

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

Juliana Amirdine, Nicolas Lefevre, Julien Aubril, Teodor Burghelea, Nicolas Boyard

▶ **To cite this version:**

Juliana Amirdine, Nicolas Lefevre, Julien Aubril, Teodor Burghelea, Nicolas Boyard. Effet d'une déformation extensionnelle sur la cinétique de cristallisation de polymères semi-cristallins. 27ème édition du Congrès de la Société Française de Thermique, Jun 2019, Nantes, France. hal-02473268

HAL Id: hal-02473268
https://hal.science/hal-02473268

Submitted on 27 Jul 2021

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

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

Juliana AMIRDINE[1], Nicolas LEFEVRE[1], Julien AUBRIL[1], Teodor BURGHELEA[1], Nicolas BOYARD[1]

[1]Laboratoire de Thermique et Energie de Nantes
Rue Christian Pauc – 44306 Nantes Cedex 3
UMR 6607 – CNRS/Université de Nantes

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 et accélérer la cristallisation, impactant donc les propriétés de la pièce finale. Grâce au dispositif commercial extensionnel SER (Sentmanat Extensional Rheometer) que nous avons amélioré et de la construction d'un nouveau rhéomètre extensionnel inspiré du MTR (Münstedt Tensile Rheometer), la cristallisation pendant et après extension d'un thermoplastique semi-cristallin est étudiée.

Nomenclature

T	Température, °C	D	Diamètre, m
ε_H	Déformation Hencky	L_0	Longueur initial, m
$\dot{\varepsilon}_H$	Taux de déformation Hencky, s^{-1}	L	Longueur, m
η_E^+	Viscosité extensionnelle, Pa.s	Ω	Vitesse de rotation, tr/min
F	Force, N	R	Rayon tambour, m

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. 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. 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 pur, 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 de réaliser de l'extension sur les polymères fondus : le Sentmanat Extensional Rheometer (SER). Bien qu'il soit adaptable à un rhéomètre rotatif, ce dernier ne permet pas une déformation uniforme de l'échantillon. De plus, la visualisation de l'échantillon est impossible dans sa configuration standard car le dispositif est inséré dans un four. Deux autres dispositifs, celui de Meissner [1] et celui de Münstedt [2], 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 de ce travail est le développement d'un bain d'huile adaptable au SER permettant la visualisation et un contrôle en température de l'échantillon pour le suivi de la cinétique de cristallisation pendant son écoulement extensionnel. Pour cela, l'échantillon en cours d'élongation est illuminé par de la lumière blanche polarisée pour voir le développement de la microstructure et sa déformation est enregistrée avec une caméra CCD. En parallèle, un nouveau dispositif extensionnel combinant l'approche de Münstedt à l'étude de la cinétique de cristallisation, est développé.

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 [3]. Il est constitué de deux doubles cylindres tournant dans des sens opposés permettant de créer un écoulement uniaxial (Figure 1). Le rhéomètre de Sentmanat s'insère dans des rhéomètres rotatifs comme les autres géométries classiquement utilisées (plan-plan et cône-plan) en faisant un dispositif simple d'utilisation.

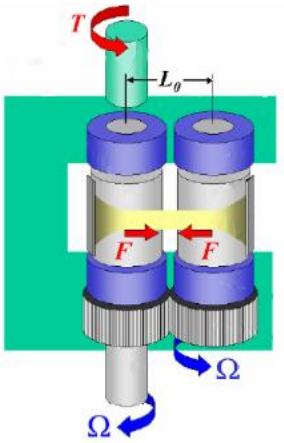


Figure 1 : *Schéma du SER [1]*

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.

$$\dot{\varepsilon}_H = \frac{2\Omega R}{L_0} \tag{1}$$

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 largeur de l'échantillon 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 sent : 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 ($\dot{\varepsilon}_H = 30\ s^{-1}$) dans des gammes de 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. [4] 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. [5] confirme ces résultats et montre également que la cristallisation sous extension peut être obtenue au-dessus du point de fusion du polymère déterminé par DSC.

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 (Figure 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.

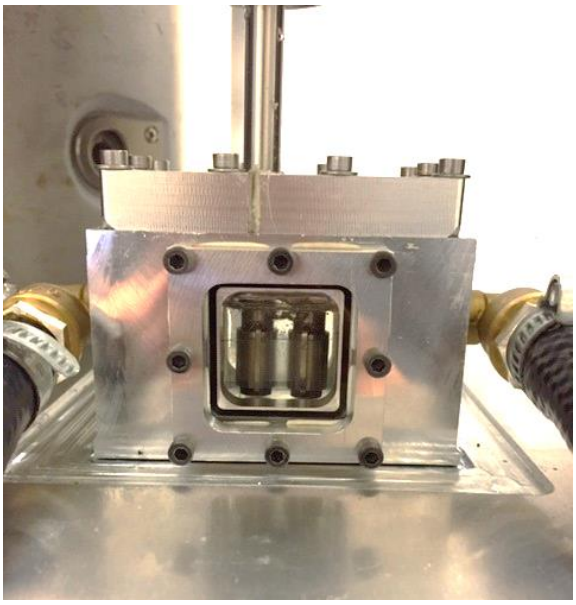


Figure 2 : *Bain d'huile adapté au dispositif SER*

L'huile silicone transparente, inerte chimiquement et ayant une densité comparable à celle du polymère étudié (polypropylène), l'effet de la gravité est compensé et l'échantillon ne s'affaisse plus. Cependant, la difficulté à générer et contrôler l'écoulement extensionnel demeure.

3. Développement d'un nouveau rhéomètre extensionnel : le rhéomètre de Münstedt

Le rhéomètre de Münstedt (Figure 3 et 4) développé au LTeN s'inspire directement de celui développé en Allemagne par H. Münstedt [6]. Son principe d'utilisation est le suivant : un échantillon cylindrique est placé dans un bain d'huile de silicone d'une densité choisie pour compenser la pesanteur de l'échantillon par flottabilité. Le bain d'huile sert également à chauffer le polymère. La longueur finale de l'échantillon peut atteindre 1 mètre. La partie inférieure est fixe tandis que la partie supérieure est mobile et se déplace verticalement permettant de générer l'extension.



Figure 4 : *Dispositif de Münstedt*



Figure 3 : *Vue sur l'intérieur de la cuve*

Le taux de déformation Hencky s'écrit alors :

$$\dot{\varepsilon}_H(t) = \frac{1}{L}\frac{dL(t)}{dt} \tag{2}$$

La déformation Hencky ε_H peut atteindre une valeur supérieure à 6 et les mesures peuvent être réalisées jusqu'à un taux de déformation Hencky de 10 s^{-1}. Un long travail de conception a été réalisé sur le bain d'huile car il doit permettre la visualisation de l'échantillon tout en assurant l'étanchéité de l'huile en circulation à 230°C. Grâce au suivi de l'évolution du diamètre et de la force mesurée, il possible de déterminer la viscosité extensionnelle η_E^+.

$$\eta_E^+(t) = \frac{4F(t)}{\dot{\varepsilon}_H(t)\pi D(t)^2} \tag{3}$$

La mesure de la force doit être la plus précise possible. Le capteur de force étant déporté à l'extérieur du bain d'huile, sous la tige inférieure, la mesure de force ne doit subir aucun frottement parasite. Pour cela, au sein de la tige inférieure se trouve une seconde tige soudée au soufflet présent sur la Figure 4 qui conduit la force jusqu'au capteur de force. Une calibration de la réponse du capteur a ensuite été effectuée. D'autre part, à l'état fondu, l'échantillon peut glisser et sortir du porte-échantillon pendant l'extension, c'est pourquoi une circulation d'eau est amenée dans les tiges inférieures et supérieures de part et d'autre de l'échantillon pour maintenir ses extrémités à une température inférieure à la température de fusion. Un

thermocouple de type K est placé au plus près de l'échantillon tandis qu'une sonde PT100 se trouve en haut de la cuve.

Le dispositif de Münstedt comporte deux moteurs : le premier sert à monter et descendre la cuve pour placer l'échantillon. Le second moteur permet de générer l'extension. Il est capable de réaliser une accélération exponentielle permettant de réaliser une déformation uniforme de l'échantillon. Un thermorégulateur de type Lauda d'une puissance de 8 kW en chauffage et 16 kW en refroidissement est utilisé pour la régulation en température du bain d'huile. Le pilotage du moteur générant l'extension est réalisé à l'aide du logiciel LabVIEW. Les mesures peuvent être réalisées aussi bien en taux de déformation imposée qu'en contrainte imposée avec une grande précision permettant de quantifier les conditions dans lesquels ces deux modes de sollicitation influencent la cristallisation.

Des simulations simplifiées du bain d'huile sur le logiciel Comsol© en 3D ont été réalisées. Pour estimer la température du bain d'huile un couplage transfert de chaleur dans les fluides/écoulement laminaire a été choisi. Pour des conditions d'entrée de l'huile à 200°C avec un débit de 0,1 m/s la température du bain est estimée homogène tout au long du bain et la température de l'échantillon est estimée à 180°C. Cependant, lors de la mise en température du bain d'huile, les essais expérimentaux montrent une convection importante de l'huile.

Le nouveau rhéomètre de Münstedt possède de nombreux avantages comme sa capacité à mesurer l'allongement avec une grande précision et de pouvoir suivre les différents états de déformations de l'échantillon.

4. 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.

4.1. Rhéologie 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 attaches de l'échantillon après ¾ 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 refroidit 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. La Figure 5 compare les résultats obtenus à 145°C (température à laquelle la cristallisation a lieu après l'extension) pour différentes vitesses de déformation avec le SER utilisé au LTeN et le « Filament Stretching Rheometer » (FiSER) dans la littérature [9]. Les courbes montrent un faible strain-hardening (soit un durcissement de la contrainte due à l'orientation des chaînes macromoléculaires) et les viscosités extensionnelles sont comparables quel que soit le dispositif utilisé.

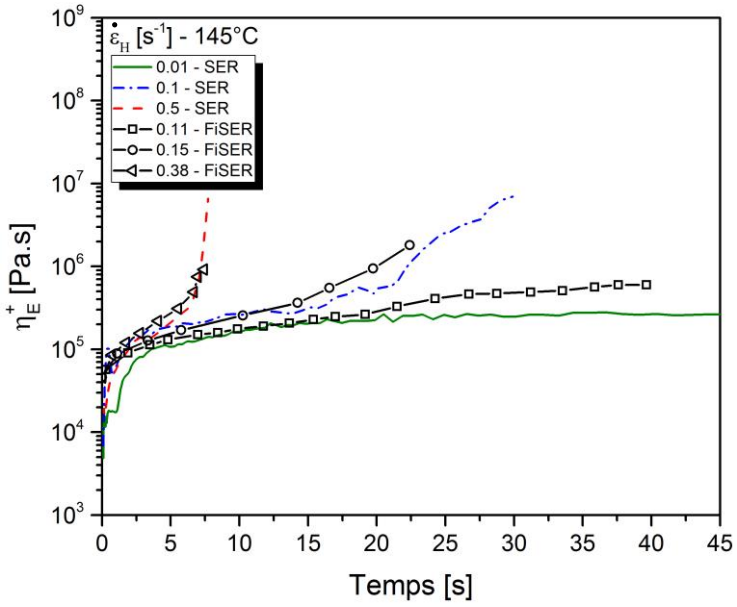


Figure 5 : *Comparaison SER-LTeN/FiSER-[7]*

Pour observer la cristallisation pendant l'extension (effet sur la viscosité extensionnelle), il faut se placer à plus basse température. Des mesures ont été réalisées à 135 et 133°C, températures auxquelles la cristallisation ne débute pas pendant le refroidissement et peut apparaître pendant l'extension. En dessous de 133°C, la cristallisation débute avant l'extension. 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. [4]. L'utilisation du modèle MSF (Molecular Stress Function) développé par Wagner [8][9] permet d'identifier la présence de cristallisation. 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.

4.2. 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 6 (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 (Figure 6b) et un fort alignement de germes (Figure 6c).

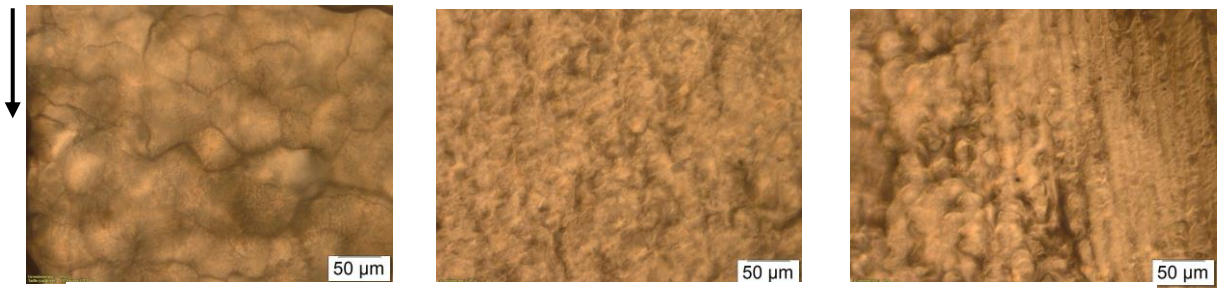


Figure 6 : *Microscopie optique polarisée, G×20, a) 0,01 s^{-1},b) 0,5 s^{-1}, c) 5 s^{-1}*

Le mélange de différentes structures semi-cristallines sur une même zone peut indiquer une extension non homogène générée par le dispositif SER. 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. Des mesures WAXD (diffraction des rayons X aux grands angles) et SAXS (diffusion des rayons X aux petits angles), consistant à la mesure et l'analyse d'un faisceau de rayons-X traversant l'échantillon à des angles plus ou moins proches du faisceau direct, sont envisagées pour déterminer les taux de phases cristallines α, β et γ formées lors de l'extension ainsi que la taille des lamelles cristallines.

5. Conclusion

Le bain d'huile ajouté au dispositif commercial SER a permis d'apporter la visualisation de l'échantillon, ce qui était auparavant impossible. Les résultats d'extension obtenus sont en adéquation avec ceux obtenus dans la littérature, validant le protocole expérimental. La cristallisation du polypropylène est impactée par les conditions de température et mécanique et d'autant plus sous un écoulement extensionnel. La microscopie optique en lumière polarisée réalisée après extension met en avant les structures semi-cristallines formées. Sous de faibles taux d'écoulement, des sphérolites sont formés. Pour de fort taux d'extension, la microstructure cristalline est fortement orientée. Cependant, l'écoulement ne semble pas être homogène car la structure cristalline formée n'est pas identique dans tout l'échantillon.

Les mesures sur le nouveau rhéomètre de Münstedt sont en cours. Les premiers essais d'extension sont prometteurs. Grâce à la technique de refroidissement des extrémités de l'échantillon, ce dernier est parfaitement maintenu dans le porte-échantillon durant l'extension sans gêner l'élongation du polymère fondu.

Le prochain objectif est de voir le développement de la microstructure cristalline formée pendant l'écoulement extensionnel avec les deux rhéomètres extensionnels présentés. Grâce à un éclairage en lumière blanche polarisée et une caméra adaptée, le suivi de la microstructure pendant l'écoulement pourra être visualisé. Des analyses DSC, WAXD (diffraction des rayons X aux grands angles) et SAXS (diffusion des rayons X aux petits angles) de l'échantillon post-mortem apporteront des informations sur le taux de cristallinité, les phases cristallines et la taille des lamelles cristallines formées.

Références

[1] J. Meissner and J. Hostettler, "A new elongational rheometer for polymer melts and other highly viscoelastic liquids," *Rheol. Acta*, vol. 33, no. 1, pp. 1–21, 1994.

[2] H. M. Laun and H. Münstedt, "Comparison of the elongational behaviour of a polyethylene melt at constant stress and constant strain rate," *Rheol. Acta*, vol. 15, no. 10, pp. 517–524, 1976.

[3] M. L. Sentmanat, "Miniature universal testing platform: From extensional melt rheology to solid-state deformation behavior," *Rheol. Acta*, vol. 43, no. 6, pp. 657–669, 2004.

[4] C. Hadinata *et al.*, "Elongation-induced crystallization of a high molecular weight isotactic polybutene-1 melt compared to shear-induced crystallization," *J. Rheol. (N. Y. N. Y).*, vol. 51, no. 2, p. 195, 2007.

[5] M. Derakhshandeh and S. G. Hatzikiriakos, "Flow-induced crystallization of high-density polyethylene: The effects of shear and uniaxial extension," *Rheol. Acta*, vol. 51, no. 4, pp. 315–327, 2012.

[6] T. I. Burghelea, Z. Starý, and H. Münstedt, "The Role of homogeneity of deformation in the measurements of elongational viscosity," in *AIP Conference Proceedings*, 2009, vol. 1152, pp. 183–193.

[7] H. Janeschitz-Kriegl, *Rheological Fundamentals of Polymer Processing*. 1995.

[8] H. Janeschitz-Kriegl, "How to understand nucleation in crystallizing polymer melts under real processing conditions," *Colloid Polym. Sci.*, pp. 1157–1171, 2003.

[9] E. E. B. White, H. Winter, and J. P. Rothstein, "Extensional-flow-induced crystallization of isotactic polypropylene," *Rheol. Acta*, vol. 51, no. 4, pp. 303–314, 2012.

[10] M. H. Wagner, H. Bastian, A. Bernnat, S. Kurzbeck, and C. K. Chai, "Determination of elongational viscosity of polymer melts by RME and Rheotens experiments," *Rheol. Acta*, vol. 41, no. 4, pp. 316–325, 2002.

[11] M. H. Wagner, S. Kheirandish, J. Stange, and H. Münstedt, "Modeling elongational viscosity of blends of linear and long-chain branched polypropylenes," *Rheol. Acta*, vol. 46, no. 2, pp. 211–221, 2006.

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.