



**HAL**  
open science

## Analyse de la cristallisation du PLA (Acide PolyLactique) sous écoulement : quantification des effets thermique et mécanique

M'Hamed Boutaous, Zakariaa Refaa, François Rousset, Matthieu Zinet, Shihe Xin, Patrick Bourgin

### ► To cite this version:

M'Hamed Boutaous, Zakariaa Refaa, François Rousset, Matthieu Zinet, Shihe Xin, et al.. Analyse de la cristallisation du PLA (Acide PolyLactique) sous écoulement : quantification des effets thermique et mécanique. CFM 2013 - 21ème Congrès Français de Mécanique, Aug 2013, Bordeaux, France. hal-03440681

**HAL Id: hal-03440681**

**<https://hal.science/hal-03440681v1>**

Submitted on 22 Nov 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.

# Analyse de la cristallisation du PLA (Acide PolyLactique) sous écoulement : quantification des effets thermique et mécanique

M. BOUTAOUS<sup>1\*</sup>, Z. REFAA<sup>1</sup>, F. ROUSSET<sup>1</sup>, M. ZINET<sup>1</sup>, S. XIN<sup>1</sup>, P. BOURGIN<sup>1</sup>  
CETHIL, UMR 5008, CNRS, INSA Lyon, Université Lyon1 – F-69621 Villeurbanne, France

## Résumé :

*Lors de l'injection des polymères, les contraintes mécaniques que subit le polymère, notamment le cisaillement, provoquent une orientation macromoléculaire donnant lieu à une augmentation de la cinétique de cristallisation par le biais d'une germination supplémentaire.*

*Dans cet article, la cristallisation du PLA est étudiée dans différentes conditions mécaniques et thermiques avec ou sans agent de nucléation «Talc», toute en analysant la microstructure obtenue. L'écoulement affecte considérablement la cinétique de cristallisation: le temps de demi-cristallisation devient de l'ordre de quelques minutes au lieu de quelques heures dans des conditions statiques.*

*Les taux de cristallinité obtenus à vitesse de refroidissement constante sont relativement faibles voire négligeables quand la vitesse de refroidissement est importante. L'ajout du talc comme agent de nucléation apporte une augmentation nette de taux de cristallinité même pour des vitesses de refroidissement élevées.*

## Abstract :

*During injection molding, polymer melt experiences several mechanical stresses. Molecules are stretched and oriented in flow direction which leads to an enhancement in crystallization kinetics through a supplementary nucleation.*

*Crystallization of PLA has been studied in different thermomechanical conditions and the effects of talc on crystallization of PLA have been illustrated and the induced microstructure was analyzed. Flow affects drastically the crystallization kinetics of PLA and the overall crystallization rate. Hence, the half crystallization time drops down from several hours in quiescent condition to a few minutes with shear treatment.*

*It was found that the final crystallinity is relatively small for a constant cooling rate and no crystallinity was detected when the cooling rate is faster. Adding talc as nucleating agent contributes eventually in the enhancement of the final crystallinity.*

**Mots clefs :** Polymères, PLA, Cristallisation, Ecoulement, Thermique.

**Key words:** Polymer, PLA, Crystallization, Flow, Heat transfer.

## 1. Introduction :

Ce travail porte sur l'analyse expérimentale de la cristallisation d'un polymère bio-sourcé et biodégradable, le PLA (acide polylactique), et particulièrement sur l'étude de la cinétique de cristallisation sous différentes conditions thermiques et mécaniques ainsi que les microstructures induites. La cristallisation en conditions statiques a fait l'objet de plusieurs études durant cette dernière décennie. Cependant les travaux proposés pour étudier l'effet de l'écoulement sur la cinétique de cristallisation restent modestes voire rares. Une campagne de caractérisation a été conduite pour caractériser le PLA au moyen des mesures calorimétriques et rhéo-optiques.

## 2. Protocole expérimental:

### 2.1. Mesures calorimétriques:

La caractérisation thermique de PLA a été effectuée par DSC (Perkin Elmer DSC diamant). L'appareil a été étalonné en température et en flux de chaleur. Pour chacune des températures 90, 95, 100, 105, 110, 115 et 117 °C, un échantillon de 5 à 7 mg subit les cycles thermiques suivants: l'échantillon est chauffé de 25 ° C à 210 ° C et maintenu pendant 5 minutes à cette température pour effacer l'histoire thermomécanique, puis il est refroidi à la température de cristallisation désirée et enfin, il est chauffé jusqu'à 210 ° C à une vitesse de 10 ° C / min. La cristallisation anisotherme est réalisée à différentes vitesses de refroidissement, à savoir 1, 1.5, 2, 5, 10, 20 et 50 ° C/min de 210 jusqu'à 20°C.

### 2.2. Mesures optiques:

Les mesures optiques ont été réalisées sous microscope Leitz en conjonction avec une platine chauffante de cisaillement Linkam® (CSS 450 de Linkam instruments scientifiques), afin d'étudier l'effet de cisaillement sur la cinétique de cristallisation du PLA. Des disques de 500µm d'épaisseur ont été déposés entre les deux vitres de la platine cisailante. Une fois la température atteint 210 ° C, l'écart entre les deux vitres est réduit à 400µm, puis le même protocole thermique qu'en DSC est suivi. La cristallinité relative en fonction du temps est mesurée par contrôle de l'intensité transmise,  $I(t)$ , à travers l'épaisseur de l'échantillon, selon Koscher et al [1] pendant la cristallisation du PLA (1).

$$\alpha(t) = \frac{I(t) - I_{\max}}{I_{\max} - I_{\min}} \quad (1)$$

## 3. Cristallisation du PLA :

### 3.1. Cristallisation isotherme

#### 3.1.1 Analyse de la cinétique globale de cristallisation selon Avrami

Le degré de cristallinité relative  $\alpha(t)$ , pour chaque température, est obtenu à partir des valeurs de flux de chaleur mesuré en conditions isothermes sur le DSC puis interprété selon l'équation d'Avrami [2] :

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (2)$$

L'indice d'Avrami  $n$  reflète le mécanisme de germination et de croissance.

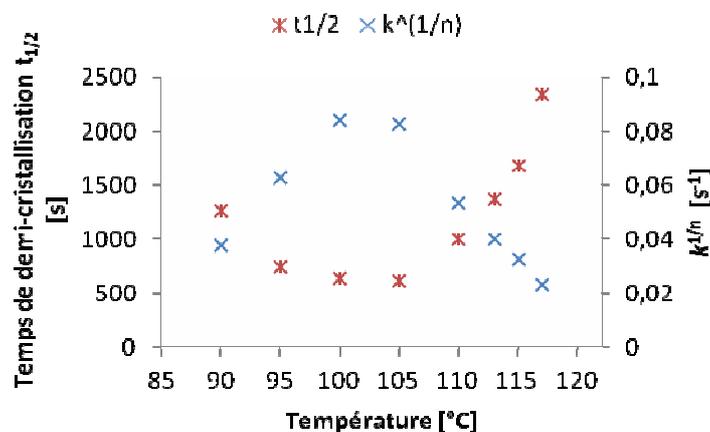


FIG. 1 - Temps de demi-cristallisation et vitesse de croissance globale réduite

Le tracé de  $\text{Log}(-\ln(1-\alpha))$  en fonction de  $\text{Log}(t)$ , de l'équation (2), nous permet de retrouver des valeurs de  $n$  qui sont proches de 3 dans l'intervalle des températures étudiées :  $n$  représente la pente et  $\text{Log}(k)$  est l'intersection avec l'axe des ordonnées. Ainsi la germination est instantanée, hétérogènes et la croissance est tridimensionnelle. Afin de dissocier l'effet de l'indice d'Avrami sur la vitesse globale de cristallisation nous avons utilisé  $k^{1/n}$  au lieu de  $k$  (figure 1). Le tracé du temps de demi-cristallisation  $t_{1/2}$  qui correspond à la moitié de la cristallisation et la vitesse globale de cristallisation confèrent des informations importantes pour l'analyse de la cinétique de cristallisation.

$$t_{1/2} = \left( \frac{\ln(2)}{k} \right)^{1/n} \quad (3)$$

Les résultats, illustrés par la figure (1), montrent des temps de demi-cristallisation relativement faibles, de l'ordre de quelques minutes pour les basses températures, et devient rapidement de l'ordre de quelques heures pour les températures élevées. Cela signifie que la vitesse globale de cristallisation du PLA est considérablement faible. C'est la raison de l'ajout d'agents nucléants, car le PLA seul présente des cinétiques de cristallisation lentes pour une utilisation économique en industrie.

### 2.1.2 Microstructure induite

La microstructure finale est le résultat de deux mécanismes: la germination et la croissance. La densité des germes dans le fondu augmente avec le degré de surfusion ce qui explique l'obtention (figures 2- a et b) d'une microstructure avec un très grand nombre de sphérolites (forme cristalline sphérique) et pour les températures relativement élevée, la densité de germes activés diminue considérablement ce qui donne naissance (figure 2- c et d) à des sphérolites de taille très importante.

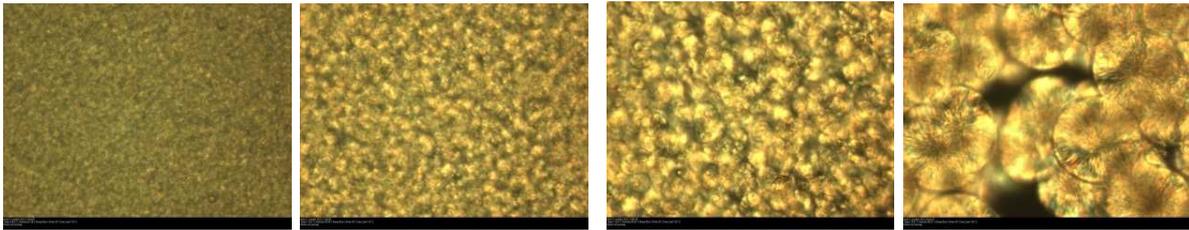


FIG. 2 : Microstructures observées pour différentes températures (a) 110°C, (b) 115°C, (c) 120°C, (d) 130°C

A ce stade d'observation, le mécanisme de croissance est prépondérant et détermine la morphologie finale. La vitesse de croissance est souvent exprimée à l'aide de l'équation d'Hoffman-Lauritzen [3].

### 3.2. Cristallisation anisotherme

Les propriétés mécaniques induites dépendent des conditions thermomécaniques subies pendant la mise en œuvre. L'analyse anisotherme de la cristallisation représente une étape très importante pour la compréhension de la cinétique de cristallisation dans les procédés de transformation.

À partir des courbes de flux de chaleur en fonction de la vitesse de refroidissement, nous avons pu constater la disparition du pic exothermique une fois que la vitesse de refroidissement dépasse 5°C/min. La cristallinité relative est déduite selon la relation (5) :

$$\alpha(T) = \frac{\chi_T}{\chi_\infty} = \frac{\int_{T_0}^T \frac{\partial H}{\partial T} dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} \frac{\partial H}{\partial T} dT} = \frac{\text{Aire}_{\text{partielle sous le pic}}(t, T)}{\text{Aire}_{\text{Totale sous le pic}}} \quad (5)$$

Où  $T_0$  : représente la température correspondant au début de la cristallisation,  $H$ , le flux de chaleur.

À partir des courbes de flux de chaleur en fonction de la température, nous pouvons calculer l'évolution de la cristallinité relative en fonction du temps (figure 3).

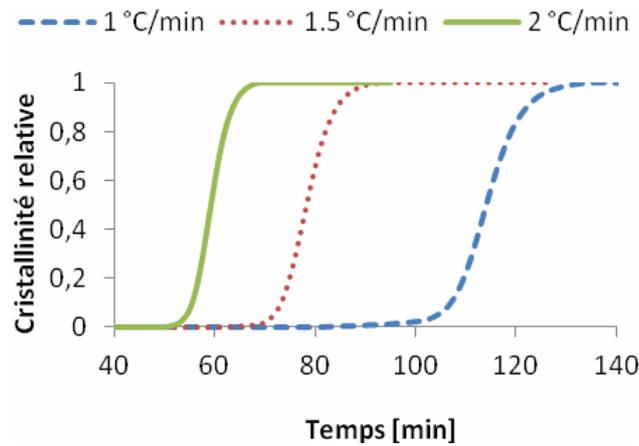


FIG. 3: La cristallinité relative en fonction du temps pour les vitesses de refroidissement 1°C/min, 1.5°C/min et 2°C/min

De même, nous pouvons aussi déterminer l'évolution du taux de cristallinité en fonction du temps par la transformation suivante de l'histogramme de fusion du polymère:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_{fusion}}{\Delta H_{f100\%}} \quad (7)$$

$\Delta H_{f100\%}$  est l'enthalpie théorique de fusion pour le PLA 100% cristallin. Elle est de  $91 \pm 3$  J/g selon Pyda et al. [4]. Ainsi nous pouvons déterminer le taux de cristallinité pour chaque vitesse de refroidissement, comme le montre la figure 4. Les résultats montrent un taux de cristallinité maximale, pour du PLA sans talc, inférieur à 30%. Au-delà d'une vitesse de refroidissement de 5°C/min le taux de cristallinité est pratiquement nul. Dans les procédés de transformation, la vitesse de refroidissement est beaucoup plus importante d'où l'intérêt d'améliorer la cinétique de cristallisation du PLA. Une première solution consiste à ajouter des agents de nucléation tel que le talc (figure 4). Nous observons une amélioration nette de taux de cristallinité sur un intervalle relativement plus large de vitesse de refroidissement mais cette solution reste insuffisante pour les vitesses de refroidissement élevées.

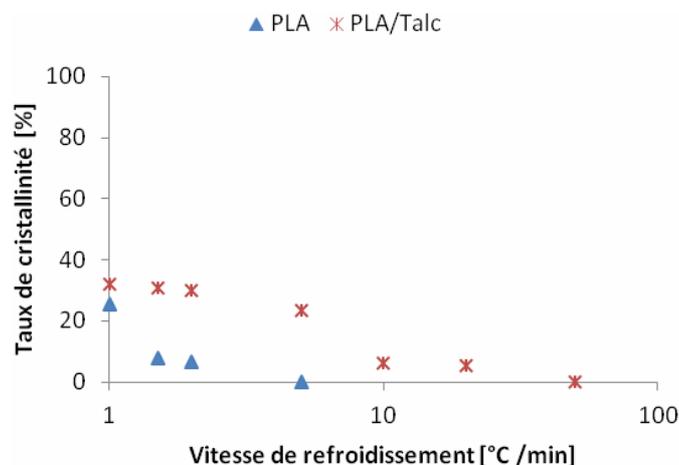


FIG. 4 : Taux de cristallinité en fonction de la vitesse de refroidissement : PLA, PLA+5% Talc

#### 4. Effet de l'écoulement sur la cristallisation du PLA

Pour illustrer l'effet de l'écoulement sur la cristallisation, nous avons choisi trois températures 125( $t_{1/2}=2846s$ ), 130( $t_{1/2}=4055s$ ) et 135 °C pour laquelle la cristallisation dure plusieurs heures en conditions statique en absence de toutes contraintes mécaniques. L'effet de l'écoulement a été étudié pour un temps de cisaillement de 5s pour des taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  allant de  $0.1 s^{-1}$  jusqu'à  $15 s^{-1}$ .

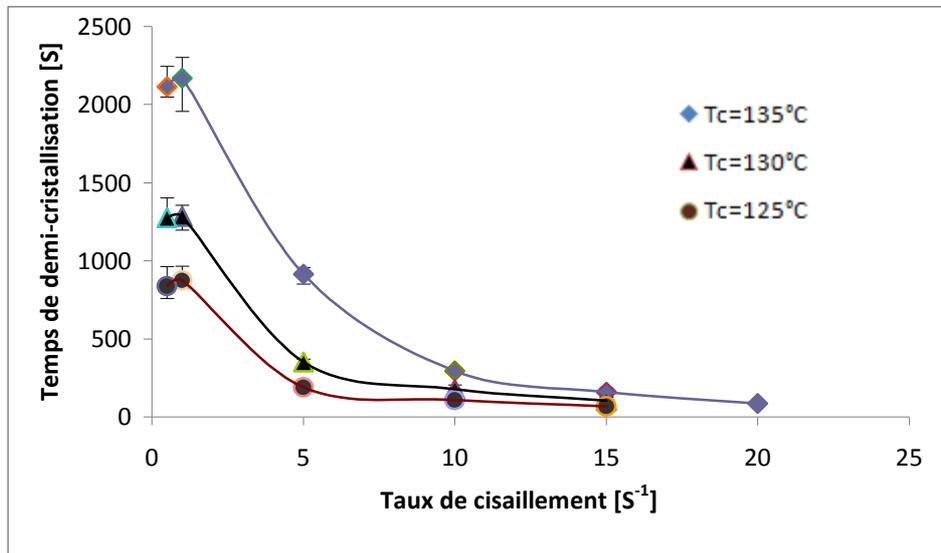
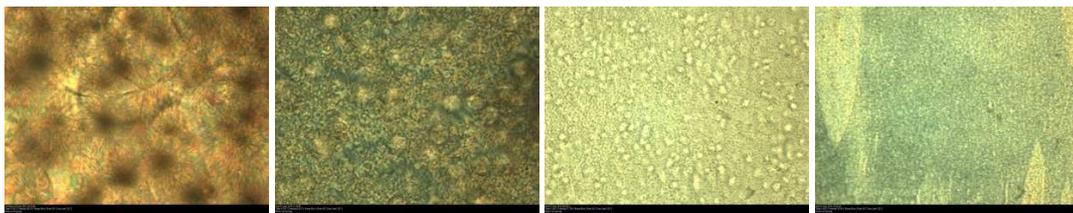
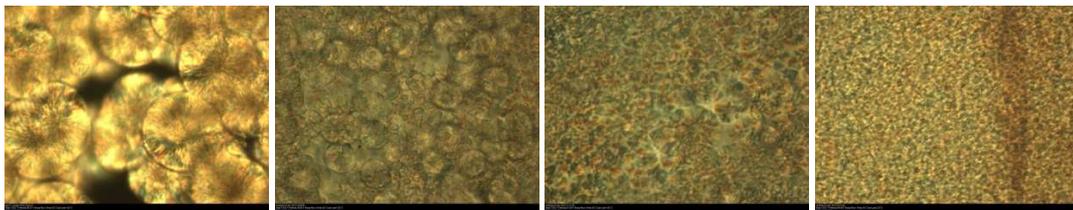


FIG. 5 : Temps de demi-cristallisation en fonction du taux de cisaillement

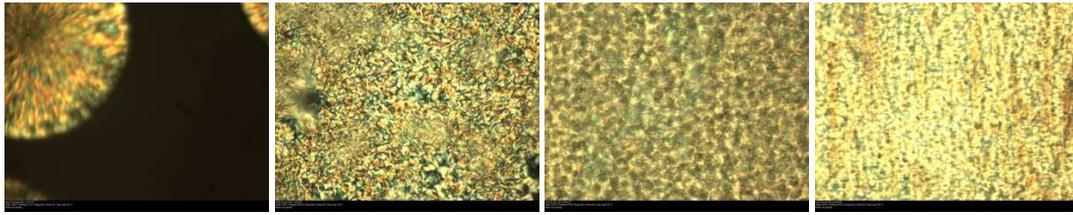
On remarque clairement que l'écoulement influence considérablement la cinétique de cristallisation. Ainsi, le temps de demi-cristallisation diminue en fonction du taux de cisaillement qui devient par la suite de l'ordre de quelques minutes pour les trois températures. Le cisaillement provoque une augmentation de la densité de germes activés suite à l'orientation et à l'étirement des macromolécules dans le sens de l'écoulement, comme démontré par Zinet et al [5]. Cette orientation moléculaire donne lieu à une germination supplémentaire qui rentre s'ajoute à la germination thermiquement induite (faible à ces températures).



$T=125^\circ C$  : (a)  $\dot{\gamma}=0 s^{-1}$ , (b)  $\dot{\gamma}=0.5 s^{-1}$ , (c)  $\dot{\gamma}=1 s^{-1}$ , (d)  $\dot{\gamma}=5 s^{-1}$



$T=130^\circ C$  : (a)  $\dot{\gamma}=0 s^{-1}$ , (b)  $\dot{\gamma}=0.5 s^{-1}$ , (c)  $\dot{\gamma}=1 s^{-1}$ , (d)  $\dot{\gamma}=5 s^{-1}$



T=135°C : (a)  $\dot{\gamma}=0 \text{ s}^{-1}$ , (b)  $\dot{\gamma}=1 \text{ s}^{-1}$ , (c)  $\dot{\gamma}=5 \text{ s}^{-1}$ , (d)  $\dot{\gamma}=7 \text{ s}^{-1}$

FIG. 6 : Microstructure induite pour trois températures 125, 130et 135 pour  $\dot{\gamma} = 0, 0.5, 1, 5, 7$

L'effet de l'écoulement ne se réduit pas à l'amélioration du temps de demi-cristallisation mais provoque aussi un changement radical de la microstructure finale (figure 6). La densité de germes activés augmente avec l'augmentation du taux de cisaillement ce qui conduit finalement à des microstructures de plus en plus fines, car le volume reste constant. Au-delà d'une certaine valeur critique de taux de cisaillement une saturation de la germination sera observée, comme démontré par Housmans et al. [6]. Un nouveau type de structure cristalline dites « shish-kebab » ou cylindrites apparaît, Eder et al. [7].

## 5. Conclusion

L'analyse expérimentale de la cristallisation du PLA, en condition statique et sous cisaillement est réalisée. Les mesures donnent accès aux cinétiques de cristallisation dans différentes conditions thermiques et mécaniques, avec ou sans ajout d'agents nucléant. Les résultats, interprétés selon les théories d'Avrami pour les taux de cristallinité et de Hoffman-Lauritzen pour les cinétiques, permettront d'identifier tous les paramètres nécessaires afin de réaliser une simulation numérique de la cristallisation sous conditions thermomécaniques quelconques, notamment dans les procédés. La cristallisation du PLA est très lente, et les solutions pour accélérer les cinétiques de transformation résultent du couplage entre les effets du à l'écoulement (orientation moléculaire), la surfusion et les agents nucléants afin d'améliorer le taux de cristallinité finale et donc les propriétés d'usage des matériaux obtenus. L'effet de l'écoulement sur l'accélération de la nucléation est très important, après un cisaillement seuil, mais cela n'est pas sans conséquence sur la microstructure induite qui change complètement avec le taux de cisaillement. En effet, plus il y a de germes, moins grandes seront les entités cristallines.

## References

- [1] Koscher E., Fulchiron R., Influence of Shear on Polypropylene Crystallization: Morphology Development and Kinetics, *Polymer* 43, 25, 6931-6942, 2002.
- [2] Avrami M., Kinetics of Phase Change. I: General Theory. *Journal of Chemical Physics*, 7, 1103-1112, 1939.
- [3] Hoffman J.D. and Miller R.L., *Polymer*, 38, 3151, 1997.
- [4] Pyda M., Bopp R.C., Wunderlich B., Heat capacity of poly(lactic acid). *J. Chem. Thermodyn.*, 36, 731-742, 2004.
- [5] Zinet M., EL Otmani R., Boutaous M., Chantrenne P., Numerical Modeling of Non-Isothermal Polymer Crystallization Kinetics: Flow and Thermal Effects. *Polymer Engineering and Science*, 50, 10, 2044-2059, 2010.
- [6] Housmans J.-W., Steenbakkens R. J. a., Roozmond, P. C., Peters G. W. M., & Meijer H. E. H., Saturation of Pointlike Nuclei and the Transition to Oriented Structures in Flow-Induced Crystallization of Isotactic Polypropylene. *Macromolecules*, 42,15, 5728–5740, 2009.
- [7] Eder G., Janeschitz-Kriegl H., Krobath G., *Prog. Colloid Polym. Sci.* 80 (1989) 1–7.