



**HAL**  
open science

# Étude de l'influence des paramètres d'extrusion sur la morphologie du polypropylène isotactique par spectroscopie Raman

J. Martin, P. Bourson, J M Hiver, A. Dahoun

► **To cite this version:**

J. Martin, P. Bourson, J M Hiver, A. Dahoun. Étude de l'influence des paramètres d'extrusion sur la morphologie du polypropylène isotactique par spectroscopie Raman. *Matériaux & Techniques*, 2009, 97 (4), pp.273-281. 10.1051/mattech/2009040 . hal-03965791

**HAL Id: hal-03965791**

**<https://hal.science/hal-03965791>**

Submitted on 31 Jan 2023

**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.

## **Etude de l'influence des paramètres d'extrusion sur la morphologie du polypropylène isotactique par spectroscopie Raman**

### **Study of the influence of extrusion parameters on isotactic polypropylene morphology by Raman spectroscopy**

**J. Martin** <sup>(1)</sup>, **P. Bourson** <sup>(2)</sup>, **J.M. Hiver** <sup>(3)</sup>, **A. Dahoun** <sup>(4)\*</sup>

(1) Doctorant, Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes,  
UMR 7132 CNRS - Université Paul Verlaine de Metz;  
Supélec, 2 rue E. Belin, 57070 Metz,  
[julien.martin@metz.supelec.fr](mailto:julien.martin@metz.supelec.fr), 03.87.37.85.36

(2) Professeur, Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes,  
UMR 7132 CNRS - Université Paul Verlaine de Metz;  
Supélec, 2 rue E. Belin, 57070 Metz,  
[bourson@metz.supelec.fr](mailto:bourson@metz.supelec.fr), 03.87.37.85.64

(3) Ingénieur CNRS, Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS – Nancy Université,  
Département Science et Ingénierie des Matériaux et de la Métallurgie,  
Ecole des Mines de Nancy, Parc de Saurupt, 54042 Nancy,  
[jean-marie.hiver@mines.inpl-nancy.fr](mailto:jean-marie.hiver@mines.inpl-nancy.fr), 03.83.58.40.47

(4)\* Professeur, Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS – Nancy Université,  
Département Science et Ingénierie des Matériaux et de la Métallurgie,  
Ecole des Mines de Nancy, Parc de Saurupt, 54042 Nancy,  
[abdesselam.dahoun@mines.inpl-nancy.fr](mailto:abdesselam.dahoun@mines.inpl-nancy.fr), 03.83.58.41.54

\* Auteur pour correspondance

**Résumé :** L'étude porte sur la caractérisation microstructurale d'un matériau polymère par la spectroscopie Raman. Les objectifs du travail sont de justifier l'utilisation de la spectroscopie Raman comme une technique fiable pour la caractérisation des matériaux polymères et de mieux comprendre la formation des structures hétérogènes de type cœur / peau issues des conditions de mise en forme (extrusion). Nous nous sommes particulièrement focalisés sur les paramètres opératoires suivants : la nature et la température du fluide de refroidissement et l'étirage mécanique de la matière en sortie de filière.

**Abstract:** In this present paper the microstructural analysis of a polymer is investigated by Raman spectroscopy. The main objectives of this work are to justify the application of the Raman spectroscopy to polymer materials characterization and to provide a better understanding of the formation of the skin / core structural heterogeneity induced during manufacturing process (extrusion). Focus is then directed to three specific following processing parameters: the type and the temperature of the cooling fluid and the mechanical drawing of the extruded part just after the extrusion die.

**Mots Clés :** polymère, morphologie semi-cristalline, polypropylène isotactique, extrusion, spectroscopie Raman

## 1. Introduction

Dans l'industrie de la plasturgie, le procédé d'obtention de produits finis ou semi-finis le plus utilisé est l'extrusion. Ce procédé consiste à faire passer un matériau polymère à l'état fondu à travers une filière pour obtenir des films, des plaques, des tubes et des profilés. Les pièces en polymères mises en forme par extrusion, présentent dans la plupart des cas une hétérogénéité de la microstructure dans leur épaisseur [1,2]. Cette hétérogénéité de la microstructure dépend fortement des sollicitations mécaniques et thermiques imposées au polymère durant sa mise en forme [3]. Dans le cas des polymères semi-cristallins, de nombreuses études reportent une morphologie rémanente qui consiste en une structure multi-couches de type « cœur / peau » [4-8]. Au « cœur », c'est-à-dire lorsque les sollicitations mécaniques (cisaillement) et / ou thermiques (vitesse de refroidissement et gradient thermique) sont faibles, les conditions de cristallisation se rapprochent des conditions statiques et isothermes, favorables à la germination et à la croissance de sphérolites. En revanche, dans une couche superficielle dite de « peau », la morphologie sphérolitique est altérée par des gradients thermiques importants, un fort taux de cisaillement et / ou des étirages mécaniques pendant la cristallisation. En effet les sphérolites se transforment pour tendre progressivement vers des shish-kebabs et de fibrilles [2-5].

Les expériences de cristallisation sous contrainte de cisaillement menées par de nombreux auteurs permettent de mieux comprendre les mécanismes de formation de cette structure multi-couches [9-13]. Les molécules flexibles constituant les polymères tendent à se déformer et à s'orienter dans la direction de l'écoulement sous l'effet du cisaillement mécanique à la paroi de l'outillage. Après refroidissement, la cristallisation a lieu à partir d'un état fondu pré-orienté conduisant alors à une microstructure trans-cristalline avec des sphérolites de très petites tailles. Zhang *et al.* [14] ont observé de manière *in-situ* et à travers un microscope optique la croissance de ces structures dans le polypropylène isotactique (iPP). Certains auteurs comme Duplay *et al.* [15] ont étudié l'influence du poids moléculaire du polymère sur le phénomène de cristallisation induite par cisaillement. D'autres auteurs comme Koscher *et al.* [16] se sont plus particulièrement focalisés sur l'influence du taux de cisaillement du polymère liquide sur la formation de la structure trans-cristalline.

Les propriétés physiques et mécaniques du produit fini étant intimement liées à la proportion relative de la couche de peau dans la pièce [9, 17, 18], il est important de pouvoir

mieux comprendre l'influence des paramètres d'extrusion sur la formation de cette couche. Les méthodes d'analyses actuelles pour la caractérisation des microstructures semi-cristallines sont les techniques calorimétriques [19], la microscopie optique en lumière polarisée [20], la microscopie électronique [21, 22], la diffraction des rayons X aux grands et petits angles [23] et le dichroïsme infrarouge [24]. Le couplage de ces techniques fournit une information complète sur la cristallinité (taux de cristallinité, structure cristalline, longue période), la taille et la forme des amas sphérolitiques, et la texture du polymère [25]. La difficulté de mise en œuvre de ces techniques pour la caractérisation de polymère au cours de leur cycle de mise en forme est problématique et ne permet pas de répondre aux attentes des industriels de la plasturgie dans le suivi de procédé de production. Ces difficultés sont le plus souvent liées aux dimensions des appareillages et à la nécessité d'une préparation d'échantillons longue et complexe (lame mince, polissage, attaque chimique,...). Dans ce contexte nous proposons la spectroscopie Raman comme méthode de caractérisation de la morphologie des polymères semi-cristallins. Elle fournit des informations chimiques et structurales variées, associe une bonne résolution spatiale et temporelle et ne requiert généralement pas de préparation d'un échantillon [26]. Minardi *et al.* [27] montrent dans le domaine des basses fréquences Raman, l'effet des conditions de moulage par injection sur l'orientation de la phase cristalline. D'autres auteurs comme Bower *et al.* [28,29] proposent les bases théoriques à l'utilisation de la spectroscopie Raman en configuration polarisée pour déterminer un degré d'orientation macromoléculaire dans les polymères. Enfin, Alig *et al.* [30] font partie des rares auteurs à avoir utilisé cette technique dans des conditions industrielles en l'appliquant au contrôle *in-situ* dans la filière d'extrusion de la concentration en stabilisant ultra-violet d'un polypropylène.

L'objectif de l'étude est de montrer l'intérêt de l'utilisation d'une telle technique pour la caractérisation morphologique de polymères en l'appliquant à l'étude de l'évolution microstructurale d'un polypropylène isotactique en fonction des conditions d'extrusion à savoir la mesure par diffusion Raman de l'épaisseur de la couche superficielle dite "peau". Les résultats ainsi obtenus sont comparés à ceux issus de la microscopie optique.

## 2. Techniques expérimentales

### 2.1. Matériau

Le polypropylène isotactique (iPP) étudié est fourni par la société Solvay se caractérise par un indice d'isotacticité de 95-96 %. Le poids moléculaire ( $M_w = 180\,800$  g/mol) et l'indice de polymolécularité ( $M_w / M_n = 7,3$ ) ont été déterminés par cette même société en utilisant la chromatographie d'exclusion stérique. A la réception des granulés du matériau nous avons procédé à une expertise par calorimétrie différentielle à balayage sur un échantillon de 8 mg suivant un cycle de chauffe et de refroidissement à une vitesse de 10 °C/min. La température de fusion  $T_f$  et la température de cristallisation  $T_c$ , déterminées dans ces conditions expérimentales, sont respectivement de 169 °C et de 141 °C. Le taux de cristallinité  $X_c$  est de 53,6 % (calculé en prenant l'enthalpie de fusion théorique du cristal parfait égale à  $\Delta H_{ft} = 165$  j/g [20]). Des échantillons, sous forme de joncs cylindrique de diamètre moyen  $d_0 = 6$  mm, sont mis en œuvre par extrusion à l'aide d'une extrudeuse bi-vis instrumentée (capteurs de pression et de température) développé par la société Brabender (modèle Plastograph<sup>®</sup>) en faisant varier consécutivement le fluide de refroidissement, sa température et le taux d'étirage  $\tau$  du jonc en sortie de filière. La vitesse de rotation  $\omega$  des vis-sans-fin est fixée à 60 tr/min ce qui correspond à un débit massique de 13,2 g/min. Le fluide de refroidissement est caractérisé par sa nature (air ou eau) et sa température  $T_{ref}$  (°C). Le taux d'étirage  $\tau$  est défini comme le rapport du diamètre  $d_0$  du jonc à la sortie de la filière sur le diamètre  $d$  du jonc après étirage. Les différentes conditions de mise en forme sont résumées dans le tableau 1. Les échantillons 1, 2 et 3 sont extrudés sans étirage refroidis respectivement par de l'air à 25 °C, de l'eau à 25 °C et de l'eau à 0 °C. Les échantillons 4, 5 et 6, sont refroidis à l'eau à 25 °C, et étirés selon un taux d'étirage  $\tau$  variant de 3 à 5.

### 2.2. Spectroscopie Raman

Les mesures de diffusion Raman ont été menées à l'aide d'un spectromètre Raman, modèle Aramis<sup>®</sup> développé par la société Horiba Jobin-Yvon (Lille, France). La longueur d'onde excitatrice est issue d'une diode laser et émet une radiation dans le proche infra-rouge ( $\lambda = 785$  nm). Le couplage du spectromètre à un microscope optique permet la visualisation de l'échantillon à travers un objectif de grandissement x 100. L'échantillon à analyser est disposé sur une table motorisée autorisant des déplacements micrométriques dans les trois directions de l'espace et permettant ainsi la sélection précise des zones à analyser. Un jeu de polariseurs est également installé au sein du dispositif et offre la possibilité de polariser à la

fois la radiation lumineuse incidente et diffusée. Les spectres acquis sont ensuite déconvolués par une procédure d'ajustement basée sur la minimisation des moindres carrés de la fonction Lorentzienne.

Les échantillons analysés par cette technique sont préalablement préparés selon un protocole d'échantillonnage précis. Les extrudats, de géométrie cylindrique, sont coupés en leur milieu parallèlement à la direction de l'extrusion. Pour cela une micro-tronçonneuse Buehler (modèle Isomet Plus<sup>®</sup>) munie d'un disque de découpe diamanté est utilisé. La découpe est réalisée sous aspersion d'eau. L'une des deux surfaces coupées est ensuite soigneusement polie par une succession de papier de polissage en carbure de silicium de granulométrie décroissante (de 35 à 3  $\mu\text{m}$ ). Sur cette surface préparée, les spectres Raman sont enregistrés suivant un profil allant du bord (0  $\mu\text{m}$ ) jusqu'au cœur (200  $\mu\text{m}$ ) de l'échantillon (Fig. 1). Un spectre est réalisé tous les 3  $\mu\text{m}$  le long de ce profil. La direction de polarisation de la radiation incidente et diffusée reste parallèle à la direction de l'extrusion au cours de l'analyse.

### **2.3 . Microscopie optique en lumière polarisée**

La microscopie optique en lumière polarisée a été mise à contribution pour observer les microstructures dans l'épaisseur des extrudats. Nous avons utilisé un microscope optique de marque Olympus (modèle AX 70) fonctionnant en mode transmission et équipé d'un appareil photographique permettant de capturer les images observées. Un jeu de filtres polarisants est également installé au sein du dispositif. Ces filtres sont placés sur le trajet optique de la lumière : le polariseur est situé avant l'échantillon et l'analyseur après. La direction de polarisation de ce dernier filtre est tournée perpendiculairement à celle du polariseur pour obtenir l'extinction complète de la lumière. Cette configuration permet ainsi l'examen de structures capables d'influencer le plan de la lumière à savoir les cristaux biréfringents tels que les sphérolites du iPP [20].

Les échantillons observés par cette technique se présentent sous la forme de lames minces de 25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur obtenues à partir d'une coupe microtomique des extrudats transversalement à la direction d'extrusion. Nous avons utilisé un microtome à découpe radiale développé par la société Leica (modèle JUNG RM 2055). Les lames minces sont ensuite disposées entre deux fines plaques de verres enduites préalablement d'une pellicule visqueuse de résine de pin.

### 3. Résultats et discussion

#### 3.1. Spectroscopie Raman

Les échantillons extrudés au cours de l'étude ont été préparés selon le protocole défini précédemment en vue de leur analyse par spectroscopie Raman polarisée. La figure 2 présente les spectres de diffusion Raman enregistrés à la surface et au cœur (à 200  $\mu\text{m}$  du bord) de deux échantillons refroidis dans des conditions différentes : l'un à l'air libre à 25 °C (Fig. 2a) et l'autre à l'eau à 25 °C (Fig. 2b). La plage des nombres d'onde utile s'étend de 750 à 1200  $\text{cm}^{-1}$  et permet de recenser, en accord avec la littérature [31,32], les bandes de diffusion Raman caractéristiques du iPP localisées à 809, 841, 973, 998, 1153 et 1166  $\text{cm}^{-1}$ . Les modes de vibrations des liaisons chimiques correspondantes à ces bandes sont indexés dans le tableau 2. En comparant les spectres Raman du iPP à basse température (-257 °C) et à température ambiante (25 °C), Chalmers *et al.* [33] attribuent les bandes de diffusion précédentes à la phase cristalline. Les spectres réalisés sur l'échantillon refroidi à l'air libre ne présentent pas de différences (Fig. 2a). En revanche ceux enregistrés sur l'échantillon refroidi à l'eau tempérée marquent des différences notables au niveau de l'intensité des pics caractéristiques du iPP (Fig. 2b). En extrême surface, l'intensité des pics à 809, 973 et 1166  $\text{cm}^{-1}$  est plus élevée qu'au cœur de l'échantillon. Ces pics correspondent tous aux modes de vibrations de la liaison C-C de la chaîne macromoléculaire. Nous constatons la tendance inverse pour les pics situés à 841, 998 et 1153  $\text{cm}^{-1}$ , tous affectés aux modes de vibrations des liaisons latérales C-H et C-CH<sub>3</sub> de la chaîne macromoléculaire. Nous comparons les intensités des pics à 973 et 998  $\text{cm}^{-1}$  pour déterminer l'orientation des chaînes moléculaires du iPP. Il en est de même pour les couples de pics à 809 - 841  $\text{cm}^{-1}$  et 1165 - 1156  $\text{cm}^{-1}$ . La valeur du rapport des intensités  $J(973) / J(998)$  est maximale si les chaînes sont parallèles à la polarisation du laser et atteint un minimum lorsque celles-ci sont perpendiculaires. D'après la figure 2, le refroidissement à l'eau à 25 °C induit à la surface une orientation préférentielle des macromolécules dans la direction de l'extrusion. Pour la suite de l'étude et dans l'objectif de mesurer l'épaisseur de la peau (où les chaînes sont orientées), nous choisissons de suivre l'évolution du rapport  $J(973) / J(998)$  de la surface (0  $\mu\text{m}$ ) jusqu'au cœur (200  $\mu\text{m}$ ) de l'échantillon.

Les courbes de la figure 3a montrent l'influence des conditions de refroidissement sur l'évolution du rapport  $J(973) / J(998)$  dans la profondeur  $z$  de la peau. Pour l'échantillon refroidi à l'air libre ( $T_{ref} = 25\text{ °C}$ ), le rapport est constant dans la profondeur et égale à 1. Ceci signifie que ce refroidissement induit une microstructure homogène dans le matériau. Dans le cas des échantillons refroidis à l'eau (à  $25\text{ °C}$  et à  $0\text{ °C}$ ) le rapport  $J(973) / J(998)$  est égale à 2,8 au niveau de la surface. Il diminue rapidement dans le cas de l'échantillon refroidi à l'eau à  $25\text{ °C}$  pour atteindre la valeur de 1 à la profondeur de  $100\text{ }\mu\text{m}$ . Cependant il reste constant et égal à 2,8 jusqu'à une profondeur de  $75\text{ }\mu\text{m}$  dans le cas de l'échantillon refroidi à l'eau à  $0\text{ °C}$  et il est égale à 1 à la profondeur de  $150\text{ }\mu\text{m}$ . La détermination de l'épaisseur de la peau, à partir de ces courbes, correspond à la distance entre la surface de l'échantillon ( $0\text{ }\mu\text{m}$ ) et le point d'inflexion de la courbe. D'après la signification que nous avons donné au rapport  $J(973) / J(998)$ , les épaisseurs déterminées correspondent à des domaines microstructuraux avec une orientation préférentielle des chaînes macromoléculaires dans le sens de l'extrusion. Il s'agit typiquement des couches de peau telles que nous les avons définies en introduction. Un refroidissement à l'eau à  $0\text{ °C}$  induit la formation d'une peau, de  $115\text{ }\mu\text{m}$ , plus épaisse que celle obtenue au cours du refroidissement à l'eau à  $25\text{ °C}$  et égale à  $48\text{ }\mu\text{m}$ .

Un raisonnement semblable est mené à partir de la figure 3b qui porte sur l'influence du taux d'étirage post-extrusion  $\tau$  sur l'évolution du rapport  $J(973) / J(998)$  en fonction de la profondeur relative  $z/r$  dans l'extrudat cylindrique. La profondeur relative correspond à la profondeur de la mesure  $z$  rapportée au rayon  $r$  de l'extrudat après étirage. A la surface le rapport  $J(973) / J(998)$  croit avec le taux d'étirage et montre que l'orientation moléculaire devient plus importante avec l'augmentation du taux d'étirage. L'évolution du rapport dans la profondeur relative de l'échantillon montre un épaissement de la couche de peau avec l'augmentation du taux d'étirage. La proportion de peau est minimale, d'environ 1,2 %, pour un échantillon non étirée et maximale, d'environ 10 %, pour celui le plus étiré.

### 3.2 Microscopie optique en lumière polarisée

Les micrographies de la figure 4 présentent la microstructure dans l'épaisseur de l'échantillon refroidi à l'air libre ( $T_{ref} = 25\text{ °C}$ ) (Fig. 4a) et celle de l'échantillon extrudé dans les mêmes conditions mais refroidi à l'eau à  $25\text{ °C}$  (Fig. 4b). La figure 4a montre une microstructure homogène composée d'amas cristallins ou sphérolites de taille identique. Des



sphérolites  $\beta$  (de maille hexagonale) de quelques micromètres de diamètres se distinguent des sphérolites  $\alpha$  (de maille monoclinique) par leur contraste plus clair [22]. Sur la figure 4b on observe une couche superficielle de 50  $\mu\text{m}$  qui se détache nettement du cœur de l'échantillon. La différence de contraste observée est significative d'une hétérogénéité de la microstructure dans l'épaisseur. Au sein même de cette couche superficielle nous observons un gradient de la microstructure caractérisé par un grossissement progressif des grains sphérolitiques. A la surface, la résolution du microscope optique n'est pas suffisante pour observer la morphologie semi-cristalline. Kumaraswamy *et al.* [5] observent des microstructures semblables lors d'expériences de cristallisation du polypropylène sous cisaillement. Ils ont caractérisé la couche superficielle par microscopie électronique en transmission et par diffraction des rayons X et montrent la présence d'une structure cristalline anisotrope de symétrie uniaxiale orientée dans la direction de cisaillement. En s'appuyant sur les études de Liedauer *et al.* [34-35] et White *et al.* [36], ils attribuent cette couche superficielle à une couche de peau trans-cristalline composée de sphérolites de très petites tailles (200 à 700 nm) de forme cylindrique et orientés dans le sens de l'extrusion. Par suite nous attribuons la couche superficielle observée à une couche de peau trans-cristalline et pour chaque échantillon nous mesurons son épaisseur.

### 3.3 Discussion

La figure 5 montre une comparaison entre les mesures des épaisseurs de peau réalisées par spectroscopie Raman et la microscopie optique en lumière polarisée. Ces résultats sont la compilation de cinq mesures par Raman et de cinq observations au microscope optique. Une bonne corrélation est obtenue entre les deux techniques puisque le coefficient de corrélation linéaire calculé entre les deux séries de résultats est de 0,985. Ce résultat justifie le choix et l'utilisation d'un critère spectral Raman  $J(973) / J(998)$  propre à l'orientation des chaînes macromoléculaires dans le iPP.

Les résultats de la spectroscopie Raman et de la microscopie optique permettent de discuter de l'influence des conditions opératoires de la mise en forme sur la formation de la couche de peau dans l'extrudat. L'explication des résultats doit tenir compte de l'ordre de succession des étapes du procédé d'extrusion : fusion des granulés de polymères, écoulement du polymère liquide à travers une filière puis refroidissement associé ou non à un étirage mécanique.

Le polymère liquide obtenu par la fusion de granulés à travers le système vis-sans-fin – fourreau d'une extrudeuse s'écoule à travers la filière donnant la forme finale du produit. L'écoulement génère un gradient linéaire de la contrainte de cisaillement dans l'épaisseur du polymère liquide. La valeur de la contrainte est maximale pour la couche de polymère au contact avec la paroi de l'outillage et nulle pour la couche la plus interne. Au sein de la première couche, les macromolécules désordonnées initialement sous forme d'une pelote statistique sont perturbées par le cisaillement et tendent à s'orienter dans la direction d'application de la contrainte c'est-à-dire dans la direction de l'écoulement. Cette orientation préférentielle des chaînes macromoléculaires augmente la potentialité de création de germes cristallins dont la densité décroît dans l'épaisseur selon le gradient de la contrainte de cisaillement [34,35].

Une fois passé à travers la filière, le polymère est refroidi et dans le cas des polymères semi-cristallins, la cristallisation s'initie. Ce changement de phase n'a lieu que si la thermodynamique et la cinétique de cristallisation le permettent, c'est-à-dire respectivement si le matériau en cristallisant abaisse son énergie de Gibbs et si la mobilité des molécules est suffisante à l'organisation d'un réseau cristallin [37,38]. Dans notre étude et de manière plus générale dans les procédés industriels, les conditions thermodynamiques sont favorables à la germination et à la croissance de structures cristallisées car les températures usuelles de refroidissement sont bien inférieures à la température de fusion d'équilibre  $T_f^\circ$  permettant un abaissement de l'énergie de Gibbs. En revanche, la cinétique influence la cristallisation et par suite la morphologie des structures cristallisées. Prenons par exemple deux conditions de refroidissement différentes issues de notre étude : l'un à l'air à 25 °C et l'autre à l'eau à 25 °C. L'air dont la conductivité thermique est faible et égale à 0,0262 W/m/K (20 °C, et 1bar) [39] impose une vitesse de refroidissement faible à l'ensemble du polymère liquide. Les molécules précédemment orientées par le cisaillement à la paroi ont le temps et la mobilité suffisante pour se réorganiser en lamelles cristallines tridimensionnelles sous forme de sphérolites de grande taille. Le faible degré d'orientation moléculaire mesurée par spectroscopie Raman en surface des échantillons refroidis à l'air est en accord avec l'isotropie moyenne de la structure sphérolitique. De plus, l'air impose un faible gradient thermique dans l'épaisseur de l'extrudat. Les couches de polymères sont alors soumises à une vitesse de refroidissement identique ce qui conduit à une structure homogène au sein de l'échantillon. Ceci est observé au cours de l'étude par la microscopie optique en lumière polarisée. Ce scénario n'est plus approprié dans le cas d'un refroidissement à l'eau dont la conductivité

thermique est plus élevée par rapport à celle de l'air et égale à  $0,556 \text{ W/m}^2\text{K}$  ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $1 \text{ bar}$ ) [39]. La vitesse de refroidissement du polymère fondu est élevée inhibant ainsi la mobilité moléculaire et limitant le réarrangement des macromolécules de polymère. La cristallisation n'a lieu qu'à partir des germes anisotropes générés par le cisaillement du polymère selon le modèle de Liedauer *et al.* [34]. Les mesures par spectroscopie Raman réalisées sur les échantillons refroidis à l'eau mettent en évidence une orientation de chaînes macromoléculaires élevée en surface et s'explique par la formation de sphérolites de symétrie cylindrique anisotropes orientées préférentiellement dans le sens d'extrusion. La densité élevée des germes en surface conduit à la formation de cristaux de petite taille ne permettant pas leur observation en microscopie optique. Le gradient de la microstructure relevé à la fois par spectroscopie Raman et par microscopie optique dans l'épaisseur de l'extrudat (désorientation et grossissement progressif des cristaux vers l'intérieur) est lié à l'établissement d'un gradient thermique important dans son épaisseur, les couches de polymères n'étant pas soumises à la même vitesse de refroidissement. Une diminution de la température de l'eau de refroidissement ( $T_{ref} = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ ) amplifie le gradient thermique et la couche de peau s'épaissit. La figure 6a propose un schéma explicatif de la formation de ces structures cœur / peau au sein d'extrudats refroidis à l'eau.

L'étirage du jonc en sortie de filière est courant à l'échelle industrielle, l'objectif étant d'améliorer les propriétés de résistance mécanique du matériau dans une ou plusieurs directions privilégiées [40,41]. Le principe repose sur l'orientation des chaînes moléculaires dans la ou les directions d'application de la sollicitation mécanique en sortie de l'extrudeuse. Pan *et al.* [41, 42] montrent que les lamelles cristallines des sphérolites de iPP s'orientent par rotation dans la direction de l'étirage et que la déformation de la structure sphérolitique s'initie en surface de l'extrudat et se propage vers les couches internes. L'augmentation du degré de l'orientation moléculaire mesuré par spectroscopie Raman dans les couches de peau des échantillons étirés à différents taux de déformation s'explique par la contribution couplée de 2 sollicitations mécaniques : la sollicitation de cisaillement mécanique à la paroi dû à l'écoulement ( $J(973) / J(998) = 2,8$  pour  $\tau = 1$ ) et la sollicitation mécanique d'élongation dû à l'étirage mécanique de l'extrudat à la sortie de la filière ( $J(973) / J(998) = 3,5$  pour  $\tau = 5$ ). Enfin, le rétrécissement de l'épaisseur de peau observé entre un jonc non étiré ( $\tau = 1$ ) et étiré ( $\tau = 3$ ) est lié à la diminution de la section droite transversale du jonc lors de l'étirage (Fig. 6b).

#### 4. Conclusions

La spectroscopie Raman a été utilisée pour caractériser la microstructure du polypropylène isotactique mise en forme par extrusion suivant différentes conditions opératoires : variation du fluide de refroidissement et du taux d'étirage post-extrusion. Un critère spectral sensible à l'orientation des chaînes macromoléculaires du polypropylène isotactique est préalablement défini et repose sur la sensibilité de certaines bandes de diffusion Raman ( $973\text{ cm}^{-1}$  et  $998\text{ cm}^{-1}$ ) à l'orientation des liaisons chimiques constituant le polymère. L'évolution du rapport d'intensité de ces deux bandes  $J(973) / J(998)$  dans l'épaisseur des échantillons est en accord avec les structures observées par microscopie optique en lumière polarisée. Le choix de ce critère pourra être validé définitivement en le comparant aux fonctions d'orientations de Herman qu'il est possible de calculer à partir de mesures de diffraction des rayons X sur film plan (méthode de Debye-Scherrer) ou par dichroïsme infra-rouge.

L'utilisation combinée de la spectroscopie Raman et de la microscopie optique a permis de mieux comprendre l'influence de certains paramètres opératoires (refroidissement et étirage post-extrusion) sur le développement des microstructures extrudées du iPP. Le choix de la nature et de la température du fluide de refroidissement est déterminant dans la formation ou non des couches de peau. Dans le cas d'un refroidissement à l'eau, une fine structure trans-cristalline anisotrope est caractérisée en surface de l'extrudat. Le couplage du refroidissement avec un étirage mécanique post-extrusion dans le sens de l'écoulement mène à une augmentation du degré d'orientation superficielle.

L'utilisation de la micro-spectroscopie Raman en mode confocal doit permettre l'analyse en profondeur de la microstructure des extrudats sans procédure d'échantillonnage permettant de répondre aux besoins actuels des industriels de la plasturgie dans le contrôle qualité rapide, fiable et non-destructif des pièces en polymère.

## 5. Bibliographie

- [1] I.M. Ward, P.D. Coates, M.M. Dumoulin, Solid phase processing of polymers, Edition Hanser Gardner, Cincinnati, 2000
- [2] J.F. Agassant, J.M. Haudin, Mise en forme des polymères thermoplastiques, in M. Carrega et Coll., Matériaux industriels. Matériaux polymères, Edition Dunod, Paris, 2000
- [3] J.F. Agassant, P. Avenas, J.P. Sergent, B. Vergnes, M. Vincent, La mise en forme des matières plastiques, Edition Lavoisier Tec&Doc, Paris, 1996
- [4] G. Kumaraswamy, A.M. Issaian, J.A. Kornfield, *Macromol.* **32** (1999) 7537
- [5] G. Kumaraswamy, R.K. Verma, A.M. Issaian, P. Wang, J.A. Kornfield, F. Yeh, B.S. Hsiao, R.H. Olley, *Polymer* **41** (2000) 8931-8940
- [6] M.R. Kantz, J.R. Newman, F.H. Stigale, *J. Appl Polym. Sci.* **16** (1972) 1249-1260
- [7] M. Fujiyama, T. Wakino, Y. Kawasaki, *J. Appl Polym. Sci.* **35** (1988) 29-49
- [8] R. Pantani, I. Coccorullo, V. Speranza, G. Titomanlio, *Prog. Polym. Sci.* **30** (2005) 1185-1222
- [9] J.A. Odell, D.T. Grubb, A. Keller, *Polymer* **19** (1978) 617
- [10] W. Michaeli, H. Keller, *Comput. Mat. Sci* **7** (1996) 253-256
- [11] Y. Wang, B. Na, Q. Fu, Y. Men, *Polymer* **45** (2004) 207-215
- [12] A. Godara, D. Raabe, P. Van Puyvelde, P. Moldenaers, *Polym. Test.* **25** (2006) 460-469
- [13] C. Zhang, H. Hu, X. Wang, Y. Yao, X. Dong, D. Wang, Z. Wang, C.C. Han, *Polymer* **48** (2007) 1105-1115
- [14] C. Zhang, H. Hu, D. Wang, S. Yan, C.C. Han, *Polymer* **46** (2005) 8157-8161
- [15] C. Duplay, B. Monasse, J.M. Haudin, *J. Mat. Sci.* **35** (2000) 6093-6103
- [16] E. Koscher, R. Fulchiron, *Polymer* **43** (2002) 6931-6942
- [17] Z. Bashir, J.A. Odell, A. Keller, *J. Mat. Sci.* **19** (1984) 3713
- [18] J.C. Viana, *Polymer* **46** (2005) 11773-11785
- [19] J.M. Schultz, *Polymer Materials Science*, Edition Prentice-Hall, New-York, 1974
- [20] B. Wunderlich, *Macromolecular Physics: Crystal structure, Morphology, Defects*, Tome 1, Academic Press, New-York, 1973
- [21] A. Peterlin, *J. Polym Sci* **18** (1967) 123
- [22] M. Aboulfaraj, B. Ulrich, A. Dahoun, C. G'Sell, *Polymer*, **34** (1993) 4817-4825
- [23] A. Turner-Jones, J.M. Aizelwood, D.R. Beckett, *Makromol. Chem.* **75** (1964) 134
- [24] R.J. Samuels, *Structured Polymer Properties: The Identification, Interpretation, and Application of Crystalline Polymer Structure*, Edition Wiley-Interscience, New York, 1974
- [25] A.P. Unwin, D.I. Bower, I.M. Ward, *Polymer* **26** (1985) 1605-1610
- [26] J.M. Hollas, *Spectroscopie*, Dunod, Paris, 1998
- [27] A. Minardi, M. Boudeulle, E. Duval, S. Etienne, *Polymer*, **38** (1997) 3957-3965
- [28] D.I. Bower, *J. Polym. Sci.* **19** (1981) 93-107

- [29] S.K. Satija, C.H. Wang, *J. Chem. Phys.* **69** (1978) 2739-2744
- [30] I. Alig, D. Fischer, D. Lellinger, B. Steinhoff, *Macromol. Symp.* **230** (2005) 51-58
- [31] H. Tadokoro, M. Kobayashi, M. Ukita, K. Yasufuku, S. Murahashi, T. Torii, *J. Chem. Phys.* **42** (1965) 1432
- [32] M. Arrubarrena de Baez, P.J. Hendra, M. Judkins, *Spectrochim. Acta A* **51** (1995) 2125
- [33] J.M. Chalmers, H.G.M. Edwards, J.S. Lees, D.A. Long, H.A. Willis, *J Raman Spec.* **22** (1991) 613-618
- [34] S. Liedauer, G. Eder, H. Janeschitz-Kriegl, P. Jershow, W. Geymayer, E. Ingolic, *Int. Polym. Proc.* **8** (1993) 236
- [35] S. Liedauer, G. Eder, H. Janeschitz-Kriegl, *Int. Polym. Proc.* **10** (1995) 243
- [36] H.M. White, D.C. Basset, *Polymer* **38** (1997) 5515
- [37] J.I. Lauritzen, J.D. Hoffman, *J. Appl. Phys.* **44** (1973) 4340
- [38] L. Mandelkern, *Crystallisation of Polymers: Kinetics and Mechanisms*, second edition, Edition Cambridge University Press, Cambridge, 2004
- [39] N.B. Vargaftik, L.P. Filippov, A.A. Tarzimanov, E.E. Totskii, *Handbook of thermal conductivity of liquids and gases*, Edition CRC Press Inc, Boca Raton, 1994
- [40] A. Buckley, H.A. Long, *Polym. Eng. Sci.* **9** (1969) 115
- [41] S.J. Pan, H.R. Brown, A. Hiltner, E. Baer, *Polym. Eng. Sci.* **26** (1986) 997-1006
- [42] S.J. Pan, H.I. Tang, A. Hiltner, E. Baer, *Polym. Eng. Sci.* **27** (1987) 869-875

## Tableaux

échantillon	fluide de refroidissement		Taux d'étirage $\tau$
	nature	température (°C)	
1	air	25	1
2	eau	25	1
3	eau	0	1
4	eau	25	3
5	eau	25	3,5
6	eau	25	5

**Tableau 1.** Echantillons réalisés par extrusion. Variation des conditions de refroidissement et de l'étirage.

Position (cm <sup>-1</sup> )	Mode de vibration	liaison chimique
809	élongation symétrique	C-C
841	balancement	CH <sub>2</sub>
973	élongation asymétrique	C-C
998	balancement	CH <sub>3</sub>
1153	Pliage asymétrique	CH
1166	Elongation asymétrique	C-C

**Tableau 2.** Correspondance des modes de vibration des liaisons chimiques caractéristiques du iPP à la position des bandes de diffusion Raman (d'après les références [30,31])



## Liste des figures

**Figure 1 :** Protocole expérimental des mesures par spectroscopie Raman polarisée. Définition d'un profil de mesure linéaire sur la section droite longitudinale d'un extrudat cylindrique.

**Figure 2 : a)** Spectres enregistrés à la surface (••••• 0  $\mu\text{m}$ ) et au cœur (— 200  $\mu\text{m}$ ) d'un échantillon refroidi à l'air ambiant ( $T_{ref} = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ).

**b)** Spectres enregistrés à la surface (••••• 0  $\mu\text{m}$ ) et au cœur (— 200  $\mu\text{m}$ ) d'un échantillon refroidi à l'eau ( $T_{ref} = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ).

**Figure 3 : a)** Influence du refroidissement sur le critère spectrale de l'orientation moléculaire  $J(973) / J(998)$  dans la profondeur  $z$  de l'échantillon.

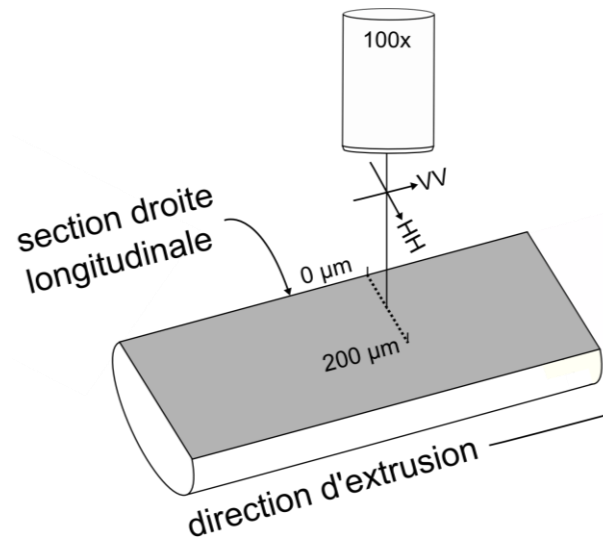
**b)** Influence du taux d'étirage sur le critère spectrale de l'orientation moléculaire  $J(973) / J(998)$  dans la profondeur relative  $z/r$  de l'échantillon,  $r$  étant le rayon de l'extrudat après étirage.

**Figure 4:** Micrographies optiques en lumière polarisée enregistrées sur la section droite transverse d'un échantillon refroidi à l'air ambiant (25  $^\circ\text{C}$ ) **a)** et à l'eau (25  $^\circ\text{C}$ ) **b)**.

**Figure 5 :** Comparaison des épaisseurs de peau mesurée par spectroscopie Raman et par microscopie optique

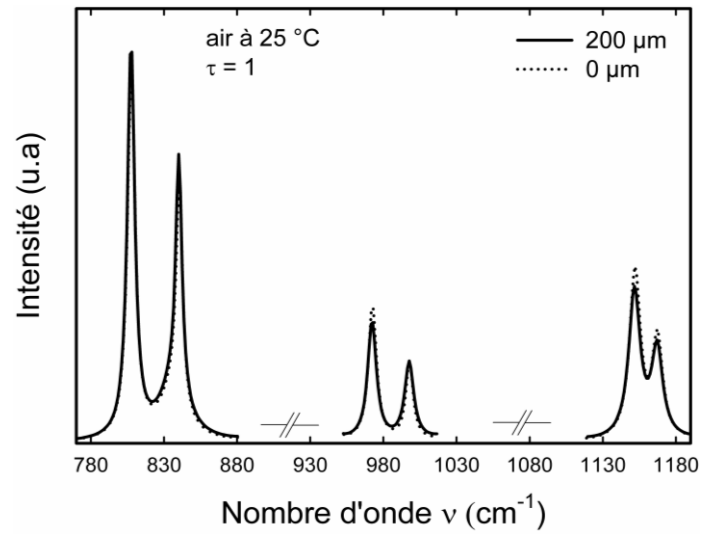
**Figure 6 :** Illustration schématique du développement de la structure cœur / peau lors de l'extrusion d'un polymère semi-cristallin refroidi à l'eau sans **a)** ou avec **b)** étirage mécanique post-extrusion. (Inspiré par le modèle de Liedauer [33])

## Figures

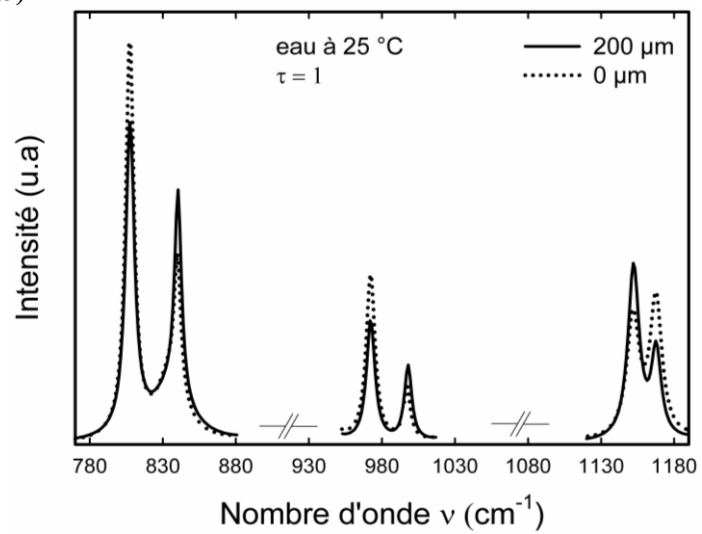


**Figure 1.** Protocole expérimental des mesures par spectroscopie Raman polarisée. Définition d'un profil de mesure linéaire sur la section droite longitudinale d'un extrudat cylindrique.

a)

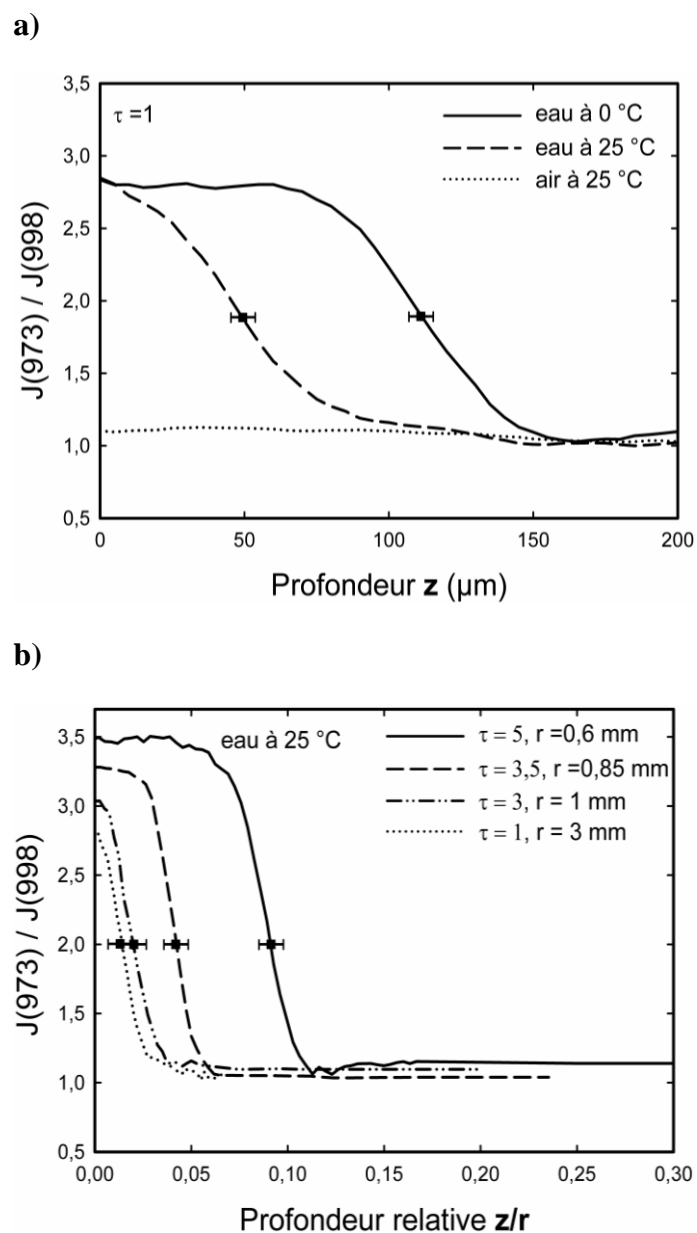


b)



**Figure 2 : a)** Spectres enregistrés à la surface (..... 0  $\mu\text{m}$ ) et au cœur (— 200  $\mu\text{m}$ ) d'un échantillon refroidi à l'air ambiant ( $T_{ref} = 25$  °C).

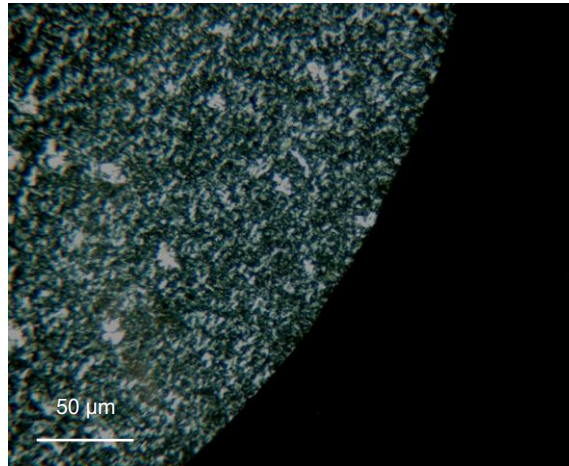
**b)** Spectres enregistrés à la surface (..... 0  $\mu\text{m}$ ) et au cœur (— 200  $\mu\text{m}$ ) d'un échantillon refroidi à l'eau ( $T_{ref} = 25$  °C).



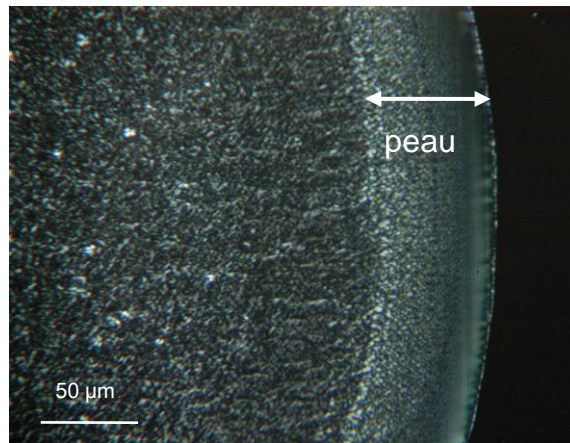
**Figure 3 : a)** Influence du refroidissement sur l'évolution du critère spectrale de l'orientation moléculaire  $J(973) / J(998)$  dans la profondeur  $z$  de l'échantillon.

**b)** Influence du taux d'étirage sur l'évolution du critère spectrale de l'orientation moléculaire  $J(973) / J(998)$  dans la profondeur relative  $z/r$  de l'échantillon,  $r$  étant le rayon de l'extrudat après étirage.

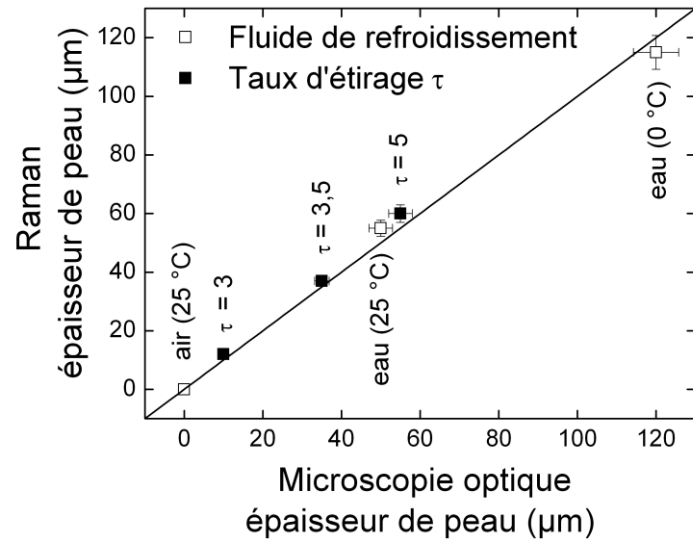
**a)**



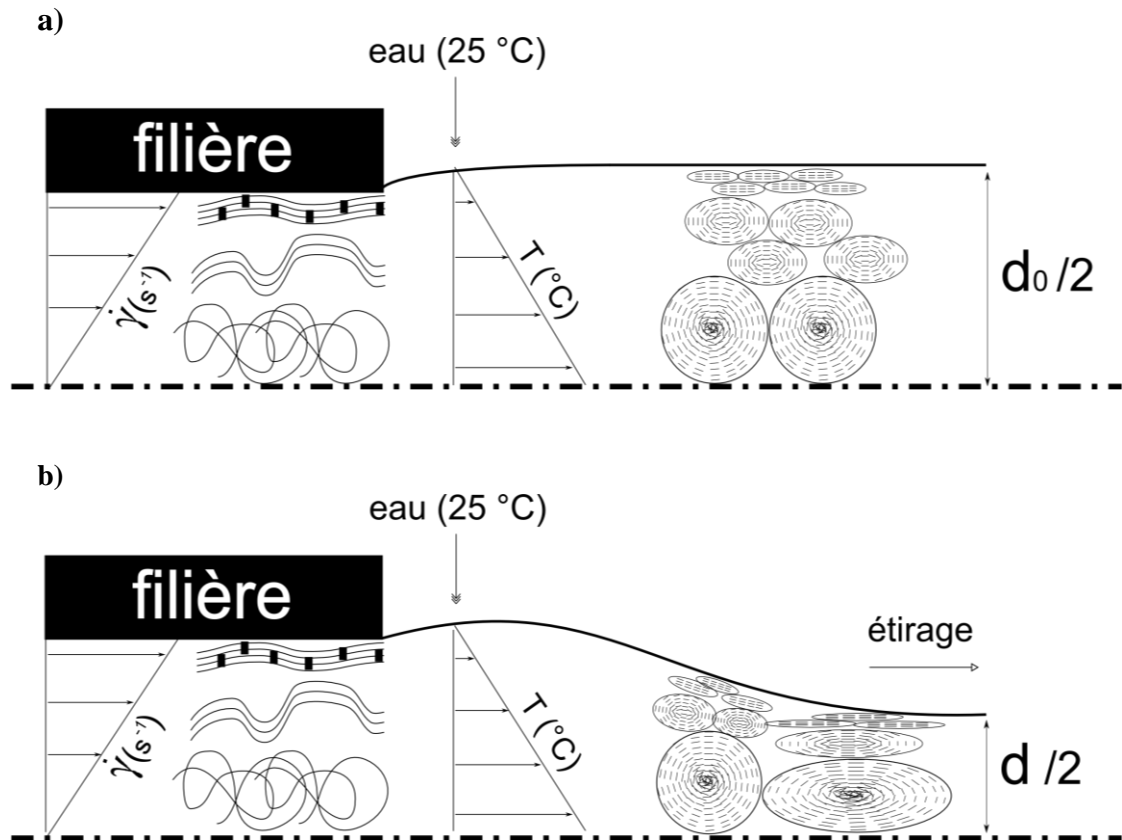
**b)**



**Figure 4.** Micrographies optiques en lumière polarisée enregistrées sur la section droite transverse d'un échantillon refroidi à l'air ambiant (25 °C) **a)** et à l'eau (25 °C) **b)**.



**Figure 5.** Comparaison des épaisseurs de peau mesurée par spectroscopie Raman et par microscopie optique.



**Figure 6.** Illustration schématique du développement de la structure cœur / peau lors de l'extrusion d'un polymère semi-cristallin refroidi à l'eau avec **a)** ou sans **b)** étirage mécanique. (Inspiré par le modèle de Liedauer [34]).