II.3.1.1 Température de cristallisation (T_c)

Si on augmente la vitesse de refroidissement, les chaînes ont moins le temps de s'organiser, ce qui conduit à une cristallisation à plus basse température. L'influence de la vitesse de refroidissement $\dot{T} = dT/dt$ peut être appréhendée simplement par une expérience de laboratoire (Figure 23). Refroidissons un échantillon de polymère à vitesse constante dans un calorimètre, depuis l'état fondu. L'appareil enregistre la puissance calorifique dégagée par la cristallisation, en fonction du temps ou de la température. La cristallisation commence à la température T_{CO} et se termine à T_{FIN} , un pic est observé à la température T_{CR} , qui est souvent prise comme température de cristallisation. Ceci permet d'associer une température de cristallisation à une vitesse de refroidissement. L'augmentation de la vitesse de refroidissement décale le pic de cristallisation vers les basses températures : T_{CO} , T_{FIN} et T_{CR} décroissent.

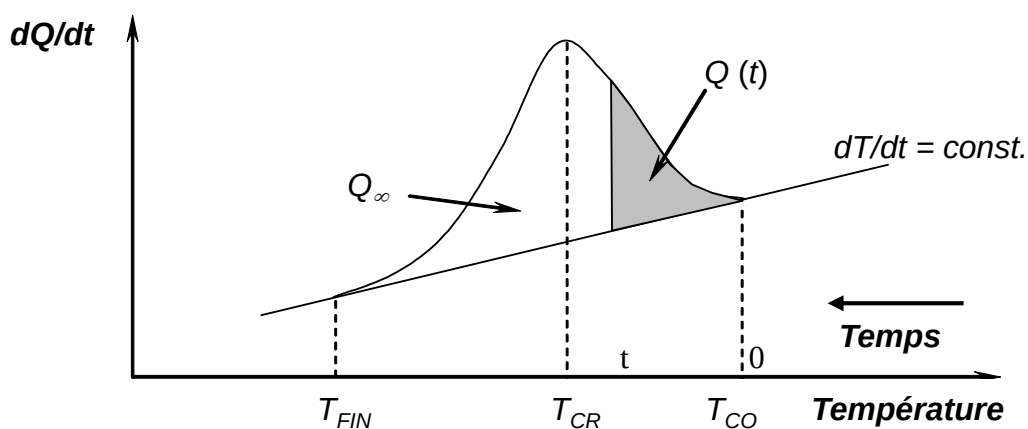


Figure 23: Analyse d'un thermogramme de cristallisation d'un polymère, réalisé à vitesse de refroidissement constante

Le maximum de la vitesse de croissance cristalline a lieu pour une température estimée et définie comme suit (Figure 24):

$$T_{c \max} = \frac{T_g + T_f}{2}$$

Équation 18

où T_g est la température de transition vitreuse et T_f la température de fusion. Si l'on considère que l'augmentation de la vitesse de refroidissement équivaut à une diminution de la température de cristallisation (et donc à une augmentation de la surfusion), la Figure 24

permet d'indiquer l'évolution de la vitesse de croissance cristalline en fonction de la vitesse de refroidissement.

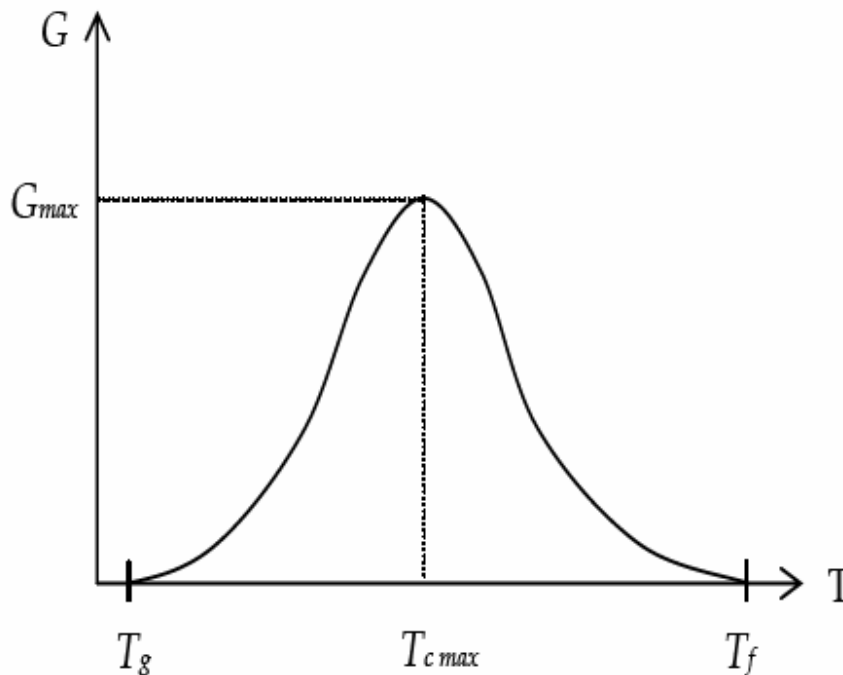


Figure 24: Vitesse de croissance cristalline pour un polymère semi-cristallin

Remarques sur la Figure 24: A la lumière de la théorie d'Hoffman et Lauritzen (cf. II.1.4), les remarques suivantes peuvent être formulées.

- **En théorie**, la vitesse de croissance G ne s'annule qu'à la température de fusion à l'équilibre thermodynamique T_0^f . **En pratique**, du fait du mécanisme de croissance par germination, G peut être considérée comme nulle dans une certaine plage de température en dessous de T_0^f .
- G ne s'annule pas à T_g , mais à une température T_∞ de l'ordre de $T_g - 30$.
- La courbe d'évolution de G peut présenter des ruptures de pente, dues à des changements de régime de croissance.

L'aire sous la courbe de la Figure 23, après soustraction de la ligne de base, donne accès à l'enthalpie de cristallisation par unité de masse, ΔH , d'où l'on déduit le taux de cristallinité final. De façon générale, une augmentation de la vitesse de refroidissement diminue le taux de cristallinité. Pour une vitesse de refroidissement suffisamment importante (trempe), on peut obtenir un matériau totalement amorphe, en empêchant les chaînes de cristalliser. Les évolutions observées sont très variables selon la structure chimique des polymères. Il est relativement aisé de rendre le PET amorphe par trempe, en raison des groupes volumineux incorporés dans la chaîne, qui ralentissent la cristallisation. Cela apparaît extrêmement difficile pour le PE, qui a une chaîne très flexible. Janeschitz-Kriegl et Eder [HER, EDE] ont calculé les vitesses critiques v_{crit} pour lesquelles le volume cristallisé est de 1%, pour différents polymères (Tableau 3).

Polymère	v_{crit} (K/s)	Origine
Polyéthylène haute densité (HDPE)	>10000	Borealis
Polyketone aliphatique (PK)	620	RDP-211 Shell
	240	Carillon Shell
Polypropylène isostatique (iPP)	60	KS10 Borealis
(Polybutène) PB	25	0110 Shell
Polytéréphtalate d'éthylène (PET)	11.5	MPET Sinco
	8.3	DMT Sinco
	0.9	v. Antwerpen
Polystyrène isotactique (iPS)	~0.02	v. Krevelen

Tableau 3: Vitesse critique de refroidissement pour rendre amorphe différents polymères

II.3.1.2 Nombre de germes (N)

La germination primaire à partir du fondu est majoritairement hétérogène. La possibilité d'une germination homogène à très forte surfusion est souvent évoquée.

L'augmentation de la vitesse de refroidissement induit un plus grand nombre de germes activés, ce qui conduit à un matériau ayant un plus grand nombre d'entités cristallines de plus petites tailles. L'une des raisons est l'augmentation du nombre de germes potentiels (Figure 25).

Koscher et al. [KOS] ont trouvé une relation exponentielle entre le nombre de germes activés et la surfusion :

$$\ln(N(T)) = a \cdot \Delta T + b$$

Équation 19

Ainsi l'augmentation de la vitesse de refroidissement induit un plus grand nombre de germes activés, ce qui peut conduire à un matériau ayant un plus grand nombre d'entités cristallines de plus petites tailles.

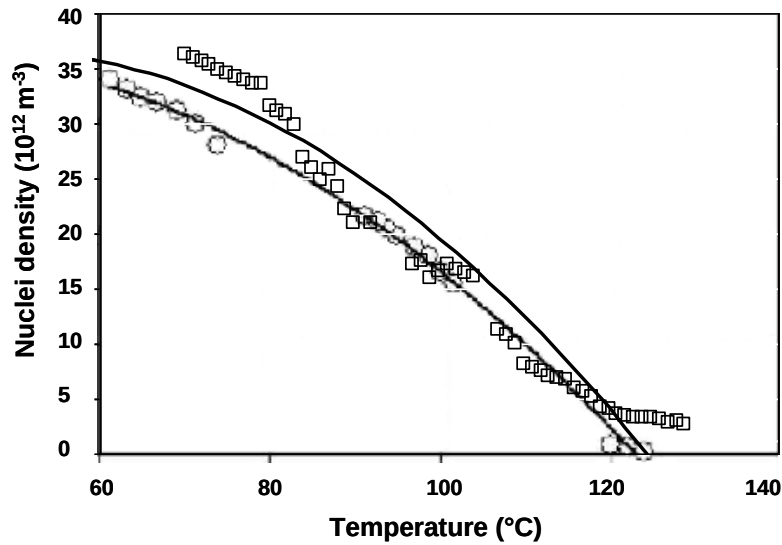


Figure 25: Estimation du nombre de germes potentiels pour un iPP: Da Passano et Monasse (cercles); Boyer et al. (carrés) [BOY]. Ici encore, l'influence la vitesse de refroidissement est appréciée au travers de la température de cristallisation

II.3.1.3 Cinétique globale de cristallisation

La cinétique globale de cristallisation peut être décrite expérimentalement par le rapport $Q(t)/Q_{\infty}$ de la chaleur $Q(t)$ libérée entre le début de la cristallisation et le temps t à la chaleur totale de cristallisation Q_{∞} (cf. Figure 23). En première approximation, ce rapport peut être assimilé à la fraction volumique α transformée en sphérolites, et décrite par les lois de cinétique globale de cristallisation, par exemple la loi d'Ozawa (cf. § II.1.5). Logiquement, les courbes $\alpha(T)$ sont décalées vers les basses températures lorsque la vitesse de refroidissement augmente.

La Figure 26 montre que la loi d'Ozawa peut être appliquée à l'iPP en phase α sur une très large gamme de températures de cristallisation [BOY].

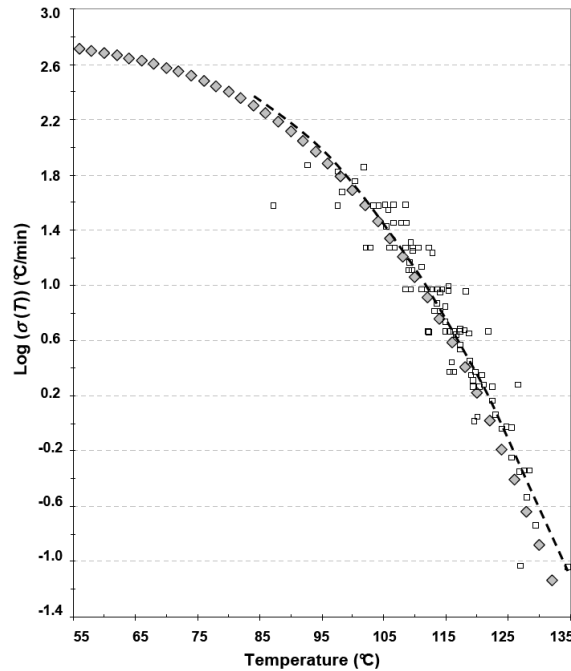


Figure 26: Cristallisation de l'iPP à vitesse de refroidissement constante. Application de la loi d'Ozawa.
$$\text{Log}(\sigma(T)) (\text{°C/min}) = \frac{\ln 60 + \frac{1}{n} \ln \chi(T)}{\ln 10}$$
 Les symboles représentent des points expérimentaux [BOY]

II.3.1.4 Phases cristallines en présence

Dans le cas du PA6 on obtient la phase α pour des vitesses de refroidissement modérées et la phase γ pour des vitesses de refroidissement élevées.

On peut également obtenir des phases mésomorphes, c'est-à-dire des phases ayant un degré d'organisation intermédiaire entre le cristal et l'amorphe. C'est le cas par exemple pour l'iPP : pour des vitesses de refroidissement supérieures à 90 K/s, une phase mésomorphe apparaît et remplace progressivement la phase α , si l'on augmente la vitesse de refroidissement.

II.3.2 Techniques de refroidissement rapide et résultats

II.3.2.1 Platine de refroidissement rapide sous microscope en lumière polarisée

L'observation microscopique en lumière polarisée au cours de la cristallisation des polymères semi-cristallins permet (grâce aux propriétés de biréfringence des entités cristallines) de suivre les cinétiques de cristallisation :

- L'observation donne une information sur le nombre et sur la morphologie des entités cristallines. D'où la possibilité de déterminer le nombre de germes activés au cours du temps.
- La mesure de la taille des entités cristallines en fonction du temps donne accès à leur vitesse de croissance (G).

- D'autre part, la mesure de l'intensité lumineuse en fonction du temps permet de remonter à la cinétique globale de cristallisation.

Plusieurs auteurs ont développé des instruments originaux.

Ding et Spruiell [DIN] ont développé une platine chauffante sous microscope optique en lumière polarisée, permettant des refroidissements rapides jusqu'à 5000 °C/ min par circulation d'azote thermo-régulé. Le suivi de la cristallisation se fait par caméra vidéo (détermination de la taille des entités cristallines, enregistrement des intensités avec et sans analyseur).

La taille de l'échantillon pour avoir un faible gradient thermique dans l'épaisseur a été déterminée pour un nombre de Biot < 0.1 à 150 µm jusqu'à 2500 °C/min, et entre 50 et 100 µm de 2500 à 5000 °C/ min. La mesure de température au sein de l'échantillon se fait avec un thermocouple J (fer-constantan) de 25.4 µm ou 76.2 µm de diamètre, inséré dans l'échantillon à proximité de la zone d'observation. Les temps de réponse sont respectivement de 0.004s et 0.035s.

L'intensité lumineuse transmise augmente avec la cristallisation de l'échantillon. Le calcul de la cristallinité relative α se fait de la façon suivante :

$$\alpha(t) = \frac{I(t) - I(0)}{I(\infty) - I(0)}$$

Équation 20

avec :

$I(t)$: Intensité lumineuse dépolarisée au temps t ,

$I(0)$, $I(\infty)$: Intensité lumineuse dépolarisée avant le début de la cristallisation (t_0) et en fin de cristallisation (t_∞).

Les auteurs mettent en avant qu'un refroidissement rapide induit la croissance de nombreuses entités cristallines de petites tailles, qui vont diffuser une partie de la lumière. On peut donc avoir une diminution de l'intensité lumineuse transmise malgré une augmentation de la fraction transformée. On ne peut donc plus utiliser le calcul précédent pour déterminer la cristallinité relative. Ding et Spruiell apporte une correction, en écrivant :

$$\alpha = \frac{R - R(0)}{R(\infty) - R(0)}$$

Équation 21

avec R l'intensité lumineuse relative :

$$R = (I - C)/I_0$$

Équation 22

$$I = (A_{df} I X_c + R_0) I_0 + C$$

Équation 23

I : intensité lumineuse avec analyseur,
 I_0 : intensité lumineuse sans analyseur,
 X_c : taux de cristallinité,
 A_{df} , R_0 , C : constantes,
 l : épaisseur de l'échantillon.

C est l'ordonnée à l'origine de la courbe $I = f(I_0)$ qui peut être déterminée expérimentalement.

La Figure 27 présente les évolutions de I , I_0 , R , ainsi que de la température T , en fonction du temps.

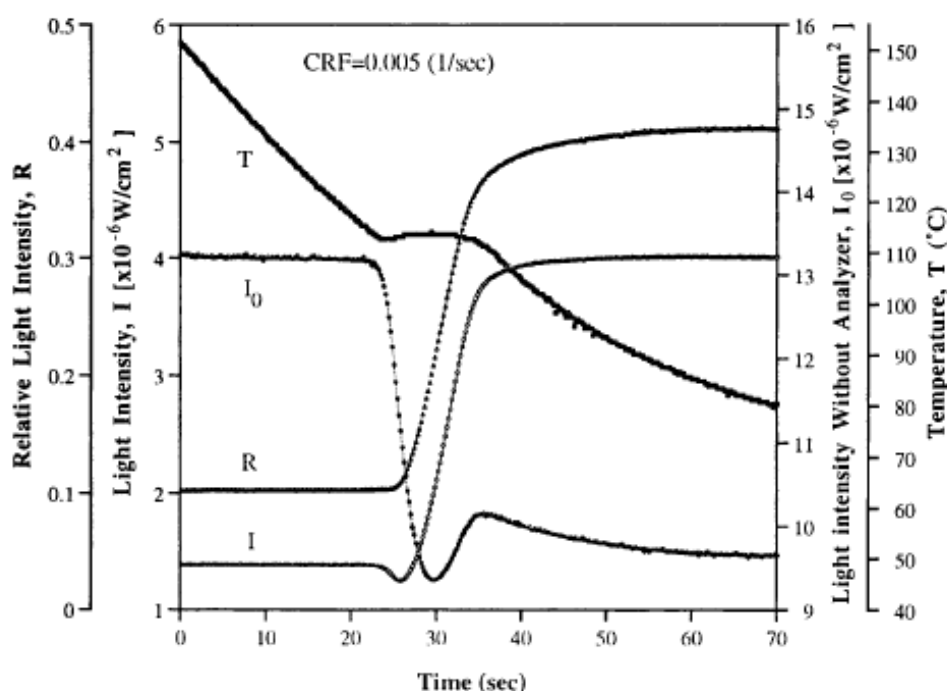


Figure 27: Intensité lumineuse I , intensité lumineuse sans analyseur I_0 , intensité lumineuse relative R , et température T , en fonction du temps pour un HDPE [DIN]

Boyer et Haudin [BOY] utilisent une platine de refroidissement rapide « Cristaspeed » dont le contrôle thermique se fait également par circulation d'azote thermo-régulé. La mesure de température se fait par un thermocouple K de 250 μm de diamètre, inséré dans un échantillon « double épaisseur » dont la zone d'observation est de 50 μm d'épaisseur. Les vitesses de refroidissement vont jusqu'à 2000 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Les auteurs ont pu ainsi mesurer la vitesse de croissance des sphérolites α d'un iPP pour des températures de cristallisation descendant jusqu'à 57 $^{\circ}\text{C}$ (Figure 28).

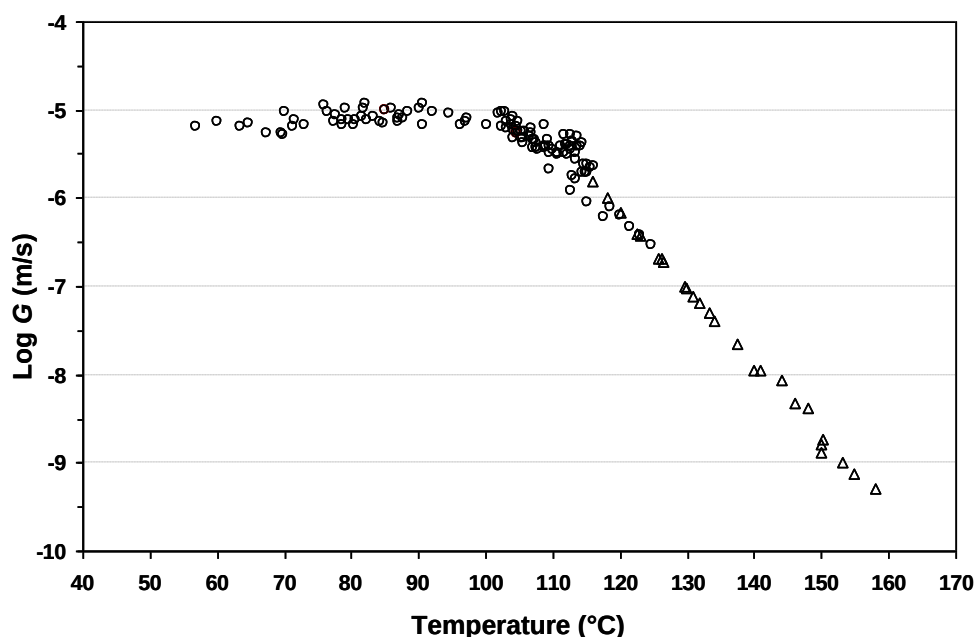


Figure 28: Evolution de la vitesse de croissance G de sphérolites d'iPP en fonction de la température de cristallisation T_c [BOY]

Martson et al. [MART] ont développé une platine originale comportant un élément chauffant transparent (oxyde d'indium étain ITO) avec mesure de température intégrée, servant de porte-échantillon. L'observation se fait toujours par microscopie optique en transmission en lumière polarisée. Le refroidissement s'effectue avec une circulation continue d'éthylène glycol (température entre -15 et 10 °C) en contact avec la surface inférieure de l'élément chauffant/porte échantillon. La régulation se fait en contrôlant la puissance de l'élément chauffant. Des vitesses de refroidissement de 60000 °C/min entre 200 °C et 80 °C sont annoncées.

II.3.2.2 Techniques de DSC

L'analyse enthalpique différentielle à compensation de puissance permet de mesurer la puissance calorifique fournie à un échantillon comparativement à une référence (capsule vide en général) en fonction du temps, pour des chemins thermiques imposés, isothermes ou anisothermes (chauffage, refroidissement). Cette technique donne un accès aux températures et aux enthalpies de transition ainsi qu'à la capacité calorifique du matériau. Après traitement, on a également accès à la cinétique globale de cristallisation, comme indiqué en II.3.1.3.

On peut distinguer trois types de DSC : la DSC dite classique qui permet d'effectuer des rampes en température de l'ordre de la dizaine de degrés par minute, la DSC haute performance qui permet d'atteindre des vitesses de 750 °C/min (Hyper DSC de Perkin Elmer) et même jusqu'à 2000 °C/min (RHC de TA Instruments) et les nanocalorimètres « chip calorimeter », qui permettent désormais de travailler, en refroidissement, à quelques milliers de °C/s dans la version « rapide » commercialisée, et d'atteindre des vitesses entre un et deux million de °C/s dans la version « ultra-rapide », développée en particulier par Schick et al. [SCHi].

Ainsi, les vitesses de refroidissement accessibles avec l'Hyper DSC permettent de rendre amorphe le PLLA (poly (acide L-lactique)) et le PET. Pour le PP ou le PA6, il faut atteindre des vitesses de refroidissement supérieures, atteignables avec un nanocalorimètre.

II.3.2.3. Hyper DSC

Un exemple de résultat intéressant, obtenu en DSC haute performance par Sanchez et Mathot [SAN], est que la cristallisation froide (à 110 °C) d'un PLLA rendu préalablement amorphe (vitesses de refroidissement 5, 10, 50 et 100 °C/min) est influencée par la densité de germes activés, qui, elle, diminue avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement préalable (Figure 29).

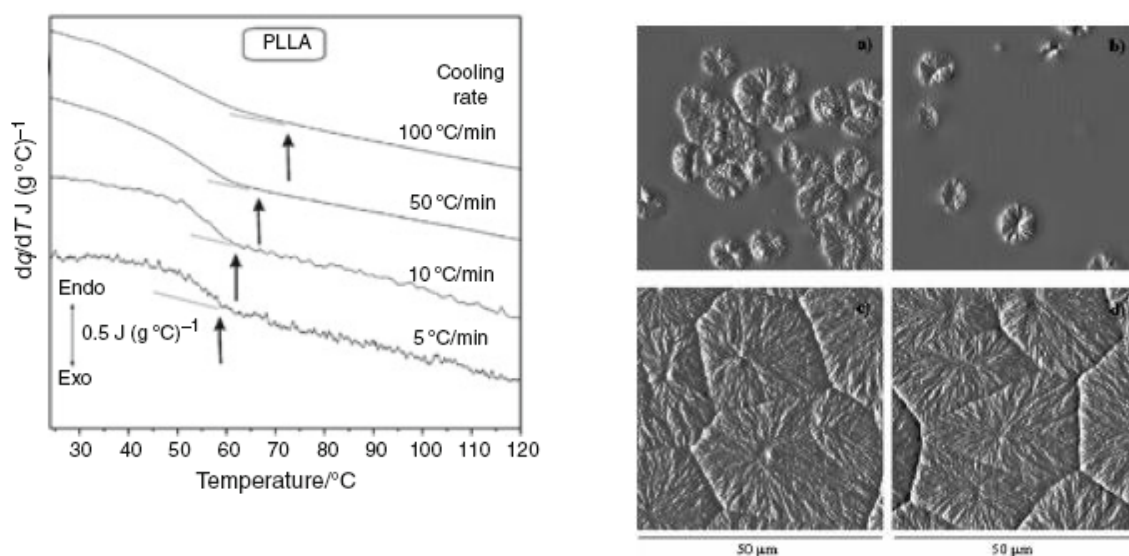


Figure 29: (à gauche) Thermogrammes de DSC en refroidissement (mise en évidence de la transition vitreuse) (à droite) Images AFM montrant les morphologies sphérolitiques après cristallisation à 110 °C pendant (a,b) 5 min, (c,d) 60 min. Les échantillons ont été refroidis à (a,c) 10 °C/min et (b,d) 90 °C/min [SAN]

Par ailleurs, après amorphisation, une vitesse de chauffage consécutive de 100 °C/min permet de supprimer toute cristallisation froide entre T_g et T_f.

Ainsi, on peut effectuer des cristallisations isothermes en chauffage (cristallisation froide) comme en refroidissement en partant du fondu.

II.3.2.4 Chip calorimeter

De Santis et al. [SANT] ont étudié la cristallisation d'un iPP à partir du fondu (210°C) pour des vitesses de refroidissement variant de 15 K/s à 1000 K/s (Figure 30). Cette étude a permis de mettre en évidence l'apparition de différentes phases. Jusqu'à 90 K/s on a uniquement la formation de phase cristalline α . Entre 90 K/s et 150 K/s, l'exotherme correspondant à la forme α diminue et on a l'apparition d'un exotherme en dessous de 40 °C correspondant à la formation d'une phase mésomorphe. Pour des vitesses comprises entre 150 K/s et 1000 K/s, on a uniquement la présence de phase mésomorphe. Au-dessus de 1000 K/s l'iPP reste dans un état amorphe.

Par ailleurs lors d'un chauffage consécutif, les échantillons rendus amorphes subissent une cristallisation froide en phase mésomorphe entre 0°C et 30°C. Cette phase mésomorphe connaîtrait une transformation en phase α pour des températures comprises entre 70 et 130°C.

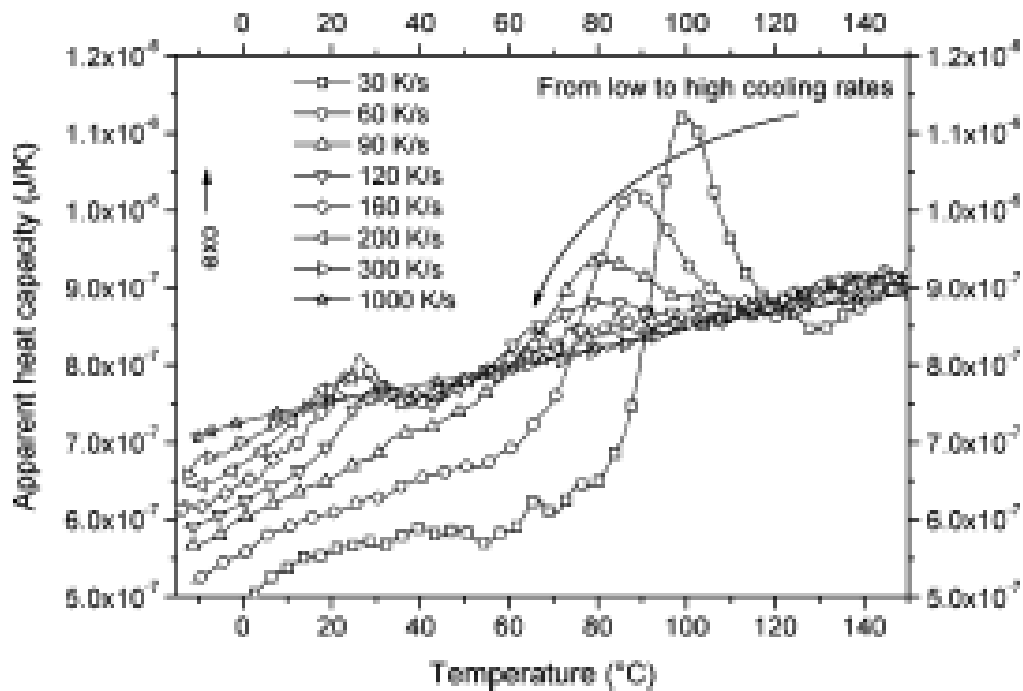


Figure 30: Thermogrammes d'un échantillon d'iPP pour des vitesses de refroidissement de 30, 60, 90, 120, 160, 300 et 1000 K/s [SANT]

II.3.2.5 Trempe de l'échantillon par un liquide

Une équipe italienne de l'Université de Salerno (Brucato et al.) [BRU] a développé une instrumentation originale permettant d'étudier (post mortem) la cristallisation de polymère à des vitesses de refroidissement atteignant 2000°C/s.

L'échantillon préalablement positionné entre deux plaques en alliage Cu - Be est porté à une température supérieure à sa température de fusion. Il est ensuite trempé à l'aide d'un spray de liquide réfrigérant. La variation de la vitesse de refroidissement se fait en régulant le débit et/ou la température du liquide. Un thermocouple de 12.5 μm d'épaisseur permet de suivre la vitesse de refroidissement.

L'échantillon est ensuite analysé post mortem par différentes techniques : mesure de masse volumique, diffraction des rayons X aux grands angles, microscopie optique en lumière polarisée.

Ainsi, l'évolution de la masse volumique d'un PA6 en fonction de la vitesse de trempe à une température caractéristique de 135°C (Figure 31) montre un plateau de haute masse volumique à faible vitesse de refroidissement, caractéristique de la phase α , et un plateau de faible masse volumique pour les vitesses de refroidissement élevées, caractéristique de la phase γ .

Ces résultats sont en accord avec les diagrammes de diffraction de rayons X qui montrent une disparition de la phase α pour des vitesses de refroidissement supérieures à 22°C/s.

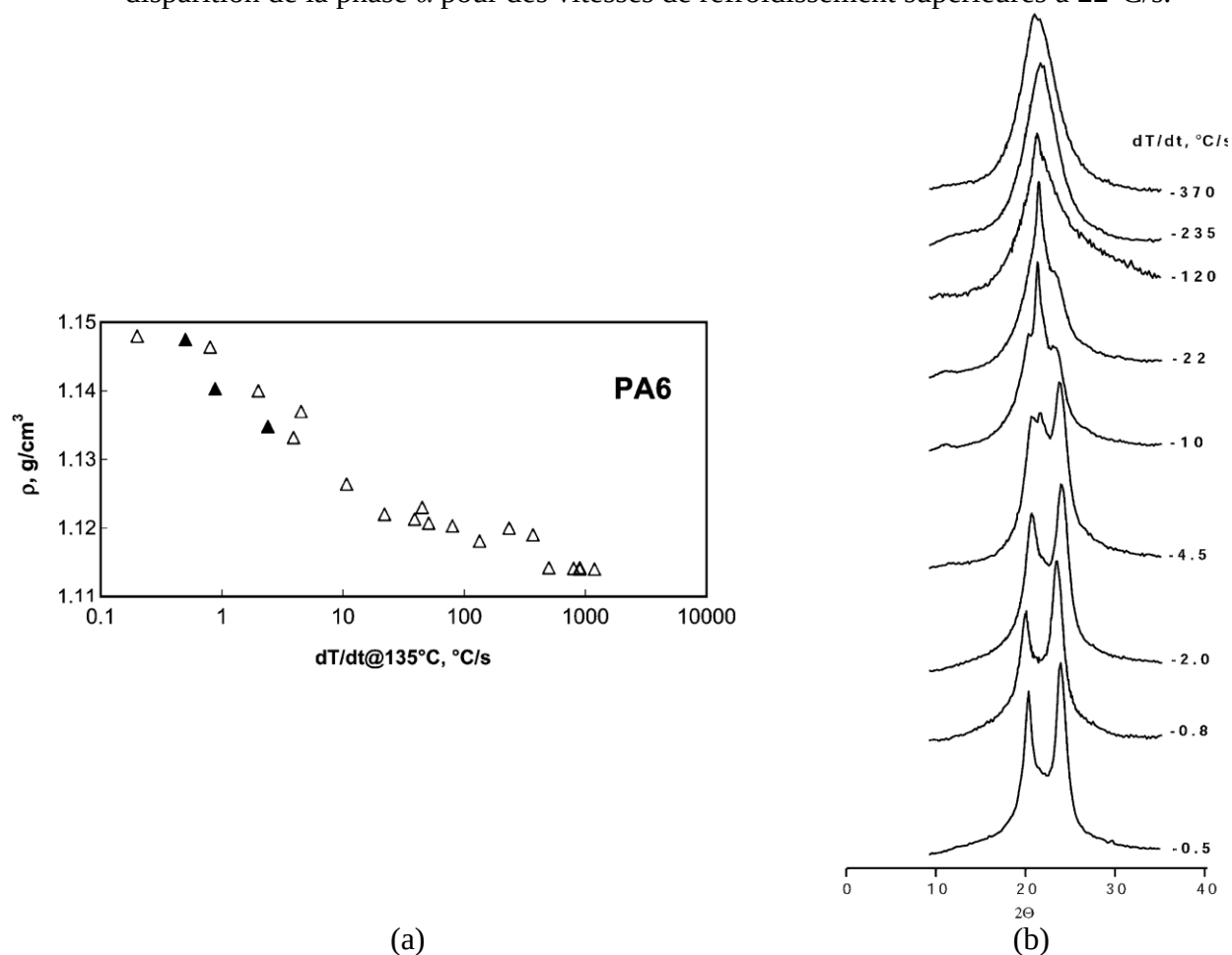


Figure 31: (a) Variation de la masse volumique en fonction de la vitesse de refroidissement du PA6, (b) évolution des diagrammes de diffraction de rayons X aux grands angles avec la vitesse de refroidissement du PA6 [BRU]

II.3.3 Conclusion

Nous avons donc vu qu'un refroidissement rapide influence la cristallisation des polymères, tout d'abord en faisant varier le nombre de germes activés et en conduisant ainsi à des morphologies constituées de nombreuses entités de plus petites tailles. La température de cristallisation diminue avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement, ce qui fait varier la vitesse de croissance des sphérolites. Pour des vitesses de refroidissement suffisamment rapides on peut obtenir une phase mésomorphe comme dans le cas de l'iPP ou un matériau totalement amorphe.

Différentes techniques permettent de suivre la cristallisation des polymères lors de refroidissements rapides. En particulier, les platines de refroidissement rapide sous microscope en lumière polarisée permettent d'évaluer le nombre de germes activés, de suivre la croissance des entités cristallines et de remonter à la cinétique globale de cristallisation.

Les techniques de DSC comme l'Hyper DSC ou la nano DSC permettent de suivre la cristallisation à haute vitesse de refroidissement, de voir l'apparition de différentes phases cristallines en fonction de la vitesse de refroidissement et de déterminer les vitesses pour lesquelles le matériau reste amorphe.

La trempe par un spray de liquide réfrigérant permet également d'étudier le comportement des polymères semi-cristallins en fonction de la vitesse de refroidissement par des études post mortem du type mesure de densité ou diffraction des rayons X.

La connaissance de l'état microstructural de polymères industriels soumis à des conditions sévères de refroidissement similaires à celles rencontrées dans les procédés de mise en forme a un intérêt de premier ordre, car de cet état vont dépendre les propriétés finales (barrière, mécaniques, etc.) du matériau.

Bibliographie

[AVRa] M. Avrami

Kinetics of Phase Change. I: General Theory, *The Journal of Chemical Physics*, 1939, **7**, n°12, 1103-1112

[AVRb] M. Avrami

Kinetics of Phase Change. II: Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei, *The Journal of Chemical Physics*, 1940, **8**, n°2, 212-224

[AVRc] M. Avrami

Kinetics of Phase Change. III: Granulation, Phase Change, and Microstructure, *The Journal of Chemical Physics*, 1941, **9**, n°2, 177-184

[BILa] N. Billon

Modélisation des cinétiques globales de cristallisation des polymères. Application aux procédés de mise en forme, *Thèse*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1987

[BIN] F.L. Binsbergen

Heterogeneous nucleation in the crystallization of polyolefins. III. Theory and mechanism, *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, 1973, **11**, 117-135

[BOY] S.A.E Boyer, J.-M. Haudin

Crystallization of polymers at constant and high cooling rates: A new hot stage microscopy set-up, *Polymer Testing*, 2010, **29**, 445-452

[BRI] R. Brill

Über Beziehungen zwischen der Struktur der Polyamide und der des Seidenfibroids, *Zeitschrift für physikalische Chemie B*, 1943, **53**, 61-74

[BRU] V. Brucato, S. Piccarolo, V. La Carruba

An experimental methodology to study polymer crystallization under processing conditions. The influence of high cooling rates, *Chemical Engineering Science*, 2002, **57**, 4129-4143

[BUN] C.W. Bunn, E.V. Garner

The Crystal Structure of Two Polyamides ('Nylons'), *Proceedings of the Royal Society (London)*, 1947, **189A**, 39-68

[COL] M.L. Colclough, R. Baker

Polymorphism in nylon 66, *Journal of Materials Science*, 1978, **13**, 2531-2540

[DIN] Z. Ding, J.E. Spruiell

An experimental method for studying nonisothermal crystallization of polymers at very high cooling rates, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1996, **34**, 2783-2804

[EDE] G. Eder

Crystallization in polymer processing: modeling and experimentation, in *Progress in Industrial Mathematics at ECMI 98*, L. Arkeryd, J. Bergh, P. Brenner, R. Pettersson (eds.), Teubner, Stuttgart, Leipzig, 1999, 138-145

[EVA] U.R. Evans

The laws of expanding circles and spheres in relation to the radial growth of surface films and the grain-size of metals, *Transactions of the Faraday Society*, 1945, **41**, 365-375

[HER] H. Janeschitz-Kriegl

Crystallization Modalities in Polymer Melt Processing. Fundamental Aspects of Structure Formation, Springer, Wien, New York, 2010

[GEIa] P.H. Geil

Polymer Single Crystals (Polymer Reviews, Volume 5), Wiley-Interscience, New York, 1963

[GEIb] P.H. Geil

Nylon Single Crystals, *J. Polymer Sci.*, 1960, **44**, 449-458

[HAUa] J.M. Haudin

Polymer Physics, *Cours*, Ecole des Mines de Paris, Sophia Antipolis, 2010-2011

[HOFa] J.D. Hoffman. R.L. Miller

Kinetics of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: theory and experiment, *Polymer*, 1997, **38**, 3151-3212

[HOFb] J.D. Hoffman, G.T. Davis, J.I. Lauritzen Jr

The rate of crystallization of linear polymers with chain folding, in *Treatise on Solid State Chemistry, Volume 3 Crystalline and Noncrystalline Solids*, N.B. Hannay (ed.), Plenum Press, New York, 1976, 497-614

[KOH] M.I. Kohan, Nylon Plastics, Wiley-Interscience, New York, 1973

[KOS] E. Koscher, R. Fulchiron

Influence of Shear on Polypropylene Crystallization: Morphology Development and Kinetics, *Polymer*, 2002, **43**, 6931-6942

[MAGa] J.H. Magill

Formation of Spherulites in Polyamide Melts: Part III. Even-Even Polyamides, *Journal of Polymer Science Part A-2*, 1966, **4**, 243-265

[MAGn] C. Magnet

Cristallisation du polyamide 66 utilisé en filage textile. Influence d'un écoulement, *Thèse*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1993

[MAR] A. Marcellan

Microstructures, micromécanismes et comportement à rupture de fibres PA66, *Thèse*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2003

[MART] T. Martson, A. Ots, A. Krumme, A. Lohmus

Development of a faster hot stage for microscopy studies of polymer crystallization, *Polymer Testing*, 2010, **29**, 127-131

[NAT] G. Natta, P. Corradini

General Considerations on the Structure of Crystalline Polyhydrocarbons, *Nuovo Cimento, Suppl. to Vol. 15*, 1960, **1**, 9-39

[OZA] T. Ozawa

Kinetics of non-isothermal crystallization, *Polymer*, 1971, **12**, n°3, 150-158

[SAN] M. Salmerón-Sánchez, V.B.F. Mathot, G. Vanden Poel, J.L. Gómez Ribelles

Effect of the cooling rate on the nucleation kinetics of poly(l-lactic acid), *Macromolecules*, 2007, **40**, 7989-7997

[SANT] F. de Santis, S. Adamovsky, G. Titomanlio, C. Shick

Scanning Nanocalorimetry at High Cooling Rate of Isotactic Polypropylene, *Macromolecules*, 2006, **39**, 2562-2567

[SCHa] Stein Schreiber Lee, P.J. Phillips

Melt crystallized polyamide 6.6 and its copolymers, Part II. Crystallization mechanisms in the homopolymer, *European Polymer Journal*, 2007, **43**, 1952-1962

[SCHi] C. Schick, V.B.F. Mathot

Fast Scanning Calorimetry, Springer, 2016

[TUR] D. Turnbull, J.C. Fisher

Rate of Nucleation in Condensed Systems, *The Journal of Chemical Physics*, 1949, **17**, 71-73

[VIN] E. Vinken

Polyamides: Hydrogen bonding, the Brill transition, and superheated water, *Thèse*, Université d'Eindhoven, 2008

Chapitre III

TECHNIQUES ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

III. Techniques et protocoles expérimentaux

Dans un premier temps nous allons décrire les matériaux étudiés ainsi que les techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail.

Dans un deuxième temps nous nous sommes attachés à déterminer un protocole qui nous permette d'effacer la mémoire cristalline de notre matériau en jouant sur la température et le temps de maintien avant les essais de cristallisation.

III.1 Matériaux étudiés

Rhodia nous a fourni trois grades de polyamide 66. Ils diffèrent par leur masse molaire moyenne en nombre M_n : nous avons deux grades avec une masse molaire de l'ordre de 20000 g/mol (le PA66-6 et le PA66-2) et un grade ayant une masse molaire proche de 40000 g/mol (le PA66-4). Par ailleurs le PA66-2 et le PA66-4 ont une chaîne linéaire. Le PA66-6 a une chaîne ramifiée (2-3 branchements par chaîne). Ces branchements devraient avoir une influence limitée sur la cristallisation vu leur faible nombre. Nous récapitulons ces données dans le Tableau 4.

Grade	M_n (g/mol)	Particularité
PA66-6	17930	branché
PA66-4	38690	linéaire
PA66-2	24040	linéaire

Tableau 4 : Polyamides 66 fournis par Rhodia

III.2 Préparation des échantillons

Pour les essais de platine chauffante comme de DSC des films sont réalisés à partir de fragments de granulés fondus dans une platine chauffante Mettler FP82 entre deux lamelles de verre. Ces lamelles sont préalablement traitées au dichloro-(diméthyl)-silane pour éviter l'adhérence du polymère aux lamelles. Nous chauffons à une température de 275 °C, pressons les échantillons, puis refroidissons à la température ambiante.

Ces films ont une épaisseur comprise entre 100 et 150 μm pour limiter le gradient thermique dans l'échantillon. Par ailleurs la réalisation de films plans a pour but d'optimiser le contact entre le polymère et la capsule de DSC, et donc les transferts thermiques.

Le PA66 étant sensible à l'humidité, une étape préalable d'étuvage à 90 °C sous vide primaire (200 mbar) pendant une nuit est réalisée avant tout essai sur les films précédemment réalisés.

III.3 Description des techniques expérimentales

III.3.1 Microscopie optique polarisée en transmission

L'observation microscopique en lumière polarisée (Figure 32) au cours de la cristallisation des polymères semi-cristallins permet, grâce aux propriétés de biréfringence des entités cristallines, de suivre les cinétiques de cristallisation [HAUb]. D'une part, en mesurant la taille des entités cristallines en fonction du temps (détermination de la vitesse de croissance G) et d'autre part, en mesurant l'intensité lumineuse en fonction du temps, ce qui permet de remonter à la cinétique globale de cristallisation.

Le polariseur oriente la lumière circulaire selon une direction et la direction de polarisation de l'analyseur est croisée à 90° par rapport à celle du polariseur. L'intensité lumineuse résultante est donc nulle, si le milieu entre polariseur et analyseur croisés est isotrope (air, par exemple). Lorsque l'on insère entre ces deux polariseurs un élément biréfringent tel que des cristaux présents dans un film polymère on va dépolariser la lumière et de l'intensité pourra être transmise.

L'anisotropie des cristaux polymères se traduit en anisotropie optique dans les différentes directions de la maille cristalline. On va ainsi avoir des indices optiques différents dans les directions tangentielle n_t et radiale n_r à l'intérieur d'un sphérolite, avec $\Delta n = n_r - n_t$. Une lumière polarisée va donc se propager selon ces deux directions avec une différence de marche optique ou un déphasage provoquant une rotation du plan d'onde et permettant ainsi l'observation de lumière en sortie d'analyseur, à condition que les axes du biréfringent ne soient pas alignés avec les axes de polarisation et que la différence de marche optique soit différente de $n\lambda$ (λ longueur d'onde).

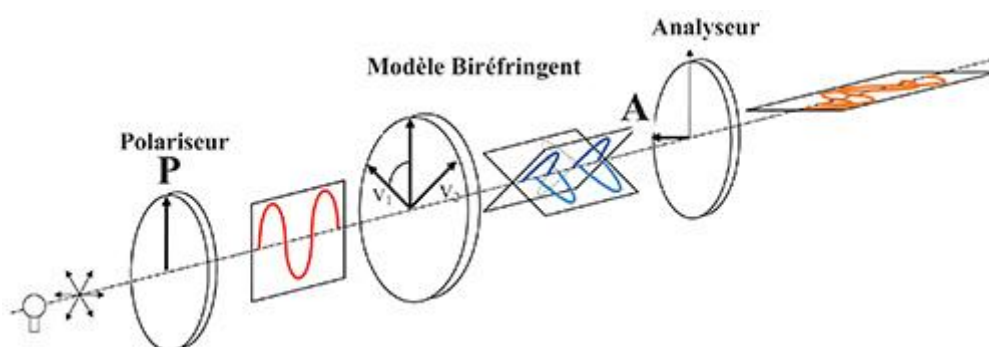


Figure 32 : Principe de fonctionnement de la microscopie polarisée [<http://www.ens-cachan.fr/>]

L'addition d'une lame d'onde λ permet d'indiquer le signe de la biréfringence du sphérolite (ou signe du sphérolite). Si $\Delta n > 0$ les quadrants nord-est et sud-ouest se colorent en bleu, si $\Delta n < 0$ les quadrants nord-ouest et sud-est se colorent également en bleu. On peut voir dans la Figure 33 la coexistence de sphérolites de biréfringence positive ou négative pour un PET cristallisé en platine chauffante.

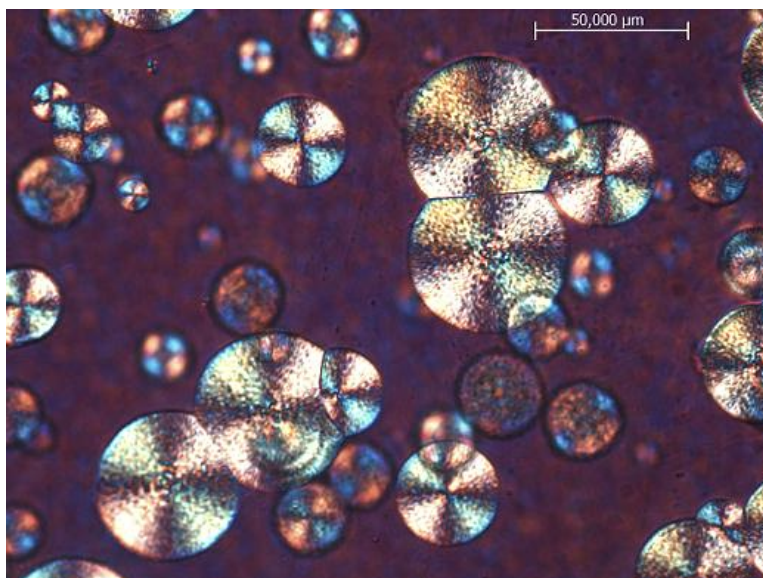


Figure 33: PET cristallisé four éteint (sans contrôle de la vitesse de refroidissement) après fusion à 290°C. Coexistence de sphérolites de biréfringence positive ou négative

On observe souvent une croix de Malte, zone d'extinction qui va correspondre à l'alignement des axes du biréfringent avec les axes de polarisation. On peut également observer des anneaux concentriques qui vont être dues à une torsade périodique et coopérative des lamelles cristallines, le passage d'une annelure à une autre correspondant à une rotation de 360° de la lamelle.

La variation d'intensité lumineuse au cours du temps nous donne accès à la cinétique globale de cristallisation. Nous utilisons la caméra CCD Leica, couplée au microscope Leica DMRX, comme capteur d'intensité. Nous prenons des clichés à intervalle de temps régulier et connu. Nous utilisons alors le logiciel image J pour mesurer le niveau de gris moyen de chaque cliché ce qui est équivalent à l'intensité moyenne de chaque image. Nous en déduisons la fraction transformée α en fonction du temps.

Il faut prendre une précaution particulière dans le réglage de l'intensité de la lampe du microscope ainsi que du temps d'exposition de la caméra. Une intensité lumineuse et/ou un temps d'exposition trop faible conduit à une non-prise en compte du début de la cristallisation. A contrario une intensité trop élevée et/ou un temps d'exposition trop long conduit à une saturation du capteur CCD et donc empêche la mesure de la fin de la cristallisation.

III.3.2 Platine chauffante Mettler

Il s'agit d'un micro-four percé et équipé de fenêtre en verre permettant l'observation, avec un microscope optique en transmission, des échantillons pendant l'application de cycles thermiques. Le chauffage s'effectue par effet Joule dans deux éléments chauffants haut et bas permettant une homogénéité thermique au sein de l'échantillon à des vitesses de chauffe comprises entre 0.1 et 20 °C/min. Une sonde de platine permet de réguler la température dans le four avec une précision comprise entre 0.4 et 0.8°C en fonction de la plage de température étudiée.

III.3.3 DSC Calorimétrie différentielle à balayage

L'analyse enthalpique différentielle, encore appelée calorimétrie différentielle à balayage ou DSC (Differential Scanning Calorimetry), permet d'appliquer des cycles thermiques isothermes ou anisothermes (chauffage, refroidissement) à un échantillon comparativement à une référence (capsule vide en général), en fonction du temps. Cette technique donne un accès aux températures et aux enthalpies de transition ainsi qu'à la capacité calorifique du matériau. Comme indiqué en II.3.1.3, on a également accès, après traitement, à la cinétique globale de cristallisation. En effet, la fraction transformée α à un temps t peut être assimilée au rapport entre l'enthalpie de cristallisation à un temps t et l'enthalpie totale de cristallisation.

$$\alpha(t) = \frac{\Delta H(t)}{\Delta H_{\text{totale}}}$$

Équation 24

Il existe deux types de DSC :

-A compensation de puissance :

La référence et l'échantillon sont placés dans deux fours différents dans la même enceinte thermique. La température des deux fours est maintenue égale, et on enregistre la différence de puissance fournie aux deux fours pour maintenir cette égalité de température (Figure 34).

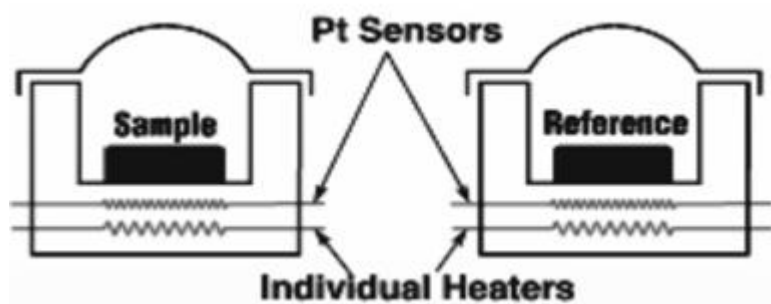


Figure 34 : Schéma d'un DSC à compensation de puissance

-A flux de chaleur :

La référence et l'échantillon sont dans le même four. On mesure directement le flux de chaleur différentiel entre l'échantillon et la référence avec une sonde de température dont le signal est transformé en puissance calorifique (Figure 35).

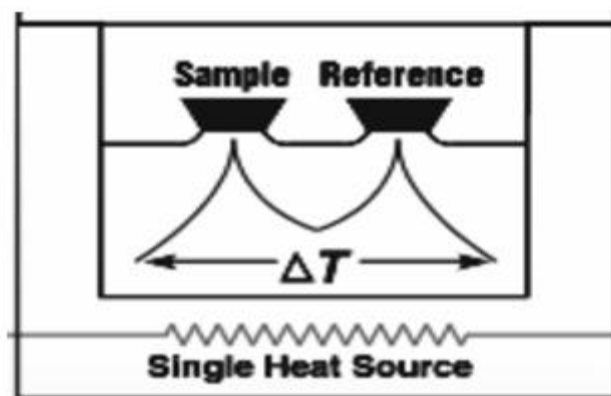


Figure 35 : Schéma d'un DSC à flux de chaleur

L'Hyper DSC Pyris 8500 de Perkin Elmer est un calorimètre à compensation de puissance qui permet, dans sa configuration de base, d'atteindre des vitesses de refroidissement allant jusqu'à 150 °C/min en utilisant de l'azote pour l'inertage et, dans sa configuration haute vitesse, d'atteindre des refroidissements allant jusqu'à 750 °C/min. On utilise alors de l'azote liquide pour refroidir le bloc froid et de l'hélium comme gaz d'inertage. Le DSC Pyris 8500 a été calibré par rapport à l'indium et au plomb pour chaque vitesse en termes de température de fusion (onset) pour les deux étalons, ainsi qu'en enthalpie de fusion pour l'indium. La référence étant une capsule d'aluminium vide.

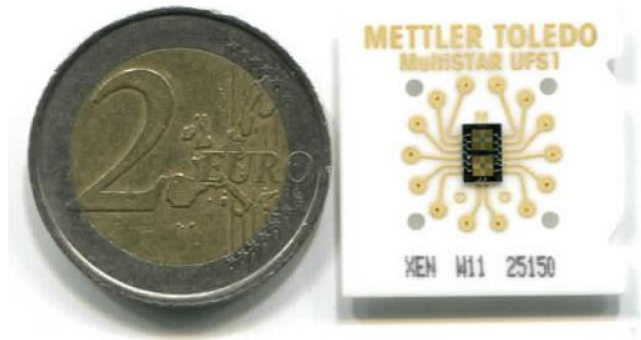
Chaque échantillon préalablement étuvé est chauffé à une vitesse de 10 °C/min jusqu'à 300 °C, maintenu pendant 15 secondes à cette température, puis refroidi à des vitesses comprises entre 1 et 700 °C/min. Chaque échantillon subit un seul cycle thermique.

Les mesures en Flash DSC ont été effectuées avec un analyseur calorimétrique différentiel Flash DSC1 de Mettler Toledo (Figure 36). Les essais ont été réalisés au LTN (Laboratoire de Thermocinétique de Nantes) et au LPMC (Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Nice). Nous avons utilisé les capteurs UFS1, qui reposent sur la technologie MEMS (MicroElectroMechanical Systems). Le capteur est constitué de deux segments, l'un pour l'échantillon et l'autre pour la référence. Chaque segment consiste en une membrane mince de nitrure de silicium sur laquelle se situe la zone active, autrement dit le four de l'analyseur avec ses capteurs. Cette zone active du capteur a un diamètre de 500 µm.

Cette DSC permet de travailler sur des masses d'échantillon très faibles comprises entre 30 et 300 ng, à des vitesses de chauffe pouvant aller de 0.5 à 40000 K/s et à des vitesses de refroidissement allant de 0.1 à 4000 K/s, et ce dans une gamme de température comprise entre -95°C et 450°C.



(a)



(b)

Figure 36 : (a) Flash DSC1 Mettler Toledo (b) Puce-capteur UFS1

III.3.4 Diffractomètre X à compteur

La diffraction des rayons X peut être considérée comme la réflexion d'un faisceau de rayons X incident sur des familles de plans réticulaires du cristal. Pour que la diffraction sur une famille de plans cristallins d'indices de Miller (hkl) soit possible, il faut que la condition de Bragg soit vérifiée :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta)$$

Équation 25

avec

θ : angle d'incidence du faisceau de rayons X.

λ : longueur d'onde

d_{hkl} : distance interréticulaire pour la famille (hkl)

n : entier appelé ordre de la diffraction.

En diffractométrie à compteur on peut utiliser deux géométries :

La géométrie θ - 2θ : l'échantillon reçoit un faisceau X incident formant un angle θ par rapport à sa surface. Il est placé sur un goniomètre tournant à une vitesse angulaire ω . Le compteur tourne à une vitesse 2ω , en maintenant ainsi un angle de 2θ par rapport au rayonnement incident. Ceci permet de mesurer, dans un montage en réflexion, l'intensité du rayonnement diffracté par les plans cristallins parallèles à la surface étudiée en fonction de l'angle θ du rayon incident (Figure 37).

On peut ainsi identifier les phases cristallines en présence et mesurer le taux de cristallinité du polymère étudié.

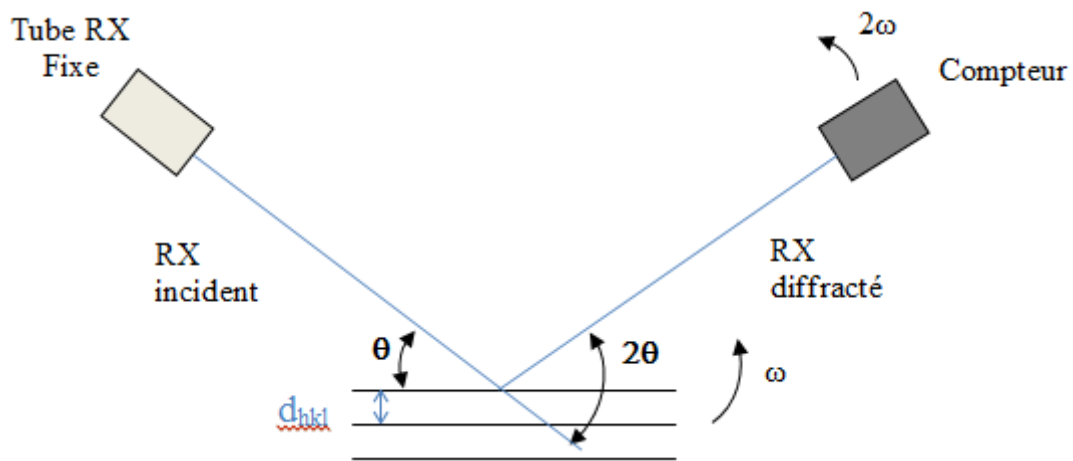


Figure 37 : Schéma de principe de d'un diffractomètre X à compteur, montage θ , 2θ

La géométrie θ - θ : dans cette géométrie (Figure 38), le tube de rayons X et le compteur sont mobiles et l'on maintient en permanence un angle 2θ entre faisceau incident et faisceau diffracté. La géométrie de la diffraction est donc la même que sur la Figure 37.

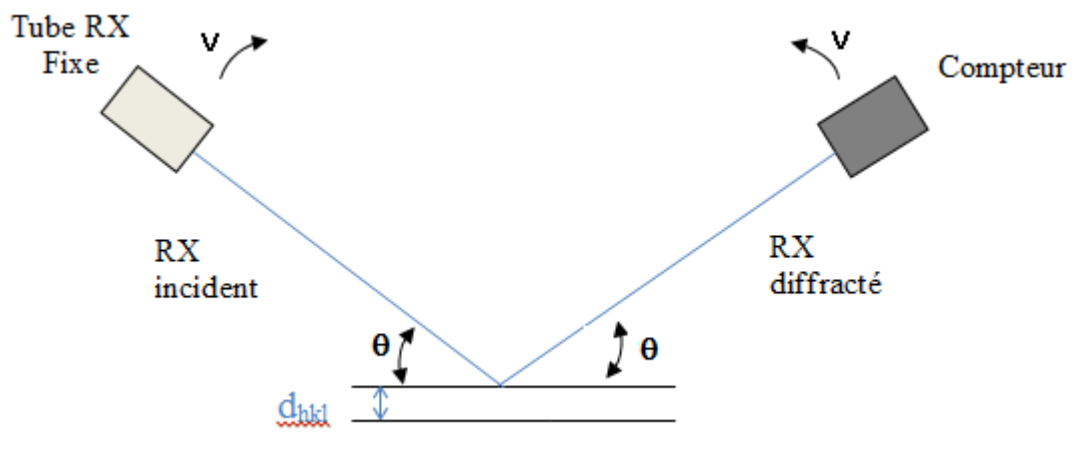


Figure 38: Schéma de principe de d'un diffractomètre X à compteur, montage θ , θ

Nous avons employé un appareil Philips X'Pert PRO, en utilisant la raie $\text{Cu-K}\alpha$, ($2\text{K}\alpha_1 + \text{K}\alpha_2$)/3 ($\lambda = 154,1 \text{ nm}$) le rayonnement est filtré par un filtre métallique en nickel. Nous balayons des angles compris entre 10 et 50°. Nous sommes dans une configuration θ - θ .

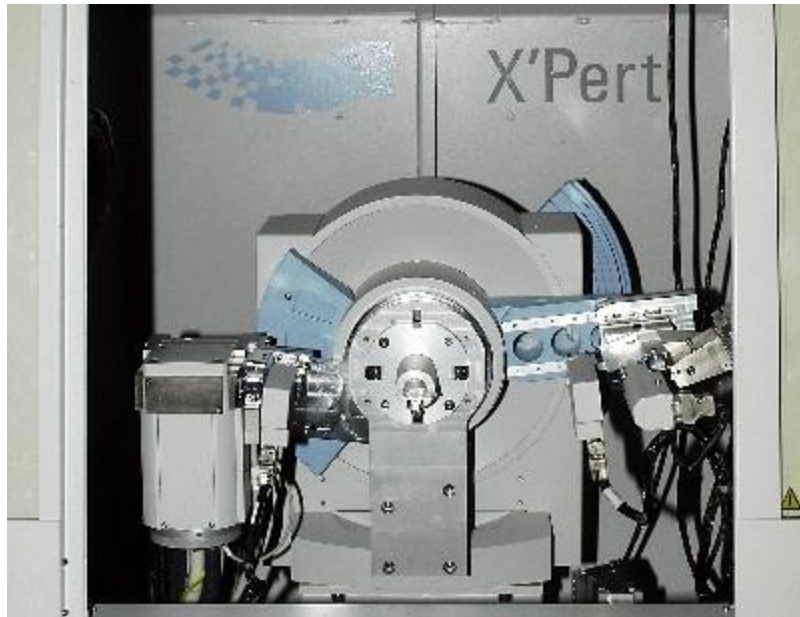


Figure 39: Diffractomètre X à compteur X'PertPro, montage en réflexion

III.4 Détermination d'un protocole d'effacement de la mémoire cristalline

III.4.1 Vérification en température de la platine Mettler FP82

Une première étape a consisté à vérifier l'exactitude des températures affichées par le module de contrôle de la platine Mettler FP82 en condition isotherme. Pour cela, nous avons reproduit les conditions dans lesquelles nous effectuons les observations. Ainsi, un thermocouple de type T (Cuivre/Constantan) de 45 μm d'épaisseur a été réalisé et inséré dans un film d'environ 150 μm d'épaisseur, à proximité de la zone d'observation. Ce film est positionné entre deux lamelles de verre à l'intérieur de la platine chauffante (Figure 40).

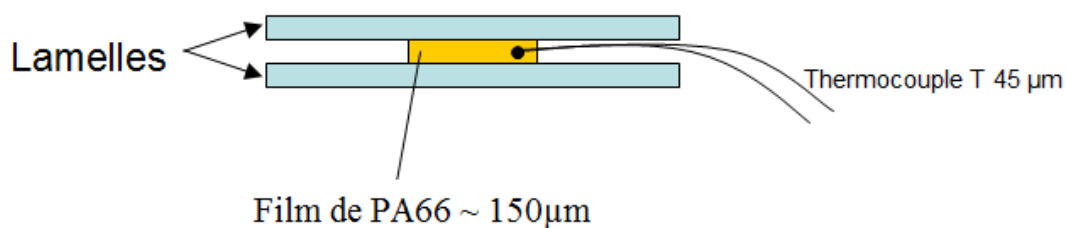


Figure 40 : Schéma du montage ayant servi à la vérification de la température de la platine Mettler FP82

Des paliers isothermes ont été réalisés entre 100°C et 280°C. On obtient les points suivants (Figure 41) :

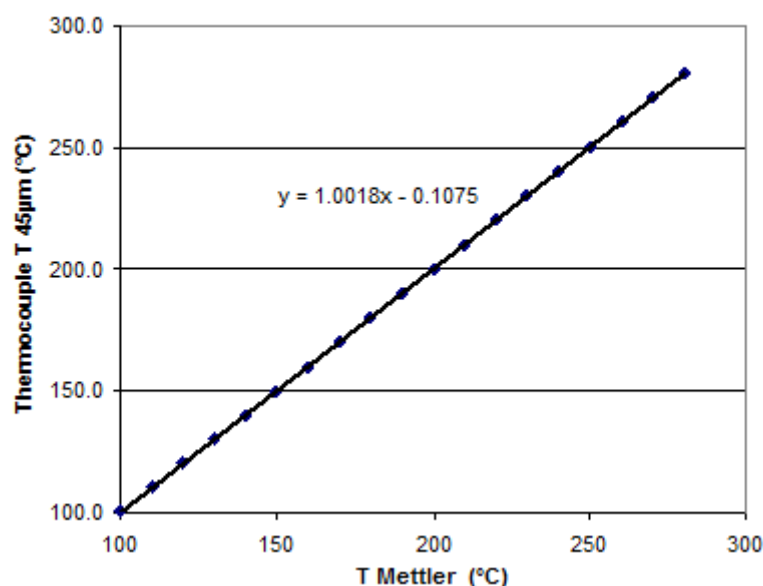


Figure 41 : Comparaison entre température Mettler FP82 et Thermocouple T (45 μm) inséré dans l'échantillon.

On observe une bonne concordance entre la température affichée par le contrôleur de la platine et la température mesurée au sein de l'échantillon par le thermocouple T. La différence maximum observée est de 0.6 °C pour un palier à 280°C.

III.4.2 Entre mémoire cristalline et dégradation du polymère : température du fondu et temps de maintien avant cristallisation

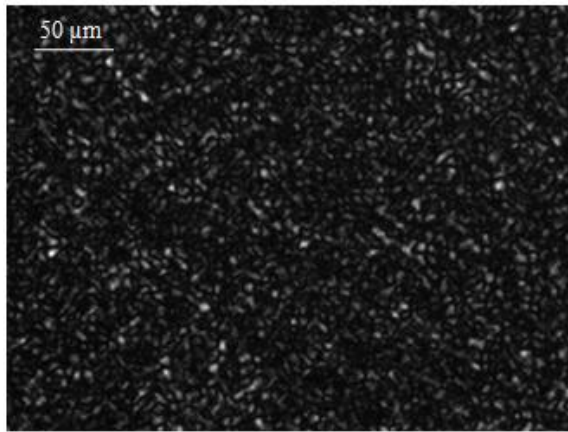
La fusion optique (extinction totale entre polariseur et analyseur croisés) est observée pour les différents essais entre 264 et 266°C.

Des essais réalisés avec une température de fondu de 300°C et un temps de maintien de 8 min conduisent à une dégradation visible des films de polymère (noircissement).

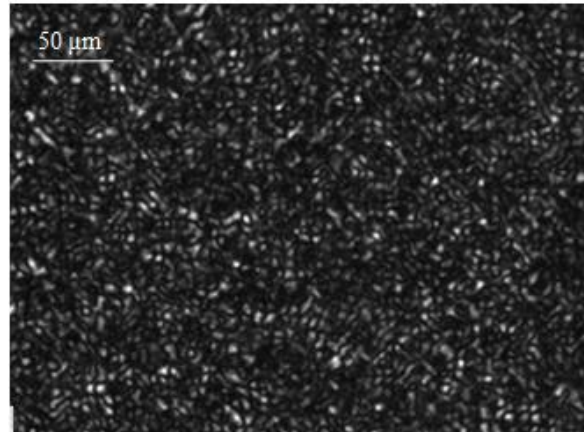
Des essais ont été réalisés en faisant varier la température du fondu ainsi que le temps de maintien avant cristallisation pour l'une des nuances de polyamide 66 étudiées : le PA66-6.

III.4.2.1 Température de maintien à 275 °C pendant 3 minutes

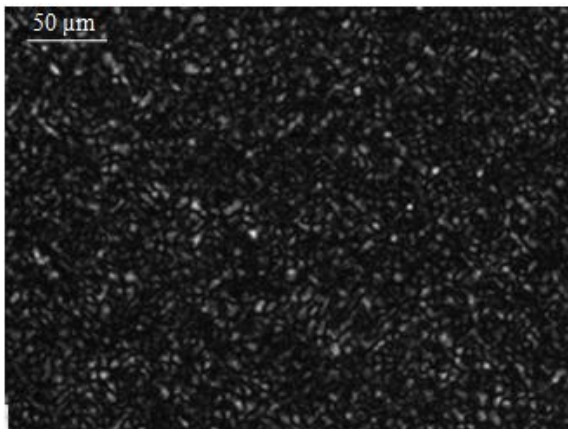
Des cristallisations successives ont été réalisées sur un même échantillon pour différentes températures de cristallisation T_c , après un maintien à une température T_m de 275 °C pendant 3 minutes.



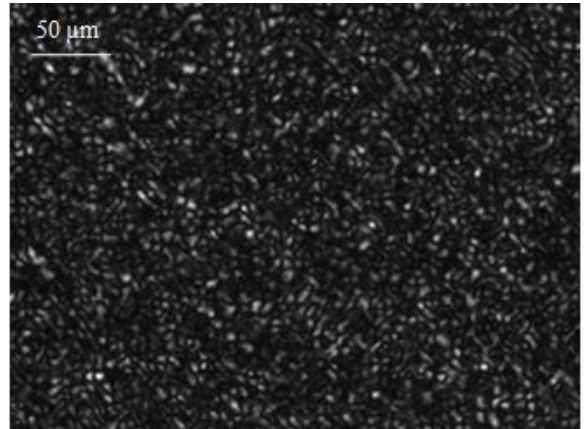
Essai 1 T_c : 247°C



Essai 2 T_c : 243°C



Essai 3 T_c : 250°C

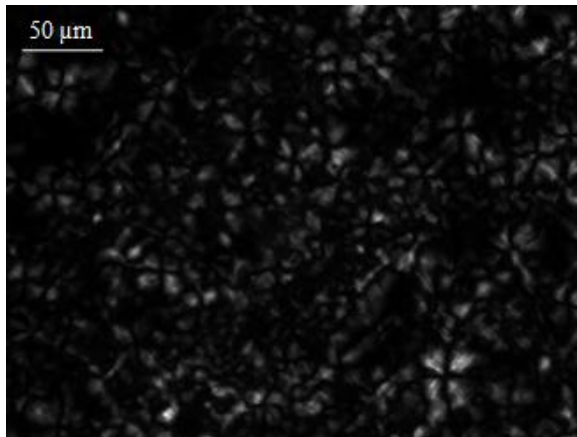


Essai 4, T_c : 245°C

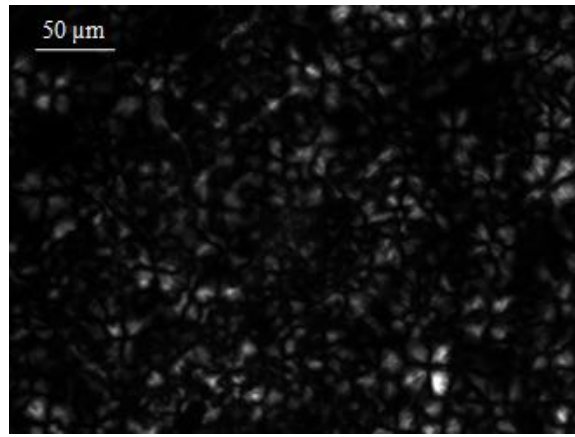
Figure 42: Prises de vue au microscope optique (x20), à $t=100$ min, de films de PA66 cristallisés en condition isotherme à différentes températures de cristallisation, température de maintien à 275°C pendant 3 minutes

On remarque la présence d'entités cristallines similaires aux mêmes endroits pour les différents clichés (Figure 42). Ces entités ont une dimension de l'ordre de 10 μm . Une température de fondu de 275 °C pendant 3 minutes avant l'étape de cristallisation n'est donc pas suffisante pour effacer la mémoire cristalline de notre échantillon. La présence de nombreuses entités de petite taille peut être expliquée par le fait que les germes n'ont pas été détruits lors du maintien à 275°C et lors des cristallisations isothermes qui suivent, ils donnent naissance à des entités cristallines situées aux mêmes places.

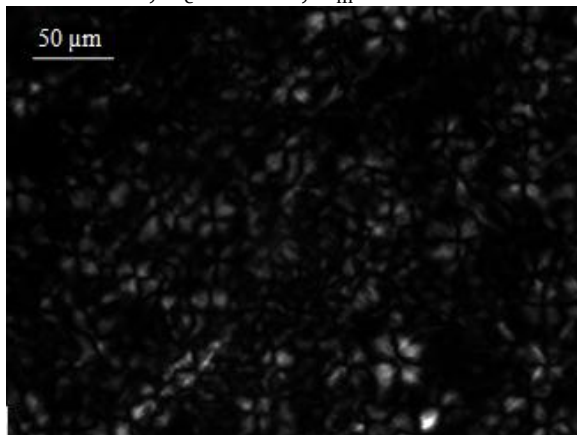
III.4.2.2 Température de maintien comprise entre 285 et 290°C



Essai 1, T_c : 247°C, T_m : 285 °C 5min



Essai 2, T_c : 247°C, T_m : 285 °C 5min



Essai 3, T_c : 247°C, T_m : 290 °C 7min

Figure 43: Prises de vue au microscope optique (x20), à 480 s d'un film de PA66 cristallisé en condition isotherme à 247°C ; température de maintien de 285 ou 290°C pendant 5 ou 7minutes

Après une cristallisation à 247 °C, survenue après un maintien dans l'intervalle 285-290°C, des entités cristallines de l'ordre de 25 à 30 μm sont observées (Figure 43). On a toujours la présence d'entités cristallines identiques aux mêmes endroits, signe d'un non-effacement de la mémoire cristalline.

III.4.2.3 Température de maintien à 300°C pendant 8 minutes en DSC

Lorsque l'on effectue des essais successifs de cristallisation sur un même échantillon avec une vitesse de refroidissement de 1°C/min, consécutifs à 300 °C pendant 8 minutes, on observe un décalage progressif du pic de cristallisation vers les températures les plus basses (Figure 44), ainsi qu'un élargissement des pics. Ainsi, au bout de quatre essais consécutifs, le décalage du pic de cristallisation est de l'ordre de 7°C.

L'une des hypothèses permettant d'expliquer ce phénomène serait que le polymère se dégrade lors des paliers à 300°C pendant 8 min. Les défauts de chaîne créés constitueraient un obstacle à la cristallisation d'où une cristallisation à plus basse température.

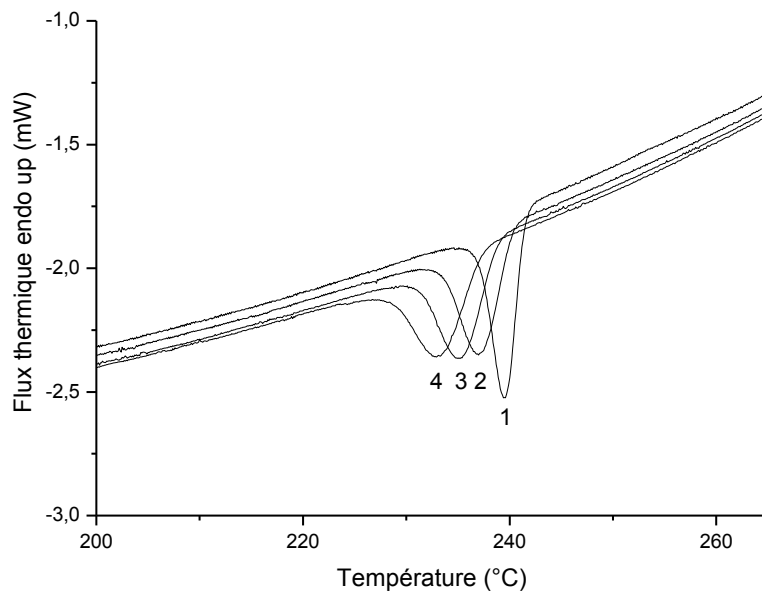


Figure 44: Pics de cristallisation pour le PA66, essai 1 à 4 de droite à gauche (masse de l'échantillon 2.698 mg)

Si l'on considère le thermogramme relatif au palier de maintien (Figure 45), on observe à partir d'un temps d'environ 90 s des endothermes qui seraient le signe d'une dégradation de notre polymère.

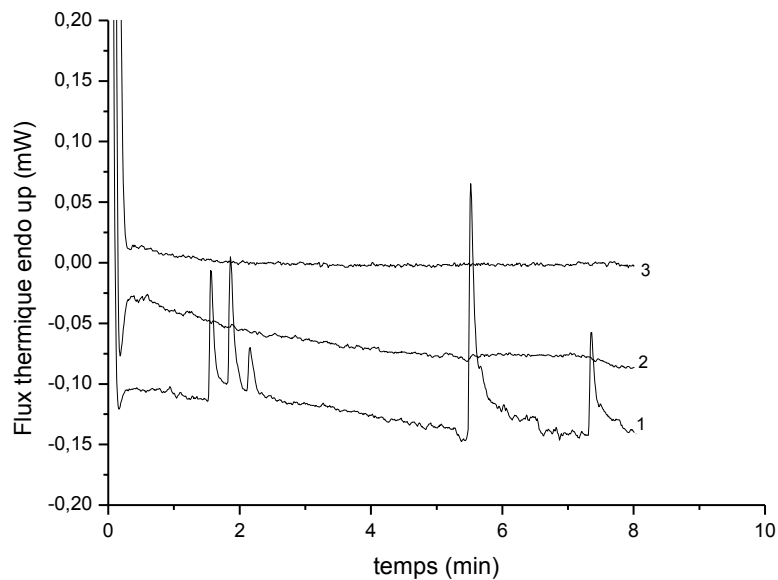
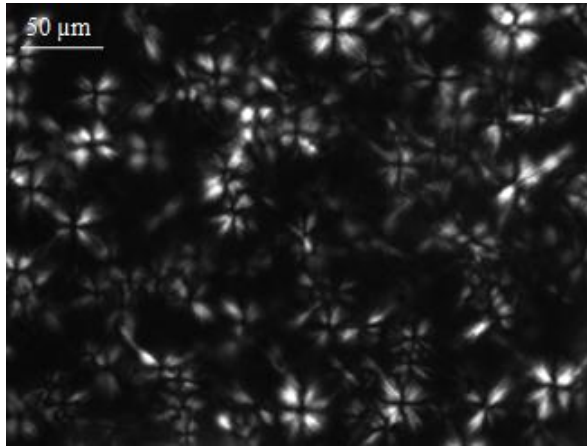


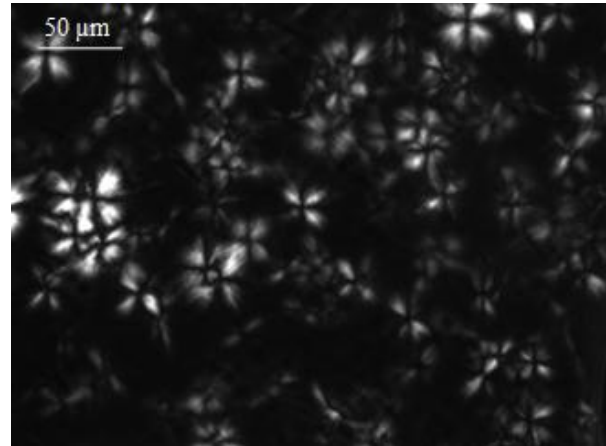
Figure 45: Endothermes visibles lors du palier à 300°C (de bas en haut 1er maintien, 2e maintien, 3e maintien)

Un palier de 300°C avec des temps de maintien inférieurs à la minute peut être envisagé pour ne pas dégrader le matériau. Encore faut-il que la mémoire cristalline soit effacée.

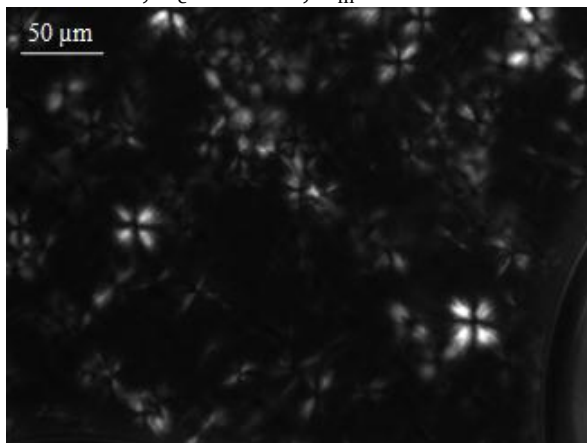
III.4.2.4 Température du fondu de 300°C sans temps de maintien,



Essai 1, T_c : 247 °C, T_m : 300 °C 0 min



Essai 2, T_c : 247 °C, T_m : 300 °C 0 min



Essai 3, T_c : 247 °C, T_m : 300 °C 0 min

Figure 46: Prises de vue au microscope optique (x20), à $t=300$ s de films de PA66 cristallisés en condition isotherme à 247 °C, température de maintien de 300 °C pendant 0 min

Après une chauffe à 300°C sans temps de maintien et cristallisation successive la mémoire cristalline du PA66 semble effacée (Figure 46). Cette température de maintien sans temps de maintien semble être un bon compromis pour effacer la mémoire cristalline en limitant la dégradation du polymère.

III.4.2.5 Conclusion

Nous avons déterminé les conditions (palier de température et temps de maintien) pour lesquelles nous effaçons la mémoire cristalline en limitant la dégradation de notre PA66, à savoir une chauffe à 300°C sans temps de maintien. Nous avons effectué ces essais pour l'une des nuances de PA66 étudié, le PA66-6 et faisons l'hypothèse que ce traitement thermique est valable pour les trois grades de polyamide étudiés.

Ce protocole va nous permettre d'étudier la cristallisation des trois nuances de PA66 dans les chapitres suivants.

Bibliographie

[HAUb] J.M. Haudin

Optical studies of polymer morphology, in *Optical properties of polymers*, G.H. Meeten (ed.), Elsevier Applied Science, Barking, UK, 1986, 167-264

Chapitre IV

ETUDE DE LA CRISTALLISATION ISOTHERME DES TROIS GRADES DE PA66

IV. Etude de la cristallisation isotherme des trois grades de PA66

Ce chapitre est consacré à l'étude comparative des cristallisations isothermes de nos trois nuances de PA66. En premier lieu, nous comparons les cinétiques globales de cristallisation que nous recalculons selon la théorie d'Avrami. Les paramètres d'Avrami ainsi déterminés nous donnent accès à l'énergie d'activation de la cristallisation.

Dans un deuxième temps, nous comparons les vitesses de croissance sphérolitique G de nos différents PA66. Nous utilisons alors le formalisme d'Hoffman et Lauritzen pour déterminer les paramètres de la loi de thermodépendance, le régime de croissance et les énergies de surface latérale (σ), de surface d'extrémité (σ_e) et le travail du repliement de chaîne (q).

Par ailleurs nous vérifions l'hypothèse isocinétique à partir des vitesses de germination pour l'un des PA66 étudié, le PA66-6.

Enfin nous comparons pour les trois PA66 les morphologies post mortem pour deux températures de cristallisation, 244°C et 250°C, à partir de coupes microtomiques.

IV.1 Cinétique globale de cristallisation isotherme et modélisation

Nous avons utilisé un microscope Leica DMRX équipé d'une caméra CCD, couplé à une platine chauffante Mettler FP82 pour le suivi de la cristallisation isotherme.

Chaque cristallisation a été réalisée sur un nouvel échantillon. Le cycle thermique appliqué est le suivant : un palier de 3 min à 100°C est suivi d'une chauffe à 10°C/min jusqu'à 300°C. Aucun temps de maintien n'est alors appliqué ce qui confère au matériau l'effacement de toute mémoire cristalline tout en évitant sa dégradation potentielle. Dans un deuxième temps, on refroidit le matériau à une vitesse de 10°C/min jusqu'à la température de cristallisation étudiée que l'on maintient jusqu'à la fin de la cristallisation. On refroidit enfin jusqu'à la température ambiante.

Les cinétiques de cristallisation isotherme ont été étudiées sur une plage de température comprise entre 240 et 253 °C. En dessous de 240 °C la cristallisation débute avant d'atteindre le plateau en température et il n'est donc pas possible de suivre la cinétique. Au-delà de 253 °C, les cinétiques de cristallisation sont trop lentes pour pouvoir être étudiées.

IV.1.1 Cinétique globale de cristallisation isotherme du PA66-6

La variation d'intensité lumineuse au cours du temps nous donne accès à la cinétique globale de cristallisation. Nous avons utilisé le logiciel Image J pour mesurer le niveau de gris moyen de chaque cliché et nous en avons déduit la fraction transformée α en fonction du temps.

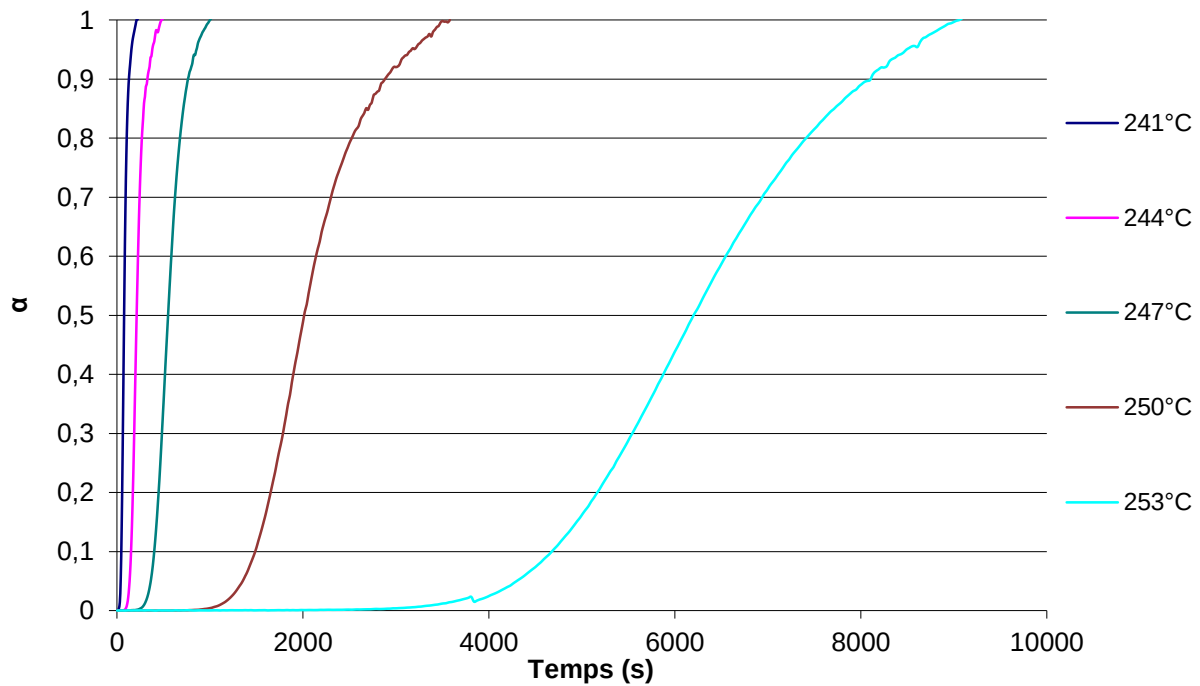


Figure 47: Cinétique globale de cristallisation du PA66-6, température de cristallisation isotherme de 241, 244, 247, 250, 253°C.

On remarque tout d'abord (Figure 47) que logiquement, la cinétique de cristallisation est accélérée par l'augmentation de la surfusion.

D'autre part, on observe une augmentation de l'intensité lumineuse qui se poursuit sur des temps relativement longs après la phase de cristallisation principale, signe d'une cristallisation secondaire ou d'une phase de perfectionnement cristallin.

IV.1.2 Modélisation de la cinétique globale de cristallisation isotherme du PA66-6 selon le formalisme d'Avrami

Nous avons vu dans le chapitre II.1.5 que la théorie d'Avrami-Evans nous donne la relation entre la fraction transformée et la fraction transformée étendue pour un polymère semi-cristallin au cours de la cristallisation.

$$d\alpha(t) = [1 - \alpha(t)]d\alpha'(t)$$

Équation 26

ou

$$\alpha(t) = 1 - \exp[-\alpha'(t)]$$

Équation 27

avec

$\alpha(t)$ la fraction transformée,

$\alpha'(t)$ la fraction transformée étendue.

En cristallisation isotherme pour les cas de germination sporadique ou instantanée, on obtient une forme simplifiée de la théorie d'Avrami :

$$\alpha(t) = 1 - \exp[-kt^n]$$

Équation 28

avec

$$\alpha'(t) = kt^n$$

Équation 29

$$\ln[-\ln(1 - \alpha(t))] = \ln k + n \ln t$$

Équation 30

En traçant le graphe $\ln[-\ln(1 - \alpha(t))]$ en fonction de $\ln t$ (Figure 48) on obtient une droite de pente n et d'ordonnée à l'origine $\ln k$, le coefficient n est mesuré pour des valeurs de α comprises entre 0.2 et 0.8.

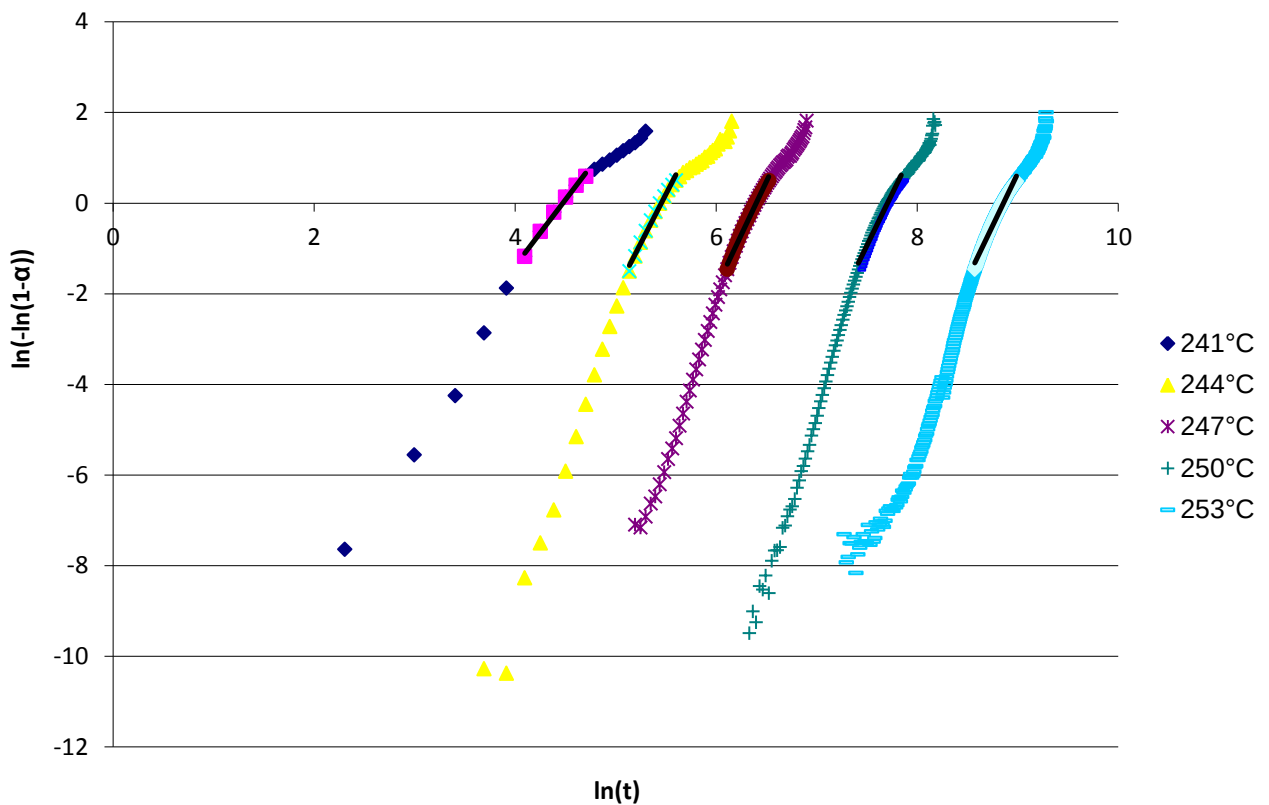


Figure 48: Représentation graphique de $\ln(-\ln(1-\alpha)) = f(\ln(t))$

Les valeurs de n et de $\ln k$ mesurées et reportées dans le Tableau 5 nous permettent de confronter les cinétiques expérimentales au modèle d'Avrami simplifié (Figure 49 et Figure 50). On observe une bonne concordance entre les cinétiques mesurées et celles calculées sur

la partie quasi-linéaire de la cinétique. Néanmoins en début et en fin de cristallisation les cinétiques calculées sont plus rapides et décrivent moins bien la réalité.

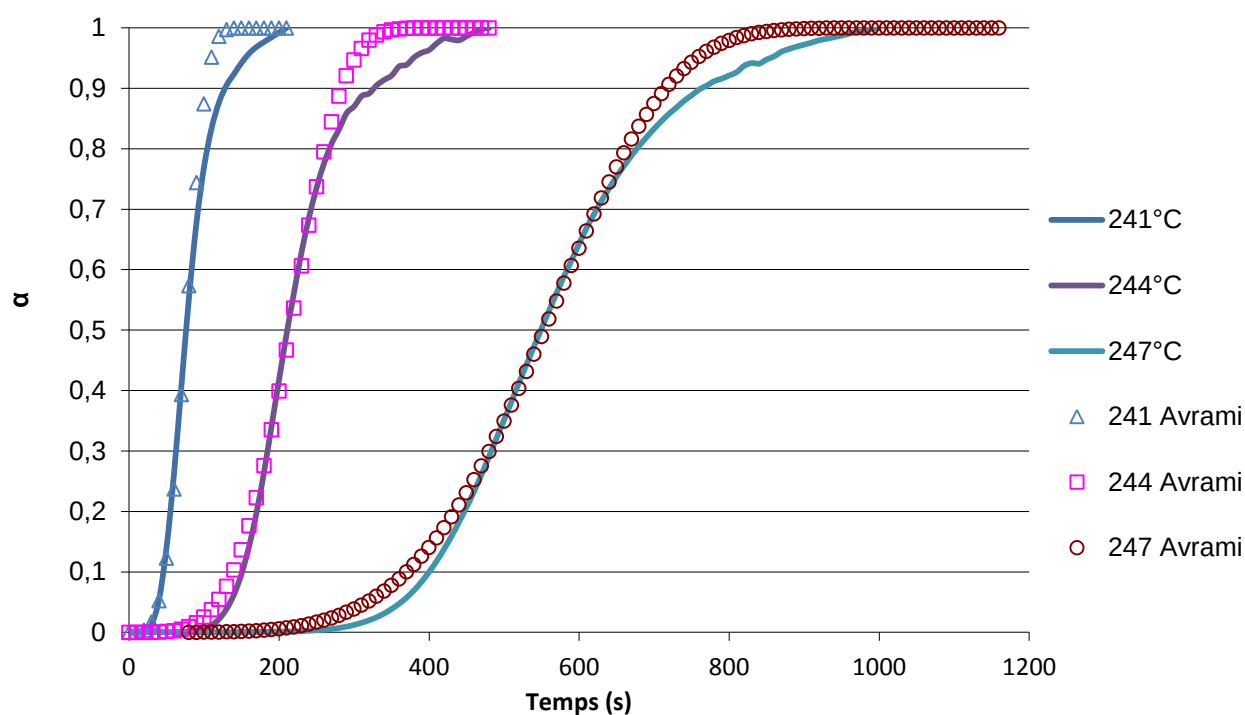


Figure 49: Cinétique de cristallisation du PA66-6 vs modèle d'Avrami simplifié, $T_c = 241^\circ\text{C}$, 244°C , 247°C

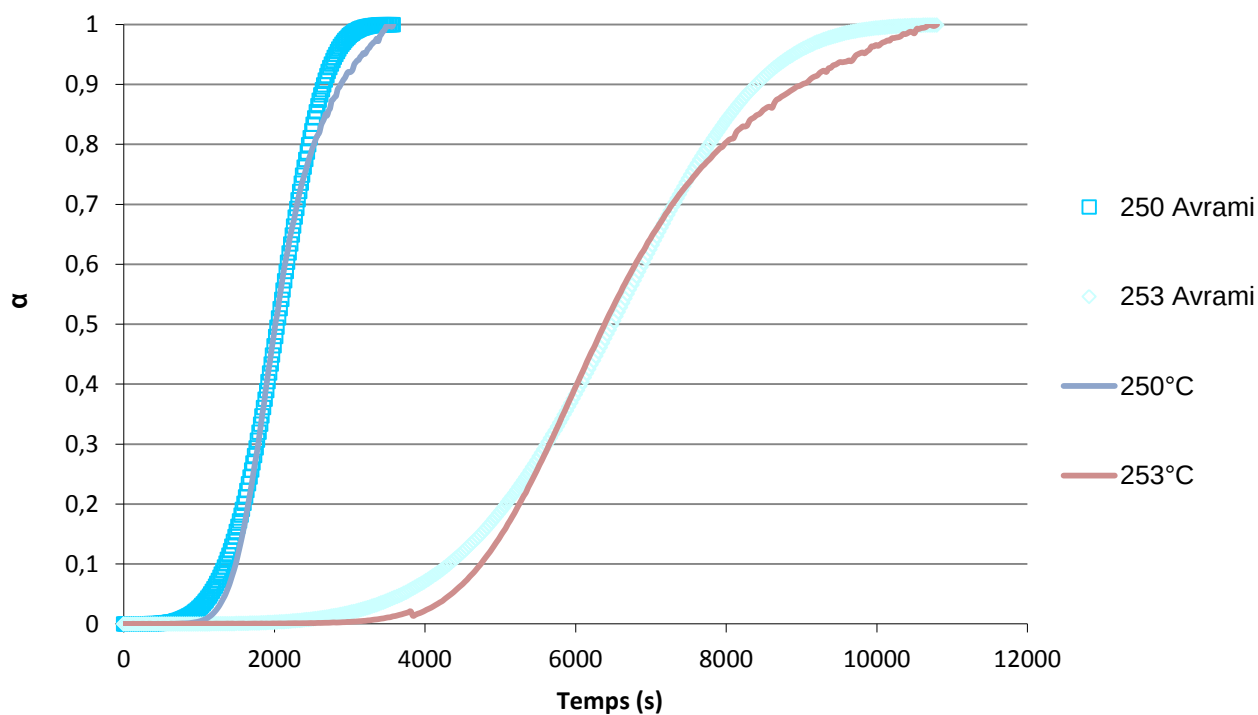


Figure 50: Cinétique de cristallisation du PA66-6 vs modèle d'Avrami simplifié, $T_c = 250^\circ\text{C}$, 253°C

Nous avons effectué la même expérience pour les deux autres nuances de PA66, à savoir le PA66-2 et le PA66-4.

IV.1.3 Cinétique globale de cristallisation isotherme du PA66-2

Les cinétiques mesurées sont relativement proches de celles mesurées précédemment (Figure 51). Nous observons pour la cristallisation la plus longue à 253°C des oscillations à partir d'un temps de 5000 s, celles-ci sont liées vraisemblablement à une instabilité résultant d'un défaut de la lampe halogène du microscope.

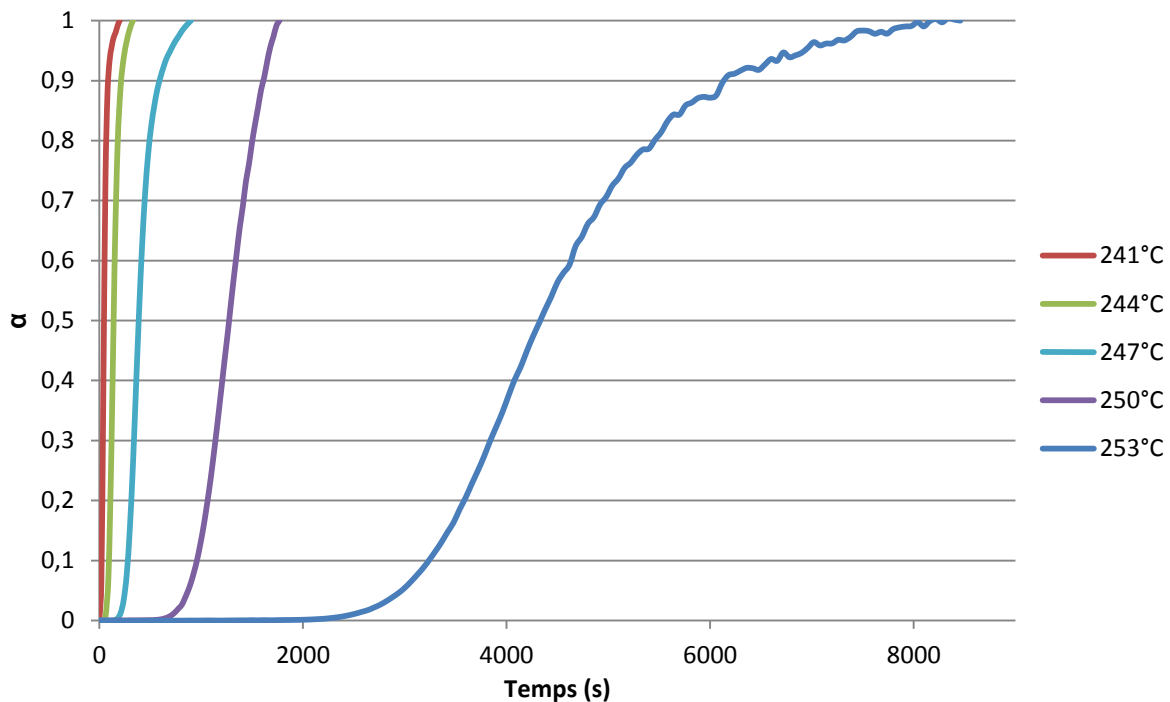


Figure 51: Cinétique globale de cristallisation du PA66-2, température de cristallisation isotherme de 241°C , 244°C , 247°C , 250°C , 253°C .

De la même manière nous comparons ces cinétiques à celles calculées selon le formalisme d'Avrami.

IV.1.4 Modélisation de la cinétique globale de cristallisation isotherme du PA66-2 selon le formalisme d'Avrami.

La concordance entre les cinétiques mesurées et calculées est similaire à celle obtenue précédemment pour toutes les températures de cristallisation sauf à 250°C où la cinétique est bien reproduite intégralement, cependant, on remarquera que pour la cristallisation à 250°C , la fin de la cristallisation n'a probablement pas été captée (Figure 52 et Figure 53).

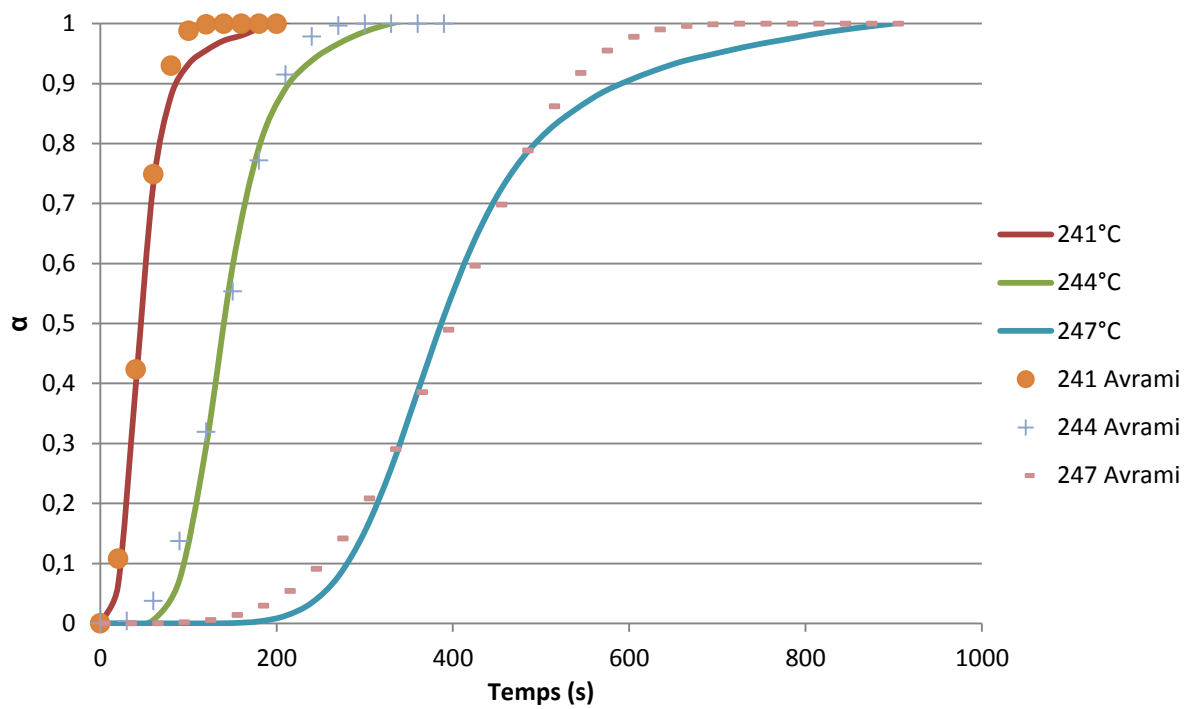


Figure 52: Cinétique de cristallisation du PA66-2 vs modèle d'Avrami simplifié, $T_c = 241^\circ\text{C}$, 244°C , 247°C

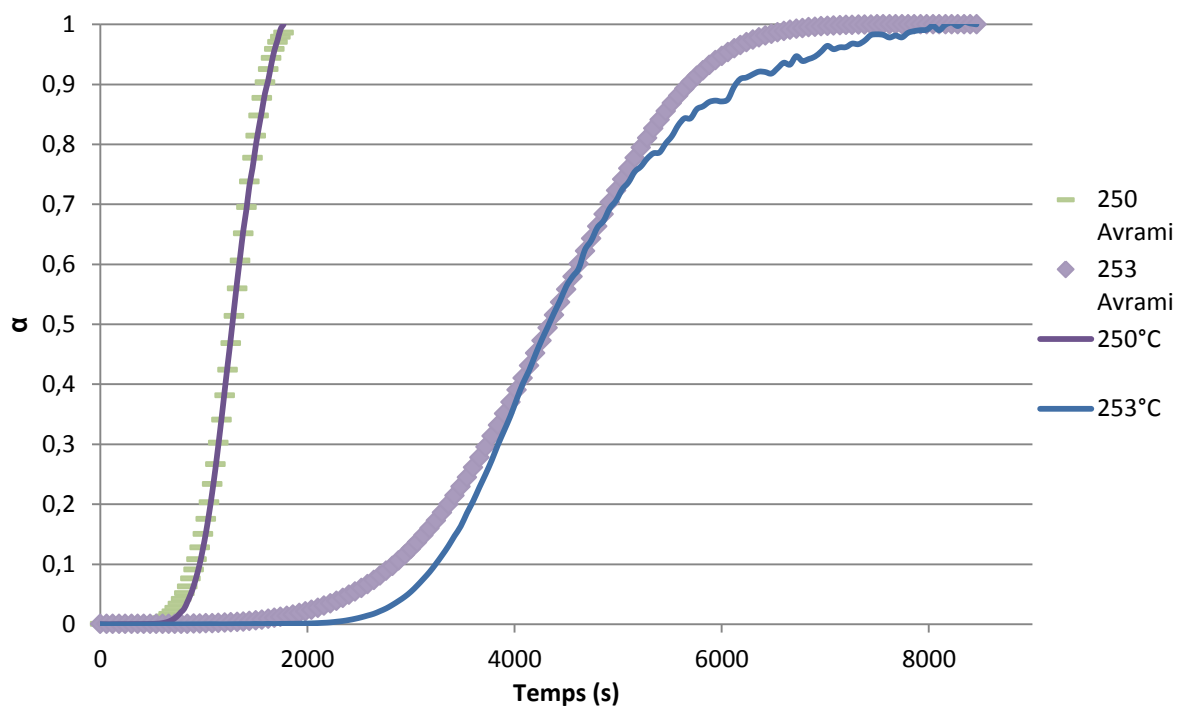


Figure 53: Cinétique de cristallisation du PA66-2 vs modèle d'Avrami simplifié, $T_c = 250^\circ\text{C}$ et 253°C

IV.1.5 Cinétique globale de cristallisation isotherme du PA66-4

Là encore, les cinétiques mesurées sont relativement proches de celles mesurées précédemment pour les deux premières nuances (Figure 54). Nous observons comme précédemment pour la cristallisation la plus longue à 253 °C, mais de manière moins prononcée, des oscillations qui doivent être liées aux mêmes causes.

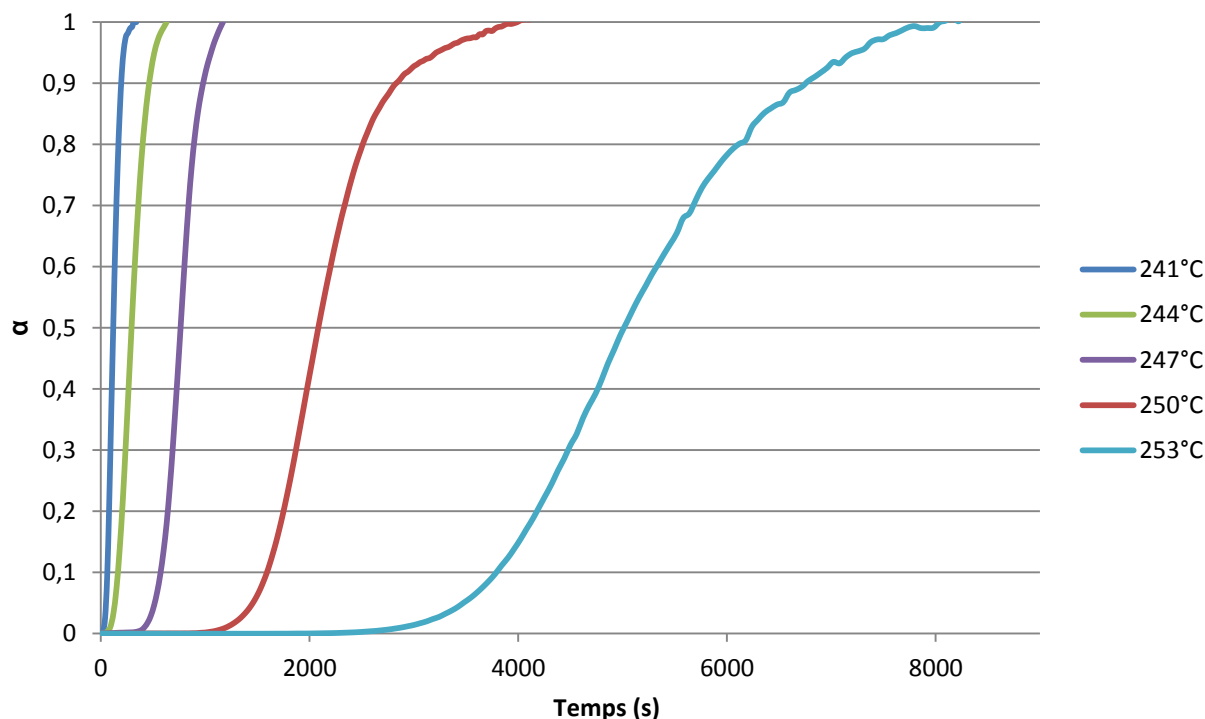


Figure 54: Cinétique globale de cristallisation du PA66-4, température de cristallisation isotherme de 241, 244, 247, 250, 253°C.

IV.1.6 Modélisation de la cinétique globale de cristallisation isotherme du PA66-4 selon le formalisme d'Avrami

Ici, la concordance entre les cinétiques mesurées et calculées est sensiblement meilleure que celle obtenue précédemment ; en effet, le début et la fin de la cristallisation sont mieux décrits par les cinétiques recalculées (Figure 55 et Figure 56).

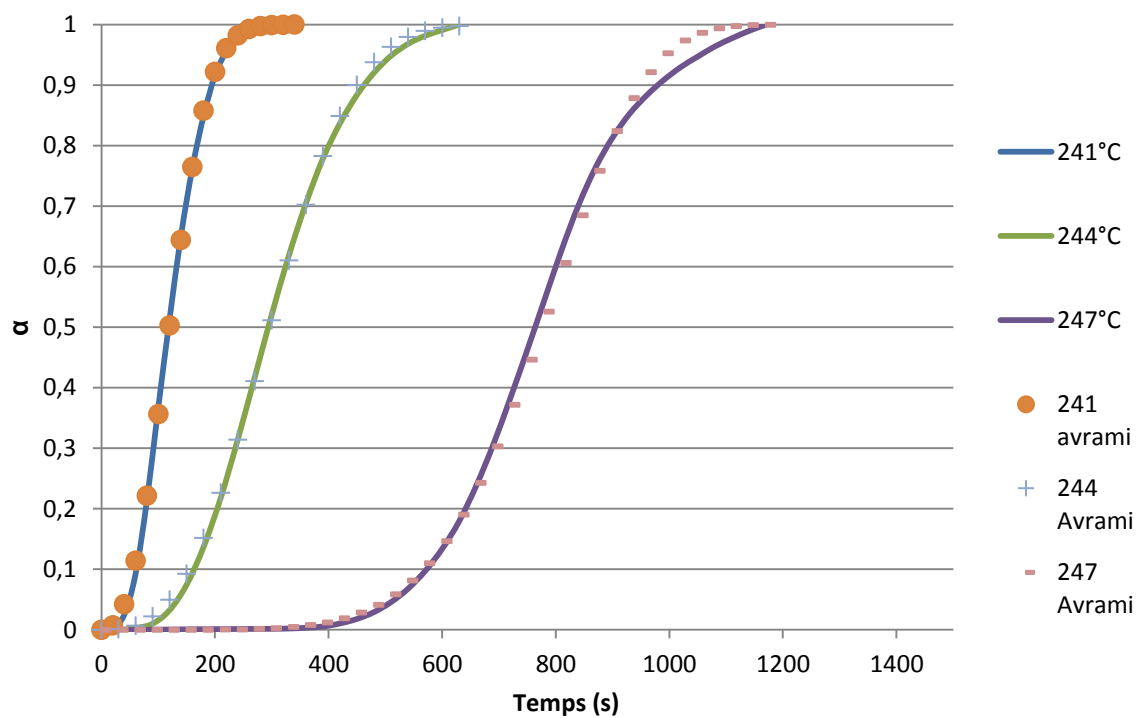


Figure 55: Cinétique de cristallisation du PA66-4 vs modèle d'Avrami simplifié, $T_c = 241^\circ\text{C}$, 244°C et 247°C

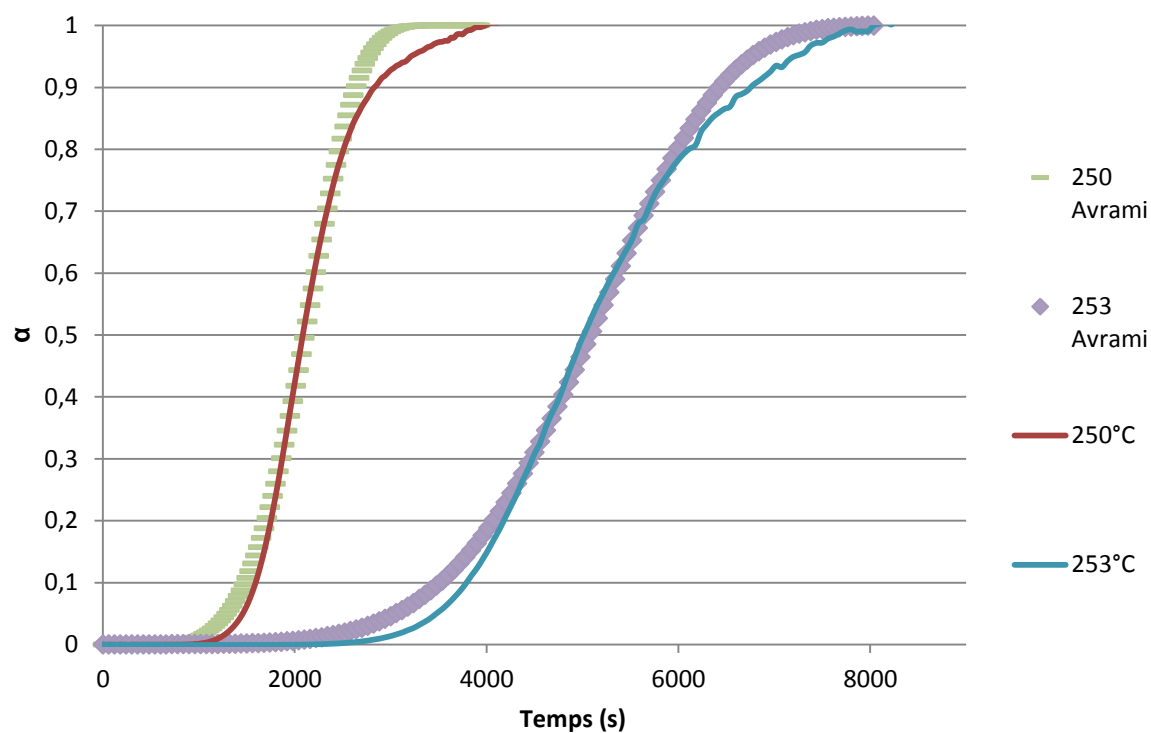


Figure 56: Cinétique de cristallisation du PA66-4 vs modèle d'Avrami simplifié, $T_c = 250^\circ\text{C}$ et 253°C

IV.1.7 Paramètres d'Avrami pour les trois nuances de PA66 étudiées

Nous reportons dans le Tableau 5 les paramètres d'Avrami déterminés pour les trois nuances de PA66 étudiées et rappelons dans le Tableau 6 la correspondance entre le coefficient d'Avrami n et la géométrie de croissance et le type de germination

T_c (°C)	n	$\ln k$ (s ⁻ⁿ)	k (s ⁻ⁿ)	$t_{1/2}$ graphe (s)	$t_{1/2}$ calculé (s)
PA66-6					
241	2.9	-13.06	-2.13^{-06}	76	79
244	4.3	-23.57	5.80^{-11}	211	220
247	4.7	-29.93	1.00^{-13}	549	539
250	4.6	-35.22	5.06^{-16}	2013	1952
253	4.6	-41.09	1.42^{-18}	6386	6994
PA66-4					
241	2.5	-12.47	3.84^{-06}	118	119
244	2.9	-16.76	5.26^{-08}	294	296
247	5.9	-39.65	-6.03^{-18}	764	770
250	5.3	-41.23	1.24^{-18}	2084	2105
253	5.1	-44.06	7.33^{-20}	5013	5084
PA66-2					
241	2.3	-8.97	1.27^{-4}	45	44
244	3.3	-16.85	4.80^{-8}	140	143
247	4.0	-24.44	2.43^{-11}	387	392
250	5.6	-40.58	2.38^{-18}	1275	1281
253	4.4	-37.60	4.52^{-17}	4320	4337

Tableau 5 : Paramètres d'Avrami déterminés pour les trois nuances de PA66

Géométrie de croissance	Germination sporadique	Germination instantanée
Sphères	4	3
Disques	3	2
Bâtonnets	2	1

Tableau 6: Valeurs théoriques du coefficient d'Avrami n en fonction de la géométrie de croissance et du type de germination

On observe une augmentation du coefficient d'Avrami n avec la température de cristallisation (Figure 57). A 241 °C nous avons des valeurs de n comprises pour les trois PA66 étudiés entre 2.3 et 2.9, donc proches de 3 ce qui peut correspondre selon la théorie d'Avrami à une germination instantanée et une croissance de sphères. A 253 °C, nous avons des valeurs comprises entre 4.4 et 5.1, au-dessus des valeurs théoriques prévues par la théorie d'Avrami. Une valeur de n de 4 correspondrait à une germination sporadique et une croissance suivant les trois directions de l'espace.

Nous pouvons remarquer que le calcul du coefficient d'Avrami est dépendant des bornes choisies pour α , ainsi que du choix du temps origine. Ici nous avons effectué le calcul pour des bornes de α comprises entre 0.2 et 0.8, ce qui est un intervalle relativement large.

Zhang et Mo [ZHA] pour des essais de cristallisation isotherme réalisés en DSC observent également une augmentation du coefficient d'Avrami n avec la température de cristallisation. Ils trouvent des valeurs de n comprises entre 3.6 et 4.9 pour des températures de cristallisation comprises entre 229°C et 237°C.

Par ailleurs d'après l'étude de Morgan [MOR], une valeur de n comprise entre 5 et 6 impliquerait une superstructure cristalline en forme d'axialites. Nous verrons par la suite que nous observons ce type de morphologie dans le cas du PA66-4 pour une température de cristallisation de 257°C.

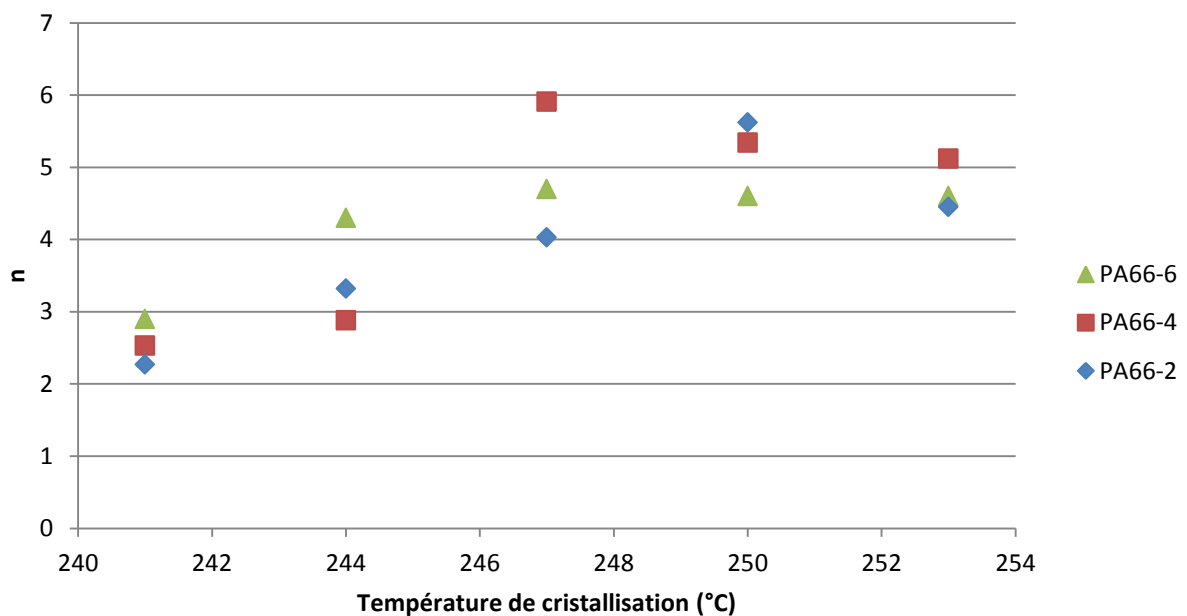


Figure 57: Evolution du coefficient d'Avrami n pour les trois grades de polyamide étudiés

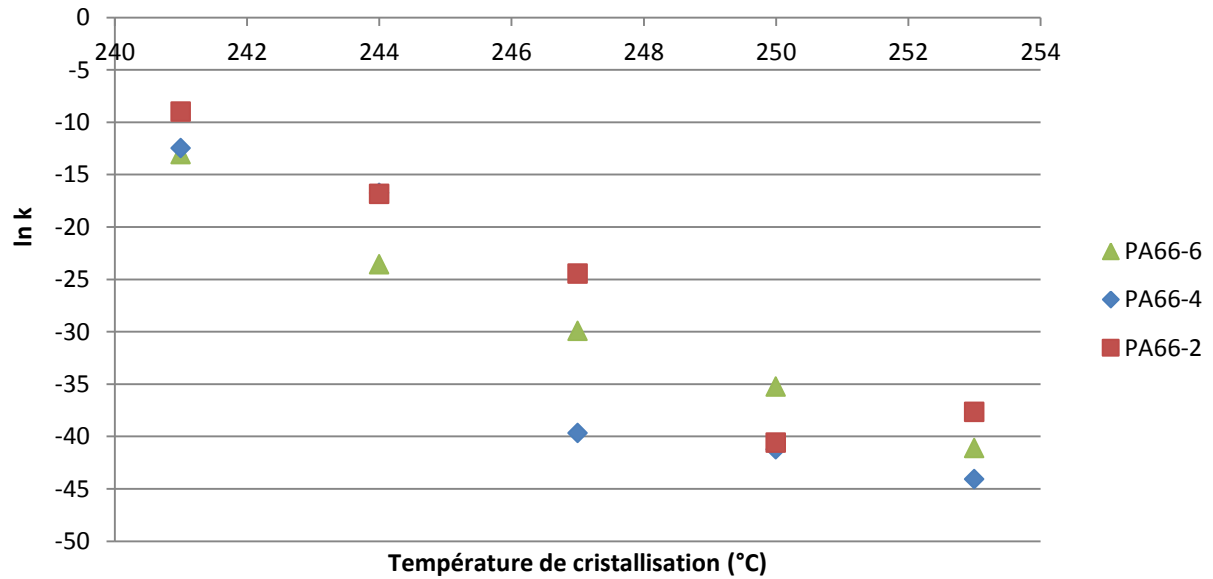


Figure 58: Evolution du coefficient k pour les trois grades de polyamide étudiés

L'évolution de ces paramètres (Figure 57 et Figure 58) nous permet de calculer une énergie d'activation de la cristallisation.

En considérant que la cristallisation est un phénomène activé thermiquement le paramètre cinétique d'Avrami k peut être approximé par une fonction de type Arrhenius proposée par Cebe et Hong [CEB]:

$$k^{1/n} = k_0 \exp - \frac{\Delta E}{R T_c}$$

Équation 31

d'où

$$\frac{\ln k}{n} = \ln k_0 - \frac{\Delta E}{R T_c}$$

Équation 32

avec k_0 facteur pré-exponentiel indépendant de la température, R constante des gaz parfaits, T_c la température de cristallisation et ΔE l'énergie d'activation de la cristallisation. En traçant $\ln k/n$ en fonction $1/RT_c$ nous devrions obtenir une droite dont la pente est $-\Delta E$

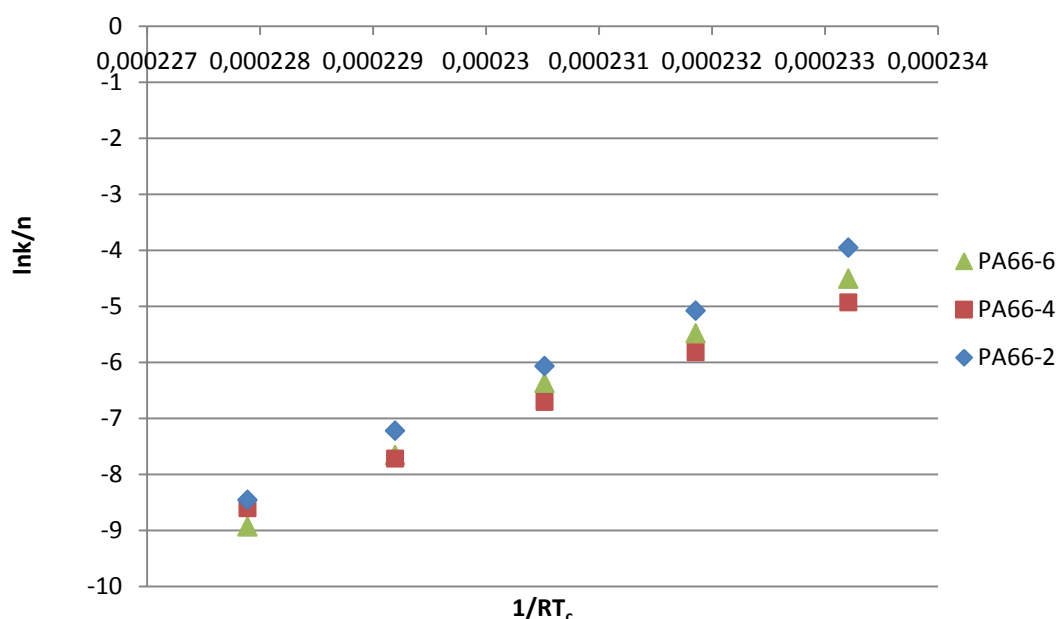


Figure 59: Evolution de $\ln k/n$ en fonction de $1/RT_c$

Nous obtenons effectivement des droites (Figure 59) avec des valeurs d'énergie d'activation très proches pour le PA66-2 et pour le PA66-6, respectivement de -839 kJ/mol et -829 kJ/mol. Pour le PA66-4, nous obtenons une énergie d'activation de la cristallisation inférieure en valeur absolue par rapport aux deux autres nuances (ΔE de -696 kJ/mol). (Tableau 7).

Nous pourrions nous attendre à une énergie d'activation de la cristallisation plus importante pour le PA66-4 qui a une masse molaire environ deux fois plus grande que celles des deux autres polyamides étudiés.

Les valeurs de ΔE sont négatives car le système fournit de l'énergie en passant du fondu à l'état semi-cristallin.

Ces valeurs sont supérieures, mais du même ordre de grandeur, à celle déterminée par Zhang et Mo [ZHA] de 485 kJ/mol pour un polyamide 66 ayant une masse molaire de 42000 g/mol.

Il faut rappeler néanmoins que Zhang et Mo ont fait ces essais de cristallisation isotherme en DSC et nous en platine chauffante. Nous avons donc dans un cas un contact polymère - aluminium et dans l'autre polymère - verre traité.

Grade de PA66	ΔE (kJ/mol)	$\ln k_0$
PA66-2	-838.8	-199.54
PA66-4	-695.9	-167.19
PA66-6	-829.3	-197.77

Tableau 7 : Energie d'activation de la cristallisation pour les trois nuances de PA66

Le temps de demi-cristallisation $t_{1/2}$ est défini comme le temps nécessaire pour atteindre un taux de transformation égale à 50%, nous avons déterminé la valeur de ce paramètre graphiquement (Figure 60):

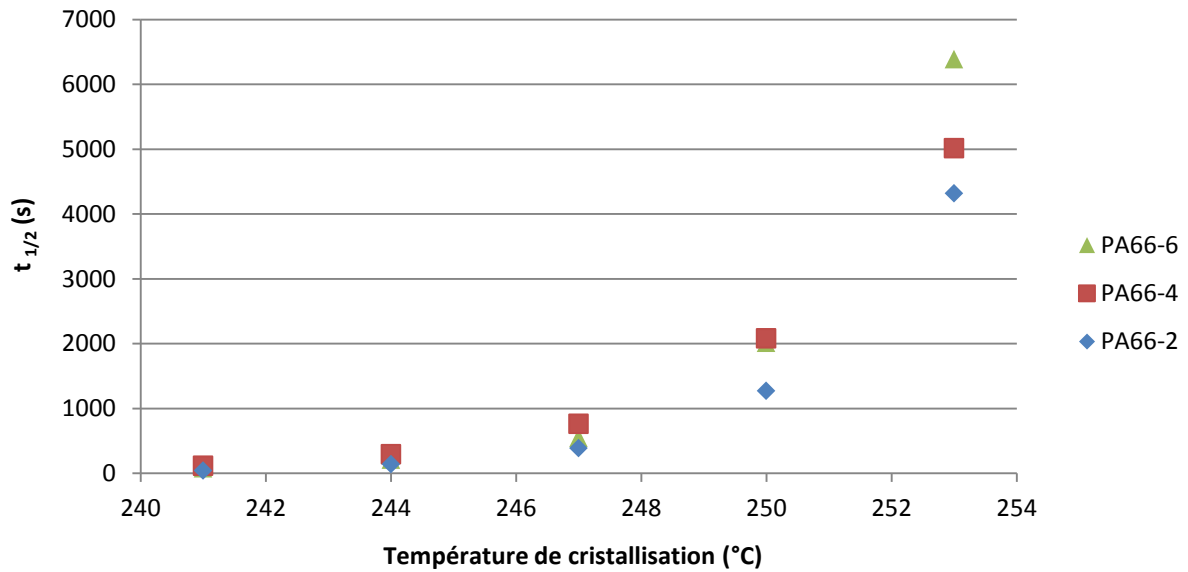


Figure 60: Evolution du temps de demi-cristallisation, déterminé graphiquement, pour les trois grades de polyamide étudiés

On peut également déterminer $t_{1/2}$ à partir des paramètres cinétiques k et n (Figure 61) avec:

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{k} \right)^{1/n}$$

Équation 33

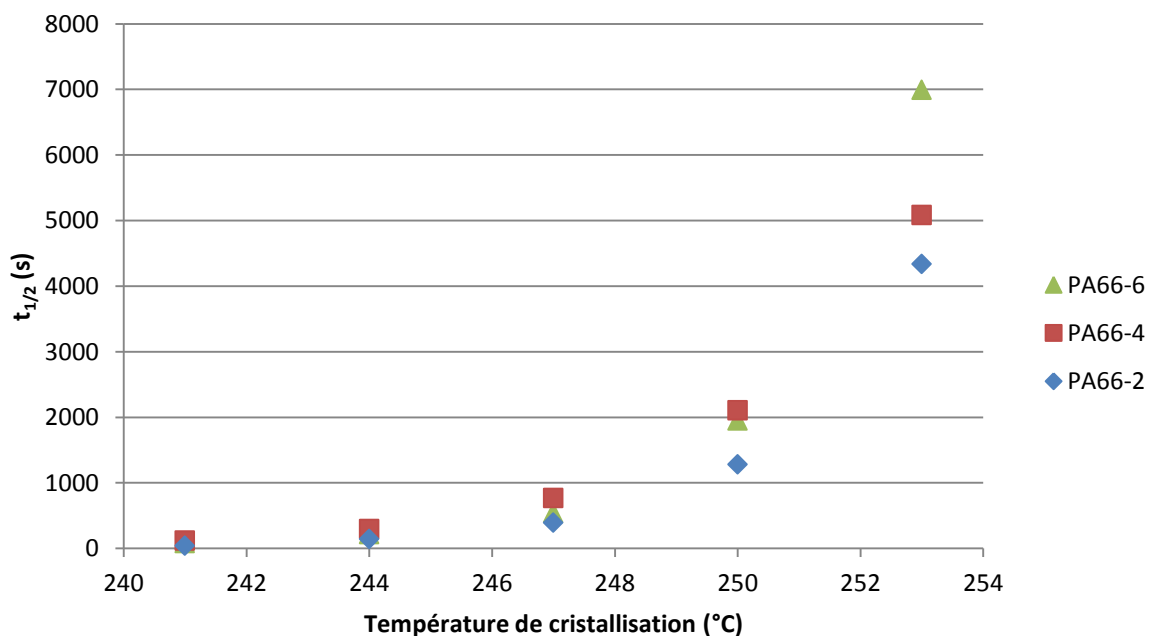


Figure 61: Evolution du temps de demi-cristallisation calculé pour les trois grades de polyamide étudiés

Ces deux déterminations donnent des valeurs très proches de $t_{1/2}$ à l'exception du PA66-6 à 253°C avec une différence 600 s sur le temps de demi-cristallisation.

Par ailleurs nous pourrions nous attendre à un temps de demi-cristallisation beaucoup plus important du PA66-4 qui a une masse molaire deux fois plus grande que celle des deux autres polyamides étudiés.

IV.2 Mesure de la vitesse de croissance des sphérolites en cristallisation isotherme

Nous avons utilisé le logiciel Leica Application Suite pour mesurer le diamètre des sphérolites au cours du temps. Nous avons effectué cette mesure pour des températures de cristallisation de 245, 247, 250 et 253°C (après fusion à 300°C, sans temps de maintien) en moyennant les résultats obtenus sur trois sphérolites. Nous en déduisons les vitesses de croissance sphérolitique.

Nous obtenons des vitesses moyennes de croissance qui décroissent avec l'augmentation de la température de cristallisation (Figure 62). Les vitesses de croissance obtenues sont relativement proches pour les trois nuances de polyamide étudiées.

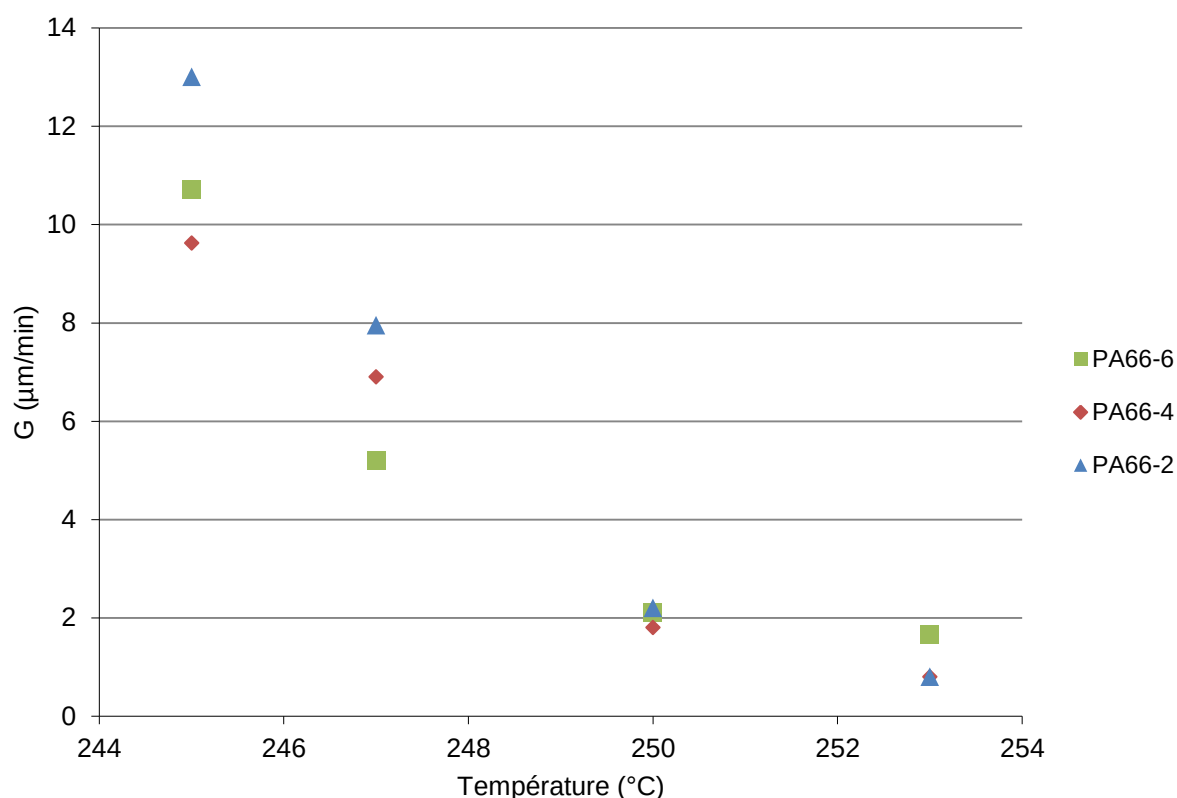


Figure 62: Vitesse de croissance sphérolitique en fonction de la température de cristallisation pour les trois grades de polyamide étudiés

Ces résultats semblent cohérents avec ceux obtenus dans la littérature (Figure 63).

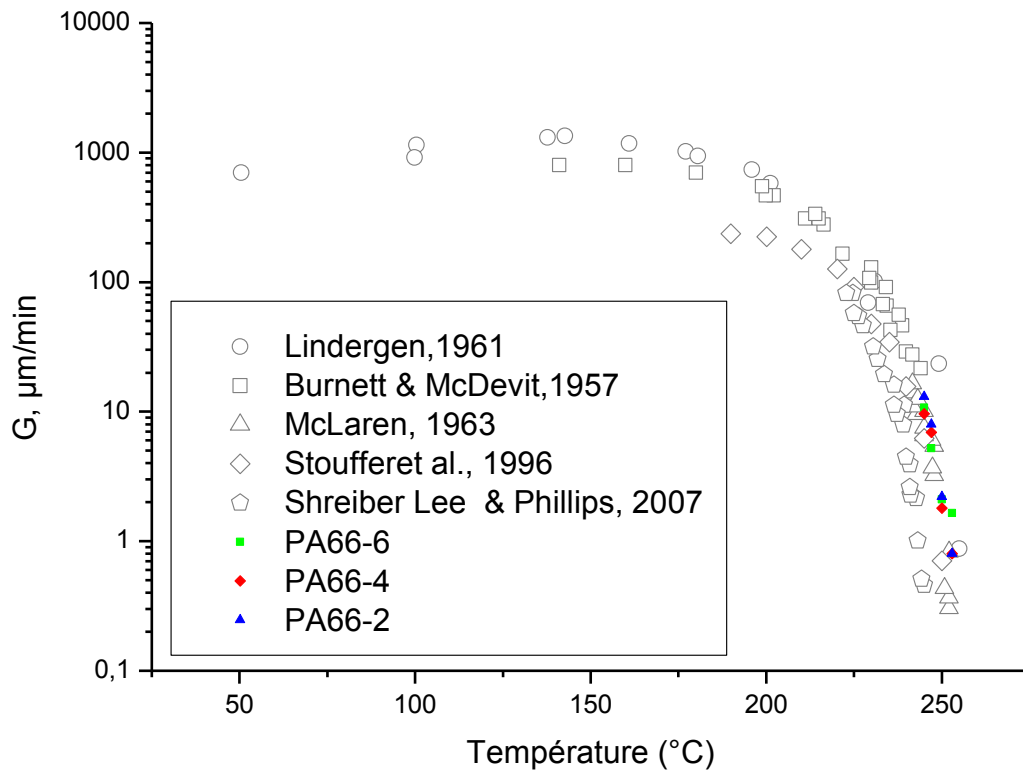


Figure 63: Comparaison des vitesses de croissance G mesurées en cristallisation isotherme à celles de la littérature pour le PA66

IV.3 Formalisme d' Hoffman et Lauritzen

IV.3.1 Interprétation des vitesses de croissance selon le formalisme d'Hoffman et Lauritzen

Les valeurs de vitesses de croissance déterminées expérimentalement pour les trois nuances de polyamide vont nous permettre de déterminer les paramètres G_0 et K_g de la loi de thermodépendance proposée par Hoffman et Lauritzen [HOFb]:

$$G = G_0 \cdot \exp \left[\frac{-U^*}{R(T - T_\infty)} \right] \cdot \exp \left[\frac{-K_g}{T \cdot \Delta T} \right]$$

Équation 34

qui peut s'écrire sous forme logarithmique :

$$\ln G + \frac{U^*}{R(T - T_\infty)} = \ln G_0 - \frac{K_g}{T \cdot \Delta T}$$

Équation 35

avec $\Delta T = T_m^0 - T$

Nous traçons donc l'évolution de $\ln G + \frac{U^*}{R(T-T_\infty)}$ en fonction de $\frac{1}{T\Delta T}$ (Figure 65), avec les valeurs de T_m^0 , T_∞ , U^* et R indiquées dans le [Tableau 8](#) [SCHb].

La température de fusion thermodynamique T_m^0 du PA66 a été l'objet de controverse liée au comportement particulier en fusion de ce polymère [GUA]. Ainsi Magill [MAGb] a utilisé une valeur de 272 °C pour les analyses cinétiques du PA66, qui correspondait au point de fusion de sphérolites négatifs. Une valeur de 280 °C, déterminée à partir de graphe de type Hoffman Weeks du pic de fusion aux plus basses températures a été utilisé par différents auteurs comme Illers et Haberkorn ou Wunderlich [ILL], [WUN]. Enfin une température de fusion thermodynamique de 301 °C a été déterminée à partir de l'équation de Gibbs–Thomson par Magill et al. [MAGc].

T_m^0 (°C)	T_∞ (°C)	R (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	U^* (J/mol)
280 ou 301	30	8.314	6270

Tableau 8 : Paramètres utilisés pour l'interprétation des vitesses de croissance selon le formalisme d'Hoffman et Lauritzen

$T_m^0 = 280^\circ\text{C}$

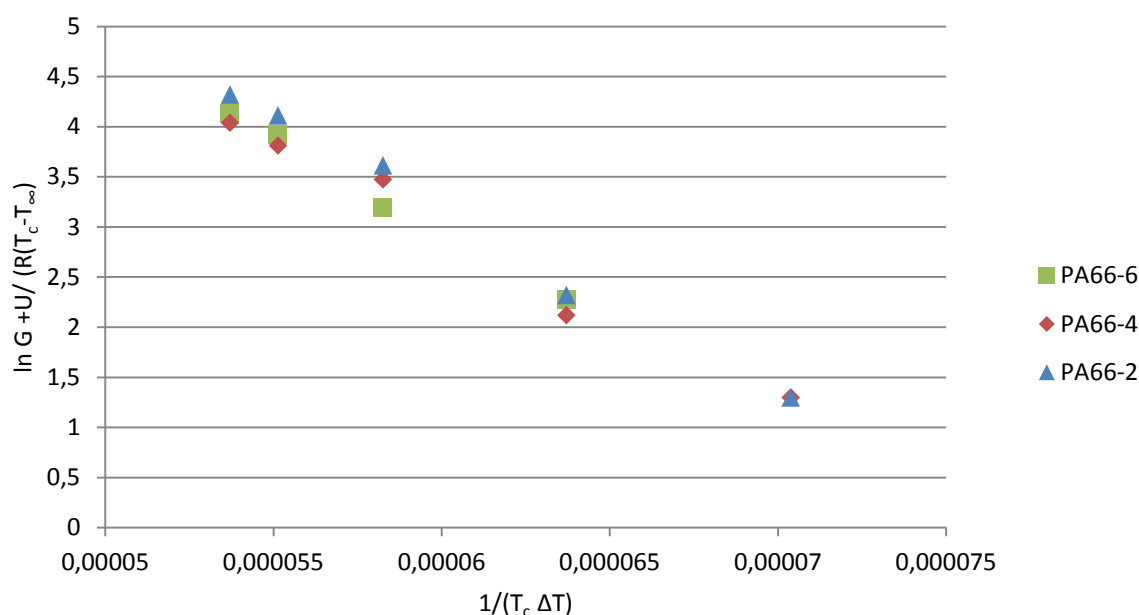


Figure 64: Interprétation des vitesses de croissance selon le formalisme d'Hoffman et Lauritzen, $T_m^0 = 280^\circ\text{C}$

Nous déterminons les valeurs de K_g et $\ln G_0$ répertoriées dans le Tableau 9. Les valeurs de K_g et de $\ln G_0$ pour le PA66-6 et pour le PA66-2 sont proches. Celles du PA66-4 sont légèrement inférieures par rapport aux deux autres nuances.

	K_g (K ²)	$\ln G_0$
PA66-6	189024	14.28
PA66-4	171394	13.27
PA66-2	187212	14.40

Tableau 9 : Valeurs de K_g et $\ln G_0$ déterminés selon le formalisme d'Hoffman et Lauritzen, $T_m^0 = 280^\circ\text{C}$

$T_m^0 = 301^\circ\text{C}$

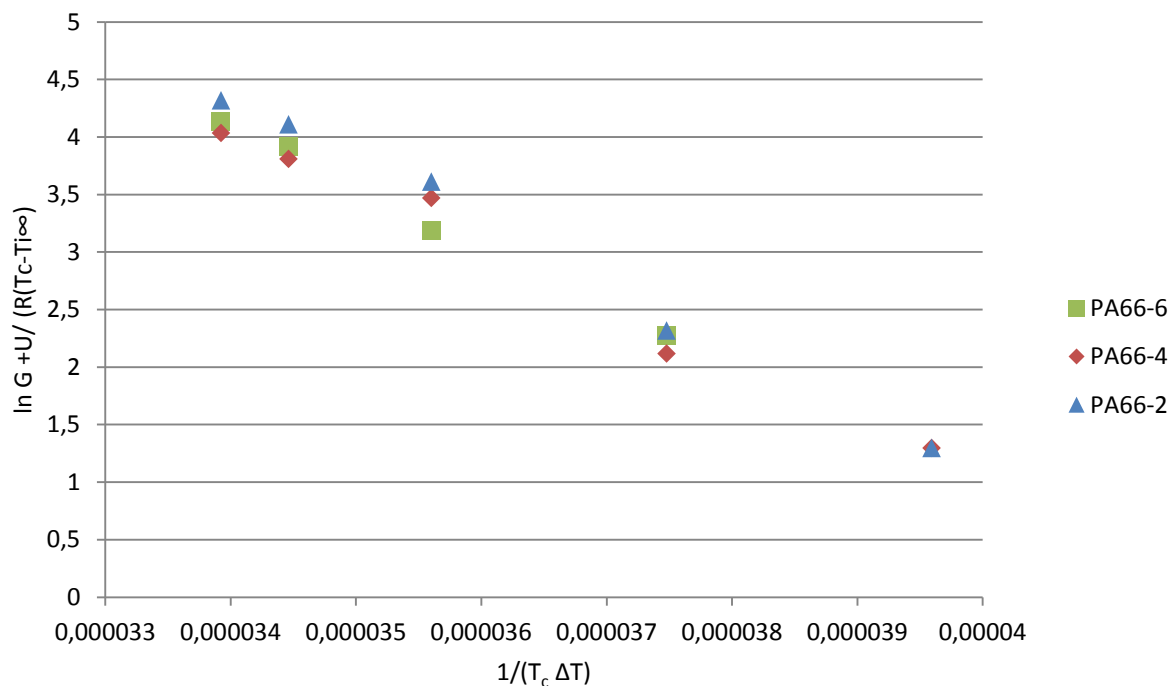


Figure 65: Interprétation des vitesses de croissance selon le formalisme d'Hoffman et Lauritzen
 $T_m^0 = 301^\circ\text{C}$

Nous déterminons les valeurs de K_g et $\ln G_0$ répertoriées dans le Tableau 10. Les valeurs de K_g et de $\ln G_0$ pour le PA66-6 et pour le PA66-2 sont proches. Celles du PA66-4 sont légèrement inférieures par rapport aux deux autres nuances.

	K_g (K ²)	$\ln G_0$
PA66-6	533186	22.23
PA66-4	504109	21.20
PA66-2	550451	23.06

Tableau 10 : Valeurs de K_g et $\ln G_0$ déterminés selon le formalisme d'Hoffman et Lauritzen

A titre de comparaison Zhang et Mo[ZHA] a déterminé une valeur de K_g de 456000 K² et Stein Schreiber Lee [SCHb] de 446000 K² pour respectivement des PA66 de 42000 g/mol et 18000 g/mol. Ces valeurs sont inférieures, mais du même ordre de grandeur, à celles déterminées précédemment.

IV.3.2 Détermination du régime de croissance - test Z

Pour déterminer le régime de croissance, nous utilisons le test Z explicité par Hoffmann et Lauritzen [HOFc], et adapté par Zhang et Mo [ZHA] par la relation ci-dessous:

$$Z \cong 10^3 \left(\frac{L}{2a_0} \right)^2 \exp \left[-\frac{X}{T_c \Delta T} \right]$$

Équation 36

L est la largeur du substrat, a_0 la largeur de la chaîne macromoléculaire dans le cristal.

Si la substitution de X par K_g donne une valeur de Z inférieure à 0.01, nous sommes dans le cas du régime I. Autrement, la substitution de X par $2 K_g$ devrait donner une valeur de Z supérieure à 1.0 et nous serions dans le cas du régime II de croissance.

Nous pouvons également grâce à cette expression comme proposé par Hoffman et Lauritzen utiliser la valeur de K_g déterminée expérimentalement et utiliser les inégalités précédentes pour déterminer des valeurs de L. Il suffit ensuite de discriminer les valeurs de L possibles ou non pour en déduire le régime de croissance

Les valeurs de K_g étant très proches pour les trois nuances de polyamide étudiées, nous avons utilisé une valeur moyenne de K_g pour le test Z.

Cas 1 $T_m^0 = 280^\circ\text{C}$

Dans ce cas, le seul régime de croissance envisageable est le régime II. Ceci paraît peu probable car nous sommes à faible surfusion.

Cas 2 $T_m^0 = 301^\circ\text{C}$

La substitution de X par $2K_g$ résulte en une largeur L supérieure à 721 μm . Cette valeur n'est pas en accord avec ce que l'on peut attendre. En revanche la substitution de X par K_g indique une valeur inférieure à 90 nm qui semble plus conforme à la réalité.

Nous pouvons donc dire que nous nous trouvons pour la gamme de température étudiée dans le régime de croissance I. Ainsi le dépôt de germes tertiaires est favorisé, on complète ainsi chaque couche cristalline avant le dépôt d'un germe secondaire sur une nouvelle couche.

Ceci nous permet de choisir la température de fusion thermodynamique de 301°C que nous utiliserons dans la suite de ce travail

IV.3.3 Energie de surface latérale (σ) et de surface d'extrémité (σ_e), travail du repliement de chaîne (q)

Les paramètres de maille pour la phase α du PA66 sont $a=4,9\text{\AA}$, $b=5,4\text{\AA}$, $c=17,2\text{\AA}$ et $\alpha=48,5^\circ$, $\beta=77,0^\circ$, $\gamma=63,5^\circ$ [BUN]. Le plan de croissance préférentielle est le plan (100) avec une épaisseur monomoléculaire b_0 suivant le plan (100) de 0.436 nm et une largeur de chaîne a_0 de 0.404 nm [ZHA].

A partir de la valeur de K_g déterminée précédemment nous pouvons calculer les énergies de surface latérale (σ) et de surface d'extrémité (σ_e) à partir de l'expression de K_g pour le régime I [HOFb]

$$K_g(I) = \frac{4b_0(\sigma\sigma_e)T_m^0}{\Delta h_f^0 \cdot k}$$

Équation 37

avec b_0 l'épaisseur momonomoléculaire, Δh_f^0 l'enthalpie de fusion par unité de volume pour un polymère qui serait totalement cristallin ($\Delta H_m^0 = 196$ J/g [INO]), k est la constante de Boltzmann avec

$$\Delta h_f^0 = \Delta H_m^0 \cdot \rho_c = 242.6 \text{ J/cm}^3$$

Équation 38

En suivant le raisonnement proposé par Hoffman et al. [HOFb], nous pouvons déterminer σ et σ_e à partir de la valeur de $\sigma\sigma_e$ avec :

$$\sigma = \alpha \Delta h_f^0 (a_0 b_0)^{1/2} = \alpha \Delta h_f^0 (A_0^{1/2})$$

Équation 39

avec A_0 la surface en coupe transversale d'une chaîne dans le cristal, α est une constante qui varie de 0.1 à 0.3. En général $\alpha=0.1$ pour les polyoléfines, $\alpha=0.24$ pour les polyesters, $\alpha=0.3$ pour la plupart des autres corps organiques. Pour les valeurs de α de 0.24 et 0.3 la valeur calculée pour le travail de repliement de chaîne q est trop faible pour être réaliste. Nous explicitons donc les résultats obtenus pour une valeur de $\alpha=0.1$ (voir Tableau 11)

	σ (mJ/m ²)	σ_e (mJ/m ²)
PA66-6	10.18	175.17
PA66-4	10.18	165.61
PA66-2	10.18	180.84

Tableau 11 : Valeurs des énergies de surface

Nous obtenons des valeurs d'énergie de surface d'extrémité du même ordre de grandeur que celle obtenue par Zhang [ZHA] $\sigma_e=155.48$ mJ/m² pour un PA66 ayant une masse molaire de 42000 g/mol.

Le travail du repliement de chaîne q peut être obtenu à partir de [HOFb] :

$$\sigma_e = \sigma_e^0 + \frac{q}{2a_0 b_0}$$

Équation 40

σ_e^0 serait la valeur de σ_e si aucun travail n'était nécessaire au repliement, q est le travail nécessaire au repliement d'une chaîne sur elle-même en prenant en compte les contraintes conformationnelles imposées par la structure cristalline.

En première approximation on considère que σ_e^0 est égale à l'énergie de surface latérale σ . Puis, σ_e^0 peut être considéré comme très faible par rapport à $\frac{q}{2a_0 b_0}$ et donc comme nul en deuxième approximation, l'Équation 40 peut donc s'écrire

$$q = 2a_0b_0\sigma_e$$

Équation 41

Nous en déduisons les valeurs de q en Joule par repliement et par mol suivantes (Tableau 12):

	q (J/repliement)	q (kJ/mol)
PA66-6	6.17^{-20}	37.2
PA66-4	5.83^{-20}	35.1
PA66-2	6.37^{-20}	38.4

Tableau 12: Valeurs des énergies de repliement

En comparaison, Zhang [ZHA], McFerrand [MCF] et Liu [LIU] ont obtenu des valeurs de q de 33.1 kJ/mol pour un PA66, 11.7 kJ/mol pour un polyamide 12, 7.61 kJ/mol pour un polyamide 11 et 3.96 kJ/mol pour un polyamide 1010.

Nous obtenons donc des valeurs de q du même ordre de grandeur que celle obtenue par Zhang pour un PA66, supérieures à celles obtenues par McFerrand pour un polyamide 12 et par Liu pour un polyamide 11 et un polyamide 1010. Ainsi, la chaîne des polyamides 66 que nous étudions a une rigidité comparable à celle du polyamide 66 étudié par Zhang. Elle est plus rigide que celle du polyamide 12 étudié par Mc Ferrand et que celles des polyamides 11 et 1010 étudiés par Liu.

IV.4 Vitesse de germination et vérification de l'hypothèse isocinétique

L'observation des germes au microscope optique n'est pas possible. Nous pouvons néanmoins observer les sphérolites qui sont issus de germes réellement activés. Nous avons donc pour le PA66-6, compté le nombre de sphérolites apparus au cours du temps pour différentes température de cristallisation (Figure 66)

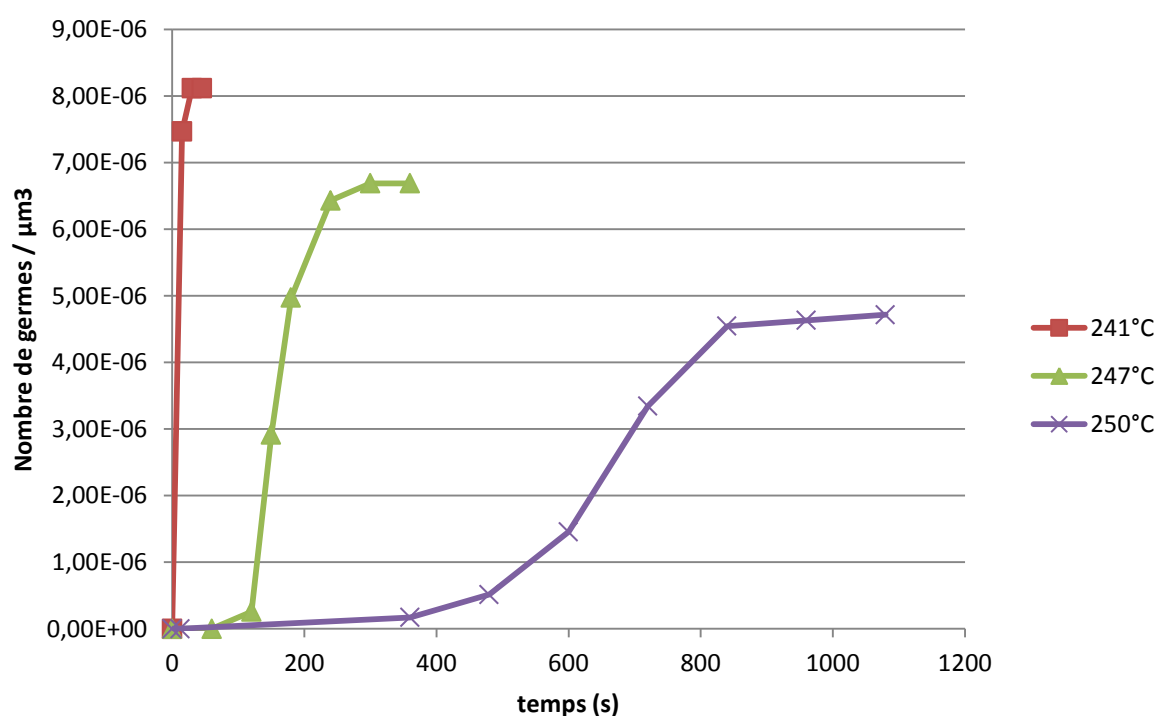


Figure 66: Nombre de germes activés en fonction du temps pour différentes températures de cristallisation

Nous utilisons la méthodologie appliquée par Magnet [MAGn] en faisant l'hypothèse que la fréquence d'activation puisse s'écrire sous la forme :

$$q(T) = q_0 \cdot \exp \left[\frac{-U^*}{R(T-T_\infty)} \right] \cdot \exp \left[\frac{-K_g}{T \cdot \Delta T} \right]$$

Équation 42

La vitesse de germination étant définie par :

$$I = \frac{dN_a}{dt} = q(t)N(t)$$

Équation 43

Si l'on considère que le nombre de germes potentiel en fonction du temps reste grand devant le nombre de germes réellement activés il vient :

$$I = \frac{dN_a}{dt} \approx q(t)N_0$$

Équation 44

Soit :

$$I = \frac{dN_a}{dt} = N_0 q_0 \cdot \exp \left[\frac{-U^*}{R(T - T_\infty)} \right] \cdot \exp \left[\frac{-K_g}{T \cdot \Delta T} \right]$$

Équation 45

En exploitant la partie « linéaire » de l'évolution du nombre de germes au cours du temps (Figure 67) nous calculons les valeurs de $\frac{dN_a}{dt}$ pour différentes températures de cristallisation.

Nous traçons alors l'évolution de $\ln \frac{dN_a}{dt} + \frac{U^*}{R(T-T_\infty)}$ en fonction de $\frac{1}{T \cdot \Delta T}$

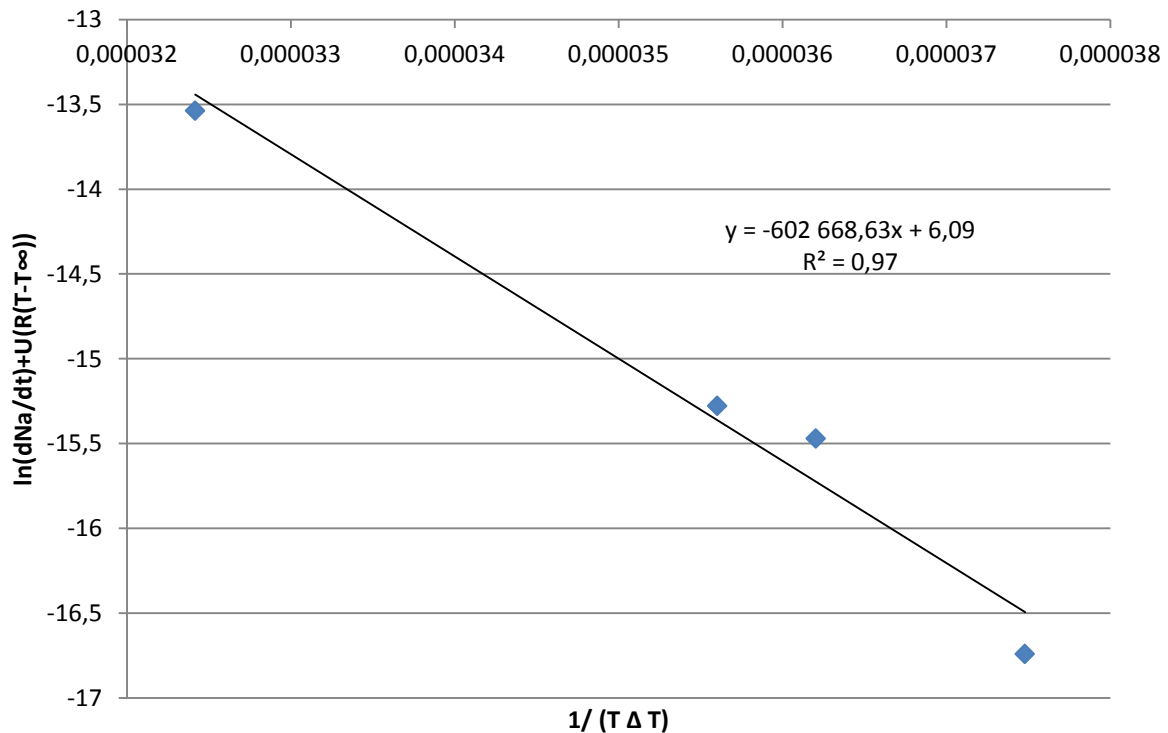


Figure 67: Evolution de la vitesse de germination en fonction de $1/T\Delta T$

Nous obtenons une droite et nous déterminons les valeurs de K_g et $\ln N_0q_0$ suivantes (Tableau 13).

$K_g (K^2)$	$\ln (N_0q_0)$
602668	6.09

Tableau 13 : Valeurs de K_g et $\ln (N_0q_0)$ à partir des vitesses de germination

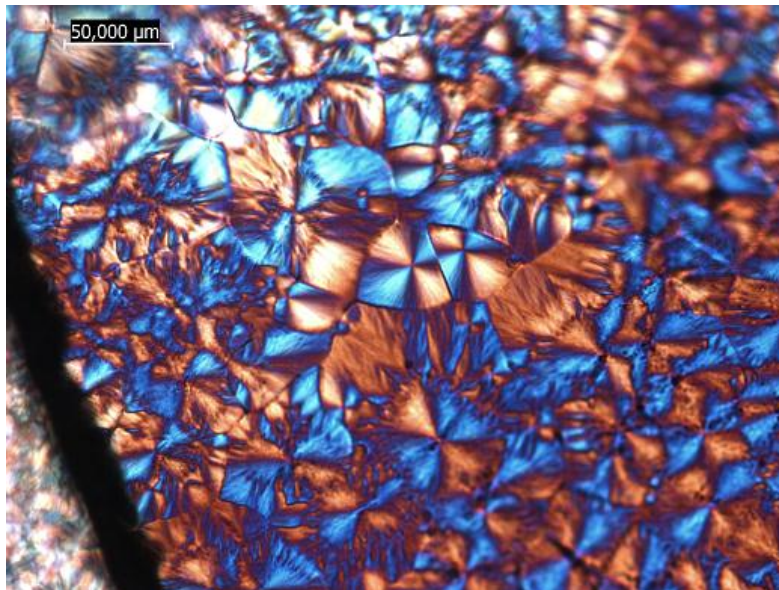
Nous remarquons que la valeur de K_g déterminée à partir des vitesses de germination est relativement proche de celle déterminée à partir des vitesses de croissance qui est de 533186 K^2 . Nous déduisons que la fréquence d'activation ainsi que la vitesse de croissance obéissent à la même loi de thermodépendance. Ceci valide l'hypothèse isocinétique dans cet intervalle de température.

IV.5 Morphologies

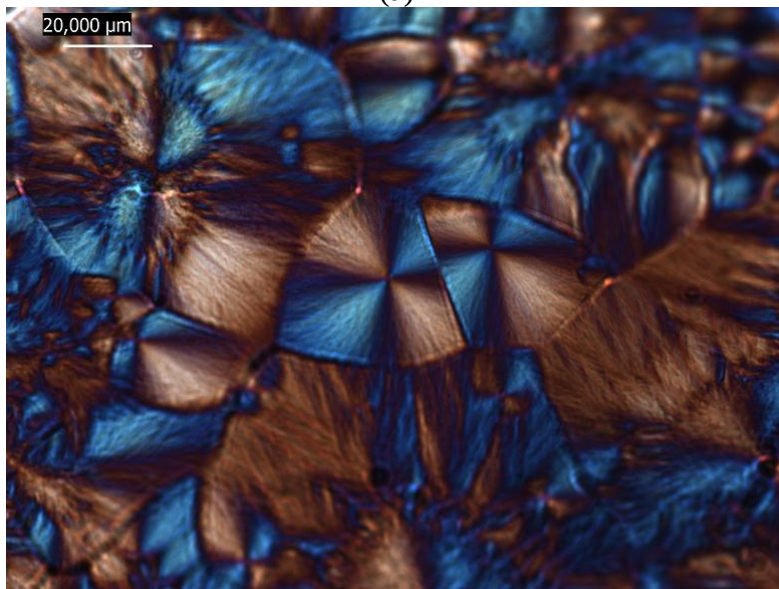
Lors des observations en transmission de nos échantillons, nous n'avons pas observé de différences notables de morphologie entre les trois nuances de polyamide étudiées, dans le cas des cristallisations isothermes. Nous présentons ici des micrographies pour le PA66-4 pour différentes conditions de cristallisation.

IV.5.1 Cristallisation isotherme à 244 °C

Nous observons des sphérolites de tailles comprises entre 10 et 50 μm (Figure 68), nous sommes donc dans le cas d'une germination sporadique. Nous pouvons distinguer des frontières intersphérolitiques hyperboliques ce qui confirme le caractère sporadique de la germination. Les deux sphérolites au centre de l'image ont une frontière linéaire ce qui indique qu'ils ont apparus en même temps. Nous voyons également que nous sommes en présence de sphérolites positifs.



(a)



(b)

Figure 68: Prises de vue au microscope en lumière polarisée d'un échantillon de PA66-4 cristallisé à 244°C avec lame de gypse (a) objectif x20, (b) objectif x40

IV.5.2 Cristallisation isotherme à 257 °C

A cette température de cristallisation nous observons ce qui semble être des axialites de biréfringence positive en cours de croissance.

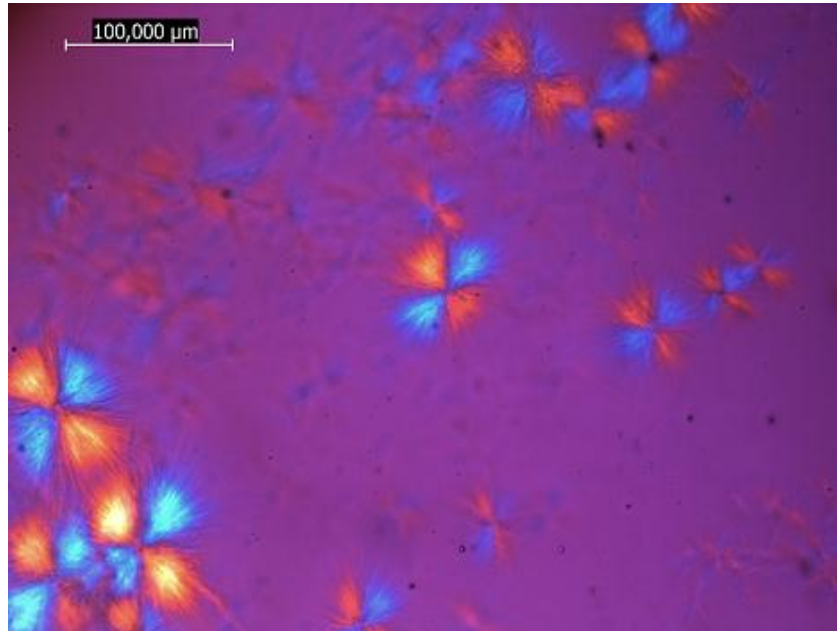
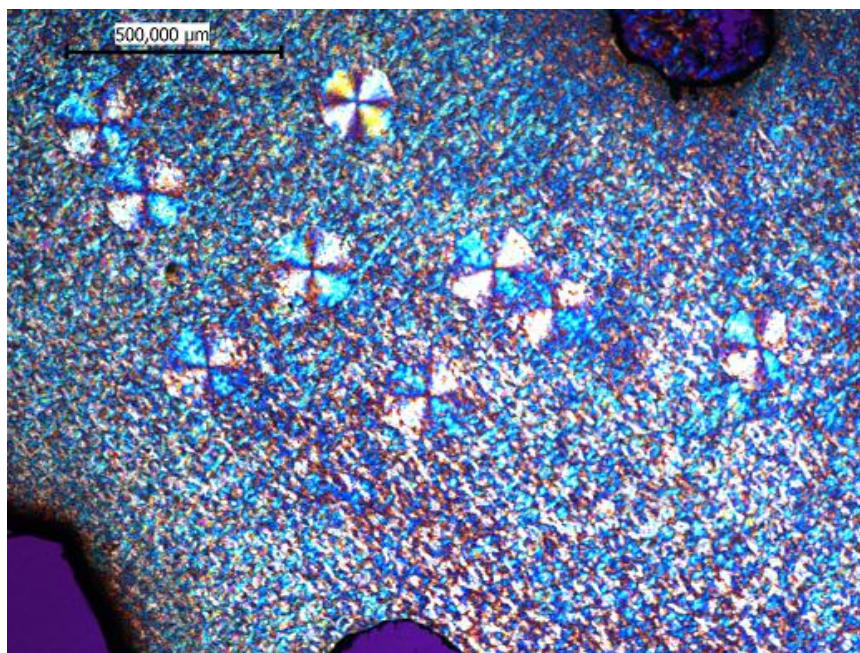


Figure 69: Prise de vue au microscope en lumière polarisée d'un échantillon de PA66-4 en cours de cristallisation à 257°C avec lame de gypse

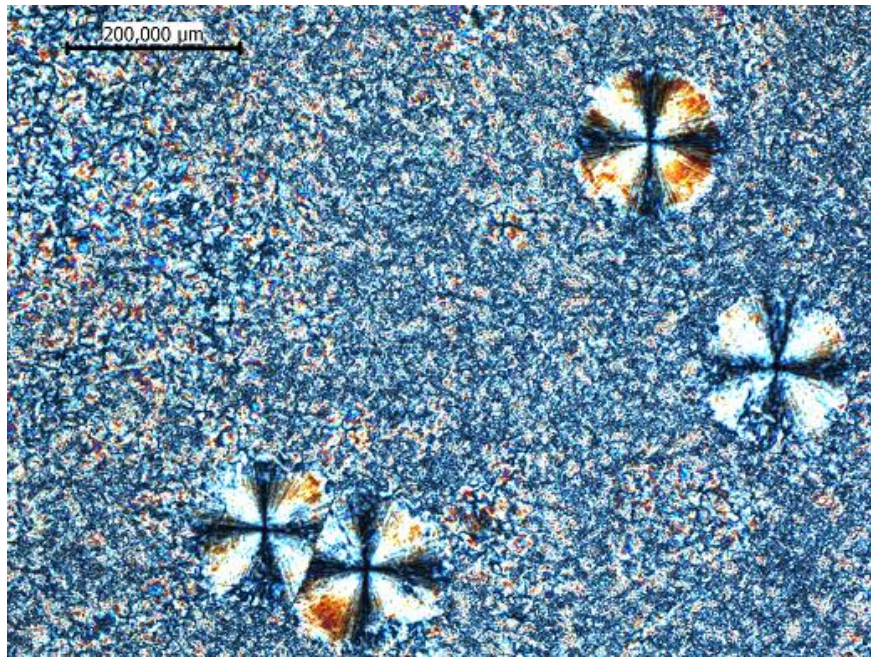
IV.5.3 Cristallisation démarrée à 245 °C et poursuivie à 254°C

Nous avons débuté la cristallisation sur un plateau à 245 °C, à l'apparition des premiers sphérolites nous avons augmenté la température et maintenu une isotherme à 254°C. En fin de cristallisation, nous observons des sphérolites de biréfringence négative d'environ 180 μm de diamètre entourés par des amas semi-cristallins, dont on peut distinguer les sphérolites de birefringence positive d'environ 30 μm de diamètre (Figure 70).

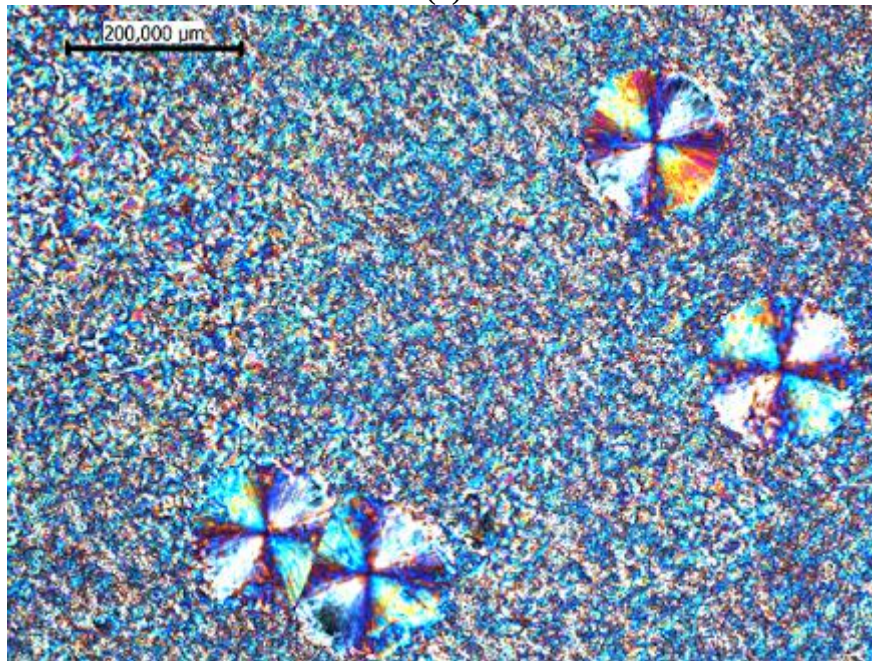
Ceci est conforme à ce qui est décrit dans la littérature [MAGn], dans cette gamme de température on peut observer des sphérolites positifs et négatifs. Dans ces conditions la croissance des sphérolites positifs est plus lente que celle des sphérolites négatifs.



(a)



(b)



(c)

Figure 70: Prises de vue au microscope en lumière polarisée d'un échantillon de PA66-4 dont la cristallisation a été démarrée à 245°C et prolongée à 254°C (a) objectif x5 avec lame de gypse, (b) objectif x10 sans lame de gypse, (c) objectif x10 avec lame de gypse

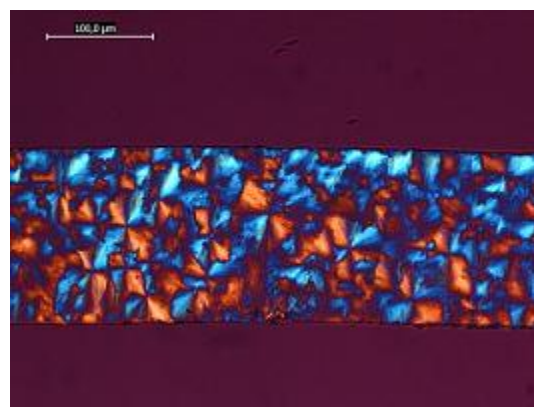
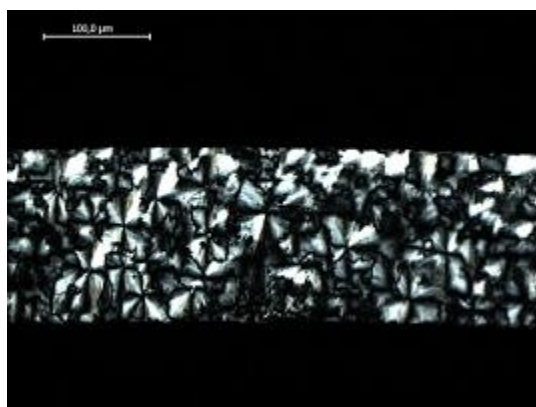
IV.5.4 Comparaison des morphologies obtenues dans l'épaisseur des échantillons (coupes microtomiques) pour deux températures de cristallisation $T_c = 244\text{ °C}$ et 250 °C

Pour les trois PA66 étudiés, nous observons une diminution du nombre d'entités semi-cristallines avec l'augmentation de la température de cristallisation (Figure 71 et Figure 72). Le PA66-2 et le PA66-6 ont des morphologies similaires constituées de sphérolites de tailles

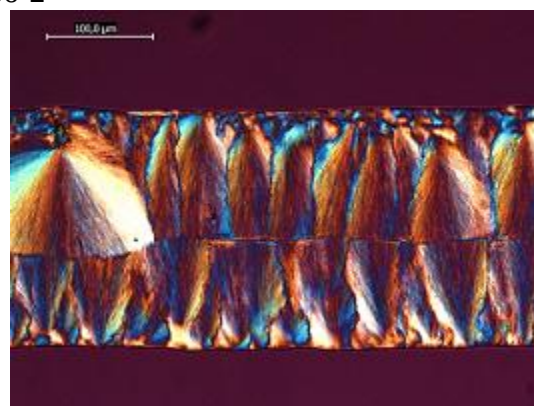
variables uniformément répartis dans le volume et de biréfringence positive. Nous sommes donc bien dans le cas d'une croissance 3D et d'une germination sporadique. Pour le PA66-4, nous observons exclusivement des entités semi-cristallines qui partent des surfaces (contact lamelles de verre – polymère): nous sommes donc dans le cas de germination de surface qui donne naissance à des morphologies dites transcristallines. Nous expliciterons plus en détail ce type de morphologie dans le chapitre suivant.

Néanmoins, ceci pourrait expliquer le fait que l'on ait une énergie d'activation de la cristallisation inférieure pour le PA66-4 par rapport aux deux autres PA66, d'une part, et des temps de demi-cristallisation comparables entre les trois PA66 étudiés, d'autre part.

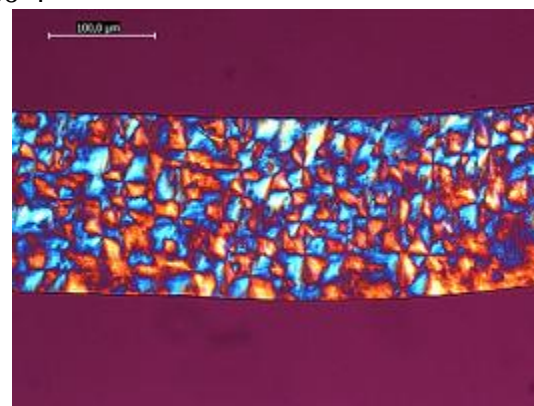
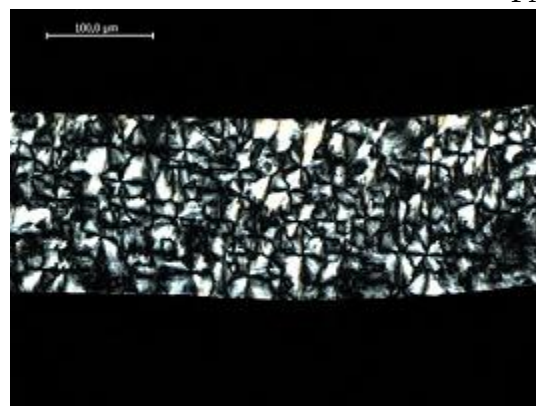
Par ailleurs dans le paragraphe précédent nous avons étudié les morphologies sur le PA66-4 alors qu'il est transcristallin dans l'épaisseur. Cela montre que les zones transcristallines sont bien de même nature intrinsèque que les sphérolites.



PA66-2



PA66-4



PA66-6

Figure 71: Prises de vue au microscope optique en lumière polarisée (objectif x20) sans lame de gypse (à gauche) et avec lame de gypse (à droite) de coupes microtomiques post-mortem de PA66-2, PA66-4, PA66-6 après cristallisation à 244°C

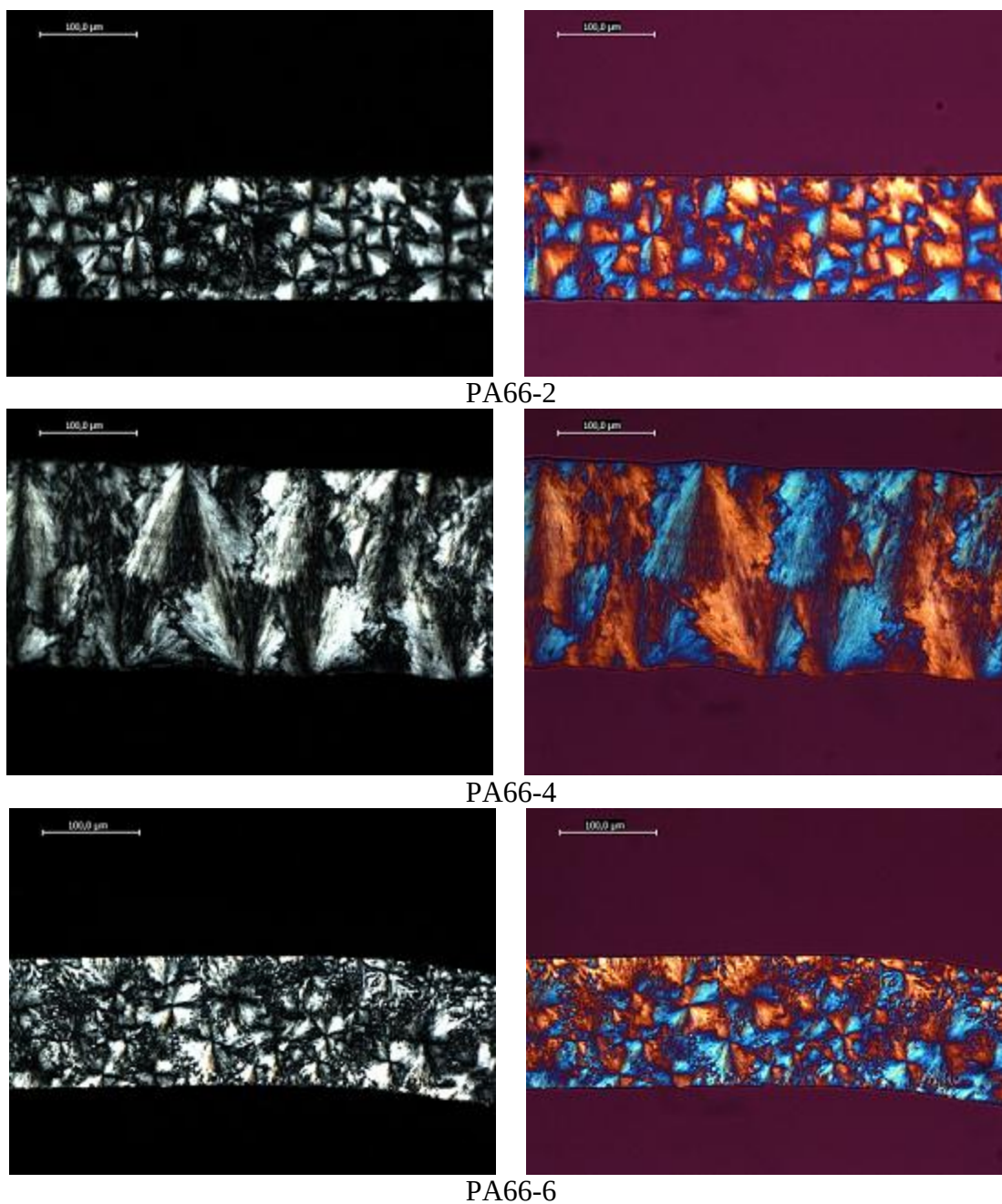


Figure 72: Prises de vue au microscope optique en lumière polarisée (objectif x20) sans lame de gypse (à gauche) et avec lame de gypse (à droite) de coupes microtomiques post-mortem de PA66-2, PA66-4, PA66-6 après cristallisation à 250°C

IV.6 Conclusion

Nous avons vu que les cinétiques globales de cristallisation mesurées sont très proches pour les trois polyamides étudiés. Le modèle d'Avrami nous permet de recalculer les cinétiques de manière acceptable. Le fait que le PA66-6 et le PA66-2 soient très proches montre que le branchement n'a que peu d'effet sur la cristallisation.

Nous avons déterminé l'énergie d'activation de la cristallisation pour le PA66-2 et pour le PA66-6 avec respectivement des valeurs de -839 kJ/mol et -829 kJ/mol. Pour le PA66-4, nous obtenons une énergie d'activation de la cristallisation inférieure en valeur absolue à celle des deux autres nuances avec -696 kJ/mol.

L'énergie d'activation mesurée est apparente et intègre tout. Le déficit de germination de volume est compensé par la germination de surface. Malgré des morphologies différentes, les comportements globaux (par exemple coefficients d'Avrami) ne sont pas très différents.

Pour les trois PA66 étudiés, les vitesses de croissance sphérolitique sont relativement proches. Les valeurs obtenues sont cohérentes avec des mesures issues de la littérature.

Nous nous trouvons pour la gamme de température étudiée dans le régime de croissance I. Ainsi le dépôt de germes tertiaires est favorisé, on complète ainsi chaque couche cristalline avant le dépôt d'un germe secondaire sur une nouvelle couche. Nous déterminons les valeurs de K_g de 533186 K² pour le PA66-6 très proche de 550451 K² pour le PA66-2 supérieure à 504109 K² pour le PA66-4.

Pour les trois nuances de PA66 étudiés nous calculons des énergies de surface latérale (σ) de 10.2 mJ/cm², de surface d'extrémité (σ_e) comprises entre 165.6 et 180.8 mJ/m² et un travail du repliement de chaîne (q) compris entre 35.1 et 38.4 kJ/mol.

Par ailleurs nous vérifions l'hypothèse isocinétique à partir des vitesses de germination pour le PA66-6.

Nous avons observé pour le PA66-4 des morphologies sphérolitiques de biréfringence positive ou négative et axialitiques de biréfringence positive

Enfin, la comparaison de coupes microtomiques post-mortem pour deux températures de cristallisation pour les trois nuances de PA66 nous permet de différencier clairement le PA66-4 qui a une morphologie exclusivement transcristalline avec une germination de surface importante alors que les deux autres nuances ont une germination exclusivement de volume.

Ceci pourrait expliquer, d'une part la plus faible énergie d'activation de cristallisation calculée pour le PA66-4 d'une part et d'autre part le fait que les cinétiques globales de cristallisation des trois nuances de PA66 étudiés soient si proches. La germination de surface contrecarrant l'effet de la masse molaire sur la cristallisation.

D'autre part le caractère branché ou linéaire ne semble pas avoir un effet notable sur les cinétiques ou les morphologies de cristallisation.

Bibliographie

[CEB] P. Cebe, S.D. Hong

Crystallization behaviour of poly(ether-ether-ketone), *Polymer*, 1986, **27**, 1183-1192

[GUA] X. Guan

Crystallization of Polyamide 66 Copolymers at High Supercoolings, *PhD Dissertation*, University of Tennessee, 2004

[HOFb] J.D. Hoffman, G.T. Davis, J.I. Lauritzen Jr

The rate of crystallization of linear polymers with chain folding, in *Treatise on Solid State Chemistry, Volume 3 Crystalline and Noncrystalline Solids*, N.B. Hannay (ed.), Plenum Press, New York, 1976, 497-614

[HOFc] J.I. Lauritzen Jr, J.D. Hoffman

Extension of theory of growth of chain-folded polymer crystals to large undercoolings, *Journal of Applied Physics*, 1973, **44**, 4340-4352

[ILL] K.H. Illers, H. Haberkorn

Spezifisches Volumen, Schmelzwärme und Kristallinität von 6.6- und 8-Polyamid, *die Makromolekulare Chemie*, 1971, **146**, 267-270

[INO] M. Inoue

Studies on crystallization of high polymers by differential thermal analysis, *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, 1963, **1**, 2697-2709

[LIU] S. Liu, Y. Yu, Y. Cui, H. Zhang, Z. Mo

Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of nylon-11, *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, **70**, 2371-2380

[MAGn] C. Magnet

Cristallisation du polyamide 66 utilisé en filage textile. Influence d'un écoulement, *Thèse*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1993

[MAGb] J.H. Magill

Crystallization kinetics study of nylon 6, *Polymer*, **3**, 1962, 655-664

[MAGc] J.H. Magill, M. Girolamo, A. Keller

Crystallization and morphology of nylon-6,6 crystals: 1. Solution crystallization and solution annealing behaviour, *Polymer*, **22**, 1981, 43-55

[MCF] N.L.A. McFerran, C.G. Armstrong, T. McNally

Nonisothermal and isothermal crystallization kinetics of nylon-12, *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, **110**, 1043-1058

[MOR] L.B. Morgan

Crystallization Phenomena in Polymers. II. The Course of the Crystallization, *Philosophical Transactions of the Royal Society (London)*, 1954, **247A**, 13-22

[SCHb] Stein Schreiber Lee, P.J. Phillips

Melt crystallized polyamide 6.6 and its copolymers, Part I. Melting point – Lamellar thickness relations in the homopolymer, *European Polymer Journal*, 2007, **43**, 1933-1951

[ZHA] Q. Zhang, Z. Mo

Melting crystallization behaviour of nylon 66, *Chinese Journal of Polymer Science*, 2001, **19**, 237-246

Chapitre V

ETUDE DE LA CRISTALLISATION ANISOTHERME DES TROIS GRADES DE PA66

V. Etude de la cristallisation anisotherme des trois grades de PA66

Ce chapitre est consacré à l'étude comparative de la cristallisation anisotherme de nos trois nuances de PA66. En premier lieu, nous comparons les exothermes de cristallisation et les taux de cristallinité obtenus. Puis nous déterminons les cinétiques globales de cristallisation que nous recalculons selon la théorie d'Ozawa.

Nous étudions ensuite les pics de fusion consécutifs aux refroidissements ainsi que les diffractogrammes issus de la diffraction des rayons X aux grands angles et ceci pour différentes vitesses de refroidissement.

De plus, nous comparons, pour les trois PA66, les morphologies post mortem pour différentes vitesses de refroidissement, à partir de coupes microtomiques.

Nous nous sommes alors focalisés sur la vitesse de croissance sphérolitique G du PA66-4 que l'on mesure en platine chauffante d'une part puis d'une manière indirecte à partir des exothermes de cristallisation en DSC. Nous utilisons alors le formalisme d'Hoffman et Lauritzen pour déterminer les paramètres de la loi de thermodépendance, le régime de croissance et les énergies de surface latérale (σ), de surface d'extrémité (σ_e) et le travail du repliement de chaîne (q).

Pour cette même nuance de PA66 nous avons déterminé la fraction transformée en volume en utilisant la méthode développée par Billon et al. [BILb].

Enfin, nous présentons les résultats obtenus en Flash DSC qui nous a permis de rendre amorphe nos trois nuances de PA66.

V.1 Comparaison de la cristallisation anisotherme en Hyper DSC des trois grades de PA66

L'objectif de cette partie est d'étudier la cristallisation des différents grades de PA66 aux plus grandes vitesses de refroidissement accessibles en Hyper DSC. Dans ces conditions la théorie d'Ozawa permet de modéliser les cinétiques de cristallisation.

La fraction volumique transformée en fonction du temps $\alpha(t)$ est donnée par :

$$\alpha(t) = 1 - \exp \left[- \frac{\chi(T)}{\dot{T}^n} \right]$$

Équation 46

avec n le coefficient d'Avrami et $\chi(T)$ la fonction d'Ozawa.

Pour rappel, l'analyse enthalpique différentielle à compensation de puissance a été réalisée avec un Hyper DSC Pyris 8500 pour le suivi de la cristallisation à vitesse de refroidissement constante jusqu'à 700°C/min.

Le DSC a été calibré par rapport à l'indium et au plomb pour chaque vitesse étudiée. Chaque échantillon préalablement étuvé est chauffé à une vitesse de 10°C/min jusqu'à 300°C maintenu pendant 15 s puis refroidi à des vitesses comprises entre 1 et 700°C/min.

V.1.1 Pics de cristallisation

Pour les trois polymères étudiés nous observons bien un décalage des températures de cristallisation vers les températures les plus basses lorsque nous augmentons la vitesse de refroidissement (Figure 73). Les températures de cristallisation sont prises au maximum de l'exotherme.

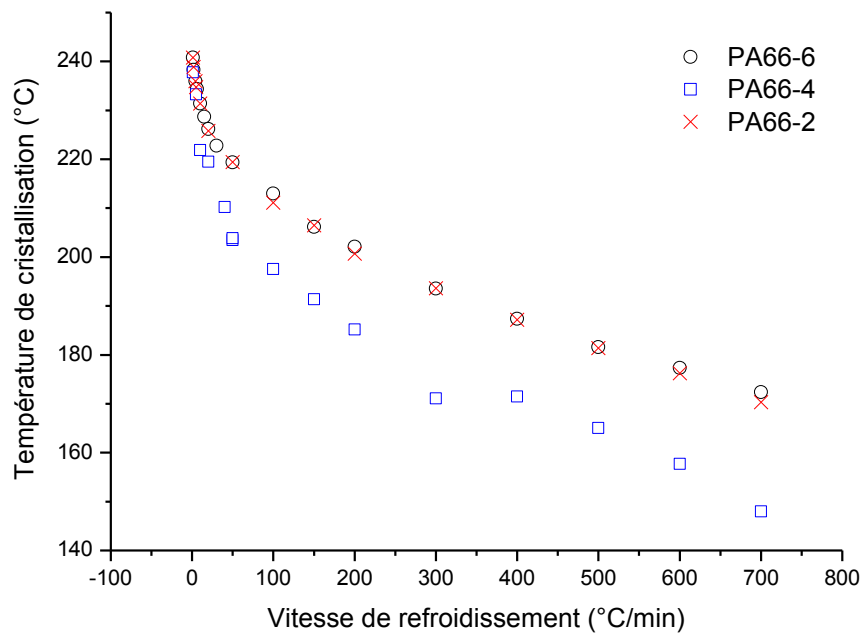


Figure 73: Températures de cristallisation (pics) en fonction de la vitesse de refroidissement pour les trois grades de PA66.

Le PA66-6 et le PA66-2 ont des températures de cristallisation (pics) très proches. Le caractère branché ou non du matériau ne semble pas avoir d'influence sur les températures de cristallisation. Ces pics de cristallisation sont presque symétriques avec une queue de cristallisation signe probable d'une cristallisation secondaire importante (Figure 74 et Figure 75).

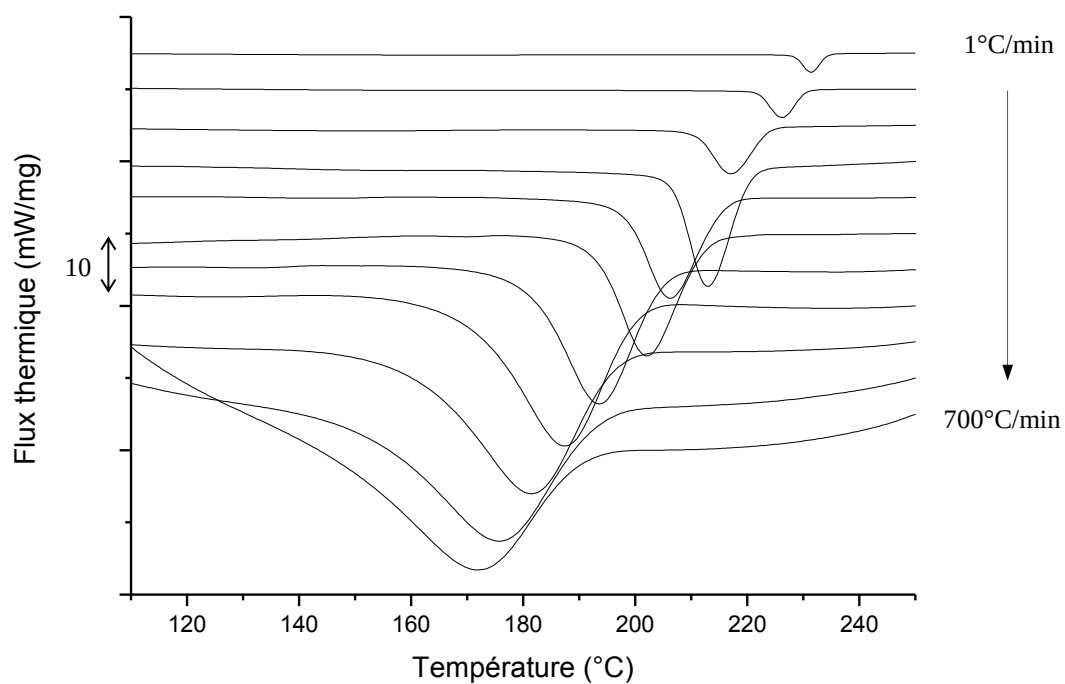


Figure 74: Thermogrammes de cristallisation du PA66-6 pour des vitesses de refroidissement comprises entre 1 et 700°C/min (1,10,20,50,100,150,200,300,400,500,600,700)°C/min.

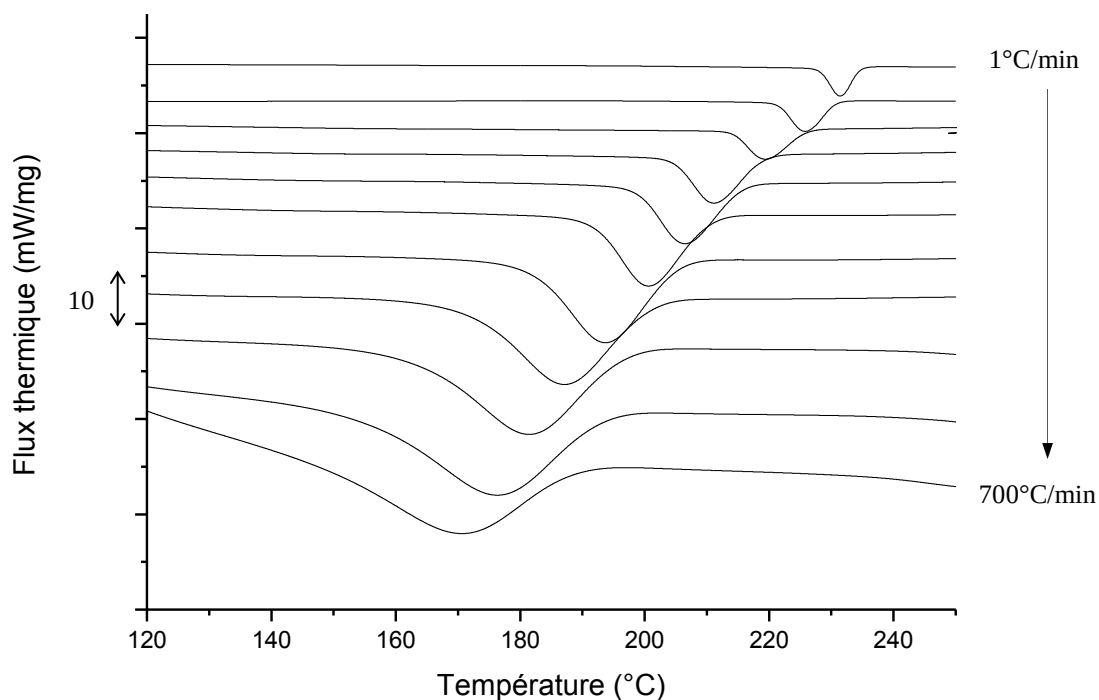


Figure 75: Thermogrammes de cristallisation du PA66-2 pour des vitesses de refroidissement comprises entre 1 et 700°C/min (1,10,20, 50,100,150,200,300,400,500,600,700)°C/min.

Pour le PA66-4 les pics de cristallisation ont un épaulement en début de cristallisation signe possible d'une forte transcristallinité ainsi que cela est relaté dans la littérature [BILb], [BILc]. Par rapport aux deux autres PA66 les températures de cristallisation sont inférieures (Figure 76). On peut expliquer cette diminution de température de cristallisation par le fait que la masse molaire M_n de ce polymère est environ le double de celles des deux grades précédents. Ainsi, ce PA66 aura plus de mal à s'ordonner du fait d'une moindre mobilité de ses chaînes macromoléculaires

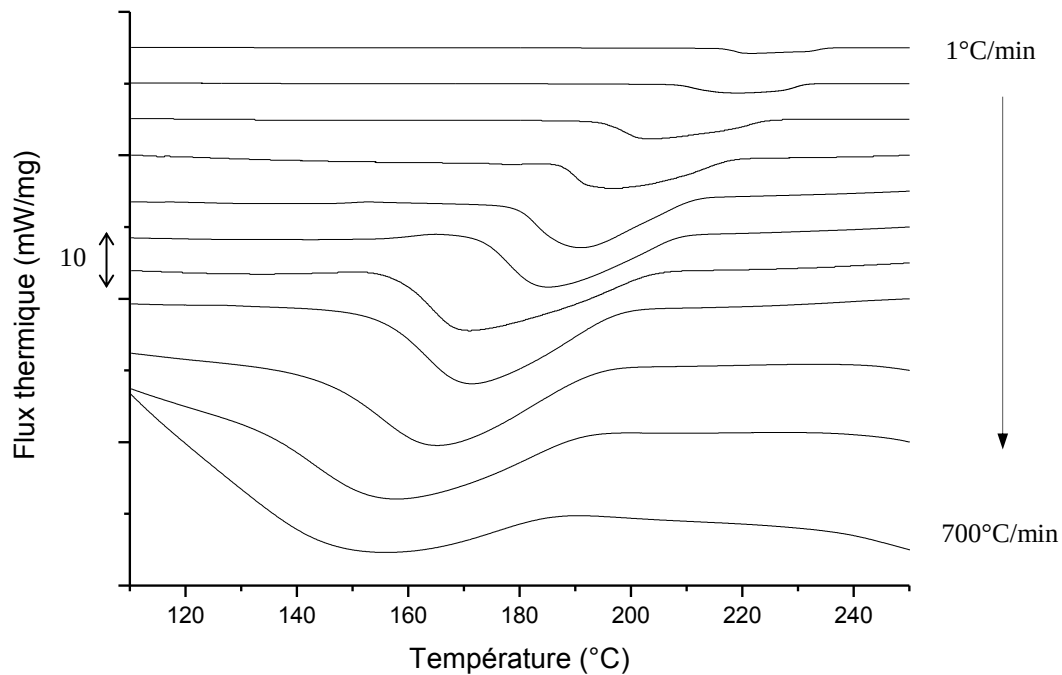


Figure 76: Thermogrammes de cristallisation du PA66-4 pour des vitesses de refroidissement comprises entre 1 et 700°C/min (1,10,20,50,100,150,200,300,400,500,600,700)°C/min.

V.1.2 Taux de cristallinité

Nous déterminons le taux de cristallinité X_c de nos matériaux en fonction de la vitesse de refroidissement:

$$X_c = \frac{\Delta H_{\text{exp}}}{\Delta H_c}$$

Équation 47

avec ΔH_{exp} : enthalpie de cristallisation expérimentale et ΔH_c : enthalpie de fusion d'un cristal parfait (pour la phase alpha 196 J/g) [INO].

Nous observons une augmentation du taux de cristallinité lorsque l'on augmente la vitesse de refroidissement de 1°C/min jusqu'à 50°C/min puis une diminution de ce taux de l'ordre de 10% avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement jusqu'à 700°C/min (Figure 77).

L'augmentation du taux de cristallinité semble étonnante, mais on peut néanmoins imaginer que l'on atteint une surfusion pour laquelle nous avons des vitesses de germination et de

croissance optimales permettant d'obtenir un taux de cristallinité maximum. Une autre possibilité pourrait être la dégradation du polymère. Ainsi pour les vitesses de refroidissement les plus faibles le temps passé à haute température étant plus important une dégradation pourrait induire une baisse du taux de cristallinité. On peut également supposer que pour les faibles vitesses de refroidissement, une part importante de la cristallisation a lieu lors du refroidissement. Une part échappe peut-être à la mesure par un mauvais tracé de la ligne de base.

Lorsque l'on augmente encore la surfusion la matière n'a plus le temps de s'organiser aussi correctement, d'où une diminution du taux de cristallinité.

Par ailleurs, le taux de cristallinité du PA66-4 est sensiblement inférieur à ceux du PA66-6 et du PA66-2. Ceci semble cohérent avec le fait que la masse molaire du PA66-4 est deux fois plus grande que celles des deux autres nuances. La mobilité de la chaîne macromoléculaire étant plus faible l'arrangement cristallin est moins parfait.

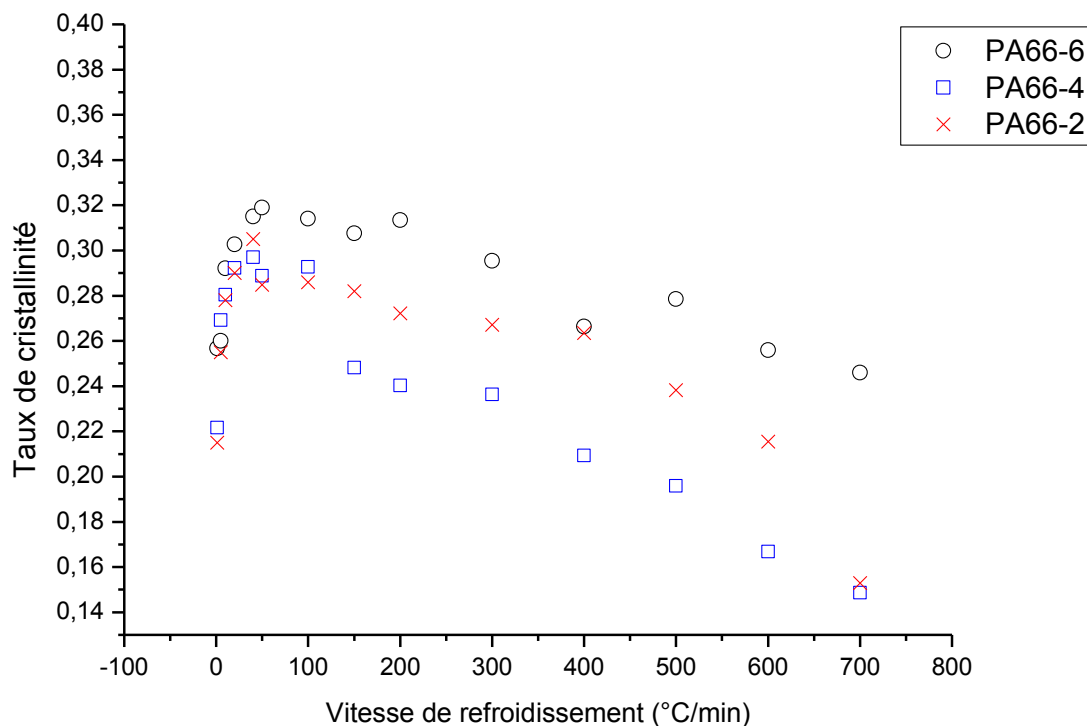


Figure 77: Taux de cristallinité en fonction de la vitesse de refroidissement pour les trois grades de PA66.

V.1.3 Détermination des cinétiques de cristallisation

A partir des thermogrammes de cristallisation nous avons accès à la cinétique globale de cristallisation. La fraction transformée α à un temps t est le rapport entre l'enthalpie de cristallisation à un temps t et l'enthalpie totale de cristallisation.

$$\alpha(t) = \frac{\Delta H(t)}{\Delta H_{\text{totale}}}$$

Équation 48

Nous traçons ces cinétiques pour les trois nuances de PA66 pour les vitesses de refroidissement de 10, 50, 150, 300 et 700°C/min (Figure 78).

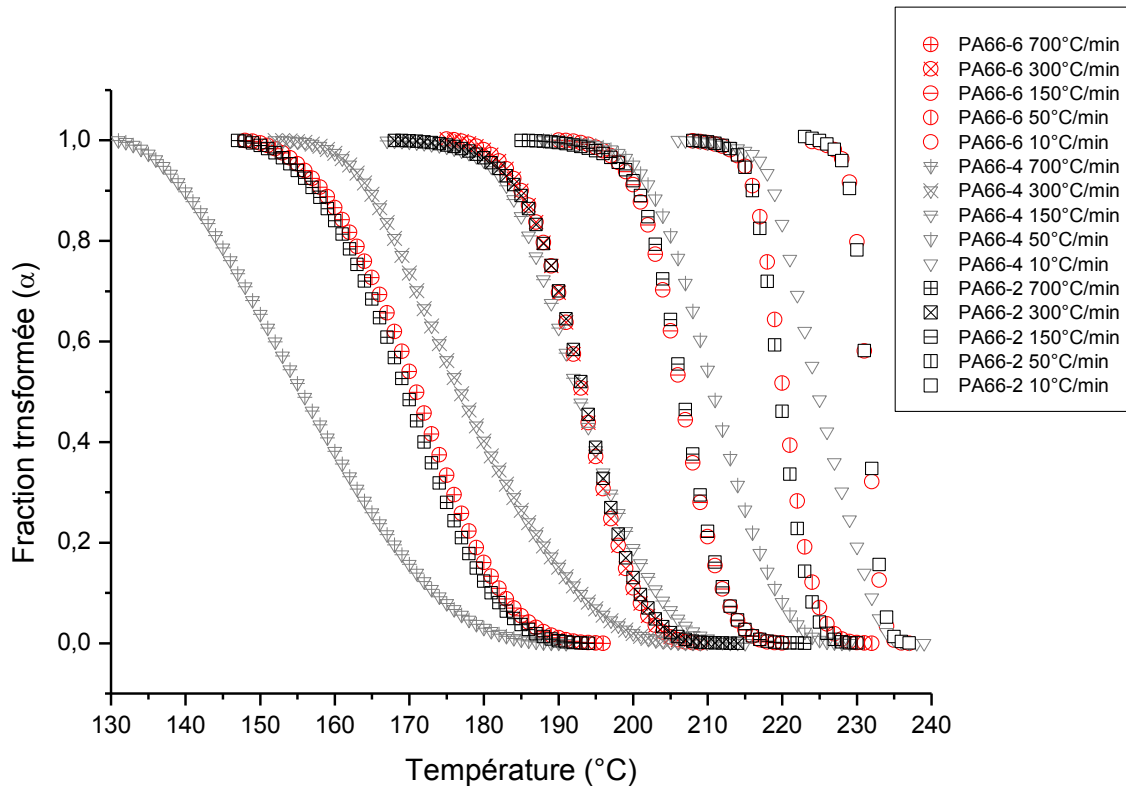


Figure 78: Cinétiques globales de cristallisation des trois PA66 pour différentes vitesses de refroidissement comprises entre 10°C/min et 700°C/min PA66-6 (○) PA66-4 (▽) PA66-2 (□).

Les cinétiques globales de cristallisation du PA66-6 et du PA66-2 sont identiques. On remarque que le PA66-4 cristallise à des températures plus basses et sur une gamme de température plus étendue.

V.1.4 Détermination des cinétiques de cristallisation à partir du modèle d'Ozawa.

Nous utilisons maintenant la théorie d'Ozawa pour recalculer nos cinétiques de cristallisation. L'Équation 46 peut être écrite sous forme logarithmique :

$$\ln[-\ln(1 - \alpha(T, \dot{T}))] = \ln \chi(T) - n \ln \dot{T}$$

Équation 49

En traçant $\ln[-\ln(1 - \alpha(T, \dot{T}))]$ en fonction de $\ln \dot{T}$ on obtient des droites de pente -n. Les valeurs de n en fonction de la température sont portées sur les Figure 79 et Figure 81.

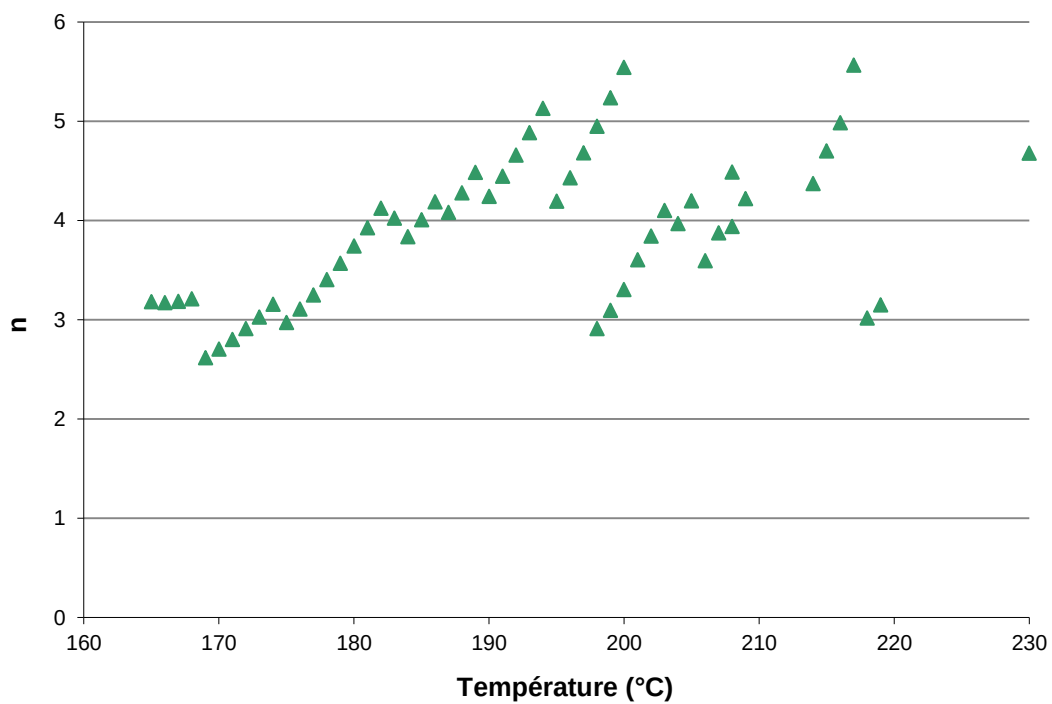


Figure 79: Valeur du coefficient n d'Avrami calculé d'après le formalisme d'Ozawa en fonction de la température pour le PA66-6

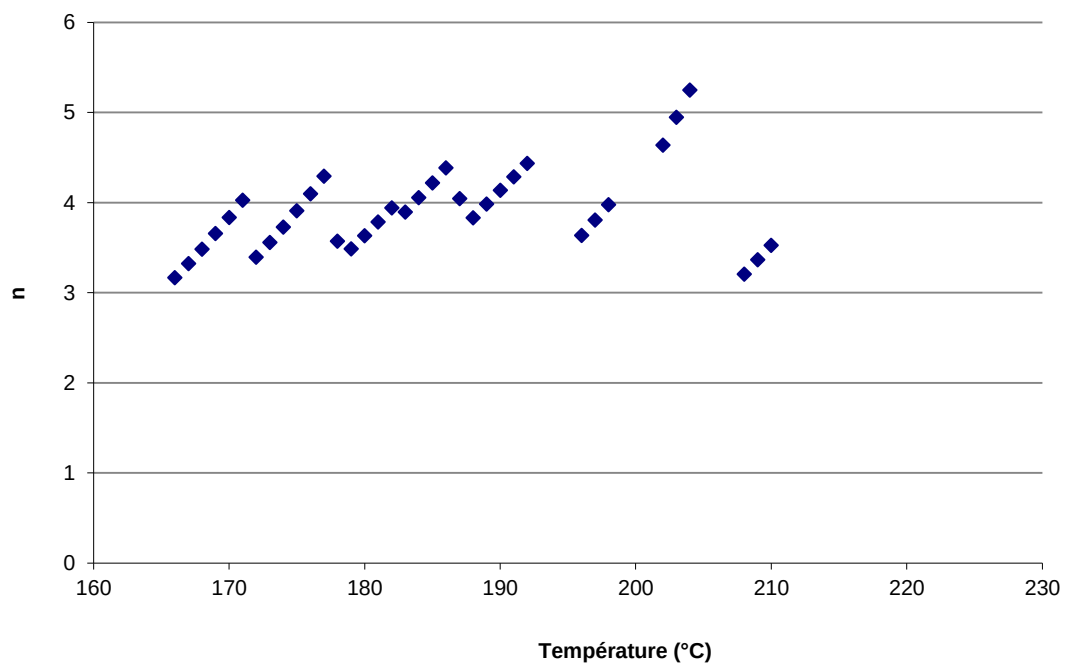


Figure 80: Valeur du coefficient n d'Avrami calculé d'après le formalisme d'Ozawa en fonction de la température pour le PA66-2

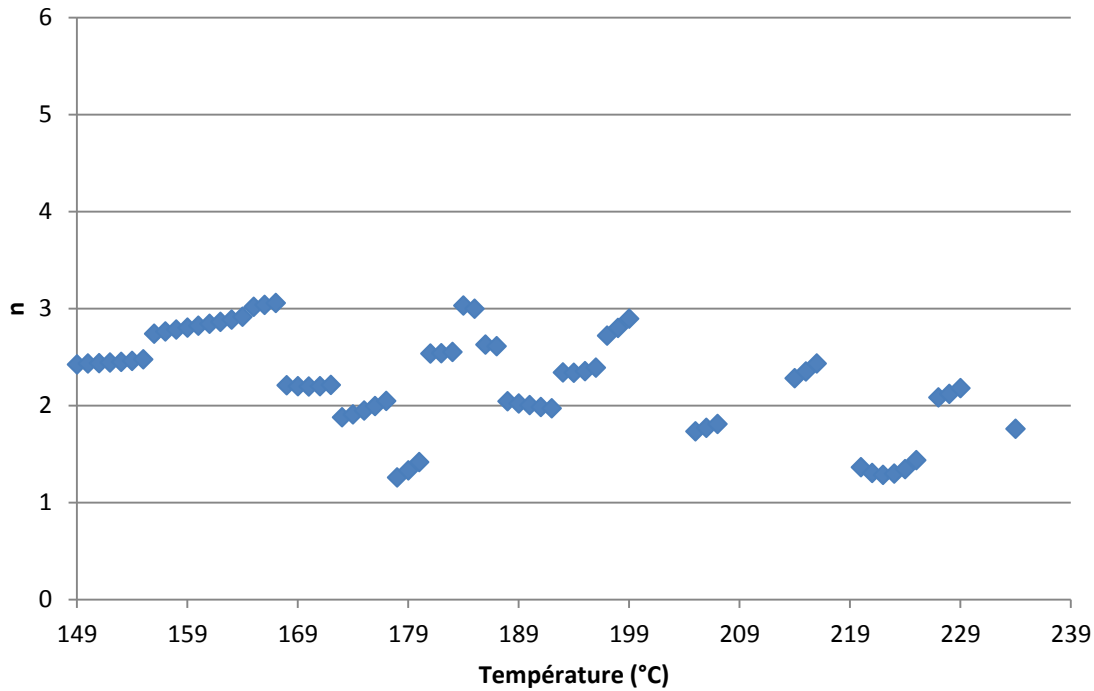


Figure 81: Valeur du coefficient n d'Avrami calculé d'après le formalisme d'Ozawa en fonction de la température pour le PA66-4

Nous obtenons les valeurs moyennes de n suivantes :

	PA66-6	PA66-4	PA66-2
n	3.7	2.3	3.9

Tableau 14: Coefficients d'Avrami des PA66 étudiés.

Le coefficient d'Avrami n déterminé pour le PA66-6 est de 3.7 et proche de celui déterminé pour le PA66-2 à 3.9. Ces valeurs proches de 4 sont cohérentes avec une germination sporadique et une croissance sphérolitique en 3D.

La valeur du coefficient d'Avrami calculé pour le PA66-4 est de 2.3, c'est-à-dire proche de 2 : en théorie on devrait obtenir des disques en germination instantanée ou des bâtonnets en germination sporadique. Toutefois, la forme des thermogrammes permet de suspecter la présence de transcristallinité. Ceci est susceptible de modifier les valeurs du coefficient d'Avrami, comme cela a été montré dans la littérature [BILb], [BILc].

Nous pouvons calculer le paramètre $\ln(\chi)$ en fonction de la température avec les valeurs de n moyen précédemment déterminées (Figure 82).

$$\ln \chi(T) = \ln[-\ln(1 - \alpha(T, \dot{T}))] + n \ln \dot{T}$$

Équation 50

L'intérêt de connaître l'évolution de $\ln \chi$ en fonction de la température est de pouvoir prédire les cinétiques de cristallisation en tenant compte par exemple des vitesses de refroidissement que l'on peut avoir dans une pièce lors de sa mise en forme.

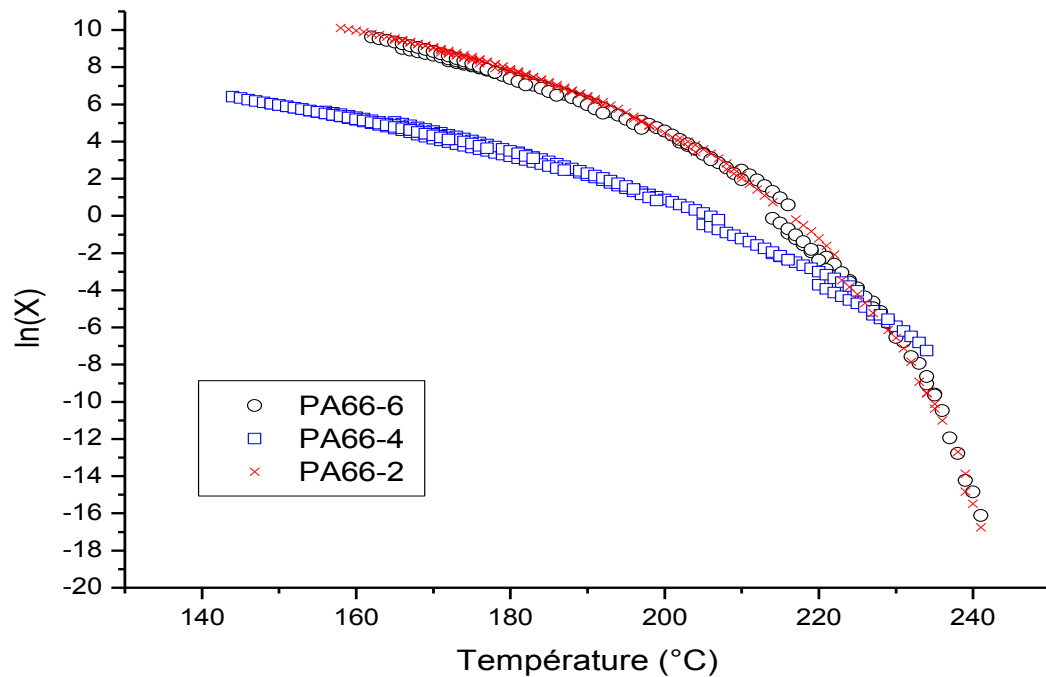


Figure 82: Représentation graphique de $\ln \chi$ en fonction de la température pour $n=3.7$ (PA66-6); 3.9 (PA66-2); 2.3 (PA66-4)

Les courbes $\ln(\chi(T))$ du PA66-6 et PA66-2 se superposent tandis que celle déterminée pour le PA66-4 en diffère nettement.

Nous pouvons décrire l'évolution de ce paramètre en fonction de la température sous forme polynomiale :

$$\ln(\chi) = A \cdot T^4 + B \cdot T^3 + C \cdot T^2 + D \cdot T + E$$

Équation 51

Avec T en $^{\circ}\text{C}$

Pour le PA66-6:

$$A = -6.7640 \cdot 10^{-7}, B = 4.7962 \cdot 10^{-4}, C = -1.2847 \cdot 10^{-1}, D = 15.277, E = -666.98$$

Pour le PA66-2

$$A = -9.7689 \cdot 10^{-7}, B = 7.1322 \cdot 10^{-4}, C = -1.9639 \cdot 10^{-1}, D = 2.4025, E = -1087.80$$

Pour le PA66-4:

$$A = -2.233 \cdot 10^{-7}, B = 1.4853 \cdot 10^{-4}, C = -3.7429 \cdot 10^{-1}, D = 4.1454, E = -162.10$$

Nous recalculons correctement les cinétiques globales de cristallisation pour les trois grades de PA66 à partir de ces paramètres $\ln(\chi)$ sur toute la gamme de vitesse de refroidissement étudiée (Figure 83, Figure 84 et Figure 85).

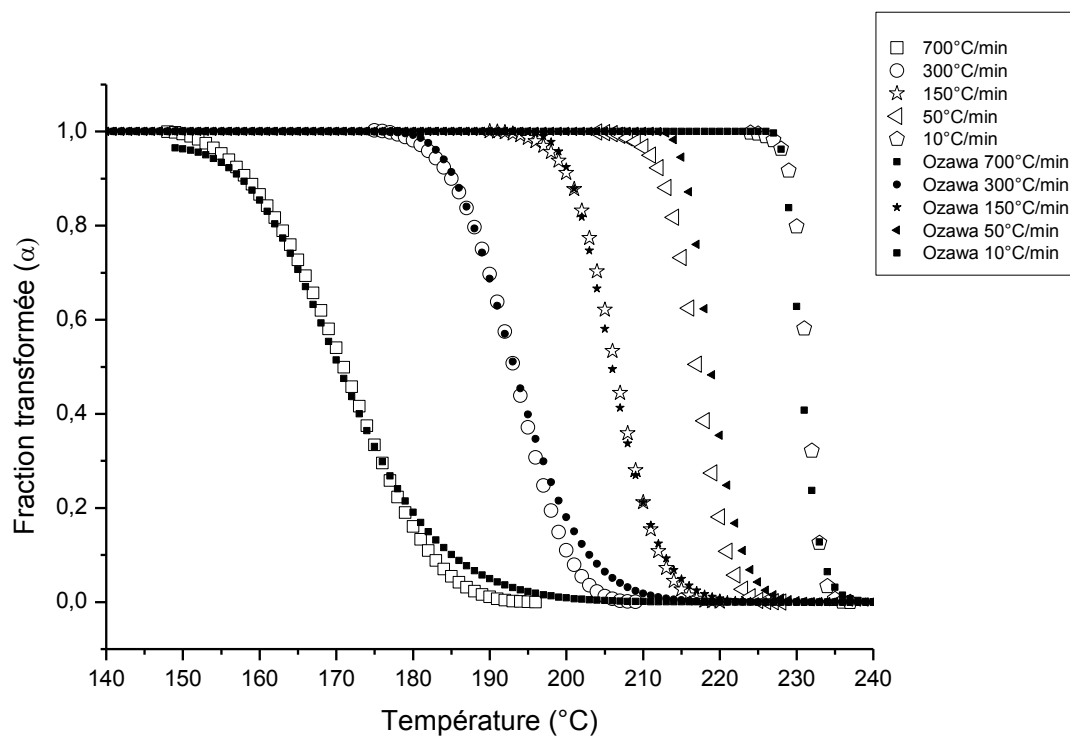


Figure 83: Comparaison entre les cinétiques de cristallisation du PA66-6 mesurées (symboles pleins) et celles calculées selon le formalisme d'Ozawa (symboles ouverts), pour différentes vitesses de refroidissement.

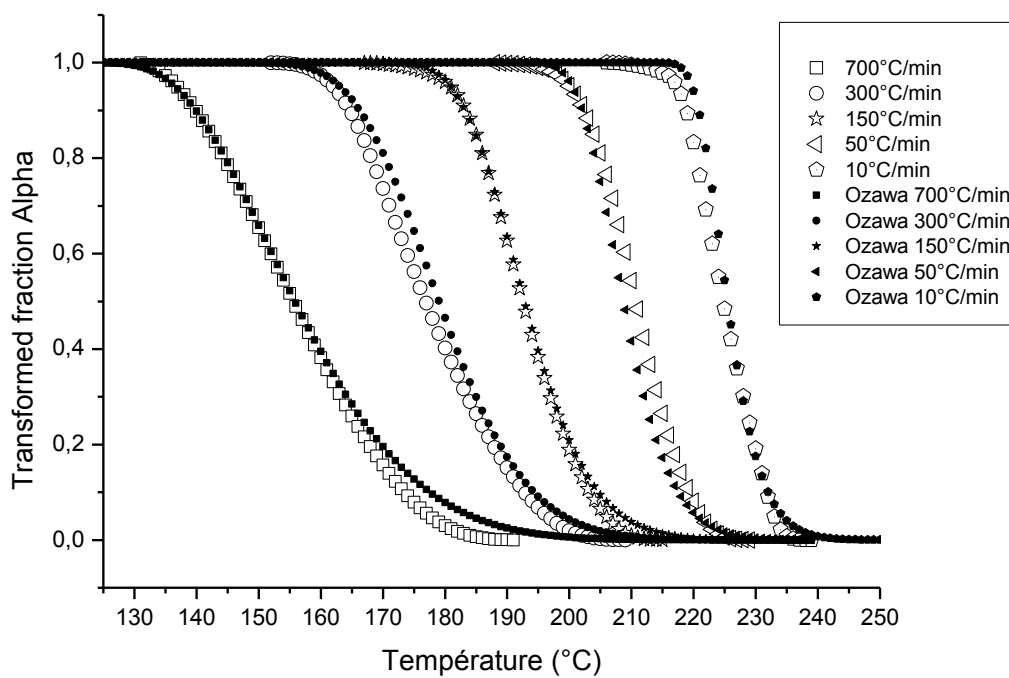


Figure 84: Comparaison entre les cinétiques de cristallisation du PA66-4 mesurées (symboles pleins) et celles calculées selon le formalisme d'Ozawa (symboles ouverts), pour différentes vitesses de refroidissement.

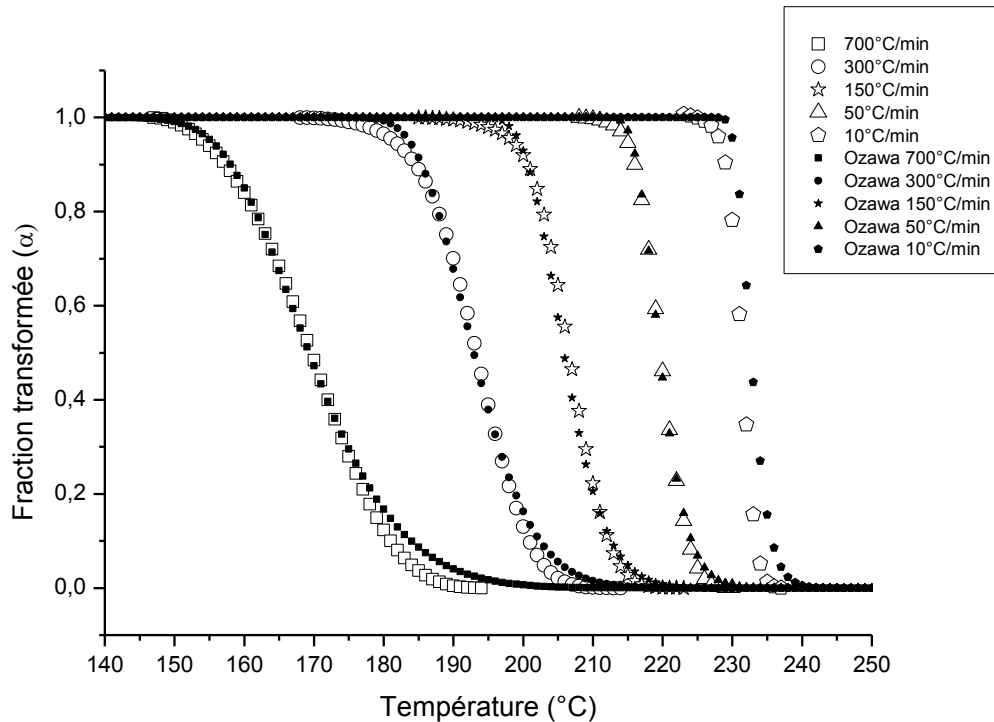


Figure 85: Comparaison entre les cinétiques de cristallisation du PA66-2 mesurées (symboles pleins) et celles calculées selon le formalisme d'Ozawa (symboles ouverts), pour différentes vitesses de refroidissement.

Contrairement aux cristallisations anisothermes, dans le cas des cristallisations isothermes nous n'avons pas vu de différences significatives en ce qui concerne le coefficient d'Avrami n entre les trois grades de PA66 bien que le PA66-4 ait une morphologie complètement transcristalline contrairement aux deux autres nuances.

On peut noter que ces déterminations se font par deux techniques différentes dans le premier cas en suivant le niveau d'intensité lumineuse de la cristallisation d'un film de polymère entre lamelles de verre et dans le deuxième cas en suivant les enthalpies de cristallisation en DSC dans une capsule d'aluminium. Par ailleurs ces déterminations se font pour des gammes de températures différentes 240-253°C en cristallisation isotherme et 150-240°C en cristallisation anisotherme.

V.1.5 Pics de fusion - T_c/T_f Hoffman Weeks

V.1.5.1 Pic de fusion unique

Pour les vitesses de refroidissement supérieures à $40^\circ\text{C}/\text{min}$ nous observons un pic de fusion unique asymétrique (Figure 86, Figure 87 et Figure 88), un épaulement à gauche qui augmente avec la vitesse de refroidissement préalable est présent. Il se peut que ce pic soit la résultante de plusieurs pics de fusions.

L'asymétrie du pic – épaulement à gauche – est souvent rencontrée et s'explique par différents "états" cristallins : des formes cristallines distinctes, des populations de tailles de cristallites différentes ou bien des distorsions du cristal et des imperfections cristallines. Guan [GUA] avance que ce pic pourrait s'expliquer également par la présence d'une forme cristalline métastable qui se formerait après la fusion des cristaux initiaux lors du chauffage.

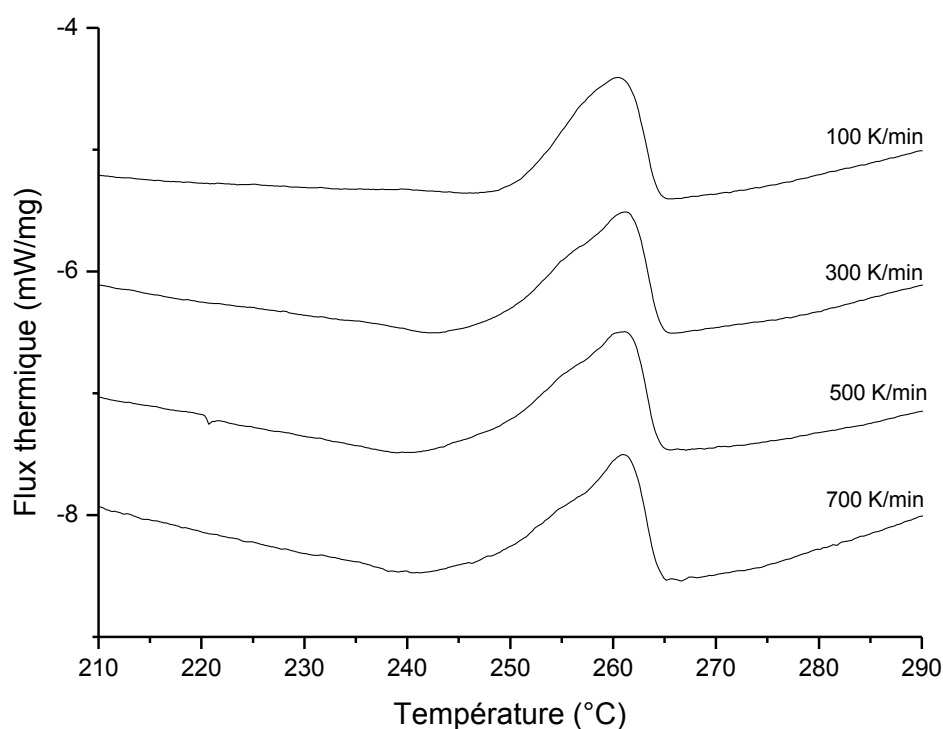


Figure 86: Thermogramme de fusion ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) après refroidissement à différentes vitesses du PA66-2

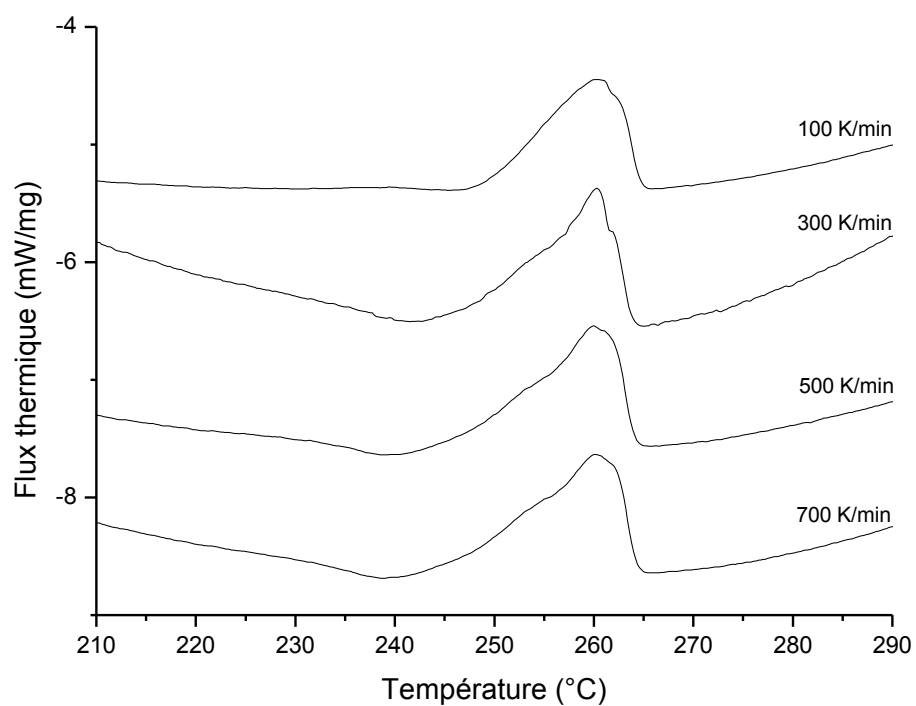


Figure 87: Thermogramme de fusion (10°C/min) après refroidissement à différentes vitesses du PA66-6

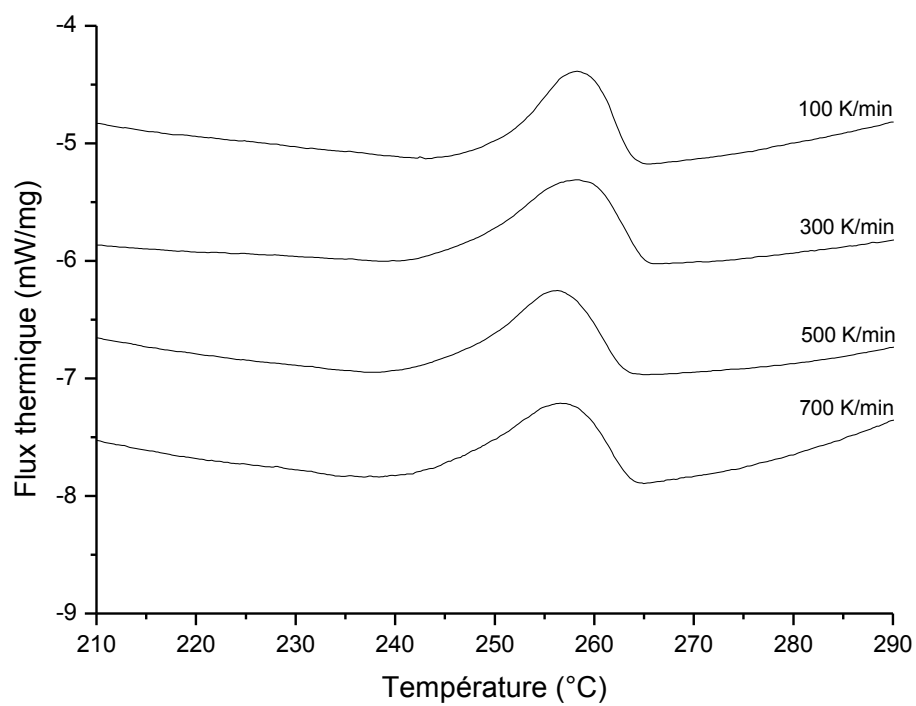


Figure 88: Thermogramme de fusion (10°C/min) après refroidissement à différentes vitesses du PA66-4

V. 1.5.2 Double pic de fusion

Lorsque l'on observe les thermogrammes de chauffage (Figure 89, Figure 90 et Figure 91) à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ consécutifs aux refroidissements inférieurs ou égaux à $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$, nous observons un double pic de fusion. La plupart des auteurs identifient ce double pic comme caractéristique de la vitesse de refroidissement du matériau, lors de sa mise en forme (degré de perfection cristalline et/ou tailles de cristallites). Plus récemment, Vasanthan et al. mettent en doute ces interprétations en désignant un effet de recristallisation rapide en cours d'essai [VAS].

Le pic de fusion situé aux températures les plus basses diminue en température et en intensité, au détriment du pic situé aux températures les plus hautes, avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement préalable à la fusion, et disparaît pour des vitesses de refroidissement supérieures à $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Stein Schreiber Lee [SCHa] attribue ce pic à la fusion des cristaux originellement formés lors du refroidissement préalable. Il le démontre en observant l'augmentation de l'aire de ce pic et la diminution de l'aire du pic aux plus hautes températures lorsqu'il augmente le temps de cristallisation pour des températures de cristallisation isotherme de 230°C et 250°C .

Le pic de fusion situé aux températures les plus hautes est asymétrique, il a un épaulement gauche qui augmente avec la vitesse de refroidissement préalable. La température de ce pic reste relativement constante avec la vitesse de refroidissement préalable. Ce pic a été attribué par Schreiber et Stouffer [SCHa], [STO] à la fusion d'une phase métastable issue de la recristallisation de la structure originelle lors du chauffage. Ainsi Schreiber en augmentant la vitesse de chauffage lors de la fusion observe la diminution puis la disparition de ce pic à partir d'une vitesse de chauffe de $80^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

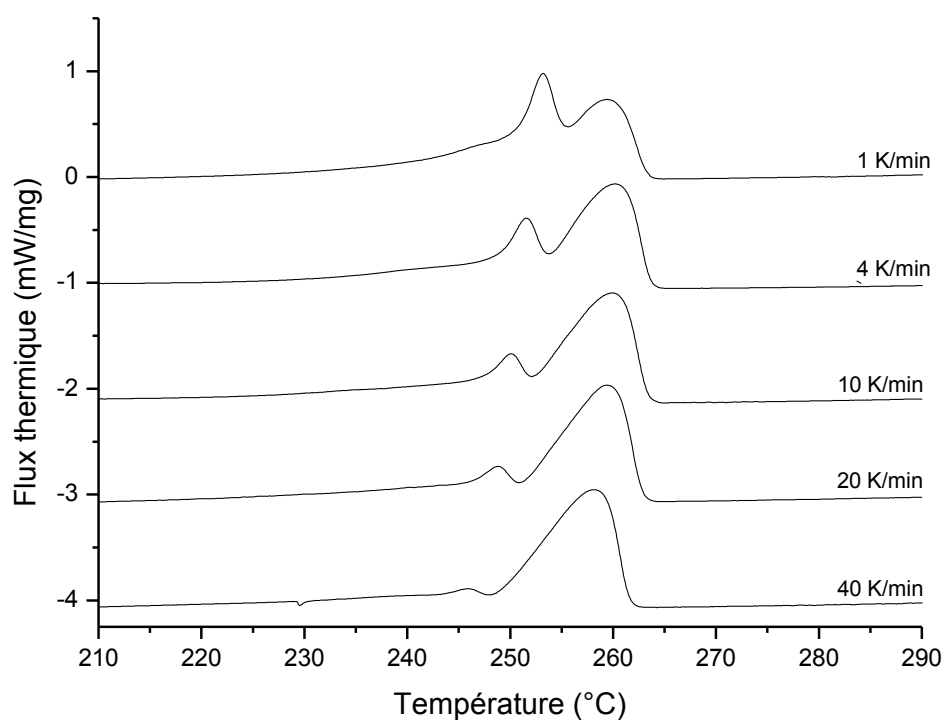


Figure 89: Thermogramme de fusion ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) après refroidissement à différentes vitesses du PA66-2

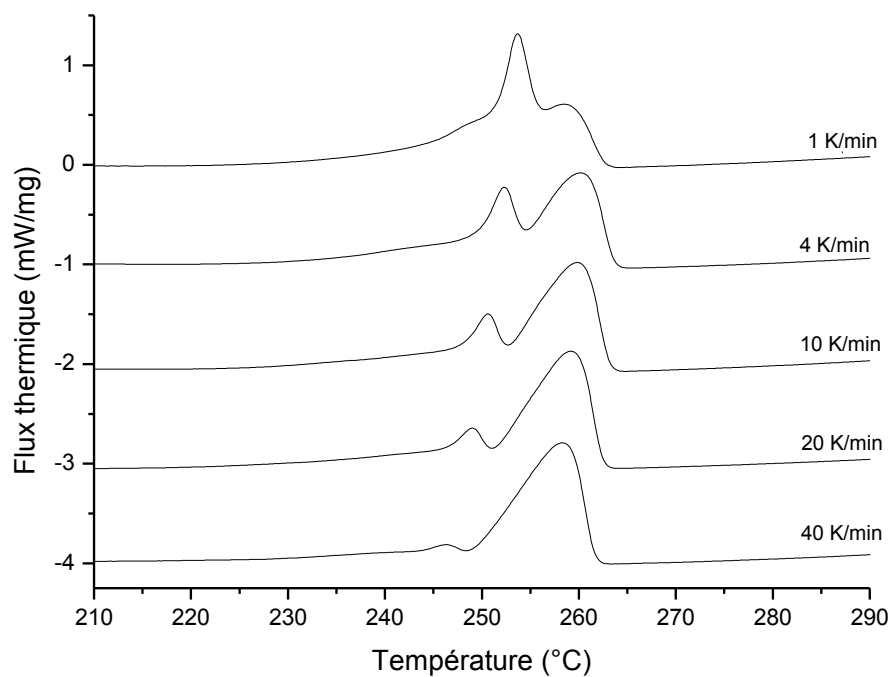


Figure 90: Thermogramme de fusion (10°C/min) après refroidissement à différentes vitesses du PA66-6

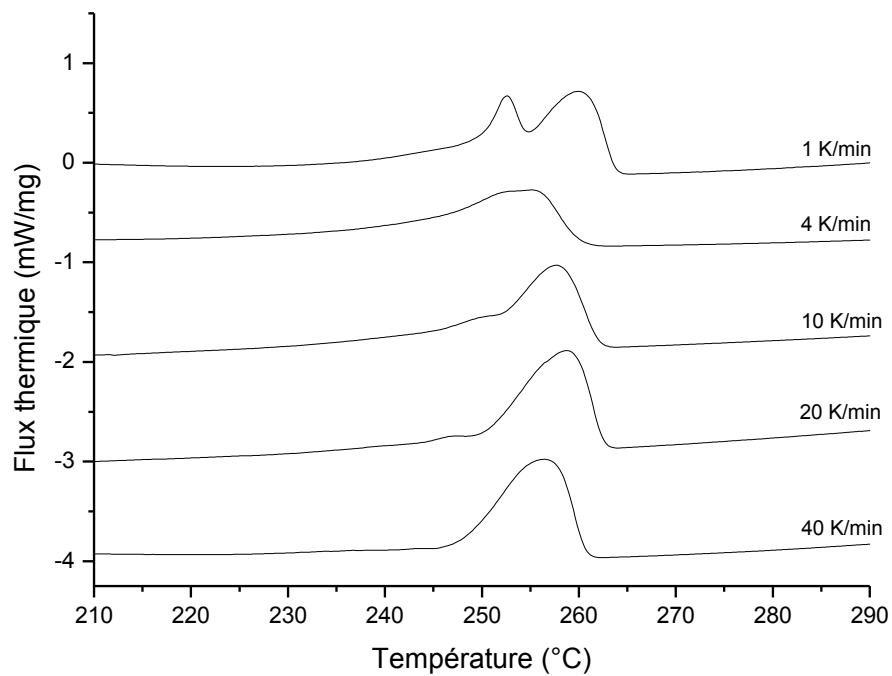


Figure 91: Thermogramme de fusion (10°C/min) après refroidissement à différentes vitesses du PA66-4

V.1.5.3 Graphes d'Hoffman-Weeks

Si nous traçons l'évolution de la température de fusion T_f en fonction de la température de cristallisation T_c (Figure 92, Figure 93 et Figure 94) et que nous extrapolons la courbe jusqu'à son intersection avec la droite $T_f = T_c$, nous devrions obtenir au point d'intersection la valeur de la température de fusion thermodynamique de la phase cristalline en question (méthode d'Hoffman-Weeks [HOFd]).

Nous obtenons les graphes suivants où l'on peut distinguer deux populations cristallines correspondant aux deux séries de pics de fusion analysés précédemment. La première population est présente pour toutes les vitesses de refroidissement (1 à 700°C/min) préalables au chauffage. La deuxième population est présente pour des vitesses de refroidissement préalables au chauffage comprises entre 1 et 40°C/min.

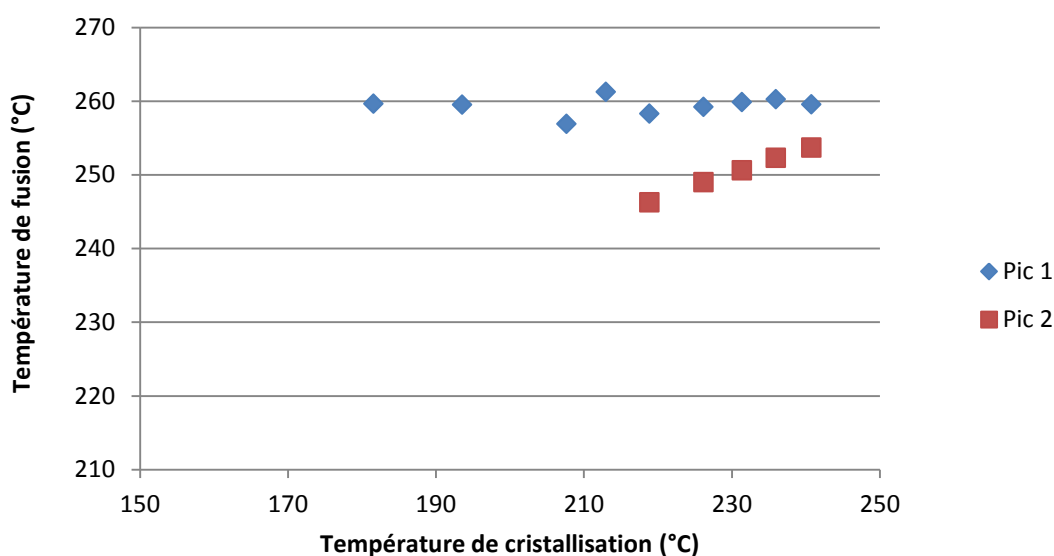


Figure 92: Graphes Hoffman Weeks $T_f = f(T_c)$ du PA66-6

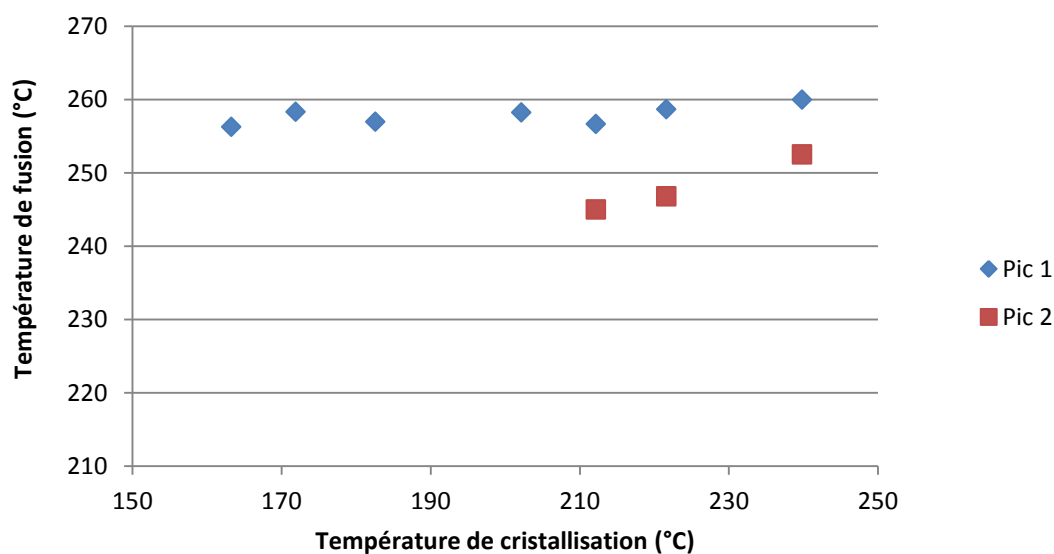


Figure 93 Graphes Hoffman Weeks $T_f = f(T_c)$ du PA66-4

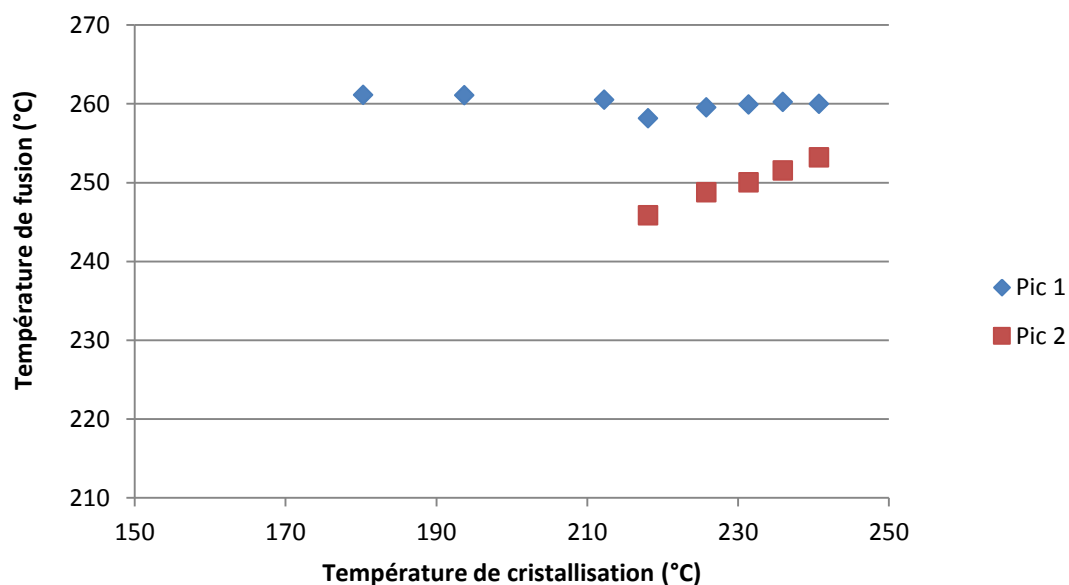


Figure 94: Graphes Hoffman Weeks $T_f = f(T_c)$ du PA66-2

Nous obtenons des températures de fusion thermodynamique suivantes :

	Intersection Pic1	Intersection Pic2
PA66-6	259.7	260.3
PA66-4	271.3	257.2
PA66-2	259.8	258.9

Tableau 15: Valeurs des températures à l'intersection des graphes $T_f = f(T_c)$ avec $T_f = T_c$

Si nous analysons les températures obtenues pour le pic 2 qui correspond à la structure originelle du PA66 nous obtenons des températures de fusion thermodynamique de 260.3 °C pour le PA66-6, 257.2 °C pour le PA66-4 et 258.9 °C pour le PA66-2. Ces valeurs sont trop faibles pour pouvoir être considérées comme celles de la fusion thermodynamique du PA66. Ainsi, Ramesh [RAM] a mesuré des températures de fusion de sphérolites négatifs allant jusqu'à 284°C. Par ailleurs, Stein Schreiber Lee [SCHa], en utilisant la méthodologie d'Hoffman-Weeks pour des cristallisations isothermes, a déterminé une valeur de 275.5°C pour des échantillons cristallisés pendant une heure et 292.5°C pour des échantillons cristallisés pendant 24 heures pour un PA66 de M_n égale à 18000 g/mol. Enfin, en utilisant une méthode différente (Gibbs-Thomson), certains auteurs proposent même une valeur de l'ordre de 301°C [SCHb].

Nous venons de voir que dans le cas du PA66 la température de fusion thermodynamique déterminée en utilisant la méthodologie d'Hoffman-Weeks va augmenter avec le temps de cristallisation, ces valeurs sont supérieures à celles que nous trouvons ce qui est logique vu que dans notre cas nous sommes dans le cas de cristallisation anisotherme.

L'utilisation de la méthodologie d'Hoffman-Weeks ne semble donc pas pertinente pour déterminer la température de fusion thermodynamique du PA66.

Il est ainsi possible que les températures de fusion obtenues pour le pic 2 soient liées au degré de perfection cristalline.

Nous allons maintenant compléter ces résultats par des analyses de diffraction de rayons X aux grands angles nous permettant de déterminer les phases en présence et le taux de cristallinité pour différentes vitesses de refroidissement.

V.1.6 Diffraction des rayons X aux grands angles

V.1.6.1 Analyse des diffractogrammes

La structure cristalline du PA66 a été présentée au Chapitre II (Figure 16). Il existe deux pics de diffraction de forte intensité pour cette structure : un pic autour de 20° résultant de la diffraction des plans (100) qui est lié à la distance inter-chaîne au sein des feuillets et un pic autour de 24° qui est la convolution de deux pics résultants de la diffraction des plans (110) et (010) qui sont liés à la distance inter-feuillets. On observe également un pic de faible intensité autour de 13° résultant de la diffraction des plans (002) lié au plan de repliement des chaînes dans la lamelle. Ces pics sont caractéristiques de la phase α du PA66.

On remarque, d'après la figure suivante, que la position de l'angle de diffraction du pic (100) ne varie presque pas avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement pour les trois grades étudiés. Néanmoins, pour le PA66-2, son intensité diminue alors qu'elle, augmente puis diminue pour le PA66-4. Cette même intensité reste stable pour le PA66-6 tout en étant inférieure à celle des deux autres grades. L'angle de diffraction des pics (110) et (010) ainsi que son intensité diminuent légèrement avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement pour les trois grades. L'intensité de ce pic est plus faible pour le PA66-4. La géométrie des échantillons peut varier sensiblement d'un essai à l'autre, l'intensité des pics peut donc être impactée par cette différence de géométrie contrairement à la position angulaire des pics de diffraction qui n'est pas affectée. Ainsi, la structure en feuillets constituée par les chaînes liées entre elles par des liaisons hydrogène semble bien conservée avec l'augmentation de surfusion. En revanche, la distance inter-feuillet semble impactée par l'augmentation de la vitesse de refroidissement.

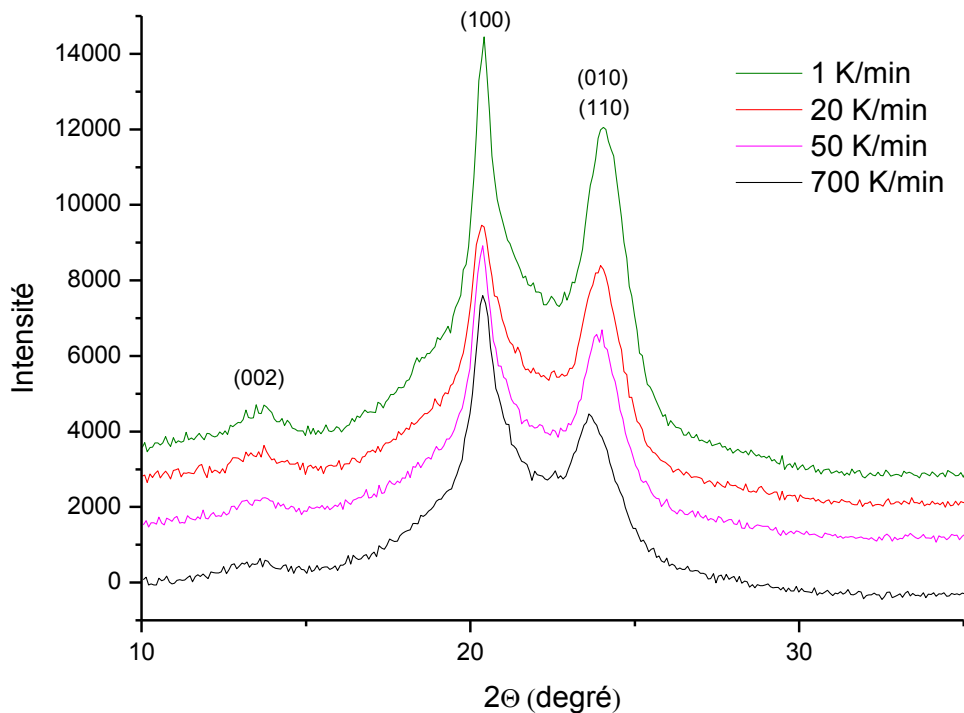


Figure 95: Diffractogrammes X pour le PA66-2 pour différentes vitesses de refroidissement

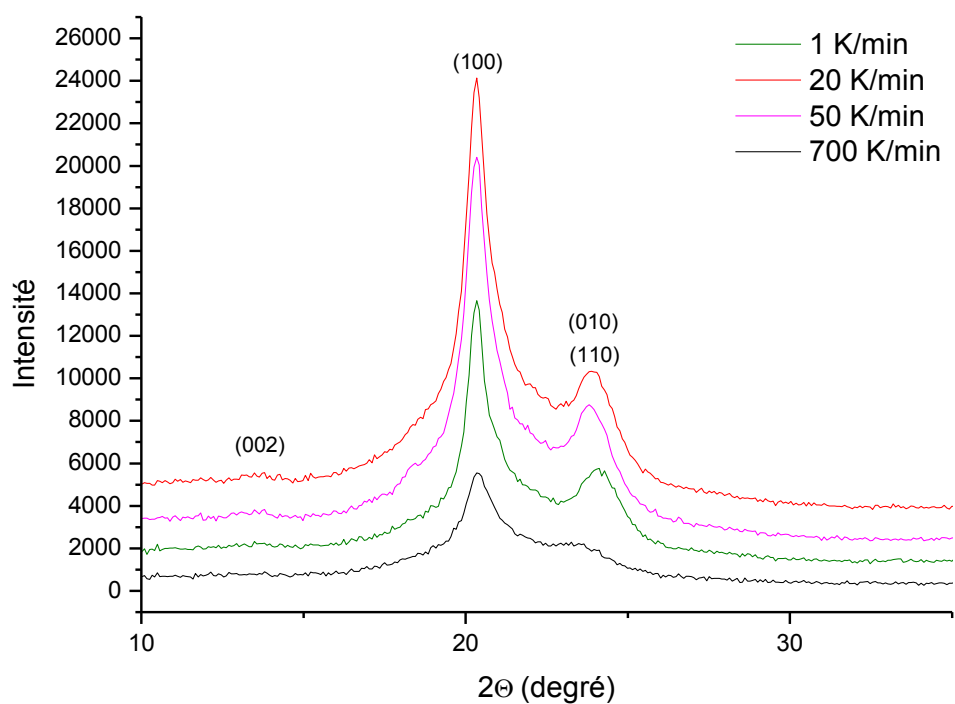


Figure 96: Diffractogrammes X pour le PA66-4 pour différentes vitesses de refroidissement

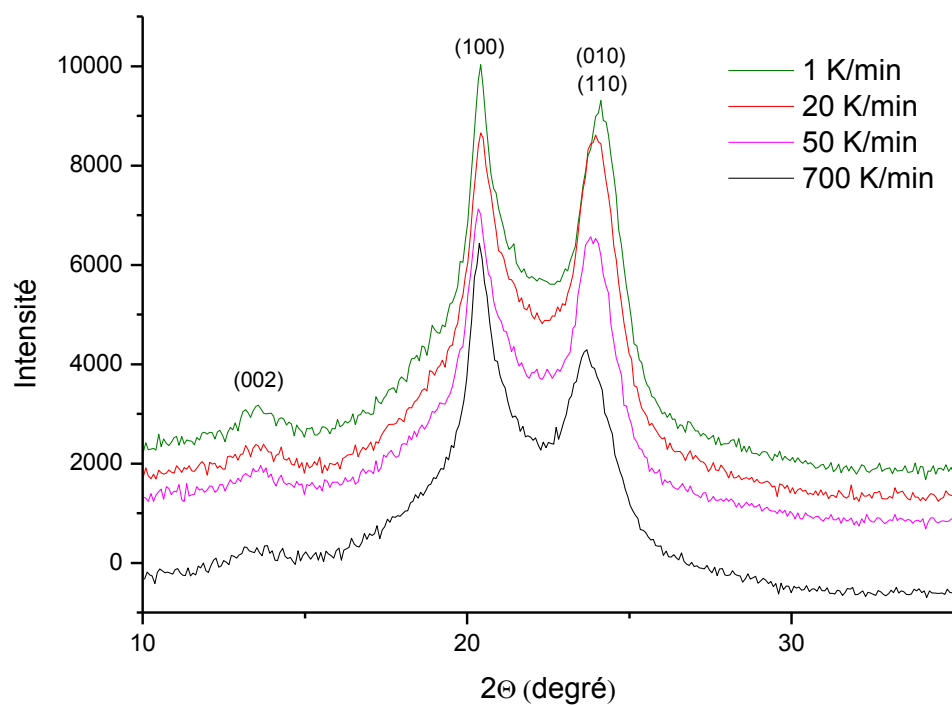


Figure 97: Diffractogrammes X pour le PA66-6 pour différentes vitesses de refroidissement

V.1.6.2 Déconvolution des diffractogrammes

Nous avons utilisé le logiciel Highscore pour déconvoluer les diffractogrammes. Nous avons ainsi pu déterminer les angles de diffraction, l'intensité des pics ainsi que les surfaces des contributions cristallines et amorphe.

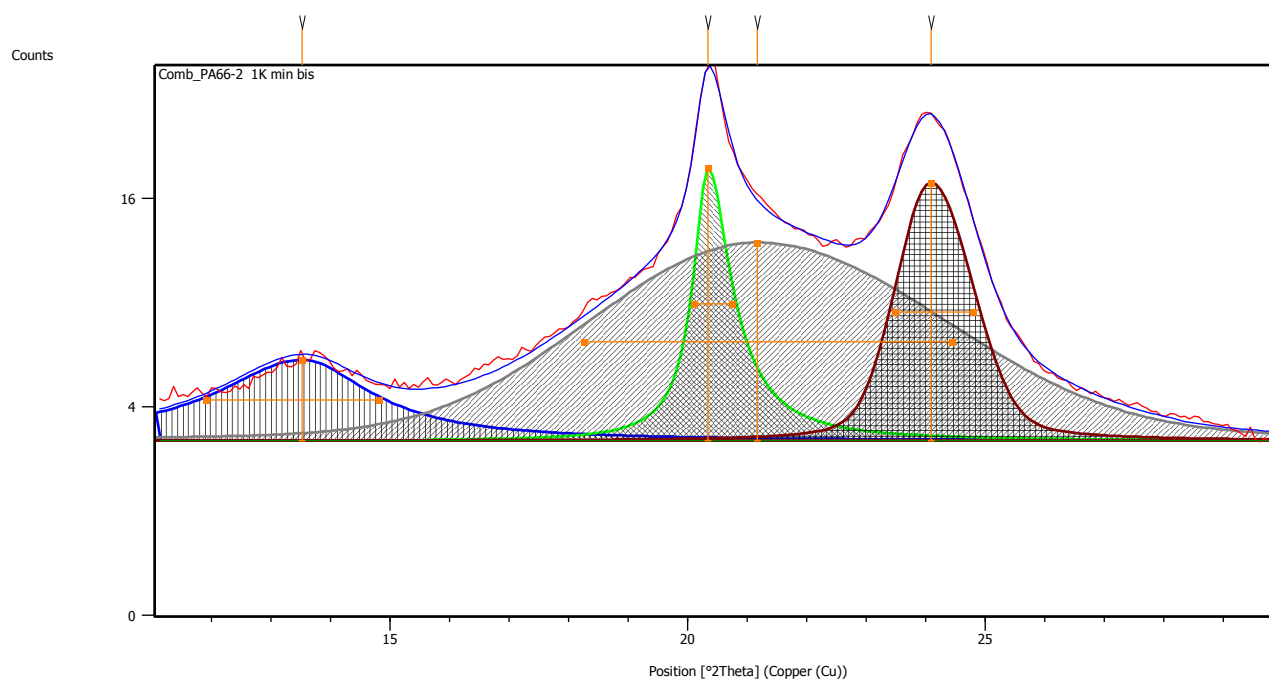


Figure 98: Déconvolution d'un diffractogramme du PA66-2

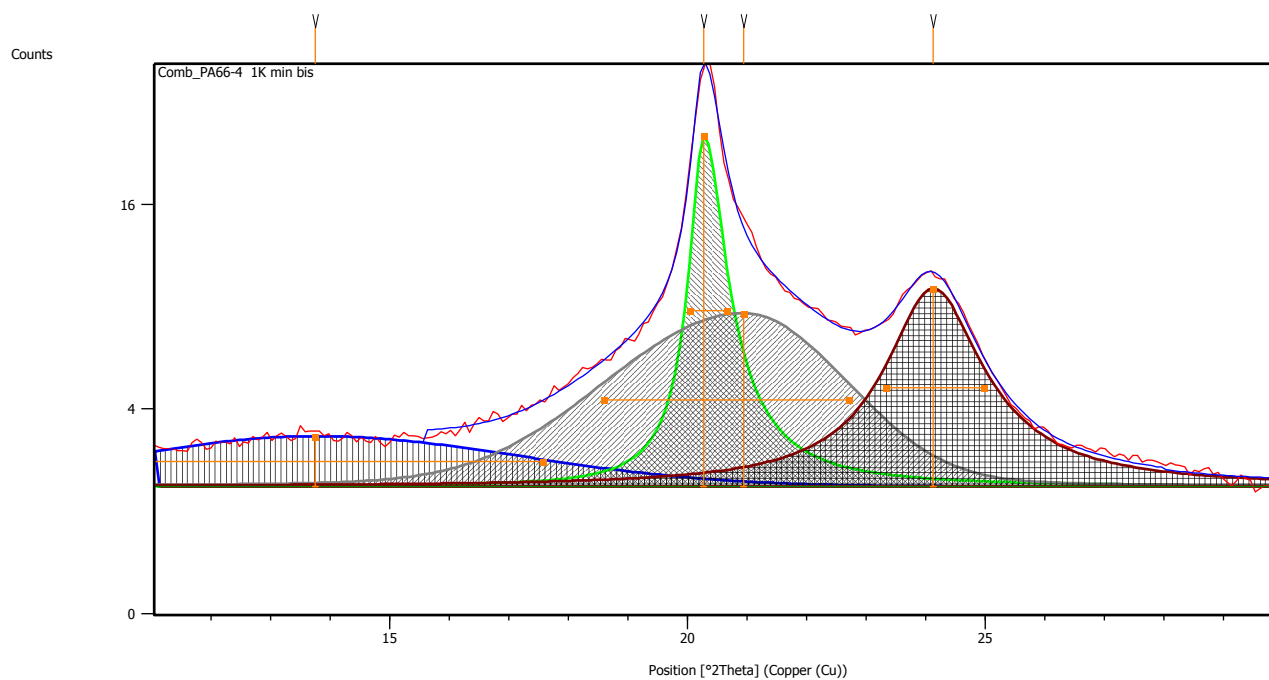


Figure 99: Déconvolution d'un diffractogramme du PA66-4

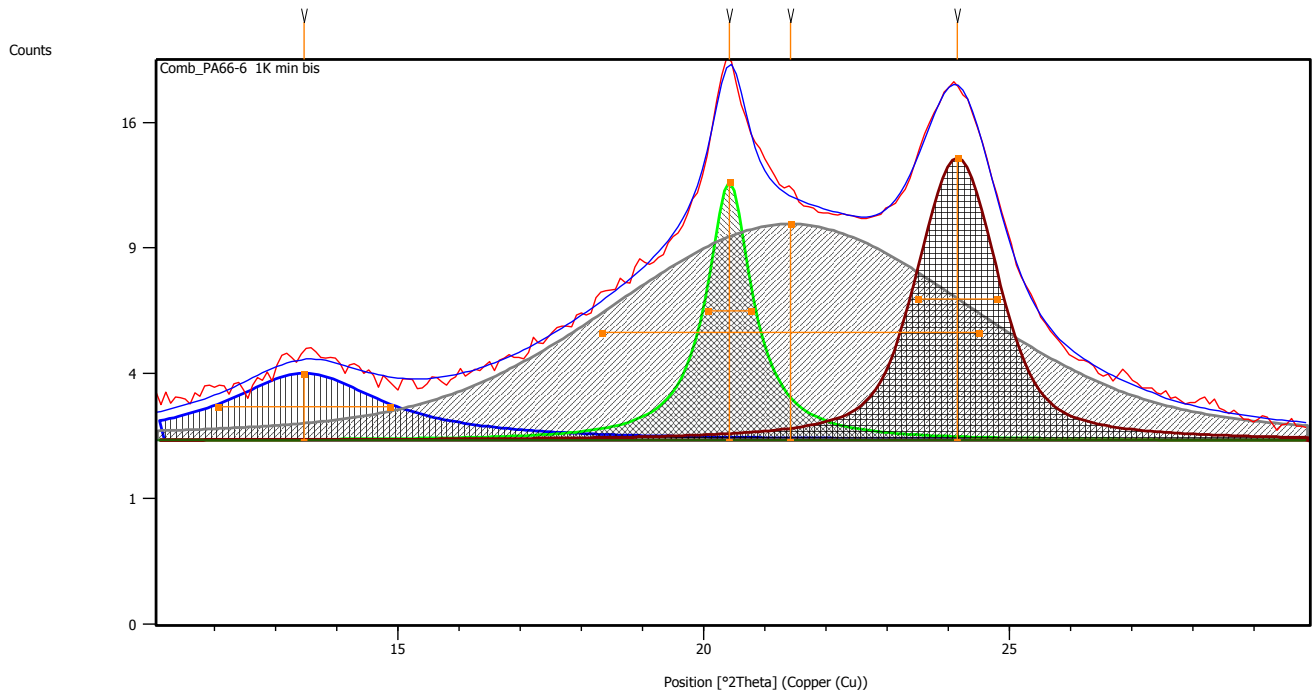


Figure 100: Déconvolution d'un diffractogramme du PA66-6

V.1.6.3 Détermination du taux de cristallinité

Méthode d'Hermans et Weidinger

Hermans et Weidinger [HER] supposent que la surface occupée par les pics cristallins I_c est proportionnelle au taux de phase cristalline (X_c) et que la surface occupée par le halo amorphe I_a est proportionnelle au taux de phase amorphe ($1 - X_c$) avec :

$$I_c = p X_c \quad \text{Équation 52}$$

et

$$I_a = q(1 - X_c) \quad \text{Équation 53}$$

Il vient alors

$$I_a = q - \frac{q}{p} I_c \quad \text{Équation 54}$$

Ainsi, en traçant I_a en fonction de I_c pour des échantillons ayant différents taux de cristallinité, nous devrions obtenir une droite dont la pente est $-\frac{q}{p}$.

L'Équation 52 et l'Équation 53 nous donnent ainsi accès au taux de cristallinité :

$$X_c = \frac{1}{1 + \frac{p}{q} \frac{I_a}{I_c}} \quad \text{Équation 55}$$

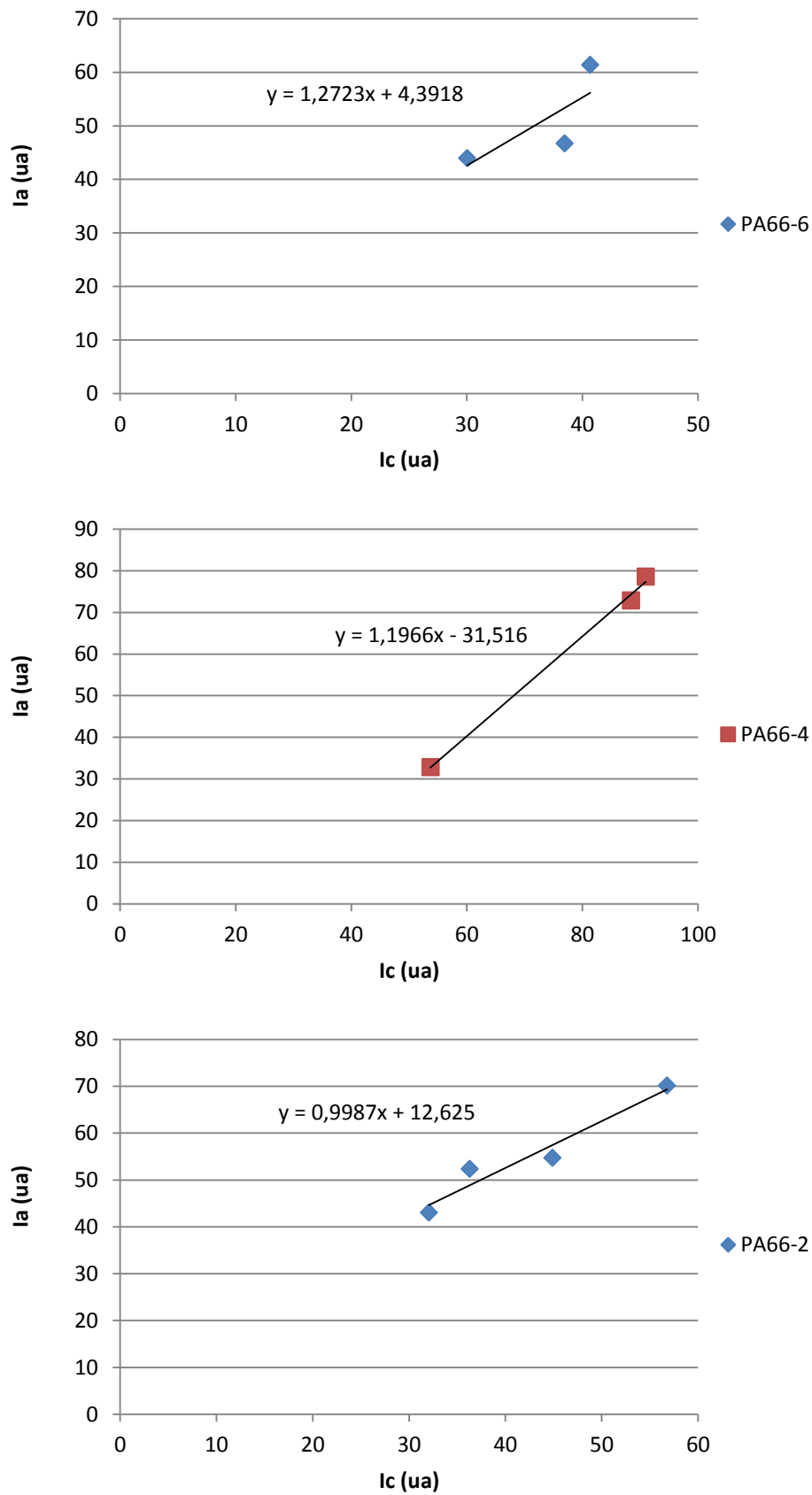


Figure 101 : Evolution de I_a en fonction I_c pour les trois grades de PA66

La pente des droites est positive alors qu'elle devrait être négative. Cette méthode n'est pas pertinente dans notre cas, nous allons donc faire le rapport des surfaces amorphe et cristallines.

Rapport des surfaces amorphe et cristallines

Ici nous calculons le taux de cristallinité comme le rapport des surfaces des pics cristallins sur la surface totale des pics cristallins et du halo amorphe :

$$X_c = \frac{A_{(002)} + A_{(100)} + A_{(010)(110)}}{A_{\text{amorphe}} + A_{(002)} + A_{(100)} + A_{(010)(110)}}$$

Équation 56

Nous obtenons des taux de cristallinité supérieurs à ceux déterminés en DSC au chapitre V.1.2 (Figure 102). Par ailleurs, si pour le PA66-6 on mesure bien une augmentation du taux de cristallinité entre 1 et 50°C/min comme nous avons pu l'observer en DSC, ce n'est pas le cas du PA66-2 et du PA66-4. Le taux de cristallinité diminue entre 50°C/min et 700°C/min pour le PA66-4 et pour le PA66-6, tandis que l'on observe une légère augmentation du taux de cristallinité du PA66-2.

Magnet [MAG] a mis en évidence une influence notoire de la proportion de zone transcristalline dans l'échantillon sur l'intensité des pics. Ceci pourrait expliquer la faiblesse de la diffraction des plans (110)(010) pour le PA66-4 qui est très transcristallin.

Ainsi la détermination du taux de cristallinité à partir des essais de DSC semble plus fiable que celle à partir des diffractogrammes X.

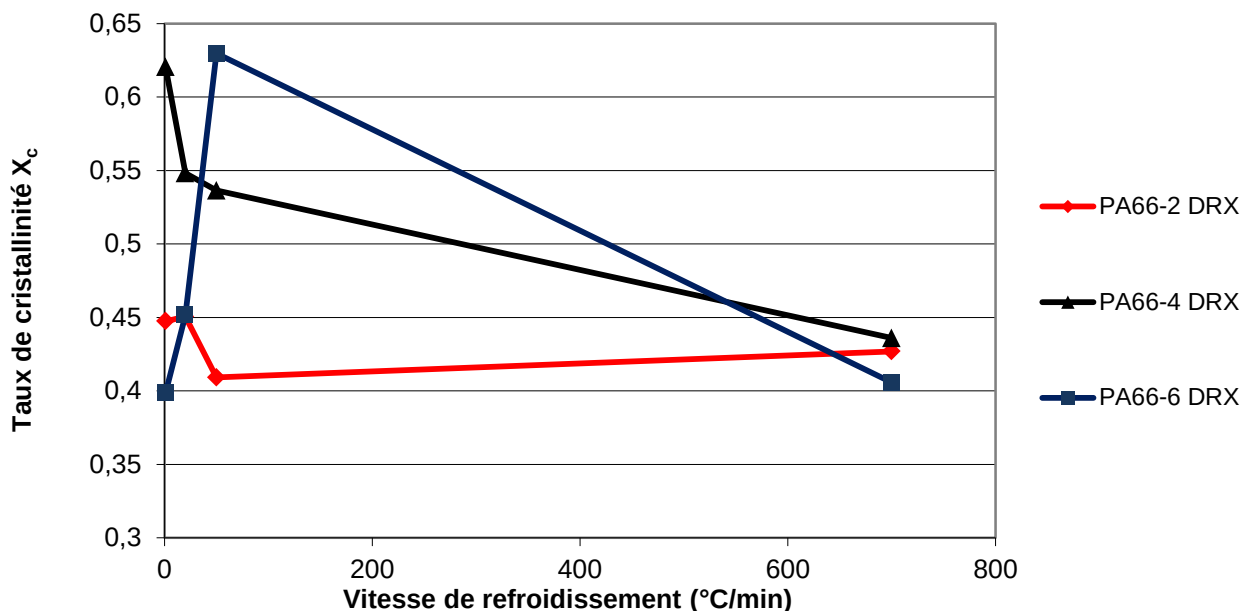


Figure 102 : Taux de cristallinité obtenu par la méthode de rapports de surfaces

Nous récapitulons dans le Tableau 16 les résultats obtenus par diffractométrie des rayons X aux grands angles.

Grade	Vitesse de refroidissement (°C/min)	2 Θ (002) (°)	2 Θ (100) (°)	2 Θ (010) (110) (°)	Intensité (002) (coups)	Intensité (100) (coups)	Intensité (010) (110) (coups)	X _c Rapport de surface
PA66-2	1	14	20.33	24.1	3	16	14	0.45
	20	14	20.33	24	1	11	11	0.45
	50	13	20.36	24	2	11	9	0.41
	700	13.3	20.41	23.8	1	12	6	0.43
PA66-4	1	14	20.26	24.1	1	20	9	0.62
	20	14	20.29	24	2	34	7	0.55
	50	13.27	20.28	23.93	2	31	10	0.54
	700	-	20.4-	23.5-	-	8	3	0.43
PA66-6	1	13.5	20.42	24.14	2	10	12	0.40
	20	13.3	20.45	24.02	2	10	11	0.45
	50	13	20.4	23.9	2	10	8	0.63
	700	14	20.3	23.7	2	9	6	0.40

Tableau 16 : Récapitulatif des résultats obtenus en WAXD

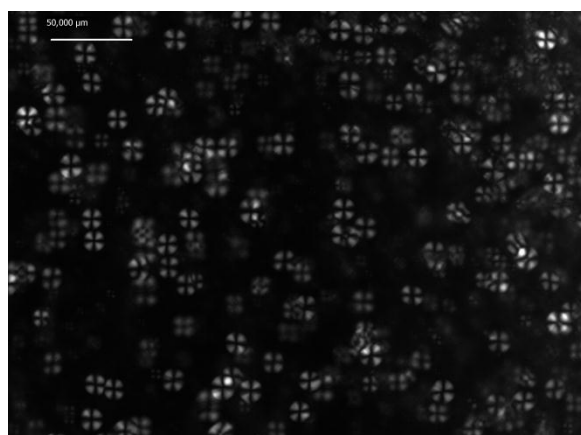
V.2 Morphologies

L'observation de coupes microtomiques des échantillons étudiés en DSC permettra de relier les morphologies aux vitesses de refroidissement appliquées aux différents grades de PA66.

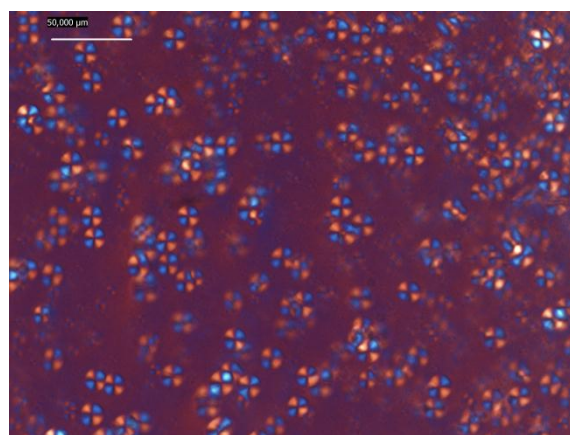
V.2.1 Trempe d'un échantillon

Un film de PA66-6 a été porté à 300°C puis trempé dans de l'eau à température ambiante. Nous observons l'échantillon post mortem (Figure 103).

Nous observons de nombreux sphérolites d'environ 10 μm de diamètre. L'insertion d'une lame de gypse nous permet de constater que tous ces sphérolites sont positifs.



(a)



(b)

Figure 103: a) Prises de vue au microscope en lumière polarisé d'un échantillon de PA66 trempé à l'eau a) sans lame de gypse, b) avec lame de gypse

V.2.2 Coupes microtomiques des échantillons DSC

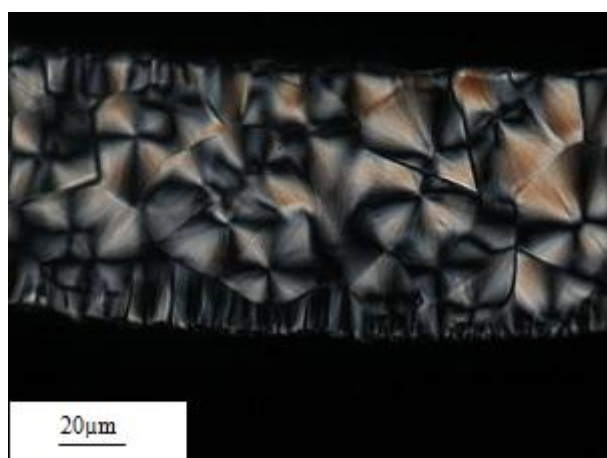
Les coupes ont été réalisées à l'aide d'un microtome à lame de verre. Nous avons utilisé un microscope Leica DMRX équipé d'une caméra CCD, en mode analyseur et polariseur croisés.

Dans tous nos échantillons, nous observons des zones transcristallines, commençons donc par rappeler ce qu'est la transcristallinité [FRE]. Dans plusieurs cas, la cristallisation des polymères se fait à partir de corps extérieurs tels que les outils de mise en forme (moules, rouleaux), les outils de laboratoires (lames de verre, capsules de DSC), les charges (e.g., CaCO_3), les renforts (fibres synthétiques ou naturelles) ou d'agents nucléants qui servent justement à promouvoir la germination. Il va alors y avoir une compétition entre la germination propre au polymère ou germination de volume et la germination amorcée sur des surfaces extérieures ou germination de surface. On va distinguer trois types de comportement : (i) inactivité des surfaces : on observe uniquement l'apparition de sphérolites de volume ; (ii) activité moyenne des surfaces : des demi-sphérolites apparaissent et croissent à partir des germes de surface, (iii) forte activité des surfaces : de nombreux germes vont être activés en surface et vont donner naissance à de nombreuses entités semi-cristallines dont la croissance latérale sera limitée par celle de ses voisines. Ces entités vont alors croître perpendiculairement à la surface formant ce que l'on appelle des zones transcristallines.

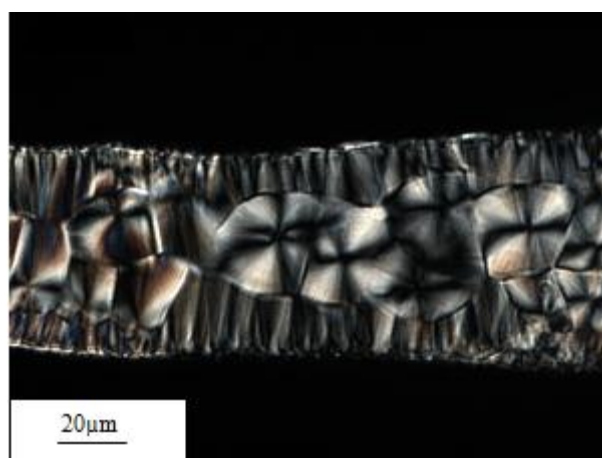
Lorsque l'on observe les coupes microtomiques d'environ $10\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur du PA66-6 et du PA66-2, on se rend compte que les morphologies sont similaires (Figure 104 et Figure 105).

Nous avons deux zones transcristallines de part et d'autre de l'échantillon d'une épaisseur inférieure à $20\text{ }\mu\text{m}$, dues au contact polymère-capsule DSC en aluminium [BILb]. Au centre de l'échantillon nous avons des entités sphérolitiques. Le nombre de ces sphérolites semble augmenter et leur taille diminuer avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement. Ceci est beaucoup plus clair pour le PA66-2 que pour le PA66-6. Par ailleurs, pour ces deux grades l'épaisseur de la zone transcristalline évolue peu entre les différents échantillons, la croissance de ces zones semble contrainte par l'apparition de la cristallisation de volume. On peut également noter que l'échantillon de PA66-6 refroidi à $700^\circ\text{C}/\text{min}$ (Figure 104 a) possède une zone transcristalline supérieure presque inexistante ceci est probablement dû à un mauvais contact entre le polymère et le couvercle de la capsule DSC.

Ainsi, soit le caractère linéaire / branché n'a pas d'influence sur la cristallisation de nos polymères soit la linéarité compense l'augmentation de masse molaire du PA66-2 par rapport au PA66-6. Néanmoins, la masse molaire semble avoir un effet plus important que le caractère branché ou linéaire de nos polymères.



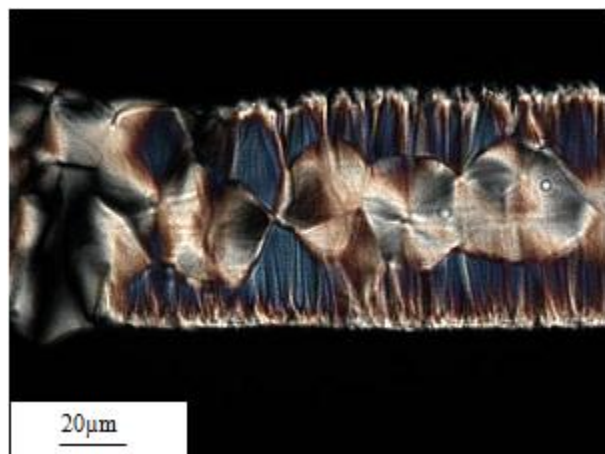
(a) $700^\circ\text{C}/\text{min}$



(b) $400^\circ\text{C}/\text{min}$

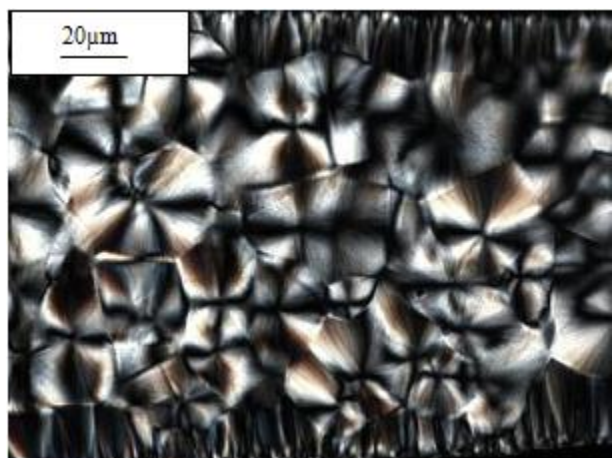


(c) 300°C/min

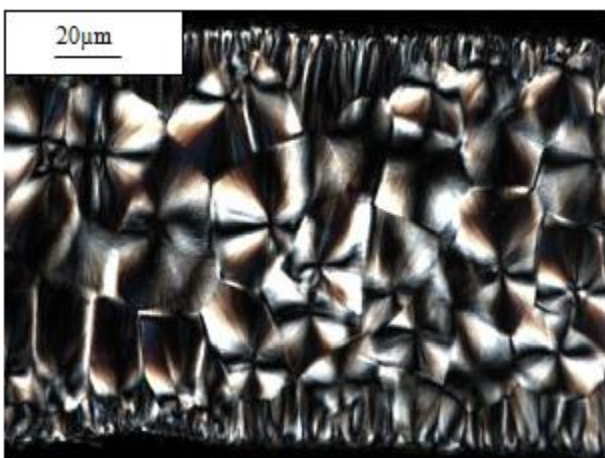


(d) 100°C/min

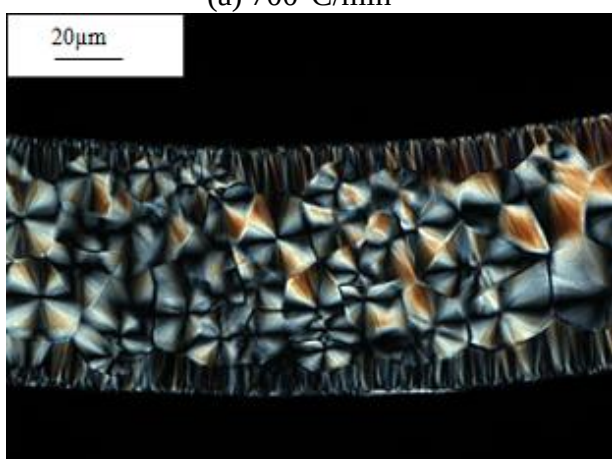
Figure 104: Micrographies de coupes microtomiques de PA66-6 après refroidissement en DSC à a) 700°C/min, b) 400°C/min, c) 300°C/min, d) 100°C/min.



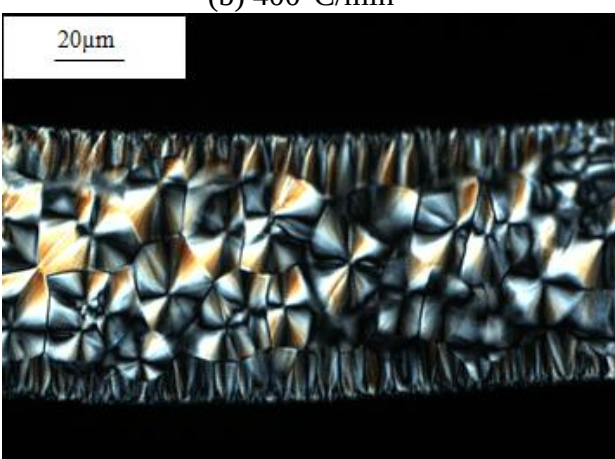
(a) 700°C/min



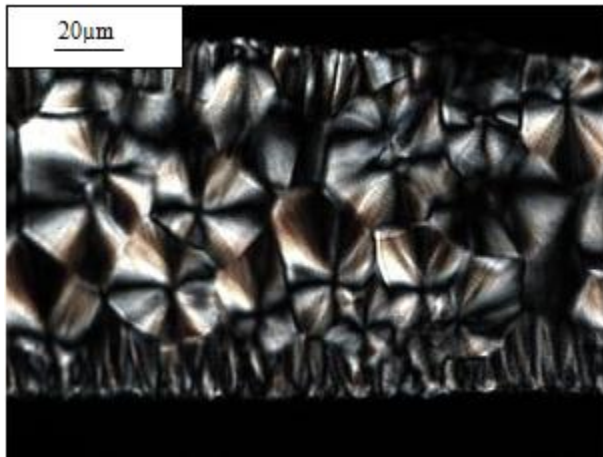
(b) 400°C/min



(c) 300°C/min



(d) 100°C/min



(e) 50°C/min

Figure 105: Micrographies de coupes microtomiques de PA66-2 après refroidissement en DSC à a) 700°C/min, b) 400°C/min, c) 300°C/min, d) 100°C/min, e) 50°C/min

Pour les coupes microtomiques du PA66-4, (Figure 106) nous observons des échantillons complètement transcrystallins pour les plus grandes vitesses de refroidissement (600 et 400°C/min) avec une frontière transcrystalline au centre de l'échantillon. Pour des vitesses de refroidissement inférieures (200°C/min et 50°C/min) nous observons l'apparition de quelques sphérolites dans la partie centrale de l'échantillon. Ceci est vraisemblablement dû à l'épaisseur des échantillons qui est légèrement plus grande que celle des précédents. On va ainsi donner l'opportunité aux germes de volume d'apparaître et de croître. Cette transcrystallinité importante pourrait expliquer la valeur du coefficient d'Avrami proche de 2, que nous avons déterminée précédemment.

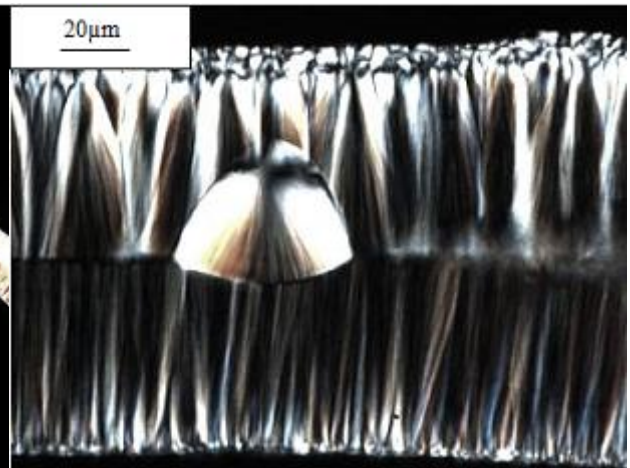
Nous pouvons observer dans plusieurs échantillons la présence de trois zones, à savoir les zones transcrystallines partant de la surface de l'échantillon, une zone qui s'apparente aux zones transcrystallines précédentes, mais dont la croissance démarre dans l'épaisseur de l'échantillon. et enfin une zone sphérolitique.

La présence de cette zone transcrystalline de volume est difficile à expliquer : A quoi est due la population de germes à son origine ? S'agit-il d'une zone cisailée pendant la préparation des échantillons dont la mémoire thermomécanique n'aurait pas été correctement effacée ? Il serait également intéressant d'évaluer l'importance des gradients thermiques dans l'épaisseur des échantillons.

Si l'on observe la Figure 106 d, nous pouvons dire au vu des épaisseurs des différentes zones que les deux zones transcrystallines de surface ainsi que la zone « transcrystalline » de volume sont apparues au même moment. Cette dernière bloque la croissance de la zone transcrystalline de surface inférieure. Puis, un sphérolite est apparu au centre de l'échantillon, sa croissance est bloquée par la croissance de la zone transcrystalline de surface supérieure et par croissance de la zone transcrystalline de volume.



(a) 600°C/min



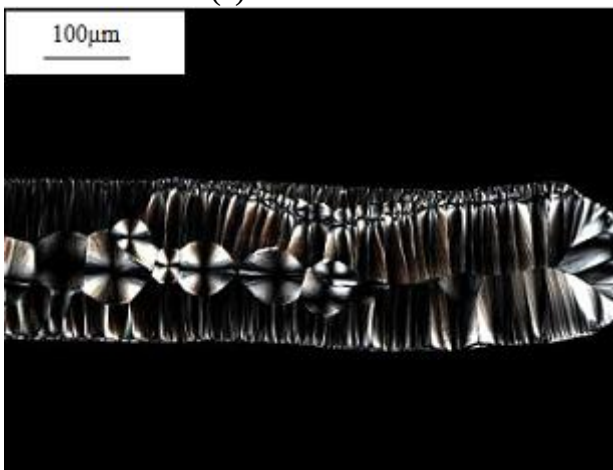
(b) 600°C/min



(c) 400°C/min



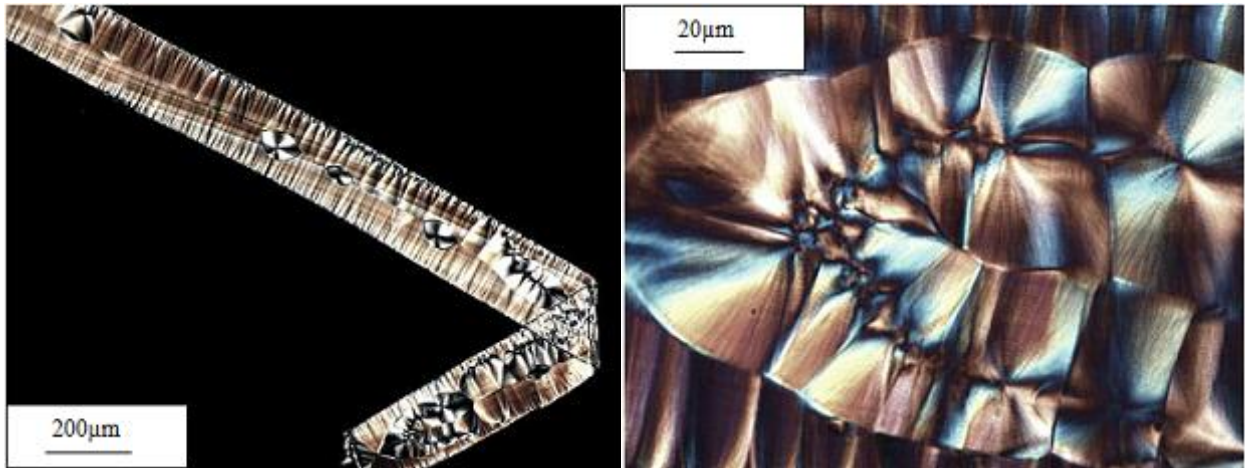
(d) 400°C/min



(e) 200°C/min



(f) 200°C/min

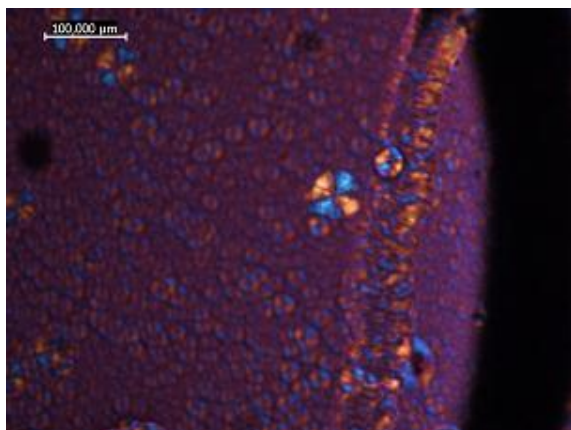


(g) 50°C/min

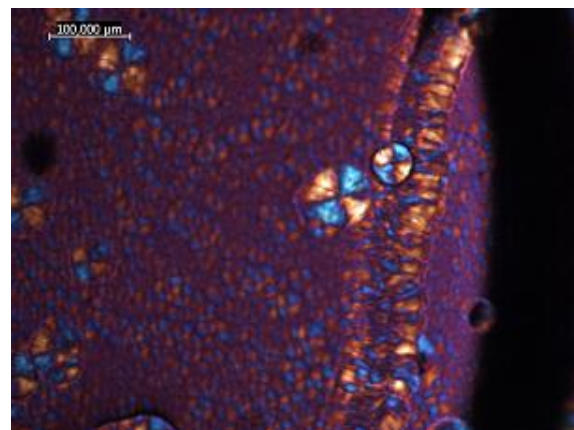
(h) 50°C/min

Figure 106: Micrographies de coupes microtomiques de PA66-4 après refroidissement en DSC à a) et b) 600°C/min, c) et d) 400°C/min, e) et f) 200°C/min, g) et h) 50°C/min.

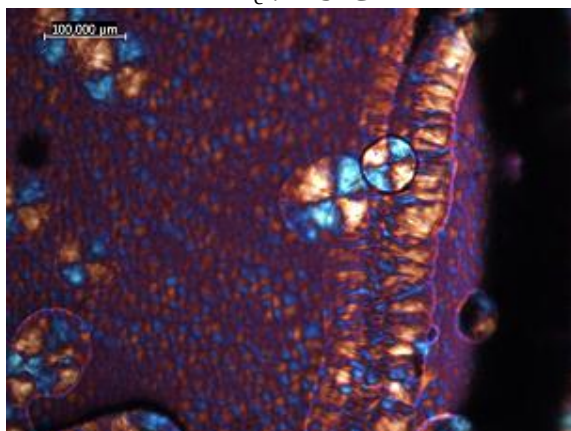
Pour illustrer notre propos nous avons pu lors d'une expérience de cristallisation anisotherme en platine chauffante observer l'apparition d'une zone transcrystalline de volume et observer sa croissance ainsi que la rencontre avec un sphérolite de volume (Figure 107).



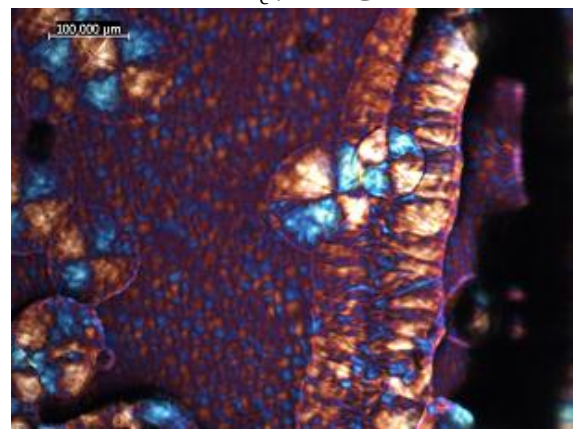
$T_c : 229^{\circ}\text{C}$



$T_c : 227^{\circ}\text{C}$



$T_c : 225^{\circ}\text{C}$



$T_c : 223^{\circ}\text{C}$

Figure 107 : Prises de vue au microscope optique en lumière polarisée et lame de gypse de sphérolites de PA66-4 en cours de croissance en platine chauffante à vitesse de refroidissement constante à 20°C/min

En cristallisation isotherme réalisée entre lamelles de verre traitées, seul le PA66-4 présentait des zones transcristallines contrairement aux cristallisations anisothermes en capsule aluminium où les trois grades de PA66 présentent des zones transcristallines. Ainsi, on peut attribuer un caractère plus nucléant à l'aluminium qu'aux lamelles de verre traitées. Par ailleurs, le PA66-4 se distinguait déjà en cristallisation isotherme par une propension à la transcristallinité plus importante que les deux autres PA66 malgré le traitement des lamelles de verre.

V.3 Vitesse de croissance des sphérolites : G

V.3.1 Mesure des vitesses de croissance en cristallisation anisotherme en platine chauffante

Nous avons réalisé des cristallisations anisothermes du PA66-4 en platine chauffante à des vitesses de refroidissement constantes de 10 et 20°C/min. Nous pouvons ainsi mesurer l'évolution du rayon des sphérolites au cours du temps et en déduire les vitesses de croissance G:

$$G = \frac{dR}{dt}$$

Équation 57

avec dR : l'accroissement du rayon entre deux images
et dt le temps écoulé entre la prise de vue de deux images

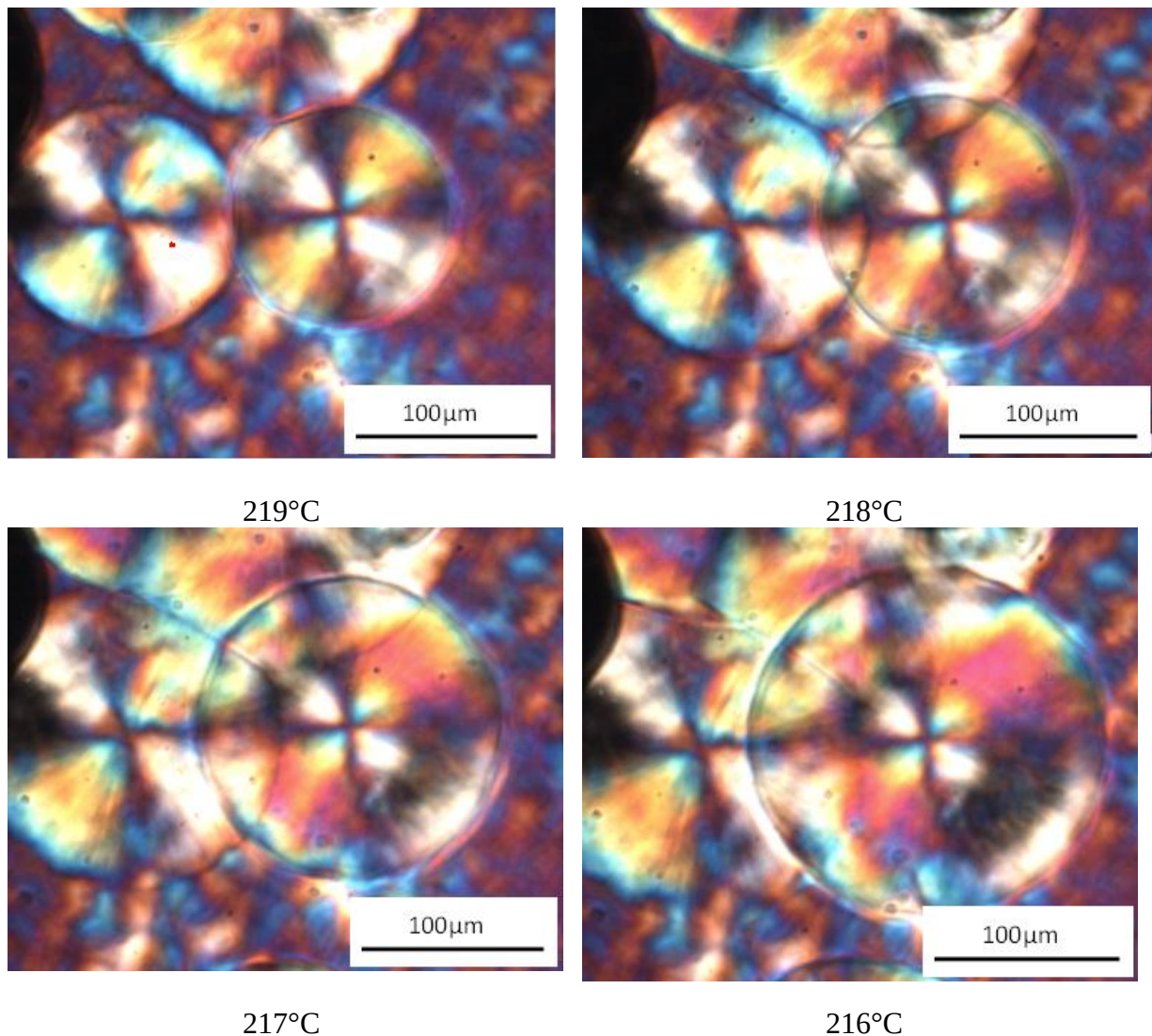


Figure 108: Prises de vue au microscope optique en lumière polarisée et lame de gypse de sphérolites de PA66-4 en cours de croissance en platine chauffante à vitesse de refroidissement constante à 10°C/min

Nous obtenons une dispersion importante sur l'évolution du rayon des sphérolites et donc sur les mesures des vitesses de croissance. On peut par ailleurs voir que G évolue de manière exponentielle en fonction de la température de cristallisation (Figure 109 et Figure 110).

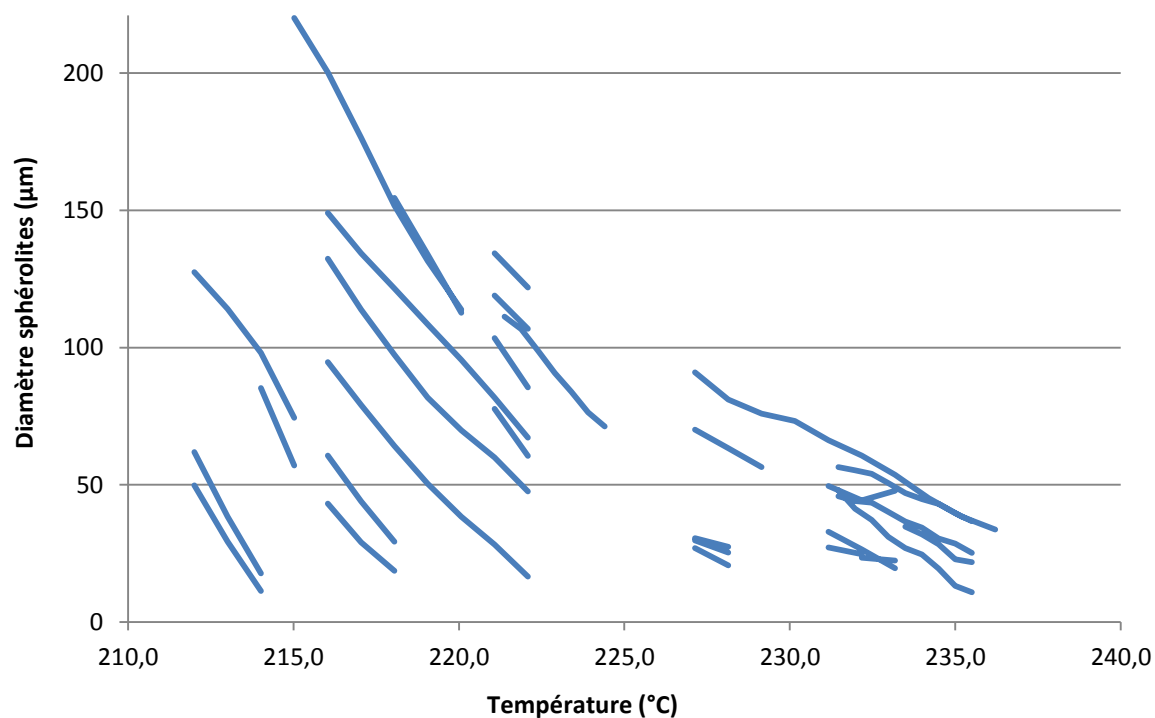


Figure 109: Evolution du diamètre des sphérolites en fonction de la température de cristallisation

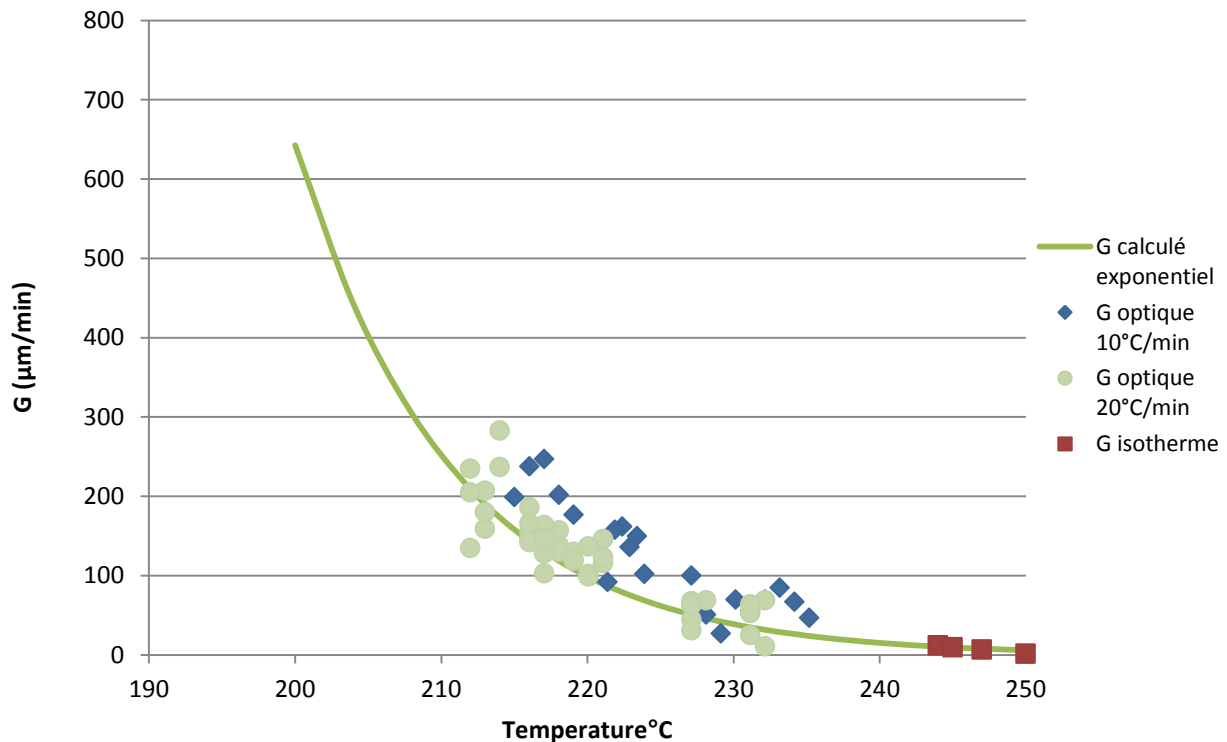


Figure 110: Vitesse de croissance sphérolitique en fonction de la température de cristallisation

La détermination de la vitesse de croissance en platine chauffante dans le cas de cristallisation anisotherme se révèle imprécise avec une dispersion importante des résultats.

Nous utilisons maintenant la présence de transcristallinité pour évaluer la vitesse de croissance G à partir des thermogrammes de cristallisation.

V.3.2 Mesure des vitesses de croissance en DSC

La présence de transcristallinité perturbe les exothermes de cristallisation, on va ainsi observer un épaulement aux plus hautes températures de cristallisation lié à la cristallisation de surface. Les travaux de N. Billon et al. ont permis d'exploiter cette « perturbation » pour en extraire des paramètres de la cristallisation comme la vitesse de croissance [BILb]. Nous allons donc tirer parti du caractère très transcristallin du PA66-4 pour mesurer de manière indirecte la vitesse de croissance G à partir des thermogrammes de cristallisation. Pour cela, nous supposons qu'à partir d'un certain niveau de transformation ($15\% < \alpha < 30\%$) la croissance cristalline peut s'assimiler à deux fronts rectilignes formés par les deux zones transcristallines de part et d'autre de l'échantillon, qui avancent l'une vers l'autre.

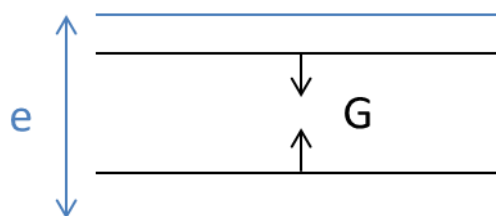


Figure 111: Schéma du film polymère avec ces deux fronts de croissance rectilignes formés par les deux zones transcristallines

La fraction volumique transformée α est donnée par

$$\alpha(t) = \frac{2}{e} \int_0^t G(u) du$$

Équation 58

et:

$$T_p e \frac{d\alpha}{dT} = 2G(T)$$

Équation 59

avec T: la température, T_p : la vitesse de refroidissement et e: l'épaisseur de l'échantillon

Les valeurs expérimentales de $0.5 T_p e \frac{d\alpha}{dT}$ nous donnent donc la vitesse de croissance $G(T)$.

Nous traçons ainsi l'évolution de G déterminé par la méthode de Billon et al. et nous la comparons aux vitesses de croissance déterminées en platine chauffante. Il est difficile de comparer ces résultats vu la dispersion sur les mesures en platine chauffante. Néanmoins ces valeurs tendent à être supérieures à celles obtenues par la méthode indirecte.

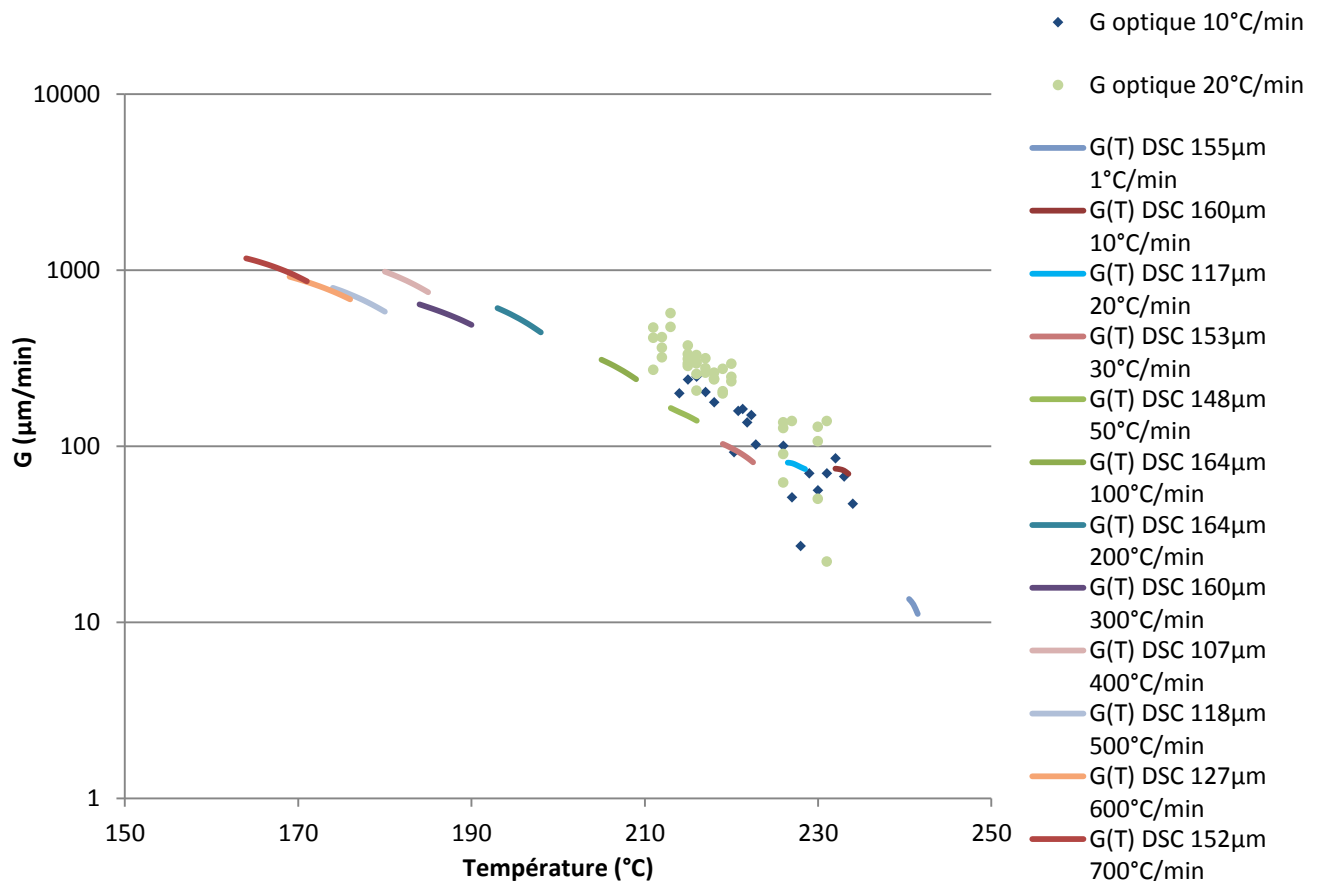


Figure 112: Vitesses de croissance G déterminées à partir du formalisme de Billon, comparaison aux vitesses de croissance obtenues en cristallisation anisotherme en platine chauffante

Nous avons comparé le maximum des vitesses de croissance déterminé à partir des essais DSC pour chaque vitesse de refroidissement à celles disponibles dans la littérature [SCHb] (Figure 113). Nous avons une bonne concordance entre nos données et la littérature ce qui valide cette démarche.

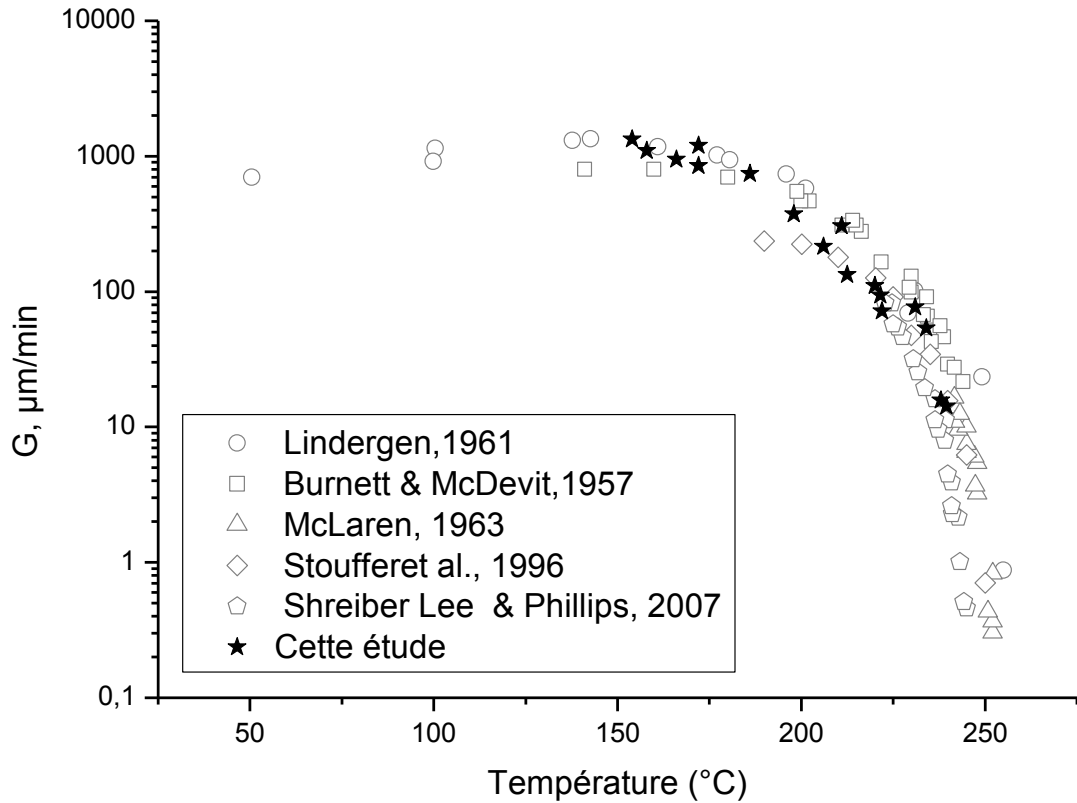


Figure 113: Vitesse de croissance du PA66-4 en fonction de la température. Comparaison de nos résultats (étoiles) aux données de la littérature pour le PA66.

V.3.3 Détermination de K_g et $\ln G_0$ selon le formalisme d' Hoffman et Lauritzen

Nous utilisons maintenant les valeurs de vitesses de croissance déterminées par l'analyse des essais DSC pour déterminer les paramètres G_0 et K_g de la loi de thermodépendance proposée par Hoffman et Lauritzen [HOFb] :

$$G = G_0 \cdot \exp \left[\frac{-U^*}{R(T - T_\infty)} \right] \cdot \exp \left[\frac{-K_g}{T \cdot \Delta T} \right]$$

Équation 60

qui peut s'écrire sous forme logarithmique :

$$\ln G + \frac{U^*}{R(T - T_\infty)} = \ln G_0 - \frac{K_g}{T \cdot \Delta T}$$

Équation 61

Nous traçons donc l'évolution de $\ln G + \frac{U^*}{R(T - T_\infty)}$ en fonction de $\frac{1}{T \cdot \Delta T}$, avec les valeurs de T_m^0 , T_∞ et R indiquées dans le Tableau 17.

T_m^0 (°C)	T_∞ (°C)	R (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	U^* (J/mol)
301	30	8.314	6270

Tableau 17: Paramètres utilisés pour l'interprétation des vitesses de croissance selon le formalisme d'Hoffman et Lauritzen

$U^* = 6270$ J/mol pour de nombreux polymères.

Nous n'observons pas de changement de pente, et donc de changement de régime de croissance pour ces paramètres et dans la gamme de température étudiée (Figure 114). Cela conduit à un seul jeu de paramètres K_g et $\ln G_0$ (Tableau 18).

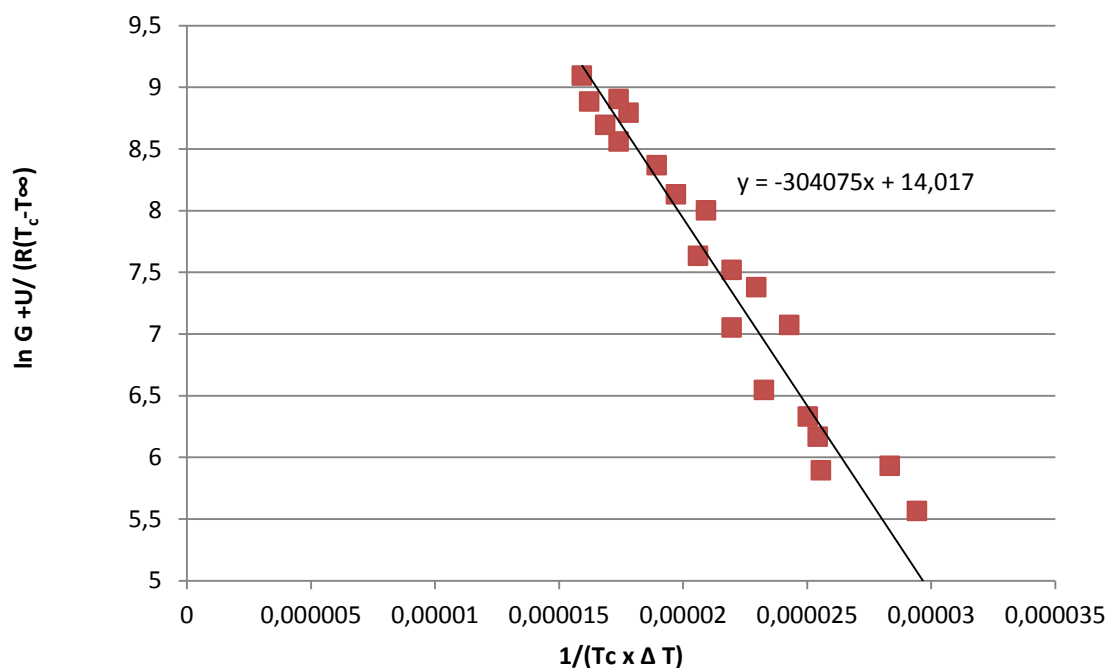


Figure 114: Interprétation des vitesses de croissance selon le formalisme d'Hoffman et Lauritzen

K_g (K ²)	$\ln G_0$
304075	14.02

Tableau 18: Valeurs de K_g et $\ln G_0$ déterminés selon le formalisme d'Hoffman et Lauritzen

V.3.4 Détermination du régime de croissance - test Z

Pour déterminer le régime de croissance, nous avons utilisé le test Z, qui a été détaillé au chapitre précédent. La substitution de X par K_g indique une valeur de L inférieure à 0.3 nm. Cette valeur n'est pas en accord avec ce que l'on peut attendre. En revanche, la substitution de X par $2K_g$ résulte en une largeur L supérieure à 3 nm, qui semble plus conforme à la réalité. Nous pouvons donc dire que nous nous trouvons, pour la gamme de température étudiée, dans le régime de croissance II, où il y a compétition entre dépôt de germes secondaires et dépôt de germes tertiaires. Le rapport entre $K_g(I)$ et $K_g(II)$ est de 1.7 proche de la valeur théorique de 2.

V.3.5 Energie de surface latérale (σ) et de surface d'extrémité (σ_e), travail de repliement de chaîne (q)

A partir de la valeur de K_g déterminée précédemment nous pouvons calculer les énergies de surface latérale (σ) et de surface d'extrémité (σ_e) à partir de l'expression de K_g pour le régime II [HOFb] :

$$K_g(II) = \frac{2b_0(\sigma\sigma_e)T_m^0}{\Delta h_f^0 \cdot k}$$

Équation 62

En suivant la démarche proposée par Hoffman et al. [HOFb] nous pouvons déterminer σ et σ_e à partir de la valeur de $\sigma\sigma_e$ donnée par l'Équation 62 en prenant:

$$\sigma = \alpha \Delta h_f^0 (a_0 b_0)^{1/2} = \alpha \Delta h_f^0 (A_0^{1/2})$$

Équation 63

Les résultats sont reportés dans le Tableau 19.

	σ (mJ/m ²)	σ_e (mJ/m ²)
PA66-4	10.18	199.79

Tableau 19: Valeurs des énergies de surface

Le travail de repliement de chaîne q peut être obtenu à partir de [HOFb] :

$$\sigma_e = \sigma_e^0 + \frac{q}{2a_0 b_0}$$

Équation 64

σ_e^0 serait la valeur de σ_e si aucun travail n'était nécessaire au repliement, q est le travail nécessaire au repliement d'une chaîne sur elle-même en prenant en compte les contraintes conformationnelles imposées par la structure cristalline.

En première approximation on considère que σ_e^0 peut être considérée comme égale à l'énergie de surface latérale σ . Puis, σ_e^0 peut être considéré comme très faible par rapport à $\frac{q}{2a_0 b_0}$ et donc comme nul en deuxième approximation. L'Équation 64 peut donc s'écrire

$$q = 2a_0 b_0 \sigma_e$$

Équation 65

Nous calculons des valeurs de q en Joules par repliement et par mol (Tableau 20):

	q (J/repliement)	q (kJ/mol)
PA66-4	7.04^{-20}	42.4

Tableau 20: Valeurs des énergies de repliement

Nous obtenons pour le PA66-4 des valeurs d'énergie de surface d'extrémité et de repliement de chaîne sensiblement supérieures à celles obtenues en cristallisation isotherme qui était respectivement de 165.6 mJ/m² et de 36.1 kJ/mol. Cette variation pourrait s'expliquer par la diminution de la mobilité moléculaire lorsque l'on augmente la surfusion.

V.3.6 Calcul de G selon le formalisme d'Hoffman et Lauritzen

Les paramètres K_g et G_0 déterminés précédemment nous permettent de recalculer les vitesses de croissance pour le régime II dans un intervalle de température élargi et de les comparer aux vitesses de croissance déterminées par mesure indirecte en DSC.

Nous avons également représenté les mesures directes de G en cristallisation isotherme et celles calculées selon le formalisme d'Hoffman et Lauritzen pour le régime I. les paramètres utilisés pour l'interprétation des vitesses de croissance selon le formalisme d'Hoffman et Lauritzen sont ceux présentés dans le Tableau 17.

Nous obtenons une bonne concordance entre les valeurs calculées et nos données expérimentales (Figure 115).

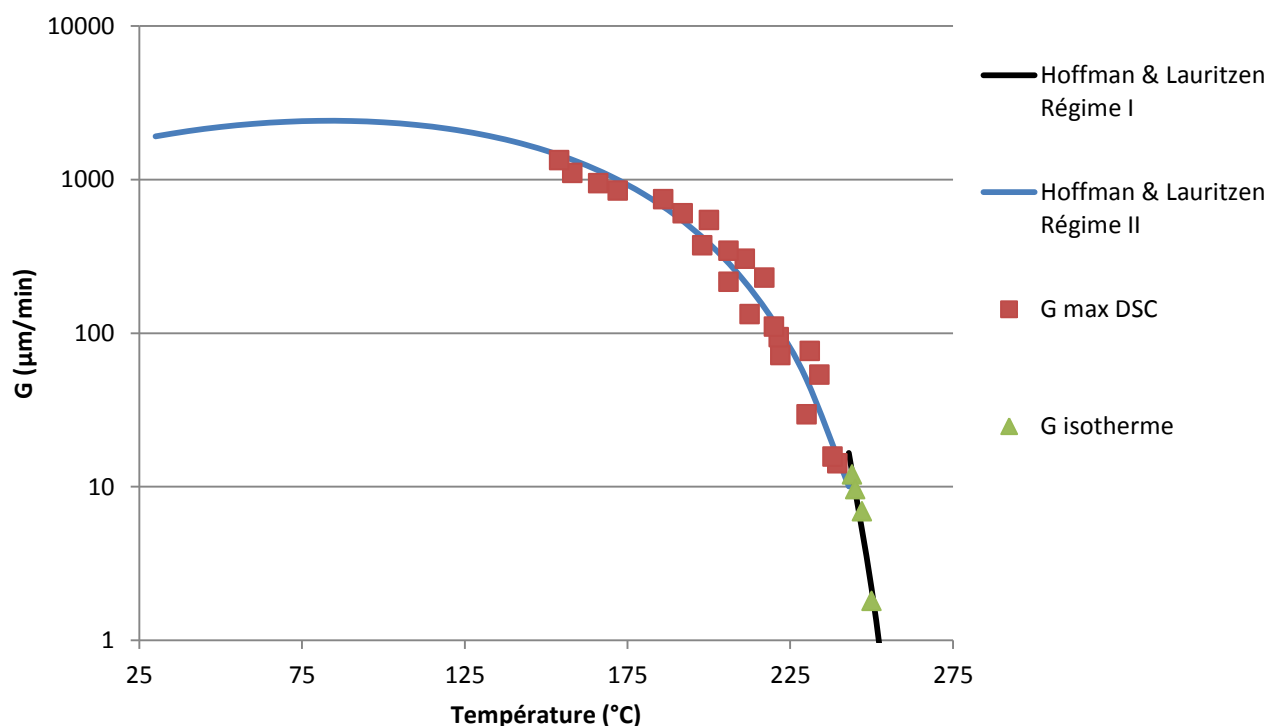


Figure 115: G calculé selon le formalisme d'Hoffman et Lauritzen (Régime I et Régime II), comparaison à G mesuré indirectement en DSC et G mesuré en cristallisation isotherme.

Si nous comparons les valeurs de G calculées aux données issues de la littérature (Figure 116) nous voyons que nous avons également une bonne concordance pour des températures

comprises entre 250 et 150 °C. En dessous de 150°C, nous surévaluons la vitesse de croissance G .

Ainsi, il serait intéressant de mesurer les vitesses de croissance G pour nos grades de PA66 à des températures inférieures à 150°C. Nous avons réalisé des essais préliminaires sur la platine Cristaspeed présentée au chapitre III. Ils n'ont pas été concluants, cette platine n'ayant jamais servi pour des températures aussi élevées que celles nécessaires pour l'étude du PA66. Une réévaluation en termes d'homogénéité thermique est en cours.

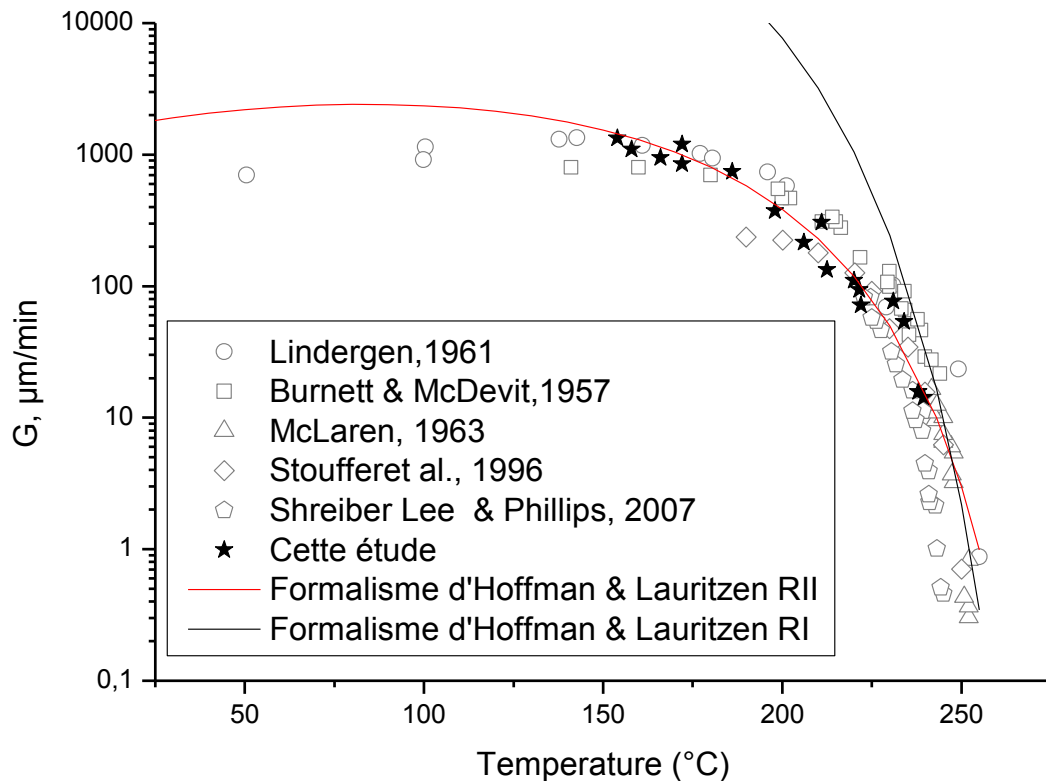


Figure 116: G calculé selon le formalisme d'Hoffman et Lauritzen (Régime I et Régime II), comparaison à G mesuré indirectement en DSC et G issu de la littérature.

Nous nous trouvons dans le régime de croissance I au-dessus de 245 °C et dans le régime II en dessous de 239.5°C. Le rapport entre $K_g(\text{I})$ et $K_g(\text{II})$ pour le PA66-4 est de 1.7 proche de la valeur théorique de 2. Guan [GUA] trouve une température de transition entre le Régime I/II de 239°C, il associe cette transition au changement de morphologie sphérolitique/axialitique observé au microscope optique.

V.4 Détermination de la fraction transformée en volume α_v

La présence de zones de croissance transcristalline modifie les exothermes de cristallisation. Les cinétiques globales de cristallisation qui en découlent vont donc être une combinaison des apports de la cristallisation de surface et de la cristallisation de volume (intrinsèque au matériau). Nous avons donc utilisé la méthode proposée par Billon & al. [BILb] pour déterminer la contribution de la cristallisation intrinsèque sur la fraction transformée α .

Pour cela, le volume transformé V_{tran} est décomposé en un volume V_{sur} occupé par la transcristallinité et un volume V_{vol} occupé par la cristallisation de volume ou intrinsèque:

$$V_{\text{tran}} = V_{\text{sur}} + V_{\text{vol}} = \alpha V_{\text{tot}}$$

Équation 66

avec V_{tot} le volume total de l'échantillon. La cristallisation intrinsèque peut être définie par α_v , fraction transformée en volume s'il n'y avait pas de transcristallinité:

$$\alpha_v = \frac{V_{\text{vol}}}{V_{\text{tot}} - V_{\text{sur}}}$$

Équation 67

D'où:

$$\alpha = \alpha_v + (1 - \alpha_v) \frac{d}{e}$$

Équation 68

avec d l'épaisseur totale des zones transcristallines (Figure 117).

Ainsi en traçant αe en fonction de l'épaisseur de l'échantillon pour une température donnée et une vitesse de refroidissement donnée, nous devrions obtenir une droite dont la pente est égale à α_v .

Il faut donc utiliser des échantillons de différentes épaisseurs pour pouvoir déterminer la fraction transformée par la cristallisation de volume.

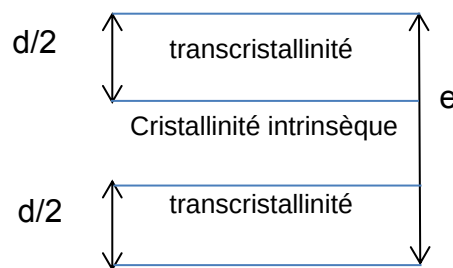


Figure 117: Schéma représentant le film polymère avec deux zones de cristallisation de surface et une zone de cristallisation de volume

Nous avons réalisé des échantillons de PA66-4 de trois épaisseurs différentes : 162, 346 et 610 μm . Chaque échantillon préalablement étuvé est chauffé à une vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 300°C , maintenu pendant 15 s, puis refroidi à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en DSC.

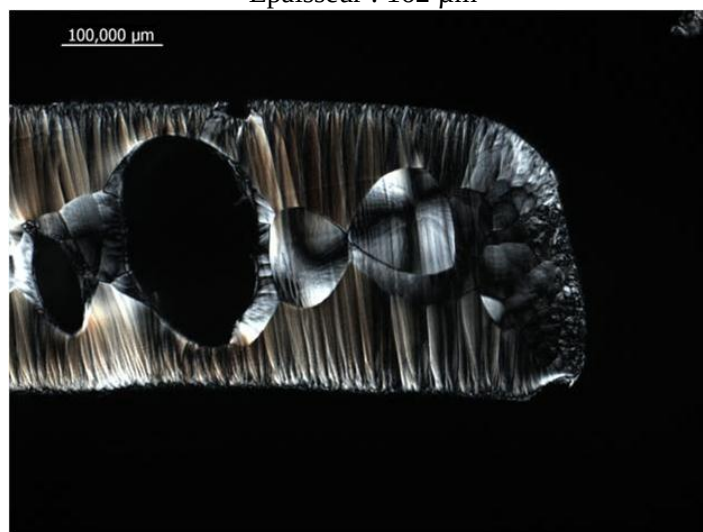
Nous avons réalisé des coupes microtomiques post-mortem de ces échantillons (Figure 118).

On remarque la présence de zones transcrystallines croissant à partir des surfaces en contact avec la capsule DSC sur tous les échantillons.

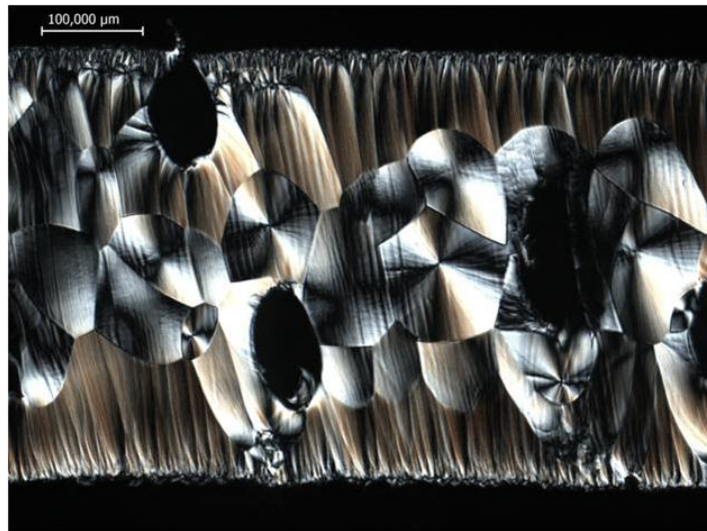
Nous remarquons que l'échantillon le plus fin est complètement recouvert par deux zones transcrystallines. L'échantillon ayant une épaisseur intermédiaire a une ligne unique de sphérolites en son centre. L'échantillon le plus épais a de nombreux sphérolites en son centre. Ainsi, l'augmentation de la taille des échantillons va permettre aux germes de volume d'apparaître et de croître avant que les zones transcrystallines ne recouvrent tout l'échantillon.



Epaisseur : 162 μm



Epaisseur: 346 μm



Epaisseur: 610 μm

Figure 118: Coupes microtomiques de films de PA66-4 après cristallisation en DSC à 10°C/min pour trois épaisseurs d'échantillons : 162 μm , 346 μm et 610 μm

Nous avons calculé l'épaisseur moyenne du total des zones transcristallines ainsi que de la zone de cristallisation de volume par mesure de la surface de ces zones. A partir d'une certaine épaisseur d'échantillon l'épaisseur des zones transcristallines est limitée par la cristallisation de volume.

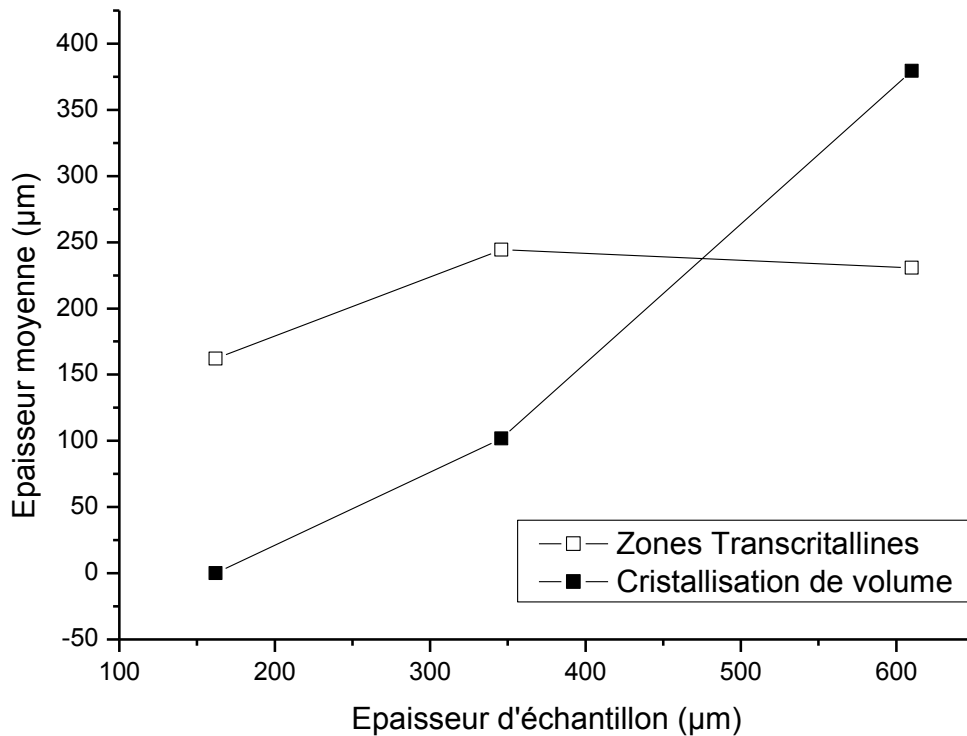


Figure 119: Evolution de l'épaisseur moyenne des zones transcristallines et de la zone de cristallisation de volume en fonction de l'épaisseur de l'échantillon

L'exotherme de cristallisation pour l'échantillon de faible épaisseur est caractéristique de la cristallisation de surface. Les deux autres exothermes pour les échantillons de plus grande épaisseur ont un épaulement aux plus hautes températures qui peut être superposé à l'exotherme lié à la transcristallinité (Figure 120 et Figure 121).

Ainsi, nous confirmons que l'épaulement aux plus hautes températures que nous avons déjà observé pour le PA66-4 peut être attribué à la présence de transcristallinité. Le reste de l'exotherme pour les plus basses températures peut donc être associé à la cristallisation de volume.

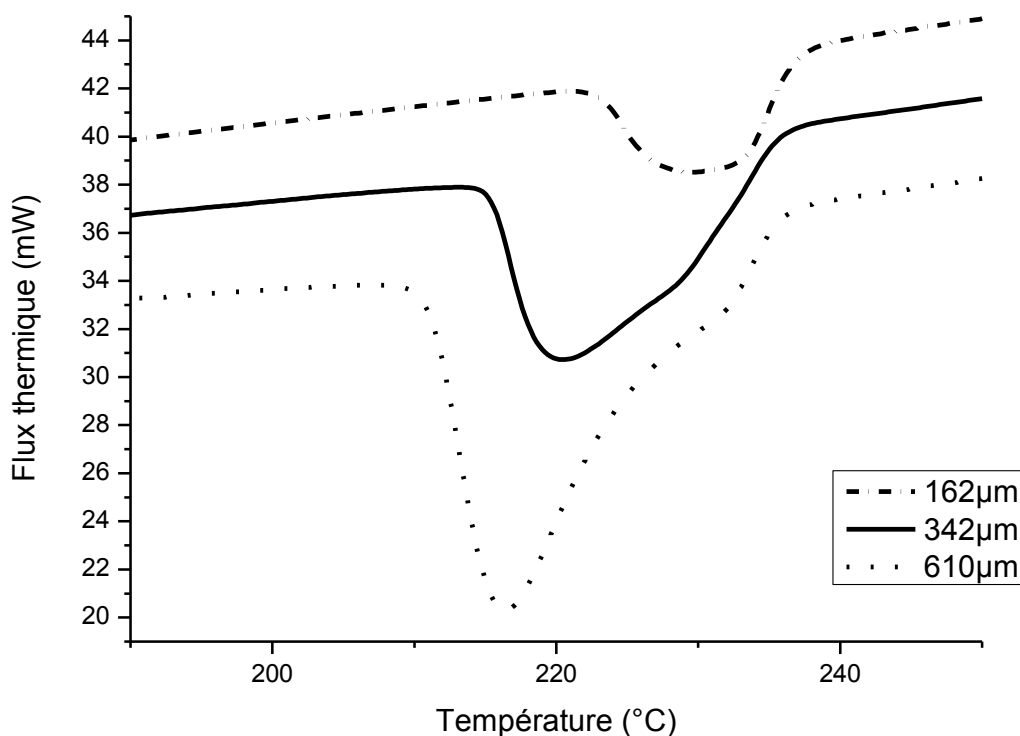


Figure 120: Exotherme de cristallisation en DSC à 10°C/min du PA66-4 pour trois épaisseurs d'échantillons : 162 µm, 346 µm et 610 µm

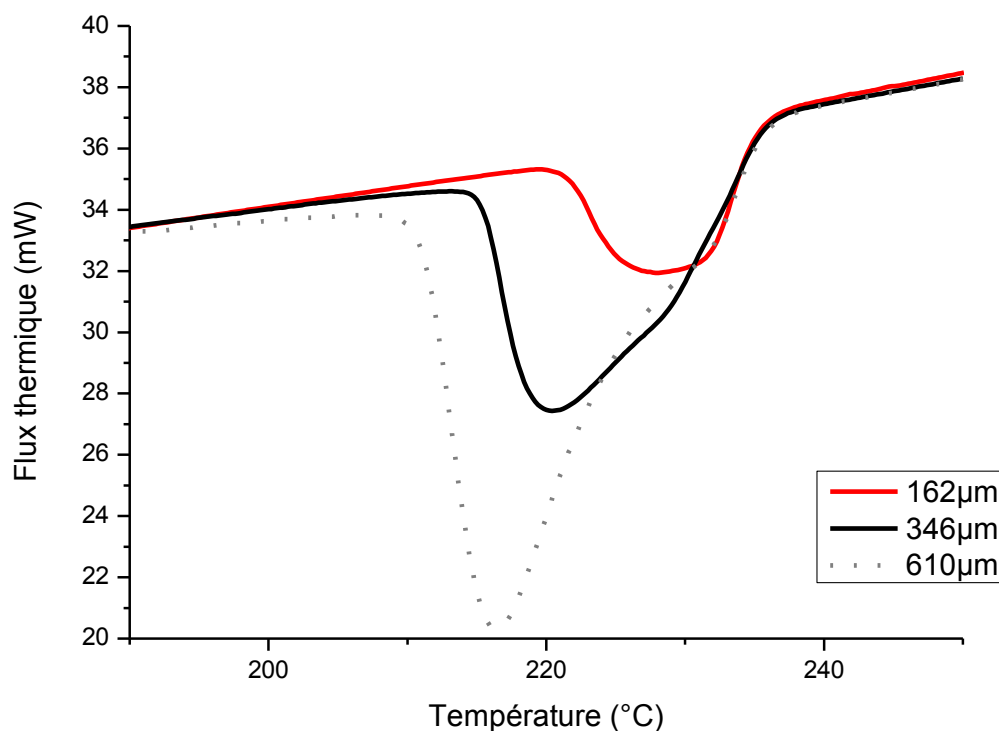


Figure 121: Exotherme de cristallisation en DSC à 10°C/min du PA66-4 pour trois épaisseurs d'échantillons : 162 μm , 346 μm et 610 μm superposition de la partie aux hautes températures

La fraction transformée en volume α_v a été déterminée (Figure 122). Nous pouvons ainsi observer la différence entre la cinétique globale corrigée et celles perturbées par la transcrystallinité (Figure 123). Bien sûr, le début de la courbe donnant α_v n'est pas correctement décrit, car la méthode suppose que les deux fronts de croissance transcrystalline se sont développés.

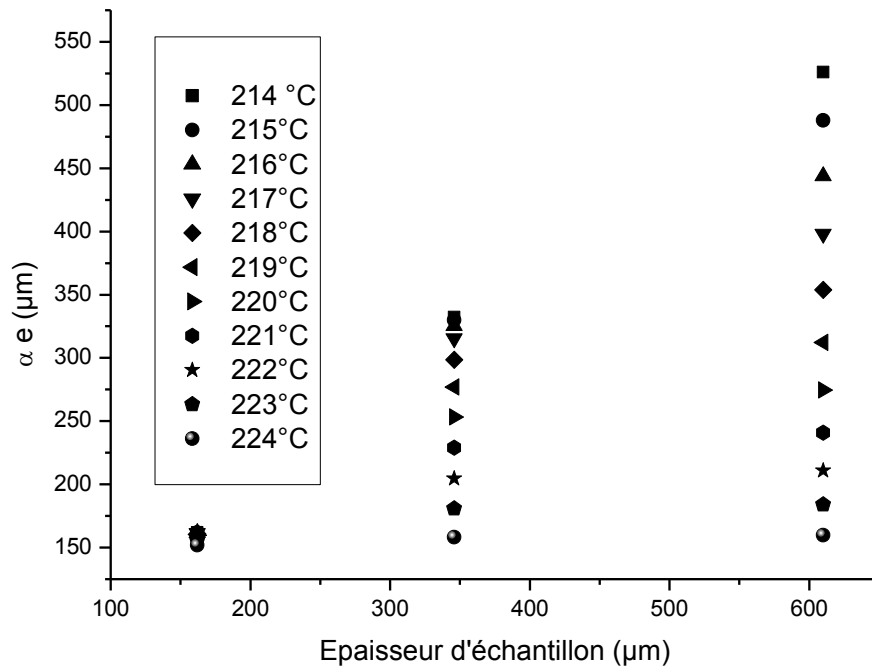


Figure 122: Détermination de la fraction transformée en volume α_v pour un refroidissement de $10^\circ\text{C}/\text{min}$: α_e en fonction de l'épaisseur de l'échantillon pour des températures comprises entre 214 et 224°C

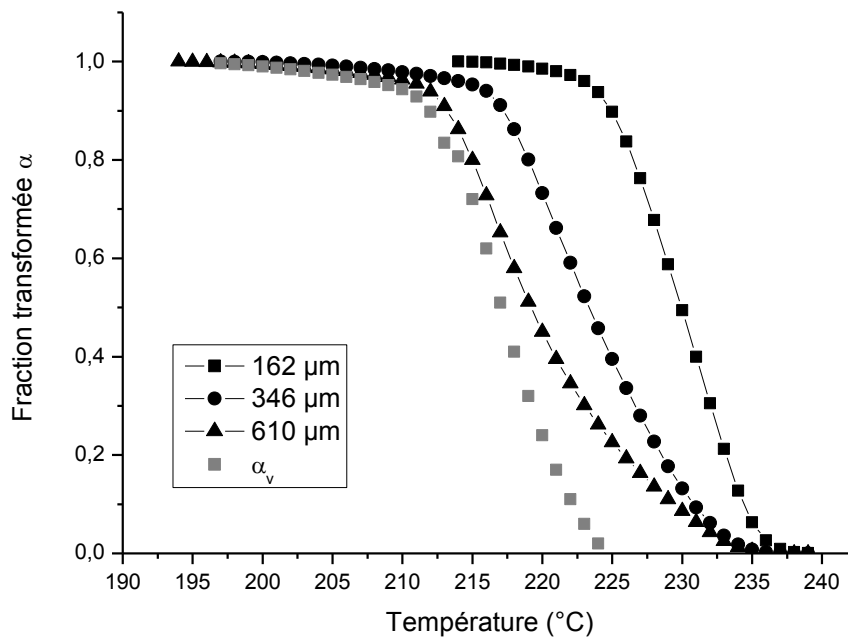


Figure 123: Evolution de la fraction transformée en volume en fonction de la température, comparaison aux cinétiques obtenues pour les trois échantillons transcritallins d'épaisseurs 162 μm , 346 μm et 610 μm

Nous avons effectué les mêmes déterminations de α_v avec deux épaisseurs d'échantillons au lieu de trois comme précédemment, pour des vitesses de refroidissement de 20, 50 et 100°C/min (Figure 124 à Figure 129).

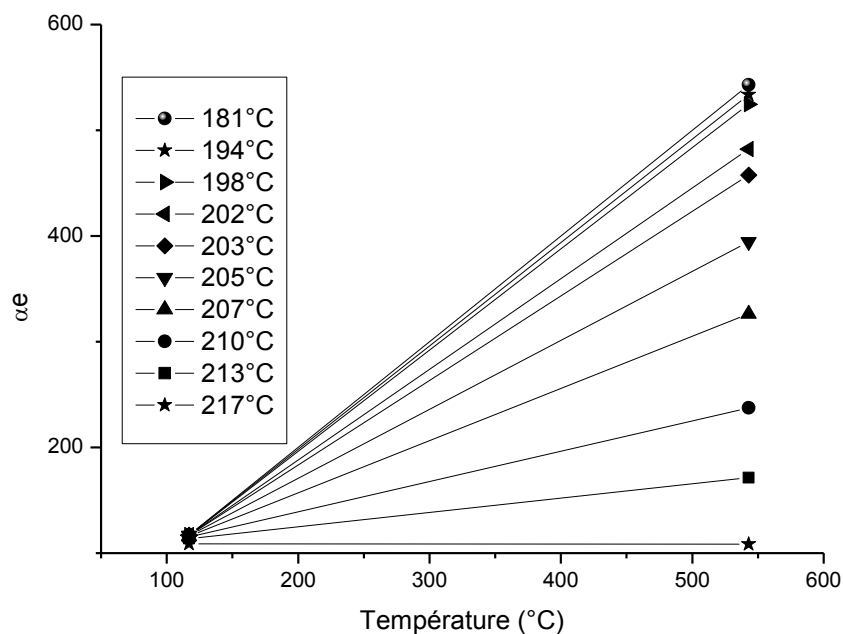


Figure 124: Détermination de la fraction transformée en volume α_v pour un refroidissement de 20°C/min : α_e en fonction de l'épaisseur de l'échantillon pour des températures comprises entre 184 et 217 °C

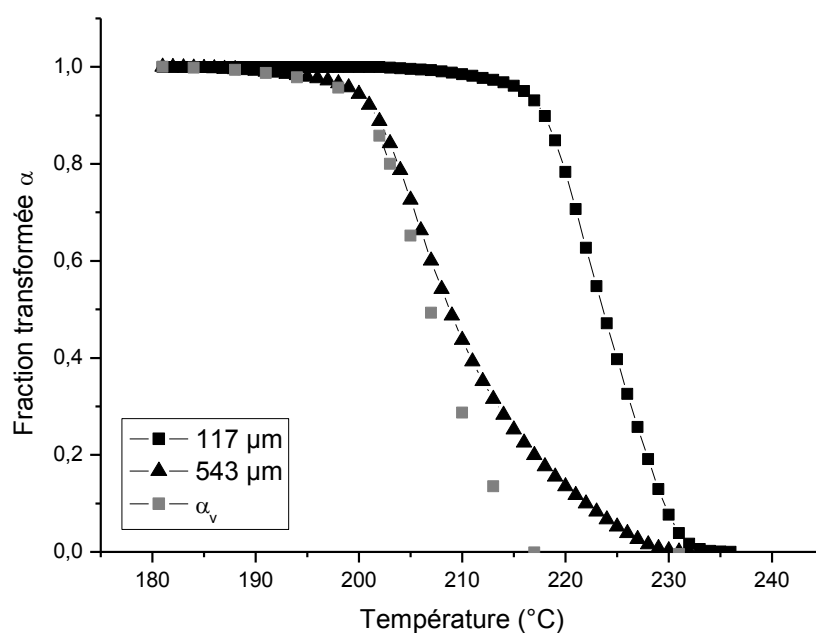


Figure 125: Evolution de la fraction transformée en volume en fonction de la température pour un refroidissement de 20°C/min, comparaison aux cinétiques obtenues pour les deux échantillons transcristallins d'épaisseurs 117 μm et 543 μm

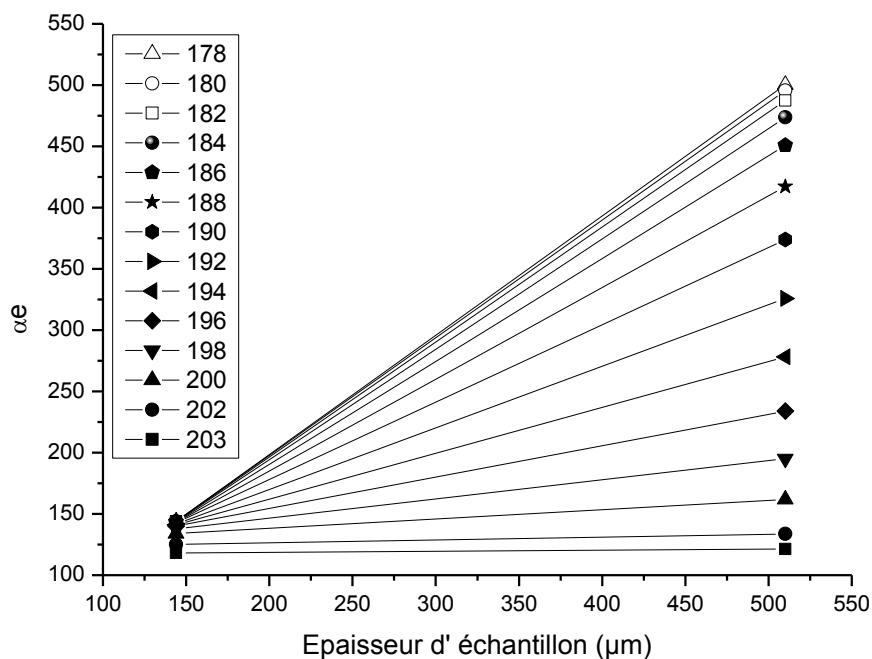


Figure 126: Détermination de la fraction transformée en volume α_v pour un refroidissement de $50^\circ\text{C}/\text{min}$: α_v en fonction de l'épaisseur de l'échantillon pour des températures comprises entre 178 et 203°C

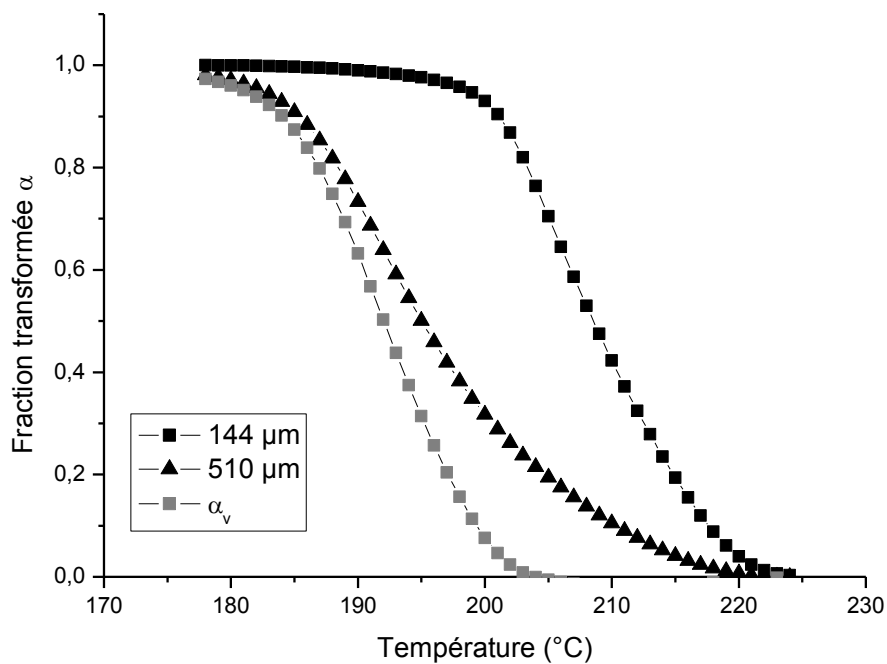


Figure 127: Evolution de la fraction transformée en volume en fonction de la température pour une vitesse de refroidissement de $50^\circ\text{C}/\text{min}$, comparaison aux cinétiques obtenues pour les deux échantillons transcristallins d'épaisseurs $144\ \mu\text{m}$ et $510\ \mu\text{m}$

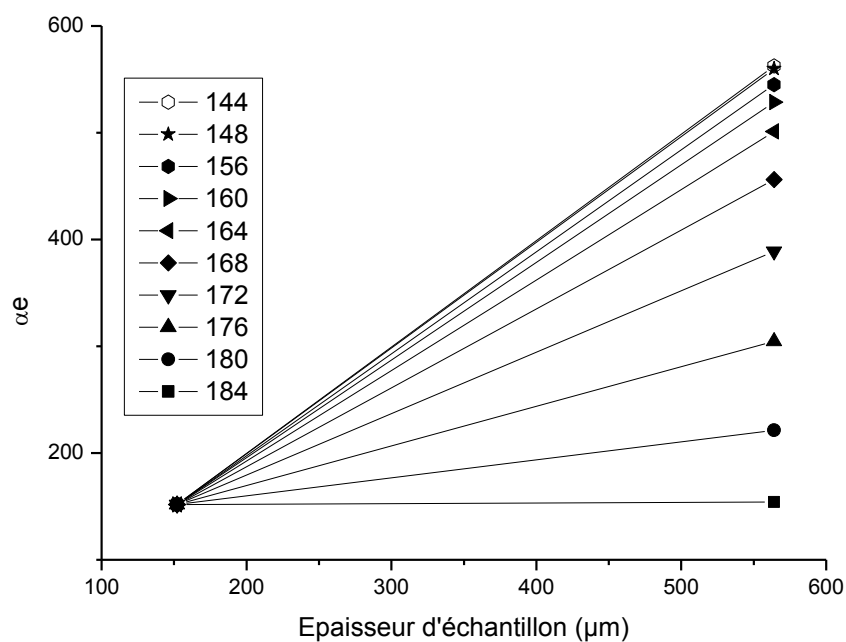


Figure 128: Détermination de la fraction transformée en volume α_v pour une vitesse de refroidissement de $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$: α_e en fonction de l'épaisseur de l'échantillon pour des températures comprises entre 144 et 184°C

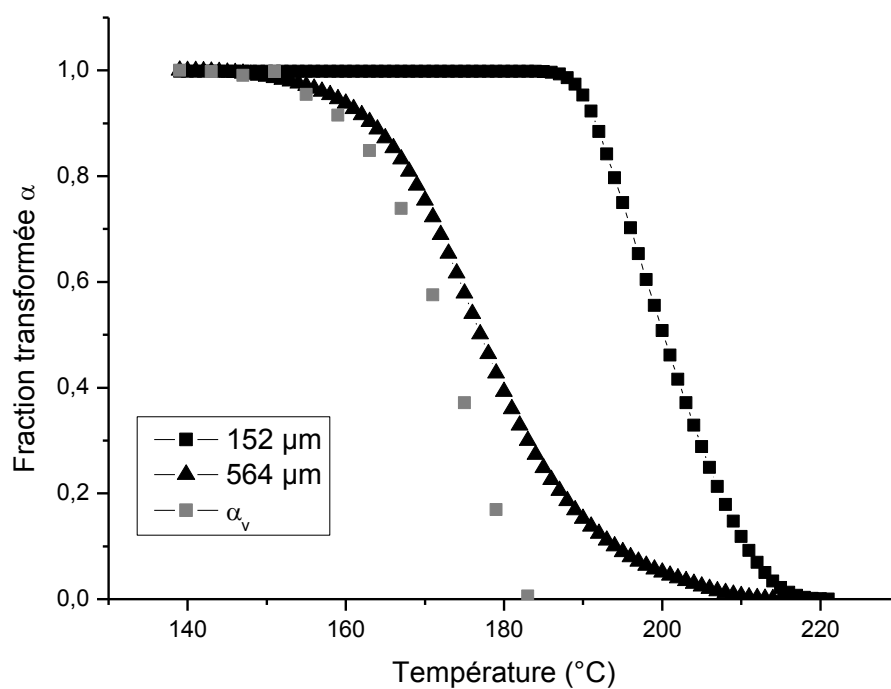


Figure 129: Evolution de la fraction transformée en volume en fonction de la température, comparaison aux cinétiques obtenues pour les deux échantillons transcristallins d'épaisseurs $152\ \mu\text{m}$ et $564\ \mu\text{m}$

Nous voyons donc que nous pouvons traiter les résultats de DSC malgré la perturbation des exothermes liée à la présence de zone transcristalline. Cette méthode permet d'accéder à la vitesse de croissance cristalline G et de déterminer les cinétiques globales de cristallisation de volume de notre polymère. En dehors des travaux initiaux de notre laboratoire, déjà cités [BILb], [BILc], ces méthodes n'ont pas été utilisés, à notre connaissance, dans la littérature.

La cinétique de volume obtenue pourrait être influencée par la limitation de volume (cristallisation en faible épaisseur). Cet effet ne devrait pas être trop important ici, car nos tracés expérimentaux sont en bon accord avec les expressions théoriques. Toutefois, des développements théoriques seraient nécessaires pour apprécier l'effet exact du confinement. Cette étude pourrait s'appuyer sur les modèles développés dans notre laboratoire décrivant la cinétique de cristallisation dans un film mince, sans ou avec transcristallinité [BILd], [BILe] [DUR], [ESC].

V.5 Flash DSC - Cristallisation froide

Dans le but d'étendre notre domaine d'étude à des vitesses de refroidissement supérieures à celles obtenues en Hyper DSC, des mesures en Flash DSC ont été effectuées avec un analyseur calorimétrique différentiel Flash DSC1 de Mettler Toledo. Nous avons réalisé des essais de DSC Flash au Laboratoire de Thermocinétique de Nantes (LTN) et au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (LPMC) de l'Université de Nice. Au LTN nous avons pu faire des essais sur le PA66-6 et sur le PA66-4 ; au LPMC nous avons fait des essais sur le PA66-2 et le PA66-4.

Nous avons réalisé des essais de cristallisation entre 300 et 30°C à des vitesses de refroidissement allant jusqu'à 10000°C/s, puis un chauffage successif entre 30 et 300°C à une vitesse de chauffage de 1000°C/s.

La préparation de l'échantillon se fait par « grattage » d'un granulé à l'aide d'un scalpel afin de réaliser des fragments dont la masse peut varier de la dizaine à plusieurs centaines de nanogrammes. L'échantillon est alors déposé à l'aide d'un cil sur le capteur de la DSC Flash avant la première fusion.

L'évaluation de la masse des échantillons se fait par le rapport entre l'enthalpie de fusion massique obtenue en DSC classique pour un chauffage à 20°C/min après cristallisation à une vitesse de refroidissement de 20°C/min et l'enthalpie de fusion obtenue en DSC Flash pour un chauffage à 100°C/s après cristallisation à une vitesse de refroidissement de 0.5°C/s.

Lors des essais réalisés nous avons augmenté progressivement la masse d'échantillon sur le capteur pour pouvoir évaluer l'effet de la masse d'échantillons en particulier sur les températures de cristallisation. Les différentes masses d'échantillon déterminées sont portées dans le Tableau 21.

	PA66-2	PA66-4	PA66-6
LTN		472 ng	139 ng
LPMC	27 puis 39 ng	2 puis 183 ng	

Tableau 21 : Evaluation des masses des échantillons utilisés en DSC Flash.

V.5.1 Thermogrammes

Nous présentons ci-dessous les thermogrammes obtenus pour les trois nuances de PA66 (Figure 130 à Figure 135).

Thermogrammes de cristallisation

Nous observons un décalage des pics de cristallisation vers les températures les plus basses avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement. Les exothermes obtenus pour le PA66-2 sont plus faibles et plus bruités que ceux obtenus pour les autres nuances de PA66 ; ceci est lié à la masse d'échantillon utilisée qui est entre 3 et 5 fois plus faible comparativement au PA66-6 et au PA66-4.

Au-dessus de 1000°C/s nous ne mesurons plus de signal de cristallisation pour les trois nuances de PA66, nous avons donc amorphisé nos échantillons

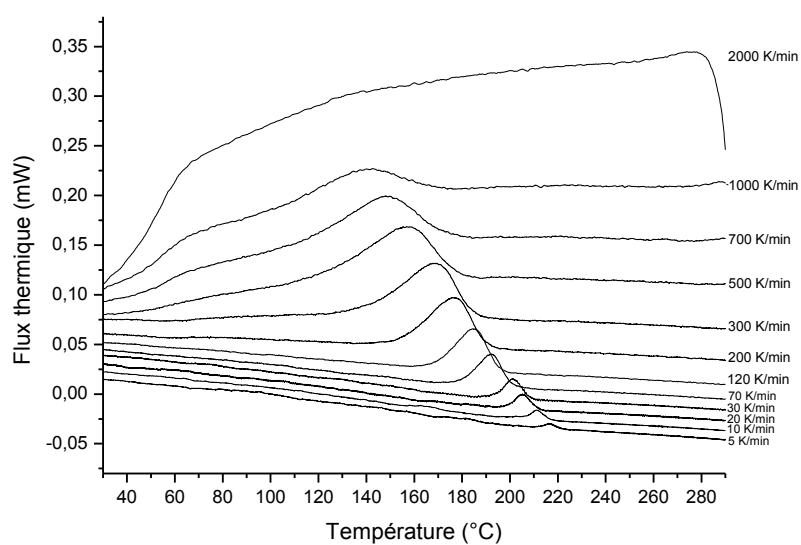


Figure 130: Thermogrammes de cristallisation du PA66-6 (139ng) réalisés en DSC Flash au LTN (exo up)

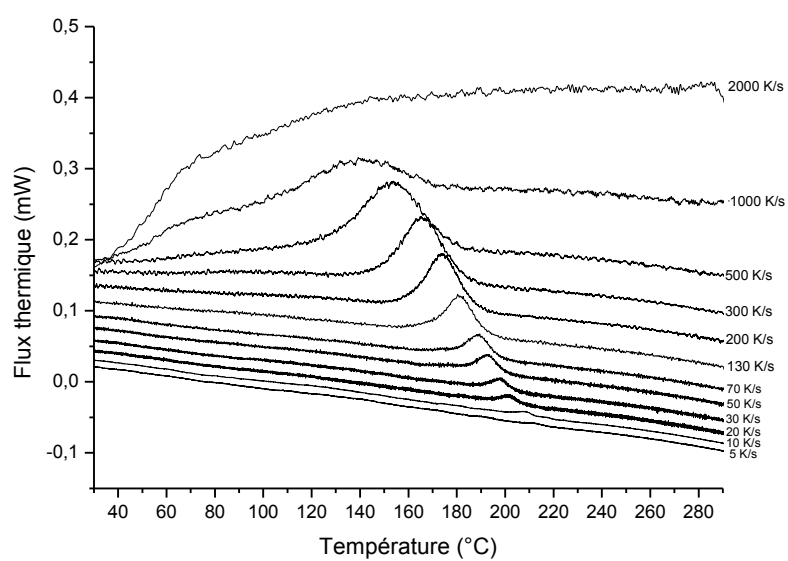


Figure 131: Thermogrammes de cristallisation du PA66-4 (183ng) réalisés en DSC Flash au LPMC (exo up)

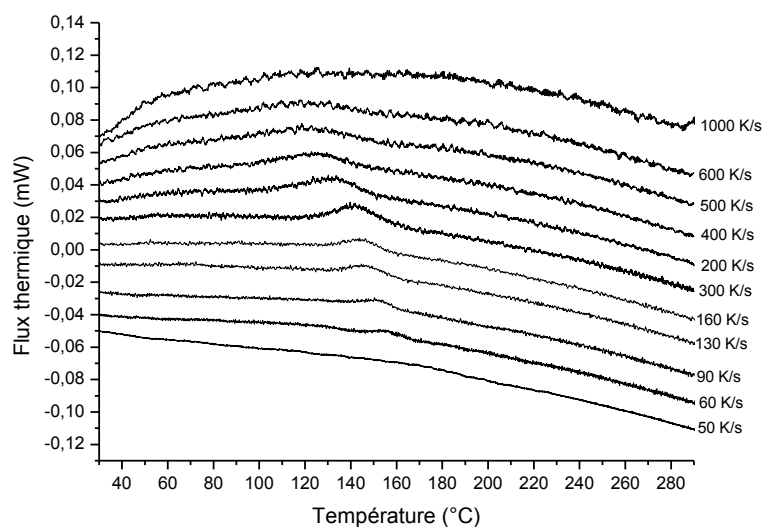


Figure 132 : Thermogrammes de cristallisation du PA66-2 (39ng) réalisés en DSC Flash au LPMC (exo up)

Thermogrammes de chauffage

Lors du chauffage consécutif nous observons des exothermes de cristallisation froide à partir d'un refroidissement préalable de 140°C/min pour le PA66-4, et de 300°C/min pour le PA66-2 et le PA66-6. L'enthalpie de cet exotherme augmente, ainsi que la température de cristallisation froide avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement préalable.

En outre, nous observons un double pic de fusion. Si nous faisons l'analogie avec les résultats obtenus en Hyper DSC nous pouvons supposer que le pic situé aux plus basses températures peut être attribué à la fusion des cristaux originellement formés lors du refroidissement préalable ou lors de la cristallisation froide. Alors que le pic situé aux températures les plus hautes peut être attribué à la fusion d'une phase métastable issue de la recristallisation de la structure originelle lors du chauffage.

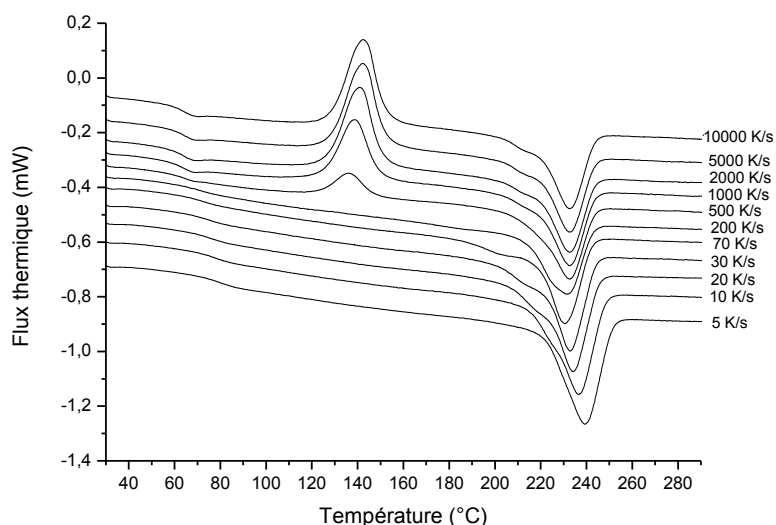


Figure 133 : Thermogrammes de cristallisation froide et de fusion du PA66-6 réalisés en DSC Flash au LTN (exo up)

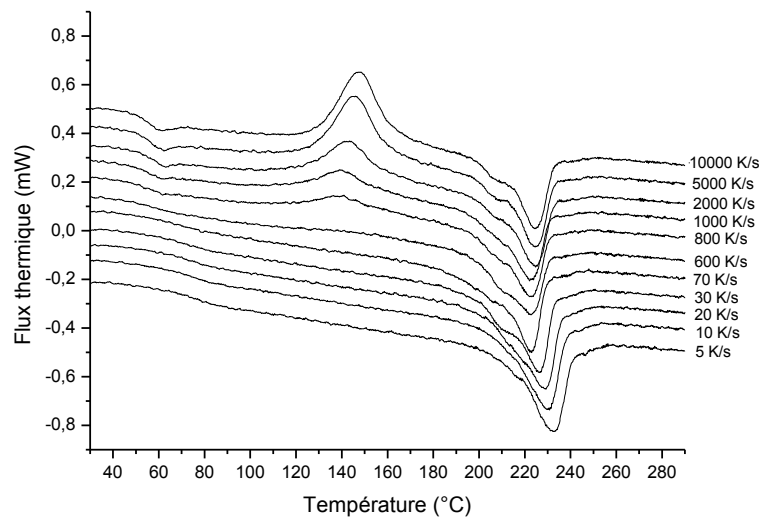


Figure 134 : Thermogrammes de cristallisation froide et de fusion du PA66-4 réalisés en DSC Flash au LPMC (exo up)

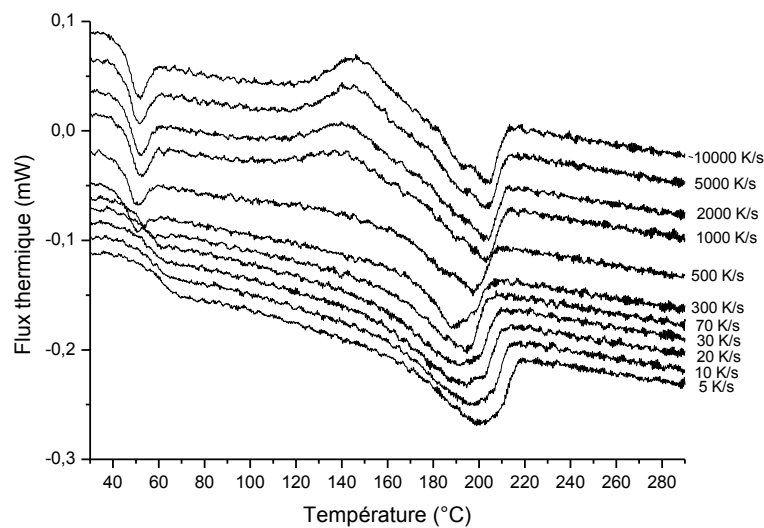


Figure 135 : Thermogrammes de cristallisation froide et de fusion du PA66-2 (39ng) réalisés en DSC Flash au LPMC (exo up)

V.5.2 Amorphisation et cristallisation froide

Nous avons représenté ci-dessous l'évolution des enthalpies de cristallisation chaude ou froide et de fusion pour les trois nuances de PA66 (Figure 136 à Figure 138).

Comme nous l'avons décrit précédemment, l'enthalpie de cristallisation chaude diminue avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement pour devenir nulle au-dessus de 1000°C/s. L'enthalpie de fusion diminue avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement jusqu'à des valeurs de l'ordre de 300°C/s. Puis elle se stabilise pour des vitesses de refroidissement préalable allant jusqu'à 10000°C/s. En effet, la diminution de l'enthalpie de cristallisation chaude est compensée de manière égale par l'augmentation de l'enthalpie de cristallisation froide entre 300°C/s et 10000°C/s.

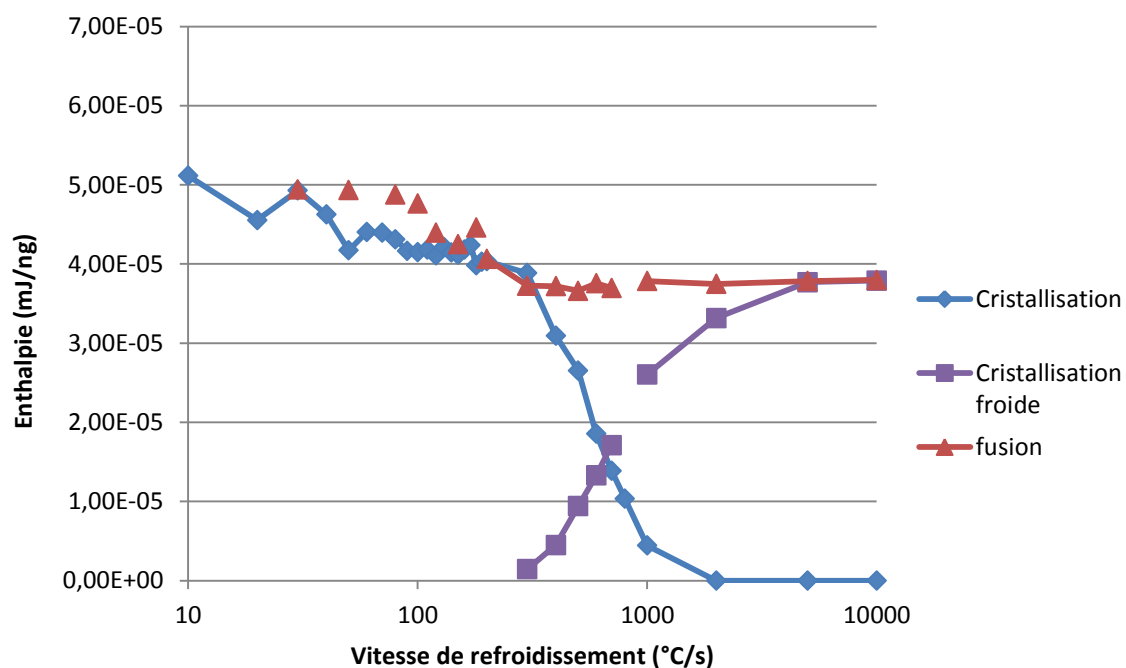


Figure 136 : Enthalpie de transformation en refroidissement et en chauffage obtenues en DSC Flash pour le PA66-6

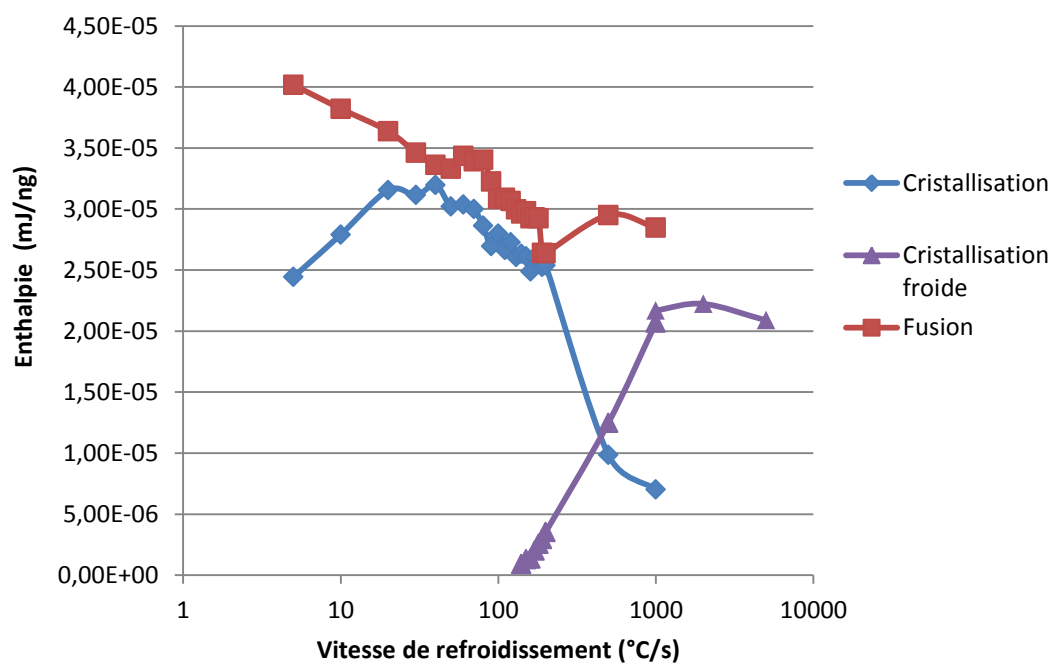


Figure 137 : Enthalpie de transformation en refroidissement et en chauffage obtenues en DSC Flash pour le PA66-4

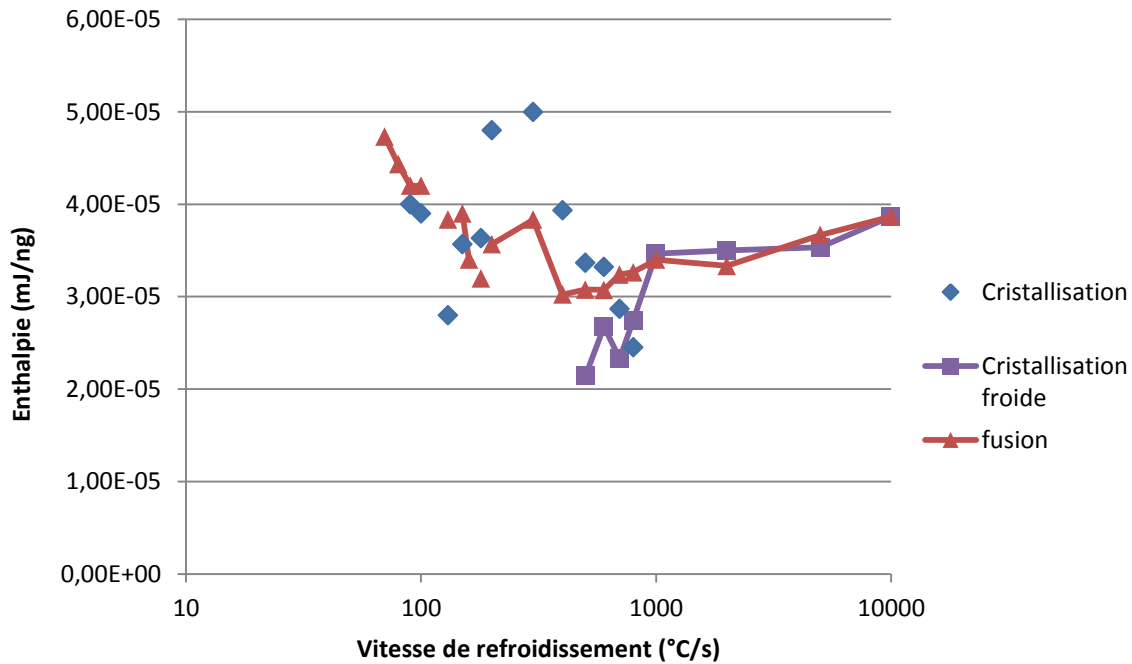


Figure 138 : Enthalpie de transformation en refroidissement et en chauffage obtenues en DSC Flash pour le PA66-2

V.5.3 Taux de cristallinité

Nous déterminons le taux de cristallinité X_c de nos matériaux en fonction de la vitesse de refroidissement:

$$X_c = \frac{\Delta H_{\text{exp}}}{\Delta H_c}$$

Équation 69

avec ΔH_{exp} : l'enthalpie de cristallisation expérimentale et ΔH_c : l'enthalpie de fusion d'un cristal parfait (pour la phase alpha 196 J/g) [INO].

Nous comparons ici les résultats obtenus en Hyper DSC et en DSC Flash (Figure 139). Pour le PA66-2 nous avons pour les vitesses de refroidissements les plus basses une dispersion importante des résultats liés à la faiblesse du signal obtenu. L'accord entre les taux de cristallinité obtenus par ces deux techniques n'est pas parfait mais reste cohérent. Nous pouvons voir que le taux de cristallinité diminue de l'ordre de 30% pour des vitesses de refroidissement comprises entre 50°C/min et 18000°C/min puis de l'ordre de 70% entre 18000 et 60000 °C/min pour devenir nul pour des vitesses de refroidissement supérieures à 60000 °C/min.

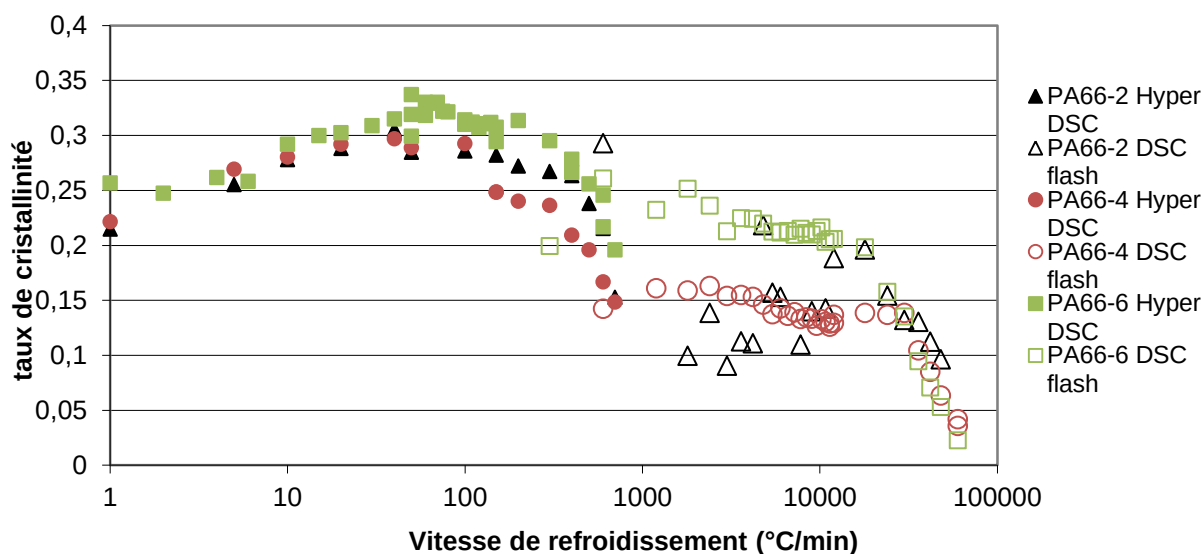


Figure 139 : Taux de cristallinité en fonction de la vitesse de refroidissement pour les trois grades de PA66 obtenus à partir des résultats en Hyper DSC et en DSC Flash.

V.5.4 Décalage en température entre DSC Flash et Hyper DSC

Si l'on compare au PA66-6, le PA66-2 cristallise aux mêmes températures et les exothermes de cristallisation sont superposables lors de refroidissements compris entre 1 et 700°C/min en Hyper DSC. On peut donc supposer que les cristallisations de ces deux nuances sont également identiques pour des vitesses de refroidissement plus élevées en DSC Flash.

Nous comparons les résultats pour le PA66-2 obtenus en Hyper DSC, en Flash DSC au LPMC à ceux obtenus pour le PA66-6 au LTN en termes de température de cristallisation (Figure 140). Les températures de cristallisation des essais réalisés au LPMC sont plus cohérentes avec celles obtenues en Hyper DSC, par rapport à celles obtenues au LTN pour le PA66-6.

Il est à noter qu'au LPMC nous avons utilisé des masses d'échantillons entre 3.5 et 5 fois plus faibles qu'au LTN. Le décalage en T_c pourrait donc être lié à la masse d'échantillon utilisée.

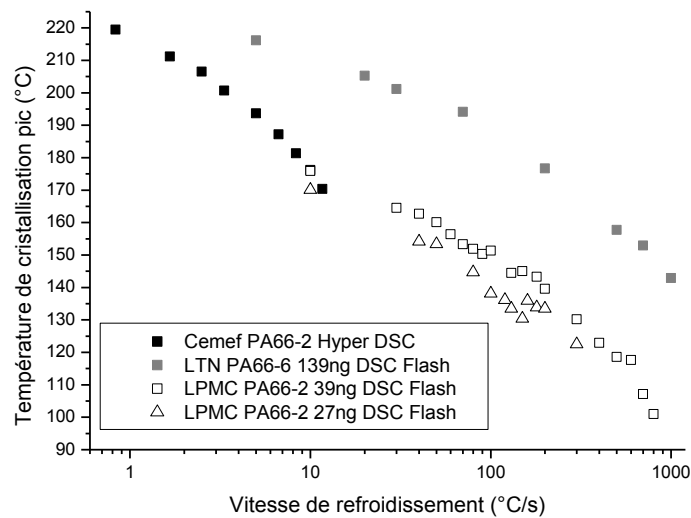


Figure 140 : Comparaison entre les températures de cristallisation obtenues en Hyper DSC à celles obtenues en DSC Flash au LTN et au LPMC pour le PA66-2 et le PA66-6

On peut également voir qu'une translation des températures obtenues au LTN par rapport à T_c obtenu en Hyper DSC pour une vitesse de refroidissement de 10°C/s permet de retrouver les résultats obtenus au LPMC (Figure 141).

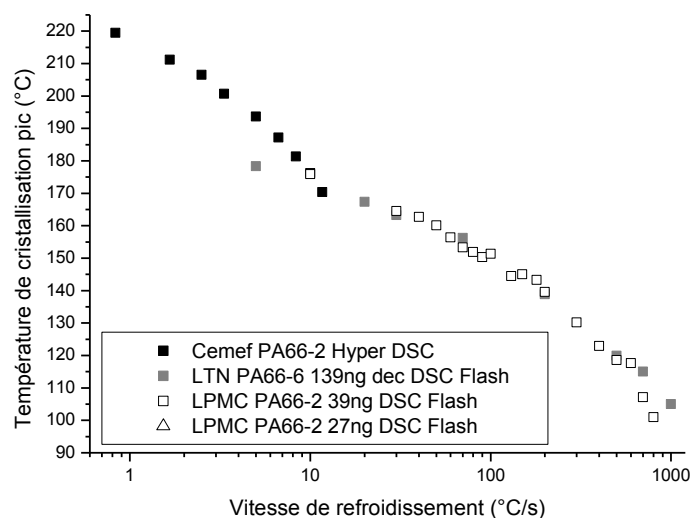


Figure 141 : Translation des températures de cristallisation obtenues en DSC Flash au LTN et au LPMC pour le PA66-2 et le PA66-6

Pour la seconde nuance, le PA66-4, une première masse d'échantillon évaluée à 2 ng a été utilisée. Le signal obtenu n'étant pas suffisant, nous avons augmenté la quantité de matière à 183 ng soit 2.5 moins qu'au LTN. Les températures de cristallisation sont sensiblement inférieures sans toutefois être en cohérence avec celles obtenues en Hyper DSC. Une masse d'échantillon intermédiaire de l'ordre de 40 ng aurait peut-être permis d'être cohérent avec les essais en Hyper DSC.

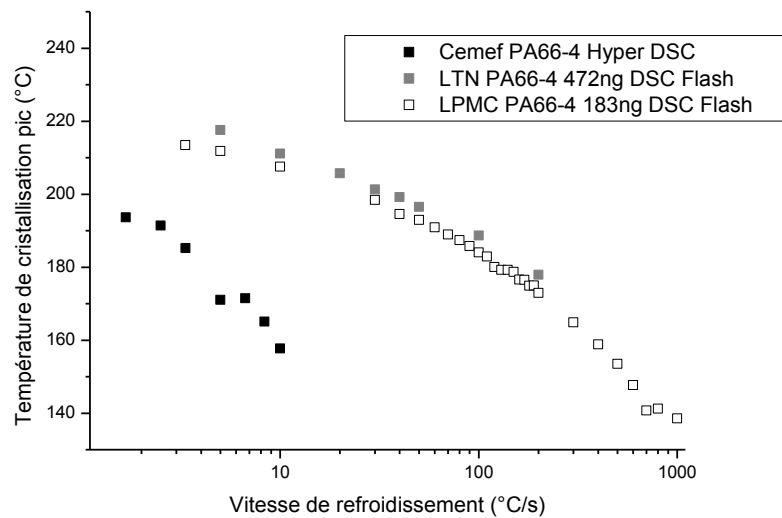


Figure 142 : Comparaison entre les températures de cristallisation obtenues en ultra DSC à celles obtenues en DSC Flash au LTN et au LPMC pour le PA66-4

On peut également voir qu'une translation des températures de cristallisation obtenues à Nantes et à Nice par rapport à T_c obtenu en Hyper DSC pour une vitesse de refroidissement de 10°C/s permet de superposer les différentes courbes :

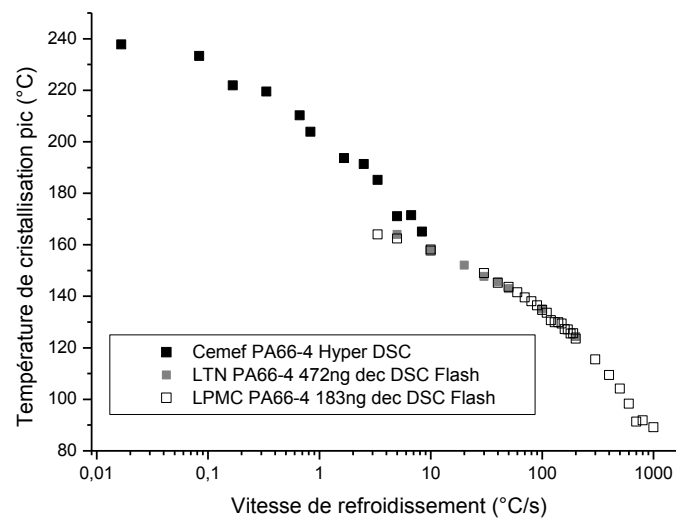


Figure 143 : Translation des températures de cristallisation obtenues en DSC Flash au LTN et au LPMC pour le PA66-4

Nous voyons donc que les résultats obtenues en DSC Flash sont sensibles à la masse d'échantillon utilisée. Pour des masses faibles de quelques dizaine de nanogrammes nous recalons les résultats obtenues en DSC Flash avec ceux obtenues en Hyper DSC en termes de température de cristallisation. La limite étant que l'on obtient des signaux bruités dont il est difficile d'extraire des informations. Cependant, les taux de cristallinité obtenus à partir des enthalpies mesurées en DSC Flash pour les échantillons de quelques centaines de nanogrammes sont comparables à ceux obtenus à partir des mesures en Hyper DSC.

V.6 Conclusion

Pour tous les PA66 étudiés l'augmentation de la vitesse de refroidissement lors des essais en Hyper DSC décale les températures de cristallisation vers les températures les plus basses. On observe également une diminution du taux de cristallinité de l'ordre de 10% entre 50 °C/min et 700°C/min.

Pour une vitesse de refroidissement donnée l'augmentation de masse molaire semble également décaler les températures de cristallisation vers les températures les plus basses et diminuer le taux de cristallinité.

Le caractère branché ou linéaire ne semble pas avoir un effet notable sur les cinétiques ou les morphologies de cristallisation.

Le modèle d'Ozawa est pertinent pour suivre correctement les cinétiques mesurées pour les trois grades de PA66.

Les morphologies observées pour le PA66-4 sont beaucoup plus transcristallines que pour les deux autres nuances qui elles apparaissent plus sphérolitiques.

Aussi, les coefficients d'Avrami calculés pour le PA66-6 et pour le PA66-2 proche de 4 se justifient par cette morphologie sphérolitique prépondérante. Le coefficient d'Avrami proche de 2 pour le PA66-4 résulte de la prépondérance de transcristallinité.

Ces différences de morphologies peuvent être attribuées à la différence de masse molaire. En augmentant la masse molaire, la mobilité moléculaire est réduite, et il semble que l'on va ainsi défavoriser la germination de volume au profit de la germination de surface.

Nous observons également une différence sur les diffractogrammes obtenus en diffraction des rayons X aux grands angles entre le PA66-4 et les deux autres grades avec une intensité du pic correspondant aux plans (110)(010) beaucoup plus faible pour le PA66-4. Cette différence peut être attribuée au caractère très transcristallin du PA66-4.

Par ailleurs la structure en feuillet constitué par les chaînes liées entre elle par des liaisons hydrogène semble bien conservée avec l'augmentation de surfusion. En revanche le déplacement inter-feuillet semble impacté par l'augmentation de la vitesse de refroidissement pour les trois nuances de PA66.

Dans ce contexte, l'utilisation de la méthodologie d'Hoffman Weeks n'est pas pertinente pour déterminer la température de fusion thermodynamique du PA66.

Pour le PA66-4 qui est le grade le plus transcristallin, nous avons déterminé les vitesses de croissance sphérolitique de manière indirecte à partir des exothermes de cristallisation en faisant l'hypothèse que les deux zones transcristallines peuvent s'assimiler à deux fronts de croissance rectiligne. Les valeurs obtenues sont cohérentes avec des mesures issues de la littérature. Par ailleurs le formalisme d'Hoffmann et Lauritzen nous permet de décrire correctement l'évolution de G en fonction de la température de cristallisation.

Nous nous trouvons pour la gamme de température étudiée dans le régime de croissance II. Ainsi il y a compétition entre dépôt de germes secondaires et le dépôt de germes tertiaires. Nous déterminons les valeurs de K_g de 304075 K² et nous calculons des énergies de surface latérale (σ) de 10.2 erg/cm², de surface d'extrémité (σ_e) de 199.8 et un travail du repliement de chaîne (q) de 42.4 kJ/mol.

La présence de zone de croissance transcristalline modifie les exothermes de cristallisation. Les cinétiques globales de cristallisation sont une combinaison des apports de la cristallisation de surface et de la cristallisation de volume (intrinsèque au matériau). Nous avons donc utilisé la méthode proposée par Billon & al. pour déterminer la contribution de la cristallisation

intrinsèque sur la fraction transformée α en utilisant aux moins deux épaisseurs d'échantillons différentes en DSC.

Il est possible de rendre amorphe les trois grades de PA66 étudié en DSC Flash pour des vitesses de refroidissement supérieures à 60000°C/min. Par ailleurs à partir de vitesse de refroidissement préalable de 140°C/min pour le PA66-4 et de 300°C/min pour le PA66-2 et le PA66-6 nous observons l'apparition de cristallisation froide lors des chauffages consécutifs.

Bibliographie

- [BILb] N. Billon, V. Henaff, E. Pelous, J.M. Haudin
Transcrystallinity Effects in High-Density Polyethylene. Experimental Observations in Differential Scanning Calorimetry Analysis, *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, **86**, 734-742
- [BILc] N. Billon, C. Magnet, J. M. Haudin, D. Lefebvre
Transcrystallinity effects in thin polymer films. Experimental and theoretical approach, *Colloid and Polymer Science*, 1994, **272**, 633-654
- [BILd] N. Billon, J. M. Esclaine, J.M. Haudin
Isothermal crystallization kinetics in a limited volume. A geometrical approach based on Evans' theory, *Colloid and Polymer Science*, 1989, **267**, 668-680
- [BILe] N. Billon, J.M. Haudin
Overall crystallization kinetics of thin polymer films. General theoretical approach. I. Volume nucleation, *Colloid and Polymer Science*, 1989, **267**, 1064-1076
- [BUN] C.W. Bunn, E.V. Garner
The Crystal Structure of Two Polyamides ('Nylons'), *Proceedings of the Royal Society (London)*, 1947, **189A**, 39-68
- [DUR] A. Durin, J.L. Chenot, J.M. Haudin, N. Boyard, J.L. Bailleul
Simulating polymer crystallization in thin films: Numerical and analytical methods, *European Polymer Journal*, December 2015, **73**, 1-16
- [ESC] J.M. Esclaine, B. Monasse, E. Wey, J.M. Haudin
Influence of specimen thickness on isothermal crystallization kinetics. A theoretical analysis, *Colloid and Polymer Science*, 1984, **262**, 366-373
- [FRE] L. Freire, C. Combeaud, N. Billon, J.-M. Haudin
An analysis of transcrystallinity in polymers, *AIP Conference Proceedings* **1695**, 020010 (2015), doi: 10.1063/1.4937288
- [GUA] X. Guan
Crystallization of Polyamide 66 Copolymers at High Supercoolings, *PhD Dissertation*, University of Tennessee, 2004
- [HER] P.H. Hermans, A. Weidinger
Estimation of crystallinity of some polymers from x-ray intensity measurements, *Journal of Polymer Science*, 1949, **4**, 709-723
- [HOFb] J.D. Hoffman, G.T. Davis, J.I. Lauritzen Jr
The rate of crystallization of linear polymers with chain folding, in *Treatise on Solid State Chemistry, Volume 3 Crystalline and Noncrystalline Solids*, N.B. Hannay (ed.), Plenum Press, New York, 1976, 497-614
- [HOFd] J.D. Hoffman, J.J. Weeks

Melting Process and the Equilibrium Melting Temperature of Polychlorotrifluoroethylene, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1962, **66A**, n°1, 13-28

[INO] M. Inoue

Studies on crystallization of high polymers by differential thermal analysis, *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, 1963, **1**, 2697-2709

[MAGn] C. Magnet

Cristallisation du polyamide 66 utilisé en filage textile. Influence d'un écoulement, *Thèse*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1993

[RAM] C. Ramesh, A. Keller, S.J.E.A. Eltink

Studies on the crystallization and melting of nylon 66: 2. Crystallization behavior and spherulitic morphology by optical microscopy, *Polymer*, 1994, **35**, 5293-5299

[SCHa] Stein Schreiber Lee, P.J. Phillips

Melt crystallized polyamide 6.6 and its copolymers, Part II. Crystallization mechanisms in the homopolymer, *European Polymer Journal*, 2007, **43**, 1952-1962

[SCHb] Stein Schreiber Lee, P.J. Phillips

Melt crystallized polyamide 6.6 and its copolymers, Part I. Melting point – Lamellar thickness relations in the homopolymer, *European Polymer Journal*, 2007, **43**, 1933-1951

[STO] J.M. Stouffer, H.W. Starkweather, B.S. Hsiao, P. Avakian, G.A. Jones,

Copolymer modification of nylon-6,6 with 2-methylpentamethylenediamine, *Polymer*, 1996, **37**, n°7, 1217-1228

[VAS] N. Vasanthan, D.R. Salem

Infrared Spectroscopic Characterization of Oriented Polyamide 66: Band Assignment and Crystallinity Measurement, *Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics*, 2000, **38**, 516-524

Chapitre VI

CONCLUSION GENERALE

VI. Conclusion Générale

Un premier objectif de cette thèse était d'étudier l'influence de l'architecture moléculaire sur la cristallisation de polyamides 66. Nous avons vu que les cinétiques globales de cristallisation mesurées sont très proches pour les trois polyamides étudiés dans le cas des cristallisations isothermes. Le modèle d'Avrami nous permet de recalculer les cinétiques de manière tout à fait convenable.

En cristallisation anisotherme, les cinétiques globales de cristallisation du PA66-6 et du PA66-2 sont identiques. Le PA66-4 cristallise à des températures plus basses et sur une gamme de température plus étendue. Le modèle d'Ozawa est pertinent pour suivre correctement les cinétiques mesurées pour les trois grades de PA66.

Cependant, les cinétiques mesurées sont perturbées par la présence de zones transcrystallines qui apparaissent avant la cristallisation de volume (c'est-à-dire aux plus hautes températures). Les essais de DSC peuvent être utilisés pour étudier la transcrystallinité dans les films de polymère. En faisant varier l'épaisseur des échantillons étudiés, nous pouvons analyser la compétition entre la cristallisation de surface et la cristallisation de volume.

Dans les échantillons les plus fins, l'épaisseur des zones transcrystallines va être limitée par l'épaisseur de l'échantillon. En augmentant l'épaisseur de l'échantillon, nous allons augmenter l'épaisseur des zones transcrystallines jusqu'à une certaine limite car la croissance de ces zones va être bloquée par l'apparition de la cristallisation de volume.

La présence de ces zones transcrystallines va modifier la forme des exothermes de cristallisation avec l'apparition d'un épaulement vers les plus hautes températures. Une analyse particulière de ces exothermes de cristallisation donne accès à des paramètres de cristallisation tels que la vitesse de croissance. Malgré un certain niveau d'incertitude, les résultats obtenus par cette méthode sont corroborés par des résultats issus de la littérature. Cette méthode est particulièrement intéressante dans le cas où on ne peut pas observer directement les sphérolites.

Il est également possible de déterminer la cinétique globale liée à la cristallisation intrinsèque de notre polymère. Cette méthode a été employée pour le PA66-4 qui est le grade le plus transcrystallin. Les cinétiques obtenues pourraient être influencées par la limitation de volume due aux faibles épaisseurs d'échantillon utilisé. Ces effets ne doivent pas être si importants du fait que nos tracés sont en accord avec la théorie correspondante (droites).

L'augmentation de la vitesse de refroidissement décale les températures de cristallisation vers les températures les plus basses. On observe également une diminution du taux de cristallinité pour des vitesses de refroidissement supérieures à 50°C/min.

Pour une vitesse de refroidissement donnée, l'augmentation de la masse molaire semble également décaler les températures de cristallisation vers les températures les plus basses et diminuer le taux de cristallinité.

En cristallisation isotherme, pour des températures de cristallisation comprises entre 245°C et 253°C, les trois PA66 étudiés ont des vitesses de croissance sphérolitique G qui sont relativement proches. En cristallisation anisotherme, pour le PA66-4, nous avons déterminé les vitesses de croissance sphérolitique de manière indirecte à partir des exothermes de cristallisation. Dans les deux cas, les valeurs obtenues sont cohérentes avec des mesures issues de la littérature.

Le formalisme d'Hoffmann et Lauritzen nous permet de décrire correctement l'évolution de G en fonction de la température de cristallisation que ce soit en cristallisation isotherme ou anisotherme.

En cristallisation isotherme, et pour les trois nuances de PA66 étudiés, nous calculons des énergies de surface latérale (σ) de 10.2 mJ/m², de surface d'extrémité (σ_e) comprises entre 165.6 et 180.8 mJ/m² et un travail du repliement de chaîne (q) compris entre 35.1 et 38.4 kJ/mol.

Pour le PA66-4 en cristallisation anisotherme, nous calculons des énergies de surface latérale (σ) de 10.2 mJ/m², de surface d'extrémité (σ_e) de 199.8 et un travail du repliement de chaîne (q) de 42.4 kJ/mol. Nous obtenons des énergies de surface d'extrémité et de repliement de chaîne plus importantes pour le PA66-4 en cristallisation anisotherme que celles obtenues en cristallisation isotherme, ceci peut être attribué à une diminution de la mobilité moléculaire lorsque l'on augmente la surfusion.

Nous nous trouvons dans le cas de cristallisation isotherme au-dessus de 245 °C dans le régime de croissance I et dans le régime II en dessous de 239.5°C dans le cas de cristallisation anisotherme. Le rapport entre $K_g(I)$ et $K_g(II)$ pour le PA66-4 est de 1.7 proche de la valeur théorique de 2.

Que ce soit en cristallisation isotherme ou anisotherme, la comparaison de coupes microtomiques post-mortem nous permet de différencier clairement les trois nuances de PA66. Les morphologies observées pour le PA66-4 sont beaucoup plus transcristallines que pour les deux autres nuances qui restent majoritairement sphérolitiques.

Dans le cas de la cristallisation isotherme, ceci pourrait expliquer, d'une part la plus faible énergie d'activation de cristallisation calculée pour le PA66-4 et d'autre part le fait que les cinétiques globales de cristallisation des trois nuances de PA66 étudiés soient si proches. La germination de surface contrecarrant l'effet de la masse molaire sur la cristallisation.

D'autre part, le caractère branché ou linéaire ne semble pas avoir un effet notoire sur les cinétiques ou les morphologies de cristallisation.

Ces différences de morphologies peuvent être attribuées à la différence de masse molaire. En augmentant la masse molaire, et en diminuant ainsi la mobilité moléculaire, il semble que l'on défavorise la germination de volume au profit de la germination de surface.

Par ailleurs, l'aluminium (capsule DSC) a un caractère nucléant plus prononcé que les lamelles de verre traitées utilisées en platine chauffante.

Les échantillons cristallisés en DSC sont constitué d'une seule phase cristalline : la phase α .

La présence de zones transcristallines a une influence sur les diffractogrammes obtenus en diffraction des rayons X. Ainsi, l'intensité du pic correspondant aux plans (110) et (010) est beaucoup plus faible pour le PA66-4.

Par ailleurs, la structure en feuillets constitués par les chaînes liées entre elle par des liaisons hydrogène semble bien conservé avec l'augmentation de surfusion. En revanche, la distance inter-feuillet semble impactée par l'augmentation de la vitesse de refroidissement pour les trois nuances de PA66.

D'autre part, nous avons vu qu'il est possible de rendre amorphe les trois grades de PA66 étudié en DSC Flash pour des vitesses de refroidissement supérieures à 60000°C/min. Aussi, à partir de vitesses de refroidissement préalables de 140°C/s pour le PA66-4 et de 300°C/s pour le PA66-2 et le PA66-6, nous observons l'apparition de cristallisation froide lors des chauffages consécutifs.

Il serait intéressant de compléter ces résultats par des essais complémentaires. Ainsi, pour appréhender l'effet exact de la présence de transcristallinité sur les diffractogrammes de DRX éliminer la zone transcristalline d'un échantillon épais par polissage serait pertinent.

Par ailleurs, il serait souhaitable d'étendre les mesures de vitesses de croissance sphérolitique à des températures plus basses. L'idée pourrait être d'utiliser, après réévaluation, la platine de refroidissement sous microscope « Cristaspeed » qui permet d'atteindre des vitesses de refroidissement de l'ordre de 2000°C/min. Une autre voie pourrait être l'utilisation d'échantillons amorphes de PA66 obtenus par trempe à l'azote liquide: en effectuant des cristallisations froides en DSC, G pourrait être mesurée de manière indirecte. Enfin, l'utilisation de méthodes isoconversionnelles nous permettrait d'accéder à l'énergie d'activation apparente dans le cas de cristallisation anisotherme.

Bibliographie

[AVRa] M. Avrami

Kinetics of Phase Change. I: General Theory, *The Journal of Chemical Physics*, 1939, **7**, n°12, 1103-1112

[AVRb] M. Avrami

Kinetics of Phase Change. II: Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei, *The Journal of Chemical Physics*, 1940, **8**, n°2, 212-224

[AVRc] M. Avrami

Kinetics of Phase Change. III: Granulation, Phase Change, and Microstructure, *The Journal of Chemical Physics*, 1941, **9**, n°2, 177-184

[BILa] N. Billon

Modélisation des cinétiques globales de cristallisation des polymères. Application aux procédés de mise en forme, *Thèse*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1987

[BILb] N. Billon, V. Henaff, E. Pelous, J.M. Haudin

Transcrystallinity Effects in High-Density Polyethylene. Experimental Observations in Differential Scanning Calorimetry Analysis, *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, **86**, 734-742

[BILc] N. Billon, C. Magnet, J. M. Haudin, D. Lefebvre

Transcrystallinity effects in thin polymer films. Experimental and theoretical approach, *Colloid and Polymer Science*, 1994, **272**, 633-654

[BILd] N. Billon, J. M. Esclaine, J.M. Haudin

Isothermal crystallization kinetics in a limited volume. A geometrical approach based on Evans' theory, *Colloid and Polymer Science*, 1989, **267**, 668-680

[BILe] N. Billon, J.M. Haudin

Overall crystallization kinetics of thin polymer films. General theoretical approach. I. Volume nucleation, *Colloid and Polymer Science*, 1989, **267**, 1064-1076

[BIN] F.L. Binsbergen

Heterogeneous nucleation in the crystallization of polyolefins. III. Theory and mechanism, *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, 1973, **11**, 117-135

[BOY] S.A.E Boyer, J.-M. Haudin

Crystallization of polymers at constant and high cooling rates: A new hot stage microscopy set-up, *Polymer Testing*, 2010, **29**, 445-452

[BRI] R. Brill

Über Beziehungen zwischen der Struktur der Polyamide und der des Seidenfibroids, *Zeitschrift für physikalische Chemie B*, 1943, **53**, 61-74

[BRU] V. Brucato, S. Piccarolo, V. La Carruba

An experimental methodology to study polymer crystallization under processing conditions. The influence of high cooling rates, *Chemical Engineering Science*, 2002, **57**, 4129-4143

- [BUN] C.W. Bunn, E.V. Garner
The Crystal Structure of Two Polyamides ('Nylons'), *Proceedings of the Royal Society (London)*, 1947, **189A**, 39-68
- [CEB] P. Cebe, S.D. Hong
Crystallization behaviour of poly(ether-ether-ketone), *Polymer*, 1986, **27**, 1183-1192
- [COL] M.L. Colclough, R. Baker
Polymorphism in nylon 66, *Journal of Materials Science*, 1978, **13**, 2531-2540
- [DIN] Z. Ding, J.E. Spruiell
An experimental method for studying nonisothermal crystallization of polymers at very high cooling rates, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1996, **34**, 2783-2804
- [DUR] A. Durin, J.L. Chenot, J.M. Haudin, N. Boyard, J.L. Bailleul
Simulating polymer crystallization in thin films: Numerical and analytical methods, *European Polymer Journal*, December 2015, **73**, 1-16
- [EDE] G. Eder
Crystallization in polymer processing: modeling and experimentation, in *Progress in Industrial Mathematics at ECMI 98*, L. Arkeryd, J. Bergh, P. Brenner, R. Pettersson (eds.), Teubner, Stuttgart, Leipzig, 1999, 138-145
- [ESC] J.M. Escleine, B. Monasse, E. Wey, J.M. Haudin
Influence of specimen thickness on isothermal crystallization kinetics. A theoretical analysis, *Colloid and Polymer Science*, 1984, **262**, 366-373
- [EVA] U.R. Evans
The laws of expanding circles and spheres in relation to the radial growth of surface films and the grain-size of metals, *Transactions of the Faraday Society*, 1945, **41**, 365-375
- [GEIa] P.H. Geil
Polymer Single Crystals (Polymer Reviews, Volume 5), Wiley-Interscience, New York, 1963
- [GEIb] P.H. Geil
Nylon Single Crystals, *J. Polymer Sci.*, 1960, **44**, 449-458
- [GUA] X. Guan
Crystallization of Polyamide 66 Copolymers at High Supercoolings, *PhD Dissertation*, University of Tennessee, 2004
- [HAUa] J.M. Haudin
Polymer Physics, *Cours*, Ecole des Mines de Paris, Sophia Antipolis, 2010-2011
- [HAUb] J.M. Haudin
Optical studies of polymer morphology, in *Optical properties of polymers*, G.H. Meeten (ed.), Elsevier Applied Science, Barking, UK, 1986, 167-264
- [HER] H. Janeschitz-Kriegl

Crystallization Modalities in Polymer Melt Processing. Fundamental Aspects of Structure Formation, Springer, Wien, New York, 2010

[HERm] P.H. Hermans, A. Weidinger

Estimation of crystallinity of some polymers from x-ray intensity measurements, *Journal of Polymer Science*, 1949, **4**, 709-723

[HOFa] J.D. Hoffman, R.L. Miller

Kinetics of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: theory and experiment, *Polymer*, 1997, **38**, 3151-3212

[HOFb] J.D. Hoffman, G.T. Davis, J.I. Lauritzen Jr

The rate of crystallization of linear polymers with chain folding, in *Treatise on Solid State Chemistry, Volume 3 Crystalline and Noncrystalline Solids*, N.B. Hannay (ed.), Plenum Press, New York, 1976, 497-614

[HOFc] J.I. Lauritzen Jr, J.D. Hoffman

Extension of theory of growth of chain-folded polymer crystals to large undercoolings, *Journal of Applied Physics*, 1973, **44**, 4340-4352

[HOFd] J.D. Hoffman, J.J. Weeks

Melting Process and the Equilibrium Melting Temperature of Polychlorotrifluoroethylene, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1962, **66A**, n°1, 13-28

[ILL] K.H. Illers, H. Haberkorn

Spezifisches Volumen, Schmelzwärme und Kristallinität von 6.6- und 8-Polyamid, *die Makromolekulare Chemie*, 1971, **146**, 267-270

[INO] M. Inoue

Studies on crystallization of high polymers by differential thermal analysis, *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, 1963, **1**, 2697-2709

[KOH] M.I. Kohan, *Nylon Plastics*, Wiley-Interscience, New York, 1973

[KOS] E. Koscher, R. Fulchiron

Influence of Shear on Polypropylene Crystallization: Morphology Development and Kinetics, *Polymer*, 2002, **43**, 6931-6942

[LIU] S. Liu, Y. Yu, Y. Cui, H. Zhang, Z. Mo

Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics nylon-11, *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, **70**, 2371-2380

[MAGa] J.H. Magill

Formation of Spherulites in Polyamide Melts: Part III. Even-Even Polyamides, *Journal of Polymer Science Part A-2*, 1966, **4**, 243-265

[MAGb] J.H. Magill

Crystallization kinetics study of nylon 6, *Polymer*, **3**, 1962, 655-664

[MAGc] J.H. Magill, M. Girolamo, A. Keller

Crystallization and morphology of nylon-6,6 crystals: 1. Solution crystallization and solution annealing behaviour, *Polymer*, **22**, 1981, 43-55

[MAGn] C. Magnet

Cristallisation du polyamide 66 utilisé en filage textile. Influence d'un écoulement, *Thèse*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1993

[MAR] A. Marcellan

Microstructures, micromécanismes et comportement à rupture de fibres PA66, *Thèse*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2003

[MART] T. Martson, A. Ots, A. Krumme, A. Lohmus

Development of a faster hot stage for microscopy studies of polymer crystallization, *Polymer Testing*, 2010, **29**, 127-131

[MCF] N.L.A. McFerran, C.G. Armstrong, T. McNally

Nonisothermal and isothermal crystallization kinetics of nylon-12, *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, **110**, 1043-1058

[MOR] L.B. Morgan

Crystallization Phenomena in Polymers. II. The Course of the Crystallization, *Philosophical Transactions of the Royal Society (London)*, 1954, **247A**, 13-22

[NAT] G. Natta, P. Corradini

General Considerations on the Structure of Crystalline Polyhydrocarbons, *Nuovo Cimento, Suppl. to Vol. 15*, 1960, **1**, 9-39

[OZA] T. Ozawa

Kinetics of non-isothermal crystallization, *Polymer*, 1971, **12**, n°3, 150-158

[RAM] C. Ramesh, A. Keller, S.J.E.A. Eltink

Studies on the crystallization and melting of nylon 66: 2. Crystallization behavior and spherulitic morphology by optical microscopy, *Polymer*, 1994, **35**, 5293-5299

[SAN] M. Salmerón-Sánchez, V.B.F. Mathot, G. Vanden Poel, J.L. Gómez Ribelles

Effect of the cooling rate on the nucleation kinetics of poly(l-lactic acid), *Macromolecules*, 2007, **40**, 7989-7997

[SANT] F. de Santis, S. Adamovsky, G. Titomanlio, C. Shick

Scanning Nanocalorimetry at High Cooling Rate of Isotactic Polypropylene, *Macromolecules*, 2006, **39**, 2562-2567

[SCHa] Stein Schreiber Lee, P.J. Phillips

Melt crystallized polyamide 6.6 and its copolymers, Part II. Crystallization mechanisms in the homopolymer, *European Polymer Journal*, 2007, **43**, 1952-1962

[SCHb] Stein Schreiber Lee, P.J. Phillips

Melt crystallized polyamide 6.6 and its copolymers, Part I. Melting point – Lamellar thickness relations in the homopolymer, *European Polymer Journal*, 2007, **43**, 1933-1951

[SCHi] C. Schick, V.B.F. Mathot
Fast Scanning Calorimetry, Springer, 2016

[STO] J.M. Stouffer, H.W. Starkweather, B.S. Hsiao, P. Avakian, G.A. Jones,
Copolymer modification of nylon-6,6 with 2-methylpentamethylenediamine, *Polymer*, 1996,
37, n°7, 1217-1228

[TUR] D. Turnbull, J.C. Fisher
Rate of Nucleation in Condensed Systems, *The Journal of Chemical Physics*, 1949, **17**, 71-73

[VAS] N. Vasanthan, D.R. Salem
Infrared Spectroscopic Characterization of Oriented Polyamide 66: Band Assignment and
Crystallinity Measurement, *Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics*, 2000, **38**,
516-524

[VIN] E. Vinken
Polyamides: Hydrogen bonding, the Brill transition, and superheated water, *Thèse*, Université
d'Eindhoven, 2008

[ZHA] Q. Zhang, Z. Mo
Melting crystallization behaviour of nylon 66, *Chinese Journal of Polymer Science*, 2001, **19**,
237-246

Résumé

La cristallisation de trois grades de PA66 différant par leur masse molaire et leur caractère branché ou linéaire a été étudiée en termes de cinétique de cristallisation et de morphologie.

Nous avons utilisé une platine chauffante pour étudier les cristallisations isothermes à haute température. Puis, grâce au calorimètre l'Hyper DSC, nous avons pu cristalliser nos échantillons à des vitesses de refroidissement constantes allant jusqu'à 700°C/min. Ces essais ont été complétés à l'aide d'une DSC Flash qui nous a permis d'atteindre des vitesses constantes de refroidissement allant jusqu'à 60000°C/min.

Les cinétiques globales de cristallisation ont pu être recalculées grâce au modèle d'Avrami dans le cas des cristallisations isothermes et du modèle d'Ozawa dans le cas des cristallisations anisothermes à vitesse de refroidissement constante allant jusqu'à 700°C/min.

Des coupes microtomiques réalisées à l'aide d'un microtome à lame de verre sur les échantillons issus des essais en platine chauffante et en Hyper DSC ont permis de mettre en évidence le caractère très transcristallin de l'une des nuances de PA66 étudiée, les deux autres nuances étant de nature plus sphérolitique.

La présence de zone de croissance transcristalline modifie les exothermes de cristallisation. Les cinétiques globales de cristallisation sont une combinaison des apports de la cristallisation de surface et de la cristallisation de volume (intrinsèque au matériau). Nous avons donc utilisé la méthode proposée par Billon & al. pour déterminer la contribution de la cristallisation intrinsèque à la fraction transformée α en utilisant au moins deux épaisseurs d'échantillons différentes en DSC.

Par ailleurs, une analyse particulière de ces exothermes de cristallisation donne accès à des paramètres de cristallisation tels que la vitesse de croissance. Malgré un certain niveau d'incertitude, les résultats obtenus par cette méthode sont corroborés par des résultats issus de la littérature. Cette méthode est particulièrement intéressante lorsque l'observation directe est impossible.

L'utilisation du formalisme d'Hoffman et Lauritzen nous a permis de déterminer un changement de régime de croissance entre le régime I et le régime II. D'autre part, il nous a permis de calculer les énergies de surface latérale et d'extrémité ainsi que de repliement de chaîne. Enfin, ce modèle nous permet de recalculer l'évolution de la vitesse de croissance sphérolitique sur tout le domaine de température étudié.

Mots Clés

Cristallisation, PA66, Transcristallinité, Modélisation

Abstract

Crystallization of three PA66 grades of different molar mass, linear or branched, has been studied in terms of crystallization kinetics and morphology.

A hot stage has been used to study isothermal crystallization at high temperatures. A Hyper DSC has been used to study crystallization at constant cooling rates up to 700°C/min. Further investigations have been carried out using a Flash DSC setup increasing the reachable constant cooling rate up to 60000°C/min.

Overall kinetics of crystallization have been successfully calculated thanks to Avrami model for isothermal crystallization and thanks to Ozawa model for anisothermal crystallization at constant cooling rate up to 700°C/min.

Microtomed sections made with a glass knife microtome out of hot stage and Hyper DSC samples have been observed with a polarized light microscope. For one grade of PA66 studied, morphologies are very transcristalline whereas for the two other grades, morphologies are spherulitic.

The presence of transcristalline zones while performing DSC experiments modifies the exotherms of crystallization with a contribution of surface crystallization and bulk crystallization. This leads to a polluted determination of crystallization kinetics. Then, we used the method proposed by Billon & al. in order to discriminate the part of the exotherm due to transcristalline crystallization and to bulk crystallization.

Moreover, crystallization parameters as growth rate are identified thanks to the analyses of DSC crystallization transcristalline-perturbed exotherms using at least two different thicknesses of DSC samples. Despite of a certain degree of uncertainty, the results obtained by this new method compare well with already published data. This method is particularly of interest when direct observation of spherulites is impossible.

The lateral and folding surface free energies as well as the work of chain folding have been determined from Hoffman & Lauritzen treatment. Indeed, it allows us to see the change of growth regime from regime I to regime II and to calculate accurately growth rate vs temperature for the whole temperature range studied.

Keywords

Crystallization, PA66, Transcristallinity, Modeling