

Effet d'une déformation extensionnelle sur la cinétique de cristallisation de polymères semi-cristallins

Effect of extensional deformation on crystallization kinetics of semi-crystalline polymers

Juliana AMIRDINE¹, Teodor BURGHELEA¹ et Nicolas BOYARD¹

¹ : Laboratoire de Thermique et Energie de Nantes

CNRS UMR 6607, Université de Nantes

Rue Christian Pauc 44306 Cedex 3

e-mail : juliana.amirdine@univ-nantes.fr, teodor.burghelea@univ-nantes.fr, nicolas.boyard@univ-nantes.fr

Résumé

L'écoulement extensionnel de polymère fondu est un phénomène important dans de nombreux procédés de mise en forme de polymères thermoplastiques semi-cristallins. Lors de leur refroidissement, cet écoulement va en effet fortement favoriser la cristallisation en l'accéléralant, impactant donc les propriétés de la pièce finale. Grâce au dispositif commercial extensionnel SER (Sentmanat Extensional Rheometer) auquel un bain d'huile a été adapté, la visualisation de l'échantillon et le contrôle en température sont désormais possibles. L'objectif est de quantifier l'effet sur la cristallisation pendant et après extension par suivi de la viscosité extensionnelle et par SAXS respectivement.

Abstract

The extensional flow of molten polymer is an important phenomenon in many polymer processing operations of semi-crystalline thermoplastic polymers. During their cooling, this flow will indeed strongly favor and accelerate the crystallization, thus impacting the properties of the final part. Thanks to the commercial device SER (Sentmanat Extensional Rheometer) to which an oil bath has been adapted, sample visualization and temperature control are now possible. The objective is to quantify the effect on crystallization during and after extension by extensional viscosity monitoring and by SAXS respectively.

Mots Clés : thermoplastiques, cristallisation, extension

Keywords : thermoplastics, crystallization, extension

1. Introduction

Les procédés de mise en forme comme le soufflage de film, l'extrusion ou le moulage par injection sont largement utilisés pour transformer les thermoplastiques semi-cristallins. Lors de la phase de refroidissement, le polymère passe de l'état fondu à l'état solide par cristallisation. Ce changement de phase a généralement lieu dans des conditions de refroidissement rapide et parfois sous pression. Le polymère fondu est également soumis à des conditions d'écoulement, induisant des contraintes de cisaillement et/ou d'extension. Les conditions de cristallisation vont alors directement impacter les propriétés mécaniques et optiques de la pièce finale. Cela explique donc l'intérêt scientifique pour comprendre et décrire le couplage entre la cinétique de cristallisation et l'écoulement. De nombreuses études se focalisent sur ce couplage, majoritairement dans le cas du cisaillement [1][2]. Cependant, il existe très peu d'études sur le couplage entre la cinétique de cristallisation et l'écoulement extensionnel. L'un des verrous réside dans la difficulté de générer et contrôler l'extension d'un matériau de manière homogène et pure, c'est-à-dire sans générer de cisaillement. Les dispositifs existants ne permettent pas de pouvoir suivre la cinétique de cristallisation au cours de l'écoulement extensionnel. Actuellement, un seul dispositif commercial permet d'imposer ce type de déformation sur les polymères fondus : le Sentmanat Extensional Rheometer (SER). Bien qu'il soit adaptable à un rhéomètre rotatif, la visualisation de l'échantillon est impossible dans sa configuration standard car le

dispositif est positionné dans un four. Deux autres dispositifs, celui de Meissner [3] et de Münstedt [4], s'avèrent être de meilleurs dispositifs en terme d'uniformité de l'extension créée ; néanmoins ces derniers ne sont pas commercialisés. L'étude de l'extension sur des fluides newtoniens ou viscoélastiques est également possible grâce au dispositif commercial Capillarity Break up Rheometry (CABER-ThermoFischer Scientific), cependant ce dispositif n'est pas adapté aux polymères fondus.

L'objectif est donc de quantifier la cinétique de cristallisation et la microstructure induite pendant l'extension. Pour cela, un bain d'huile silicone adapté au dispositif commercial SER est réalisé au sein du laboratoire permettant ainsi la visualisation de l'échantillon en cours d'élongation et un contrôle en température.

2. Sentmanat Extensional Rheometer (SER)

2.1 Présentation du dispositif SER

Le Sentmanat Extensional Rheometer (SER) est un dispositif commercial développé par Sentmanat en 2004 [5]. Il est constitué de deux doubles cylindres tournant dans des sens opposés permettant de créer un écoulement uniaxial (Fig. 1). Le rhéomètre de Sentmanat s'insère dans des rhéomètres rotatifs comme les géométries classiquement utilisées (plan-plan et cône-plan), en faisant un dispositif simple d'utilisation.

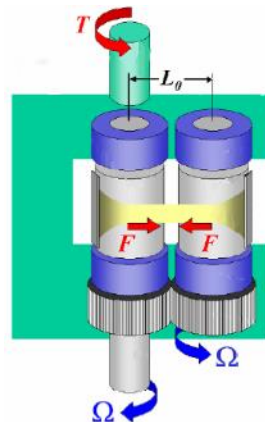


Fig. 1. Schéma du SER [5]

Le taux de déformation de Hencky imposé dépend du rayon des tambours d'enroulement R , de L_0 , la distance entre les deux tambours d'enroulement et Ω la vitesse de rotation.

$$\dot{\epsilon}_H = \frac{2\Omega R}{L_0} \quad (\text{Eq. 1})$$

Bien qu'il soit adaptable à un rhéomètre rotatif, ce dernier ne permet pas une déformation uniforme de l'échantillon à cause de la variation de la hauteur de l'échantillon sa longueur au cours de l'expérience. De plus, la visualisation de l'échantillon est impossible car le dispositif est placé dans un four. L'utilisation d'un four pour le chauffage va également engendrer des problèmes de dimension de l'échantillon lorsque celui-ci va fondre : il va s'affaisser sous l'effet de la gravité, c'est pourquoi les études sont généralement faites à une température légèrement inférieure à la température de fusion. Cependant, il permet d'obtenir des contraintes élevées ainsi que des taux de déformation proches de ceux des procédés ($\dot{\epsilon}_H = 30 \text{ s}^{-1}$) pour des températures allant jusque 200°C . De nombreuses études utilisent le dispositif de Sentmanat dans le but de caractériser l'extension des polymères. L'étude d'Hadinata et al. [6] montre que l'effet de l'écoulement sur la cristallisation (FIC - Flow-Induced Crystallization) est bien plus fort en extension qu'en cisaillement par comparaison des temps d'extension et de cisaillement pour une même température. Plus récemment, l'étude de

Derakhshandeh et al. [7] confirme ces résultats et montre également que la cristallisation sous extension peut se produire au-dessus du point de fusion du polymère déterminé par DSC. Cependant, après l'arrêt de l'écoulement, l'échantillon fond.

2.2 Modification du dispositif SER

Afin de parer à l'effet de la gravité lors de la fusion de l'échantillon dans le four, un bain d'huile a été conçu au laboratoire (Fig. 2), tout en permettant la visualisation de l'élongation du polymère. De cette manière, il est également possible de suivre la cristallisation grâce à des instruments optiques.

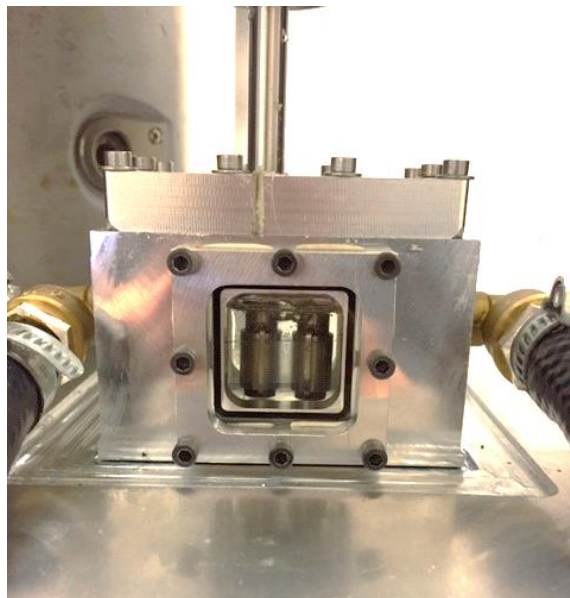


Fig. 2. Bain d'huile adapté au SER

L'huile silicone transparente ayant une densité comparable à celle du polymère étudié (le polypropylène), l'effet de la gravité est compensé et l'échantillon ne s'affaisse plus. Ainsi, il est possible d'observer l'échantillon durant l'application de la déformation extensionnelle quel que soit la température appliquée.

3. Résultats expérimentaux

Le polypropylène MOPLen HP556E (Lyondell-Basell) est choisi pour l'étude. Ce dernier possède une masse molaire élevée (527 000 g/mol) le rendant sensible à l'extension. Une caractérisation par les méthodes classiques (calorimétries DSC et FDSC, rhéologie et microscopie optique avec platine chauffante) a été réalisée afin de définir sa cinétique de cristallisation en condition statique et sous cisaillement. Grâce à cette étude, une gamme de température est choisie pour potentiellement obtenir de la cristallisation induite par écoulement extensionnel.

3.1 Suivi de la viscosité extensionnelle avec le dispositif SER

Les premières mesures d'extension réalisées avec le bain d'huile adapté au SER permettent d'observer le contact des agrafes d'attaches de l'échantillon après $\frac{3}{4}$ de tour des cylindres. Les données ne sont donc plus exploitables au-delà.

Afin d'étudier la cinétique de cristallisation pendant l'extension, le protocole proposé par Janeschitz-Kriegl [5-6] est utilisé. L'échantillon est initialement chauffé à 200°C pendant 5 minutes pour effacer son histoire thermique puis est refroidi à une vitesse de 10 K/min jusqu'à la température isotherme désirée, l'objectif étant d'éviter toute cristallisation pendant le refroidissement. Il est alors possible

que la cristallisation ait lieu pendant l'étirement ou après l'étirement selon la vitesse de déformation imposée et la température choisie. Les résultats obtenus à 145°C (température à laquelle la cristallisation a lieu après l'extension) sont en accord avec ceux de Bischoff et al. [11] utilisant le « Filament Stretching Rheometer » (FiSER) sur un polymère (PP) étudié est proche du point de vue de ses caractéristiques chimiques. Les courbes montrent un faible strain-hardening (i.e. une augmentation de la contrainte due à l'orientation des chaînes macromoléculaires) et les viscosités extensionnelles sont comparables quel que soit le dispositif utilisé (Fig. 3).

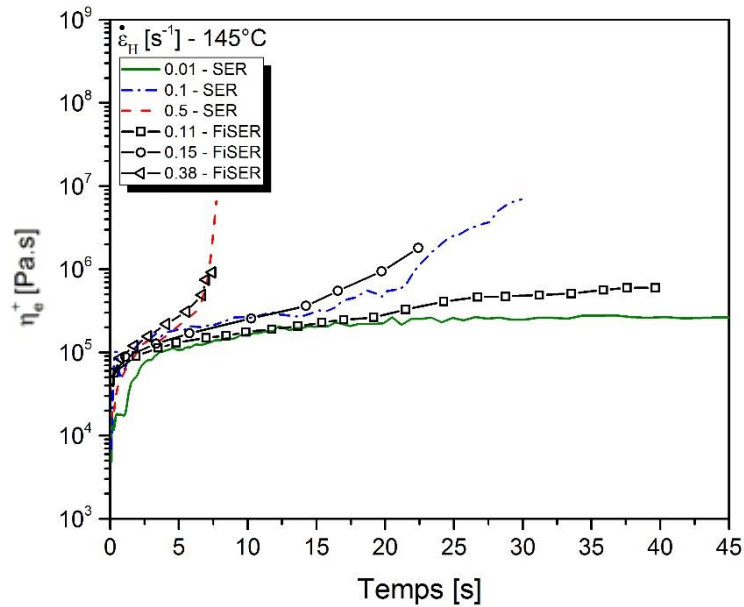


Fig. 3. Comparaison SER-LTeN/FiSER-[7]

Pour observer la cristallisation pendant l'extension (effet sur l'évolution de la viscosité extensionnelle), il faut se placer à plus basse température. Des mesures ont été réalisées à 135°C et 133°C, températures auxquelles la cristallisation ne débute pas pendant le refroidissement précédant l'isotherme. La Figure 4 présente les viscosités extensionnelles à 135°C pour différents taux de déformation Hencky. Les mesures obtenues suivent la loi de Trouton (ligne en pointillés noirs) donnée par $\eta_e^+ = 3 \times \eta_0$ (η_0 étant la viscosité sur le plateau newtonien). En dessous du point de fusion, il est difficile de réaliser un balayage en fréquence pour obtenir la viscosité newtonienne du fait de la cristallisation du polymère. Par conséquent, à partir de la courbe maîtresse réalisée à 200°C, du modèle de Maxwell et de loi d'Arrhenius, les nouveaux temps de relaxation à la température désirée sont calculés selon l'équation suivante (Eq. 2) :

$$\lambda_i = \lambda_{ref} \times \exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad (\text{Eq. 2})$$

Ainsi, les nouveaux temps de relaxation permettent ensuite de déterminer les nouvelles viscosités à la température choisie par $\eta_i = G_{ref} \times \lambda_i$ et la loi de Trouton est calculée par l'équation 3 (Eq. 3) :

$$\eta_e^+ = 3 \times \sum \eta_i \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\lambda_i}\right)\right) \quad (\text{Eq. 3})$$

Un strain-hardening plus important qu'à 145°C est observée. La présence de strain-hardening en fin de mesure est attendue mais une variation importante de la pente pourrait indiquer la présence de cristallisation, comme le montre l'étude d'Hadinata et al. [6]. L'utilisation du modèle MSF (Molecular Stress Function) développé par Wagner [8-9] permet d'identifier la présence de

crystallisation. Cette étude montre également une cristallisation possible au-dessus du point de fusion. Le modèle MSF décrivant l'évolution de la viscosité extensionnelle peut donc être un moyen d'observer la cristallisation sur les résultats expérimentaux, en complément d'une visualisation directe en lumière polarisée. Son implémentation est en cours.

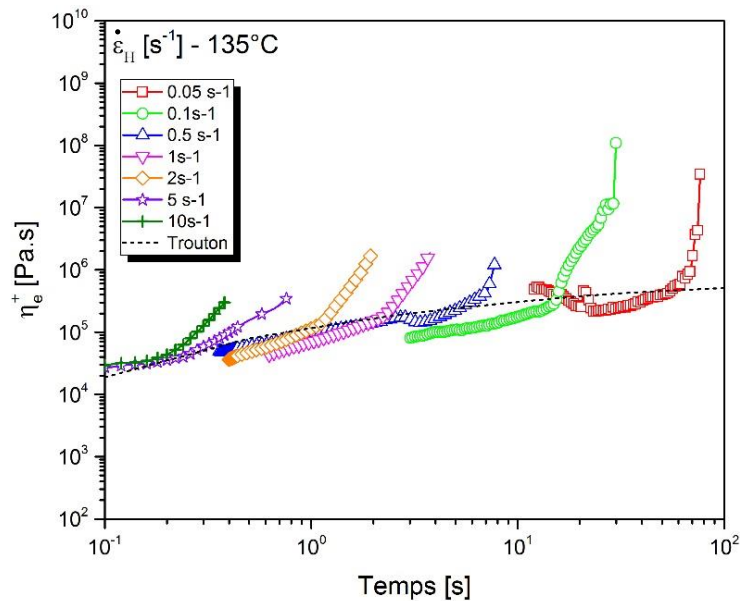


Fig. 4. Evolution de la viscosité extensionnelle à 135°C en fonction du temps pour différents de déformation Hencky

3.2 Etude de l'uniformité de la déformation

Dans la configuration initiale du dispositif SER, l'étude de l'homogénéité de la déformation est difficile à haute température sur des polymères fondus car le dispositif est inséré dans un four et l'effet de la gravité dans l'air modifie la géométrie initiale de l'échantillon. La question de l'homogénéité géométrique de l'échantillon a également été discutée auparavant par Münstedt et al. [4] ainsi que par Meissner et al. [3]. Cependant, l'étude de Sentmanat [5] montre que les prévisions théoriques sont en accord avec les données expérimentales dans le cas d'élastomères ou de polymères à l'état solide. Grâce au bain d'huile développé au LTeN, il est désormais possible de visualiser l'échantillon en cours d'élongation à haute température en s'affranchissant de l'effet de la gravité. Le traitement d'image par Matlab permet le suivi de l'évolution du contour de l'échantillon (Fig. 5) et donne ainsi l'accès à l'évolution de l'aire de la section (Eq. 4) :

$$\frac{A(t)}{A_0} = \left(\frac{\rho_s}{\rho_M(T)} \right)^{2/3} \exp\left(-\frac{\dot{\varepsilon}_H t}{2}\right) \quad (\text{Eq. 4})$$

où A_0 représente l'aire à l'instant initiale, ρ_s et $\rho_M(T)$ étant les densités du polypropylène à l'état solide et à 200°C respectivement.

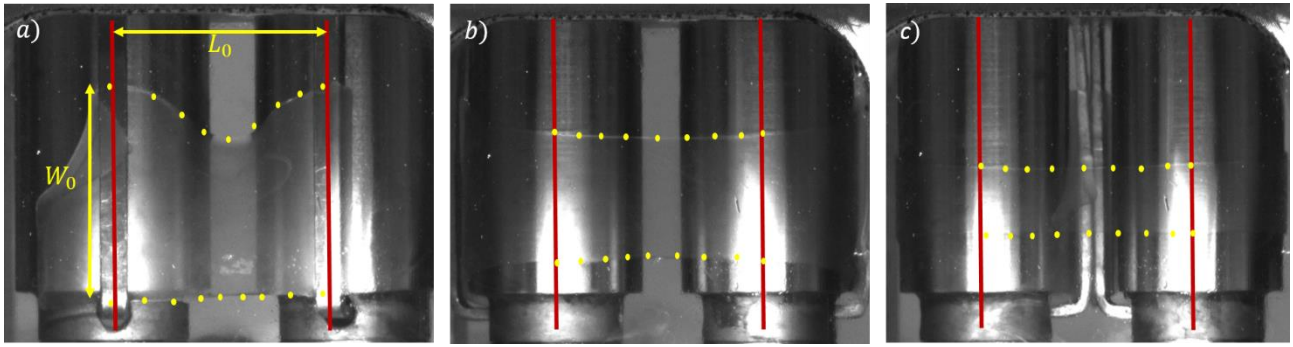


Fig. 5. Mesure d'extension à 200°C, pour un taux de déformation Hencky de 0,5 s⁻¹, les lignes rouges représentent la distance L₀ a) t=0 s, l'échantillon n'est pas étiré, b) t=3 s, l'échantillon est en cours d'extension, c) t=7,726 s, fin de la mesure au moment du contact des agrafes

La comparaison entre l'aire théorique et l'aire expérimentale montre ainsi que l'homogénéité de l'échantillon augmente avec le taux d'extension. L'échantillon est alors considéré complètement homogène pour des taux de déformation Hencky supérieurs à 2 s⁻¹ (Fig. 6). Idéalement l'échantillon doit garder sa forme rectangulaire initiale comme le montre l'étude de Sentmanat [5]. Cependant, dans les premiers temps de l'extension, il est observé un « necking » i.e. une gorge de l'échantillon dû à la présence des agrafes de fixation de l'échantillon. Ainsi, il est montré par le calcul de la déformation locale en fonction de x la distance entre les deux agrafes $\epsilon_H(x) = 2 \ln\left(\frac{W_0}{W(t)}\right)$ [14] (où W_0 est la largeur initiale et $W(t)$ la largeur en fonction du temps) que l'inhomogénéité de la déformation est présente uniquement dans les premiers temps de la mesure et que l'échantillon gagne rapidement en homogénéité (Fig. 7).

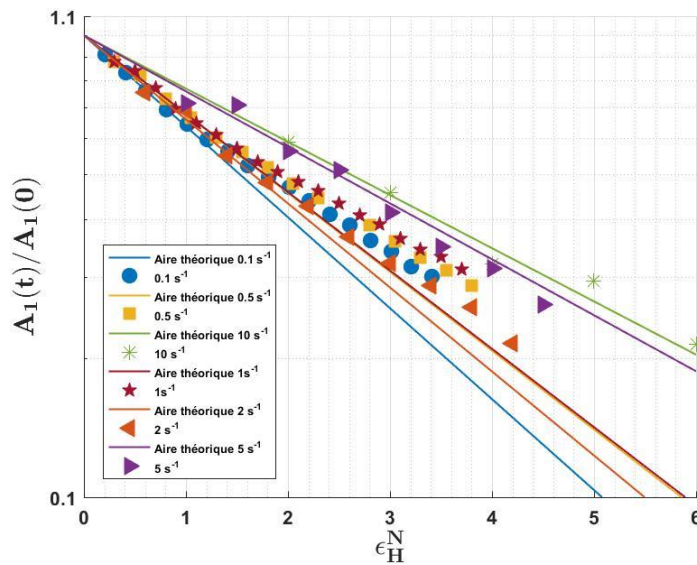


Fig. 6. Evolution de l'aire de la section en fonction de la déformation Hencky ϵ_H^N à 200°C pour différents taux de déformation Hencky

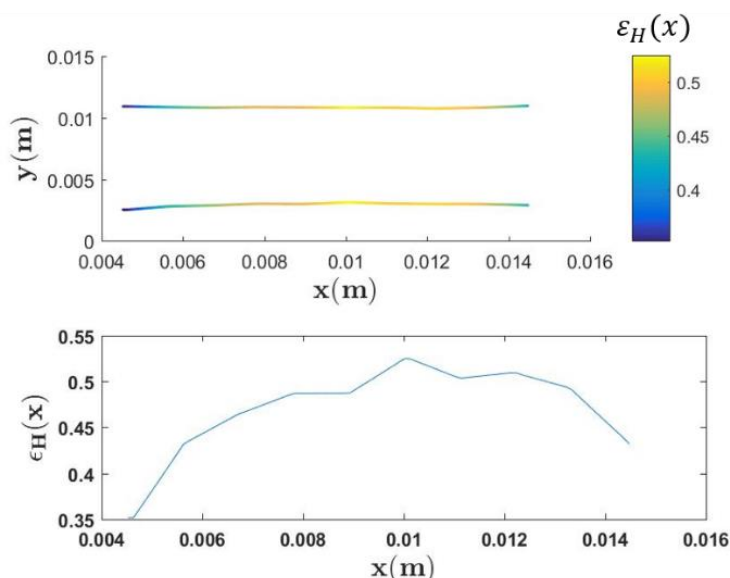


Fig. 7. Déformation Hencky locale à 200°C à l'instant initial pour une vitesse de déformation de $0,5 \text{ s}^{-1}$

3.3 Caractérisation de la cristallisation après extension

La Microscopie Optique Polarisée (MOP) est utilisée pour caractériser la morphologie cristalline après extension des échantillons utilisés sur le dispositif SER. En condition statique, seuls des sphérolites sont formés mais dans le cas de l'écoulement extensionnel, des sphérolites plus nombreux et orientés, et/ou la création de structure de type shish-kebab peuvent être attendues.

A 135°C, la microstructure semi-cristalline formée dépend du taux de déformation imposé comme le montre la Figure 8 (la flèche indique le sens de l'écoulement). La taille des sphérolites diminue lorsque le taux de déformation Hencky augmente, en créant de l'orientation (Fig. 8b) et un fort alignement de germes (Fig. 8c). Ce résultat montre ainsi l'effet de l'extension sur la cristallisation. D'autre part, pour un même taux de déformation, la taille des sphérolites diminue en se rapprochant de la zone de rupture montrant ainsi que la contrainte est plus forte près de la zone de la rupture. Le mélange de différentes structures semi-cristallines sur une même zone peut indiquer une extension non homogène de l'échantillon générée par le dispositif SER.

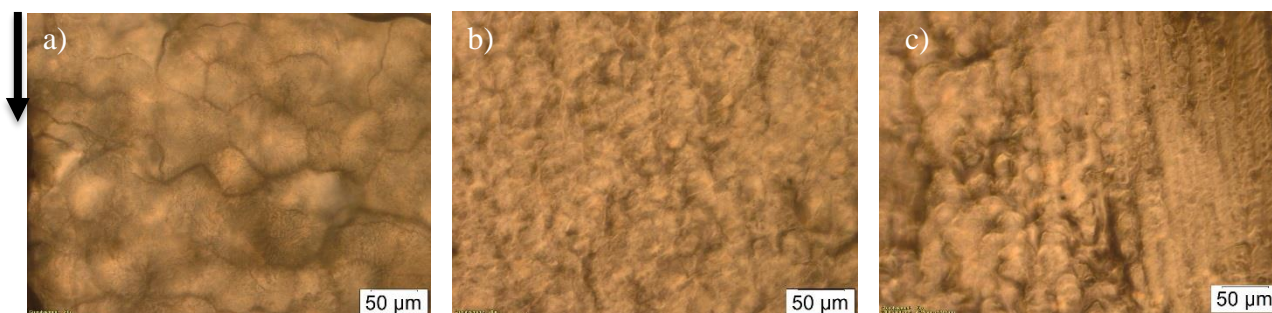


Fig. 8. Microscopie optique polarisée proche du centre de l'échantillon, $G \times 20$, a) $0,01 \text{ s}^{-1}$, b) $0,5 \text{ s}^{-1}$, c) 5 s^{-1}

Des mesures SAXS (Fig. 9) sur ces mêmes échantillons permettent également de mettre en avant l'orientation de la microstructure préférentiellement dans le plan équatorial. Ainsi, dès $0,5 \text{ s}^{-1}$ une orientation est déjà obtenue et celle-ci est accentuée à 5 s^{-1} .

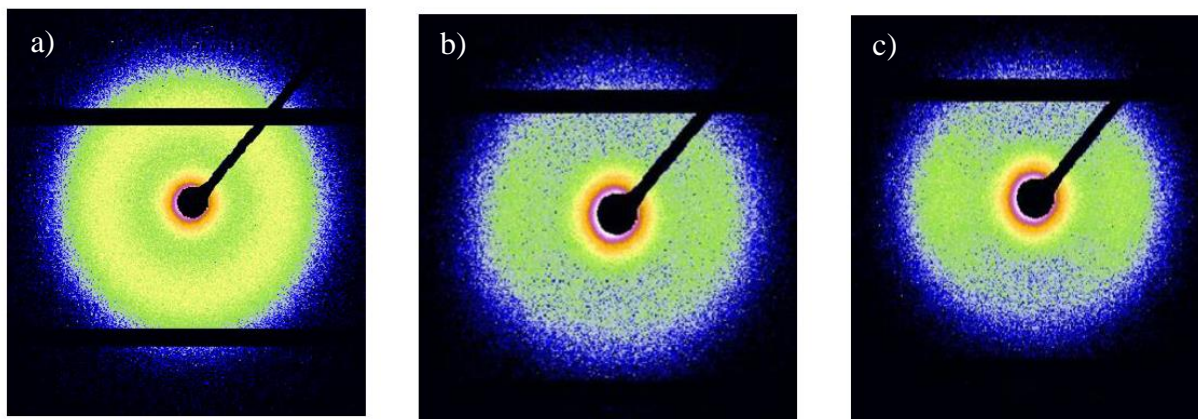


Fig. 9. Images SAXS a) sans extension, b) $0,5 \text{ s}^{-1}$, c) 5 s^{-1}

4. Conclusion

Le premier objectif de cette étude est de quantifier la cinétique de cristallisation et la microstructure induite par écoulement extensionnel. Pour ce faire, nous avons développé un bain d'huile adapté au dispositif commercial extensionnel SER (Sentmanat Extensional Rheometer). Désormais la visualisation de l'échantillon pour des mesures à haute température est possible et l'effet de la gravité sur les polymères fondus est évité.

La cristallisation de polymères thermoplastiques semi-cristallins comme le polypropylène est directement impactée par les conditions de température et un écoulement extensionnel. Ainsi, les analyses optiques et SAXS post-mortem des échantillons montrent un changement de microstructures en lien direct avec le taux de déformation Hencky appliqué. En effet, l'orientation de la microstructure s'accroît avec le taux de déformation. En appliquant des taux de déformation plus élevés il est espéré observer une microstructure de type « shish-kebab » par exemple.

L'étude de l'uniformité de l'échantillon montre qu'il est préférable de travailler à taux de déformation supérieur à 2 s^{-1} à 200°C pour s'assurer de l'uniformité de la déformation. L'étude de la cristallisation post-mortem reste sensible au temps de relaxation du polymère ce qui pourrait également expliquer une microstructure inhomogène dans l'échantillon.

Le prochain objectif est de voir le développement de la microstructure cristalline formée pendant l'écoulement extensionnel. Grâce à un éclairage en lumière blanche polarisée et une caméra adaptée, la cristallisation et donc la création de la microstructure pendant l'écoulement pourront être appréhendées. D'autre part, l'utilisation du modèle MSF donnera des informations sur l'effet de la cristallisation sur la viscosité extensionnelle. Des analyses DSC, WAXS et SAXS de l'échantillon post-mortem apporteront des informations sur le taux de cristallinité, les phases cristallines et la taille des lamelles cristallines formées. En parallèle, un nouveau dispositif extensionnel inspiré du rhéomètre de Münstedt est développé au LTeN. Son objectif est de travailler dans deux modes, la contrainte ou déformation imposées et ainsi de quantifier l'impact sur la cristallisation.

Remerciements

Les auteurs souhaitent remercier l'Agence Nationale pour la Recherche (ANR) pour le financement du projet CNRS KinHeTeX. Les auteurs remercient également R. FULCHIRON et M. ZINET (IMP-UMR 5223) pour leur collaboration dans le cadre de ce projet. Les auteurs remercient également le laboratoire ICMN (UMR 7374) pour les mesures SAXS.

Références

- [1] E. Koscher, « Effets du Cisaillement sur la Cristallisation du Polypropylène : Aspects Cinétiques et Morphologiques. » : Université Claude Bernard Lyon 1, 2002.
- [2] S. Karpp-Pfördt, « Cristallisation induite par cisaillement du MXD6 dans différentes formulations (additifs nucléants, fibres de verre). » : Université Claude Bernard - Lyon 1, 2006.
- [3] J. Meissner, J. Hostettler, « A new elongational rheometer for polymer melts and other highly viscoelastic liquids ». *Rheologica Acta*, Vol. 33, no. 1, pp. 1–21, 1994.
- [4] H. M. Laun, H. Münstedt, « Comparison of the elongational behaviour of a polyethylene melt at constant stress and constant strain rate ». *Rheologica Acta*, Vol. 15, no. 10, pp. 517–524, 1976.
- [5] M. L. Sentmanat, « Miniature universal testing platform: From extensional melt rheology to solid-state deformation behavior ». *Rheologica Acta*, Vol. 43, no. 6, pp. 657–669, 2004.
- [6] C. Hadinata, D. Boos, C. Gabriel, E. Wassner, M. Rullmann, N. Kao, M. Laun, « Elongation-induced crystallization of a high molecular weight isotactic polybutene-1 melt compared to shear-induced crystallization ». *Journal of Rheology*, Vol. 51, no. 2, p. 195, 2007.
- [7] M. Derakhshandeh, S. G. Hatzikiriakos, « Flow-induced crystallization of high-density polyethylene: The effects of shear and uniaxial extension ». *Rheologica Acta*, Vol. 51, no. 4, pp. 315–327, 2012.
- [8] T. I. Burghelea, Z. Starý, H. Münstedt, « The Role of homogeneity of deformation in the measurements of elongational viscosity ». AIP Conference Proceedings, Vol. 1152, pp. 183–193, 2009.
- [9] H. Janeschitz-Kriegl, *Rheological Fundamentals of Polymer Processing*. 1995.
- [10] H. Janeschitz-Kriegl, « How to understand nucleation in crystallizing polymer melts under real processing conditions ». *Colloid & Polymer Science*, pp. 1157–1171, 2003.
- [11] E. E. B. White, H. Winter, J. P. Rothstein, « Extensional-flow-induced crystallization of isotactic polypropylene ». *Rheologica Acta*, Vol. 51, no. 4, pp. 303–314, 2012.
- [12] M. H. Wagner, H. Bastian, A. Bernnat, S. Kurzbeck, C. K. Chai, « Determination of elongational viscosity of polymer melts by RME and Rheotens experiments ». *Rheologica Acta*, Vol. 41, no. 4, pp. 316–325, 2002.
- [13] M. H. Wagner, S. Kheirandish, J. Stange, H. Münstedt, « Modeling elongational viscosity of blends of linear and long-chain branched polypropylenes ». *Rheologica Acta*, Vol. 46, no. 2, pp. 211–221, 2006.
- [14] K. Yu, J. M. R. Marín, H. K. Rasmussen, O. Hassager, « 3D modeling of dual wind-up extensional rheometers ». *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Vol. 165, no. 1–2, pp. 14–23, 2010.