

## CHAPITRE SEPT

# ÉLABORATION DE LA STRUCTURE MACROMOLÉCULAIRE DANS UN FILAMENT

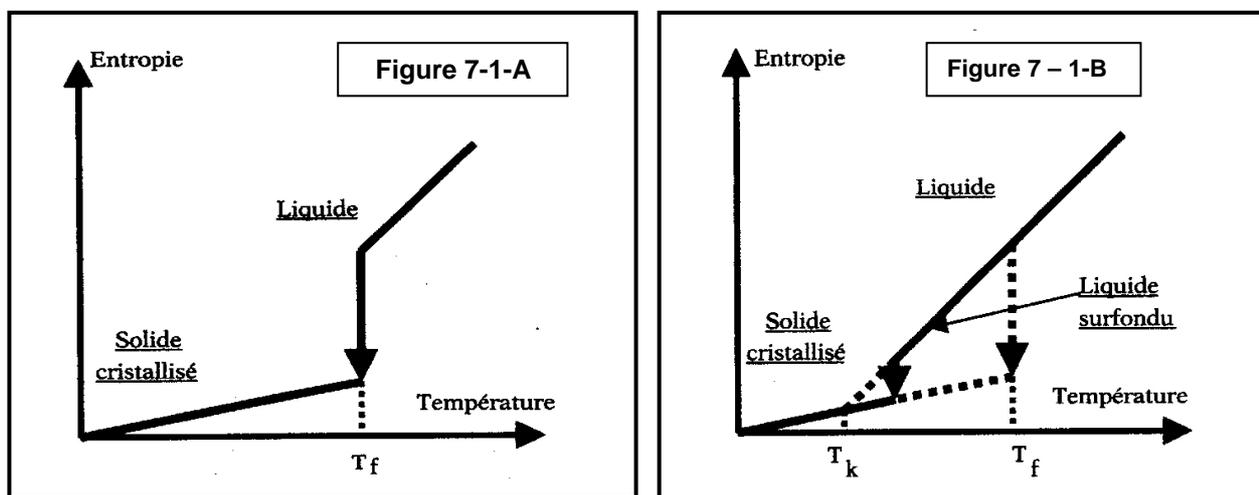
(CONFORMATION DEPUIS L'ÉTAT FONDU)

### 1 – QUELQUES RAPPELS ÉLÉMENTAIRES SUR LES ÉTATS CLASSIQUES DE LA MATIÈRE.

En excluant les cas "exotiques" comme les plasmas ou l'état de Bose-Einstein, la matière peut se présenter sous trois états : solide, liquide et gazeux.

Comment peut-on se représenter, au niveau des atomes et des molécules qui le constituent, un gaz, un liquide ou un solide ? Un gaz est un ensemble d'atomes ou de molécules qui se déplacent librement au sein de l'enceinte qui les contient. Lorsqu'on refroidit un gaz et que l'on atteint la température de condensation (par exemple 100°C pour la vapeur d'eau), le gaz se transforme en liquide. Dans le liquide, les atomes et les molécules sont en contact les uns des autres, mais sans liaison entre eux, ce qui permet au liquide de se déformer, un peu comme le ferait un sac de billes. Si enfin l'on refroidit le liquide, il se fige en un solide cristallisé : cette fois-ci, non seulement les atomes et les molécules sont liés entre eux par des liaisons chimiques, donc ne peuvent plus glisser les uns sur les autres comme les billes du sac, mais ils sont rangés dans un ordre donné. Cet ordre est imposé par la taille des atomes et la nature des liaisons chimiques. C'est ce qu'on nomme une structure de "cristal".

Cette transition du liquide au solide peut se décrire comme sur la figure 7-1-A par la diminution brutale d'un paramètre thermodynamique appelé l'entropie, à la température de solidification  $P_f$  ou  $T_f$  pour "température de fusion" (la fusion étant le phénomène inverse, de passage du solide au liquide, qui se produit à la même température lorsqu'on chauffe le solide).

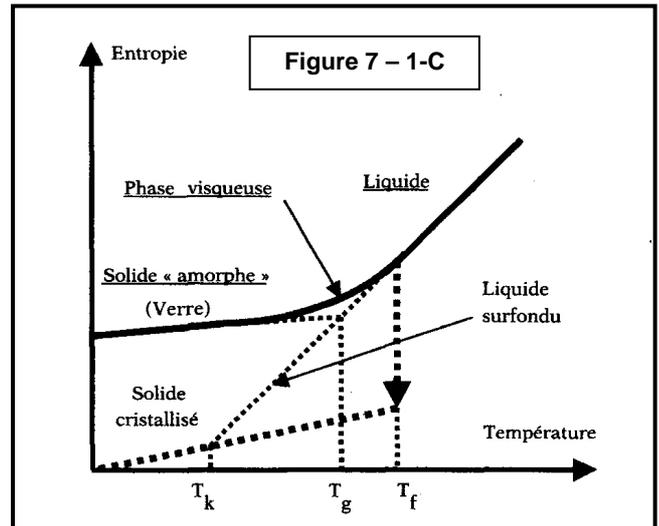


L'entropie est en quelque sorte une mesure du degré d'ordre d'un milieu : une foule désordonnée a une entropie plus grande qu'une troupe qui marche au pas. Sur la figure 7-1-a on voit qu'après solidification, l'entropie du cristal continue à décroître jusqu'à être nulle au zéro absolu : cela est dû à de petits mouvements des atomes autour de leur position d'équilibre. Au zéro absolu, les atomes sont devenus immobiles au sein d'un cristal parfaitement ordonné et l'entropie est nulle. Pourtant si ce processus de solidification est le plus fréquent, les choses peuvent se passer différemment. Tout d'abord, il peut arriver qu'un liquide très pur ne se solidifie pas à la température  $T_f$ . Le liquide continue à se refroidir en dessous de  $T_f$ , ce qui constitue le phénomène de surfusion. Puis à une certaine température, dépendant des conditions expérimentales, on observe une brusque solidification, le milieu passant alors de la courbe d'entropie du liquide à celle du solide, ce que montre la figure 7-1-B

Enfin un troisième cas est possible : l'entropie du liquide part sur une courbe de fusion, mais au lieu de "tomber" vers le cristal, le milieu devient visqueux et évolue de façon continue vers un solide, selon une courbe d'entropie plus élevée et qui ne tend pas vers zéro au zéro absolu ainsi que le montre la figure 7-1-C.

Que s'est-il passé ? Le liquide s'est progressivement figé sur place. Des liaisons chimiques se sont établies entre les atomes, mais ceux-ci ne se sont pas ordonnés pour former un cristal. On peut considérer que la phase solide obtenue est identique à un liquide, mais avec des atomes fixés les uns aux autres, comme si les billes du sac étaient simplement collées. C'est cette structure désordonnée qu'on appelle souvent un verre ou mieux un **solide amorphe** (par opposition à un solide cristallisé)

Les matériaux qui nous intéressent, c'est à dire les polymères, peuvent être classés comme des solides, éventuellement élastiques. Leur mise en œuvre fait appel à une élévation de température les rendant suffisamment malléables pour pouvoir leur donner une forme correspondant à la fabrication de produits utilisables. On va donc passer de façon continue de l'état solide, plus ou moins élastique, à l'état liquide, plus ou moins visqueux, de façon réversible dans le cas des polymères thermoplastiques.



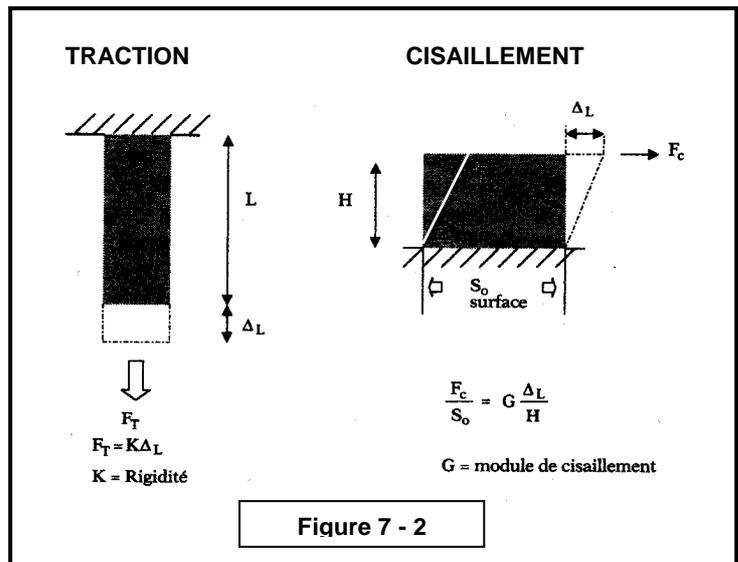
Si le polymère est totalement amorphe, il n'y a pas de discontinuité entre l'état solide et l'état liquide. L'agitation moléculaire, consécutive à une élévation de température n'entraîne pas l'effondrement soudain de la structure, mais se traduit par une rupture progressive des liaisons de faible énergie. Dans le cas des polymères semi-cristallins, comme nous allons le voir plus loin, une partie des molécules (en l'occurrence des macromolécules) se sont organisées sous forme de cristaux dans des zones que l'on appelle "zones cristallines". Dans ces zones par contre on observera une température de fusion franche

**Elasticité et plasticité.** Un matériau solide est souvent caractérisé par sa rigidité apparente ou son élasticité. Si on soumet une éprouvette de longueur  $L$  à un effort de traction, on observe un déplacement  $\Delta L$  de l'extrémité de l'éprouvette. L'effort de traction  $F_T$  est proportionnel à l'allongement  $\Delta L$ . Le coefficient de proportionnalité  $K$  caractérise la rigidité de l'éprouvette. C'est le "**module d'élasticité**"

Dans le cas d'une déformation  $\Delta L$  en cisaillement, on peut établir que la contrainte de cisaillement, rapport de la force de cisaillement  $F_c$  à la section  $S_0$  de l'éprouvette, est proportionnelle à la déformation  $\Delta L/H$ ,  $H$  étant la hauteur de l'éprouvette.

Le coefficient de proportionnalité  $G$  s'appelle le "**module de cisaillement**"

Le module d'élasticité permet d'effectuer un premier classement des matériaux en fonction de leur rigidité. Ainsi les céramiques sont plus rigides que les métaux, eux-mêmes plus rigides que les polymères et, a fortiori, que les élastomères. Il existe une relation physiquement explicable entre le coefficient d'élasticité d'un matériau et sa dureté mais il faut se garder de voir une proportionnalité directe.



Si l'on revient à l'essai de traction ou de cisaillement précédent et que l'on supprime l'effort de déformation :

- Si l'éprouvette retrouve sa forme initiale, on a alors affaire à un matériau élastique.
- Dans le cas contraire, une déformation permanente partielle ou totale subsiste. On dit que le matériau est plastique.

En général un matériau reste élastique tant que la déformation n'est pas trop élevée. Au delà d'un certain taux de déformation appelé "**limite élastique**", le matériau entre dans le domaine plastique, ce qui se traduit par une déformation irréversible..

La longueur moyenne des macromolécules influe considérablement sur les propriétés des polymères, à commencer par la dureté et le module élastique. On peut classer les polymères en deux grandes familles en fonction de la limite au-delà de laquelle il y a déformation permanente (10% pour l'acier)

- La première famille, dont la limite élastique se situe généralement entre 10 et 20%, est celle des plastomères tels que les polyamides ou le polyéthylène.
- La deuxième se caractérise par une grande élasticité est celle des élastomères. La limite élastique peut atteindre 50, voire 1 000%, ce qui signifie que le matériau peut s'allonger de 5 à 10 fois sa longueur initiale sans se rompre.

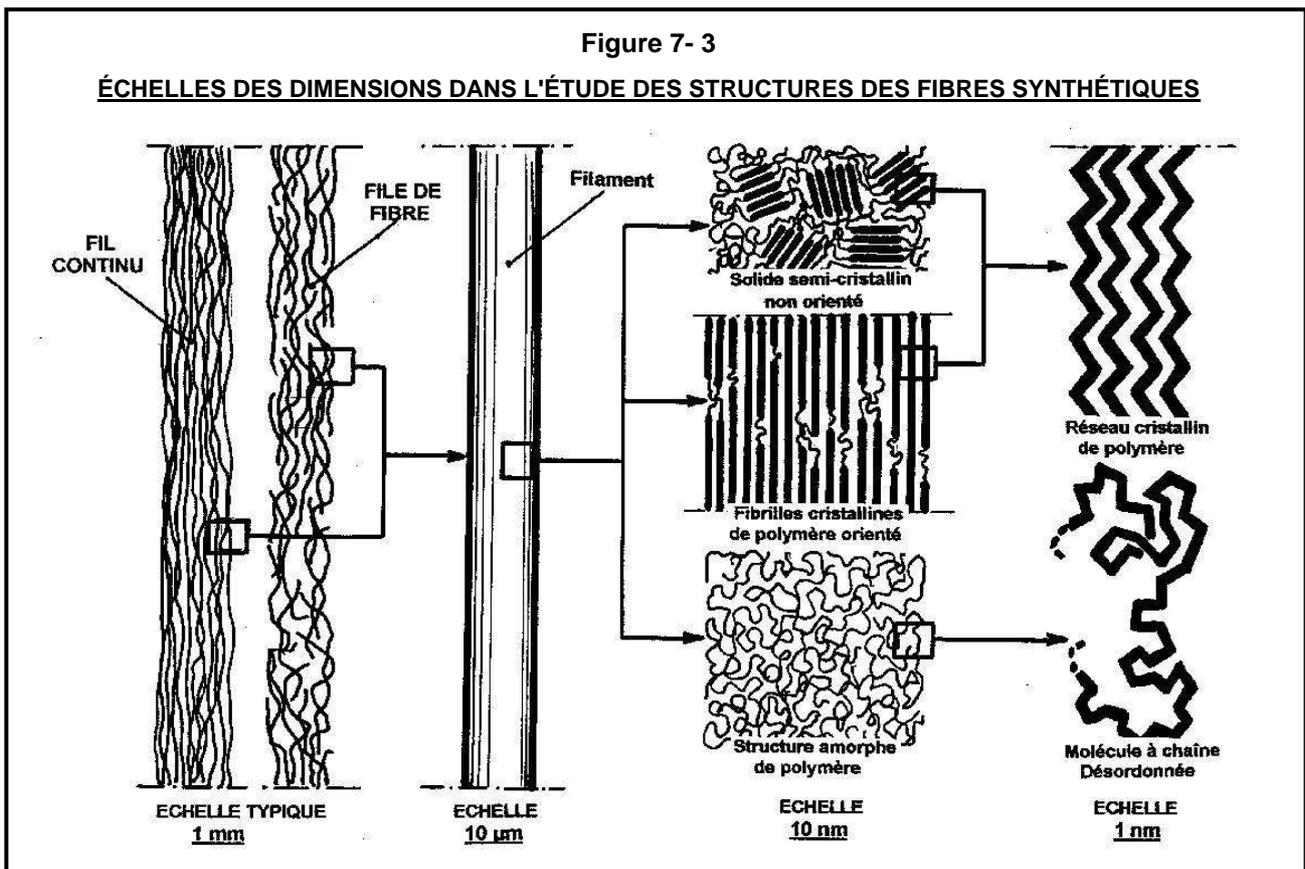
Si la limite élastique dépend beaucoup de la longueur de la chaîne macromoléculaire, un autre facteur est à prendre en compte : l'interdépendance des macromolécules entre elles.

En effet, à l'état solide, il existe des interactions énergétiques de faible niveau d'énergie, mais le grand nombre de ces liaisons va pallier la faiblesse de chacune d'entre elles. (Un peu comme des spaghettis chauds collent entre eux dans un plat. La liaison hydrogène du polyamide est un bon exemple de ce type de liaison. Si l'on chauffe un tel matériau à l'état solide, l'agitation thermique va détruire ces liaisons faibles, sans détruire les liaisons chimiques covalentes qui constituent les macromolécules. En conservant l'image du plat de spaghettis on observerait un "coulage" des spaghettis en secouant le plat. Si l'on refroidit, l'agitation thermique va diminuer et le polymère revient à l'état solide. Comme nous l'avons déjà évoqué, la fusion est généralement franche avec un polymère cristallin et progressive avec passage à l'état pâteux avec un polymère amorphe.

Cependant certains polymères peuvent présenter des liaisons chimiques covalentes fortes sous forme de pontages entre macromolécules (Résultat du processus de polymérisation ou de réactions secondaires). Ces liaisons fortes sont irréversibles et ne sont pas détruites par l'agitation moléculaire lors du chauffage. Le matériau est devenu infusible. Il est dit "thermodurcissable"

## 2 - LES ÉCHELLES DE L'ETUDE STRUCTURALE DES POLYMÈRES.

La figure 7-3 donne une idée des échelles dimensionnelles qui sont utilisées pour l'étude des structures macromoléculaires. Les ordres de grandeur vont du nanomètre (nm) à quelques dizaines de nanomètres.



## 3 - NOTIONS DE RHÉOLOGIE.

La rhéologie, comme on le sait, concerne l'étude de la déformation d'un matériau plastique. Dans ce qui suit, nous allons décrire rapidement les déformations subies par les macromolécules au cours du filage d'un polymère fondu, c'est à dire depuis le pack de filage, dans lequel le polymère se présente comme un liquide visqueux, jusqu'au dispositif de bobinage où le polymère est dans un état solide sous forme de filaments à une température inférieure à la  $T_g$ . (selon des technologies qui seront décrites au chapitre suivant)

### 3 - 1 - RHÉOLOGIE A L'ÉTAT FONDU A TEMPÉRATURE CONSTANTE.

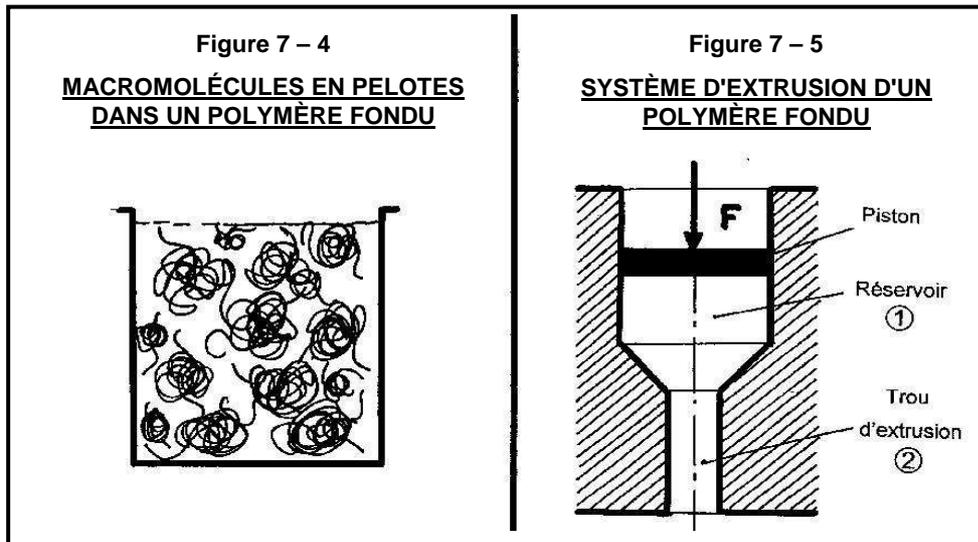
Si l'on chauffe un élément de polymère solide, c'est à dire si l'on porte les macromolécules au dessus du point de fusion, ces macromolécules acquièrent alors une mobilité suffisante et prennent un état thermodynamique d'équilibre sous forme de pelotes. Voir la figure 7-4

Les macromolécules seront plus ou moins enchevêtrées comme plusieurs pelotes de laine qu'on aurait défaits et emmêlées.

Si le polymère, à l'état fondu et au repos, est placé dans un réservoir ①, percé d'un orifice ②, l'ensemble étant maintenu à température constante, le polymère s'écoulera dans l'orifice sous l'action de son propre poids à une vitesse

d'autant plus faible que sa viscosité à l'état fondu  $\eta_0$  est élevée. La vitesse d'écoulement  $V_0$  sera inversement proportionnelle à  $\eta_0$  : Voir la figure 7-5

$$V_0 = f(1/\eta_0)$$



Si on applique sur le polymère une force  $F$  par l'intermédiaire d'un piston : Voir la figure 7-6 ci-contre

- La vitesse d'écoulement va augmenter.
- La viscosité du polymère, supposé pseudo-plastique, va diminuer. La viscosité apparente du polymère à température constante sera alors égale à  $\eta_a$  :

$$\eta_a < \eta_0$$

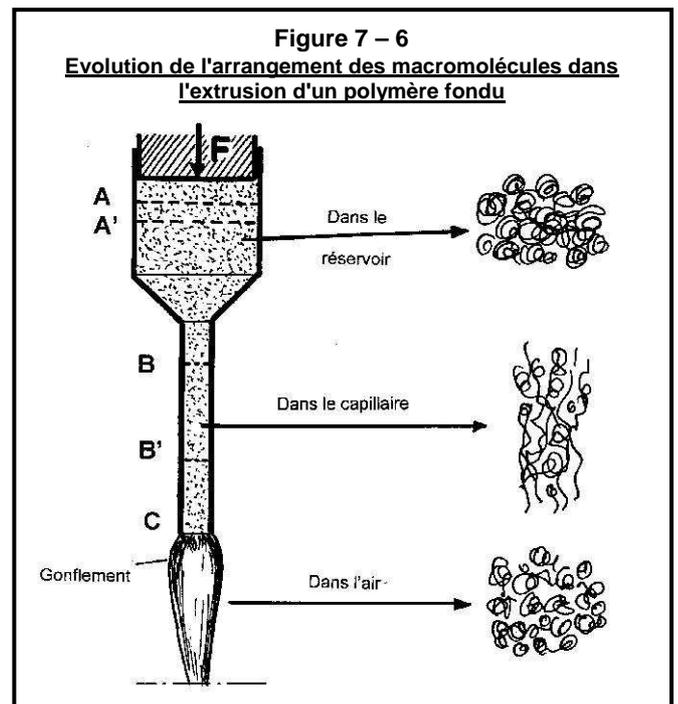
La force à appliquer est proportionnelle à la vitesse recherchée  $V$  et à la viscosité apparente du polymère pour cette vitesse :

$$F = \Phi(\eta_a, V)$$

Le débit étant constant et le polymère étant supposé incompressible, le même volume  $V$  va, pendant un temps très court  $\Delta t$ , passer de  $A$  en  $A'$  et de  $B$  en  $B'$ . Le polymère va donc subir une accélération longitudinale en passant de  $A$  à  $B$ .

Les macromolécules sont alors soumises à une compression latérale et à une contrainte élongationnelle. Elles auront donc tendance à se dépelotonner et à s'orienter dans le sens de l'écoulement.

Lorsque le polymère arrive en  $C$ , c'est à dire à l'orifice du trou de filière, les macromolécules vont se relaxer, c'est à dire qu'elles auront tendance à revenir à l'état de pelotes. Il se forme alors un bulbe en dessous du trou de filière.



### 3 - 2 - DÉFORMATION D'UN POLYMÈRE AU COURS DU REFROIDISSEMENT STATIQUE.

Lorsque la température décroît depuis la température de fusion jusqu'à une température particulière qu'on appelle la température de transition vitreuse  $T_g$ , le volume dont dispose chaque macromolécule diminue mais tant que la température est supérieure à  $T_g$  les macromolécules peuvent se déplacer les unes par rapport aux autres et le polymère est déformable. Au contraire lorsque la température devient inférieure à  $T_g$ , les macromolécules ne peuvent pratiquement plus se déplacer les unes par rapport aux autres et le polymère devient théoriquement indéformable (en ne considérant pas d'éventuelles propriétés élastiques à température ambiante).

La température  $T_g$  est appelée température de transition vitreuse par analogie avec le verre. Sa valeur est caractéristique du polymère. Par exemple elle est de 50°C environ pour le PA 6-6 et de 80°C environ pour le polyester PET. Elle peut varier dans de notables proportions si le polymère est humide ou contient de faibles quantités de produits jouant un rôle "plastifiant".

### 3 - 3 - REFROIDISSEMENT D'UN POLYMÈRE SOUMIS A UNE DÉFORMATION. (cas du filage)

Reprenons le cas d'un polymère sortant à l'état fondu d'un trou de filière à une vitesse  $V_0$  (par exemple 20 m./min.) et renvidé sur une bobine à une vitesse  $V_1$  supérieure à 1 000 m./min. Voir la figure 7 - 7

Lorsque le polymère sort de la filière, il est à une température supérieure au point de fusion P.F (285°C par exemple). Il va se refroidir au contact de l'air puis arriver sur le bobinoir à une température voisine de l'ambiance (30°C par exemple). L'évolution de la température en fonction de la distance à la filière peut être représentée par la figure 7 - 8 A.

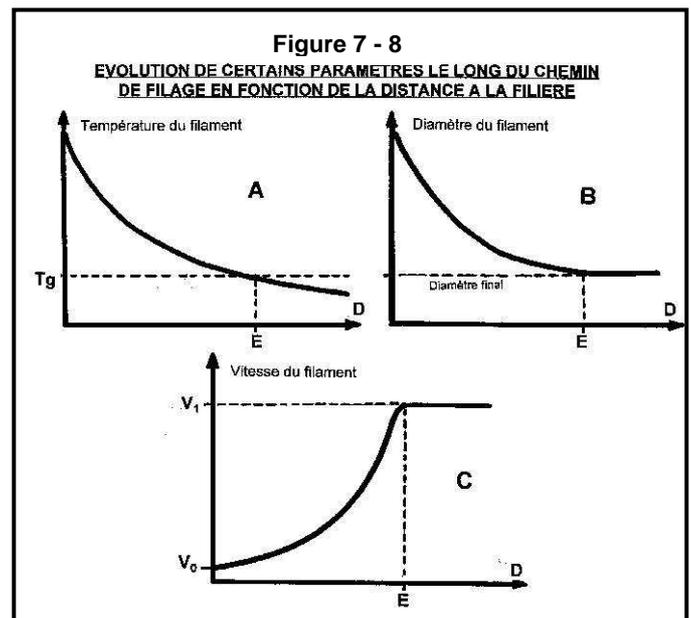
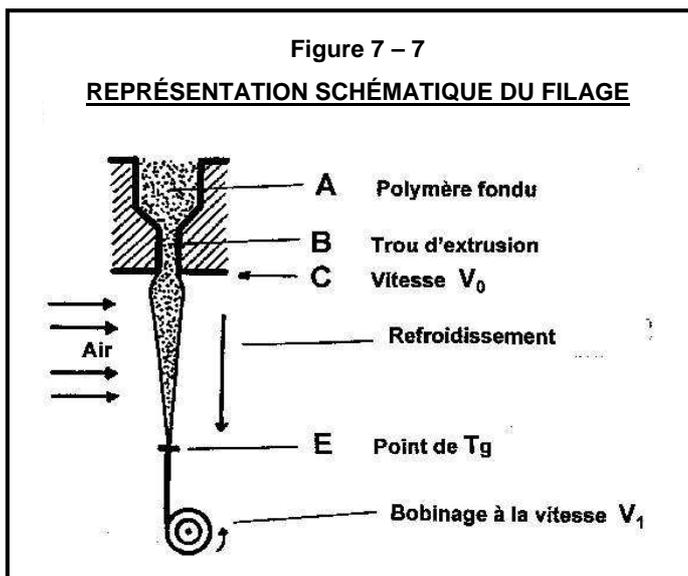
La température diminuant, la viscosité apparente du polymère croît de façon importante. Sous l'action de la force d'appel, le jet de polymère s'affine et le diamètre du filament décroît jusqu'à atteindre sa valeur finale.

Voir la figure 7 - 8 B

Toute la déformation se produit entre la filière C et le point E car au delà de E la température du filament devient inférieure à  $T_g$  et le polymère n'est plus déformable.

Entre la filière et le point E, le jet de polymère subit une accélération : la vitesse croît en chaque point du chemin de filage et la vitesse finale est atteinte en E. Entre E et le bobinoir le filament ne subit plus de déformation mais sa température continue de décroître.

Voir la figure 7 - 8 C



La tension du filament, qui constitue le facteur provoquant la déformation, croît depuis la filière jusqu'au bobinoir. Cette tension provient :

- Du poids du filament et de son inertie.
- Du frottement sur l'air (qui est loin d'être négligeable, surtout si le nombre de filaments élémentaire est important).
- Dans le cas d'un procédé industriel, du frottement sur les différents guides ou autres éléments en contact avec le fil.

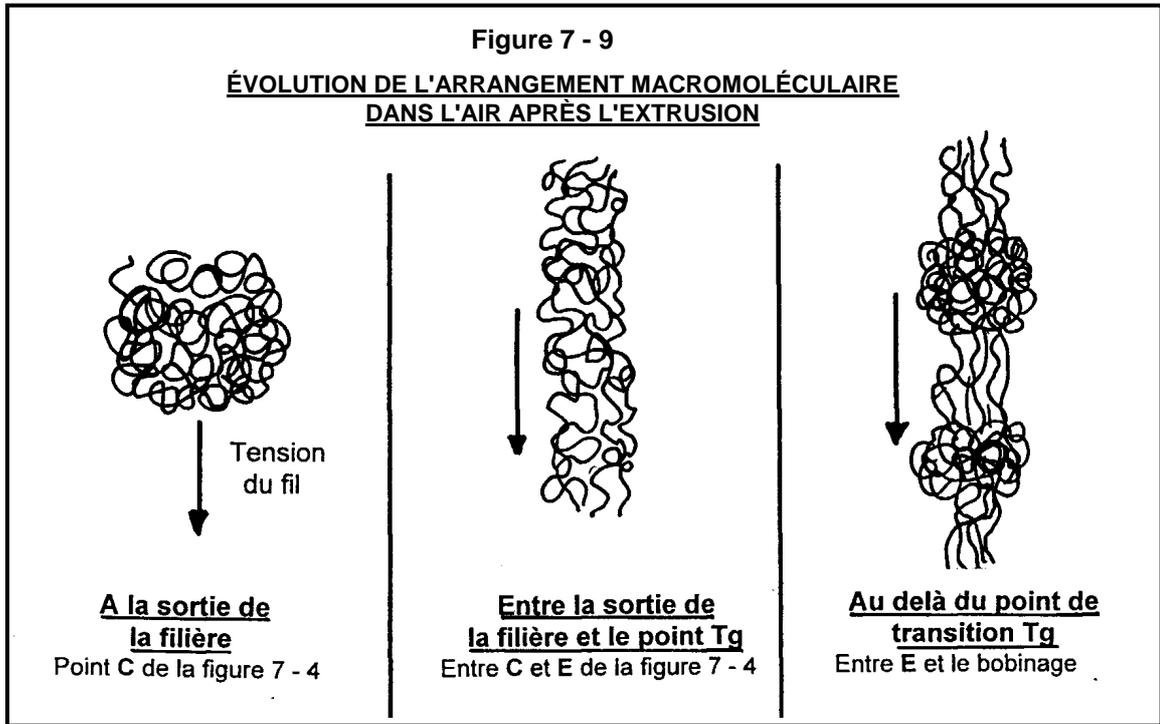
Si cette tension est trop élevée le filament casse. On agit sur cette tension en modifiant le profil de refroidissement, la position des guides et du dispositif d'ensimage, en incorporant des rouleaux tournants dans le chemin de filage et éventuellement en modifiant la vitesse de renvidage.

La déformation subie par le jet de polymère le long du trajet peut s'expliquer au niveau macromoléculaire.

- \* A la sortie de la filière, les macromolécules se relaxent et perdent l'orientation qu'elles avaient acquise dans la filière : Elles tendent à retrouver la forme de pelotes.
- \* Sous l'action de la tension qui augmente, les macromolécules s'alignent et s'orientent dans le sens de l'écoulement.
- \* La température continuant de décroître, elle devient égale à  $T_g$ . Les macromolécules ne peuvent plus se relaxer et l'organisation acquise précédemment se trouve figée. Voir la figure 7-9 page suivante

Dans certaines zones, des segments de macromolécules auront été très bien parallélisés. Ailleurs les macromolécules seront encore entremêlées. Le filament comportera donc des micro-domaines plus ou moins bien organisés

L'état d'organisation dépendra des conditions du filage : profil du refroidissement, vitesse d'appel, ....., et bien sûr de la nature du polymère.



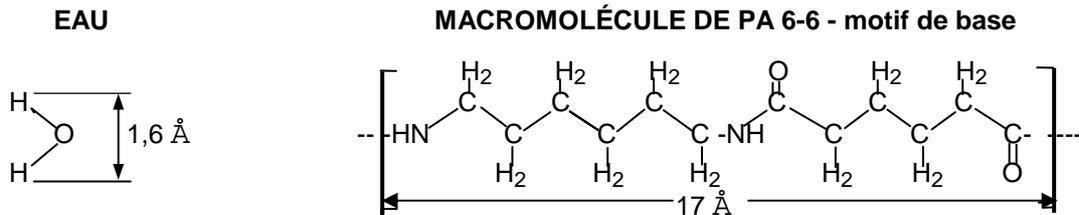
#### 4 - STRUCTURE SEMI-CRISTALLINE DES FILS TEXTILES.

Nous venons de définir d'une façon globale comment les macromolécules s'organisent au cours du filage. Nous allons maintenant examiner brièvement comment cette structuration peut se poursuivre dans le cas de polymères dits "**semi cristallins**" comme le PA 6-6 ou le polyester PET par exemple.

##### 4 - 1 - NOTION DE CRISTALLITE.

Contrairement aux petites molécules de la chimie classique, les macromolécules sont des chaînes très longues. L'énergie nécessaire pour les dépelotonner complètement est très grande et il est pratiquement impossible de les aligner sur toute leur longueur. L'écriture classique sur une ligne pour représenter une macromolécule linéaire ne constitue donc pas une bonne image de la réalité.

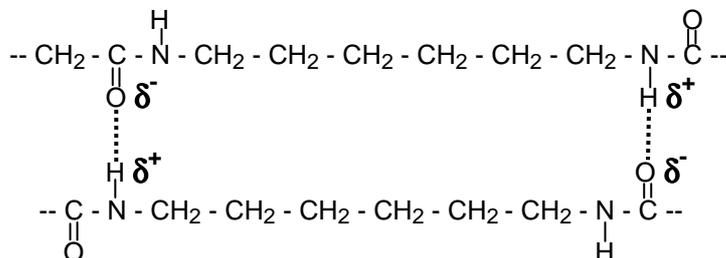
Par exemple un seul motif "hexaméthylène diamine / acide adipique" du polyamide 6-6 mesure 17 Å, soit  $17 \cdot 10^{-10}$  mètre, soit 1,7 nm. Une macromolécule d'un degré de polycondensation de 100 motifs de base mesurerait donc 1 700 Å, soit  $17 \cdot 10^{-8}$  mètre, soit 170 nm, si elle était complètement déployée. Par comparaison une molécule d'eau a une taille inférieure à 2 Å (0,2 nm) :



Seule une partie des macromolécules va se trouver dépliée en segments linéaires sous l'action des contraintes le long du chemin de filage. Les segments qui n'ont pu se déployer resteront disposés en désordre.

Lorsque plusieurs segments linéarisés se retrouvent parallèles et côte à côte ils peuvent s'organiser de façon cohérente et compacte dans l'espace pour former de **petits cristaux**.

Cette organisation en faisceaux parallèles cristallins peut être facilitée par des liaisons de type électrostatique entre des atomes d'un segment porteurs de charges négatives  $\delta^-$  qui se placent en face d'atomes récepteurs d'un autre segment porteurs de charges positives  $\delta^+$ . C'est par exemple le cas des liaisons hydrogène entre des segments déployés de polyamide 6-6 :



Si deux motifs de macromolécules sont très bien alignés, on peut avoir formation de deux liaisons hydrogène entre ces deux motifs et formation d'un plan ou d'un feuillet.

Deux feuillets peuvent se superposer pour former un ensemble compact à trois dimensions.

La figure 7-10 ci-contre représente quatre motifs "H.M.D. / AdOH" appartenant à quatre macromolécules et qui sont parfaitement alignés. Le volume ainsi formé correspond au plus petit cristal pouvant exister : on l'appelle "**maille cristalline unitaire**".

En général les cristaux sont formés par la juxtaposition de plusieurs mailles cristallines. Ils sont cependant toujours de petites tailles : 50 Å par exemple, contrairement aux cristaux des produits minéraux ou organiques. Les cristaux de polymère sont donc appelés "**cristallites**", c'est à dire "petits cristaux".

Dans certaines conditions ou en présence d'impuretés jouant le rôle de germes, les cristallites peuvent croître et former des agrégats appelés "**sphérolites**" car ils ont souvent la forme de sphères. Leur diamètre peut atteindre 1 µm., ce qui est important par rapport au diamètre d'un filament (Une dizaine de µm.). Ils se comportent alors comme des hétérogénéités génératrices de fragilité. La cristallisation sphérolitique foisonnante est donc à éviter au cours d'un filage. Les microphotographies de la figure 7-14 montrent les surfaces très irrégulières des filaments dans lesquels s'est développée une cristallisation foisonnante

**4 - 2 - NOTION DE PHASE AMORPHE.**

Comme nous venons de le voir, une partie seulement du matériau est cristallisé. Le reste des macromolécules est disposé de façon moins compacte et a tendance à rester sous forme de pelotes plus ou moins distendues et plus ou moins orientées selon l'axe du filament.

On dit que tout ce qui n'est pas cristallisé est "**amorphe**".

Voir la figure 7-11

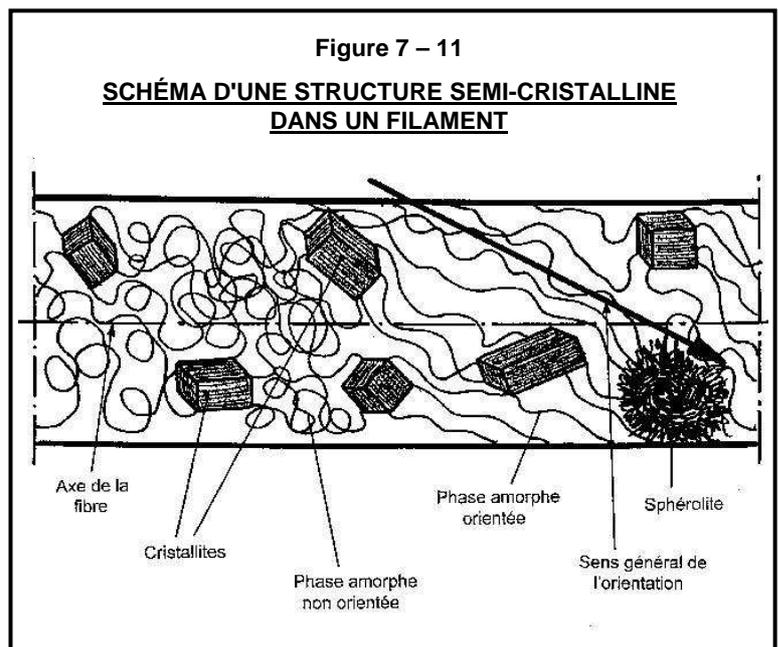
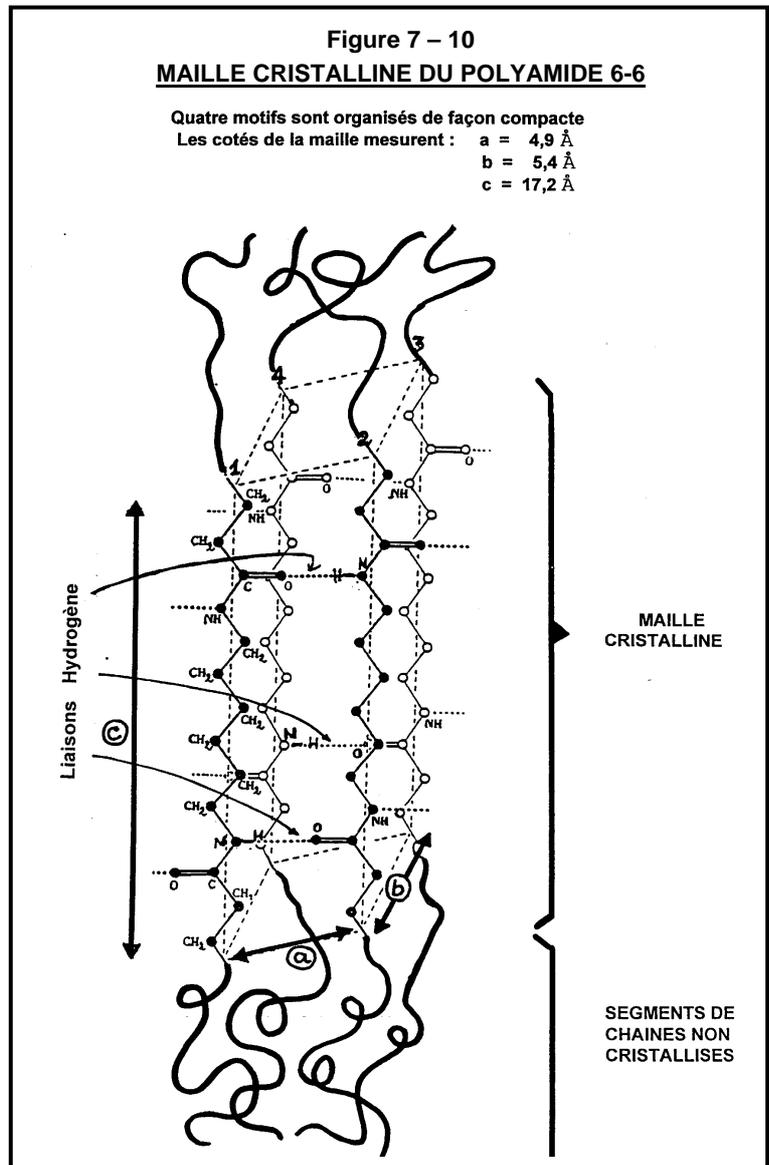
L'organisation du matériau, c'est à dire :

- La quantité et la taille des cristallites.
- L'état d'orientation des macromolécules dans les zones amorphes.

dépend des conditions d'obtention des fils : vitesse de filage, température le long du chemin de filage, tension, traitements thermiques complémentaires, ..... etc.

Des techniques d'analyse physique, comme les rayons X par exemple, permettent de mesurer les caractéristiques structurales du matériau. Les valeurs de ces caractéristiques sont fondamentales pour obtenir des propriétés données pour un fil textile.

Les macromolécules situées dans les zones dites "amorphes" étant relativement peu liées entre elles vont avoir tendance à retrouver une structure pelotonnée thermodynamiquement stable sous l'action de la chaleur (Retrait thermique)



## 5 - STRUCTURATION ET TEMPS DE RELAXATION.

L'organisation du matériau constituant les filaments ne peut se faire que dans la mesure où le temps disponible pour réaliser les transformations (le temps "procédé") est supérieur au temps de relaxation propre du matériau, sinon celui-ci se comporte comme un solide rigide et indéformable. Le temps de relaxation peut être grossièrement comparé à l'inertie qu'il faut vaincre pour faire évoluer le matériau.

En rhéologie avancée on définit le module de rigidité complexe  $G^*$  d'un matériau viscoélastique soumis à des contraintes/déformation sinusoïdales  $\omega$  comme une somme de modules complexes :

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + i.G''(\omega)$$

Avec  $G'$  = module d'accumulation dit aussi module élastique et  $G''$  = module de perte dit aussi module visqueux.

En représentant un liquide viscoélastique par un modèle de MAXWELL, c'est à dire une association en série d'un ressort (figurant un solide élastique parfait de module  $G$ ), et d'un amortisseur (figurant un liquide visqueux newtonien de viscosité  $\eta$ ), le temps de relaxation  $\theta$  est donné par la relation :

$$\theta = \eta / G \quad \text{ou en notation complexe pour un fluide réel} \quad \theta = \eta \cdot (G' / G''^2)$$

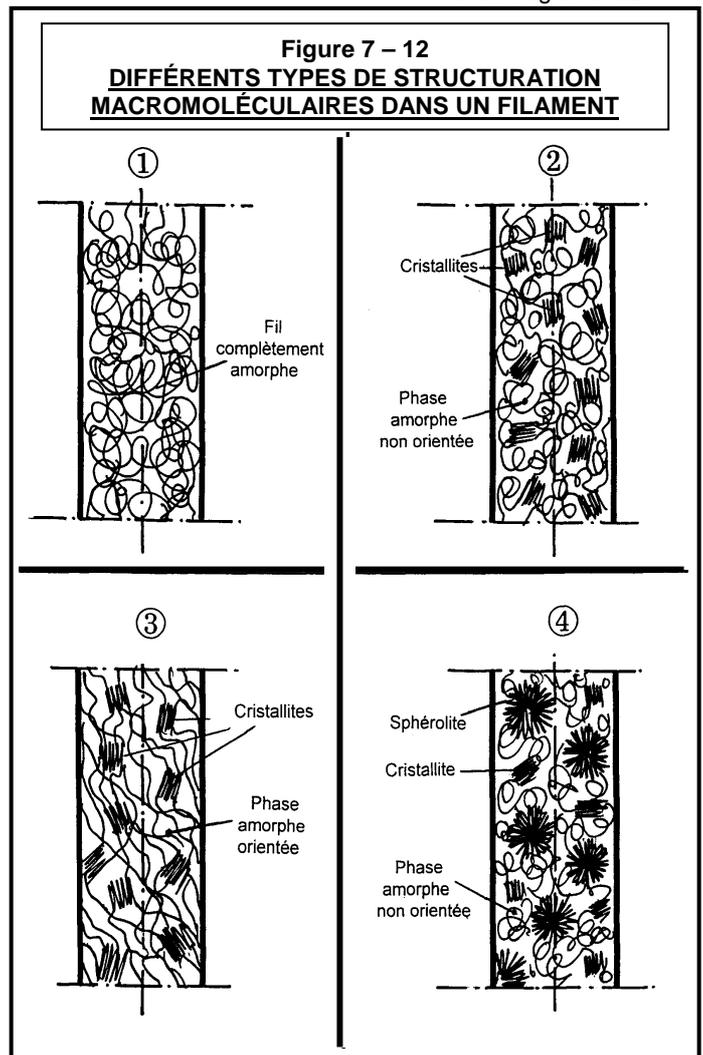
(valable pour de faibles pulsations)

Le temps de relaxation variant, pour un polymère donné, avec la viscosité et les modules, évolue donc avec la masse moléculaire, le degré de ramification éventuel et bien évidemment la température. Pour un polycondensat fondu linéaire ou plus ou moins ramifié et de masse moléculaire variable, les ordres de grandeur des temps de relaxation vont par exemple de  $1.10^{-3}$  à plus de  $20.10^{-3}$  seconde. **Ces temps de relaxation sont toujours à comparer à la durée des opérations visant à modifier la structure macromoléculaire sur un chemin de procédé.**

## 6 - PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES FILS.

Voir la figure 7-12

- 1) Un fil dont les macromolécules sont non orientées et non cristallisées se déforme facilement. Les macromolécules glissent les unes sur les autres sous l'action d'une force relativement faible. Le fil est trop fragile pour être utilisé dans une application textile. Par chauffage on observe un retrait important provoqué par la tendance des macromolécules à retrouver la conformation en pelotes.
- 2) Un fil dont les macromolécules ne sont pas orientées, mais qui contient des cristallites, se déforme jusqu'à ce que les macromolécules non cristallisées soient orientées. Les cristallites agissent comme des nœuds qui provoquent un blocage. Le retrait par chauffage reste important.
- 3) Un fil dont les macromolécules sont orientées mais qui contient des cristallites ne peut pratiquement plus se déformer, à moins d'exercer une forte traction. C'est un fil qu'on obtient par étirage plus ou moins poussé du fil représenté en 2).
- 4) Un fil qui contient des sphérolites ne peut pas être déformé, même si les zones amorphes ne sont pas orientées. En effet, dans ce cas, les zones amorphes sont emprisonnées car les nœuds sont trop rapprochés et trop nombreux. On peut considérer un tel fil comme inutilisable.



## 7 - CRISTALLISATION FOISSONNANTE.

Lorsqu'un polymère semi-cristallin possède une cinétique rapide de cristallisation (typiquement le polyamide PA 6-6) et qu'il contient un grand nombre de micro-impuretés, il peut se produire un phénomène de cristallisation foisonnante pendant le processus de filage, qui aboutit à la formation d'un grand nombre de sphérolites. Les micro-impuretés jouent le rôle de germes de cristallisation.

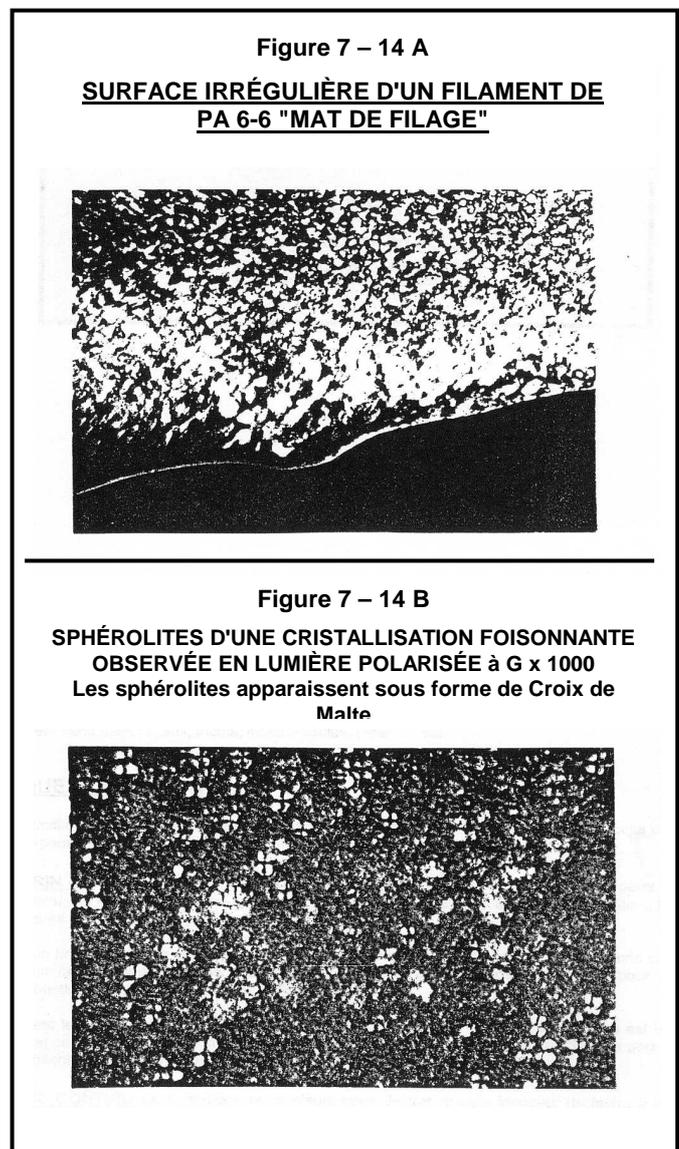
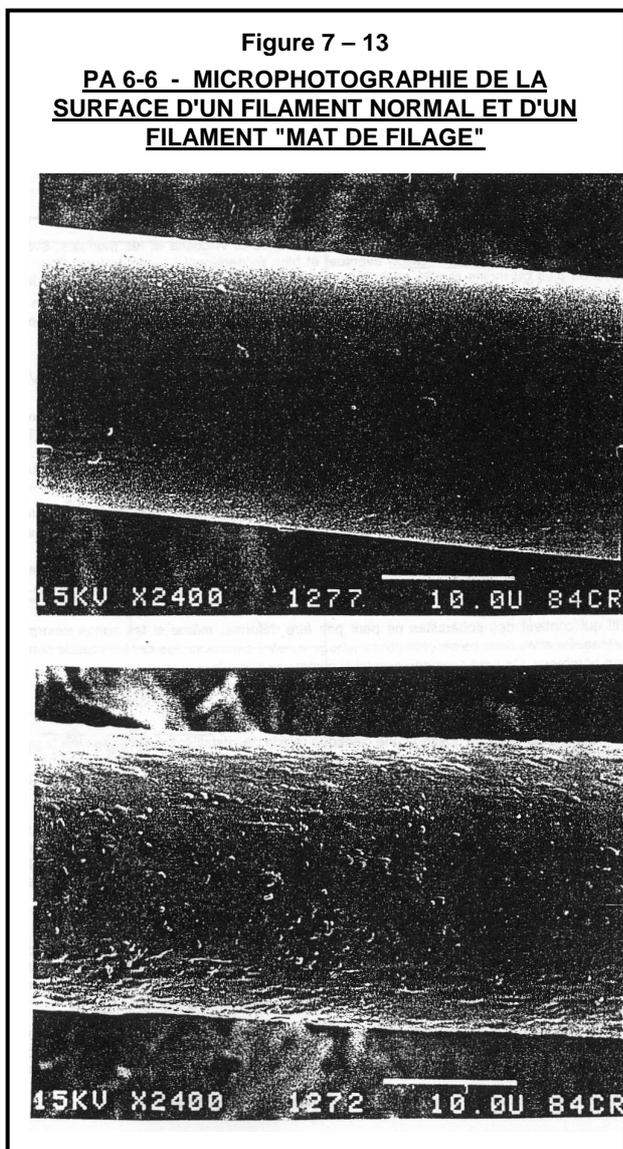
Les micro-impuretés peuvent être introduites par les matières premières, d'où une filtration fine du sel N alimentaire par exemple, mais plus généralement, dans le cas des processus de polycondensation continue avec filage direct, par des relargages de produits de dégradation stagnant dans des zones mortes. D'où le grand soin à apporter dans la conception d'une installation de polycondensation : géométrie des réacteurs et des transferts, étanchéité à l'oxygène et bon choix des paramètres de marche.

Le foisonnement des sphérolites dans les filaments au cours du refroidissement se traduit par une irrégularité de la surface des fils qui devient "bosselée" - voir les figures 7-13 - Cette irrégularité est visible lorsqu'on examine avec une lampe le faisceau de filaments à quelque distance de la filière : les filaments apparaissent mats et non brillants comme les filaments normaux, d'où le nom de "MATS DE FILAGE" donné au phénomène. Les cristallites sont également bien visibles en lumière polarisée sous microscope où ils apparaissent sous la forme de croix de Malte caractéristiques.

Le coefficient de frottement FIL/FIL est fortement modifié ce qui perturbe gravement la formation des bobines sur le bobinoir. Celles-ci ne conservent pas leur forme et peuvent "s'ébouler". Plus grave, on peut parfois observer une explosion de la bobine en cours de formation sous l'action de la force centrifuge, ce qui peut être dangereux pour les opérateurs.

Les propriétés mécaniques des fils ainsi cristallisés sont évidemment modifiées.

Voir les figures 7-13, 7-14 A et 7-14 B ci-dessous.



# ANNEXE UNE APPROFONDISSEMENT DE QUELQUES NOTIONS DE RHÉOLOGIE THÉORIQUE

## 1 – INTRODUCTION.

Le mot "**rhéologie**", du grec s'écouler, a été proposé par Eugène Cook BINGHAM en 1928 pour désigner "*la science qui étudie les déformations et l'écoulement de la matière*". Plus exactement l'objet de la rhéologie est l'étude du comportement mécanique, c'est à dire des relations entre les contraintes et les déformations de la matière.

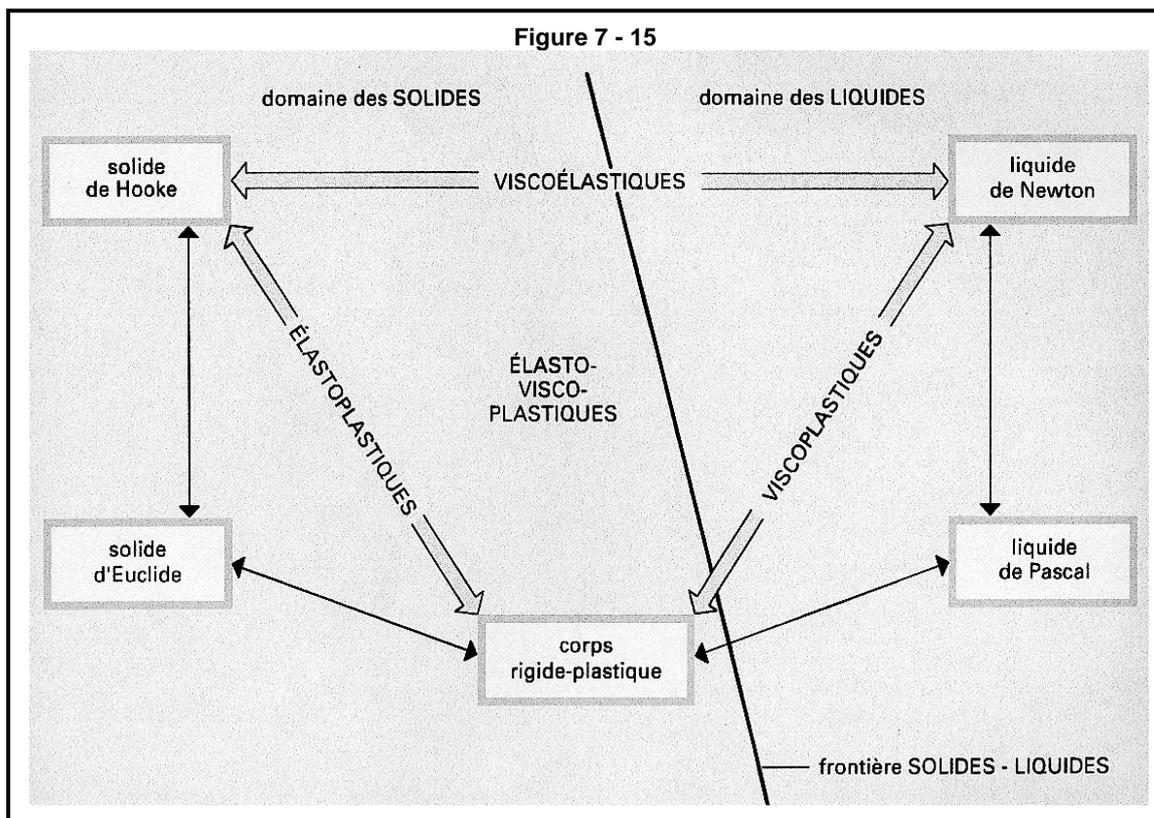
La rhéologie a été créée pour répondre aux besoins de la technologie moderne car les schémas simples de comportement développés au XIX<sup>ème</sup> siècle se sont montré insuffisants. Cela explique pourquoi la rhéologie s'intéresse à un éventail considérable de corps : métaux, polymères, caoutchouc, sols, produits pétroliers, roches, verres, bois, peinture, encres, colles, produits alimentaires, .... etc.

## 2 – GÉNÉRALITÉS.

On distingue habituellement les solides et les fluides (liquides et gaz). En principe le fluide soumis à une pression hydrostatique ne se déforme que d'une quantité finie, alors qu'une contrainte de cisaillement (on dit souvent une "cission"), même faible, provoque un écoulement indéfini. Au contraire, la déformation d'un solide reste finie dans les deux cas, pourvu que le cisaillement ne dépasse pas un certain seuil.

Cette distinction perd souvent son sens en rhéologie : les matériaux réels se situent souvent entre ces deux cas extrêmes, et il est préférable de parler de corps peu déformables (solides) et de corps très déformables (fluides)

Voir la figure 7-15



Le comportement du même matériau peut être différent selon les conditions de travail : niveau des contraintes, durées de sollicitation, températures, .... On peut donner comme exemple le brai, résidu de la distillation du goudron, qui semble solide et cassant pour des tests rapides mais qui coule lentement sur une paroi verticale. Enfin les phénomènes thermiques et mécaniques sont intimement liés : dans ce qui suit on supposera que les expériences sont faites à température constante.

## 3 – PRINCIPAUX COMPORTEMENTS.

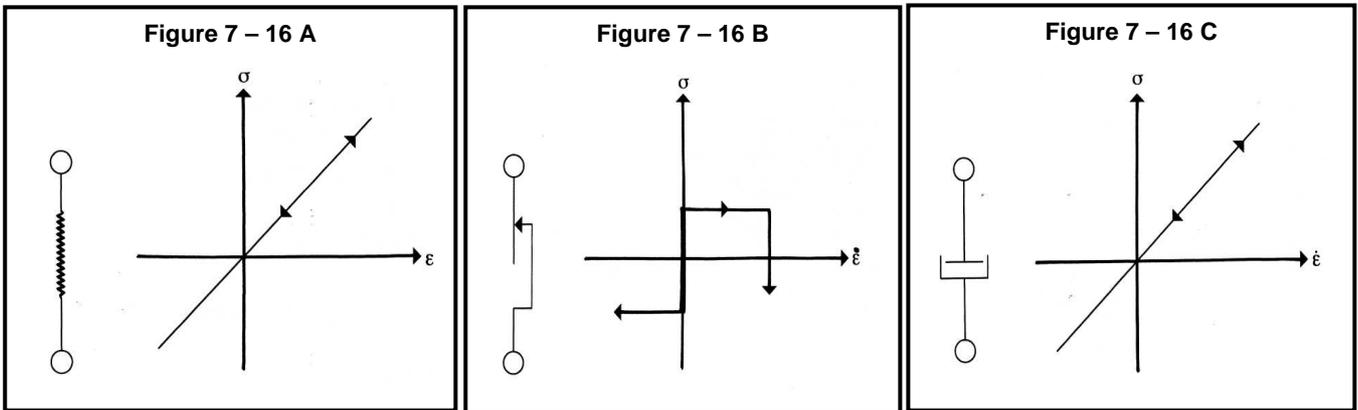
Pour donner une description mathématique précise des comportements mécaniques observés, on suppose que toutes les grandeurs qui caractérisent la réponse de la matière sont réparties de façon homogène.

Les relations entre les champs de déformations sont appelées "lois de comportement" ou "équations constitutives".

En rhéologie, on se sert le plus souvent d'une description à un paramètre, où une contrainte représentative  $\sigma$  est reliée à la déformation  $\epsilon$  ou à la vitesse de déformation correspondante  $\dot{\epsilon}$ . Cette contrainte peut être une traction ou une cission (cisaillement) pour les corps peu déformables. Elle est de préférence une cission pour les corps très déformables. La généralisation en trois dimensions ne pose, en général, que des problèmes d'ordre mathématique.

### 3 –1 – Comportements élémentaires.

- Un solide idéal qui ne se déformerait pas, même sous l'action de forces élevées, est appelé "**solide d'EUCLIDE**".
- Un solide qui se déforme linéairement avec la contrainte  $\sigma$  est appelé "**solide de HOOKE**". Dans les schémas rhéologiques il est modélisé par un ressort. Voir la figure 7-16 A
- Un autre solide idéal, qualifié de "**rigide-plastique**", est représenté par un patin. Voir la figure 7-16 B  
Soumis à une contrainte de cisaillement, il ne se déforme qu'à partir d'un certain seuil que la contrainte ne peut en aucun cas dépasser.
- Le "**liquide de PASCAL**" est parfaitement mobile et incompressible et n'oppose que son inertie à la déformation par cisaillement.
- Le "**liquide de NEWTON**" est caractérisé par une proportionnalité entre la contrainte et la vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}$ . Il est représenté par un amortisseur. Voir la figure 7-16 C



Ces trois sortes de propriétés sont ensuite associées pour représenter de nombreux comportements réels. Néanmoins il existe certains comportements qui échappent encore à ce mode de représentation.

### 3 – 2 – Viscoélasticité.

Ce sont principalement les polymères qui manifestent de la viscoélasticité, mais divers matériaux tels que les argiles et la pâte à pain en présentent également. Ce phénomène apparaît nettement au cours d'un essai de relaxation tel que représenté sur la figure 7-17 page suivante. Une déformation est imposée brusquement puis maintenue constante. La contrainte qui en résulte diminue progressivement à mesure que le temps s'écoule. Dans un second type d'essai, représenté sur la figure 7-18, également page suivante, qui s'applique aussi bien aux solides qu'aux liquides, c'est la contrainte  $\sigma$  qui est appliquée brusquement et maintenue constante pendant un certain temps. A la déformation élastique instantanée s'ajoute une déformation différée (retardée). La suppression brusque de la contrainte (décharge) entraîne de la même façon une recouvrance élastique instantanée suivie d'une recouvrance différée de nature viscoélastique. Le phénomène de fluage résiduel, que l'on observe dans certains cas, est une déformation retardée non recouvrable à la décharge.

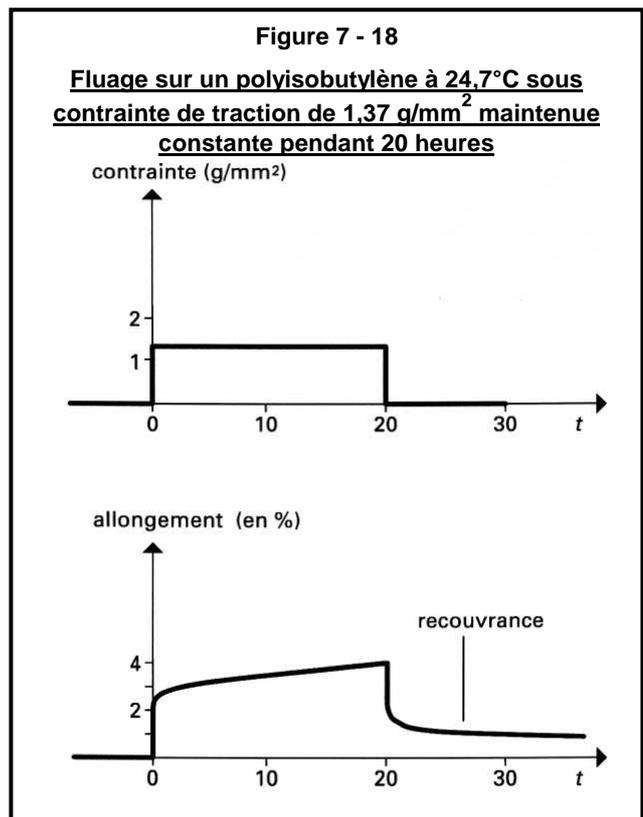
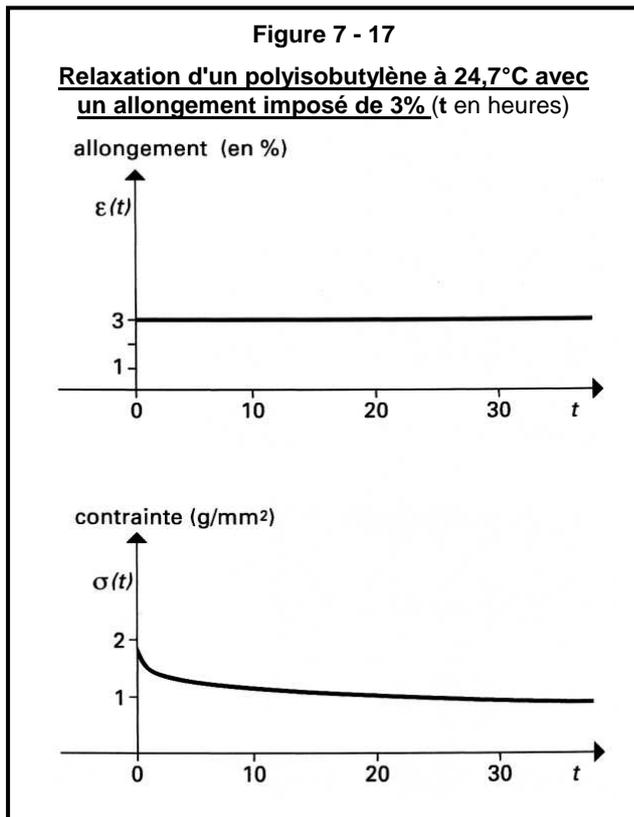
### 3 –3 – Linéarité du comportement.

Une frontière importante est à tracer entre les comportements dits linéaires et ceux qui ne le sont pas. BOLTZMANN, en 1874, a posé le principe de superposition qui porte son nom et qui peut servir de base à la linéarité. La contrainte supportée par un corps à un instant donné ne dépend pas seulement de la déformation actuelle du corps, mais aussi des déformations qu'il a subies dans le passé. Cette contrainte est la somme de toutes celles que chacune de ces déformations aurait produites à l'instant actuel si elle avait agi seule. En prenant comme origine des temps l'instant de la première contrainte, cette additivité des effets des actions passées et actuelle se traduit par la relation :

$$\sigma(t) = \epsilon(0).r(t) + \int_0^t r(t - \theta).\dot{\epsilon}(\theta).\delta\theta$$

où  $\sigma$  est la contrainte,  $\epsilon$  la déformation,  $\dot{\epsilon}$  la vitesse de déformation et  $r(t)$  est appelée « fonction de relaxation ». Au cours d'une expérience de relaxation, la déformation constante étant imposée à partir de l'instant  $t = 0$ , la relation précédente se réduit à :

$$\sigma(t) = \epsilon(0).r(t)$$



### 3 - 4 - Essai harmonique.(contrainte pulsée)

L'application d'une sollicitation sinusoïdale fait apparaître un retard de la déformation sur la contrainte :

$$\sigma^* = \sigma_m \cdot e^{i\omega t} \quad \varepsilon^* = \varepsilon_m \cdot e^{i(\omega t - \varphi)}$$

où  $\sigma_m$  et  $\varepsilon_m$  expriment l'amplitude des oscillations,  $\omega$  la pulsation et  $i$  le symbole des imaginaires. Cette différence de phase  $\varphi$ , appelée angle de perte, est nulle pour la solide élastique de HOOKE et atteint 90° pour le liquide de NEWTON. Pour les corps viscoélastiques comme les polymères, elle dépend de la fréquence. L'énergie dissipée par cycle et par unité de volume est :

$$\Delta W = \pi \cdot \sigma_m \cdot \varepsilon_m \cdot \sin \varphi$$

C'est l'aire du cycle d'hystérésis décrit dans le diagramme contrainte-déformation. Le rapport  $\sigma^*/\varepsilon^*$  et son inverse conduisent à définir le **module complexe  $G^*$**  et la **complaisance complexe  $J^*$**

$$G^* = \sigma^* / \varepsilon^* = (\sigma_m / \varepsilon_m) \cdot e^{i\varphi} = G' + G''$$

$$J^* = \varepsilon^* / \sigma^* = (\varepsilon_m / \sigma_m) \cdot e^{-i\varphi} = J' + J''$$

Entre les composantes de ces grandeurs existent les relations suivantes :

$$J' / (J'^2 + J''^2) = G' \quad \text{module de conservation ou module élastique ou module de conservation.}$$

$$J'' / (J'^2 + J''^2) = G'' \quad \text{module de perte ou module visqueux.}$$

$$G' / (G'^2 + G''^2) = J' \quad \text{Complaisance de conservation.}$$

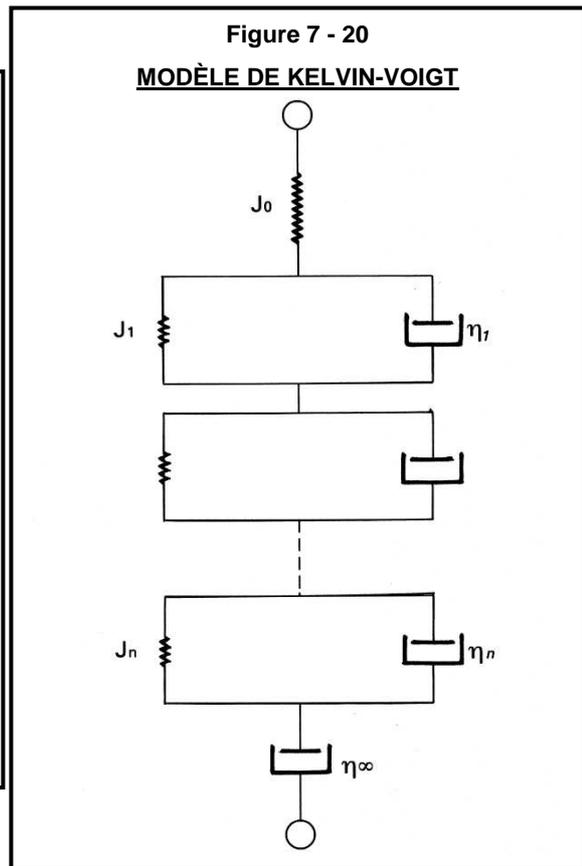
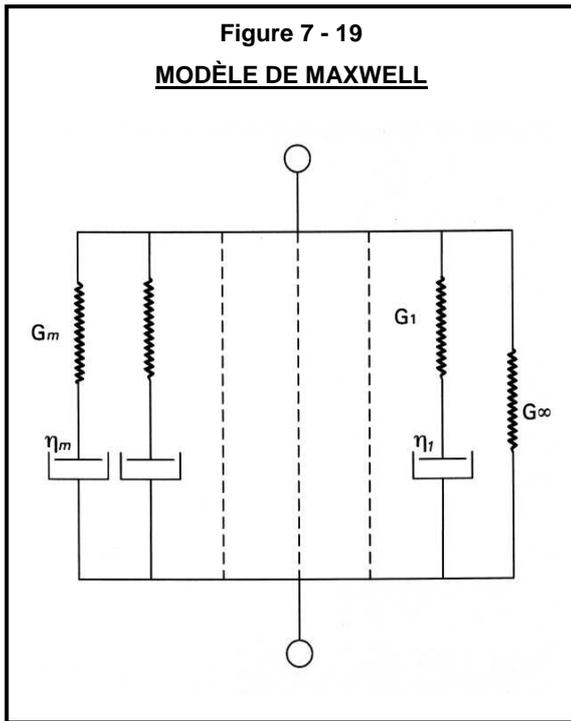
$$G'' / (G'^2 + G''^2) = J'' \quad \text{Complaisance de perte.}$$

En outre  $G''/G' = J''/J' = \tan \varphi$

### 3 - 5 - Modèle viscoélastique.

Un comportement viscoélastique linéaire peut se représenter par des associations de ressorts et d'amortisseurs, éventuellement en nombre infini. Les deux principaux modèles sont représentés sur les figures 7-19 et 7-20 : ce sont le modèle de MAXWELL et le modèle de KELVIN-VOIGT.

Nous n'en donnerons pas les développements mathématiques qui permettent d'explicitier la fonction de relaxation, le module complexe et la complaisance complexe



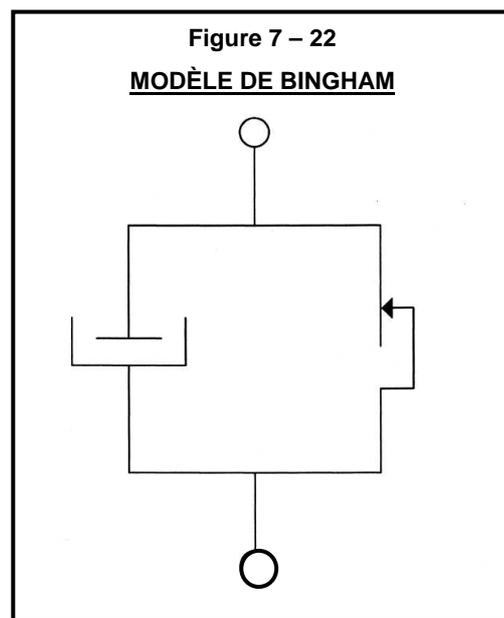
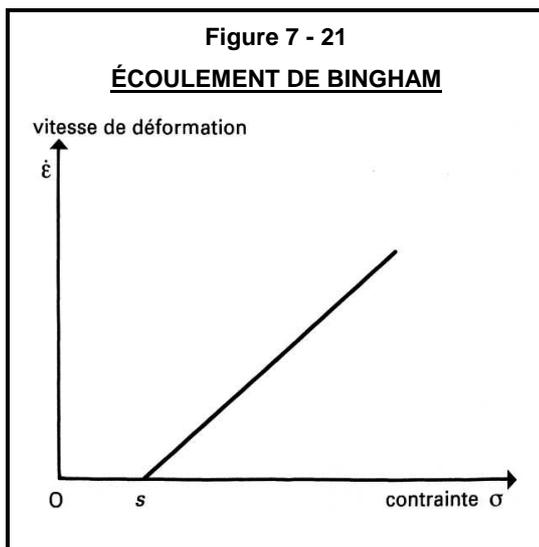
### 3 - 6 - Viscoplasticité.

Pour les polymères thermofusibles, pour les métaux au dessus de leur point de fusion, pour la pâte à modeler, pour le beurre à 20°C, .... etc, la contrainte nécessaire pour provoquer l'écoulement dépend de la vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}$  : l'écoulement est dit viscoplastique.

Le cas idéal le plus simple est celui de BINGHAM. L'écoulement ne se produit qu'à partir d'un certain seuil  $s$  bien défini et il est ensuite linéaire. Voir la figure 7-21

$$\begin{aligned} \dot{\epsilon} &= 0 & \sigma < s \\ \dot{\epsilon} &= (\sigma - s) / \eta & \sigma > s \end{aligned}$$

Le modèle correspondant est représenté sur la figure 7-22.



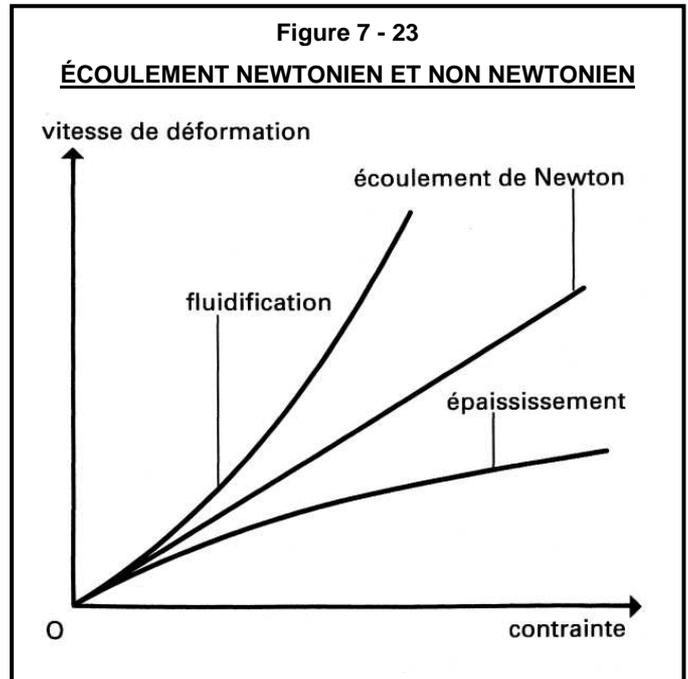
Des associations plus compliquées de patins et d'amortisseurs peuvent reproduire tous les écoulements dépourvus d'hystérésis de vitesse de déformation, c'est à dire que la courbe de retour coïncide avec celle de l'aller dans le

diagramme  $\sigma/\epsilon$  et dont la viscosité apparente diminue avec la contrainte. Ces types d'écoulement sont souvent qualifiés de **pseudoplastiques**.

### 3 – 7 – Fluidification – Epaissement.

Considérons des corps très déformables tels que des pâtes, crèmes, peintures, dispersions diverses, .... etc. et plaçons-les dans un viscosimètre rotatif (à plan-cône ou à cylindres coaxiaux) dont la vitesse est imposée. Considérons un écoulement où, après un long repos, la vitesse de déformation est brusquement appliquée puis maintenue constante. La viscosité apparente, qui est le rapport  $\sigma / \epsilon$  peut dépendre de cette vitesse et de la durée  $t$  d'application de cette vitesse.

- Il y a **fluidification** si, pour une durée  $t$  déterminée, la viscosité apparente est une fonction décroissante de la vitesse. La fluidification peut être stable, progressive ou dégressive selon qu'avec l'augmentation du temps, la viscosité apparente reste invariable, décroît ou croît.
- Il y a **épaississement** (on dit parfois dilatance) si la viscosité apparente est une fonction croissante de la vitesse. L'épaississement est stable, progressif ou dégressif selon qu'avec l'augmentation du temps, la viscosité apparente reste invariable, croît ou décroît.
- La **thixotropie** caractérise un matériau fluidifiant progressif qui revient à son état initial après un certain temps de repos. C'est un phénomène assez fréquent (utilisé dans les peintures)
- L'**antithixotropie** est la propriété, assez rare, d'un corps fluidifiant dégressif qui recouvre également son état initial après un certain temps de repos.



## 4 – VISCOÉLASTICITÉ DES MACROMOLÉCULES – RHÉOLOGIE DES POLYMÈRES.

A l'état fondu, ou à concentration élevée, le comportement des macromolécules est conditionné, plus que pour tout autre état, par leur masse molaire. Les pelotes macromoléculaires de dimensions suffisantes peuvent s'enchevêtrer et changer par la-même les propriétés d'écoulement. Les études rhéologiques des propriétés viscoélastiques apportent des informations importantes sur la structure des polymères.

Comme on l'a évoqué plus haut, la détermination de la contrainte subie en réponse à une déformation constante ou, au contraire, de la déformation engendrée par une sollicitation constante conduisent à trois grandeurs caractéristiques pour une température donnée :

- La **viscosité  $\eta$**  qui est le rapport de la contrainte de cisaillement à la vitesse de cisaillement ( $\sigma/\epsilon$ ).
- Le **module de conservation  $G'$**  qui est le rapport de la composante en phase de la contrainte sur la déformation sinusoïdale et qui caractérise l'**élasticité** du matériau.
- Le **module de perte  $G''$**  qui est le rapport de la composante déphasée de  $90^\circ$  de la contrainte sur cette même déformation sinusoïdale et qui traduit la dissipation de l'énergie par friction, en fait qui caractérise un comportement visqueux.

La grande majorité des polymères fondus ne se comportent pas comme des liquides newtoniens qui sont caractérisés par une viscosité constante indépendante de la vitesse de cisaillement appliquée. Un liquide polymère montrent toutes les caractéristiques d'un liquide pseudoplastique, c'est à dire qu'après un premier plateau newtonien sa viscosité aura tendance à baisser à mesure que la vitesse de cisaillement augmente. Aux vitesses de cisaillement les plus faibles, les chaînes présentent des conformations peu différentes de celle de l'état non perturbé et il est probable que les enchevêtrements contribuent pleinement à la résistance à l'écoulement. Avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement, les macromolécules s'alignent dans la direction du cisaillement et se contractent dans la direction perpendiculaire.

Une autre caractéristique des polymères liquides est leur tendance à se comporter comme des liquides thixotropes : à vitesse de cisaillement constante, leur viscosité diminue avec le temps d'application de la contrainte.

### 4 – 1 – Interprétation théorique du comportement rhéologique des polymères.

Le premier modèle proposé est celui de ROUSE en 1953. Il représente la chaîne macromoléculaire comme un assemblage de perles reliées entre elles par des ressorts. Ces perles sont censées agir par friction avec leur environnement, tandis que les ressorts répondent de façon élastique à une sollicitation. Le défaut de ce modèle, qui a connu des améliorations (introduction du mouvement brownien par exemple) est qu'il ne prend pas en compte les enchevêtrements. Le modèle de ROUSE est en fait mieux adapté aux milieux dilués.

La description qui répond le mieux aux réalités est celle proposée par S. EDWARDS et P.G.de GENNES (Français – 1932-.....- Prix Nobel de physique 1991). Selon ce modèle qui utilise le concept de reptation, la chaîne, confrontée aux obstacles que constituent les enchevêtrements, se meut à l'intérieur d'un tube qui représente approximativement son contour, comme le ferait un serpent à travers les obstacles sans les franchir vraiment (certains disent comme un serpent qui se déplacerait sur un terrain planté d'arbustes). A côté de ce mouvement longitudinal de désengagement du tube, le modèle envisage également la possibilité de changements conformationnels à l'intérieur même du tube. Cette théorie n'est pas encore parfaite mais elle permet de calculer, par exemple, que la viscosité d'un polymère fondu est dépendante de la masse molaire à la puissance trois ( $M^3$ ) alors qu'expérimentalement on trouve qu'elle est proportionnelle à  $M^{3,4}$ .

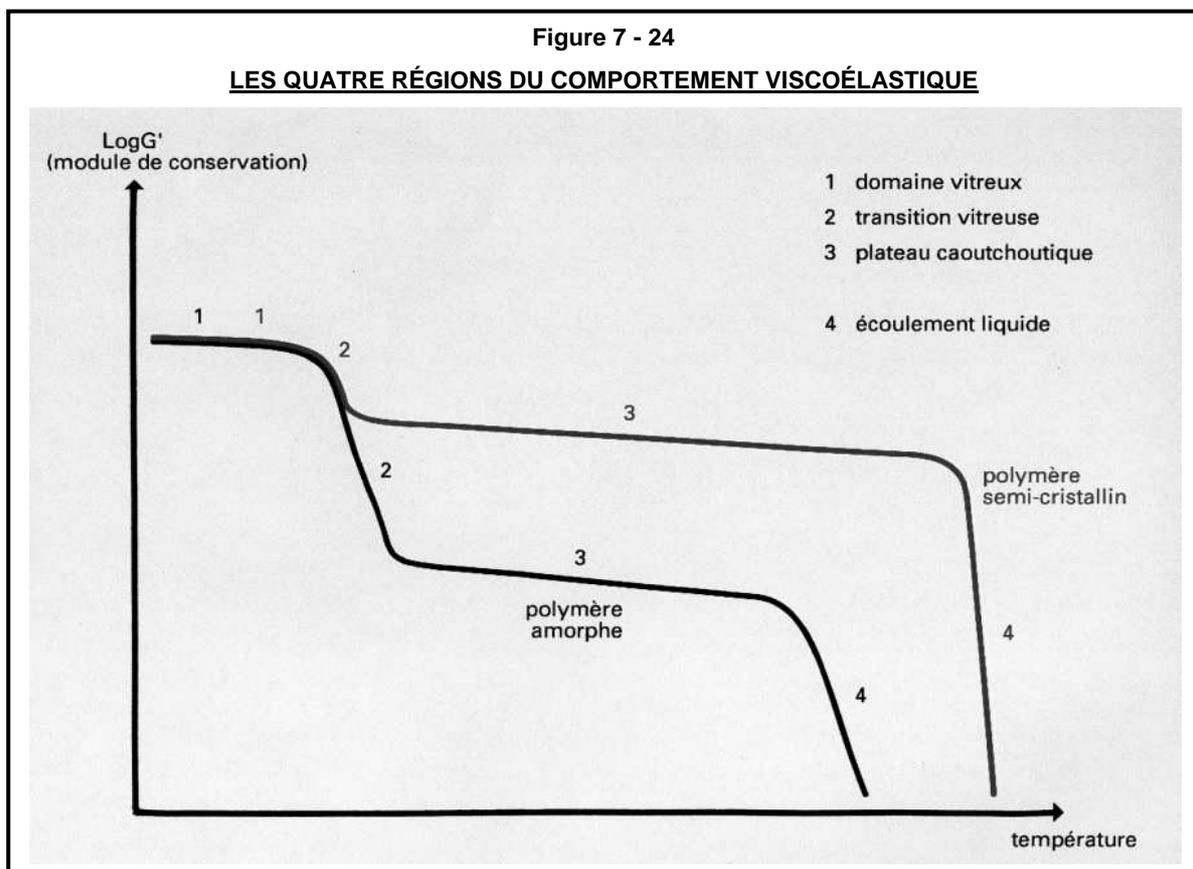
#### 4 – 2 – Les quatre régions de viscoélasticité d'un polymère en fonction de la température.

Si l'étude des polymères à l'état liquide est importante pour leur mise en forme, la connaissance des propriétés à l'état solide est essentielle pour pouvoir les utiliser comme matériaux.

A une température suffisamment basse, tout échantillon polymère est rigide, dur et se déforme de façon essentiellement élastique dans la limite des faibles déformations, indépendamment du type d'organisation des chaînes : totalement amorphe ou semi-cristalline. A mesure que la température s'élève, le polymère a tendance à se comporter comme un matériau viscoélastique, avec les caractéristiques d'un liquide visqueux et d'un solide élastique. A ce stade, les propriétés mécaniques, et en particulier le module d'élasticité, dépendent de la durée d'application de la contrainte et de la température. Deux phénomènes caractéristiques peuvent se manifester :

- la relaxation, qui correspond à la diminution de la contrainte nécessaire pour maintenir une déformation constante dans le temps.
- le fluage, qui traduit l'augmentation de la déformation à contrainte constante.

Quatre régions peuvent être distinguées au cours de l'étude des propriétés viscoélastiques d'un polymère en fonction de la température Voir la figure 7-24



- La première région correspond à l'**état vitreux solide**. Le module d'élasticité est de l'ordre de  $3.10^9$  Pa indépendamment de la nature chimique du polymère. Les mouvements portent sur des distances très courtes et se limitent à la vibration, éventuellement à la rotation d'éléments locaux de la chaîne.
- La deuxième région est celle de la **transition vitreuse** (on définit souvent une température de transition vitreuse  $T_g$  alors qu'il s'agit d'une plage) Le module  $G'$  décroît d'un facteur  $10^3$  pour une variation de 10 à 30 °C selon les polymères. La région de la transition vitreuse peut être définie comme celle où apparaissent des mouvements sur des longues distances. Plusieurs théories, qui ne seront pas développées ici, existent pour expliquer la transition vitreuse (GIBBS-Di MARZIO par exemple)

- La troisième région est celle du **plateau caoutchoutique**. Le polymère présente le comportement typique d'un caoutchouc. Le module d'élasticité prend des valeurs de l'ordre de  $2 \cdot 10^6$  Pa et le plateau est d'autant plus étendu que les chaînes sont longues. Si le polymère est réticulé le plateau peut s'étendre sur une grande plage de température.
- La quatrième et dernière région est celle de l'**écoulement** après fusion. L'énergie fournie permet aux chaînes de serpenter à travers les enchevêtrements et de s'écouler.

Le comportement observé pour les polymères semi-cristallins diffère quelque peu de celui des polymères amorphes. Comme la température de fusion des parties cristallines est toujours supérieur à celle de la transition vitreuse dans les polymères semi-cristallins, le module d'élasticité prend des valeurs qui dépendent du degré de cristallinité des chaînes. Au-delà de la température de fusion des zones cristallines, le polymère s'écoule de la même façon qu'un matériau amorphe.

---

## ANNEXE DEUX

# COMPLÉMENTS SUR LA CRISTALLISATION DES POLYMÈRES SEMI-CRISTALLINS SOUMIS A UN FILAGE

### 1 – RETOUR SUR LA CONFORMATION DES CHAINES EN SOLUTION.

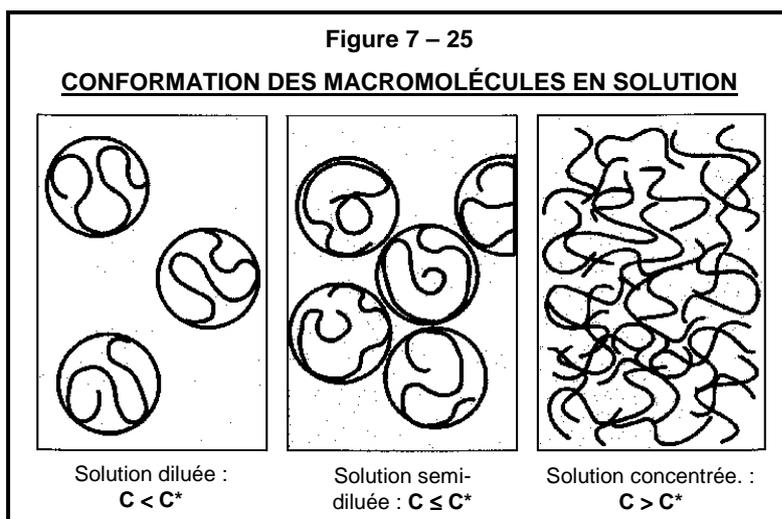
Une solution contenant des macromolécules diffère d'une solution de molécules organiques simples par la répercussion à longue distance des interactions qui peuvent se développer. La grande taille et la liaison des unités monomères de la chaîne entre elles impliquent en effet que la chaîne peut interagir avec d'autres éléments de la solution sur plusieurs dizaines voire plusieurs centaines de nanomètres. Pour comprendre les bases du comportement d'une macromolécule en solution, il faut d'abord connaître chacun des facteurs qui concourent à lui donner une certaine dimension. On s'intéresse à des valeurs telles que :

- $r$  = distance qui sépare les deux extrémités de la chaîne polymère.
- $\langle r^2 \rangle$  = écart quadratique moyen.
- $\langle s^2 \rangle$  = rayon de giration, c'est à dire le carré moyen de la distance d'un segment quelconque de la chaîne à son centre de masse.

Ces valeurs correspondent à des actions à courtes distances. Mais plongés dans un bon solvant, les segments de la chaîne tendent à minimiser leurs contacts et à s'entourer de molécules de solvant, contribuant à créer des interactions à longue distance : la chaîne a donc tendance à gonfler. P.J. FLORY a montré, par exemple, que pour une chaîne comportant 1000 unités monomères il pouvait y avoir un accroissement des dimensions d'un facteur 2 et un accroissement de volume d'un facteur 8.

Par contre, dans un solvant intermédiaire, d'un point de vue thermodynamique, entre un bon solvant et un précipitant, la tendance est neutre et la chaîne ne gonfle pas. On se trouve dans des conditions dites "théta"

Les travaux de P.G. de GENNES et collaborateurs ont complété la théorie de FLORY. Sans entrer dans les détails, à mesure que la concentration augmente, on atteint un régime dit "semi-dilué", dans lequel les chaînes commencent à interagir entre elles. Ce phénomène intervient à partir d'une certaine concentration, appelée "concentration critique de recouvrement" ( $C^*$ ). Au-delà de  $C^*$ , le rayon de giration perd progressivement de son sens comme grandeur contrôlant le comportement des solutions de polymères. La grandeur pertinente devient la distance moyenne qui sépare deux points de contact d'une même chaîne avec deux chaînes étrangères. Cette valeur est désignée par  $\xi$ . Cette évolution dans la morphologie des macromolécules est schématisée sur la figure 7-25.



### 2 – ÉLÉMENTS SUR LA CRISTALLISATION STATIQUE DES POLYMÈRES.

Nous allons commencer à examiner les mécanismes et la cinétique de cristallisation à partir d'un polymère au repos ou soumis à une très faible contrainte. Il est entendu que l'étude porte sur les polymères de type semi-cristallin.

Une première caractéristique, qui constitue une différence par rapport aux molécules organiques habituelles, est que la morphologie des "cristaux" formés est très dépendante de la cinétique. Un mécanisme de **germination** (constitution de mailles cristallines élémentaires) est en général nécessaire, non seulement pour initier classiquement la cristallisation, mais aussi pour assurer la **croissance** des cristaux.

#### 2 – 1 – Germination primaire des cristaux à partir d'une phase liquide surfondue.

On dit que la germination est **homogène** si elle se produit spontanément dans le liquide surfondu, sans l'influence d'un corps étranger. On dit que la germination est **hétérogène** si les premiers cristaux se forment à partir d'un corps étranger. Il est souvent difficile de déterminer si la germination est homogène ou hétérogène : elle est en fait toujours mixte pour la plupart des polymères qui contiennent toujours des résidus catalytiques, des impuretés, des irrégularités de structure (branchements) voire même des cristaux incomplètement fondus, s'il s'agit d'une refusion de polymère.

On peut dire qu'avec une faible surfusion (faible écart en dessous du P.F.), la germination est essentiellement hétérogène, alors qu'avec une trempe rapide, la germination homogène peut devenir prépondérante. Il existe des produits dits "agents de germination" qui ont la propriété de former des sites de germination hétérogène dans le polymère fondu. On peut ainsi contrôler la taille finale des "sphérolites"

La germination homogène est mieux connue et si l'on désigne par **F** le nombre de germes formés par germination homogène par  $\text{cm}^3$  et par seconde, la loi qui détermine **F** est d'une forme exponentielle à trois paramètres :

$$F = K_1 \cdot T \cdot \exp [-K_2 \cdot (G + g) / T]$$

**K<sub>1</sub>** et **K<sub>2</sub>** = constantes

**T** = Température en K

**G** = terme d'énergie enthalpique des cristaux  
G décroît quand T décroît.

**g** = terme lié à la viscosité du milieu  
g croît quand T décroît.

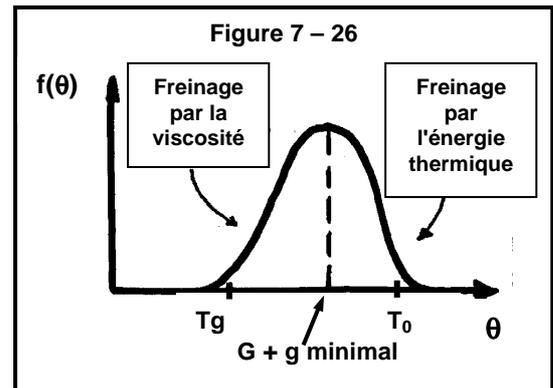
**Point important** : Par "germe" il faut entendre une structure cristalline de faible dimension constituée de quelques mailles cristallines unitaires dont la multiplication est la juxtaposition vont permettre de réaliser la croissance de cristaux dans des morphologies qui seront décrites plus loin.

Dans tous les cas on constate expérimentalement un maximum de vitesse de germination pour une surfusion comprise entre 10 et 80°C, ce qui correspond en fait à un minimum de la somme **G + g**. Pour un polymère classique :

- o **g** décroît très vite en dessous de **T<sub>g</sub> + 100°C** et augmente infiniment en dessous de **T<sub>g</sub>**.
- o **g** est négligeable devant **G** au voisinage du point de fusion, ou plus exactement au voisinage du point d'équilibre liquide/cristal : **T<sub>0</sub>**
- o **G** est négligeable devant **g** en dessous de **T<sub>g</sub> - 10°C**

On obtient une courbe de vitesse de formation des germes en fonction de la température représentée sur la figure 7-26

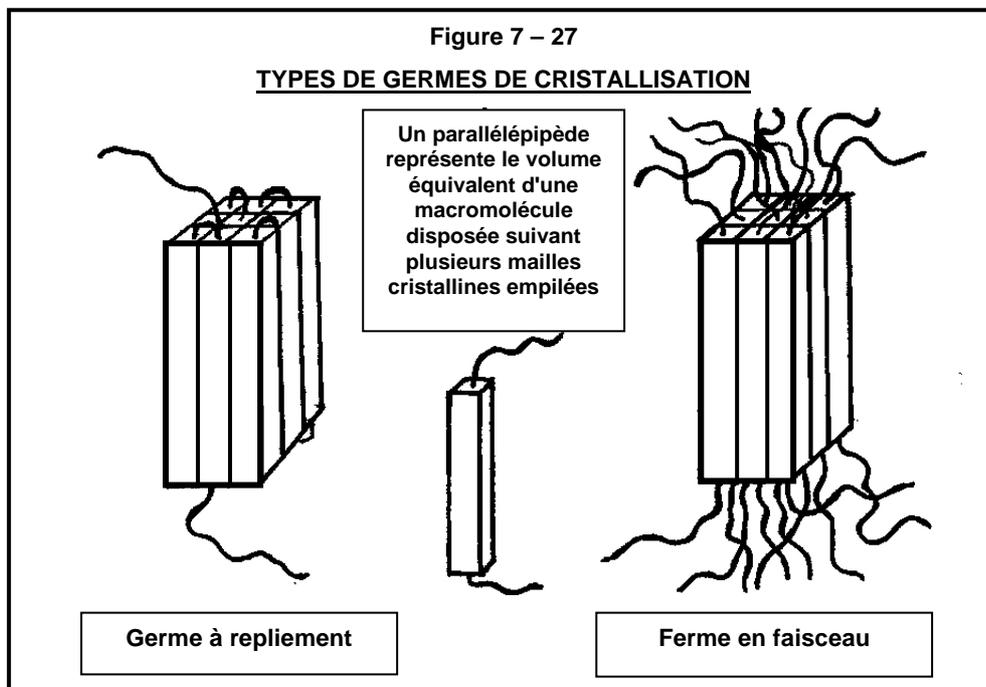
Si au point de fusion, la vitesse de germination est nulle, pour une surfusion de quelques dizaines de °C, la vitesse peut devenir très importante et atteindre par exemple  $10^{25}$  germes/ $\text{cm}^3 \cdot \text{s}$ . Cette vitesse n'a pas de sens physique ramené à l'échelle de la seconde. Cela signifie simplement que dans certaines conditions la germination peut être considérée comme pratiquement instantanée.



**Forme des germes.** Deux formes sont possibles et il est probable que les deux formes coexistent :

- o Germe dit "à repliement" constitué par une seule macromolécule qui se replie plusieurs fois pour constituer des faisceaux parallèles générateur de mailles cristallines.
- o Germe dit "en faisceau" constitué par la parallélisation locale de plusieurs chaînes macromoléculaires.

Ces deux formes sont schématisées sur la figure 7-27.

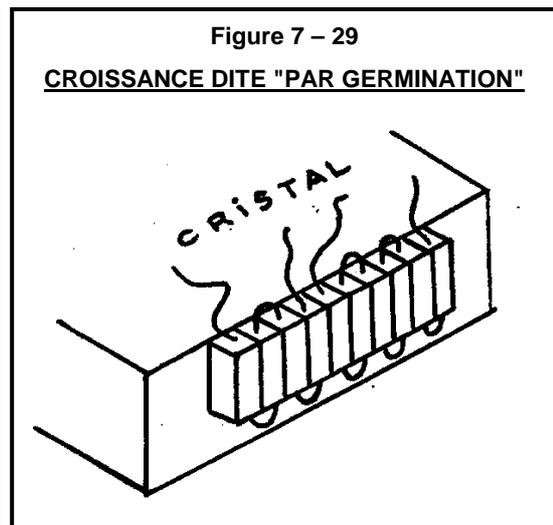
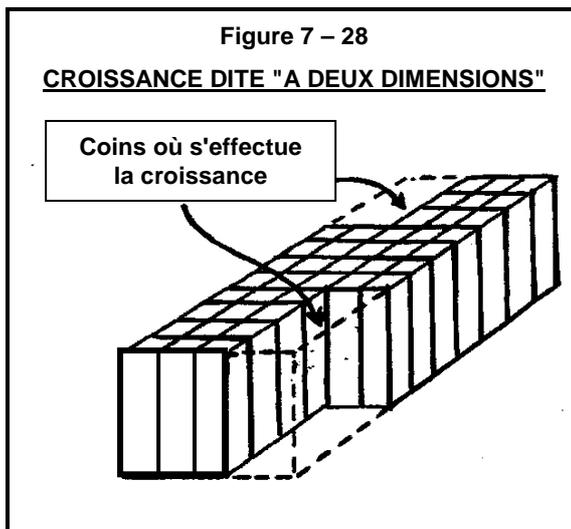


## 2 - 2 - Croissance des cristaux de polymère.

On peut distinguer deux étapes dans la croissance cristalline :

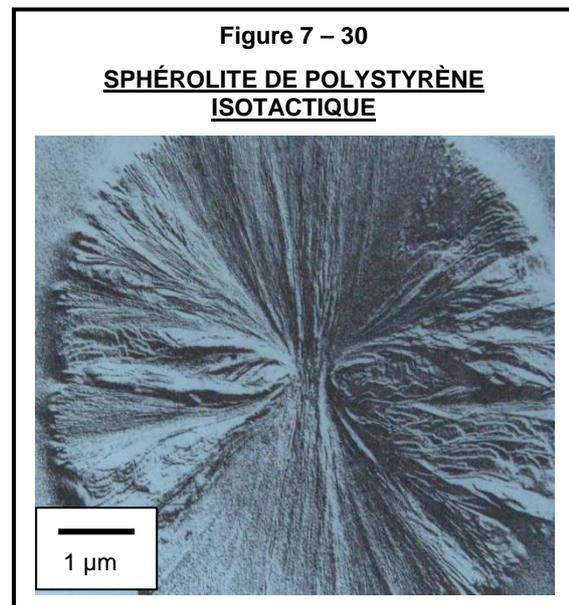
- o **1** - Il y a d'abord formation de cristaux proprement dits – ou **cristallites** – qui présentent une organisation en lamelles de faibles épaisseurs (10 à 100 nm.) dans lesquels les chaînes macromoléculaires sont sensiblement perpendiculaires aux faces de la lamelle. La croissance peut être "à deux dimensions" : des

segments moléculaires de longueur identique à l'épaisseur du cristal s'ajoutent dans des coins de celui-ci. - Voir la figure 7-28 – ou "par germination" : des segments moléculaires se déposent sur une face de cristal déjà formé. – Voir la figure 7 29



- 2 – Les lamelles cristallines se réunissent ensuite en des structures plus importantes pour acquérir une structure globale de type sphérique qu'on appelle "sphérolites" (ou "sphérulites" en anglais) nettement visibles au microscope et dont un exemples est donné dans la figure 7-30

La vitesse de croissance est constante dans le temps à une température donnée et la courbe qui relie la vitesse de croissance à la température est une courbe en cloche qui présente un maximum pour une température de surfusion donnée dépendant du type de polymère.



### 2 – 3 – Cinétique globale de la cristallisation.

Lors de la cristallisation statique à partir de l'état fondu, on obtient généralement des sphérolites. La cinétique globale de la cristallisation dépend à la fois des processus de germination et de croissance. AVRAMI et EVANS ont proposé une théorie générale qui permet de calculer la cinétique globale de la cristallisation, c'est à dire pour une température donnée, l'évolution de la fraction cristallisée en fonction du temps.

La cinétique de cristallisation isotherme d'un polymère semi-cristallin à partir de l'état fondu est représenté par une courbe en cloche en fonction du temps.

Si **M** est la masse totale du système et **X(t)** la fraction massique transformée au temps **t**, AVRAMI a donné les lois suivantes :

- Lorsque la germination est amorcée grâce à des hétérogénéités cristallines préexistantes :

$$X(t) = 1 - \exp [- k.t^p]$$

- Si la germination est homogène :

$$X(t) = 1 - \exp [- k.t^{p+1}]$$

- Dans le cas des polymères semi-cristallins, et toujours en cristallisation isotherme, on fait intervenir la fraction en poids  $F_a$  de la phase amorphe dans une sphérolite. On a alors :

$$X(t) = (1 - F_a) \cdot [1 - \exp (- k'.t^m)]$$

On note que les équations ont toujours la même forme générale, même lorsque la cristallisation est intermédiaire entre homogène et hétérogène. Seuls les coefficients varient.

**p** = coefficient qui varie entre 0,5 et 3, selon les modes de germination et de croissance

**m** = coefficient d'AVRAMI compris entre p et p+1.

Les cinétiques de cristallisation des polymères sont déterminées expérimentalement soit par dilatométrie, soit par analyse enthalpique différentielle.

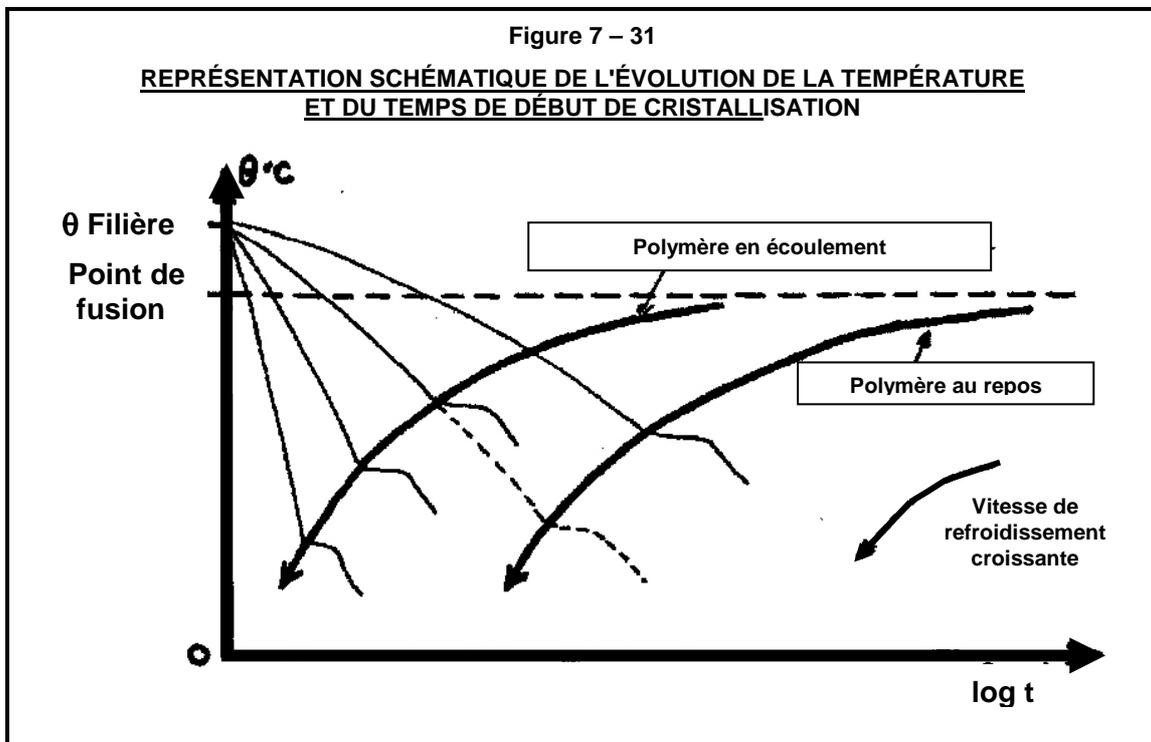
### 3 – CRISTALLISATION DES POLYMÈRES EN ÉCOULEMENT DEPUIS L'ÉTAT FONDU (Cas du filage)

Si la viscosité des polymères fondus les empêche de cristalliser au repos en monocristaux et favorise la formation de sphérolites, l'effet d'extension des chaînes, ou plus précisément des enchevêtrements, provoqué par l'écoulement, combiné à un effet de viscosité, permet d'obtenir des morphologies assez différentes. Dans un procédé de filage l'évolution de la température est également très différente d'un refroidissement au repos.

#### 3 – 1 – Evolution et effet de la température dans un procédé de filage.

Les mesures de température de surface sur un filament en extrusion montrent que lorsque la cristallisation se produit, la réaction exothermique provoque un plateau, voire un léger pic, sur la courbe de descente en température. Si on transforme l'échelle des distances à la filière en échelle des temps depuis la sortie de filière, on constate :

- Qu'à vitesse d'étirage constante, la température de début de cristallisation décroît quand on augmente la vitesse de refroidissement. C'est ce qui se passe quand on diminue le débit de la filière : la surface spécifique augmente, donc la vitesse de refroidissement, ainsi que la contrainte supportée par le filament.
- Qu'à vitesse de refroidissement constante, la cristallisation intervient plus rapidement que pour un polymère laissé au repos, et cela à des températures plus élevées. La contrainte supportée par le filament augmente la cinétique de cristallisation et diminue la surfusion. Voir la figure 7-31



#### 3 – 2 – Morphologie des cristaux obtenus.

On distinguera les morphologies obtenues sous faibles contraintes, c'est à dire avec des vitesses de filage et/ou de refroidissement faibles, et celles obtenues sous fortes contraintes. Ces morphologies n'excluent pas la formation de sphérolites (sphériques) dans le cas, exceptionnel, où le polymère contient un grand nombre d'impuretés qui constituent autant de points d'amorçage de cristallisation. C'est le cas de la cristallisation foisonnante vu plus haut.

**A - Cristallisation sous faible contrainte** On obtient une morphologie représentée par le modèle de "row structure" ou "cylindrite". A partir d'un noyau fibreux parallèle à l'axe de la fibre, des empilements de fines lamelles s'étendent perpendiculairement à celui-ci. Chaque tranche est formée de cristallites radiales et torsadées. C'est ce que montre la figure 7-32 et la microphoto de la figure 7-33

**B – Cristallisation sous forte contrainte.** Il n'y a plus de torsades des lamelles et la morphologie est caractérisée par un parallélisme entre l'axe c et la direction des contraintes. Voir la figure 7-34

Lorsqu'on file un polymère semi-cristallin comme le polyamide 6-6, on étire effectivement les chaînes mais elles recristallisent toujours en lamelles perpendiculaires à la direction d'étirement. On n'obtient ainsi ni le module d'YOUNG, ni la résistance à la rupture qu'on peut calculer pour un cristal idéal. Pour atteindre ces valeurs, il faudrait que les chaînes soient toutes complètement étirées et cristallisées parallèlement les unes aux autres. Cela a été réalisé par J.F. WARD et R.S. PORTER en étirant lentement un polymère dans une machine au voisinage du point de fusion. On arrive alors presque au module théorique, qui est dix fois plus élevé que les modules obtenus par les méthodes classiques.

Malheureusement, les fils ainsi formés n'ont aucune résistance latérale et ils se désagrègent en fibrilles, ce qui les rend inutilisables

Figure 7 – 32

**CRISTALLISATION SOUS FAIBLE CONTRAINTE**

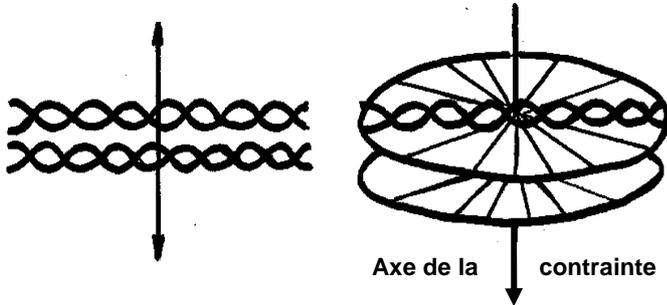


Figure 7 – 33

**Cercles concentriques indiquant la structure d'enroulement hélicoïdal des lamelles**

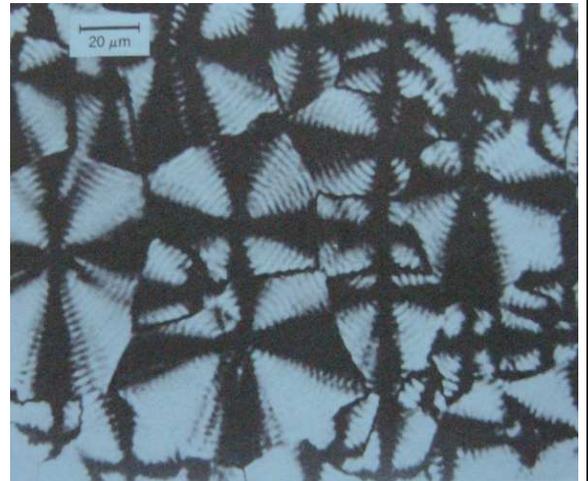
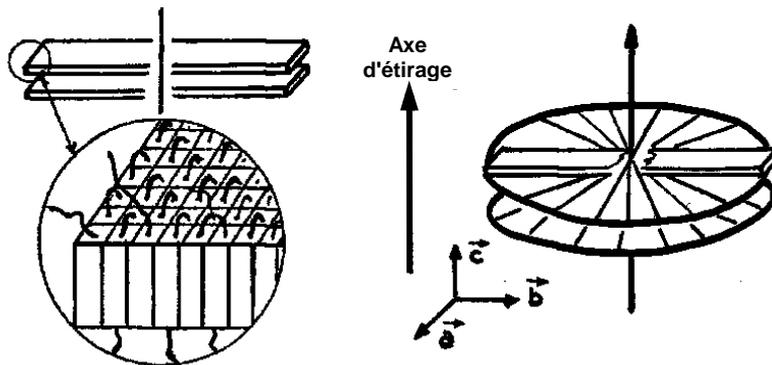


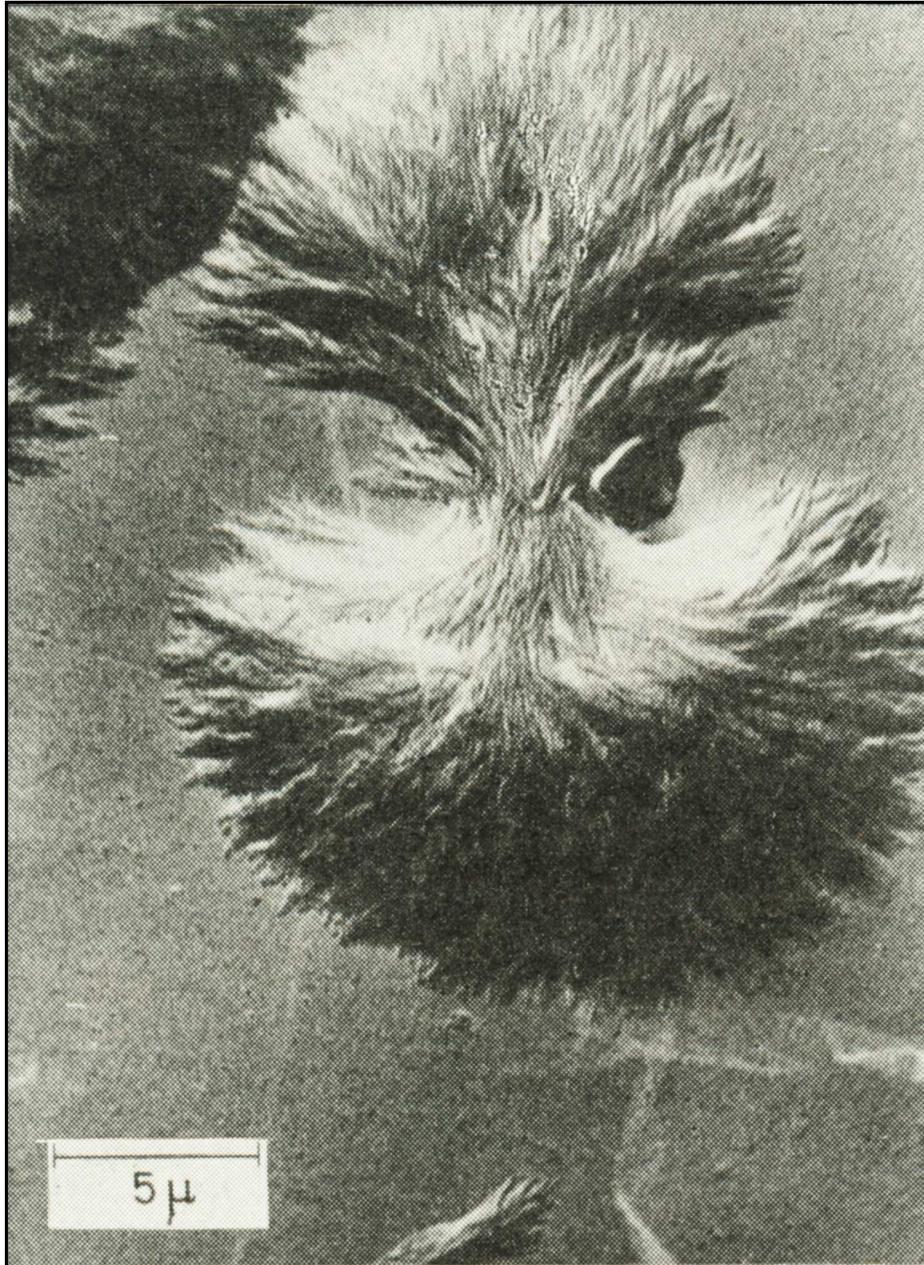
Figure 7 – 34

**CRISTALLISATION SOUS FORTE CONTRAINTE**



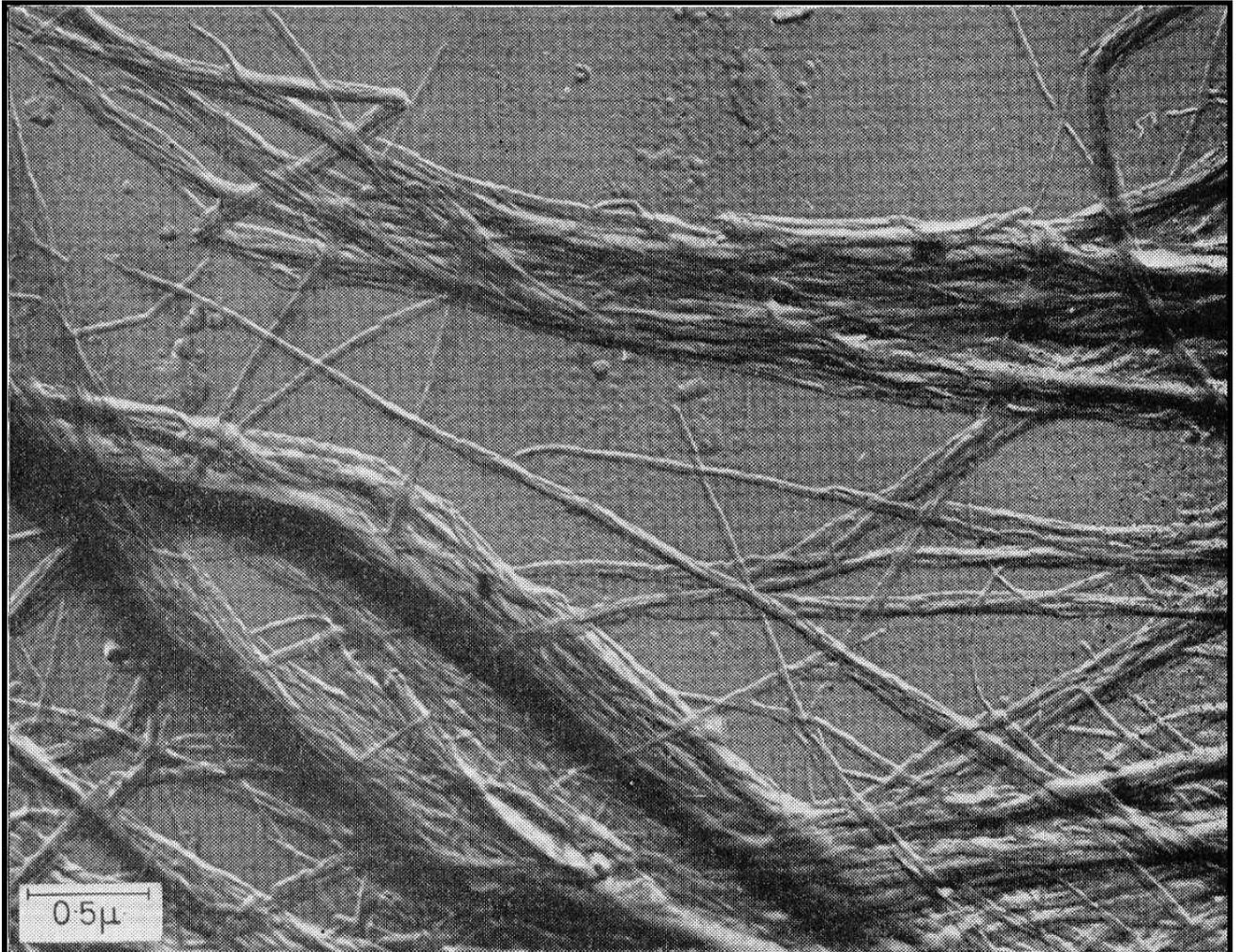
**SPHÉROLITE DE PA 6 EN COURS DE FORMATION**

**(PHOTOGRAPHIE AU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE – H.A. SUART)**



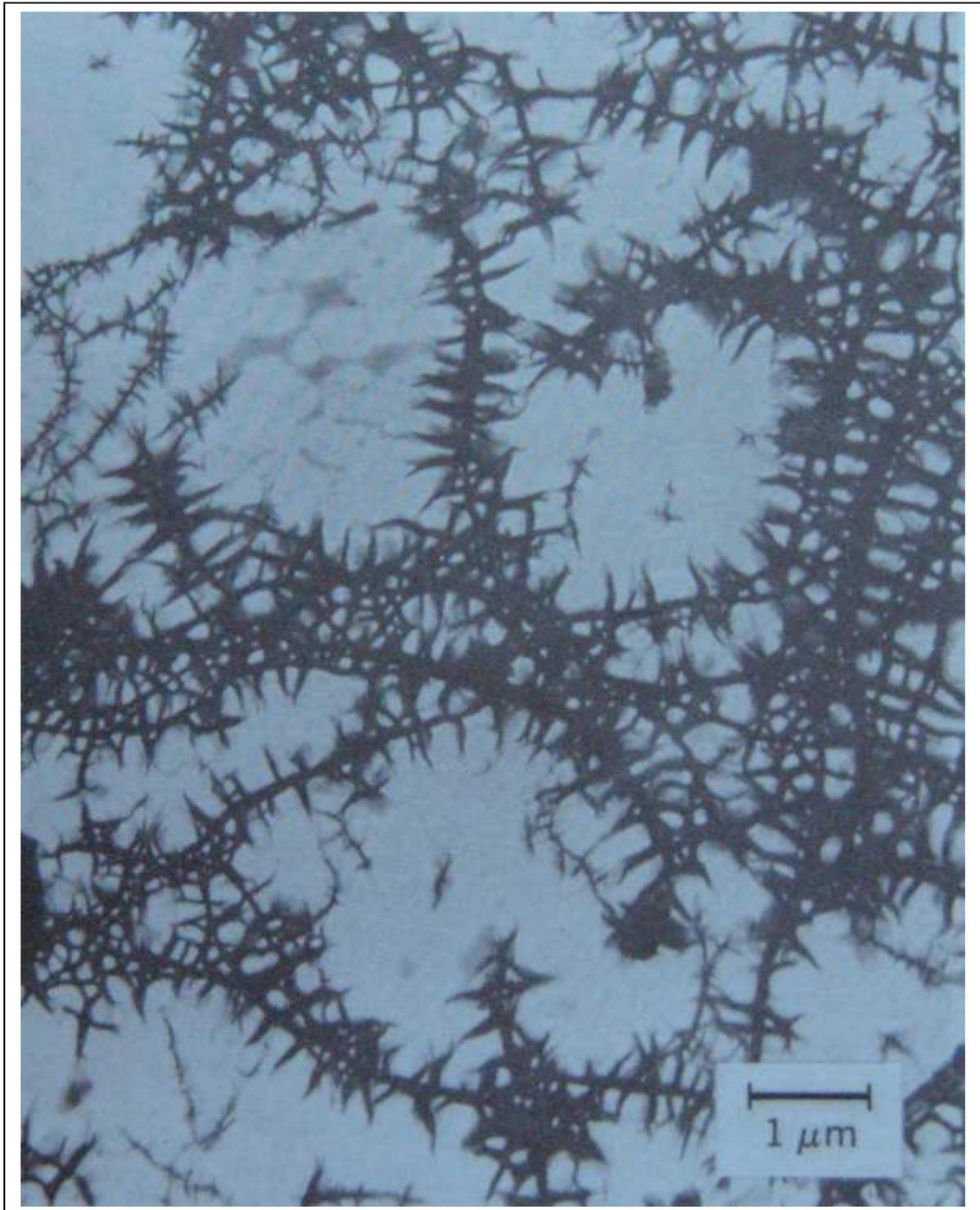
## STRUCTURE FIBRILLAIRE DU POLYAMIDE 6-10

(PHOTOGRAPHIE AU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE)

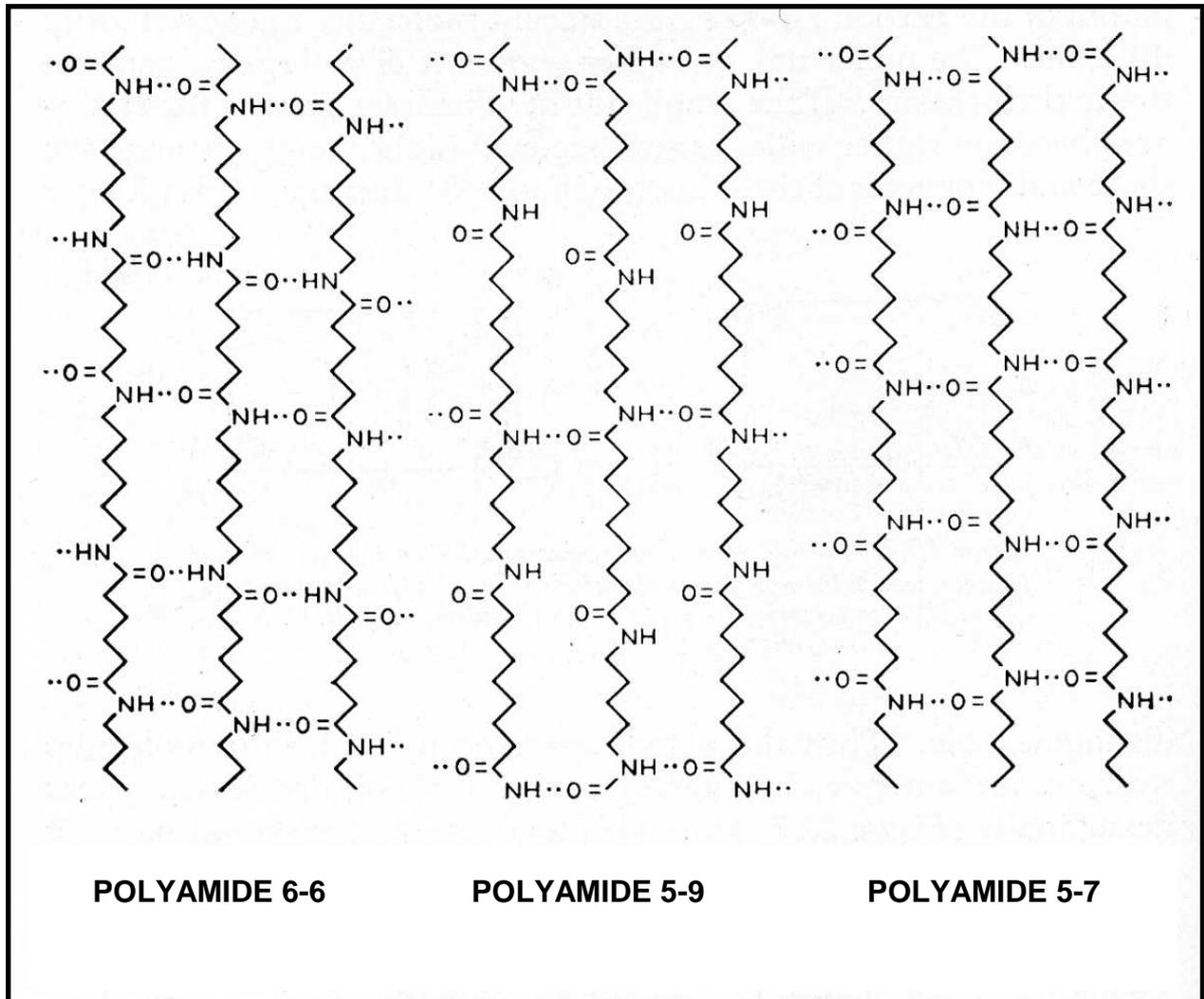


## CRISTALLISATION EN SHICH KEBAB DE POLYAMIDE 4

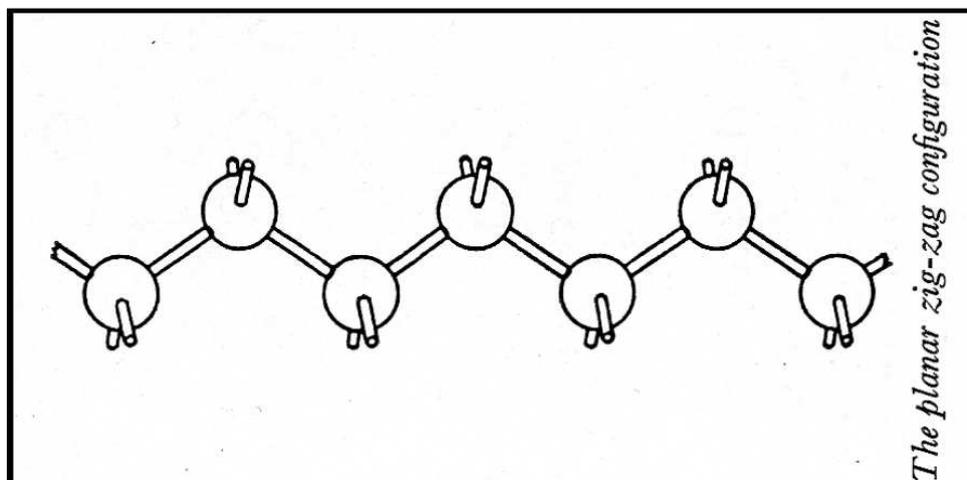
(PHOTOGRAPHIE AU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE)

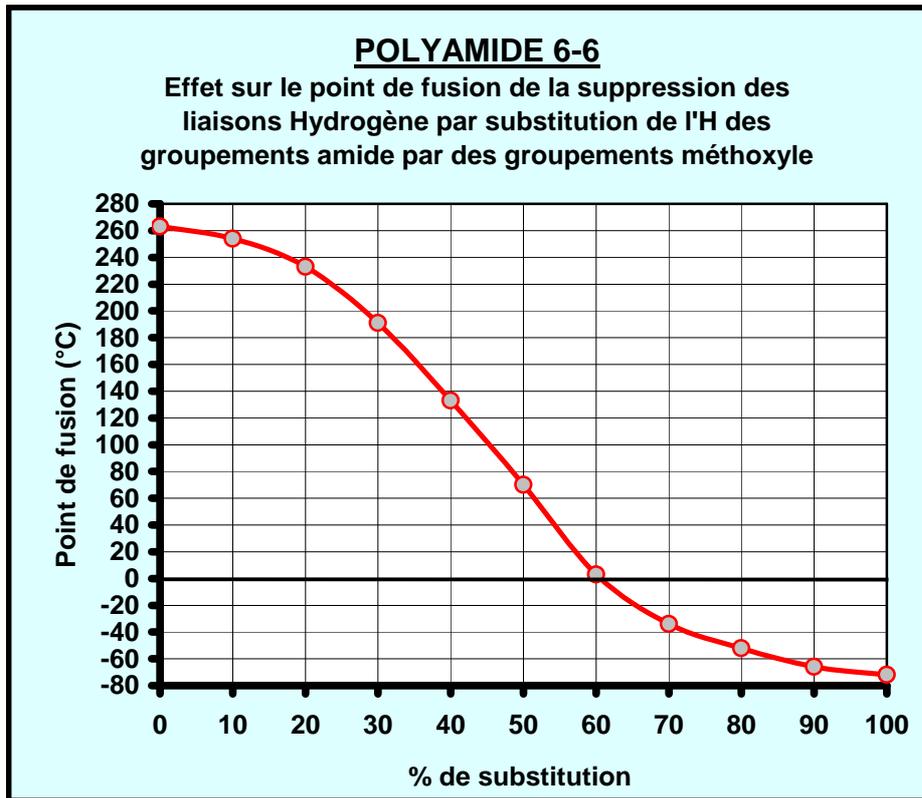


**EXEMPLES DE LIAISONS HYDROGÈNE SE FORMANT  
DANS LES POLYAMIDES**

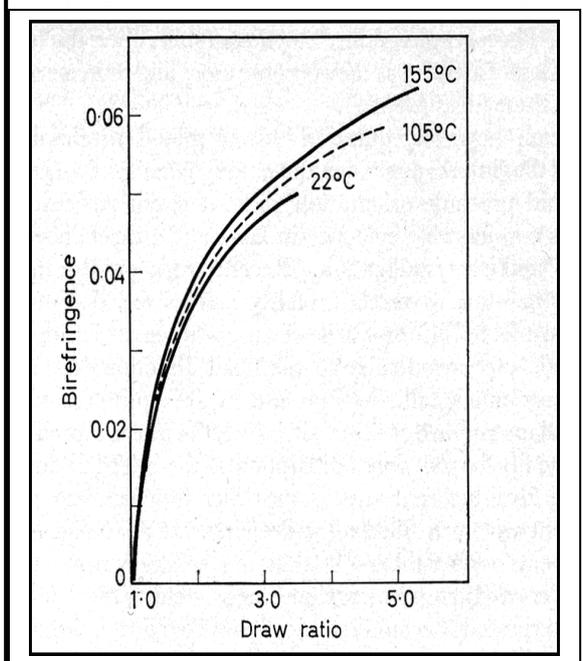


**RAPPEL SUR LA STRUCTURE PLANAIRE EN ZIG-ZAG  
DES MACROMOLÉCULES LINÉAIRES**





**POLYAMIDE 6-6**  
Evolution de la biréfringence avec le taux d'étirage, traduisant l'accroissement de l'orientation sur un filament initialement amorphe  
 (d'après C.G. CANNON et F.P. CHAPPEL)



**POLYESTER PET**  
Effet de la température de fixation (heat setting) sur le retrait à différentes températures.  
 Le retrait diminue avec la température de fixation du fait d'une surcristallisation fine croissante qui bloque les mouvements des phases amorphes  
 (d'après D.N. MARVIN)

