

69934

50376

1990

180

N° d'ordre 598

Année 1990

50376
1990
180

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

POUR OBTENIR LE TITRE DE :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1
EN SCIENCES DES MATERIAUX

présentée par : Alain FRANBOURG

INGENIEUR EUDIL



INFLUENCE D'UN TRAITEMENT A L'ETAT
FONDU SUR LA STRUCTURE CRISTALLINE ET LES
PROPRIETES MECANIQUES DU
POLY(OXYMETHYLENE) ET DU
POLY(ETHER-ETHERCETONE)

RELATIONS : MISE EN OEUVRE PAR INJECTION /
STRUCTURE / PROPRIETES

Soutenue le 24 Octobre 1990

Président	Mr. Loucheux	C.
Rapporteurs	Mr. Legras	R.
	Mr. Monasse	B.
Examineurs	Mr. Chabert	B.
	Mr. Bouvart	D.
Directeur de Thèse	Mr. Rietsch	F.

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION	P.9
2. MATERIAUX - THEORIE DE LA CRISTALLISATION - BIBLIOGRAPHIE	P.12
2.1. Les matériaux	P.13
2.1.1. Le poly(oxyméthylène) - POM	P.13
2.1.1.1. <i>Synthèse de l'homopolymère et propriétés chimiques</i>	
2.1.1.2. <i>Propriétés physiques et mécaniques</i>	
2.1.2. Le poly(éther éthercétone) - PEEK	P.18
2.1.2.1. <i>Synthèse - propriétés chimiques et thermiques</i>	
2.1.2.2. <i>Structure cristalline</i>	
2.1.2.3. <i>Caractéristiques physico-chimiques et mécaniques</i>	
2.2. Théorie de la cristallisation	P.23
2.2.1. <i>La germination des polymères</i>	P.24
2.2.2. <i>Théorie de la croissance</i>	P.25
2.2.3. <i>Détermination de la température de fusion à l'équilibre thermodynamique</i>	P.28
2.2.4. <i>Détermination de l'enthalpie de fusion à l'équilibre thermodynamique</i>	P.30
2.2.5. <i>Cinétiques de cristallisation</i>	P.31
2.2.5.1. <i>Cristallisation isotherme</i>	
2.2.5.2. <i>Cristallisation anisotherme</i>	

3. ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DE L' INFLUENCE DE LA TEMPERATURE A L'ETAT FONDU T_1, SUR LA CRISTALLISATION DE POLYMERES SEMI-CRISTALLINS CARACTERISTIQUES A LA FUSION	P.36
3.1. Comportement à la fusion	P.38
3.1.1. Détermination de la température de fusion à l'équilibre thermodynamique du POM et du PEEK	P.38
3.1.2. Détermination de l'enthalpie d'équilibre thermodynamique du POM	P.42
3.1.3. Interprétation sur la multiplicité des pics de fusion du PEEK	P.43
3.2. Etude de la cristallisation isotherme en fonction de T_1 Théorie d'Avrami	P.55
3.3. Cristallisation anisotherme	P.64
3.3.1. Influence des conditions de fusion sur la cristallisation	P.64
3.3.2. Dégradation thermique du PEEK	P.72
3.3.3. Théorie d'Ozawa	P.75
3.4. Synthèse des résultats	P.86

4. MISE EN ŒUVRE PAR INJECTION	
RELATIONS MISE EN ŒUVRE - STRUCTURE	P.88
4.1. Mise en œuvre par injection	P.89
<i>4.1.1. Simulation du refroidissement d'une plaque en parois isothermes</i>	P.92
<i>4.1.2. Choix des températures d'injection</i>	P.95
<i>4.1.3. Choix des températures de moule</i>	P.99
<i>4.1.4. Conditions d'injection</i>	P.101
4.2. Relations : Mise en œuvre/Structure cristalline	P.102
<i>4.2.1. Structure des polymères semi-cristallins injectés - Etude bibliographique</i>	P.103
<i>4.2.1.1. Morphologie</i>	
<i>4.2.1.2. Taux de cristallinité</i>	
<i>4.2.1.3. Orientation</i>	
<i>4.2.1.4. Synthèse des résultats bibliographiques</i>	
<i>4.2.2. Structure cristalline du POM et du PEEK</i>	P.111
<i>4.2.2.1. Morphologie</i>	
<i>4.2.2.2. Taux de cristallinité</i>	
<i>4.2.1.3. Orientation cristalline</i>	
<i>4.2.3. Synthèse des résultats</i>	P.132

5. CARACTERISATIONS MECANIQUES	
RELATIONS "STRUCTURE-PROPRIETES"	P.134
5.1. Relations structure/propriétés mécaniques	P.137
Bibliographie	
<i>5.1.1. Propriétés mécaniques d'une pièce injectée</i>	P.137
<i>5.1.2. Influence de la taille des sphérolites</i>	P.143
5.2. Caractéristiques mécaniques en traction	P.146
du POM et du PEEK	
<i>5.2.1. Généralités</i>	P.146
<i>5.2.2. Résultats expérimentaux</i>	P.148
<i>5.2.2.1. Influence de la température d'injection</i>	
<i>5.2.2.2. Influence de la température de moule</i>	
<i>5.2.3. Synthèse des résultats</i>	P.154
5.3. Essais de rupture en mode 1	P.155
<i>5.3.1. Généralités</i>	P.155
<i>5.3.2. Résultats expérimentaux</i>	P.157
<i>5.3.3. Discussion</i>	P.163
6. CONCLUSION ET PERSPECTIVES	P.167

ANNEXES

- Annexe 1** : Description de l'analyse enthalpique différentielle
Echantillonnage pour l'analyse
Etalonnage en température, corrections
- Annexe 2** : Microscopie optique
⇒ avec platine chauffante
⇒ analyse texture cristalline, découpes
- Annexe 3** : Géométrie des moules utilisés
- Annexe 4** : Conditions d'injection
- Annexe 5** : Géométrie des éprouvettes de K_{Ic} de rupture

Glossaire des symboles

T_1	:	Température de traitement à l'état fondu.
t_1	:	Temps de maintien à la température T_1 .
t	:	Temps en seconde.
\dot{T}	:	Vitesse de refroidissement ou de chauffe ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$).
T_g	:	Température de transition vitreuse.
T_f	:	Température de fusion.
T_f°	:	Température de fusion à l'équilibre thermodynamique.
ΔG_f	:	Enthalpie libre de fusion par unité de volume (ou de masse).
ΔG	:	Variation d'enthalpie libre.
ΔS_f	:	Entropie de fusion par unité de volume (ou de masse).
ΔH_f	:	Enthalpie de fusion par unité de volume (ou de masse).
ΔH_f°	:	Enthalpie de fusion à l'équilibre thermodynamique par unité de volume (ou de masse), la détermination de ce paramètre sera en J/g.
T_c	:	Température de cristallisation.
ΔT	:	Surfusion, $\Delta T = T_f^{\circ} - T_c$.
σ	:	Energie de la surface latérale d'un germe parallélépipédique.
σ_e	:	Energie de la surface d'extrémité du germe parallélépipédique.
b	:	Epaisseur du germe parallélépipédique.
V	:	Vitesse de croissance des entités cristallines
l	:	Hauteur de la lamelle cristalline.
k_B	:	Constante de Boltzman.
γ	:	Facteur relatif à l'épaississement des lamelles.
f_v	:	Fraction volumique transformée.
f_m	:	Fraction massique transformée.
N_0	:	Nombre de germes.
n	:	Coefficient de l'équation d'Avrami, fonction du type de germination et du mode de croissance.
k	:	Coefficient de l'équation d'Avrami, fonction du nombre ou de la vitesse de nucléation et de la vitesse de croissance.
$X(T)$:	Coefficient de thermodépendance de l'équation d'Ozawa ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$).
X_c	:	Taux de cristallinité ($X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^{\circ}}$).
T_{f1}	:	Température au sommet du premier endotherme du PEEK.
T_{f2}	:	Température au sommet du second endotherme du PEEK.

d_a	:	Densité du polymère amorphe.
d_c	:	Densité du polymère totalement cristallin.
T_p	:	Température de début de plateau (courbes $T_c = f(T_1)$).
R	:	Rapport du nombre de sphérolites pour deux températures à l'état fondu T_1 (microscopie optique).
R_o	:	Rapport du nombre de sphérolites pour deux températures à l'état fondu T_1
∇T	:	Laplacien de la température T .
a_d	:	Diffusivité thermique du polymère (m^2/s).
T_2	:	Température de moule.
e	:	Epaisseur des pièces injectées.
K_{1c}	:	Facteur d'intensité de contrainte.
σ_v	:	Contrainte vraie (MPa).
ε_v	:	Déformation vraie.
S_o	:	Section initiale de l'éprouvette.
l_o	:	Longueur initiale de l'éprouvette.
l	:	Longueur de l'éprouvette ($\Delta l = l - l_o$) : allongement.
σ_y	:	Contrainte au seuil d'écoulement.
P_c	:	
a, B et w :		Dimensions géométriques des éprouvettes K_{1c} (annexe 5).

1**INTRODUCTION**

De façon générale, les polymères solides peuvent exister à l'état amorphe et à l'état cristallin. Tous les polymères naturels présentent un caractère plus ou moins cristallin (la cellulose dans le bois, la kératine dans la laine ou le cheveu, ...).

En ce qui concerne les polymères synthétiques, l'apparition d'une phase cristalline se développe à partir de l'état fondu ou de solutions. Ces macromolécules qui s'organisent pour donner une structure semi-cristalline composée d'une phase amorphe et d'une phase cristalline sont très nombreuses. Parmi les polymères industriels les plus utilisés citons, le poly(éthylène) et le poly(propylène).

Selon l'échelle utilisée pour l'observation de la phase cristalline, l'organisation se situe à plusieurs niveaux :

- la maille cristalline (1 à 10 Angström),
- les lamelles cristallines (environ 100 Angström),
- les sphérolites, axialites, ... (de 10^4 à 10^7 Angström soit de 1 à 10^3 microns).

Cette organisation d'une partie importante des macromolécules (jusqu'à 90 % pour certains polymères) confère des propriétés spécifiques à ces polymères techniques. Les propriétés physiques et chimiques du polymère semi-cristallin sont conditionnées par le type et le niveau d'organisation de sa structure :

- la proportion des phases (taux de cristallinité),
- les liaisons moléculaires entre les phases,
- l'arrangement et les dimensions des lamelles cristallines,
- la taille des constituants (sphérolites, axialites, ...).

Lors de la réalisation industrielle d'une pièce avec un polymère semi-cristallin, les conditions de transformation ont un rôle essentiel sur l'organisation de la structure cristalline et amorphe et par conséquent sur les propriétés finales de la pièce.

Le but de cette étude est de préciser les relations pouvant exister entre les conditions thermomécaniques de mise en oeuvre, la structure induite et les propriétés finales. La complexité des phénomènes mis en jeu nous oblige à focaliser cette étude sur des points spécifiques peu approfondis jusqu'à présent. Nous avons ainsi retenu d'étudier l'influence de la température de traitement à l'état fondu T_1 (température d'injection).

Il a été notamment montré au cours d'une étude préliminaire sur l'injection du poly(oxyméthylène), effectué à l'ETCA (Rapport R84R008), que certaines propriétés mécaniques sont fonction de ce paramètre. Ce travail de thèse a alors été développé afin de mieux comprendre l'origine de ce phénomène ainsi que son influence sur les propriétés mécaniques.

Schématiquement, nous pouvons alors scinder ce travail en deux parties.

Nous analyserons dans un premier temps (chapitre 3) à l'aide de techniques de laboratoires, l'influence de la température à l'état fondu T_1 , sur la structure cristalline du polymère. Les phénomènes de germination et de croissance seront traités à l'aide des cinétiques de cristallisation. Les bases théoriques nécessaires seront alors exposées dans le chapitre 2.

Puis, des éprouvettes seront réalisées par injection selon des conditions de mise en œuvre conformes aux résultats de la première phase de ce travail. Ces pièces ainsi obtenues font l'objet d'analyses microstructurales conjointement aux essais mécaniques afin de dégager au terme de cette étude des relations mise en œuvre - structure - propriétés mécaniques.

Nous avons choisi d'effectuer cette étude pour deux polymères semi-cristallins : le poly(oxyméthylène) et le poly(étheréthercétone). Ce choix a été motivé par la volonté d'étudier deux polymères aux comportements thermiques et physiques différents comme par exemple : le taux de cristallinité, la température de transition vitreuse ou encore la taille des sphérolites. Leurs propriétés physiques et chimiques seront présentées dans le chapitre 2.

Ainsi, nous confronterons la sensibilité et le comportement de ces deux matériaux vis-à-vis de certains phénomènes décrits dans ce travail, comme par exemple : l'influence de la température de traitement à l'état fondu sur le nombre de sphérolites.

2

MATERIAUX

THEORIE DE LA CRISTALLISATION

BIBLIOGRAPHIE

Nous aborderons ce chapitre en évoquant la bibliographie nécessaire à l'interprétation des résultats expérimentaux. Nous présenterons tout d'abord les caractéristiques chimiques et physiques de ces deux matériaux. La cristallisation, aspect essentiel pour ce travail, sera abordée en décrivant successivement les processus de germination et de croissance des cristaux polymères dont la synthèse est traitée en terme de cinétique globale de cristallisation. Ces cinétiques seront ensuite utilisées pour interpréter nos résultats expérimentaux.

2.1. Les matériaux

Les deux matériaux étudiés sont des polymères thermoplastiques techniques semi-cristallins :

- le poly(oxyméthylène) (POM), Delrin 500 NC 10 de la société Du Pont de Nemours,
- le poly(éther éthercétone) (PEEK), Victrex - PEEK 450 G de la société Imperial Chemical Industries.

Le choix de ces deux matériaux est motivé :

- par l'intérêt de corrélérer l'influence du traitement à l'état fondu à la cristallisation et aux propriétés mécaniques induites pour deux polymères semi-cristallins aux comportements thermomécaniques très différents,
- par la possibilité de mettre au point certaines méthodes expérimentales sur le POM, pour ensuite les transposer au PEEK ; l'aspect cristallisation/fusion de celui-ci étant plus délicat à étudier,
- par l'excellent niveau des propriétés mécaniques et l'importance technologique du PEEK.

Cette partie sera consacrée à la présentation pour ces deux polymères de leurs propriétés physico - chimiques relevées dans la bibliographie.

2.1.1. Le poly(oxyméthylène) - POM -

Le poly(oxyméthylène), poly(acétal) ou encore poly(formaldéhyde) que nous désignerons par POM, peut se présenter sous forme d'un homopolymère ou d'un copolymère. La macromolécule, $\text{---}(\text{CH}_2 \text{---} \text{O})_n\text{---}$ résulte d'une polymérisation à partir du formaldéhyde, ou d'une molécule cyclique.

Le POM est un polymère linéaire, thermoplastique, semi-cristallin classé dans la famille des polyéthers ou polyoxydes.

2.1.1.1. Synthèse de l'homopolymère [1] et propriétés chimiques [2]

La première synthèse a été réalisée en 1919. La polyaddition en milieu gazeux (entre 130°C et 160°C) se fait à partir du formaldéhyde. L'amorçage de la réaction peut être effectué à partir d'un acide formique ou d'un acide chlorhydrique.

La polymérisation en solution a été utilisée pour le Delrin. Le solvant est généralement un hydrocarbure et l'amorçage peut être obtenu à partir de substances polaires ou d'amines tertiaires en très faibles quantités. Afin d'aboutir à un degré de polymérisation élevé, le milieu réactionnel doit être très pur ; néanmoins il reste toujours quelques monomères libres de formaldéhyde.

Le polyoxyméthylène résiste très bien à de nombreux produits chimiques et notamment organiques. Il n'est dissous qu'à chaud dans des solvants tels que le phénol, l'aniline... Cependant, le polyoxyméthylène est sensible aux acides et bases fortes.

Malgré l'adjonction de stabilisant, ce polymère reste sensible aux rayonnements ultra-violet et gamma.

2.1.1.2. Propriétés physiques et mécaniques

Le polyoxyméthylène est un polymère semi-cristallin à taux de cristallinité élevé (environ 65 à 80 %) conditionnant l'ensemble des propriétés chimiques, physiques et mécaniques du matériau.

Le POM est caractérisé par sa température de transition vitreuse située autour de - 60°C et par sa température de fusion : $T_f = 175^\circ\text{C}$ [3]. Son domaine d'utilisation en température (en continu) va de - 40°C à + 100°C.

La stabilité thermique du POM a longtemps posé des problèmes, tant pendant la réaction de polymérisation que pendant la dégradation par oxydation. Cette dernière est limitée par l'adjonction d'antioxydants.

La dégradation thermique intervient dès 230°C sous atmosphère d'air (figure II.1) et peut se produire dès la fusion pour des temps de séjour prolongés. La figure II.2 décrit la variation de la température de dégradation de la résine fondue en fonction du temps de séjour [3]. Les valeurs mentionnées sur cette figure sont plus élevées que celles estimées au cours de nos essais par thermogravimétrie ($\dot{T} = 20^\circ\text{C}/\text{min}$). Cette dégradation se caractérise notamment par un dégagement de formaldéhyde.

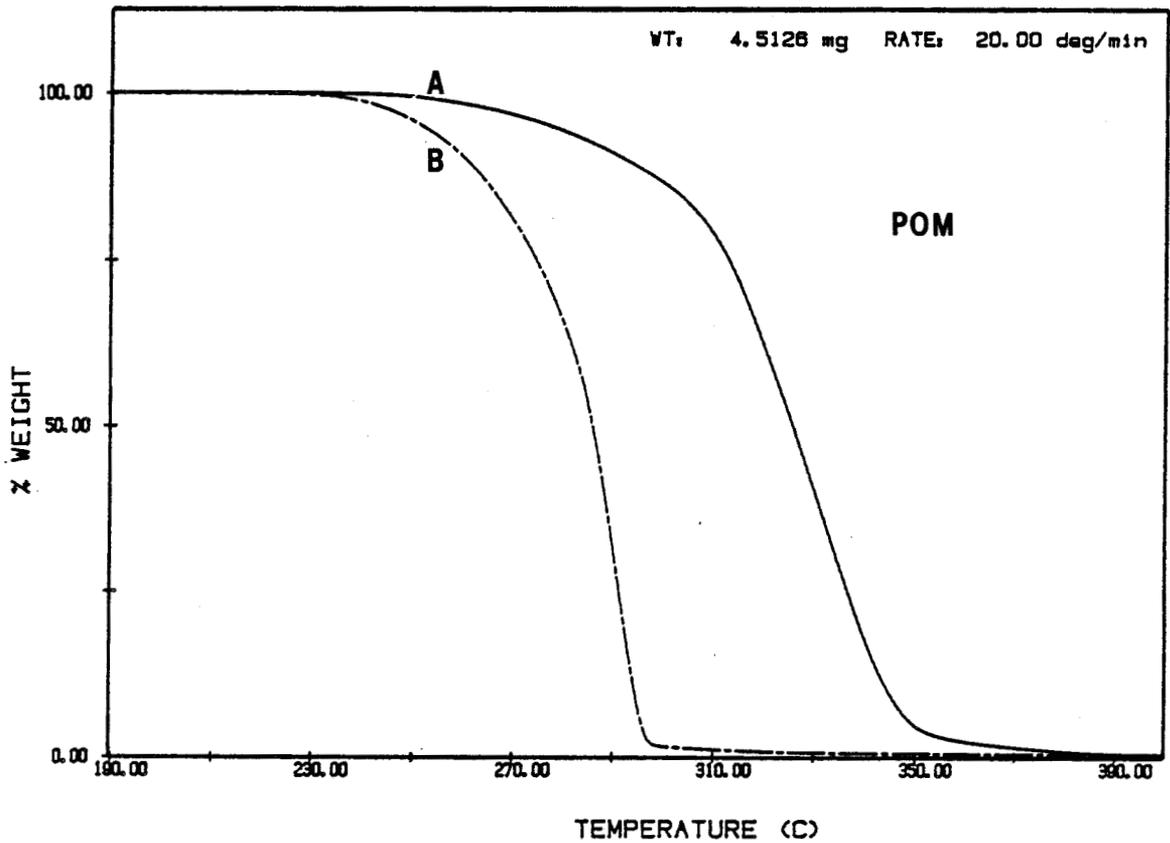


Figure II.1 : Enregistrement de la dégradation thermique d'un Delrin 500 NC10 par thermogravimétrie effectué au CREA ($\dot{T} = 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

A) Sous balayage d'Azote

B) Sous balayage d'Air

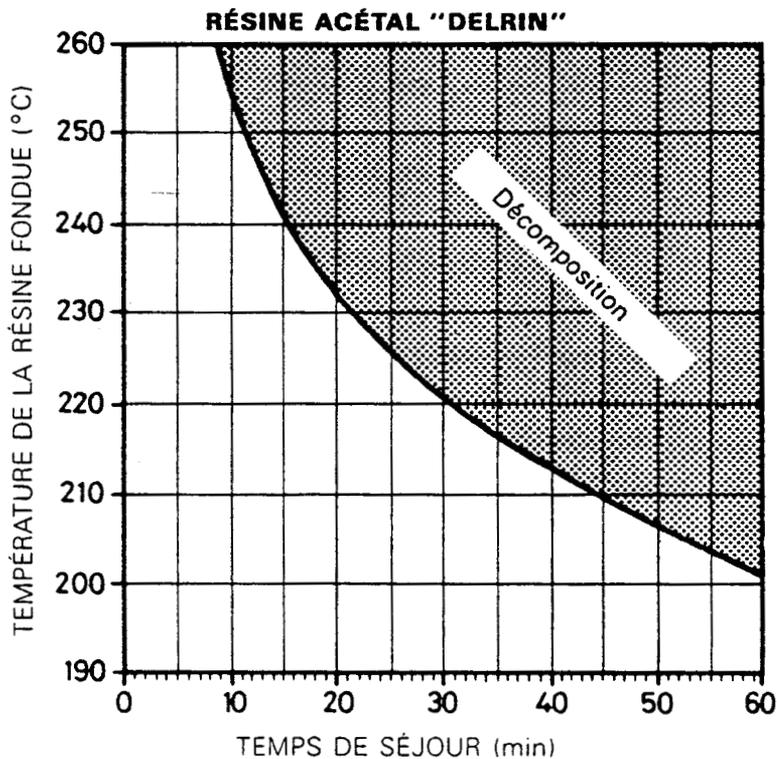


Figure II.2 : Courbe de la décomposition thermique du POM, température = f (temps) - (données fournies par Du Pont de Nemours)

De nombreux articles décrivent la structure de la phase cristalline, dont la conformation en hélice 9_5 (9 unités monomères CH_2O pour 5 tours d'hélice) [4] est représentée sur la figure II.3. Dans ce cas, la maille cristalline est hexagonale avec les paramètres suivants : $a = b = 4,46 \text{ \AA}$ et $c = 17,39 \text{ \AA}$ [5].

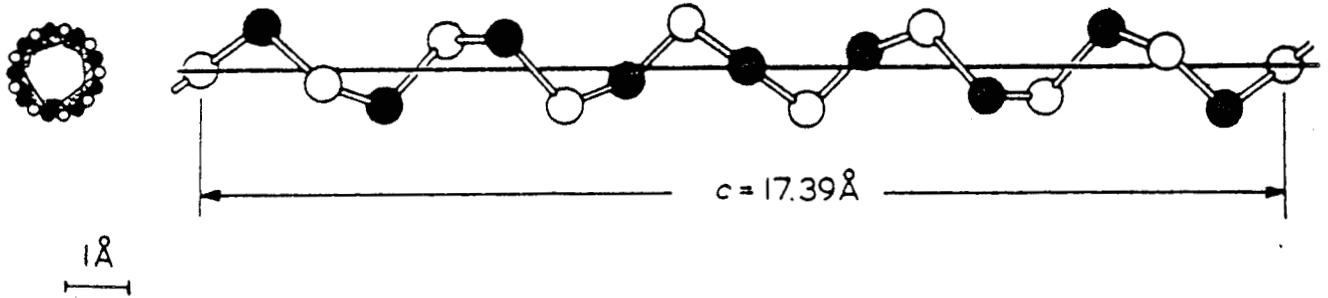


Figure II.3 : Structure moléculaire du poly(oxyméthylène).

Les bonnes propriétés mécaniques résultent essentiellement du taux de cristallinité élevé. Les POM sont peu sensibles au fluage et possèdent d'excellentes propriétés en flexion. Enfin, on notera qu'ils ont de remarquables comportements tribologiques. L'ensemble des propriétés mécaniques correspondant au grade du Delrin étudié (Delrin 500, $\bar{M}_n \approx 45\ 000$) est présenté dans le tableau II.1.

Les applications de ce polymère sont multiples : engrenages, vis, flotteurs pour indicateur du niveau d'essence, serre clips, carrosseries d'appareils ménagers...

Tableau II.1 : Caractéristiques physiques du POM.

Propriétés Mécaniques	N° de la norme	Unités	ISO	ASTM
Résistance à la traction au seuil d'écoulement -55°C 23°C 70°C 100°C 123°C	527	MPa	110 72 48 36 26	
Résistance à la traction à la rupture	527	MPa	70	
Allongement à la rupture -55°C 23°C 70°C 100°C 123°C	178	%	30 55 155 >300 >300	
Allongement au seuil d'écoulement (23°C)	527	%	15	
Module d'élasticité en traction (23°C)	527	GPa	3,4	
Module d'élasticité en flexion -55°C 23°C 70°C 100°C 123°C	D790	GPa		4,5 3,1 1,7 1,1 0,8
Résistance au choc Charpy avec entaille (23°C)	179	kJ/m^2	8,5	
Propriétés Thermiques	N° de la norme	Unités	ISO	ASTM
Point de fusion	D2117	°C		175
Conductivité thermique	D257	W/mK		0,32
Coefficient de dilatation thermique linéaire -40°C à 30°C 30°C à 60°C 60°C à 105°C 105°C à 150°C	D696	$1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$		10,4 12,2 13,7 14,9
Masse Volumique	D792	g/cm ³	1,42	1,42

2.1.2. Le poly(éther éthercétone) - (PEEK) -

Ce polymère, commercialisé beaucoup plus récemment que le POM (années 1960 pour le POM, début des années 1980 pour le PEEK), a fait l'objet de nombreux travaux de recherche et de développement : c'est l'un des thermoplastiques "hautes performances" développés et commercialisés par ICI (Imperial Chemical Industries). Ce polymère peut être obtenu à l'état amorphe (film de faible épaisseur) ou semi-cristallin (granulé ou poudre). Le PEEK est un polymère aromatique linéaire dont la structure moléculaire est illustrée figure II.4.

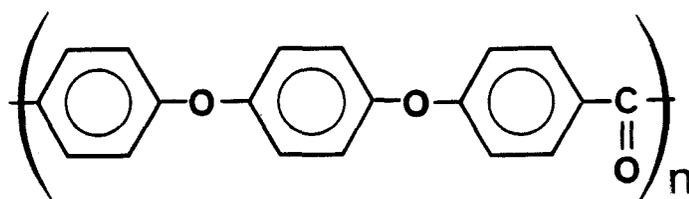


Figure II.4 : Structure chimique schématique du poly(éther éthercétone).

Le PEEK cristallise à 185°C à partir de l'état amorphe et à environ 256°C à partir de l'état fondu. Le taux de cristallinité maximum, obtenu après un long recuit isotherme peut atteindre 48 % [6]. Sa structure particulière lui confère les transitions thermiques suivantes :

- une température de transition vitreuse de 143°C,
- une température de fusion de 335°C.

2.1.2.1. Synthèse - propriétés chimiques et thermiques

La première synthèse d'un poly(aryl éther éthercétone) a été réalisée à partir d'une réaction de condensation du type Friedel-Crafts. Un article de Attwood et al. [7] décrit les différentes étapes de la synthèse de ce matériau jusqu'à celle du polymère actuellement commercialisé. Ces auteurs ont obtenu des poly(aryl éther éthercétone) de haut poids moléculaire à partir d'une polycondensation d'un polyéther dans un solvant du type diaryl sulfone, permettant une bonne solubilisation du polymère dans le milieu réactionnel (la température du milieu est d'environ 300°C).

Le PEEK est très résistant à de nombreux solvants organiques et inorganiques [9]. Seuls les acides forts, à température ambiante [10], ou certains solvants du type diphenyl sulfone ou un mélange 50/50 de phénol 1, 2, 4-trichlorobenzène (TCB) [11] à haute température semblent pouvoir "solubiliser" le PEEK.

Le PEEK est un thermoplastique haute performance actuellement voué à une utilisation comme matrice dans les composites organiques tel que le PEEK/Carbone de nom commercial APC2. Il est donc très important de connaître son comportement vis-à-vis des solvants et des environnements agressifs. Hay et Kemmish [8] ont mis en évidence la plastification d'un PEEK amorphe provoquée par la diffusion de solvants de petites masses moléculaires, les propriétés mécaniques sont alors modifiées. D'autre part, un phénomène de stress-crazing plus ou moins important selon la nature du solvant et l'état du matériau (amorphe ou semi-cristallin) a été observé.

Le PEEK se distingue aussi par sa très grande stabilité thermique. La figure II.5 représente les courbes thermogravimétriques réalisées dans les mêmes conditions que pour le POM sous atmosphère d'air et d'azote.

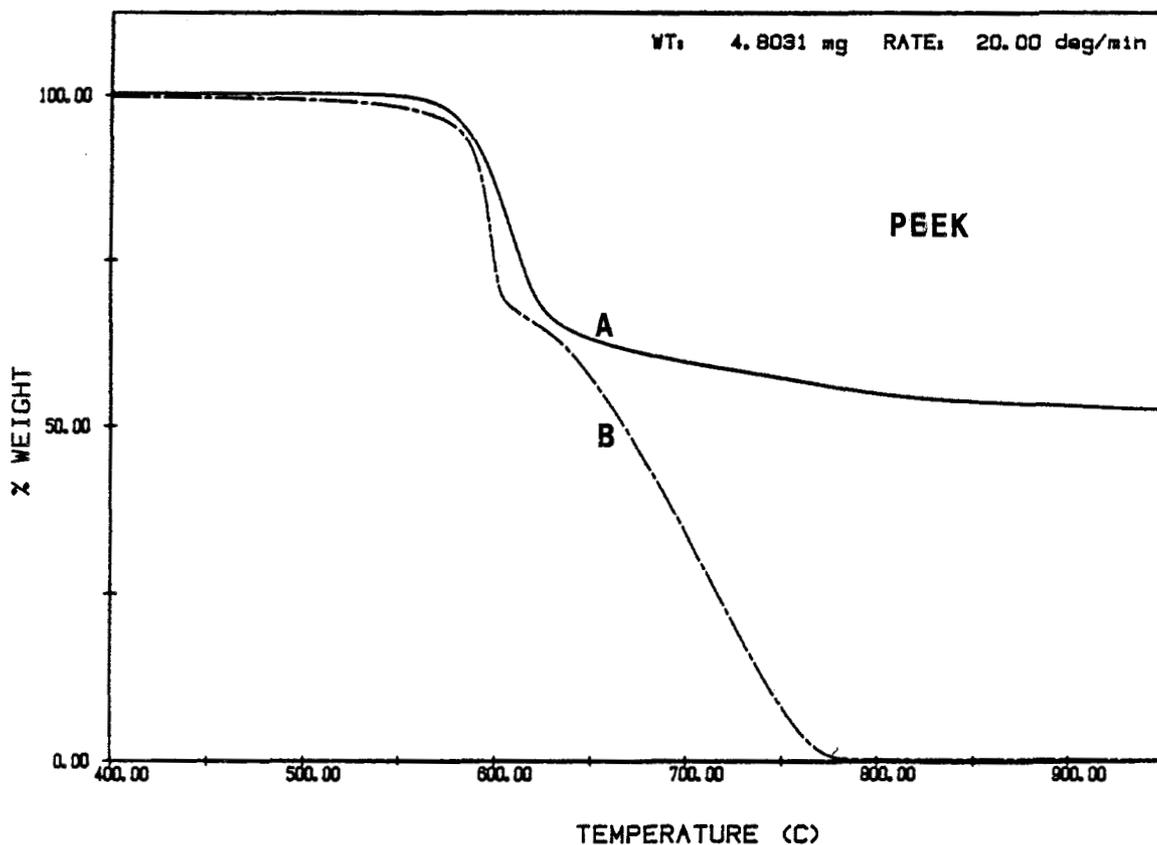


Figure II.5 : Enregistrement de la dégradation thermique d'un Victrex PEEK 450G par thermogravimétrie

($\dot{T} = 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$) effectué au CREA.

A) Sous balayage d'Azote

B) Sous balayage d'Air

Différents travaux de thermogravimétrie ont été menés [12] [13] sur le PEEK. La température de début de dégradation thermique est estimée à 450°C sous air et 500°C sous atmosphère inerte. D'après Hay et Kemmish [12], la "décomposition" serait amorcée par une coupure des liaisons éther ou carbonyle avec formation de radicaux. Les produits organiques résultant de cette dégradation seraient un benzofurane et des réticulats de faible masse moléculaire.

2.1.2.2. Structure cristalline

De nombreux travaux ont porté sur l'étude de la maille cristalline du PEEK par comparaison avec d'autres polyaryls : PEK (poly(éthercétone)), PPS (poly(sulfure de phénylène)). Dawson et Blundell [14] sont parmi les premiers à rapporter la structure orthorhombique de la maille cristalline (figure II.6) avec les paramètres suivants $a = 7,63 \text{ \AA}$, $b = 5,96 \text{ \AA}$ et $c = 10,0 \text{ \AA}$.

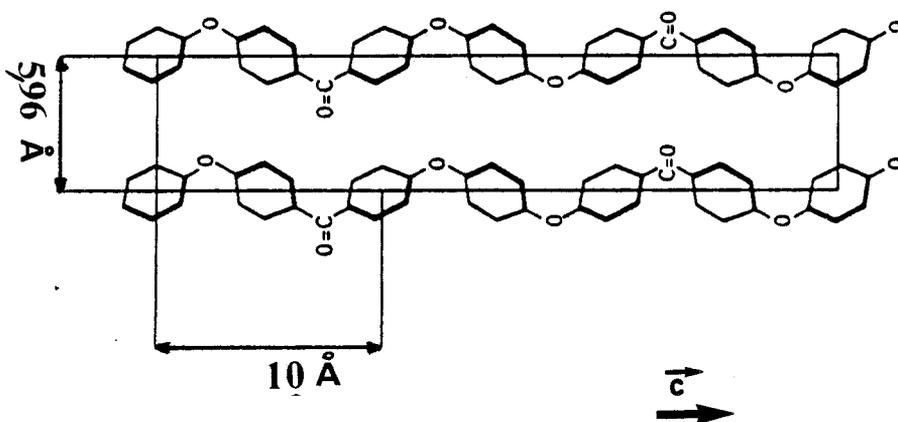


Figure II.6 : Structure moléculaire du poly(éther éthercétone), plan 100 de la maille cristalline du PEEK.

Très récemment, Hay et al. [15] ont rendu compte de la variation des paramètres de la maille cristalline en fonction de la température de cristallisation, dont les valeurs diminuent lorsque la température de cristallisation augmente. Ces variations peuvent être liées notamment, à celles de l'angle entre le groupe phényl et l'axe \vec{c} . Ces modifications doivent alors être prises en compte pour le calcul du taux de cristallinité à partir de mesures de densité.

2.1.2.3. Caractéristiques physico-chimiques et mécaniques

Nous ne décrivons ici que les particularités physico-chimiques importantes sans détailler leurs interprétations. Celles-ci seront évoquées et discutées ultérieurement avec nos résultats expérimentaux.

Blundell et Osborn [16] ont décrit les principaux phénomènes physico-chimiques suivant :

- après une cristallisation ou un recuit isotherme, on observe un dédoublement du pic de fusion ,
- la vitesse de cristallisation maximale est obtenue à une température de l'ordre de 230°C ,
- la température d'équilibre thermodynamique déduite à partir de mesures SAXS (small angle X-ray scattering) est de 395°C ,
- l'enthalpie de fusion d'un polymère 100 % cristallin est estimée à 130 kJ/kg ,
- la superstructure est de type sphérolitique.

Les premières études portant sur la cinétique de cristallisation du PEEK datent de 1986, Cebe et Hong [17] ont notamment conclu à une germination initiale suivie d'une croissance sphérolitique. Depuis, de nombreuses publications rendent compte des anomalies observées lors de la cristallisation, telles que les ruptures de pente des droites d'Avrami, les dédoublements des pics de fusion..., tous ces phénomènes feront l'objet d'une discussion approfondie dans le chapitre 3.

Compte tenu de ses performances thermomécaniques, le PEEK est voué à une utilisation de matrice dans les composites hautes performances PEEK/C pour des applications dans le domaine de l'aéronautique. C'est pourquoi l'essentiel des études et publications qui ont pour thème "relations : mise-en-œuvre, structure, propriétés" sont orientées sur l'aspect composite et rarement sur la matrice elle-même.

Nous avons porté sur le tableau II.2, les caractéristiques mécaniques du PEEK 450 G (matrice non renforcée) fournies par I.C.I. Celles-ci sont considérées comme excellentes pour de nombreux types de sollicitations mécaniques. De plus, le PEEK garde de bonnes propriétés dans une large gamme de température (jusqu'à 145°C). Au-delà du T_g , les propriétés chutent mais restent encore élevées pour un thermoplastique. La zone de température d'utilisation du PEEK est donc très étendue, jusqu'à 250°C en continu ; toutefois les propriétés sont maintenues à un niveau jugé élevé jusqu'à 300°C.

De par ses performances thermiques et électriques, le PEEK appartient au domaine de la connectique haut de gamme (classe 200°C et plus) et est utilisé dans l'industrie des semi-conducteurs en raison de sa bonne résistance chimique.

D'une manière générale, ce polymère dont le prix reste élevé, est destiné à la réalisation de pièces de haute technologie lorsque les propriétés mécaniques, électriques, chimiques des autres polymères techniques ne sont pas d'un niveau suffisant.

Tableau II.2 : Propriétés mécaniques du PEEK 450G (données ICI).

PROPRIETES	UNITES	VALEURS
Point de fusion	°C	334
Température de transition vitreuse	°C	143
Température de cristallisation		
- à partir de l'état fondu	°C	256
- à partir de l'état solide		185
Densité		
- amorphe		1,265
- cristallin		1,320
Températures de mise en oeuvre	°C	370 - 400
Contrainte (5 mm/min) au seuil d'écoulement (25°C)	MPa	100
Déformation au seuil (5 mm/min) d'écoulement (25°C)	%	6
Module de traction (5 mm/min)		
à 25°C		3,8*
150°C	GPa	1,1
180°C		0,4
Module de flexion à 25°C	GPa	3,8
Résistance au choc Charpy avec entaille à 25°C	kJ/m ²	54

* Valeurs obtenue dans le laboratoire

2.2. Théorie de la cristallisation

Les premiers cristaux de polymère ont été observés par Keller (1957) (poly(éthylènes)). Ils ont été obtenus à partir de solution, et ont révélé l'existence de lamelles cristallines constituées de chaînes macromoléculaires orientées perpendiculairement au plan de la lamelle. Un modèle d'organisation en repliements adjacents de ces chaînes sur elles-mêmes a ensuite été proposé en 1959 par Hoffman et Lauritzen à partir de concepts cinétiques. Ces lamelles cristallines sont organisées en une structure supramoléculaire semi-cristalline, le plus souvent en sphérolite, de taille très variable (de moins d'un micron à un millimètre) [18] [19]. Une représentation schématique de cet arrangement est proposée figure II.7.

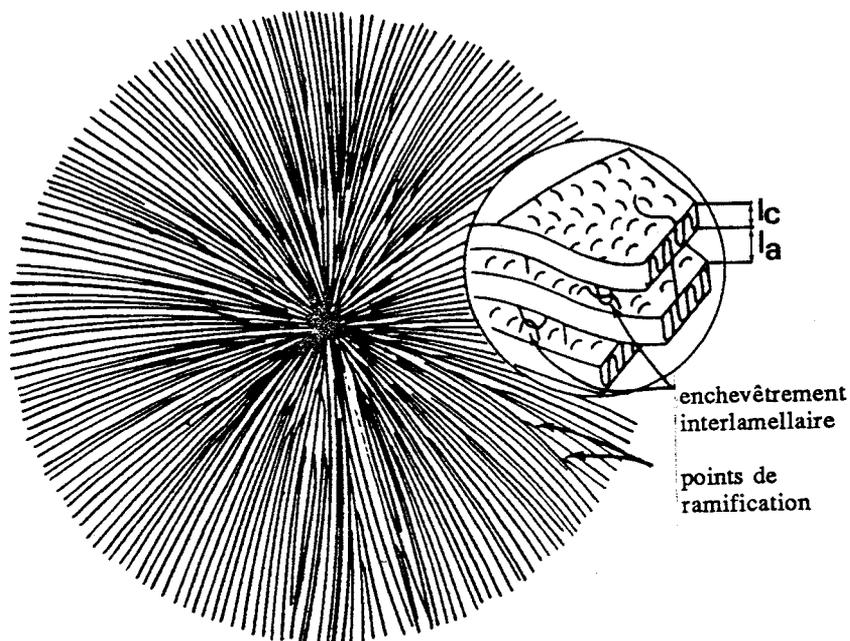


Figure II.7 : Organisation de la sous-structure cristalline (lamelles) dans une géométrie d'une super structure (sphérolite). Les chaînes de la macromolécule constituant la lamelle sont à peu près perpendiculaires au rayon du sphérolite. La partie amorphe n'est pas représentée ici, elle se situe entre les lamelles [19].

La cristallinité d'un polymère est conditionnée par :

- des paramètres moléculaires (la conformation de la chaîne macromoléculaire zig-zag planaire ou hélice), la configuration moléculaire locale (isotactique ou syndiotactique), l'encombrement du site latéral...
- des paramètres thermo-mécaniques (température de cristallisation ou vitesse de refroidissement, orientation...).

Cette partie décrira tout d'abord les concepts et les lois régissant les phénomènes de germination et de croissance, puis nous dégagerons dans un second temps les lois de cinétiques globales de cristallisation isotherme ou anisotherme.

2.2.1. La germination des polymères

Lors d'une cristallisation à partir de l'état surfondu ($T < T_f$), les germes naissent dans le liquide lors de fluctuations thermiques qui provoquent une organisation locale des atomes ou molécules pour constituer un cristal. Il existe deux types de germination :

- la germination homogène (primaire) : les germes se développent à partir de la phase fondue sans substrat,
- la germination hétérogène (secondaire ou tertiaire) : les germes se développent dans la phase fondue sur un substrat.

La figure II.8 [20] illustre la géométrie de dépôt des germes correspondant aux différents types de germination. La théorie de la germination homogène des polymères est issue de la théorie classique de Turnbull [21] qui considère des germes en forme de parallélépipède. Ce mode de germination est très rarement rencontré dans les polymères.

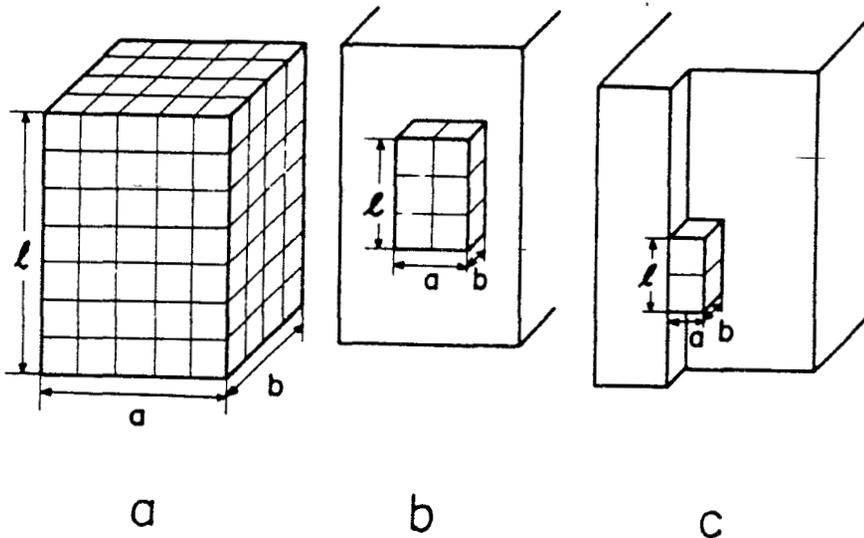


Figure II.8 : Différents types de germes [20]

- a) germe primaire,
- b) germe secondaire,
- c) germe tertiaire.

A partir de la théorie classique de la germination, Binsbergen [22] a proposé une théorie de la germination hétérogène où, dans le bilan enthalpique du germe, apparaît un terme supplémentaire (par rapport à la germination homogène) lié aux énergies d'interfaces polymères-substrat [23].

Une autre approche se propose de calculer la variation d'enthalpie libre consécutive au dépôt d'un bloc cristallin. Dans ce cas, la germination ne peut se produire que si l'addition successive de blocs provoque une décroissance globale de l'enthalpie libre [24]. C'est cette approche qui a été appliquée par Hoffman et Lauritzen [18].

2.2.2. Théorie de la croissance

La théorie cinétique de la croissance porte naturellement sur l'évolution de la vitesse de croissance du cristal en fonction de la température. La première théorie développée par Hoffman et Lauritzen [18] décrit le dépôt de germes sur les faces latérales du germe primaire. Ce mécanisme de dépôt sur un substrat polymère est représenté par la figure II.9.

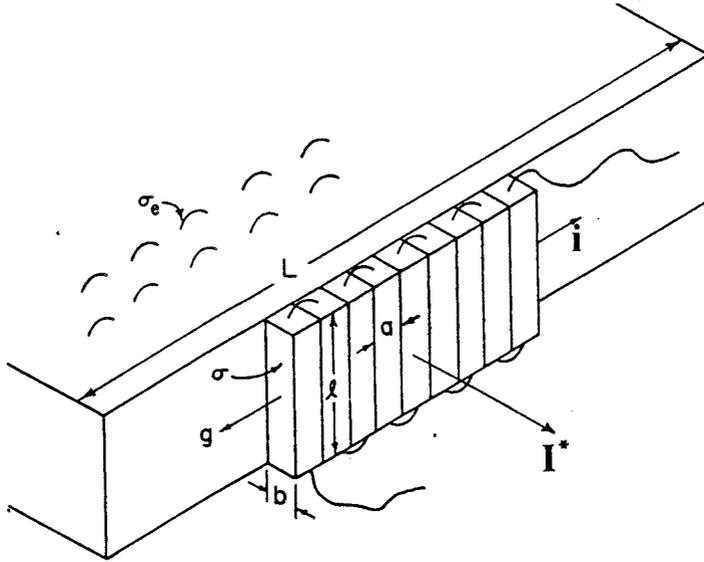


Figure II.9 : Modèle d'une croissance par repliement de chaînes à partir d'une surface [18].

La variation d'enthalpie libre est alors identique à celle de la germination secondaire (figure II.8b) puis tertiaire avec $\Delta\sigma = 0$ (variation d'énergie de surface du polymère-substrat). On obtient alors l'équation (1),

$$\Delta G = -a b l \Delta g + b l \sigma + 2 a b \sigma_e \quad (1)$$

puis l'addition d'un germe tertiaire (figure II.8c) provoque une variation ΔG ,

$$\Delta G = -a b l \Delta g + 2 a b \sigma_e$$

la croissance ne peut se produire alors que si $\Delta G \leq 0$, soit $l > \frac{2\sigma_e}{\Delta g}$.

- ΔG : enthalpie libre du germe.
- a : largeur du segment déposé.
- b : épaisseur du segment déposé.
- l : hauteur du cristal.
- Δg : enthalpie libre de formation d'un cristal infini n'ayant pas de surface.
- σ et σ_e : énergies de surface latérale et d'extrémité des germes

Conformément à la figure II.9, on note V la vitesse de croissance longitudinale de la lamelle (vitesse de germination secondaire I^*) et v la vitesse de croissance transversale (vitesse de germination tertiaire, i). Selon les valeurs respectives de ces vitesses de croissance, il a été défini trois régimes de croissance distincts [25] [26]. La figure II.10 nous indique le mécanisme de dépôt des germes parallélépipédiques selon les trois régimes de croissance.

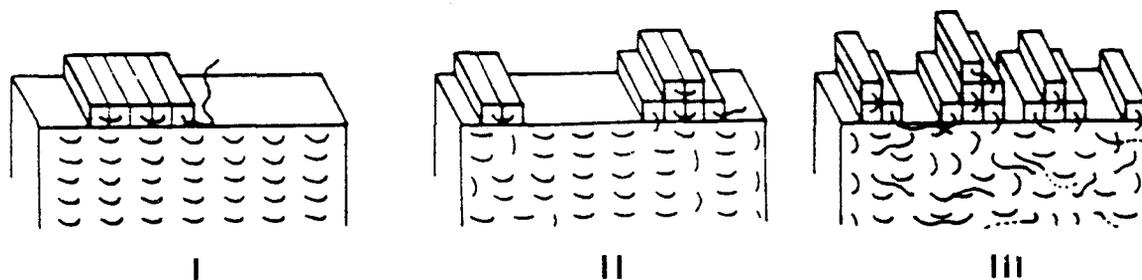


Figure II.10 : Régimes de croissance prévus par la théorie de la germination secondaire.
I) Régime 1 ($I^* \ll i$), II) Régime 2 ($I^* \approx i$), III) Régime 3 ($I^* \gg i$) [27].

Régime I : La germination tertiaire est négligée par rapport à la germination secondaire $I^* \ll i$, la vitesse de croissance globale V est alors définie par l'équation (2) :

$$V = V_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_t}{k_b T}\right) \exp\left(-\frac{4 b \sigma \sigma_e T_f^\circ}{k_b \Delta H_f^\circ T \Delta T}\right) \quad (2)$$

avec :

- ΔG_t : enthalpie libre d'activation gouvernant le transport des entités à travers l'interface de cristallisation.
- k_b : constante de Boltzman.
- T : température de fusion de cristallisation en K.
- b : épaisseur du segment déposé.
- σ, σ_e : énergies de surface latérale et d'extrémité du germe.
- ΔH_f° : enthalpie à l'équilibre thermodynamique.
- T_f° : température à l'équilibre thermodynamique en K.
- $\Delta T = (T_f^\circ - T)$: surfusion.
- V : vitesse de croissance des entités cristallines.

Régimes II : Dans ce régime de croissance, les vitesses de germination secondaire et tertiaire sont du même ordre de grandeur ($I^* \sim i$). L'expression de la vitesse de croissance devient :

$$V = V_0 \left[\exp\left(-\frac{\Delta G_t}{k_b T}\right) \exp\left(-\frac{2 b \sigma \sigma_e T_f^\circ}{k_b \Delta H_f^\circ T \Delta T}\right) \right] \quad (3)$$

Lauritzen [25] a défini un paramètre sans dimension Z permettant d'établir la transition entre les deux régimes I et II.

$$Z = \frac{I^* L^2}{4 i} \quad (4)$$

On estime que le régime I est atteint si Z est inférieur à 0,1 tandis que le régime II apparaît lorsque Z est supérieur à 1 [25].

Régime III : ($I^* \gg i$)

Pour une vitesse de germination secondaire I^* largement plus élevée que la vitesse de germination tertiaire i , le mécanisme de dépôt est irrégulier comme le montre la figure II.10.(c) [26]. La vitesse de croissance G est alors définie par :

$$V = V_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_t}{k_b T}\right) \exp\left(-\frac{4 b \sigma \sigma_e T_f^\circ}{k_b \Delta H_f^\circ T \Delta T}\right) \quad (5)$$

Ces trois régimes de croissance existent dans des domaines de température différents ; le régime I est atteint à faible surfusion et le régime III à forte surfusion. La figure II.11, représentant l'évolution de $\ln V + \frac{\Delta G_t}{k_b T}$ en fonction de $\frac{1}{T \Delta T}$, fait apparaître les régimes de

croissance et leurs transitions déterminés expérimentalement en mesurant l'évolution de la vitesse de croissance (à l'aide d'un microscope optique à transmission équipé d'une platine chauffante) pour différentes températures de cristallisation isotherme. Ces mesures permettent notamment de déterminer des grandeurs intrinsèques du matériau comme les énergies de surface latérale et d'extrémité σ et σ_e .

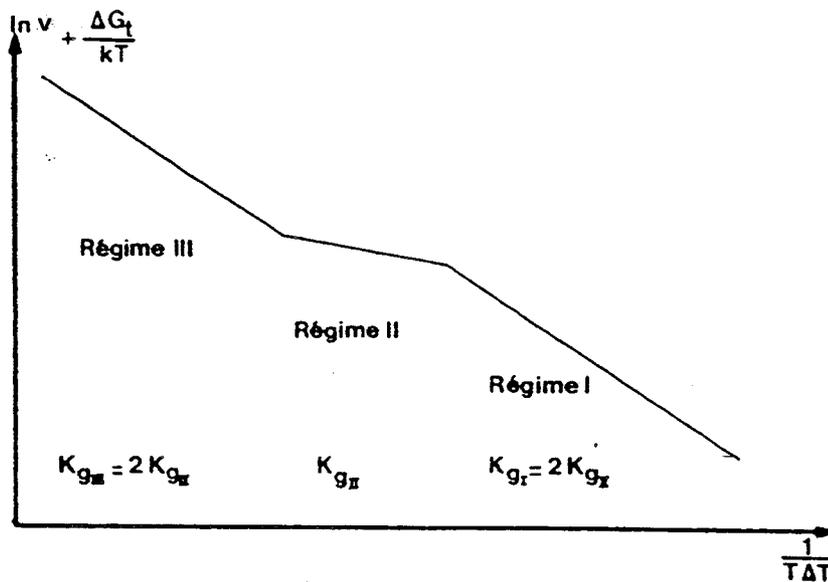


Figure II.11 : Thermodépendance de la cinétique de croissance pour les trois régimes de croissance [27].

2.2.3 Détermination de la température de fusion à l'équilibre thermodynamique : T_f°

La température d'équilibre thermodynamique T_f° entre un cristal quasi-infini et la phase liquide peut être définie comme la température à laquelle $\Delta G_f = 0$:

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T_f^\circ \Delta S_f = 0 \quad (6)$$

ΔG_f : Enthalpie libre de fusion par unité de volume.

ΔH_f : Enthalpie de fusion par unité de volume.

ΔS_f : Entropie de fusion par unité de volume.

Cette température représente donc une caractéristique intrinsèque de la phase cristalline (d'épaisseur infinie) d'un polymère, en équilibre avec la phase fondue qui lui a donné naissance.

Les polymères cristallisent sous forme de lamelles de faible épaisseur (quelques centaines d'Angström), provoquant une diminution du point de fusion ($T_f < T_f^\circ$). Différentes méthodes ont été proposées pour déterminer la température de fusion à l'équilibre thermodynamique.

La première méthode (très peu utilisée) repose sur la mesure de la température de fusion, T_f , d'échantillons modèles de masses moléculaires variables et de même phase cristalline que le polymère à étudier. La température T_f° est alors déterminée, par extrapolation de T_f à masse moléculaire moyenne infinie [28]. La difficulté majeure de cette technique consiste à obtenir des échantillons modèles. Cette technique a notamment été utilisée pour la détermination de T_f° de la phase orthorhombique du poly(éthylène) [28].

Une autre méthode consiste à extrapoler, à épaisseur infinie, la température de fusion T_f de cristaux de faible épaisseur selon la relation de Gibbs-Thomson appliquée aux polymères :

$$T_f = T_f^\circ \left(1 - \frac{2\sigma_e}{l\Delta H_f} \right) \quad (7)$$

où

σ_e : énergie de surface d'extrémité

l : épaisseur du cristal.

ΔH_f : enthalpie de fusion par unité de volume.

La valeur T_f° s'obtient à partir d'une seule expérience si tous les paramètres de l'équation (7) sont connus. Généralement T_f° est déterminée à partir de plusieurs expériences où T_f et l sont évaluées à partir de conditions de cristallisation données [29]. La difficulté majeure de cette méthode est liée à l'épaississement parasite des lamelles provoqué par le recuit lors du chauffage précédant la fusion cristalline.

Une troisième méthode d'extrapolation consiste à introduire, dans l'équation (7), l'expression reliant l'épaisseur de lamelles l à la température de cristallisation :

$$l = \frac{2 \sigma_e T_f^\circ}{\Delta H_f \Delta T} + \delta l (\Delta T) \quad (7')$$

Pour les faibles surfusions δl a peu d'influence sur l qui varie linéairement avec $1/\Delta T$, on obtient alors l'équation (8) :

$$T_f^\circ - T_f = \frac{T_f^\circ - T_c}{\left[1 + \frac{\delta l \Delta H_f (T_f^\circ - T_c)}{2 \sigma_e T_f^\circ} \right]} \quad (8)$$

En fait, pour des cristallisations isothermes réalisées à faible surfusion, il existe un phénomène d'épaississement des lamelles qui peut être décrit à partir de la relation : $l' = \gamma l$ ($\gamma > 1$). On obtient alors l'équation suivante :

$$T_f^\circ - T_f = \frac{T_f^\circ - T_c}{\gamma \left[1 + \frac{\delta l \Delta H_f (T_f^\circ - T_c)}{2 \sigma_e T_f^\circ} \right]} \approx \frac{T_f^\circ - T_c}{\gamma} \quad (9)$$

La relation (9) permet de déterminer T_f° à partir de l'intersection de la droite $T_c = T_f$ avec la courbe $T_f = f(T_c)$. Cependant les résultats expérimentaux font apparaître que selon la plage de linéarisation de la courbe $T_f = f(T_c)$ choisie pour l'extrapolation, la vitesse de chauffe, le taux de transformation lors de la cristallisation, le protocole de caractérisation de la température de fusion, mais aussi selon la technique expérimentale utilisée (calorimétrie, dilatométrie), la valeur de γ et par conséquent celle de T_f° sont sensiblement différentes [30]. Ne disposant pas d'échantillons de POM ou de PEEK de faibles masses moléculaires, notre détermination de T_f° réalisée par AED a été effectuée à partir de la 3^{ème} méthode.

2.2.4. Détermination de l'enthalpie de fusion à l'équilibre thermodynamique

Ce paramètre est une caractéristique intrinsèque de la phase cristalline d'un polymère et intervient dans les modèles cinétiques de la cristallisation. Comme pour la détermination de la température à l'équilibre thermodynamique, différentes méthodes ont été proposées pour une détermination de ΔH_f° à partir d'une extrapolation :

- des chaleurs de fusion pour des composés analogues de faibles masses moléculaires,
- des chaleurs de fusion en fonction du taux de cristallinité,
- ...

N'ayant pas à notre disposition d'échantillons présentant des taux de cristallinité très différents, nous avons utilisé une méthode de détermination mise au point par Monasse [27]. Celle-ci consiste à extrapoler la courbe $\Delta H_f = f(T_c)$ jusqu'au point $T_c = T_f$. Cette variation linéaire de ΔH_f avec T_c est justifiée par les trois relations suivantes :

- $\Delta H_f = f(1/l)$ [31],
- $1/l = f(T_f)$,
- $T_f = f(T_c)$ [32].

En couplant ces trois relations, on obtient la relation linéaire $\Delta H_f = f(T_c)$.

2.2.5. Cinétiques de cristallisation

La cinétique globale de cristallisation d'un polymère est décrite à partir de l'évolution de la fraction cristallisée (volumique ou massique) en fonction du temps (cristallisation isotherme) ou de la température (cristallisation anisotherme). Cette approche cinétique fait intervenir les mécanismes suivants :

- la phase de germination, généralement de nature hétérogène pour les polymères cristallisés à partir de l'état fondu,
- la phase de croissance, c'est à dire le dépôt des blocs cristallins pour obtenir des lamelles cristallines (texture) organisées dans une structure supramoléculaire (morphologie).

La géométrie de croissance correspond à l'arrangement des domaines cristallins selon une géométrie donnée dont la plus répandue est le sphérolite (figure II.7). Un sphérolite est constitué d'une alternance de zones amorphes et cristallines disposées perpendiculairement au rayon au sein d'un domaine sphérique (le rayon croît uniformément jusqu'à la limite de la fraction amorphe transformable). Les théories de cinétiques globales appliquées aux polymères reposent sur deux hypothèses peu réalistes, à savoir :

- une transformation de phase isovolumique, peu conforme avec la transition liquide – solide lors de la cristallisation du matériau,
- une transformation en entités totalement cristallines, ce qui n'est pas le cas des sphérolites constitués de deux phases. L'approche reste néanmoins correcte si l'on évalue la fraction volumique transformée et non la fraction cristallisée totale.

Différents modèles de cinétiques globales ont été proposés, nous rappellerons ici les plus importants, tout d'abord ceux concernant la cristallisation isotherme puis ceux relatifs à la cristallisation anisotherme (vitesse de refroidissement ou de chauffe constante).

2.2.5.1. Cristallisation isotherme

Les deux formalismes les plus importants sont ceux d'Avrami [33] et d'Evans [34].

Théorie d'Avrami [33]

Cette théorie définit une apparition de germes uniformes de densité N_0 dont l'activation à une fréquence donnée provoque l'apparition d'une nouvelle phase. Dans le cas d'une croissance sphérolitique, la vitesse de croissance radiale V est supposée constante et conduit à l'équation d'Avrami :

$$f_v(t) = 1 - \exp(-f_v'(t)) \quad (10)$$

$f_v(t)$: fraction volumique transformée

$f_v'(t)$: fraction volumique étendue

avec deux cas extrêmes de germination :

- Une germination initiale

La fréquence d'activation q est très grande, tous les germes apparaissent quasi-instantanément, on a alors :

$$f_v'(t) = \frac{4\pi}{3} N_0 V^3 t^3 \quad (11)$$

- Une germination sporadique

La fréquence d'activation q est très faible, les germes apparaissent au cours du temps, dans la phase non transformée tout au long de la cristallisation, on a alors :

$$f_v(t) = \frac{\pi}{3} N_0 V^3 t^4 \quad (12)$$

avec :

N_0 : nombre de germes

V : vitesse de croissance

t : temps

Théorie d'Evans [34]

La théorie d'Evans est basée sur la loi statistique de Poisson :

$$P_n(t) = \frac{E^n}{n!} \exp(-E) \quad (13)$$

Celle-ci exprime la probabilité $P_n(t)$ qu'entre l'instant $t = 0$ et t , n entités passent en un point donné du milieu dont le nombre de sites est E (espérance mathématique). Cette loi suppose l'indépendance des événements, c'est-à-dire, une entité peut se former dans une région partiellement transformée s'il n'y a pas d'interaction avec les entités déjà existantes. Pour un volume non transformé (phase amorphe) ($n = 0$), on a alors :

$$P_0(t) = 1 - \alpha(t) = \exp(-E) \quad (14)$$

Dans le cas de géométries de croissance en bâtonnets, en disques ou en sphères, le modèle d'Evans conduit aux mêmes résultats que celui d'Avrami.

Pour étudier la cinétique de cristallisation isotherme, on utilise la loi d'Avrami-Evans qui s'écrit sous la forme simplifiée suivante :

$$f_v(t) = 1 - \exp(-k t^n) \quad (15)$$

avec :

- n le coefficient d'Avrami, dont la valeur entière est comprise entre 1 et 4, selon la géométrie de croissance et le mode de germination,
- k une fonction de la vitesse de germination ou du nombre de germes, de la vitesse et de la géométrie de croissance en s^{-n} ,
- $f_v(t)$ représentant la fraction volumique transformée,
- t le temps en secondes.

Un grand nombre de polymères possède une structure sphérolitique, ainsi dans le cas de sphères, nous avons $n=3$ pour une germination initiale et $n=4$ pour une germination sporadique. En fait, la valeur de n déterminée expérimentalement est rarement entière. Plusieurs hypothèses permettant d'expliquer ces observations peuvent être formulées. Elles sont principalement de deux types. Les unes sont directement liées aux limites de la théorie :

- une variation de volume lors de la cristallisation alors que la théorie est basée sur une transformation isovolumique,
- une variation de la vitesse de croissance au cours du temps,
- un mode de germination intermédiaire,
- une cristallisation à deux étapes ou un perfectionnement des cristaux en fin de cristallisation (transformation intracristalline) induisant une décroissance de n .

D'autres peuvent être prises en compte par des versions modifiées de la théorie initiale :

- un effet lié à l'épaisseur des échantillons entraînant une diminution de la valeur n , comme cela a été montré par Monasse et al. [35] et Esclaine et al. [36],
- des géométries de croissance particulières, en gerbes,... impliquant des valeurs de n supérieures ou égales à 5.

Le tableau II.3 résume les valeurs de n pour de nombreuses conditions de germination et de croissance [37] (croissance contrôlée par diffusion, sphérolites tronqués, ...).

Il est donc quasiment impossible de déterminer la morphologie d'un polymère cristallisé en s'appuyant uniquement sur une étude cinétique (une seule valeur de n correspondant à plusieurs types de germination-croissance). D'autres techniques expérimentales sont donc nécessaires pour pouvoir interpréter la valeur de n . Précisément, la microscopie optique en transmission sera utilisée conjointement à l'analyse enthalpique différentielle pour décrire les morphologies cristallines observées dans le POM et le PEEK.

Tableau II.3 : Valeurs du coefficient d'Avrami n pour les différents types de germination-croissance [34].

Type of crystallization	Nucleation	n
A. Linear problem:		
Line	Athermal	1
Line	Thermal	2
B. Two-dimensional problem:		
Ribbon	Athermal	≤ 1
Ribbon	Thermal	≤ 2
Circular	Athermal	2
Circular	Thermal	3
Circular, diffusion control	Athermal	1
Circular, diffusion control	Thermal	2
Circular	Thermal, exhaustion	3 \rightarrow 2
C. Three-Dimension Problem:		
Fibrillar	Athermal	≤ 1
Fibrillar	Thermal	≤ 2
Circular lamellar	Athermal	≤ 2
Circular lamellar	Thermal	≤ 3
Spherical	Athermal	3
Spherical	Thermal	4
Spherical, diffusion control	Athermal	3/2
Spherical, diffusion control	Thermal	5/2
Spherical	Thermal, exhaustion	4 \rightarrow 3
Two-stage	Athermal/thermal	fractional
Branching fibrillar	Athermal/thermal	1, 2 \rightarrow large
Solid sheaf	Athermal	≥ 5
Solid sheaf	Thermal	≥ 6
Truncated sphere	Athermal	2-3
Truncated sphere	Thermal	3-4
Volume decrease on cryst.	Athermal/thermal	fractional increase
Perfection after initial cryst.	Athermal/thermal	decrease

2.2.5.2. Cristallisation anisotherme

Il existe peu de modèles de cinétique de cristallisation anisotherme, à vitesse de refroidissement constante. Les principaux travaux sont dus à Ziabicki [38], Jeziorny [39] et Ozawa [40]. C'est ce dernier modèle qui sera décrit ici et utilisé par la suite dans cette étude. Ozawa s'appuie sur les mêmes hypothèses de base qu'Evans dans son analyse des mécanismes de germination et de croissance cristalline. La fraction volumique transformée $f_v(T, \dot{T})$ pour une température T_c et une vitesse de refroidissement donnée, s'exprime sous la forme

$$f_v(T, \dot{T}) = 1 - \exp[-E(T, \dot{T})] \quad (16)$$

avec :

$$E(T, \dot{T}) = \frac{\chi(T)}{\dot{T}^n} \text{ pour les deux cas de germination extrêmes (initiale et sporadique).}$$

\dot{T} : vitesse de refroidissement ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

$\chi(T)$: coefficient de thermodépendance ($[^{\circ}\text{C}/\text{min}]^n$)

n : coefficient d'Avrami ($1 < n < 4$).

Les limites de la théorie définies par Ozawa sont les suivantes :

- une variation de n avec la température de cristallisation ne peut être interprétée,
- la cristallisation secondaire n'est pas prise en compte.

Des extensions de la théorie d'Ozawa ont été proposées par Monasse et al. [41] [42] à partir desquelles il est possible de déterminer les coefficients de thermodépendance de la germination [41] et de la croissance des polymères [42] uniquement à partir des mesures calorimétriques.

3

**ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DE L'INFLUENCE
DE LA TEMPERATURE A L'ETAT FONDU T_1 ,
SUR LA CRISTALLISATION DE POLYMERES
SEMI-CRISTALLINS**

CARACTERISTIQUES A LA FUSION

Il est actuellement bien connu que l'histoire thermique d'un polymère en solution [43] ou à l'état fondu affecte de façon significative les processus de cristallisation. Le terme de "self-nucleation" ou de "self-seeding" a été utilisé la première fois par Blundell, Keller et Kovacs [43] pour décrire la croissance en solution (polymère de haut poids moléculaire) à partir d'un cristal rémanent. Cependant, la corrélation doit être traitée prudemment en considérant notamment tous les autres paramètres pouvant affecter la cristallisation.

Lorsque la température à l'état fondu augmente, le nombre de sites de germination activés diminue et provoque par conséquent une chute de la vitesse de cristallisation. Ce phénomène a déjà été observé pour de nombreux polymères, le poly(propylène) isotactique [44], le nylon 6 [45], le nylon 6-6 [46], le poly(éthylène téréphtalate) [47].... Ce même phénomène a été évoqué notamment par Keller et al. à partir de la cristallisation en solution pour le poly(éthylène) en fonction de la température de dissolution [48] et de la masse moléculaire moyenne [49].

Cependant des résultats contradictoires sont reportés par ailleurs dans les cas du poly(éthylène) [50] et du poly(décaméthylène téréphtalate) [51] où la cristallisation de ces polymères semble indépendante de la température et du temps de maintien à l'état fondu.

Limbirt et al. [52], Lee et Porter [53] ont étudié respectivement l'influence de la température et du temps de maintien à l'état fondu sur la cristallisation du poly(oxyméthylène) et du poly(éther éthercétone). Il semblerait que la cristallisation de ces deux polymères soit sensible à la température de traitement à l'état fondu, comme pour certains polymères décrits précédemment.

Il est à noter que ces conclusions résultent d'analyses enthalpiques différentielles et d'observations par microscopie optique en transmission.

Dans cette étude, nous traiterons tout d'abord du comportement à la fusion de deux polymères (le POM et le PEEK) avec notamment la détermination de la température de fusion à l'équilibre thermodynamique.

Enfin, nous décrirons successivement les cinétiques de cristallisation isotherme et anisotherme en fonction des traitements thermiques à l'état fondu. Nous évaluerons et confronterons le nombre de "germes" ou de sphérolites en fonction de la température T_1 à l'aide d'une extension de la théorie d'Ozawa avec les résultats obtenus par microscopie optique.

3.1. Comportement à la fusion

Cette partie est consacrée à la détermination des températures et des enthalpies de fusion à l'équilibre thermodynamique du POM et du PEEK. De plus, nous évoquerons et discuterons un phénomène observé par de nombreux auteurs : le dédoublement du pic de fusion du PEEK soit après recuit du polymère amorphe ou soit après une cristallisation à partir de l'état fondu.

3.1.1. Détermination de la température de fusion à l'équilibre thermodynamique T_f^0 du POM et du PEEK

Celle-ci est déterminée grâce à l'équation de Gibbs-Thomson (relation 7) à partir d'enregistrement de la température de fusion du polymère en cristallisation isotherme (figure III.1). On extrapole alors la courbe T_f en fonction de T_c jusqu'à son intersection avec la droite $T_c = T_f$ (figures III.2 et 3).

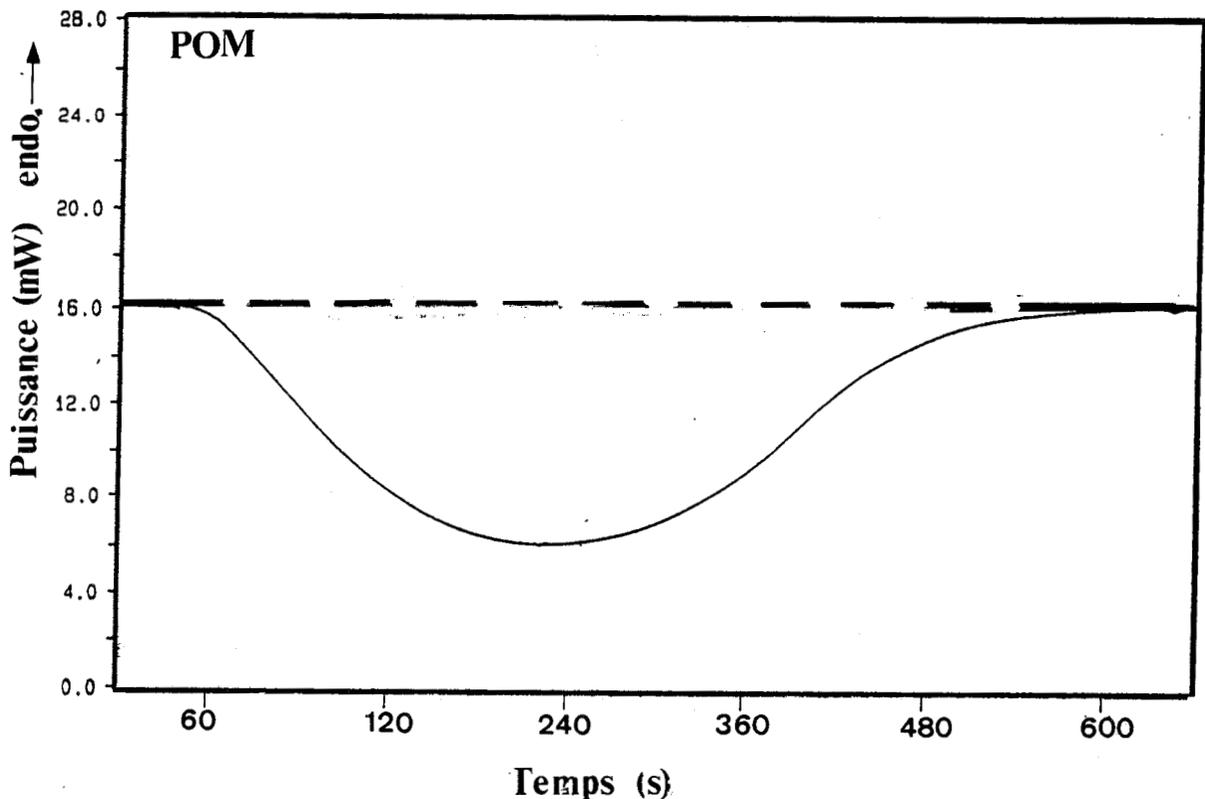


Figure III.1 : Courbe DSC - Cristallisation isotherme à partir de l'état fondu du POM.
 $T_1 = 205^\circ\text{C}$, $T_c = 154^\circ\text{C}$.

La détermination de la température de fusion d'un polymère semi-cristallin dépend étroitement du protocole d'exploitation du thermogramme.

Il est possible de situer la température T_f à partir de :

- la température du sommet du pic de fusion,
- la température de début du pic de fusion,
- la température de fin du pic de fusion,
- l'intersection des droites déterminées à partir des points d'inflexion des flancs de montée et de descente.

Nous adopterons la première définition pour des raisons de fiabilité expérimentale (faible dispersion des résultats, facilité de détermination). Les protocoles de mesures et d'échantillonnages par analyse enthalpique différentielle (AED) sont explicités en annexe 1.

Après une cristallisation isotherme complète (lorsque la puissance dissipée est nulle) (figure III.1), le thermogramme de fusion permet de tracer la courbe $T_f = f(T_c)$ et de déterminer T_f° . Cette procédure expérimentale sera suivie pour les deux polymères. Les figures III.2 et III.3 traduisent l'évolution de la température de fusion T_f , en fonction de la température de cristallisation T_c , dont l'intersection avec la droite $T_f = T_c$ définit la valeur T_f° .

- Dans le cas du poly(oxyméthylène), la détermination de T_f° a été effectuée pour deux températures de traitement à l'état fondu. Compte tenu de la dispersion des mesures de T_f entre deux échantillons ainsi que l'incertitude sur la valeur T_f° (liée à l'extrapolation), nous considérerons que la température à l'équilibre thermodynamique est indépendante de la température de traitement à l'état fondu ($T_1 = 185^\circ\text{C}$ et 205°C) et est égale à $198^\circ\text{C} \pm 4^\circ\text{C}$ pour le domaine de régression linéaire [$153^\circ\text{C} - 170^\circ\text{C}$] (figure III.2).
- Dans le cas du poly(éther éthercétone), on obtient $T_f^\circ = 378^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ pour le domaine de régression linéaire [$315^\circ\text{C} - 330^\circ\text{C}$] (figure III.3).

Pour les deux matériaux, on observe un effet d'aplatissement sur les courbes pour les basses températures de cristallisation. Ce phénomène (beaucoup plus important pour le PEEK que pour le POM) peut être lié au recuit de lamelles cristallines lors de la montée en température ($10^\circ\text{C}/\text{min}$ pour le POM et $40^\circ\text{C}/\text{min}$ pour le PEEK) introduisant des températures de fusion T_f qui ne correspondent pas exactement aux conditions initiales de cristallisation. Pour le calcul de T_f° , ces points ne sont donc pas pris en compte.

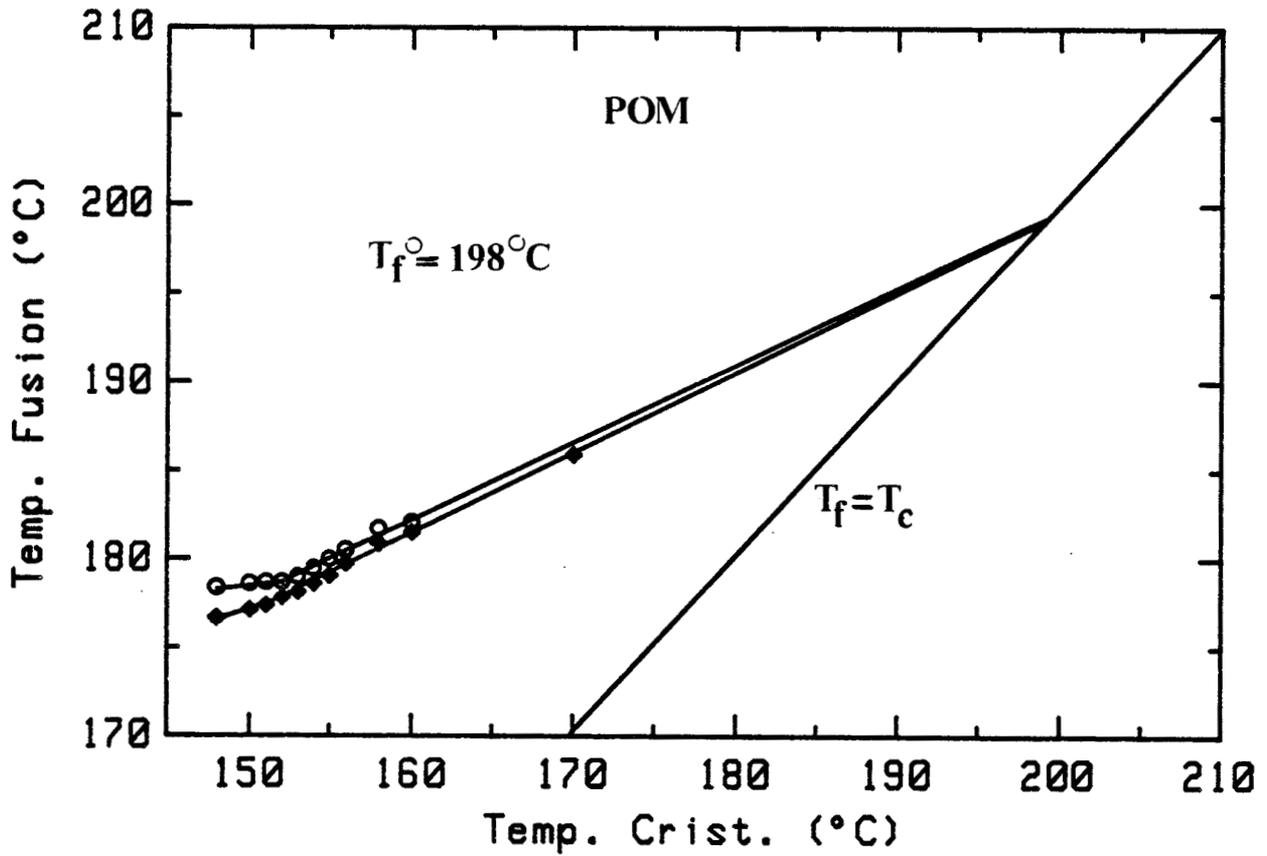


Figure III.2 : Détermination de T_f° pour le POM ($\dot{T} = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$). (\blacklozenge) $T_1 = 205^{\circ}\text{C}$, (\circ) $T_1 = 185^{\circ}\text{C}$

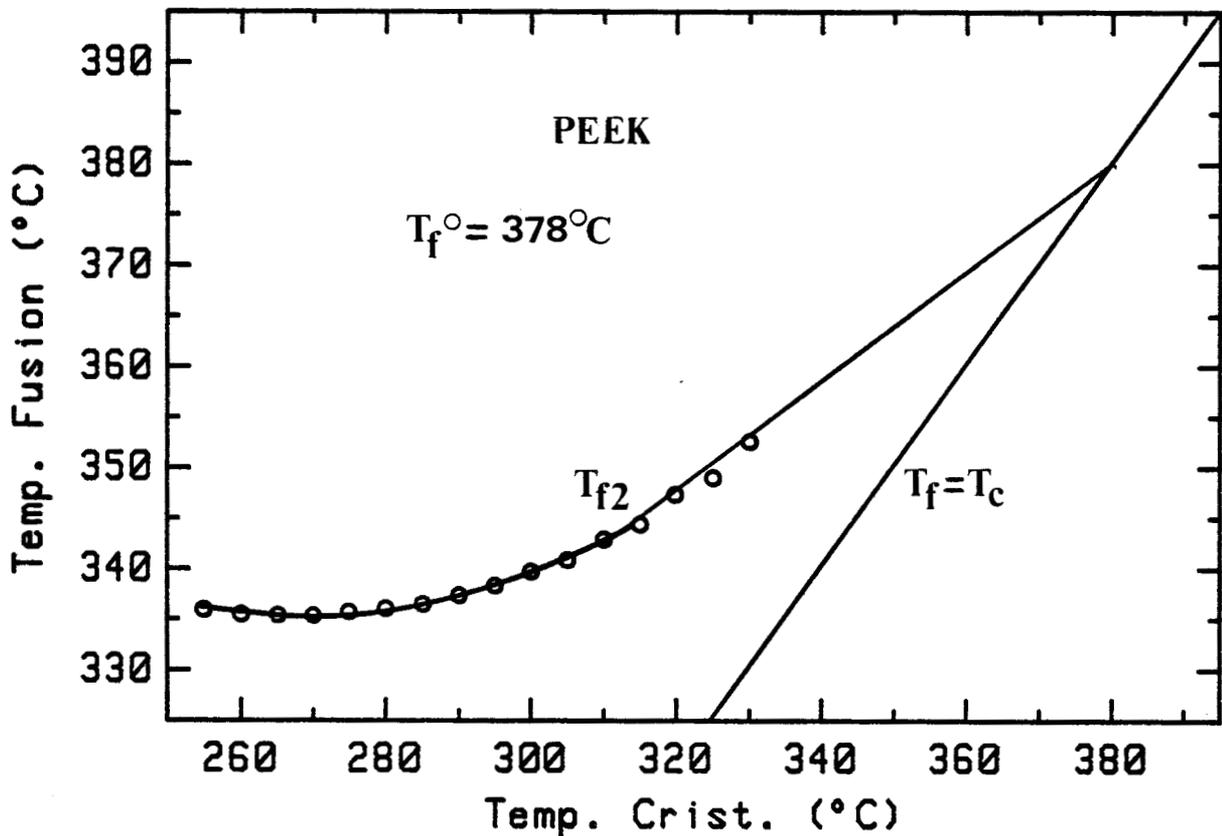


Figure III.3 : Détermination de T_f° pour le PEEK ($\dot{T} = 40^{\circ}\text{C}/\text{min}$). (\circ) $T_1 = 410^{\circ}\text{C}$

Nous avons relevé dans la bibliographie des valeurs de T_f° du poly(oxyméthylène) très proches de la nôtre, 203°C [54], 202°C [55] et 198,5°C [56].

En ce qui concerne le poly(éther éthercétone), Blundell et Osborn [16] ont obtenu 395°C par mesure des épaisseurs de lamelles cristallines. Par ailleurs, Lee et Porter [57], à partir d'une technique similaire à la nôtre dans un domaine de linéarisation [310°C - 330°C] obtiennent : $T_f^\circ = 389^\circ\text{C}$. Beaucoup plus récemment, Lee et al. [58] ont proposé $T_f^\circ = 384^\circ\text{C}$, à partir de mesure d'épaisseur de lamelles cristallines. Ces auteurs ont extrapolé la droite $T_f = f(1/l_c)$ à l'aide de la relation $T_f = \frac{T_{f1} + T_{f2}}{2}$ (T_{f1} : premier endotherme, T_{f2} : second endotherme).

3.1.2. Détermination de l'enthalpie de fusion à l'équilibre thermodynamique, ΔH_f°

Ce paramètre intrinsèque au matériau est déterminé par extrapolation linéaire de la droite $\Delta H_f = f(T_c)$ à la valeur limite : $T_c = T_f^\circ$. Conformément à la figure III.4, l'extrapolation à la valeur $T_c = 198^\circ\text{C}$ dans le cas du POM conduit à l'enthalpie d'équilibre thermodynamique de $\Delta H_f^\circ = 250 \text{ J/g} \pm 10 \text{ J/g}$, conforme à celles relevées dans la bibliographie : 230 J/g par Deneuille [54] et 251 J/g par Pelzbauer et al. [56].

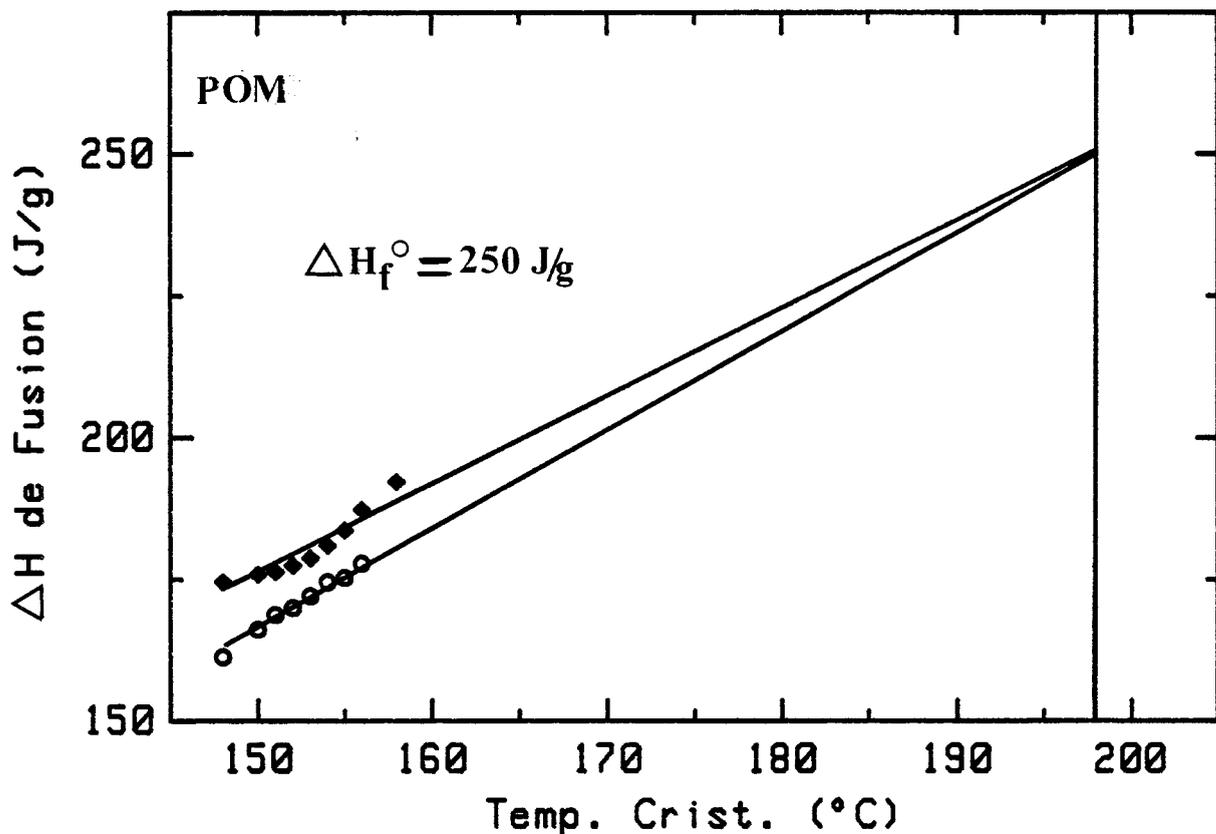


Figure III.4 : Détermination de ΔH_f° pour le POM. (♦) $T_1 = 205^\circ\text{C}$, (o) $T_1 = 185^\circ\text{C}$

Dans le cas du PEEK, cette détermination est très compromise par la présence d'un dédoublement du pic de fusion lié entre autre à un "processus de réorganisation" des domaines cristallins (cf. courbes III.5 et 6 et partie 3.1.3). Nous avons relevé dans la littérature des valeurs obtenus par d'autres techniques de 130 J/g [16] et 165 J/g [58], l'écart entre ces valeurs étant imputable au protocole d'extrapolation utilisé par leurs auteurs.

3.1.3. Interprétation sur la multiplicité des pics de fusion du PEEK

Dans le cas du PEEK, il nous a été impossible de déterminer une enthalpie de fusion à l'équilibre thermodynamique pour la raison suivante : après une cristallisation isotherme ou anisotherme (à partir de l'état fondu ou amorphe), on observe un dédoublement du pic de fusion (figures III.5 et III.6) qui est fonction du traitement thermique (bien plus marqué après une cristallisation isotherme qu'après une cristallisation anisotherme).

D'autre part, la valeur de T_{f1} (endotherme basse température) se situe systématiquement à environ $T_c + 10^\circ\text{C}$ et T_{f2} (endotherme haute température) à environ 340°C , ainsi :

- pour une cristallisation isotherme à 300°C , $T_{f1} \approx 312^\circ\text{C}$, $T_{f2} \approx 340^\circ\text{C}$,
- pour une cristallisation anisotherme ($\dot{T} = -15^\circ\text{C}/\text{min}$), $T_c = 295,5^\circ\text{C}$; $T_{f1} = 305^\circ\text{C}$, $T_{f2} \approx 340^\circ\text{C}$.

L'interprétation de ce phénomène fait l'objet de deux hypothèses principales :

- le matériau possède deux morphologies différentes,
- lors de la montée en température, il se produit un phénomène de fusion recristallisation suivi d'une fusion.

Les dédoublements des pics de fusion sont mentionnés pour divers polymères semi-cristallins, les poly(éther ester) copolymères [59], le poly(styrène) isotactique [60], le poly(éthylène téréphtalate) [61],...

En ce qui concerne le PEEK, de nombreux articles traitent de ce phénomène, mais les interprétations et conclusions qui en résultent ne sont pas unanimes. En tenant compte des approches expérimentales relevées dans la bibliographie, nous avons réalisé des cycles thermiques à une température T_1 constante (385°C pendant 180 secondes). Puis, nous décrirons les résultats de nos différents cycles et traitements thermiques, que nous tenterons d'interpréter à la lueur des résultats publiés par ailleurs.

Les paramètres de ce travail sont les suivants :

- variation de la vitesse de chauffe après une cristallisation isotherme ou anisotherme,
- variation de la température de cristallisation,
- variation du temps de cristallisation (isotherme),
- couplage entre la variation du temps de cristallisation et de la vitesse de chauffe.

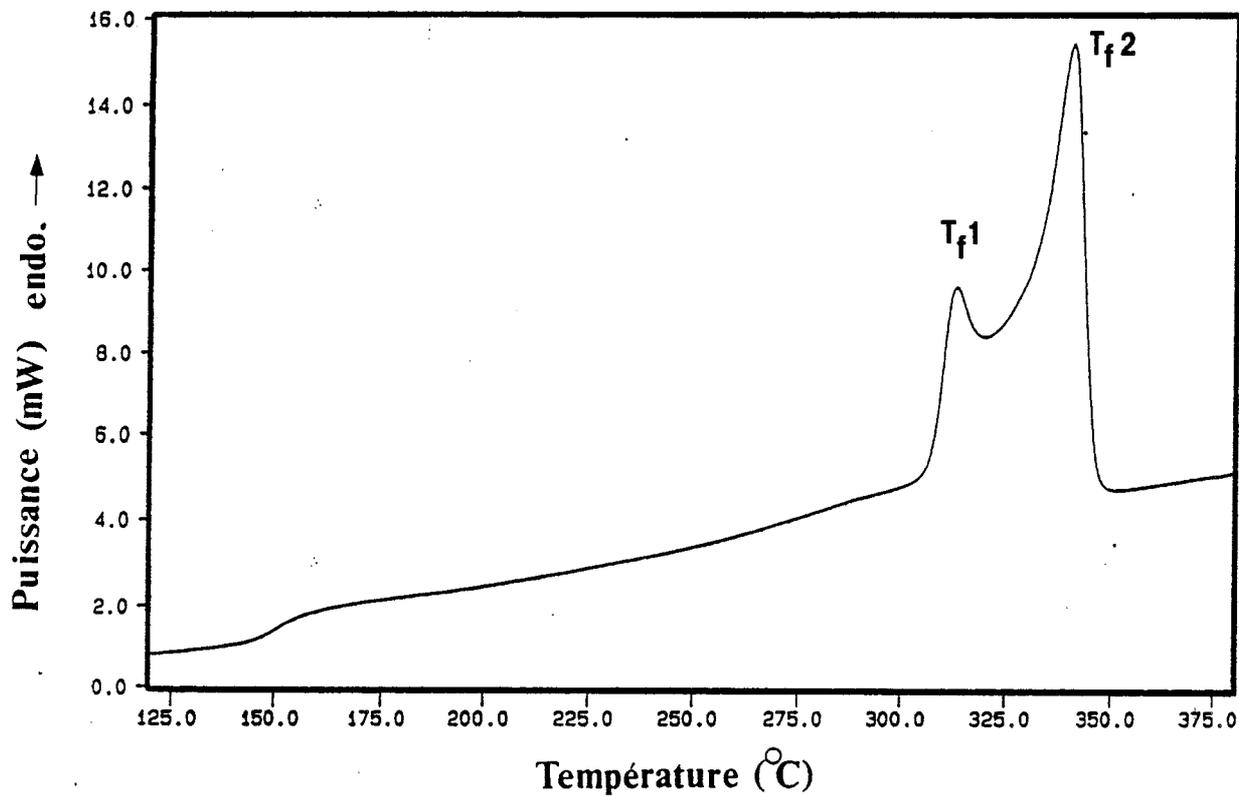


Figure III.5 : Thermogramme de chauffe DSC du PEEK après une cristallisation isotherme à 300°C ($\dot{T} = 40^\circ\text{C}/\text{min}$).

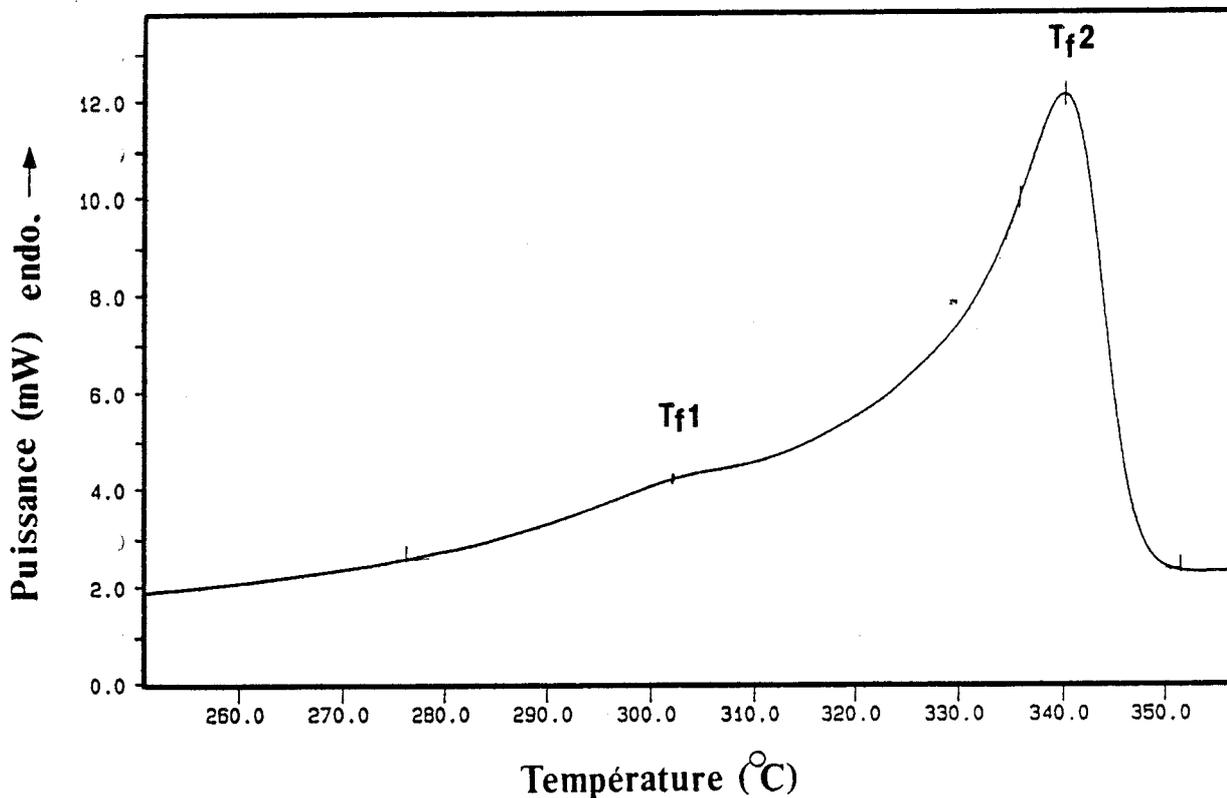
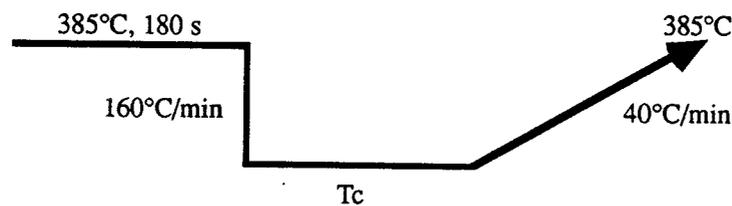


Figure III.6 : Thermogramme de chauffe DSC du PEEK après une cristallisation anisotherme à $-15^\circ\text{C}/\text{min}$ ($\dot{T} = 40^\circ\text{C}/\text{min}$).

Tableau III.1 : Températures de fusion T_{f1} et T_{f2} après différentes températures de cristallisation isotherme ($\dot{T} = 40^\circ\text{C}/\text{min}$).

T_c	T_{f1}	T_{f2}
295°C	305,2°C	338,5°C
300°C	310,6°C	339,5°C
305°C	315,5°C	340,7°C
310°C	320,5°C	342,3°C
315°C	325,8°C	344,2°C



Le tableau III.1 traduit les valeurs de T_{f1} et T_{f2} pour des températures de cristallisation comprises entre 295°C et 315°C (le temps de cristallisation est obtenu lorsque le flux thermique enregistré avec le temps est constant). On remarque que les valeurs de T_{f1} sont égales à $T_c + 10^\circ\text{C}$ pour une vitesse de chauffe de 40°C/min. D'autre part, dans ce domaine de température de cristallisation, le taux de cristallinité est constant et est égal à 29%.

Ces résultats sont en parfait accord avec ceux relevés dans la littérature [62] [16]. Ce phénomène ($T_{f1} \approx T_c + 10^\circ\text{C}$) apparaît aussi après une cristallisation froide (à partir de l'état amorphe) comme le montre Cebe [62] qui par des recuits successifs à différentes températures, fait apparaître ainsi des pics de fusion à $T_r + 10^\circ\text{C}$ (figure III.7).

Afin d'examiner l'hypothèse d'une double morphologie, nous avons analysé par SAXS (diffraction des rayons X aux petits angles) et par WAXS (diffraction des rayons X aux grands angles) un échantillon cristallisé à $T_c = 275^\circ\text{C}$ qui ne révèlent qu'une seule structure cristalline (une taille de lamelles, une seule maille cristalline) (figure III.8).

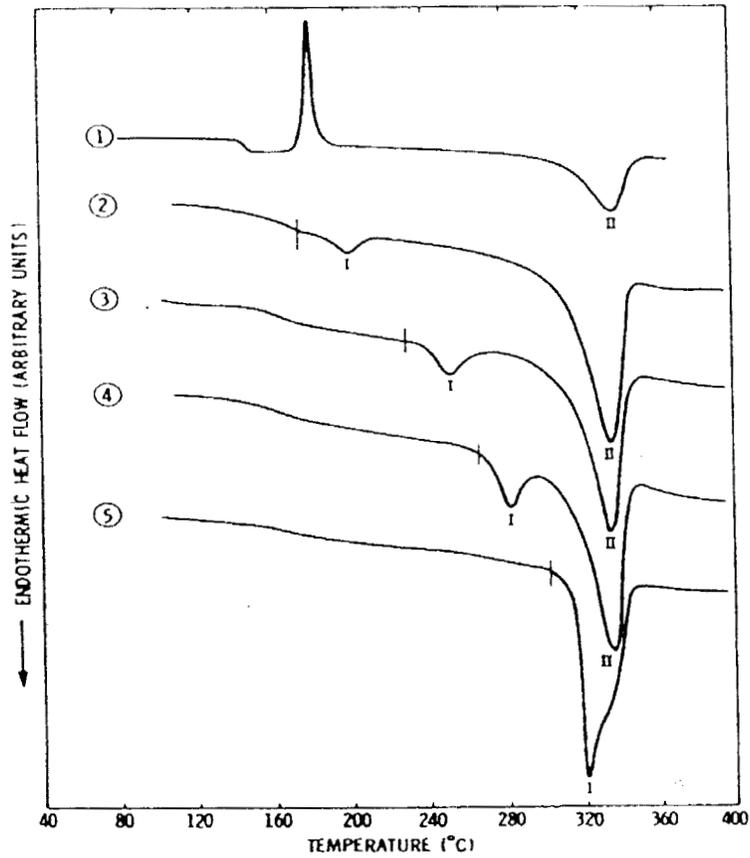


Figure III.7 : Réponse endothermique du PEEK à 20°C/min pour les traitements thermiques suivants: (1) trempé, (2) recuit à 176°C pendant 24 heures, (3) à (5) recuit à 176°C pendant 24 heures, plus (3) un recuit à 230°C (24 h), (4) un recuit à 266°C (24 h), (5) un recuit à 305°C (24 h) (Cebe [62]).

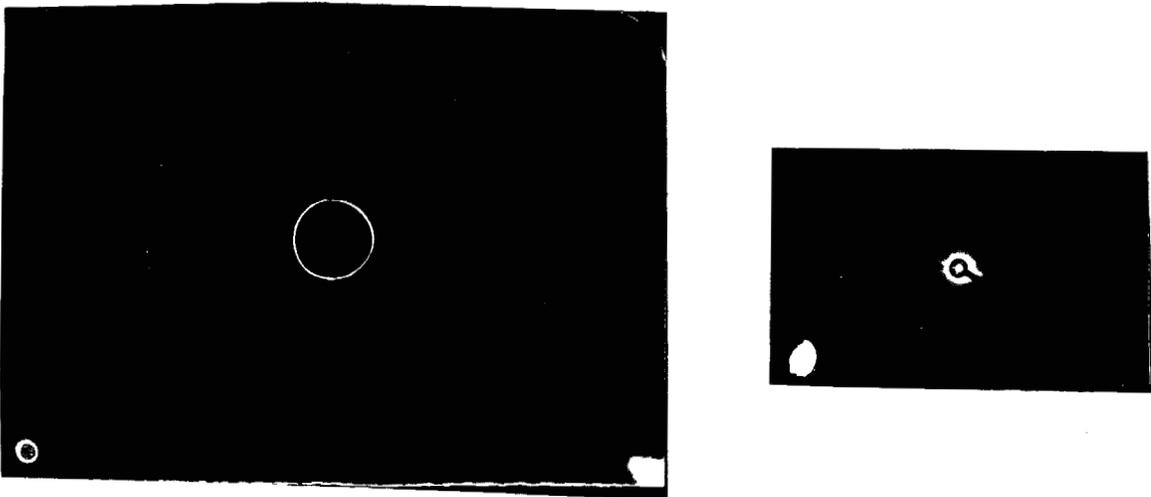


Figure III.8 : Clichés WAXS et SAXS pour un échantillon cristallisé à $T_c = 275^\circ\text{C}$

D'autre part, le tableau III.2 reporte les valeurs de T_{f1} pour différentes vitesses de chauffe résultant de cristallisations isothermes complètes ou incomplètes. Nous observons que T_{f1} augmente et T_{f2} diminue, lorsque la vitesse de chauffe augmente. Un résultat similaire est obtenu après une cristallisation anisotherme (tableau III.3). On peut noter que pour les faibles vitesses de chauffe ($\dot{T} < 5^\circ\text{C}/\text{min}$ pour les cristallisations isothermes, et $\dot{T} < 10^\circ\text{C}/\text{min}$ pour les cristallisations anisothermes), le thermogramme ne présente qu'un seul endotherme situé à T_{f2} (figure III.9).

Tableau III.2 : Températures de fusion T_{f1} et T_{f2} après des cristallisations isothermes complètes ou incomplètes en fonction de la vitesse de chauffe \dot{T} .

Vitesse de chauffe, \dot{T} ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	Cristallisation complète $T_c = 290^\circ\text{C}$ ($t_c = 360$ s)		Cristallisation complète $T_c = 307^\circ\text{C}$ ($t_c = 600$ s)		Cristallisation incomplète $T_c = 307^\circ\text{C}$ ($t_c = 300$ s)	
	T_{f1} ($^\circ\text{C}$)	T_{f2} ($^\circ\text{C}$)	T_{f1} ($^\circ\text{C}$)	T_{f2} ($^\circ\text{C}$)	T_{f1} ($^\circ\text{C}$)	T_{f2} ($^\circ\text{C}$)
1	—	343,6	—	345,5	—	345,5
5	297,2	340,9	317,1	343,1	—	343,4
10	297,6	339,8	318,2	342,4	317,1	342,9
20	298,5	338,3	320,2	342,5	319,0	342,3
40	300,2	337,2	321,7	342,5	321,0	342,1
60	301,7	336,6	323,4	342,5	322,0	342,0

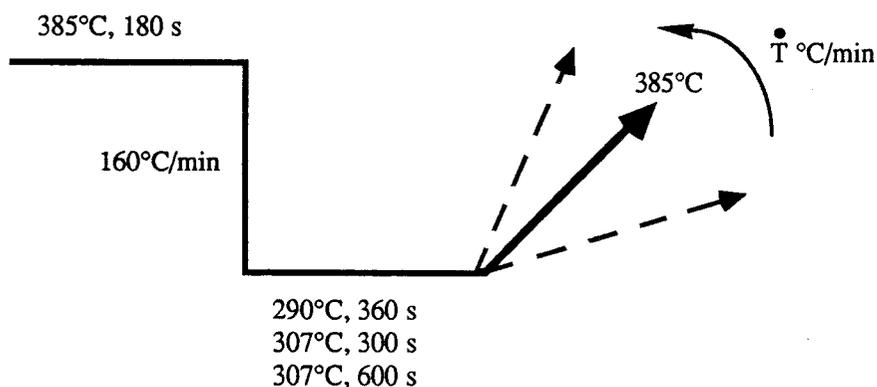


Tableau III.3 : Températures de fusion T_{f1} et T_{f2} après des cristallisations anisothermes en fonction de la vitesse de chauffe \dot{T} .

Vitesse de chauffe ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$), \dot{T}	$T_c(^{\circ}\text{C})$	ΔH_c (J/g)	T_{f1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{f2} ($^{\circ}\text{C}$)
2	289,1	38,0		343,6
5	289,1	37,0		341,6
10	289,1	37,8		340,5
20	289,1	37,6	292,4	339,1
40	289,2	36,9	293,4	337,7
60	289,3	37,4	294,7	336,7

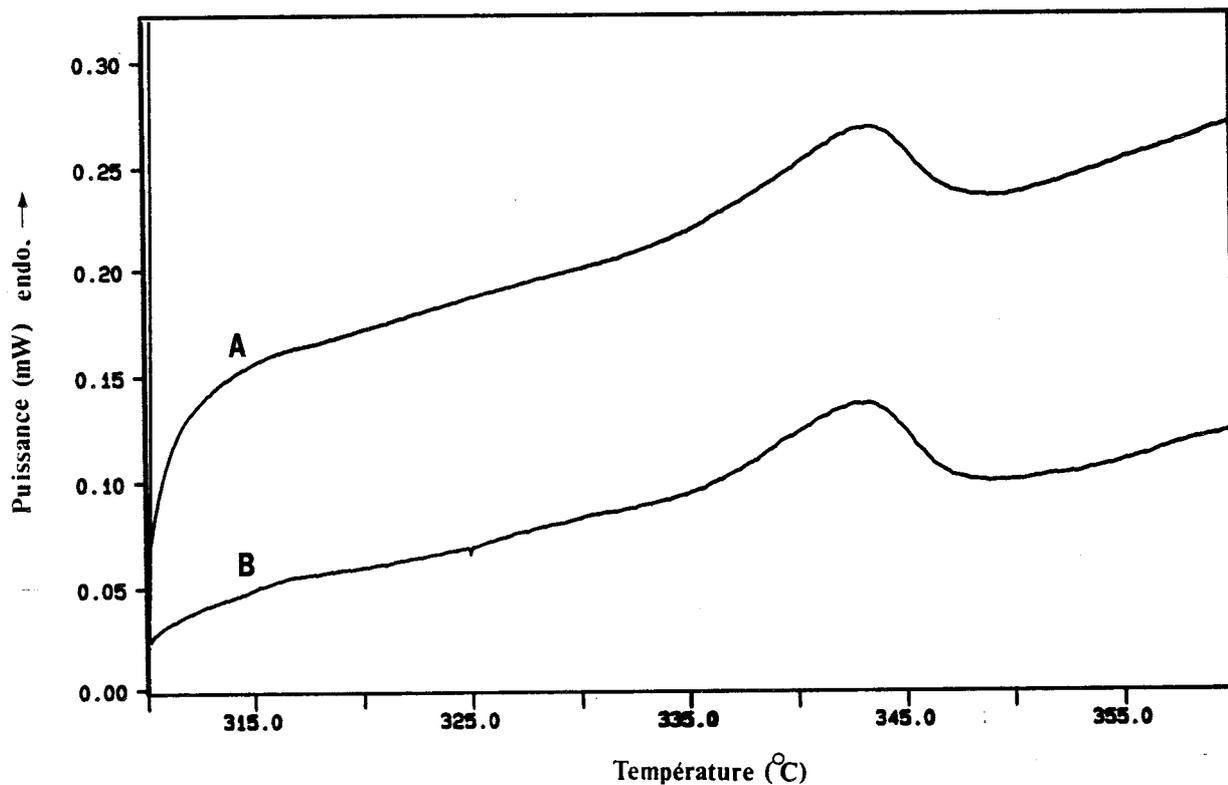
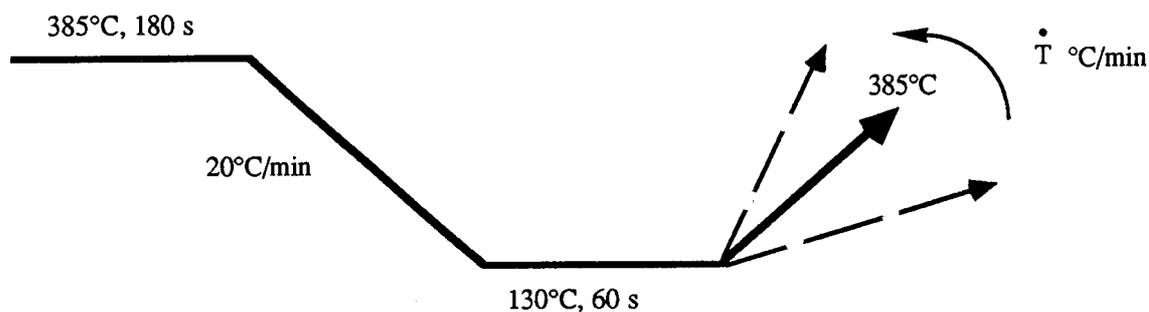


Figure III.9 : Thermogramme de fusion à $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ après une cristallisation isotherme à 307°C .
 (A) pendant 300 secondes (5 min) (cristallisation incomplète)
 (B) pendant 600 secondes (10 min) (cristallisation complète).

Le tableau III.4 et la figure III.10 décrivent l'évolution des positions et proportions des endothermes T_{f1} et T_{f2} en fonction du temps de cristallisation à 315°C. Pour des temps de cristallisation inférieurs à 15 min, un seul endotherme est observé, et pour $t_c > 15$ min, l'endotherme T_{f1} croît régulièrement avec t_c .

Après cette brève description de résultats expérimentaux, nous allons préciser et argumenter les deux hypothèses telles qu'elles sont données par la bibliographie en les confrontant à nos résultats. La première hypothèse (deux types de morphologies ou de cristaux) proposée notamment par Basset et al. [63] s'appuie sur les explications suivantes :

- il existe deux morphologies différentes, car une réorganisation cristalline durant la chauffe ne peut être qu'un phénomène limité qui ne peut expliquer la présence de deux endothermes,
- les cristaux formés en premier possèdent le pic de fusion le plus élevé (T_{f2}) alors que le pic T_{f1} correspondrait à une cristallisation secondaire de cristaux de faible stabilité thermique décrite par une fusion à $T_c + 10^\circ\text{C}$.

La seconde hypothèse (phénomène de fusion-réorganisation) est défendue par de nombreux auteurs. En 1987, Blundell [64] fait paraître un travail de synthèse en apportant les conclusions suivantes à l'aide d'observations par AED et par WAXS :

- la valeur T_{f1} est fonction de la température de recuit, alors que T_{f2} reste inchangée,
- une augmentation de la vitesse de chauffe augmente la valeur de T_{f1} et déplace vers les basses températures le pic T_{f2} ,
- le degré de perfection cristalline (X_c) augmente lorsque la température de recuit est supérieure à la précédente,
- la longue période l ($l = l_a + l_c$) augmente lorsque la température de recuit croît (figure II-7).

Ces différents points sont représentatifs selon Blundell [64], d'une seule morphologie et d'un phénomène de fusion réorganisation. La valeur T_{f2} représente alors le maximum du processus de fusion-recristallisation.

Tableau III.4 : Températures de fusion T_{f1} et T_{f2} en fonction du temps de cristallisation isotherme ($T_c = 315^\circ\text{C}$)

Temps de cristallisation (s)	T_{f1} ($^\circ\text{C}$)	T_{f2} ($^\circ\text{C}$)	Taux de transformation en %
180 (3 min)	—	344,8	0,3
420 (7 min)	—	344,4	32,9
900 (15 min)	324,1	344,7	96,6
1800 (30 min)	325,0	344,9	100,0
7200 (2 heures)	326,4	345,1	100,0
21600 (6 heures)	327,4	345,2	100,0
28800 (8 heures)	327,8	345,3	100,0
81000 (22 h 30 min)	329,9	346,0	100,0
162000 (45 heures)	331,9	346,3	100,0
518400 (6 jours)	337,0	347,0	100,0

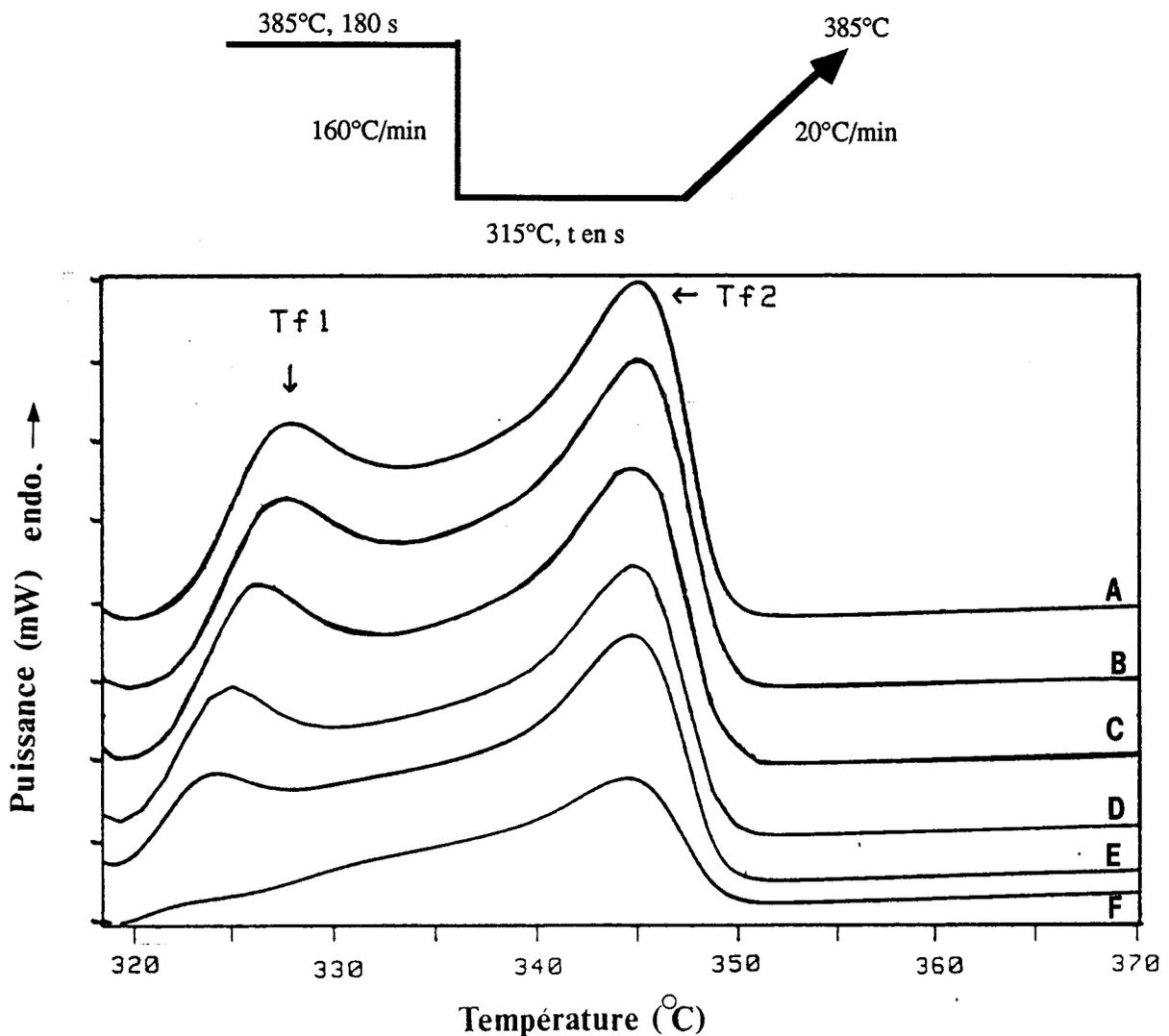


Figure III.10 : Thermogramme de fusion à $20^\circ\text{C}/\text{min}$ après une cristallisation isotherme à 315°C pendant : (A) 480 min, (B) 360 min, (C) 120 min, (D) 30 min, (E) 15 min, (F) 7 min.

La première hypothèse ne peut à elle seule expliquer les résultats suivants :

- une seule structure cristalline est observée par rayons X, (figure III.8).
- les deux endothermes se rapprochent lorsque la vitesse de chauffe augmente (tableaux III.2 et III.3). S'il y avait deux structures stables correspondant à deux tailles de lamelles, les endothermes seraient équidistants quelle que soit la vitesse de chauffe,
- pour les faibles vitesses de chauffe, on observe un endotherme unique (tableaux III.2 et III.3, figure III.9) correspondant vraisemblablement à T_{f2} .

La seconde hypothèse (fusion-recristallisation) ne permet pas non plus d'expliquer totalement les résultats obtenus :

- le dédoublement des pics de fusion est présent même à grande vitesse de chauffe ($\dot{T} = 60^\circ\text{C}/\text{min}$) (figure III.11),
- le premier endotherme n'est pas enregistré pour un temps inférieur à environ 50 % de la transformation cristalline (tableau III.4 et figure III.10).

Un dernier élément doit être pris en compte :

Le premier endotherme apparaît pour des fractions volumiques transformées supérieures à environ 50 % ; or il s'agit comme nous le verrons ultérieurement de la valeur à laquelle s'effectue une rupture de pente des droites d'Avrami et d'Ozawa, ce phénomène étant lié sans aucun doute à une modification du processus de cristallisation. Comme aucune interprétation n'est décisive, nous sommes amenés à partir de nos résultats expérimentaux (cristallisation haute température à partir de l'état fondu), à proposer une combinaison des deux hypothèses avec les interprétations suivantes :

a) *Interprétation de l'évolution de T_{f1} et T_{f2} avec la vitesse de chauffe \dot{T}*

L'augmentation de T_{f1} est attribué à l'effet de retard à la fusion. La diminution de T_{f2} s'explique par une diminution du temps de recristallisation lorsque \dot{T} augmente. La présence de deux endothermes pour des vitesses de chauffe élevées (tableaux III.2 et III.3, figure III.12) semble refléter l'existence d'au moins deux structures. Il paraît peu vraisemblable qu'une vitesse de chauffe élevée induise une réorganisation cristalline suffisamment importante pour provoquer l'endotherme T_{f2} .

b) *Interprétation sur l'absence d'endotherme T_{f1} pour les faibles vitesses de chauffe \dot{T} (tableaux III.2 et III.3) et sur la faible intensité de l'endotherme T_{f1} pour des cristallisations anisothermes (figure III.6)*

Lorsque $\dot{T} < 5^\circ\text{C}/\text{min}$ pour des cristallisations isothermes (ou $\dot{T} < 10^\circ\text{C}/\text{min}$ pour des cristallisations anisothermes), un seul et large endotherme est observé dont le sommet correspond à T_{f2} . Dans le cas des faibles vitesses de chauffe, aucun des deux processus

(fusion ou recristallisation) n'est prépondérant sur l'autre ; nous observons alors un large endotherme.

Une cristallisation anisotherme réalisée à $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ n'induit pas un phénomène de recuit aussi important qu'une cristallisation isotherme. Comme nous l'avons déjà décrit, l'amplitude de T_{f1} est liée au temps de cristallisation, la figure III.6 montre bien un sommet à T_{f1} de très faible amplitude.

c) *Interprétation de l'amplitude de T_{f1} en fonction du temps de cristallisation*

Le tableau III.2 montre une diminution de la valeur T_{f1} lorsque la cristallisation est incomplète. Mais cette observation est sans doute liée à l'amplitude du premier endotherme T_{f1} qui est inférieure et contribue donc à une diminution de la valeur T_{f1} (figures III.11 et III.12). Les courbes en pointillées sur les figures III.11 et III.12 représentent le flux transitoire entre un mode isotherme et un mode anisotherme ; ce phénomène est inhérent à l'appareillage.

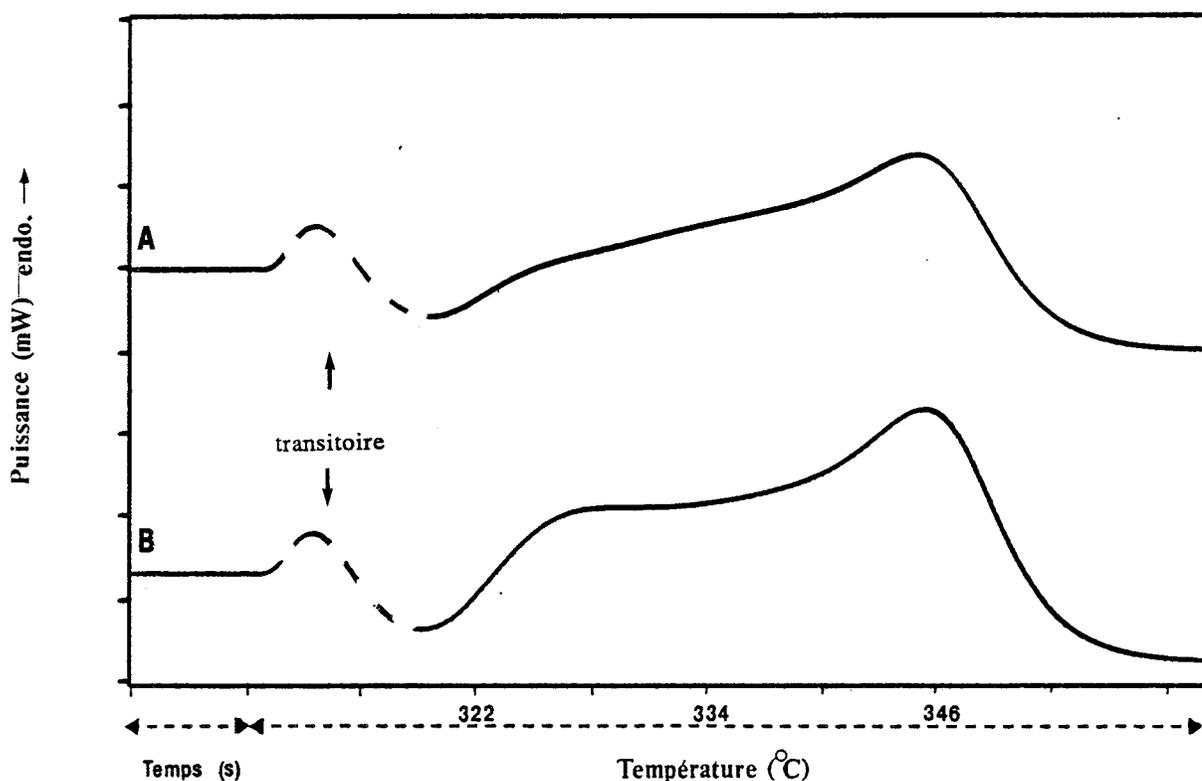


Figure III.11 : Thermogramme de fusion à $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$ après une cristallisation isotherme à 307°C
 (A) pendant 300 secondes (5 min) (cristallisation incomplète)
 (B) pendant 600 secondes (10 min) (cristallisation complète).

D'autre part, la figure III.9 représente un thermogramme de fusion à $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. La courbe (A) est consécutive à une cristallisation incomplète. La croissance du flux thermique entre 307°C et 315°C correspond à la fin du pic de cristallisation isotherme. Le phénomène de cristallisation lors de la chauffe est donc tout à fait réaliste.

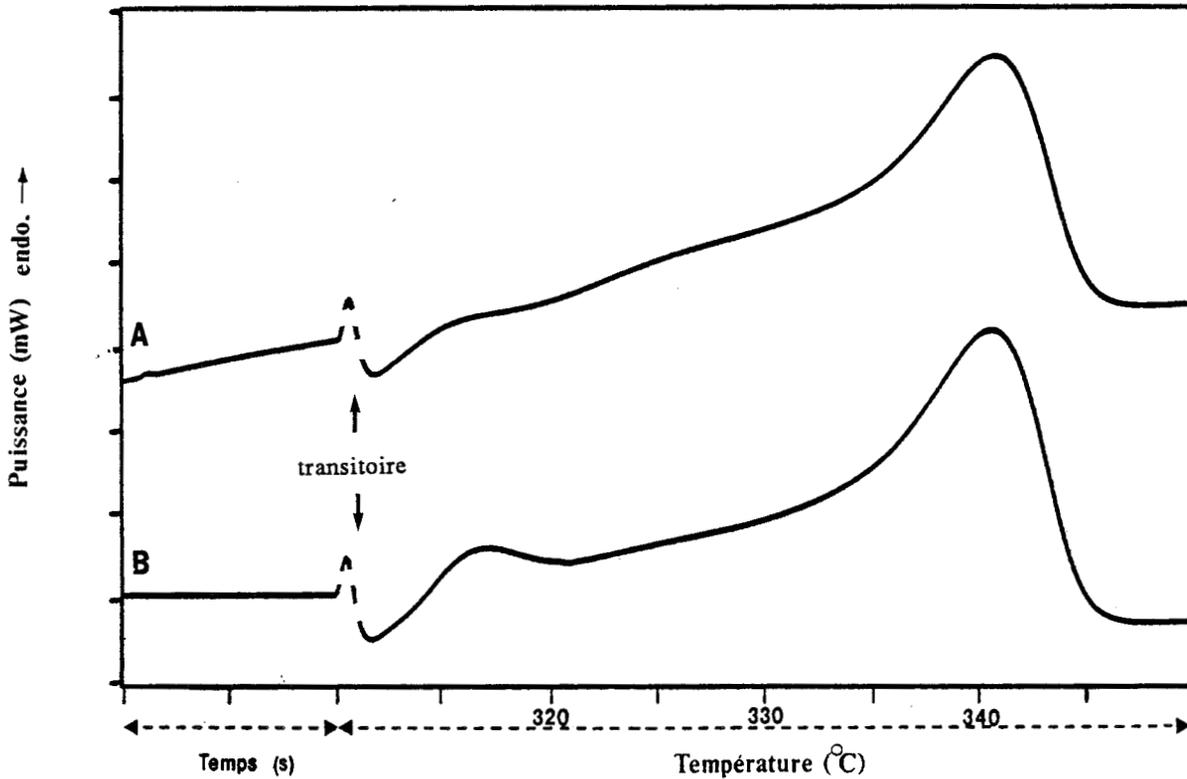


Figure III.12 : Thermogramme de fusion à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ après une cristallisation isotherme à 307°C .
 (A) pendant 300 secondes (5 min) (cristallisation incomplète)
 (B) pendant 600 secondes (10 min) (cristallisation complète).

L'amplitude de l'endotherme T_{f1} (figure III.10) est d'autant plus importante que le temps de cristallisation isotherme est grand.

Comme précédemment, le pic T_{f1} se déplace vers les hautes températures lorsque son amplitude augmente soit pour des temps de recuit de plus en plus importants (figure III.10 et tableau III.4). S'il est bien connu que le sommet d'un pic mesuré par AED se décale sur l'échelle des températures, il semble peu probable que seul ce phénomène inhérent à la mesure soit à l'origine d'une variation de 13°C (tableau III.4). En effet dans des variations d'amplitude de pic tout à fait comparables le pic T_{f2} augmente d'environ $2,5^{\circ}\text{C}$. Il semble donc que l'augmentation de la valeur T_{f1} en fonction du temps de recuit soit liée à :

- l'augmentation de la taille des lamelles cristallines,
- l'augmentation de l'amplitude du pic de fusion.

De plus, pour des cristallisations incomplètes ($\alpha_c < 0,4$) où un seul endotherme apparaît et le comportement à la cristallisation (cinétique de cristallisation) est unique (chap.3.2.). Puis pour des $\alpha_c > 0,5$, le pic T_{f1} apparaît, et une rupture de pente des droites d'Avrami et d'Ozawa est observée (figures III.36 et III.37). Ces deux phénomènes, impossibles à dissocier, pourraient s'expliquer par une cristallisation secondaire provoquant la croissance de lamelles de faibles épaisseurs et/ou de structures imparfaites.

Interprétations de ces phénomènes

Au terme de ces différentes remarques, ils semblent que les deux hypothèses soient nécessaires pour interpréter complètement les résultats expérimentaux :

- l'endotherme T_{f2} est lié aux cristaux les plus larges qui cristallisent en premier et à des cristaux qui se sont réorganisés durant la chauffe ;
- l'endotherme T_{f1} correspondrait à des lamelles liées à la cristallisation secondaire et sensibles au recuit. Elles sont instables et fondent dès $T_c + 10^\circ\text{C}$;
- entre T_{f1} et T_{f2} , un phénomène de fusion-réorganisation important apparaît.

Cette interprétation est très proche de celle proposée par Cheng et Wunderlich [65]. Une autre interprétation très proche de la première serait aussi possible en supposant un thermogramme à deux endothermes se décomposant ainsi :

- un large endotherme aplati entre $(T_c + 10^\circ\text{C})$ et $(T_f - 15^\circ\text{C})$ correspondant à une distribution importante de taille des lamelles cristallines,
- un exotherme correspondant à la réorganisation.

La somme de ces deux pics donnerait alors un thermogramme à deux endothermes. Ainsi, dès $T_c + 10^\circ\text{C}$ il y aurait fusion des premiers cristaux instables, puis recristallisation durant la chauffe. La résultante de ces deux processus donnerait un endotherme puis grossièrement une ligne de base, jusqu'à la température $(T_f - 15^\circ\text{C})$ où la réorganisation devient de plus en plus difficile, le phénomène de fusion (déjà important en amplitude) l'emporte.

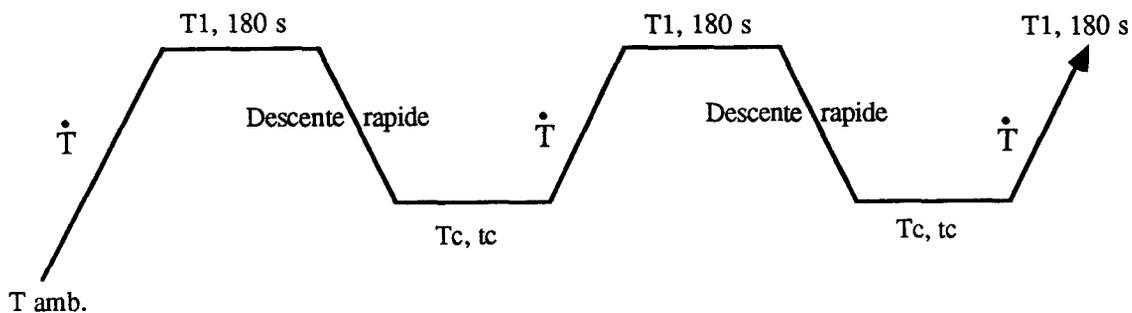
3.2. Etude de la cristallisation isotherme en fonction de T_1 , Théorie d'Avrami

Cette partie est consacrée à l'influence de la température de traitement à l'état fondu sur le processus de germination lors d'une cristallisation isotherme. L'expérimentation sera conduite par analyse enthalpique différentielle (AED) et par microscopie optique en transmission. Nous déterminerons notamment, à l'aide de la théorie d'Avrami, la géométrie de croissance de la sur-structure cristalline pour chacun des deux matériaux. Ainsi, nous formulerons les limites des techniques utilisées pour l'interprétation de certains résultats.

Des cycles thermiques sont effectués sur le POM et sur le PEEK selon les conditions opératoires décrites figure III.13. La détermination des bornes d'intégration du pic de cristallisation isotherme ont été déterminées ainsi :

- le temps initial correspond au début du pic de cristallisation,
- le temps final est pris lorsque la puissance dissipée par le polymère en cours de cristallisation devient nulle avec le temps.

Afin de s'assurer que le matériau n'a subi aucune dégradation, le dernier cycle thermique est réalisé dans les mêmes conditions opératoires que le premier. Si les thermogrammes ne se superposent pas, c'est qu'il y a dégradation et la série de tests est donc non valable.



	T_1 (°C)	T_c (°C)	\dot{T} (°C/min)
POM	185 °C	148°C	20°C/min
	et 205°C	à 160°C	
PEEK	365°C	295°C	40°C/min
	et 410°C	à 315°C	

Figure III.13 : Cycles thermiques pour les cristallisations isothermes

Les pics de cristallisation isotherme sont interprétés selon la théorie d'Avrami (cf. chap. 2.2.4.1) :

$$f_v(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (17)$$

où :

$f_v(t)$ = fraction volumique transformée

t = temps en seconde

n et k = coefficients d'Avrami

L'intégration partielle du pic de cristallisation, en fonction du temps, nous donne la fraction massique transformée $f_m(t)$ qui est reliée à la fraction volumique $f_v(t)$ par la relation (18) :

$$f_v = \frac{b f_m}{(1 - (1 - b) f_m)} \quad (18)$$

avec : $b = \frac{d_a}{d_c}$

d_a : densité du polymère 100 % amorphe, $d_a = 1,215$ pour le POM et $d_a = 1,265$ pour le PEEK

d_c : densité du polymère 100 % cristallin, $d_c = 1,491$ pour le POM et $d_c = 1,320$ pour le PEEK.

Ces valeurs de densité d_a et d_c sont déterminées à température ambiante, pour plus de précision, il serait nécessaire d'effectuer des calculs avec des valeurs de d_a et d_c à la température T_c .

Les coefficients de l'équation n et k sont alors déduits par régression linéaire de la courbe $\ln(-\ln(1 - f_v)) = f(\ln t)$ de pente n et d'ordonnée à l'origine $\ln k$.

L'interprétation des différents résultats s'articule en trois paragraphes : l'interprétation des coefficients n et k pour chacun des deux matériaux puis une comparaison entre les deux matériaux sur l'influence de T_1 .

Résultats et interprétations du coefficient n pour le POM

Dans le cas du POM, le coefficient d'Avrami n , a une valeur sensiblement constante quelles que soient les températures de cristallisation isothermes (T_c) et de traitement à l'état fondu (T_1) dans le domaine de température étudié [150°C - 156°C] (tableau III.5). La valeur moyenne calculée, $n = 2,5$, est en accord avec celles relevées par d'autres auteurs [66]. Compte tenu de la structure sphérolitique observée au microscope (figure III.14) et décrite par ailleurs [66] [54], nous pouvons conclure, soit à une germination initiale conduisant à la formation de sphérolites tronqués, soit à un processus de croissance contrôlé par diffusion (tableau II.3).

La seconde hypothèse n'est pas viable car la croissance mesurée par microscopie optique (le protocole expérimental est décrit dans l'annexe 2) est proportionnelle à t et non à \sqrt{t} [66] (figure III.15). L'utilisation d'échantillons de faibles épaisseurs ($e < 300 \mu\text{m}$) semble être à l'origine de cette diminution de la valeur du n [33]. Les sphérolites, de diamètre important (100 à 200 μm) sont vraisemblablement tronqués.

Le processus de cristallisation du POM est donc engendré par une germination initiale suivie d'une croissance de type sphérolitique conformément au tableau II.3.

Tableau III.5 : Coefficients n et k de l'équation d'Avrami pour le POM et le PEEK

POM

Tc	T1 = 185°C			T1 = 205°C		
	n	k	t (s)	n	k	t (s)
150°C			54			63
151°C				2,3	$2,25 \cdot 10^{-5}$	97
152°C	2,3	$1,36 \cdot 10^{-5}$	127	2,4	$6,14 \cdot 10^{-6}$	138
154°C	2,6	$2,05 \cdot 10^{-7}$	349	2,6	$1,12 \cdot 10^{-7}$	420
156°C	2,6	$1,37 \cdot 10^{-8}$	1035	2,7	$3,39 \cdot 10^{-9}$	1275

PEEK

Tc	T1 = 365°C			T1 = 410°C		
	n	k	t (s)	n	k	t (s)
295°C				3,0 2,3	$1,7 \cdot 10^{-5}$ $3,3 \cdot 10^{-4}$	21
300°C	2,9 2,0	$4,5 \cdot 10^{-5}$ $6,1 \cdot 10^{-4}$	28	3,4 2,4	$8,3 \cdot 10^{-6}$ $3,7 \cdot 10^{-5}$	38
305°C	3,0 2,2	$2,3 \cdot 10^{-6}$ $6,8 \cdot 10^{-5}$	50	3,5 2,5	$8,3 \cdot 10^{-7}$ $6,8 \cdot 10^{-8}$	80
310°C	3,1 2,4	$1,0 \cdot 10^{-7}$ $6,8 \cdot 10^{-6}$	98	3,3 2,4	$3,0 \cdot 10^{-8}$ $2,5 \cdot 10^{-6}$	152
315°C	3,0 2,2	$3,0 \cdot 10^{-8}$ $3,0 \cdot 10^{-6}$	230	3,3 2,4	$1,2 \cdot 10^{-9}$ $1,8 \cdot 10^{-7}$	403

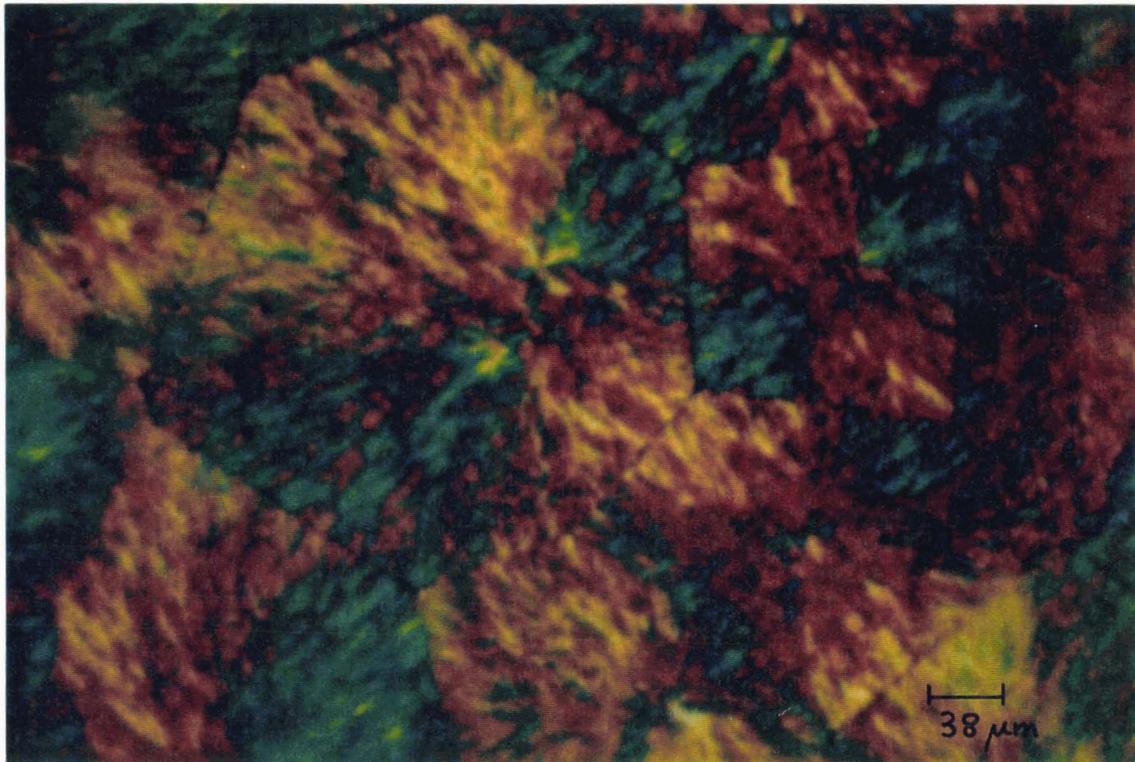


Figure III.14 : Structure sphérolitique du poly(oxyméthylène) $T_c = 150^\circ\text{C}$, $T_1 = 205^\circ\text{C}$

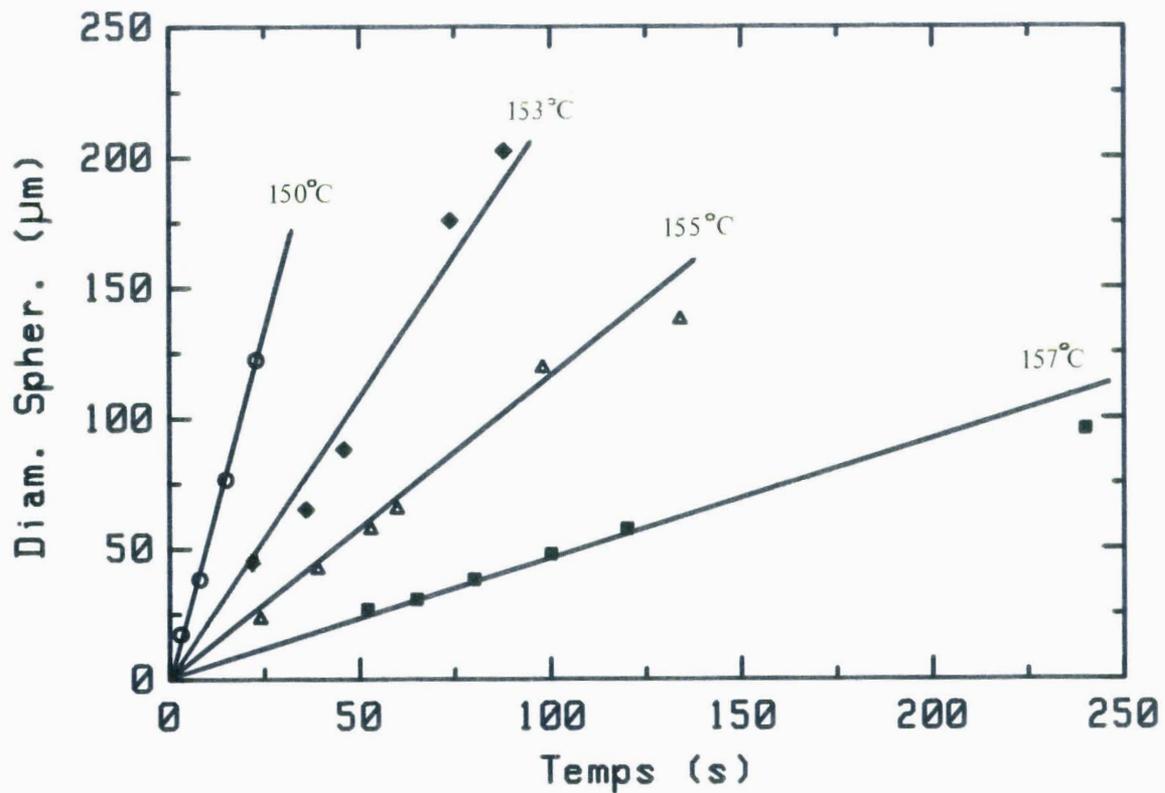


Figure III.15 : Evolution du diamètre des sphérolites de poly(oxyméthylène) en fonction du temps

Résultats et interprétations du coefficient n pour le PEEK

Dans le cas du PEEK, le coefficient d'Avrami, n , est également indépendant de la température de cristallisation (dans le domaine étudié [295°C - 315°C]) et est égal à 3 pour $T_1 = 365^\circ\text{C}$ et 3,3 pour $T_1 = 410^\circ\text{C}$ (tableau III.5). Néanmoins, selon la figure III.16, nous observons pour chaque droite d'Avrami une rupture de pente correspondant à une fraction transformée f_v de l'ordre de 0,45. Ce phénomène observé par de nombreux auteurs [17] pourrait être attribué à un mécanisme de cristallisation secondaire qui n'est pas pris en compte par la théorie d'Avrami.

D'après le tableau II.3, la valeur $n = 3$ est corrélée à une structure sphérolitique engendrée par une germination initiale, conformément aux résultats relevés dans la bibliographie [17] [53]. Cependant, des valeurs plus faibles de n ont été publiées [67] [68] ($n_1 = 2,4$ et $n_2 = 1,5$). Vélisaris et Seferis [67] ont proposé une germination sporadique suivie d'une croissance sphérolitique contrôlée par diffusion (pour le premier mécanisme, $n = 2,4$). Comme dans le cas du POM, une croissance des entités contrôlée par un processus de diffusion ne semble être guère réaliste puisque celle-ci est une fonction linéaire du temps (figure III.17).

Pour le PEEK, nous pouvons donc conclure, pour $f_v < 0,45$, à un processus de germination initiale suivi d'une croissance sphérolitique.

Nous avons vu qu'à partir des interprétations sur la valeur du coefficient n , la théorie d'Avrami n'est pas suffisante pour une détermination des phénomènes de germination-croissance. La microscopie optique a permis de lever l'ambiguïté pour chacun des deux matériaux. Comme de nombreux polymères, le POM et le PEEK possèdent une structure sphérolitique.

Influence de la température de traitement à l'état fondu T_1 , sur la cinétique de cristallisation isotherme dans le cas des deux polymères.

Une première remarque s'applique tout d'abord à la forme des pics de cristallisation. Pour les deux polymères et quelle que soit la température de cristallisation T_c , le pic de cristallisation est de moindre amplitude (en flux thermique) et est déplacé dans le temps lorsque la température T_1 augmente (figures III.18 et III.19). Par conséquent, la vitesse de cristallisation diminue lorsque la température de traitement à l'état fondu augmente.

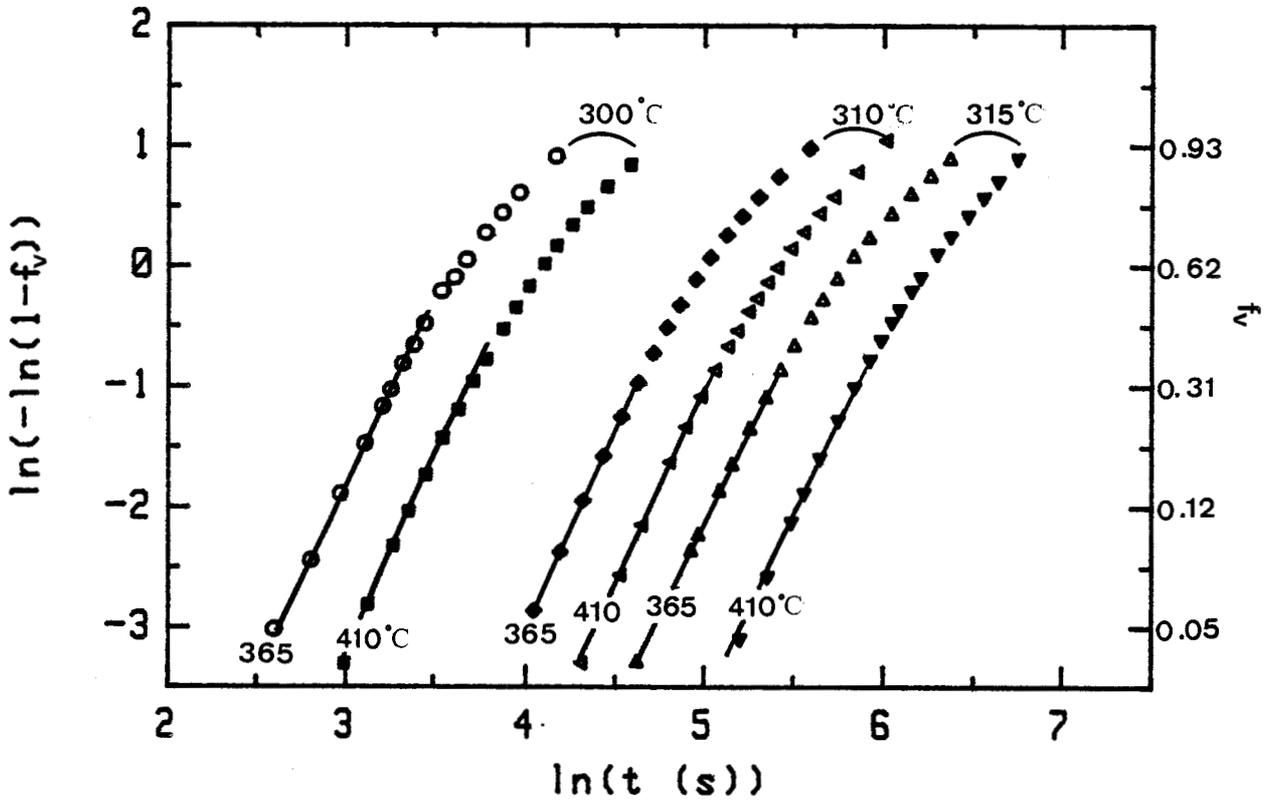


Figure III.16 : Droites d'Avrami pour le PEEK.

- (o) $T_1 = 365^\circ\text{C}$, $T_c = 300^\circ\text{C}$; (■) $T_1 = 410^\circ\text{C}$, $T_c = 300^\circ\text{C}$;
 (♦) $T_1 = 365^\circ\text{C}$, $T_c = 310^\circ\text{C}$; (▽) $T_1 = 410^\circ\text{C}$, $T_c = 310^\circ\text{C}$;
 (Δ) $T_1 = 365^\circ\text{C}$, $T_c = 315^\circ\text{C}$; (▼) $T_1 = 410^\circ\text{C}$, $T_c = 315^\circ\text{C}$.

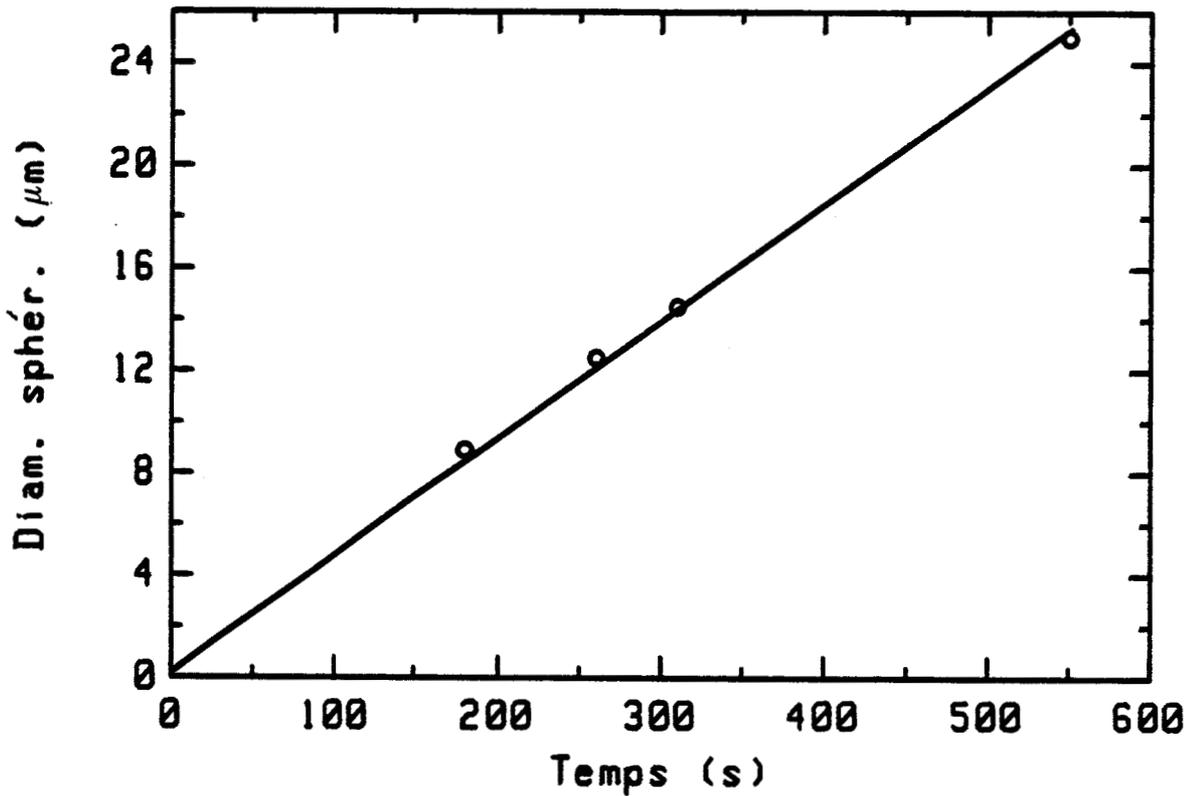


Figure III.17 : Evolution du diamètre des sphérolites du poly(éther éthercétone) en fonction du temps, $T_1 = 410^\circ\text{C}$, $T_c = 315^\circ\text{C}$.

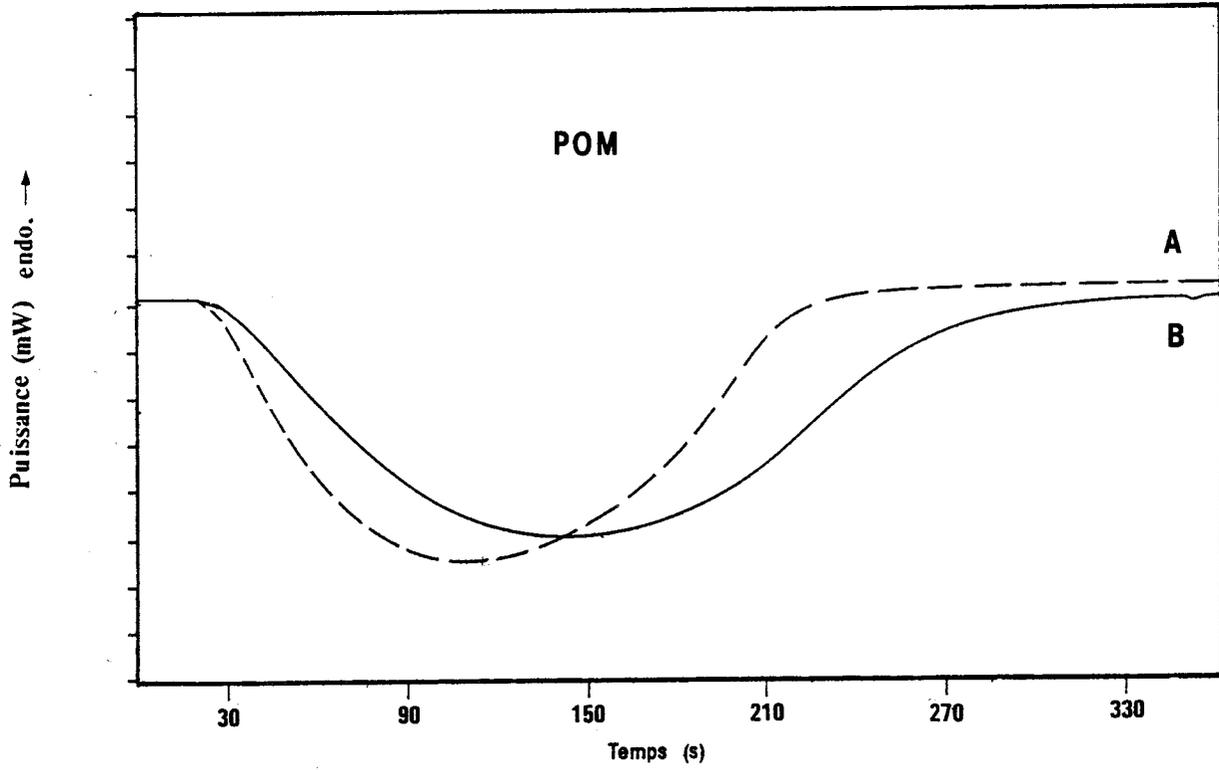


Figure III.18 : Pics de cristallisation isotherme pour le POM
 (A) $T_1 = 185^\circ\text{C}$, $T_c = 154^\circ\text{C}$; (B) $T_1 = 205^\circ\text{C}$, $T_c = 154^\circ\text{C}$.

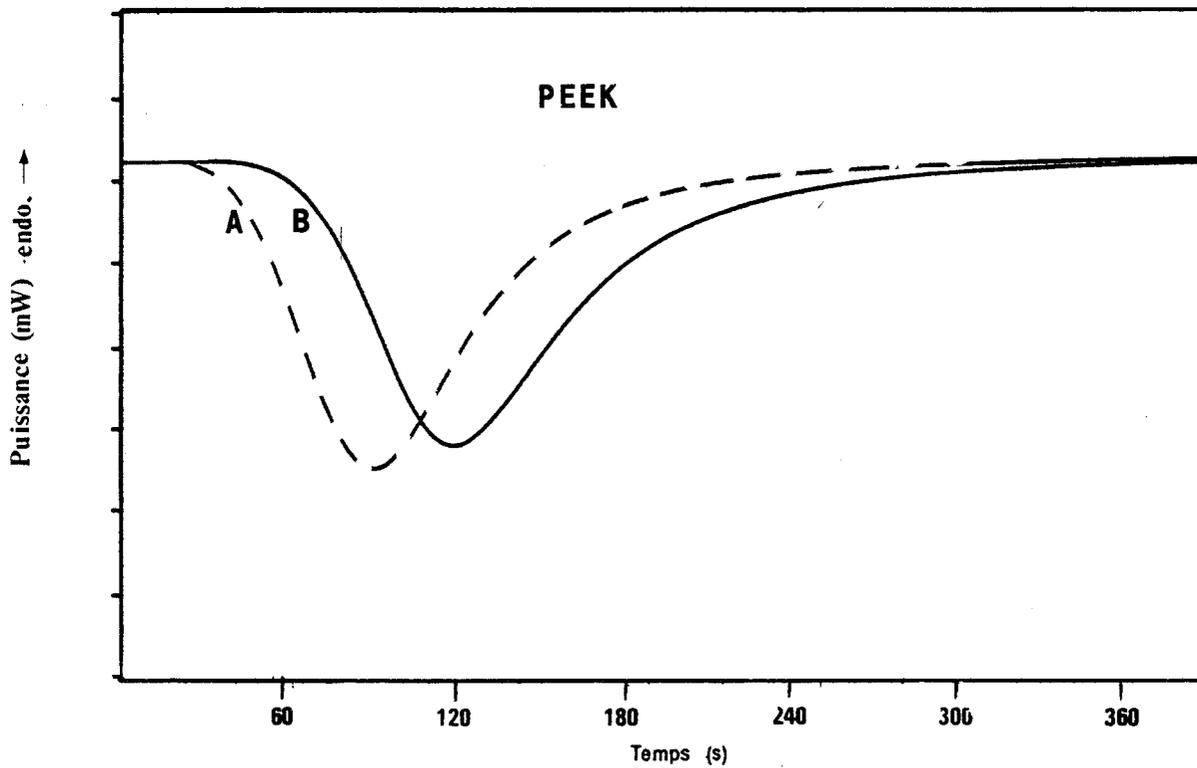


Figure III.19 : Pics de cristallisation isotherme pour le PEEK
 (A) $T_1 = 365^\circ\text{C}$, $T_c = 305^\circ\text{C}$; (B) $T_1 = 410^\circ\text{C}$, $T_c = 305^\circ\text{C}$.

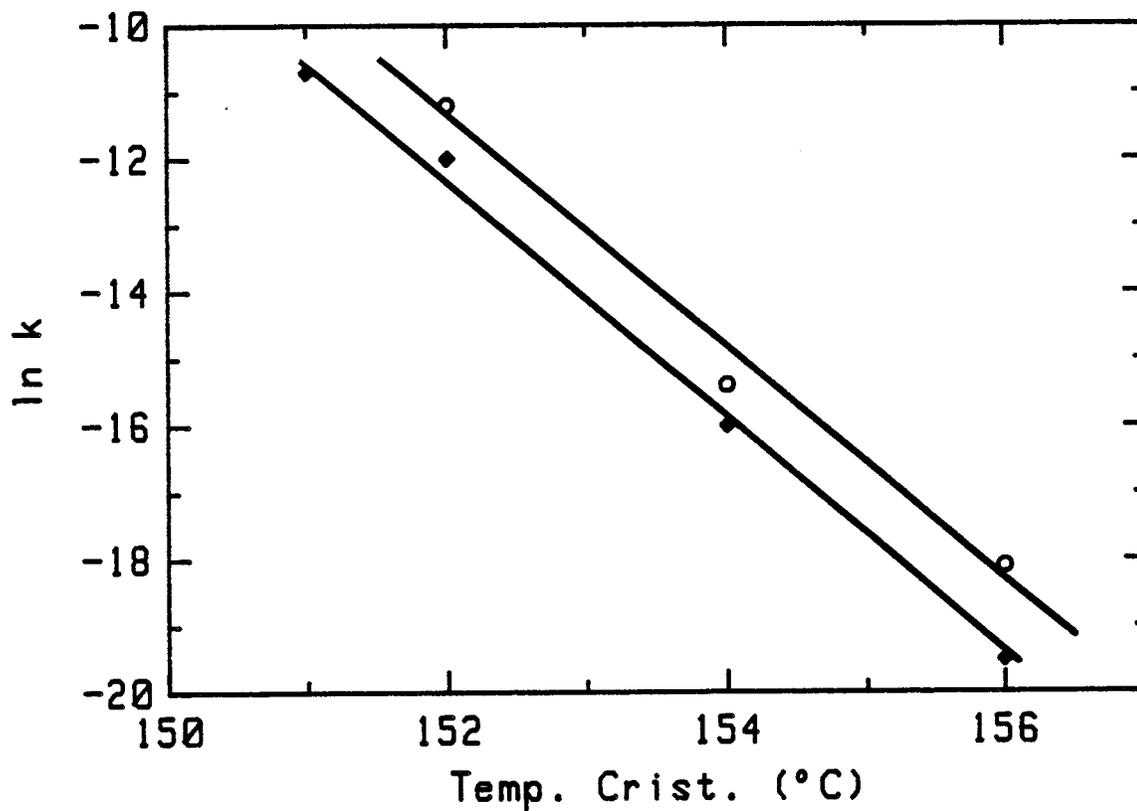


Figure III.20 : Courbes $\ln(k)$ en fonction de la température de cristallisation pour le POM, (\blacklozenge) $T_1 = 185^\circ\text{C}$, (\circ) $T_1 = 205^\circ\text{C}$.

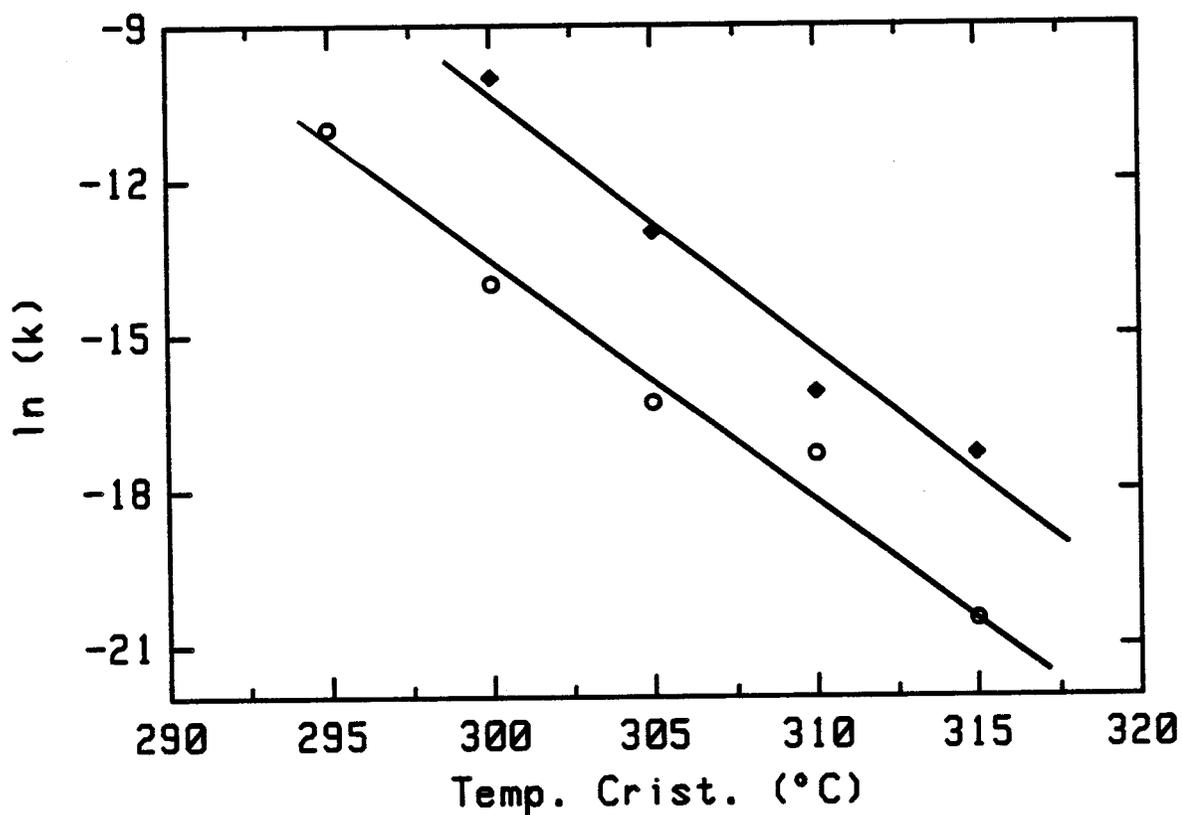


Figure III.21 : Courbes $\ln(k)$ et $\ln(k)/n$ en fonction de la température de cristallisation pour le PEEK, (\blacklozenge) $T_1 = 365^\circ\text{C}$, (\circ) $T_1 = 410^\circ\text{C}$.

Le tableau III.5 regroupe les valeurs des coefficients n et k pour le POM et le PEEK.

Globalement, on peut dégager les points suivants : dans la limite des précisions expérimentales, il n'y a pas d'influence de température T_1 sur la valeur du coefficient n dans le cas du POM. Celle-ci reste faible dans le cas du PEEK ($n_{410^\circ\text{C}} > n_{365^\circ\text{C}}$). La température T_1 a donc peu d'influence sur la géométrie de la structure cristalline. Dans le cas du PEEK, la faible augmentation de n avec T_1 pourrait être liée aux hypothèses suivantes :

- $T_1 = 365^\circ\text{C}$ ($n = 3$), germination initiale suivie d'une croissance sphérolitique,
- $T_1 = 410^\circ\text{C}$ ($n = 3,3$), la croissance est toujours sphérolitique mais la germination passe d'un processus initial à un processus de plus en plus sporadique, dans le temps et dans l'espace.

Par contre pour les deux matériaux, la valeur de k est fonction des températures de cristallisation et de traitement à l'état fondu (figures III.20 et III.21). L'évolution de $\ln k$ est assimilée à une dépendance linéaire avec la température de cristallisation. Ce paramètre directement lié au nombre de germes (ou vitesse de germination) et à la vitesse de croissance est le plus représentatif de l'influence de T_1 sur le processus de cristallisation. Plus la valeur de ce paramètre est élevée plus les vitesses de germination et de croissance sont rapides.

Quelque soit la température de cristallisation T_c , nous notons une diminution de la valeur $\ln(k)$ et par conséquent de la vitesse de cristallisation lorsque la température de traitement à l'état fondu augmente. Ce phénomène est observé pour les deux polymères étudiés.

En conclusion de cette partie, une comparaison de l'influence de T_1 sur le processus de cristallisation entre les deux matériaux permet de souligner que, la présence de germes pré-existants ou une activation rapide de la cristallisation pour $T_1 < T_f^\circ$ par rapport à $T_1 > T_f^\circ$, de plus ce phénomène est plus marquée dans le cas du PEEK que pour le POM :

- l'influence de T_1 sur la forme des pics de cristallisation isotherme est plus visible dans le cas du PEEK (figure III.19) que pour le POM (figure III.18),
- le coefficient d'Avrami évolue légèrement en fonction de T_1 pour le PEEK traduisant vraisemblablement un changement dans le mode de germination. Ce coefficient est constant dans le cas du POM,
- la différence $\ln k_{(T_1 > T_f^\circ)} - \ln k_{(T_1 < T_f^\circ)}$ est plus importante dans le cas du PEEK que pour le POM (figures III.20 , III.21 et tableau III.5).

3.3. Cristallisation anisotherme

L'étude de la cristallisation en mode anisotherme a été retenue afin de se rapprocher des conditions réelles de mise en oeuvre des polymères. Ce chapitre relatant l'influence d'un traitement thermique à l'état fondu (T_1) sur le comportement thermique du matériau lors d'une cristallisation anisotherme est scindé en trois parties. Tout d'abord, nous interpréterons l'évolution des positions des endothermes en fonction de T_1 , puis à partir d'une étude sur la dégradation thermique du PEEK, nous tenterons d'analyser l'influence de T_1 sur les endothermes de cristallisation liée soit à une évolution du processus de germination soit à un phénomène de dégradation thermique. Enfin, à partir de cycles permettant de s'affranchir des problèmes de dégradation thermique, l'influence de la température de traitement à l'état fondu T_1 , sera traité selon le formalisme cinétique d'Ozawa, en relation avec des observations microscopiques.

3.3.1. Influence des conditions de fusion sur la cristallisation

Comme nous l'avons déjà décrit précédemment (chapitre 2.2), le processus de cristallisation résulte de deux étapes successives, une étape de germination suivie d'une étape de croissance. L'étape de germination conditionne à elle seule l'ensemble du processus de transformation liquide-solide lors d'un refroidissement à partir de l'état fondu. La présence d'agents nucléants ou "de germes préexistants" modifie entièrement cette phase de germination. Deux paramètres thermiques sont alors essentiels :

- la température à l'état fondu, T_1 ,
- le temps de maintien à l'état fondu.

Dans cette partie, le temps de maintien à T_1 sera maintenu constant (180 secondes), ce qui permet d'étudier l'évolution de la température de cristallisation uniquement en fonction de la température T_1 . Le polymère est refroidi à vitesse constante ($\dot{T} = -20^\circ\text{C}/\text{min}$ pour le POM et $\dot{T} = -40^\circ\text{C}/\text{min}$ pour le PEEK) à partir de la température à l'état fondu T_1 .

Les figures III.22 et III.23 illustrent les évolutions des températures de cristallisation (onset et de pic) et des taux de cristallinité en fonction de la température de traitement à l'état fondu (T_1) pour les deux matériaux étudiés. La température T_c onset est définie par l'intersection de deux droites modélisant le pic (la tangente au point d'inflexion de "la montée du pic" et de l'asymptote à la ligne de base). Le taux de cristallinité évalué à partir de l'aire du pic de fusion n'évolue pas en fonction de la température de traitement à l'état fondu T_1 pour les deux polymères étudiés.

($X_c = \Delta H_f / \Delta H_f^\circ$ avec $\Delta H_f^\circ = 250 \text{ J/g}$ pour le POM et $\Delta H_f^\circ = 130 \text{ J/g}$ pour le PEEK)

L'allure générale des courbes $T_c = f(T_1)$ pour les deux polymères est similaire et peut être décomposée schématiquement en deux parties :

$T_1 < T_p$: Dans cette partie, la température de cristallisation diminue avec l'augmentation de la température T_1 . On peut penser que des germes préexistent à l'état fondu et sont de moins en moins nombreux lorsque T_1 croît, d'où un retard dans l'activation du processus de germination - croissance impliquant une décroissance de la température T_c . Cette zone est comprise entre :

- les températures 177°C et 192°C pour le POM,
- les températures 345°C et 387°C pour le PEEK.

$T_1 > T_p$: La température de cristallisation est constante quelle que soit de la température T_1 . On peut penser que l'on a alors détruit l'ensemble des germes préexistants ou que leur nombre reste constant. La température de cristallisation n'évolue donc plus avec T_1 .

Une troisième zone attribuée à la dégradation du matériau a été observé sur le polyamide 66 par Cinquin [70].

Nous pouvons dégager de ces courbes les observations suivantes :

- d'une part les températures T_p de plateau sont très proches des températures de fusion à l'équilibre thermodynamique déterminées précédemment
pour le POM : $T_p = 192^\circ\text{C}$ et $T_f^\circ = 198^\circ\text{C}$
pour le PEEK : $T_p = 387^\circ\text{C}$ et $T_f^\circ = 378^\circ\text{C}$,
- d'autre part, la décroissance de la température de cristallisation (ΔT_c) pour $T_1 \leq T_p$ est bien plus importante dans le cas du PEEK que pour le POM.

Il semble donc que l'influence de la température de traitement à l'état fondu T_1 décrite précédemment soit accentuée pour le PEEK par rapport au POM.

Les mêmes conditions de cycles thermiques ont été effectuées sous microscope optique équipé d'une platine chauffante. Des photographies ont été prises au cours du refroidissement afin d'évaluer le nombre de sphérolites (par unité d'aire arbitraire) en fonction de la température T_1 .

Les figures III.24 et III.25 sont des photos prises en début de cristallisation pour le POM et en fin de cristallisation pour le PEEK à différentes températures de traitement à l'état fondu T_1 .

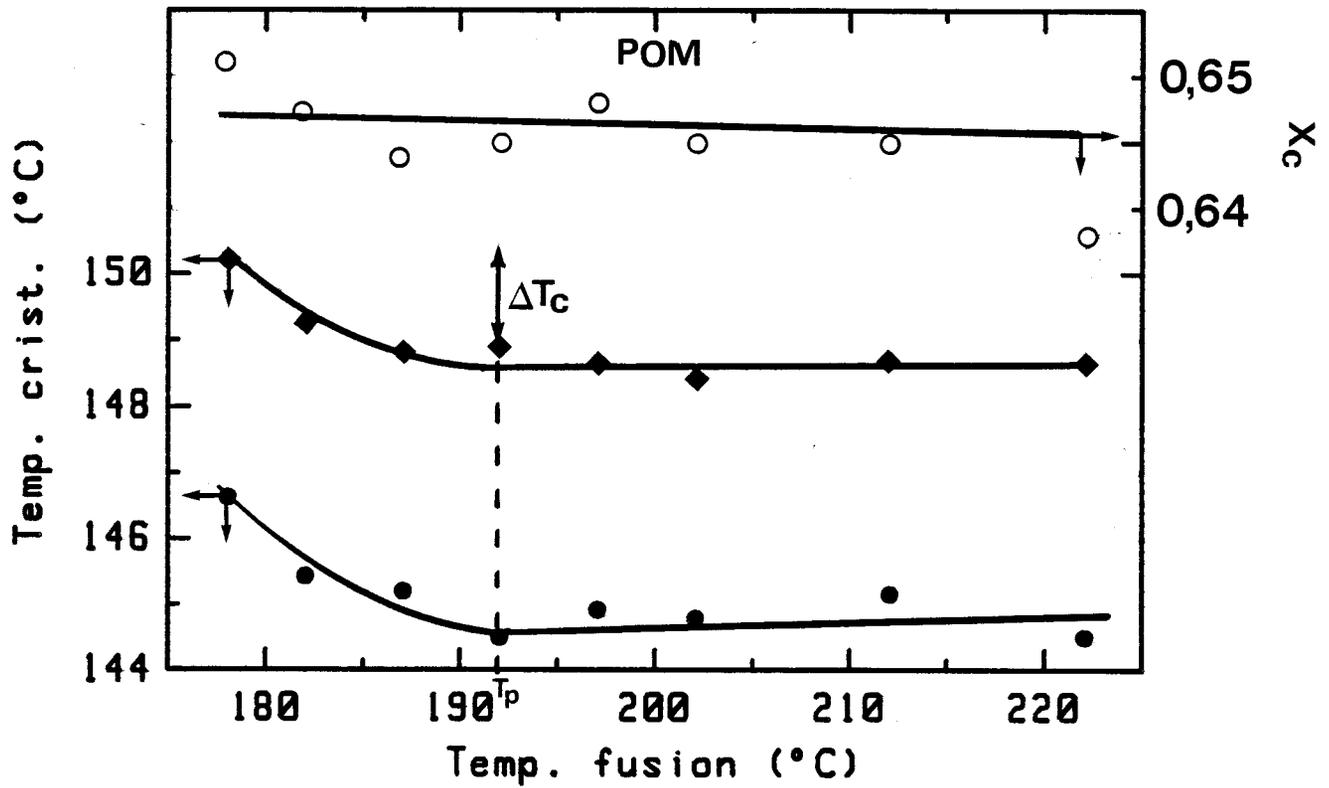


Figure III.22 : Evolutions de la température de cristallisation et du taux de cristallinité en fonction de la température de traitement à l'état fondu pour le POM, (◆) T_c onset (●) T_c pic (○) X_c.

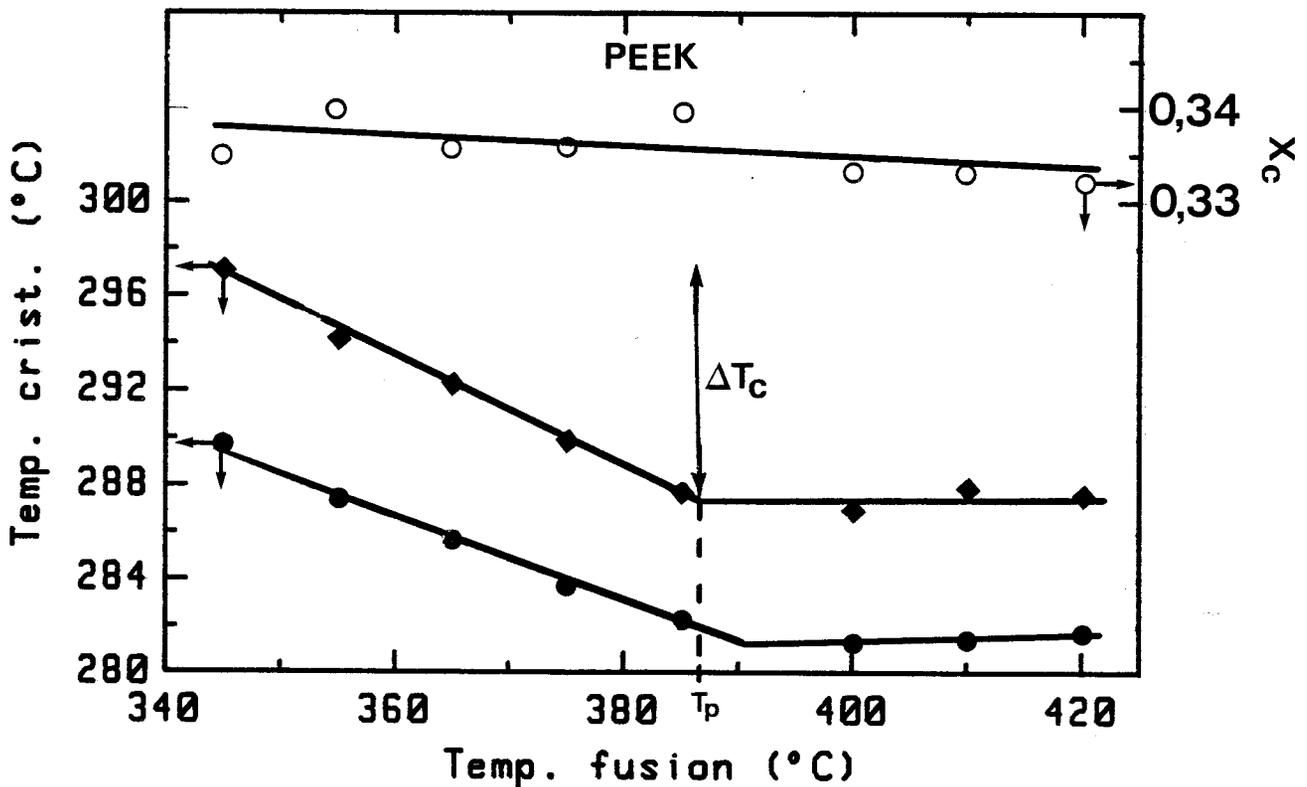
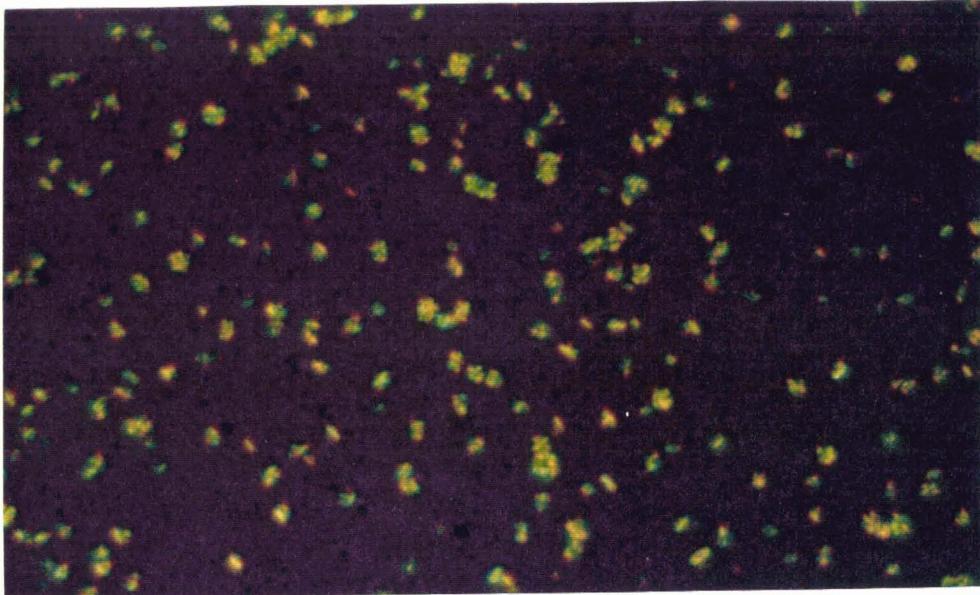
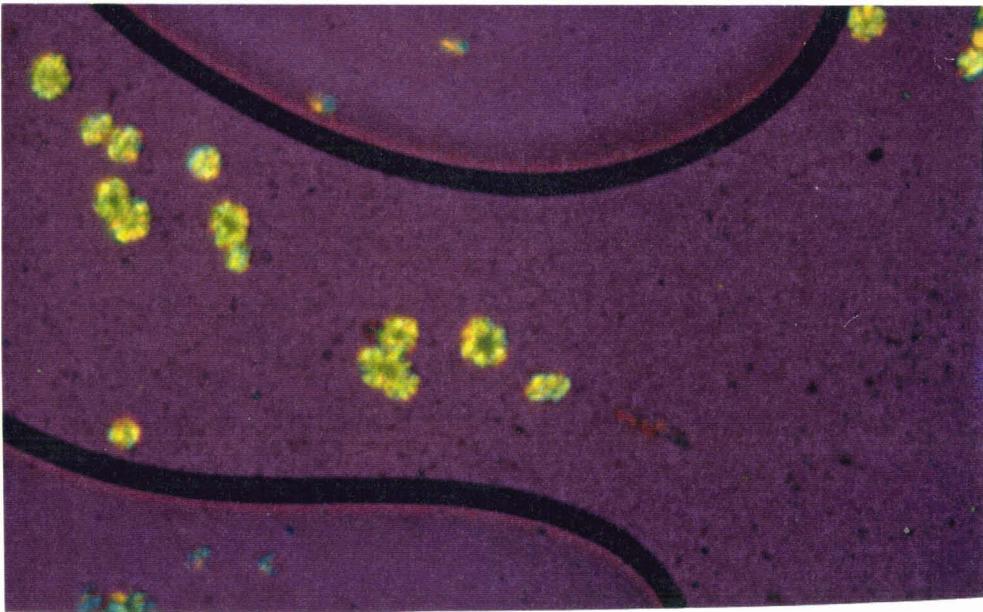


Figure III.23 : Evolutions de la température de cristallisation et du taux de cristallinité en fonction de la température de traitement à l'état fondu pour le PEEK, (◆) T_c onset (●) T_c pic (○) X_c.



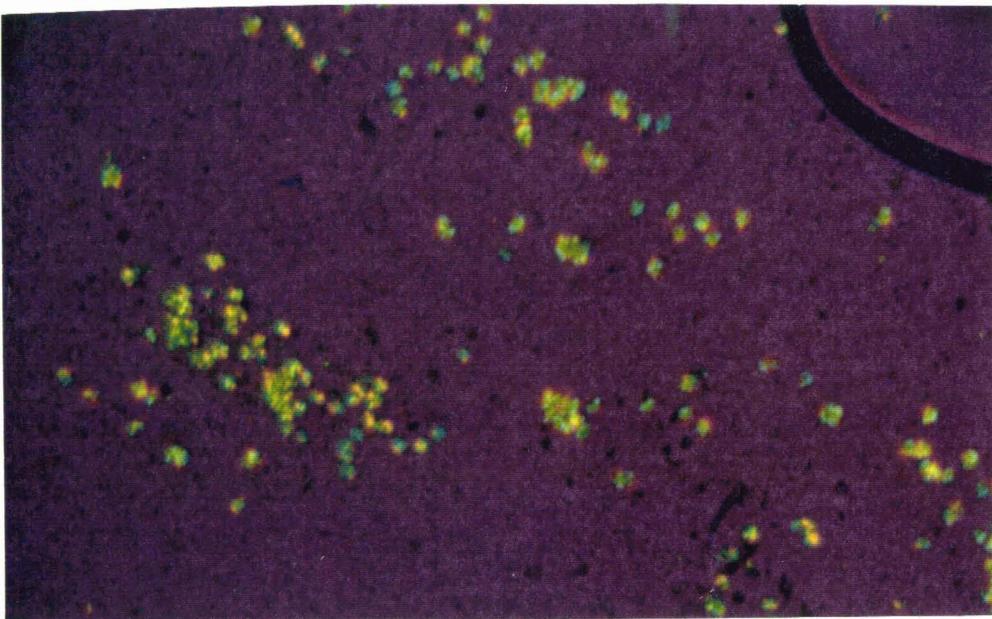
$T_1 = 185^\circ\text{C}$

$t_c = 6 \text{ s}$



$T_1 = 195^\circ\text{C}$

$t_c = 6 \text{ s}$



$T_1 = 205^\circ\text{C}$

$t_c = 13 \text{ s}$

100 μm

Figure III.24 : Observations au microscope optique (lumière polarisée) de la structure sphérolitique du poly(oxyméthylène) en fonction de T_1 , $\dot{T} = -10^\circ\text{C}/\text{min}$.

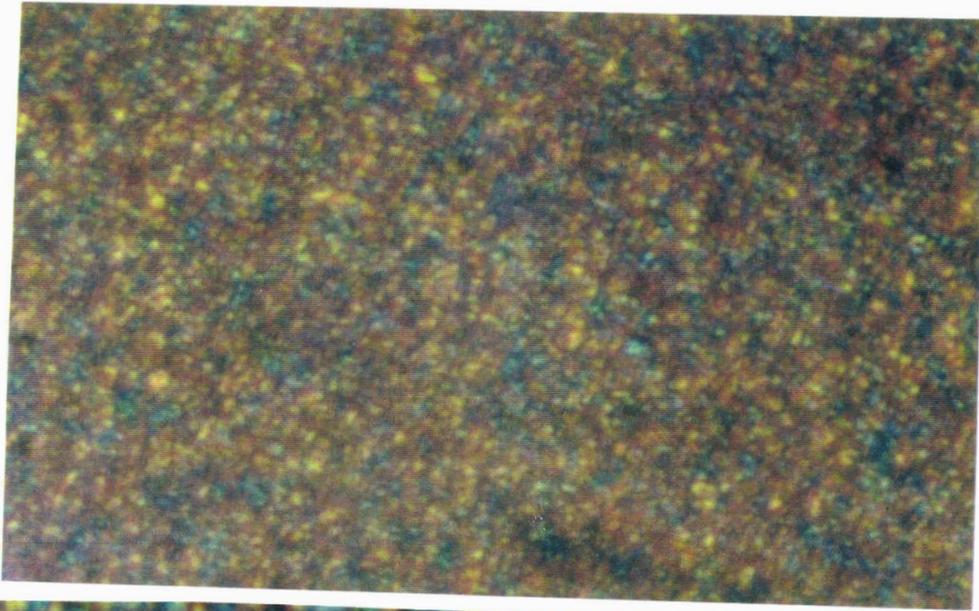
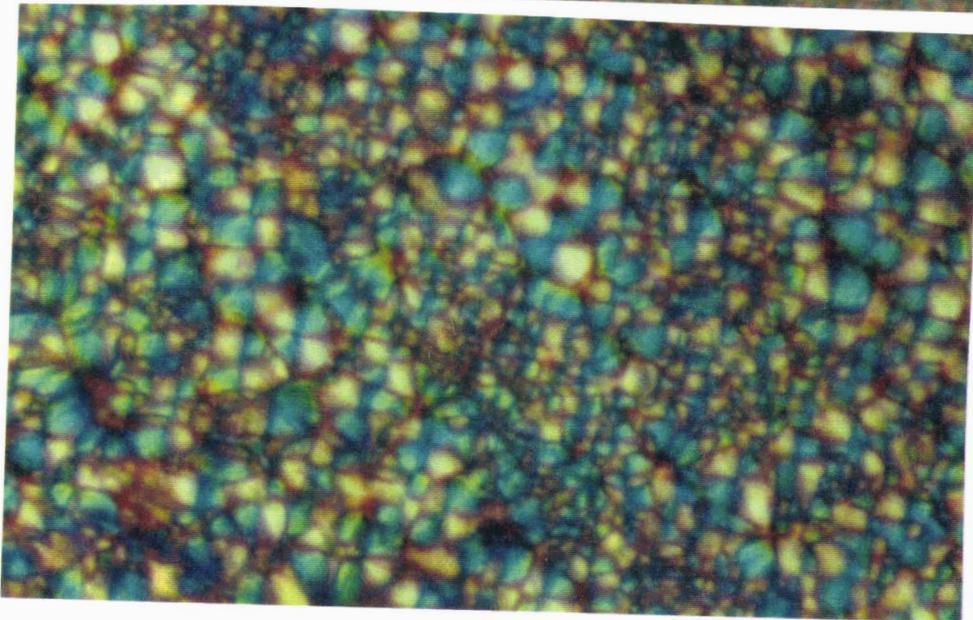
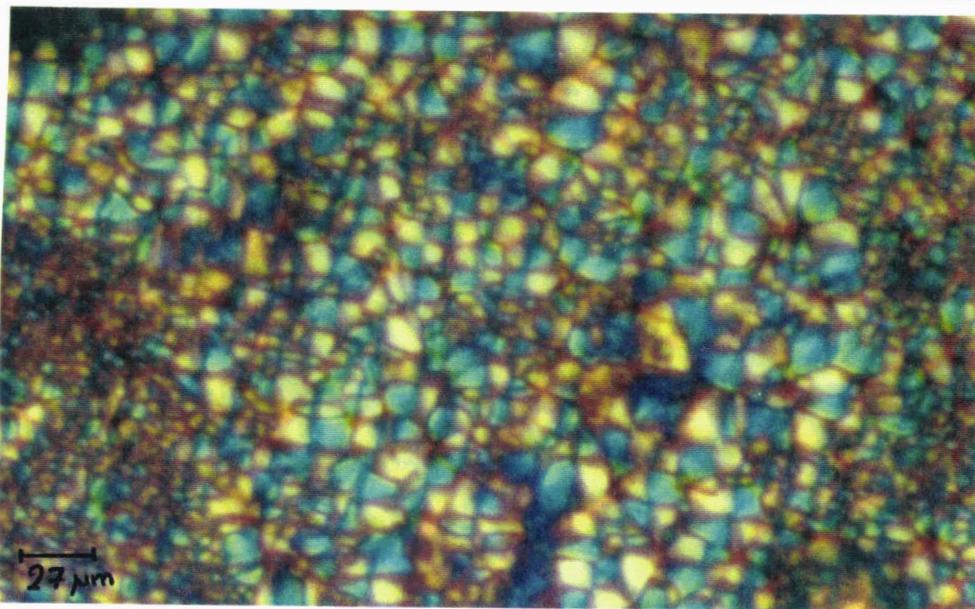
 $T_1 = 360^\circ\text{C}$  $T_1 = 380^\circ\text{C}$  $T_1 = 410^\circ\text{C}$

Figure III.25 : Observations au microscope optique (lumière polarisée) de la structure sphérolitique du poly(éther éthercétone) en fonction de T_1 (état final), $\dot{T} = -40^\circ\text{C}/\text{min}$.

L'épaisseur des échantillons observés ($e = 40 \mu\text{m}$ pour le POM et $e = 10 \mu\text{m}$ pour le PEEK) est un paramètre important conditionnant le processus de germination. Il est en effet nécessaire que cette épaisseur soit supérieure à la taille des entités observées. Pour nos photographies, cette condition est remplie pour $T_1 \leq 195^\circ\text{C}$ pour le POM et pour $T_1 < 370^\circ\text{C}$ pour le PEEK.

Néanmoins, les clichés pris lors de la cristallisation du PEEK (de qualités insuffisantes pour être reproduites, ils ne sont pas représentés dans ce mémoire) où les diamètres des entités sont inférieurs à $3 \mu\text{m}$ montrent la même évolution que la figure III.25, des sphérolites en fonction de T_1 .

Le même processus est observé pour les deux matériaux, à savoir une diminution du nombre de sphérolites avec l'augmentation de la température de traitement à l'état fondu, mais à nouveau ce phénomène est beaucoup plus important dans le cas du PEEK.

Pour le PEEK, lorsque $T_1 \leq 370^\circ\text{C}$, il est quasiment impossible d'observer la phase de croissance ; le processus de cristallisation est très rapide, la structure fine est dite "de mosaïque". De plus, l'observation microscopique nous montre qu'il existe une transition brutale entre une structure composée de nombreux petits sphérolites et une structure avec de gros sphérolites en petit nombre pour le domaine $T_1 : [370^\circ\text{C} - 380^\circ\text{C}]$.

Dans le cas du POM, le phénomène étant moins marqué ; nous avons tracé l'évolution du nombre de sphérolites à un temps de cristallisation donné en fonction de T_1 (figure III.26).

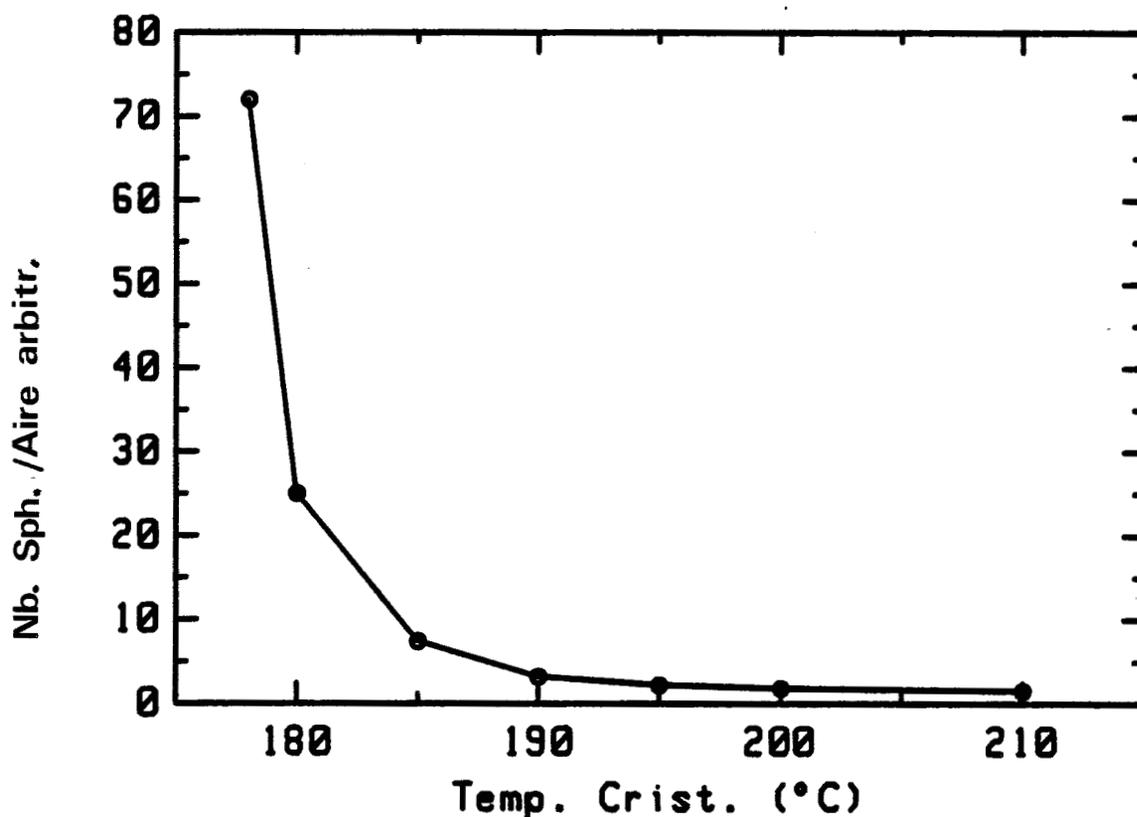


Figure III.26 : Evolution du nombre de sphérolites en fonction de la température de traitement à l'état fondu (T_1) pour le poly(oxyméthylène); (à 185°C, on a 180 sphérolites pour une surface de 0,492 mm²)

Cette courbe présente principalement deux domaines :

- à $T_1 < 190^\circ\text{C}$, le nombre de sphérolites diminue fortement avec l'augmentation de la température T_1 . Ce domaine semble correspondre à la zone $T_1 < T_p$ établie précédemment, l'interprétation est alors du même type,
- à $T_1 > 190^\circ\text{C}$, le nombre de sphérolites est constant avec T_1 . Là encore, l'analogie avec la courbe de la figure III.22 est significative.

A partir de la figure III.26, nous avons établi le rapport suivant :

$$R = \frac{\text{nombre de sphérolites à } 185^\circ\text{C}}{\text{nombre de sphérolites à } 205^\circ\text{C}} = 5 \quad (19)$$

Compte tenu des difficultés expérimentales pour observer la croissance des sphérolites lorsque $T_1 < 370^\circ\text{C}$, cette courbe n'a pu être établie dans le cas du PEEK, néanmoins, on remarque sur la figure III.25 que l'amplitude de ce phénomène (augmentation du nombre de sphérolites lorsque T_1 diminue) est très importante et que ce rapport R doit être élevé pour ΔT_1 de 20°C (360°C à 380°C).

3.3.2. Dégradation thermique du PEEK

L'origine de l'étude de la dégradation thermique du PEEK est liée à l'observation d'un épaulement du pic de cristallisation en mode anisotherme, lorsque la température et le temps de maintien à l'état fondu T_1 sont élevés. Ce fait est apparu lors de l'étude de la cinétique d'Ozawa (chapitre 3.3.3) en fonction de T_1 où les cycles successifs imposent un temps de séjour à haute température élevé au polymère.

La dégradation thermique largement étudiée par thermogravimétrie [12] [13] [71] a rarement fait l'objet d'une étude AED [72] à partir du suivi de la cristallisation anisotherme.

Le cycle thermique utilisé, présenté figure III.27, est défini par la température à l'état fondu T_1 et par le temps de maintien t_1 . Afin de montrer le caractère irréversible du processus étudié, le troisième cycle est identique au premier.

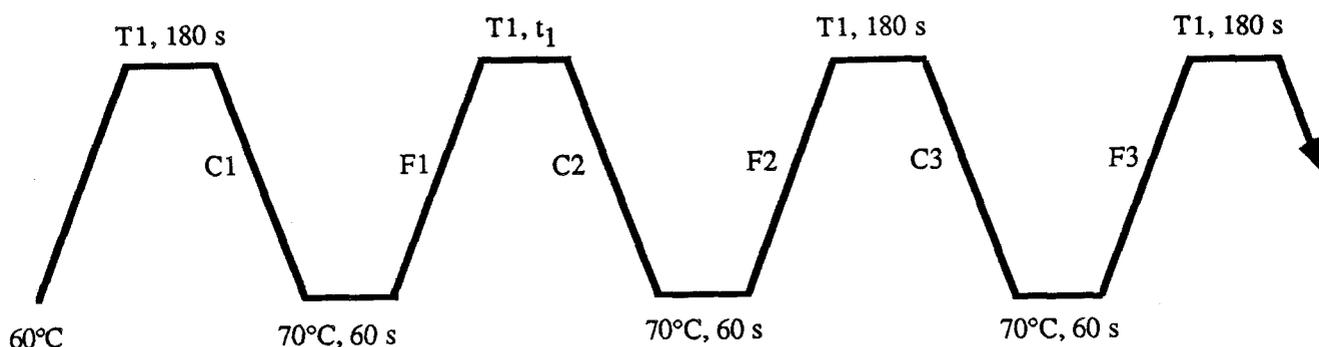


Figure III.27 : Cycles thermiques. $C = -20^\circ\text{C}/\text{min}$, $F = 40^\circ\text{C}/\text{min}$, $T_1 = 365^\circ\text{C}$, 410°C ou 450°C ; $t_1 = 30 \text{ min}$ ou 1035 min .

Pour $T_1 = 365^\circ\text{C}$ et $t_1 = 30 \text{ min}$, aucune évolution n'est observée sur la température ou la forme du pic de cristallisation (figure III.28).

Pour $T_1 = 410^\circ\text{C}$ et $t_1 = 30 \text{ min}$ (figure III.29) et $T_1 = 450^\circ\text{C}$, $t_1 = 30 \text{ min}$ (figure III.30), les courbes C_1 et C_2 , C_3 ne se superposent plus. On note le caractère irréversible du processus de dégradation et les conséquences suivantes sur le pic de cristallisation :

- il est d'autant plus décalé vers les basses températures que la température T_1 est élevée,
- la fin du pic de cristallisation présente un épaulement,
- le taux de cristallinité est de plus en plus faible lorsque T_1 augmente.

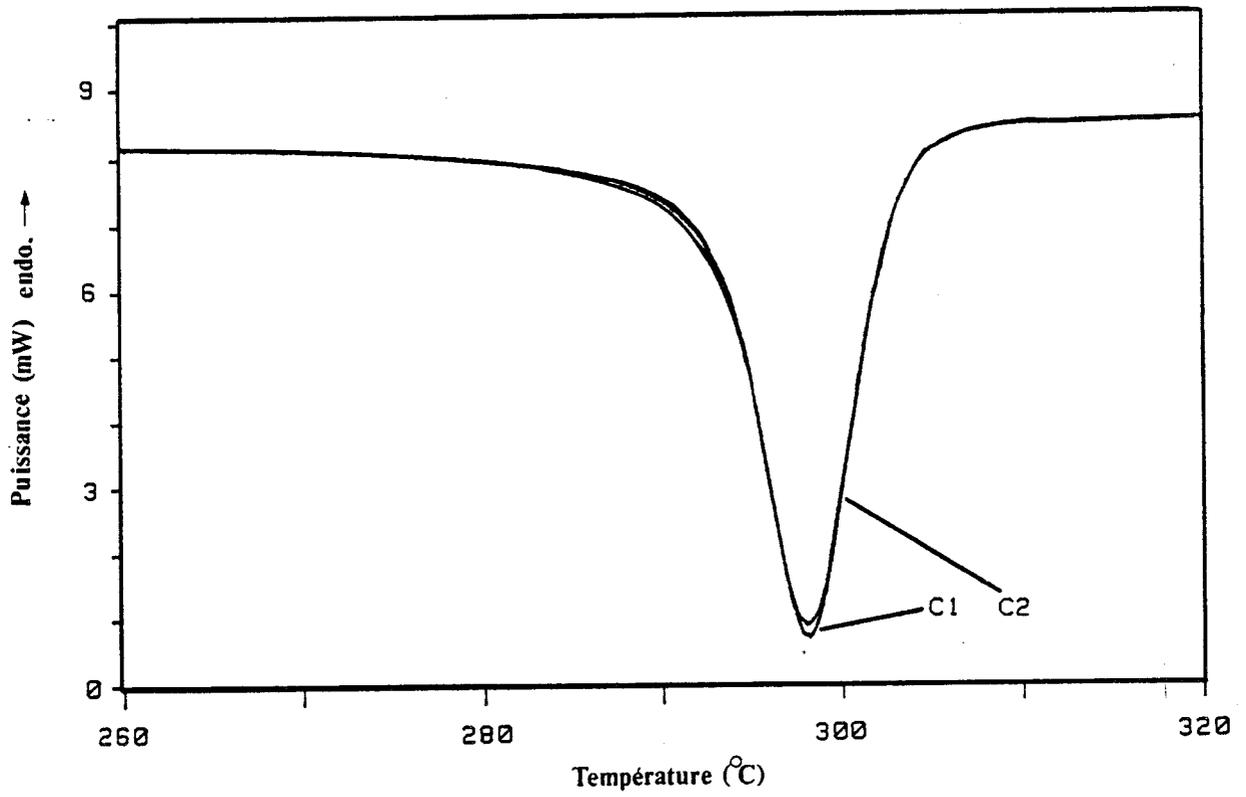


Figure III.28 : Thermogramme de cristallisation, $T_1 = 365^\circ\text{C}$, $t_1 = 30$ min.

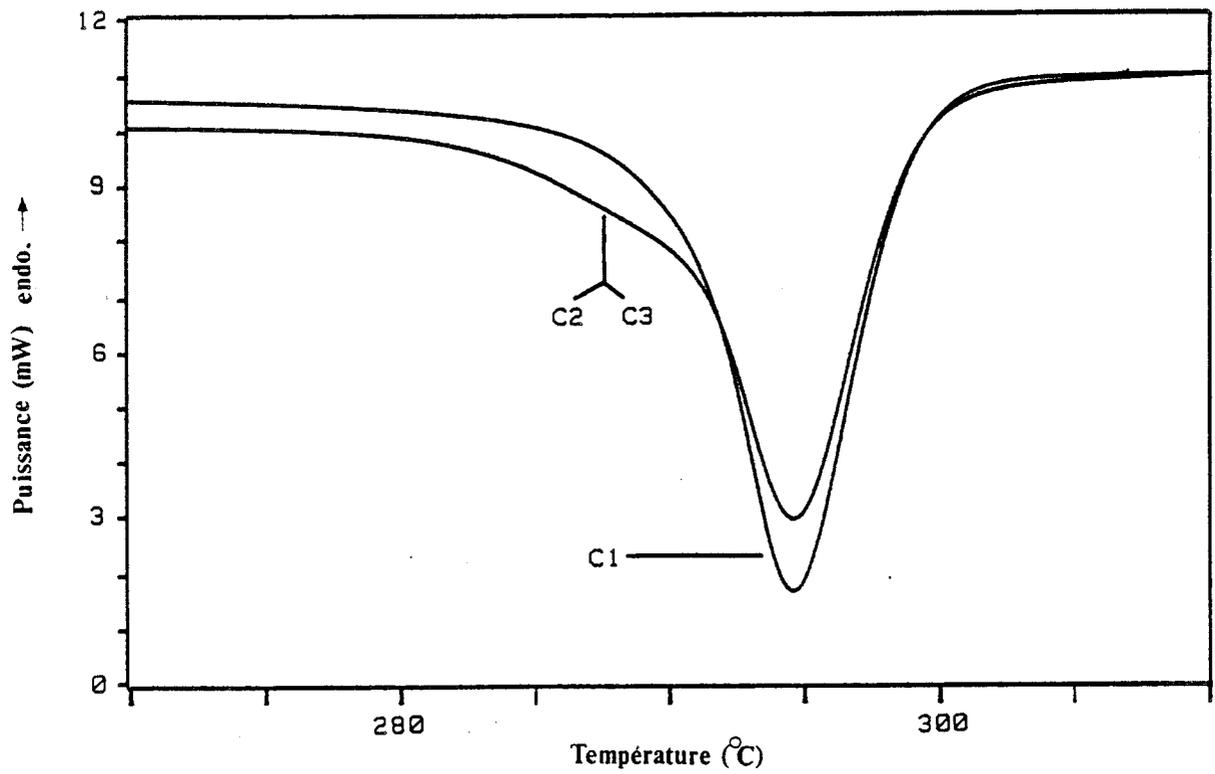


Figure III.29 : Thermogramme de cristallisation, $T_1 = 410^\circ\text{C}$, $t_1 = 30$ min.

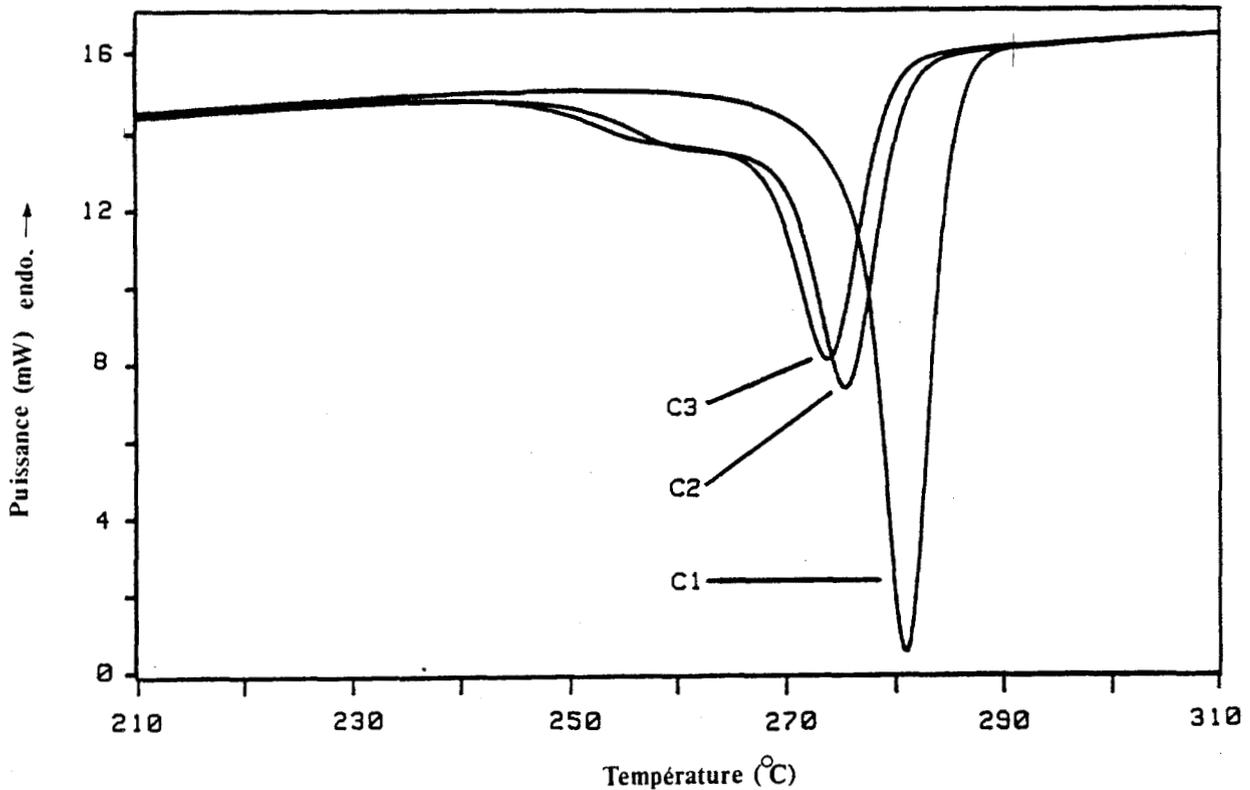


Figure III.30 : Thermogramme de cristallisation, $T_1 = 450^\circ\text{C}$, $t_1 = 30$ min.

Après chaque cristallisation, à partir des courbes F_1 , F_2 et F_3 , nous avons évalué la température de transition vitreuse et la température de fusion. Aucun changement sur T_g , ΔH_c , ΔH_f et T_f n'a été observé pour les conditions $T_1 = 365^\circ\text{C}$ ou 410°C , $t_1 = 30$ min. Par contre, pour les traitements thermiques $T_1 = 410^\circ\text{C}$, $t_1 = 1\ 035$ min (17 heures) et $T_1 = 450^\circ\text{C}$, $t_1 = 30$ min, la température de transition vitreuse augmente, le taux de cristallinité et la température T_c diminuent avec l'augmentation des paramètres T_1 et t_1 . L'ensemble de ces résultats figure dans le tableau III.6 .

Ce phénomène de dégradation, alors que les courbes de thermogravimétrie ne montrent aucune perte de masse pour des températures inférieures à 500°C (sous atmosphère d'azote) (figure II.5), est mis en évidence par l'immersion des échantillons DSC (ayant subi les cycles thermiques précédents) dans l'acide sulfurique 36N à température ambiante. Si la "solubilisation" des échantillons ayant subi un traitement à l'état fondu de 30 minutes à 365°C ou 410°C est rapide (environ 3 heures), après 24 heures d'immersion la "solubilisation" des échantillons traités à $T_1 = 410^\circ\text{C}$, $t_1 = 1\ 035$ min et $T_1 = 450^\circ\text{C}$, $t_1 = 30$ min n'a pu être obtenue.

Tableau III.6 : Résultats des valeurs de T_g , T_c , ΔH_c et ΔH_f en fonction des traitements thermiques (températures et temps de maintien à T_1).

	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)		T_g (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)
T_1, t_1	410°C		30 min			
C1	287,6	-36,3	F1	150,1	332,4	41,2
C2	281,7	-35,4	F2	150,1	332,0	40,1
C3	281,7	-36,0	F3	150,1	331,7	40,1
T_1, t_1	450°C		30 min			
C1	280,9	-35,8	F1	151,1	332,0	40,4
C2	275,5	-32,3	F2	153,,9	327,2	38,0
C3	273,8	-30,6	F3	154,0	326,1	36,7
T_1, t_1	410°C		1035 min			
C1	281,6	-38,6	F1	151,0	333,1	41,0
C2	215,0	-16,7	F2	157,2	307,5	20,2
C3	214,8	-17,0	F3	156,9	307,4	20,6

Ces différentes caractéristiques (augmentation de T_g , insolubilité) semblent être les conséquences d'une réticulation s'effectuant à haute température. Hay et Kemmish [12] ont observé ce phénomène de changement de couleur (brun vers le noir) et d'insolubilisation dès 400°C pour des temps de séjour important. La réticulation serait le premier stade précédant la décomposition thermique.

L'étude de l'influence de la température T_1 sur le processus de germination doit donc être menée prudemment, puisque des modifications chimiques interviennent dès 400°C pour des temps supérieurs à environ 15 minutes, sous atmosphère d'azote et dès 400°C pour des temps à peine supérieurs à quelques minutes, sous atmosphère d'air.

Ce dernier élément est à prendre en compte pour la mise en œuvre du matériau, celle-ci devant s'effectuer à des températures de l'ordre de 370° à 390°C, or il est donc possible d'atteindre des valeurs plus élevées, lors de la mise en œuvre du polymère où des cisaillements de la matière sont importants.

3.3.3. Théorie d'Ozawa

La théorie d'Ozawa présentée au chapitre 2.2.4 repose sur une équation de type Evans régie par des coefficients n et $X(T)$ qui sont fonction des modes et des vitesses de germination croissance :

$$f_v(T) = 1 - \exp(-X(T) / \dot{T}^n) \quad (20)$$

- T : température en °C.
 \dot{T} : vitesse de refroidissement en °C/min.
 n : coefficient d'Avrami ($1 < n < 4$).
 f_v : fraction volumique transformée.
 $X(T)$: coefficient de thermodépendance en $(\text{°C/min})^n$.

A chaque température de cristallisation T_c , on évalue la fraction transformée par intégration partielle du pic de cristallisation puis les coefficients n et $X(T)$ par le tracé $\ln(-\ln(1 - f_v)) = f(\ln \dot{T})$ à partir de l'équation :

$$\ln(-\ln(1 - f_v)) = \ln(X(T)) - n \ln(\dot{T}) \quad (21)$$

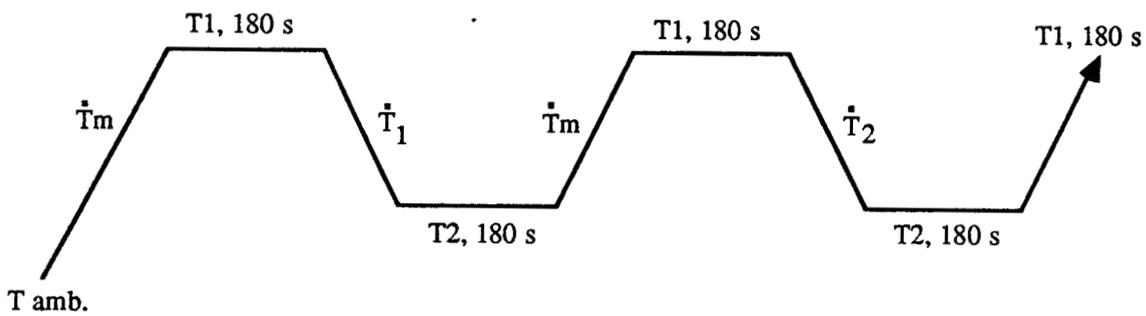
La pente et l'ordonnée à l'origine de la droite conduisent aux coefficients n et $X(T)$ pour une température T_c donnée.

Les cycles thermiques utilisés pour cette étude sont représentés figure III.31. Pour le POM, le cycle entier a pu être réalisé avec un seul échantillon et ceci quelle que soit la température T_1 (185°C, 195°C ou 205°C). Comme nous l'avons mentionné précédemment, nous avons observé une évolution de la forme et de la position du pic de cristallisation du PEEK lors des cycles successifs à des températures T_1 supérieures à 395°C. Ce phénomène lié à la dégradation thermique nous oblige à procéder à un changement des échantillons en cours de cycle pour $T_1 = 395^\circ\text{C}$ et $T_1 = 410^\circ\text{C}$. La figure III.32 nous indique les conditions opératoires utilisées pour interpréter les processus de germination - croissance selon le modèle d'Ozawa.

Comme dans le cas de l'étude sur la cinétique de cristallisation isotherme, nous décrirons séparément les résultats des deux matériaux pour évoquer leurs comportements spécifiques puis nous concluerons par une analyse comparative du comportement à la cristallisation en fonction de la température de traitement à l'état fondu pour les deux polymères.

Résultats sur le poly(oxyméthylène)

Dans le cas du POM, les cycles thermiques sont effectués à trois températures T_1 , de part et d'autre de T_f° , à savoir : $T_1 = 185^\circ\text{C}$, 195°C et 205°C . L'observation des figures III.33 et III.34 montre un faisceau de droites isothermes parallèles, à $T_1 = 205^\circ\text{C}$ et non parallèles pour $T_1 = 185^\circ\text{C}$. Dans le cas où $T_1 = 205^\circ\text{C}$, le coefficient d'Avrami, n , compris entre 2 et 2,5 est caractéristique d'une germination initiale suivie d'une croissance sphérolitique. Comme pour la cristallisation isotherme, les sphérolites sont vraisemblablement tronqués d'où une diminution de n par rapport au cas idéal ($n=3$). Ce résultat est conforme à ceux obtenus par l'analyse en cristallisation isotherme. ($n \sim 2,5$).



POM : $\dot{T} = 20, 15, 10, 8, 6, 4, 2, 1^\circ\text{C}/\text{min}$; $\dot{T}_m = 20^\circ\text{C}/\text{min}$; $T_2 = 80^\circ\text{C}$

PEEK : $\dot{T} = 40,37, 35, 32, 30, 27, 25, 22, 20, 17, 15, 12^\circ\text{C}/\text{min}$; $\dot{T}_m = 40^\circ\text{C}/\text{min}$; $T_2 = 130^\circ\text{C}$

Figure III.31 : Cycles de cristallisation en mode anisotherme

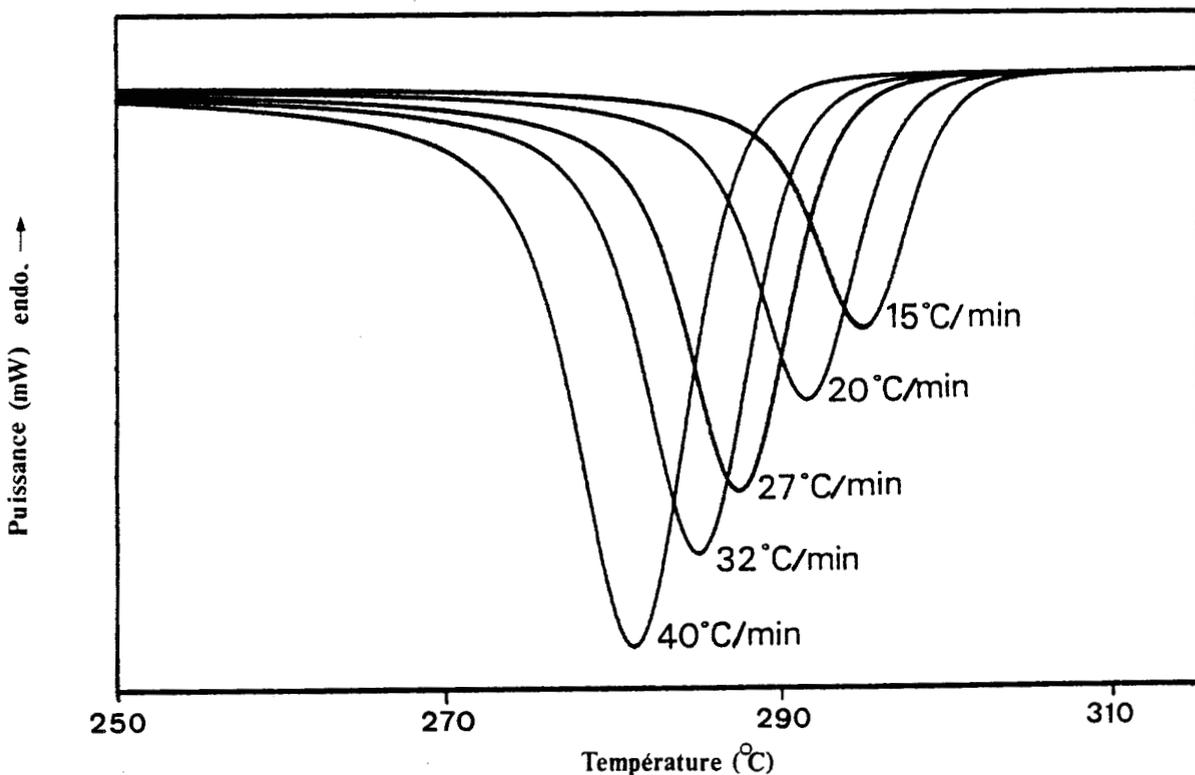


Figure III.32 : Pics de cristallisation en mode anisotherme à partir de l'état fondu pour le PEEK, $T_1 = 365^\circ\text{C}$

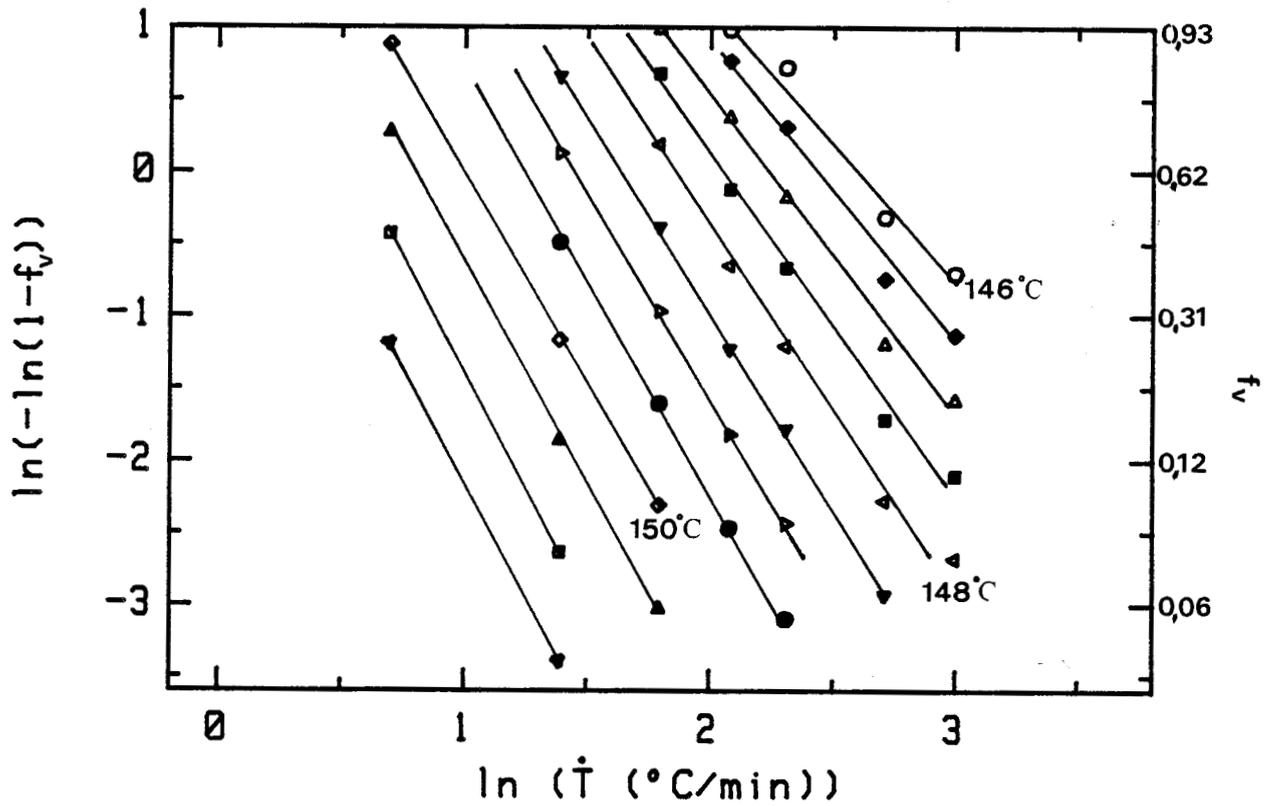


Figure III.33 : Courbes d'Ozawa pour le poly(oxyméthylène), $T_1 = 185^\circ\text{C}$

$$\ln(-\ln(1-f_v)) = f(\ln \dot{T})$$

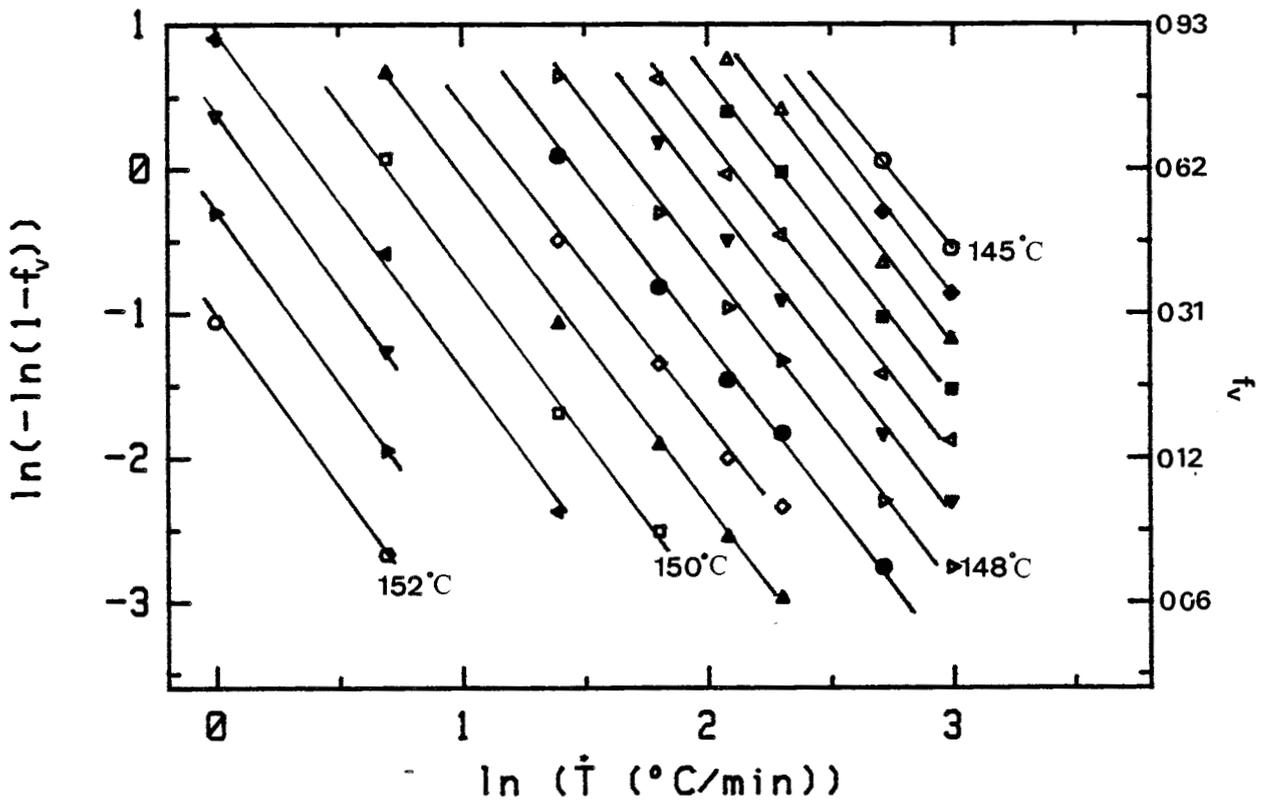


Figure III.34 : Courbes d'Ozawa pour le poly(oxyméthylène), $T_1 = 205^\circ\text{C}$

$$\ln(-\ln(1-f_v)) = f(\ln \dot{T})$$

Pour les températures $T_1 = 185^\circ\text{C}$ et $T_1 = 195^\circ\text{C}$, on observe une évolution de la valeur du coefficient n , en fonction de la température de cristallisation (figure III.35). Ce résultat est à rapprocher des travaux de Cinquin [70] qui relate une variation du coefficient n avec la température de cristallisation pour des matériaux renforcés (composites) ou des polymères fortement nucléés (figure III.36).

Par analogie, il semble donc que le processus de germination soit perturbé et que la valeur du coefficient d'Avrami, n soit influencée par :

- la présence de fibres de renfort accélérant la germination à l'interface fibre-matrice, la vitesse ou le nombre de germes est donc augmentée (dans le cas de structures composites),
- la présence d'agents nucléants dans la matrice,
- la présence de germes préexistants au sein de la matière à l'état fondu.

Résultats sur le poly(éther éthercétone)

Dans le cas du PEEK, les températures de traitement thermique sont : $T_1 = 350^\circ\text{C}$, 365°C , 380°C , 395°C et 410°C . En traçant $\ln(-\ln(1-f_v))$ en fonction de $\ln(\dot{T})$, nous devrions obtenir une série de droites isothermes parallèles. En fait, nous observons des courbes non linéaires (figures III.37 et III.38) quelle que soit la température T_1 , comme cela a pu être observé par ailleurs par Cebe et Hong [17] pour le PEEK, et par Eder et Wlochowicz pour le poly(éthylène) [73]. Ce phénomène de courbure apparaît dès 45 à 50 % de taux de transformation comme dans le cas de la cristallisation isotherme et serait associé à un processus de cristallisation secondaire [17] [73].

Néanmoins, pour conserver le formalisme d'Ozawa il est possible de tracer un réseau de droites pour des taux de transformation inférieurs à 0,45 (figure III.37 et III.38). Les pentes de ces droites sont fonction du nombre de points et de la gamme de vitesses de refroidissement utilisés pour effectuer la régression linéaire. Pour ces deux raisons, nous ne donnerons qu'une valeur moyenne pour une fenêtre de température [277°C - 292°C] :

- $n \approx 3,6$ pour $T_1 = 365^\circ\text{C}$
- $n \approx 3,8$ pour $T_1 = 410^\circ\text{C}$

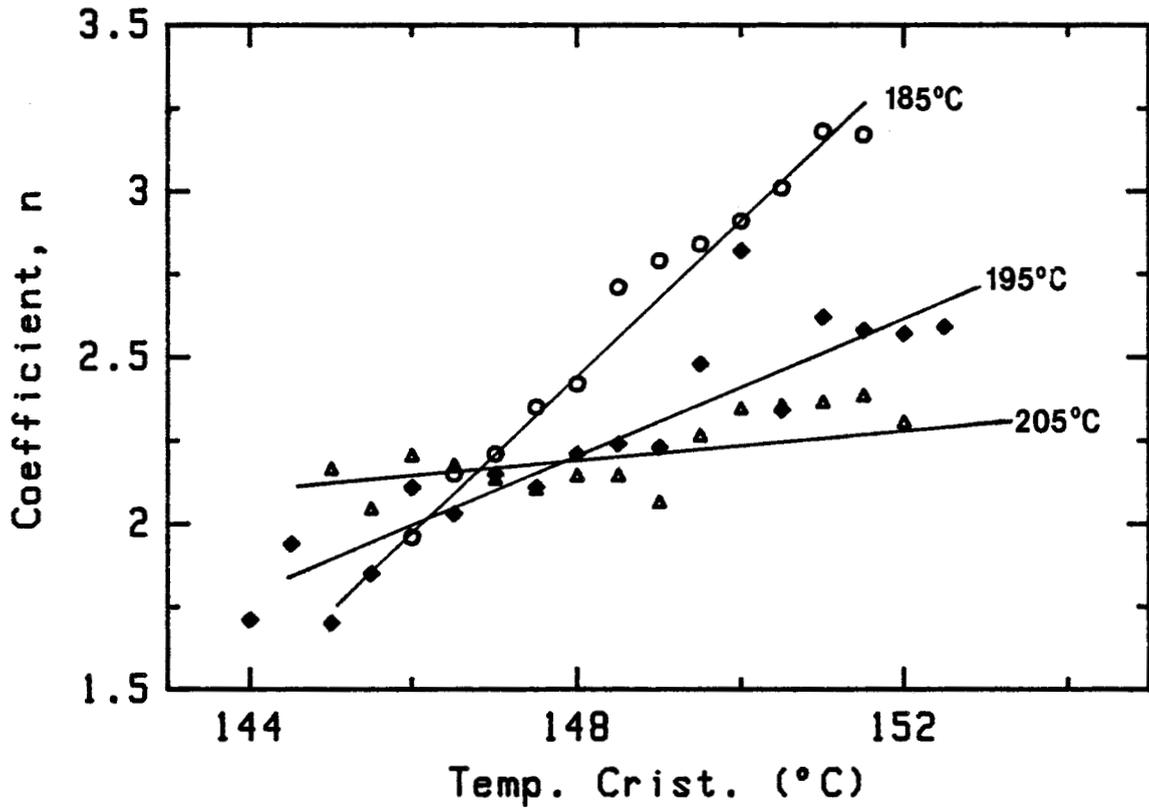


Figure III.35 : Evolution du coefficient n de l'équation d'Ozawa en fonction de la température de cristallisation et de la température de traitement à l'état fondu pour le poly(oxyméthylène).
(o) $T_1 = 185^\circ\text{C}$; (♦) $T_1 = 195^\circ\text{C}$; (Δ) $T_1 = 205^\circ\text{C}$.

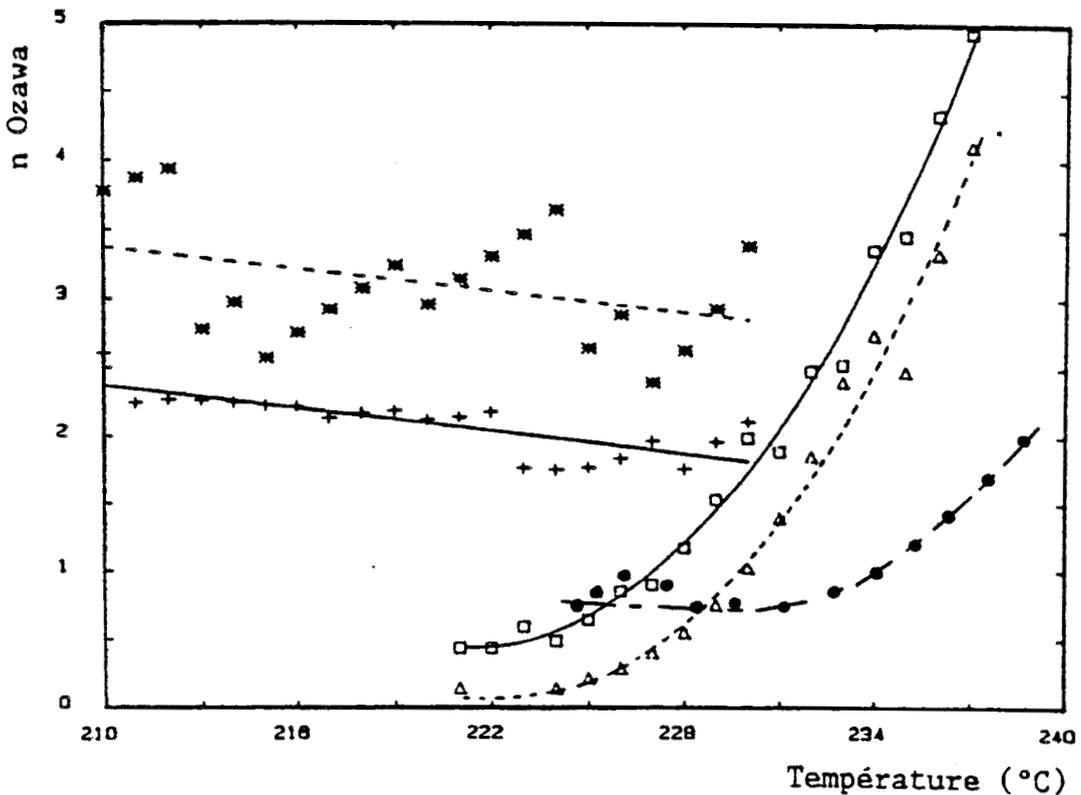


Figure III.36 : Figures 22 et 24 de la référence [70].
Evolution du coefficient de l'équation d'Ozawa avec la température T_c pour le polyamide 66 et le composite PA66/fibre de verre, (+) 50AP ; (*) A216 ; (•) composite 50AP ; (Δ) composite A216 ; (◦) matrice A221 fortement nucléée.

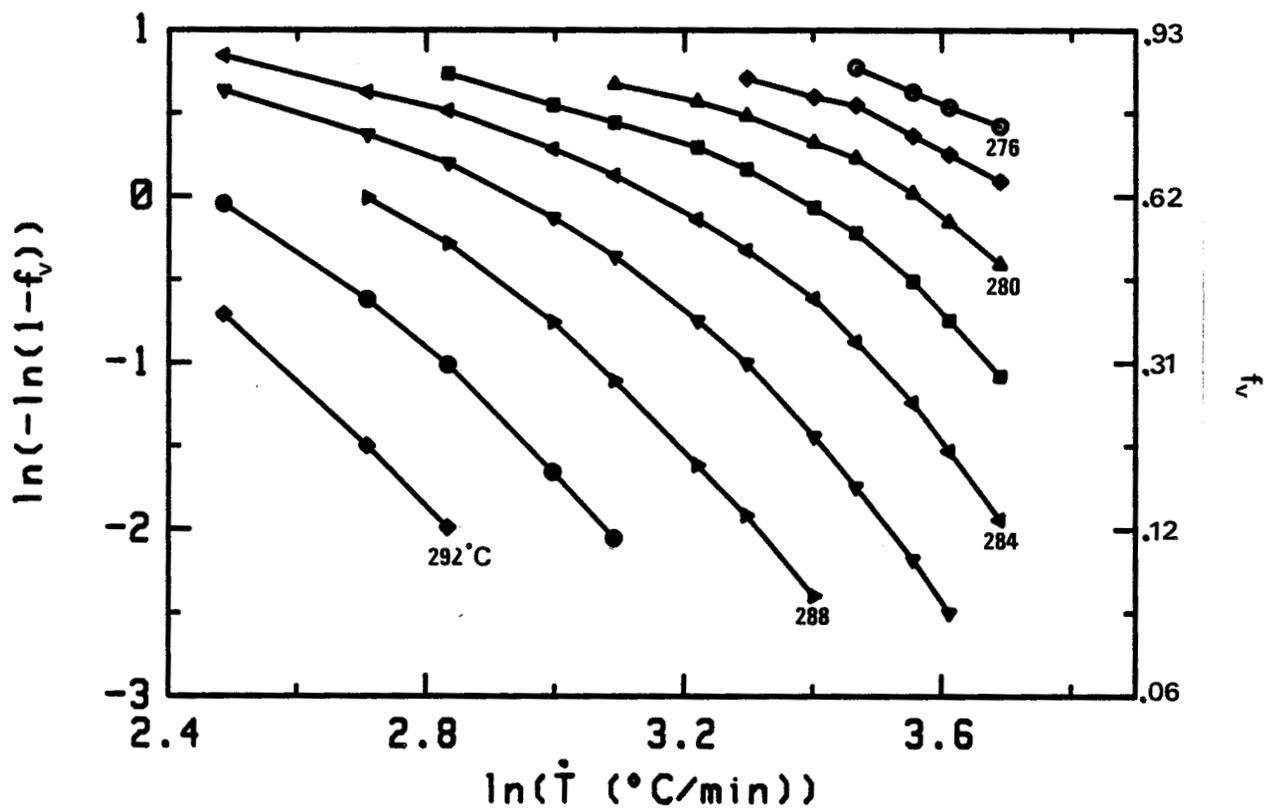


Figure III.37 : Courbes d'Ozawa pour le poly(éther éthercétone), $T_1 = 365^\circ \text{C}$

$$\ln(\ln(1 - f_v)) = f(\ln \dot{T})$$

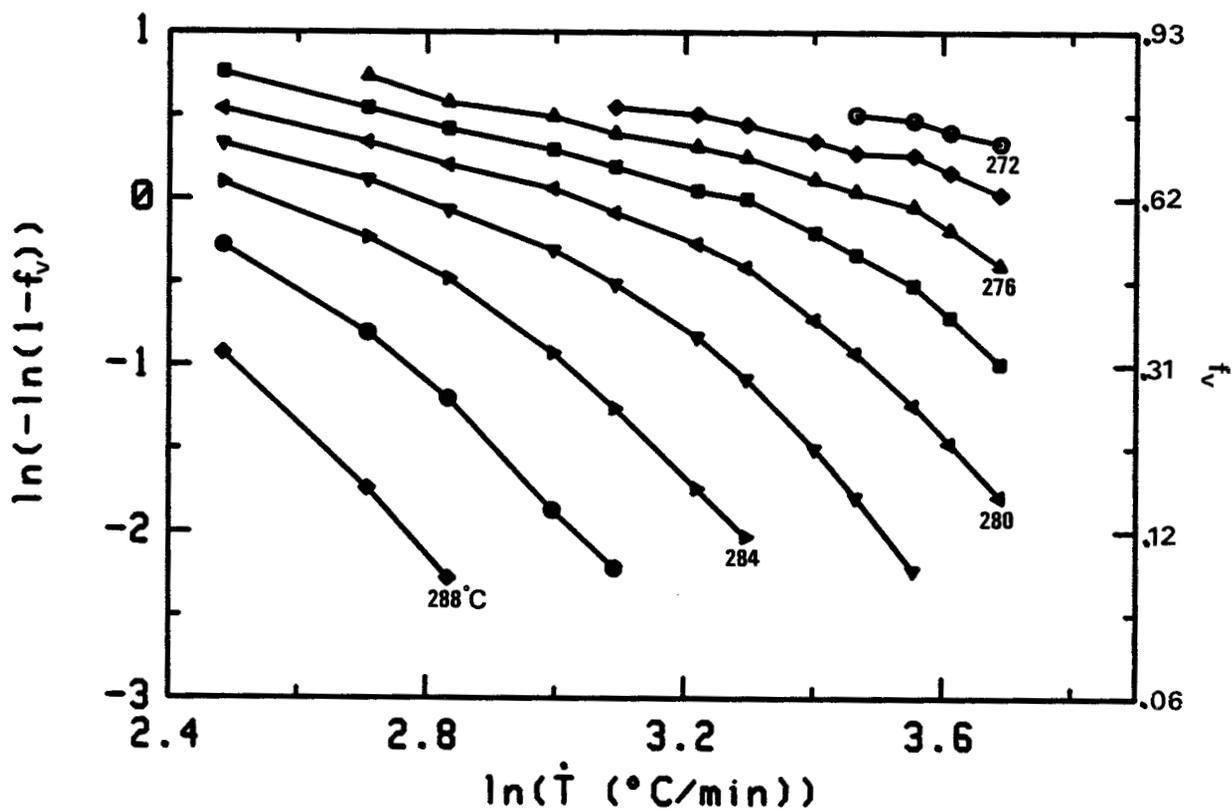


Figure III.38 : Courbes d'Ozawa pour le poly(éther éthercétone), $T_1 = 410^\circ \text{C}$

$$\ln(\ln(1 - f_v)) = f(\ln \dot{T})$$

Quoique très sujettes à caution, ces valeurs du coefficient n sont légèrement plus élevées que celles obtenues par cinétique isotherme. La légère augmentation de n en fonction de T_1 , déjà observée pour la cinétique de cristallisation isotherme, pourrait être attribuée à une évolution dans le processus de nucléation, comme cela a déjà été décrit au chapitre 3.2. La croissance est de type sphérolitique et la germination a un caractère de plus en plus sporadique avec l'augmentation de la température de traitement à l'état fondu.

Une analyse bibliographique révèle un nombre important d'articles portant sur la modélisation de cette courbure, qui sont basés sur l'utilisation de deux lois d'Avrami en parallèle. C'est ainsi que Velisaris et Seferis [67] ont utilisé cette approche pour traiter des essais isothermes et anisothermes aussi bien dans le cas du PEEK matrice que pour le composite PEEK/carbone (APC2). Plus tard, en 1988, Cebe [74] [75] a réexaminé ce formalisme en apportant des modifications sur le choix de la température de fusion (T_f° au lieu de T_f) intervenant dans le calcul de la modélisation. Selon Cebe, le processus 1 (n_1) serait associé au pic de fusion T_{f2} et le processus 2 (n_2 avec $n_1 > n_2$) serait associé au pic de fusion T_{f1} . Comme nous l'avons signalé précédemment au chapitre 3.1.3, cette conclusion ne semble pas être satisfaisante et ne permet pas d'interpréter totalement nos résultats expérimentaux et notamment elle est en désaccord avec nos observations par microscopie optique (chapitre 3.2).

Influence de la température T_1 sur la valeur $\ln(X(T))$ - Comparaison du comportement des deux matériaux.

A partir des droites isothermes de la cinétique d'Ozawa, la valeur $\ln X(T)$ est obtenue par extrapolation jusqu'à l'ordonnée à l'origine. Pour les deux matériaux, la variation de ce coefficient de thermodépendance $\ln X(T)$ est linéaire avec la température de cristallisation (figures III.39 et III.40).

Dans le cas du PEEK, compte tenu de la variation importante de n selon le nombre de points utilisés pour effectuer une régression dans le domaine $f_v < 0,45$, nous avons adopté le mode de calcul suivant :

$$\ln X = \frac{\ln X_{\text{exp}}}{n_{\text{exp}}} \times n_{\text{moyen}} \quad (21)$$

Les courbes pour les deux matériaux sont reportées figures III.39 et III.40. Selon Monasse et al. [38], il est possible d'obtenir le rapport des germes activés pour deux conditions différentes T_1 à une température T_c donnée, avec la relation suivante :

$$R_o(T_1/T_1') = \frac{X(T)_{T_1}}{X(T)_{T_1'}} \quad (22)$$

C'est à partir de cette extension de la théorie d'Ozawa, que nous nous proposons d'évaluer le nombre de germes activés (ou de sphérolites) en fonction de la température de traitement à l'état fondu.

Pour le POM, ce rapport $R_o (185/205) = \frac{X(T)_{185^\circ\text{C}}}{X(T)_{205^\circ\text{C}}} = 6$, est invariant avec la température de cristallisation et à comparable à celui obtenu par microscopie optique en transmission où nous avons obtenu $R = 5$ (chapitre 3.3.1 équation (19)).

Pour le PEEK, $R_o (350/410) = \frac{X(T)_{350^\circ\text{C}}}{X(T)_{410^\circ\text{C}}} = 35$ et $R_o (365/395) = \frac{X(T)_{365^\circ\text{C}}}{X(T)_{395^\circ\text{C}}} = 13,4$.

Le coefficient R_o du PEEK ($T_c = 285^\circ\text{C}$) ne peut être confronté aux résultats obtenus par microscopie optique comme dans le cas du précédent, néanmoins qualitativement il semblerait que ce rapport soit cohérent avec les observations microscopiques (figures III.25 et III.24) où l'influence de T_1 est beaucoup plus importante pour le PEEK que pour le POM.

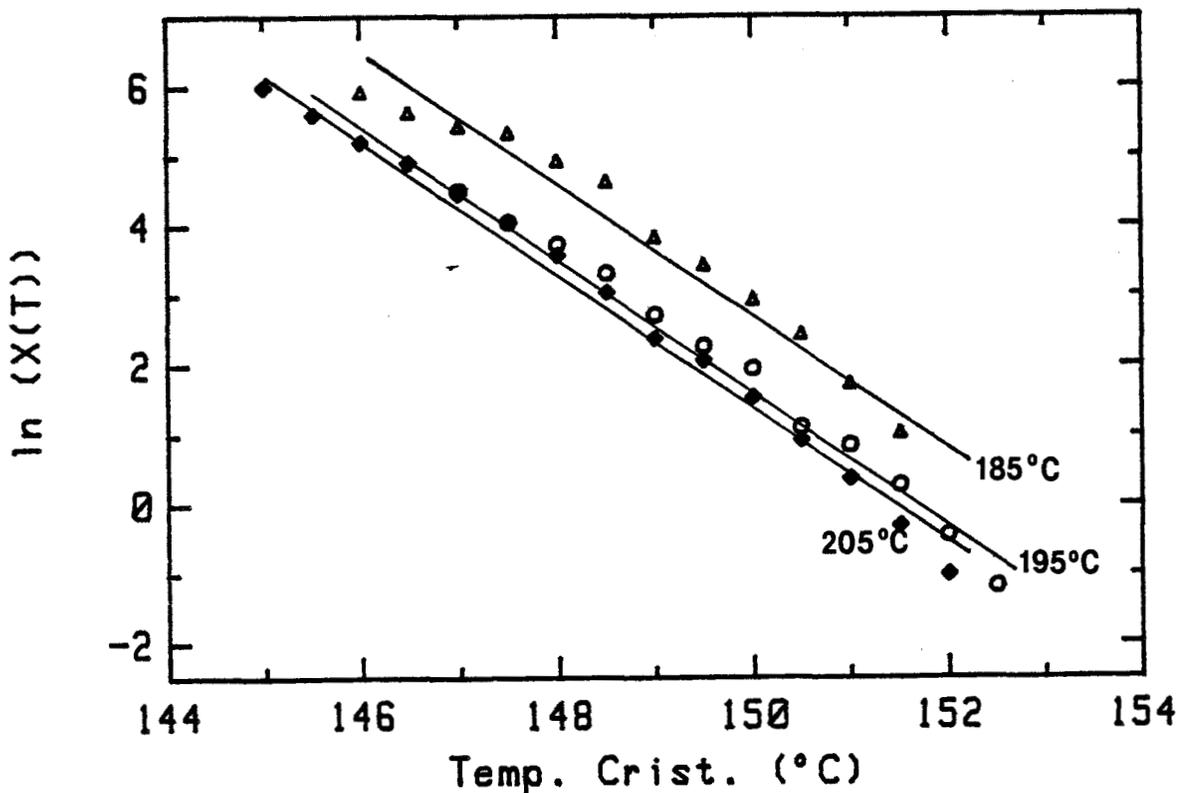


Figure III.39 : Evolution du coefficient $\ln(X(T))$ de l'équation d'Ozawa pour le POM en fonction des températures de cristallisation (T_c) et de traitement à l'état fondu (T_1).

(Δ) $T_1 = 185^\circ\text{C}$.; (○) $T_1 = 185^\circ\text{C}$; (◊) $T_1 = 205^\circ\text{C}$.

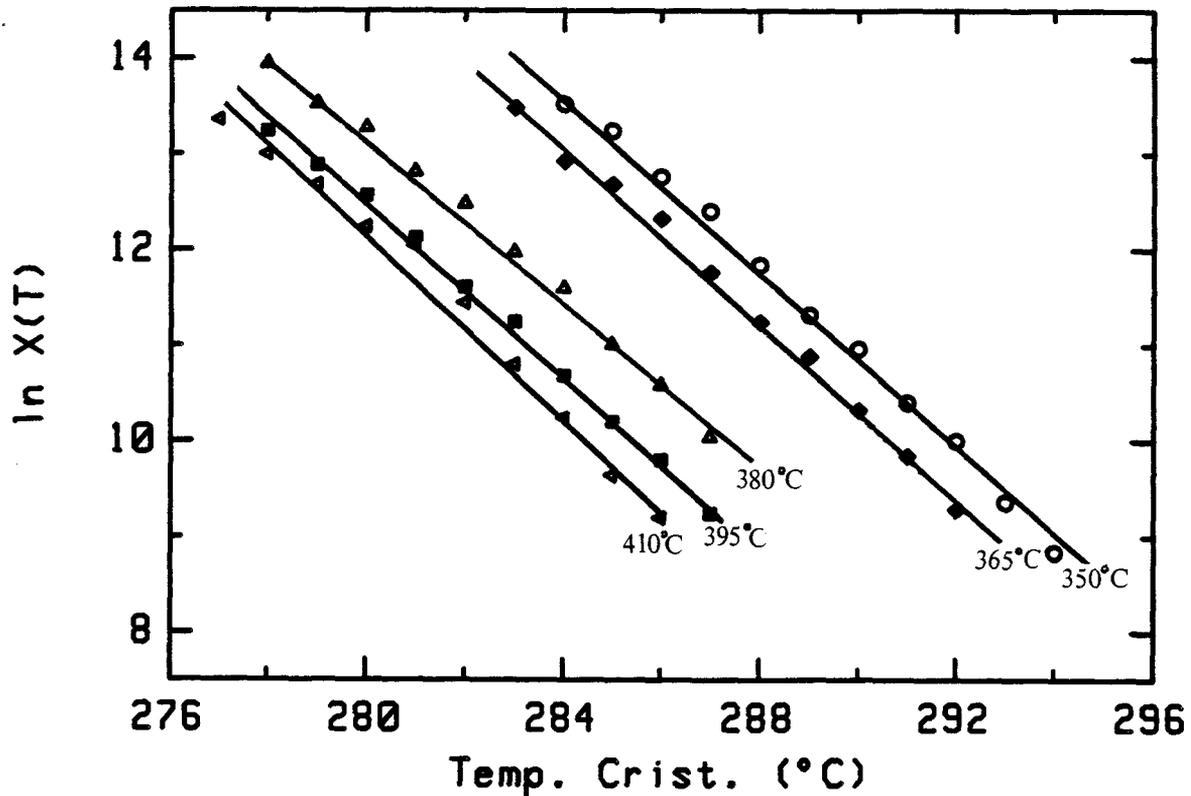


Figure III.40 : Evolution du coefficient $\ln X(T)$ de l'équation d'Ozawa pour le PEEK en fonction des températures de cristallisation (T_c) et de traitement à l'état fondu (T_1).
 (o) $T_1 = 350^\circ\text{C}$.; (\blacklozenge) $T_1 = 365^\circ\text{C}$; (Δ) $T_1 = 380^\circ\text{C}$.; (\blacksquare) $T_1 = 395^\circ\text{C}$; (\blacktriangledown) $T_1 = 410^\circ\text{C}$.

On observe, à partir des figures III.39 et III.40 qu'il n'y a pas équidistance entre les différentes droites qui peuvent être considérées comme étant parallèles compte tenu de la dispersion des mesures. En effet, dans le cas du POM, la droite $T_1 = 185^\circ\text{C}$ est dissociée des deux droites 195°C et 205°C comme le sont les droites $T_1 = 350^\circ\text{C}$ et 365°C des droites $T_1 = 380^\circ\text{C}$, 395°C et 410°C pour le PEEK. Comme nous l'avons remarqué sur les figures III.24, III.25 et III.26, il y a une faible évolution du nombre de sphérolites en fonction de T_1 lorsque $T_1 > T_f^\circ$. Le rapprochement des droites $T_1 = 195^\circ\text{C}$ et $T_1 = 205^\circ\text{C}$ pour le POM et des droites $T_1 = 395^\circ\text{C}$ et $T_1 = 410^\circ\text{C}$ semblent confirmer ce résultat pour les deux matériaux.

Comparaison de nos résultats avec la bibliographie pour le PEEK

Récemment, un travail de Chul Rim Choe et al. [76] sur l'étude de la cinétique de cristallisation anisotherme du PEEK450P, à partir d'un modèle de Tobin [77] a mis en évidence l'influence de la température de traitement à l'état fondu sur le nombre de germes (germes hétérogènes apparaissant par unité de volume). La variation du logarithme du nombre de germes est linéaire avec la température de traitement à l'état fondu T_1 (pour le PEEK) entre :

- $T_1 = 360^\circ\text{C}$ et $T_1 = 390^\circ\text{C}$ selon Chul Rim Choe et al. [76],
- $T_1 = 380^\circ\text{C}$ et $T_1 = 420^\circ\text{C}$ selon Kumar et al. [78], à partir d'observations microscopiques.

En considérant que nos valeurs de $\ln X(T)$ sont proportionnelles au nombre de germes activés, nous avons tracé l'évolution du $\ln X(T)$ et de $X(T)$ en fonction de la température T_1 ($T_c = 285^\circ\text{C}$) (figure III.41). Malgré un rapprochement des courbes $\ln X(T) = f(T_c)$ pour $T_1 \geq 395^\circ\text{C}$, comme nous l'avons signalé auparavant, il semblerait qu'il existe une linéarité entre $\ln X(T)$ (ou \ln (d'un nombre de germes activés)) en fonction de la température T_1 compte tenu de la précision sur ces valeurs. Cette linéarité du \ln (nombre de germes activés) se traduit par une diminution importante du nombre de germes pour $T_1 < 380^\circ\text{C}$, comme nous l'indique la figure III.41.

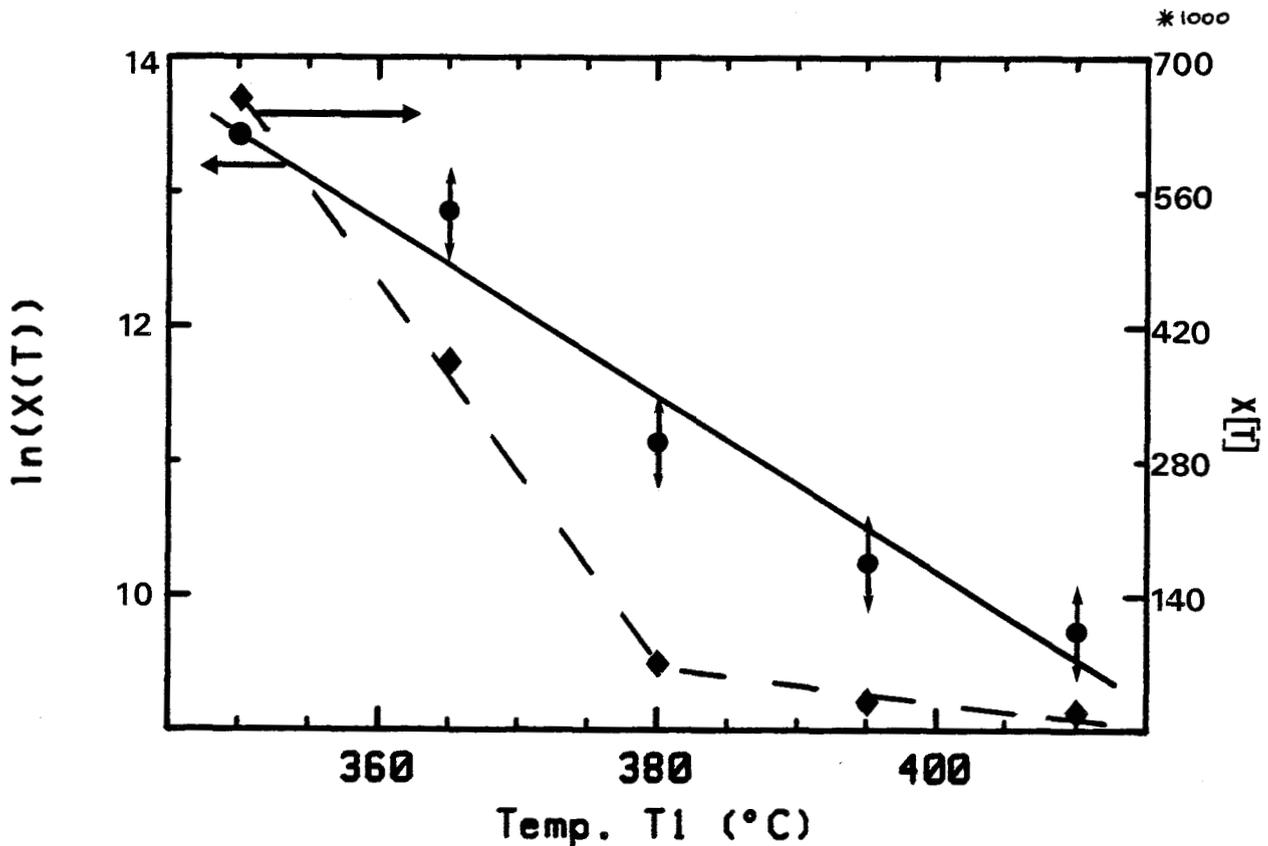


Figure III.41 : Evolution du coefficient $\ln(X(T))$ en fonction de la température de traitement à l'état fondu T_1 , ($T_c = 285^\circ\text{C}$) ; (●) $\ln X(T)$, (◆) $X(T)$.

Cette allure de courbe est à rapprocher de celle obtenue par microscopie optique pour le POM (figure III.26). Celles-ci peuvent être décomposées en deux parties :

- lorsque $T_1 < T_f^\circ$, on observe une forte décroissance du nombre de germes avec l'augmentation de T_1 ,
- lorsque $T_1 > T_f^\circ$, le nombre de germes diminue alors lentement (pour une augmentation de la température T_1).

Le tableau III.7 représente une synthèse des résultats obtenus dans la bibliographie [76] [77] sur le rapport du nombre de germes activés entre deux températures T_1 avec nos évaluations de ce rapport R_0 à partir de régression de la courbe $\ln(X(T)) = f(T_1)$ pour $T_c = 283^\circ\text{C}$, 285°C et 288°C .

Tableau III.7 : Comparaison de résultats sur le rapport du nombre de sphérolites pour deux températures T₁ pour le PEEK.

Rapport du nombre de germes pour deux températures T ₁	380°C / 400°C	365°C / 395°C	350°C / 410°C
Résultats de Kumar et al (75)	5,0	10,2*	114*
Résultats de Chul Rim Choe et al (73)	8,0	21,1	460*
Résultats de la théorie d'Ozawa de cette étude			
T _c = 283°C	3,8	7,4 (8,5)	70* (30)
T _c = 285°C	4,0	9,0 (13,4)	61 (35)
T _c = 288°C	3,5*	7,4* (12,1*)	45* (42)

* Valeurs obtenues par extrapolation

() Valeurs obtenues à partir de la figure III.40

Plusieurs remarques importantes peuvent être formulées à partir des résultats du tableau III.7 :

- les valeurs $R_0 = \frac{350}{410}$ sont nettement inférieures à celles relevées dans la bibliographie. La pente de notre droite est bien inférieure à celles obtenues par Kumar et al. et Chul Rim Choe et al,
- pour les deux autres comparaisons du coefficient R_0 , nos valeurs sont très proches de celles de Kumar et al. [78] mais encore inférieures (de moitié) aux résultats de Chul Rim Choe et al. [76].

L'ensemble de ces résultats doit être considéré avec prudence compte tenu des incertitudes sur leurs déterminations qui sont importantes. De plus, les méthodes de détermination et d'évaluation de ces rapports ne reposent pas forcément sur les mêmes conditions de cristallisation (isotherme ou anisotherme), sur les mêmes techniques expérimentales (AED ou microscopie optique), ni sur des polymères de masse moléculaire identique.

3.4. Synthèse des résultats

Après avoir présenté les phénomènes spécifiques du PEEK, nous allons décrire les résultats importants obtenus dans ce chapitre pour les deux polymères.

La compréhension des phénomènes thermiques régissant le comportement à la fusion du PEEK a été complétée par une étude du dédoublement des pics de fusion et par une étude de la dégradation thermique.

L'interprétation du processus de dédoublement des pics de fusion a été établie en montrant que chacune des deux hypothèses décrites par la littérature ne pouvait expliquer tous nos résultats expérimentaux.

Notre interprétation est basée sur une interférence de deux hypothèses dont les grandes lignes peuvent être énoncées ainsi :

- l'endotherme T_{f1} (second pic) est lié à la fusion des cristaux les plus larges,
- l'endotherme T_{f2} (premier pic) correspondrait à la fusion des lamelles issues de la cristallisation secondaires,
- de plus, entre T_{f1} et T_{f2} , se produit un phénomène de fusion-recristallisation.

Enfin, nous avons vu que le poly(éther éthercétone) est très sensible à la dégradation thermique pour des temps d'exposition ($t > 30$ min) supérieurs à 400°C . Cette dégradation se caractérise par une réticulation du polymère.

Mis à part ces spécificités thermiques concernant le PEEK, nous pouvons évoquer les points communs aux deux matériaux étudiés, à savoir :

La croissance cristalline est de type sphérolitique avec une influence de la température de traitement à l'état fondu sur le processus de germination-croissance, plus particulièrement sur la taille des sphérolites.

A partir d'essais de cristallisation isotherme, anisotherme ou à partir de microscopie optique nous avons défini des températures de transition entre les deux états (de nombreux petits sphérolites ou peu de gros sphérolites). Rappelons les valeurs caractéristiques pour les deux polymères étudiés :

- POM: $T_p = 192^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{microscope}} = 190^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{DSC,OZAWA}} \approx 190^{\circ}\text{C}$
- PEEK: $T_p = 387^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{microscope}} \approx 375^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{DSC,OZAWA}} = 380^{\circ}\text{C}$

Chacune de ces deux valeurs est obtenue à partir de résultats expérimentaux, et sont liées à la méthodologie expérimentale et ne peuvent être par conséquent considérées comme paramètres intrinsèques du matériau. Néanmoins, elles sont très proches les unes des autres et nous pouvons les confronter à la valeur de la température à l'équilibre thermodynamique : $T_f^\circ = 198^\circ\text{C}$ pour le POM et $T_f^\circ = 378^\circ\text{C}$ pour le PEEK, qui semble donc être un paramètre dont la signification physique serait la suivante :

- $T_1 > T_f^\circ$: il n'y a plus de germes pré-existants au sein de la phase fondu,
- $T_1 < T_f^\circ$: il existe des germes au sein de la phase fondue, leur nombre est fonction du polymère et de l'écart ($T_f^\circ - T_1$), plus celui-ci est important, plus le nombre est élevé.

Si l'évolution du nombre de sphérolites en fonction de la température de traitement à l'état fondu T_1 est observée pour les deux polymères, son amplitude est différente. Les interprétations à l'aide des théoriques cinétiques (Avrami et Ozawa) et par des observations microscopiques montrent conjointement que l'amplitude du phénomène est plus importante pour le PEEK que dans le cas du POM.

Nous avons également proposé une détermination du rapport du nombre de germes activés à deux températures T_1 , à partir d'une extension de la théorie d'Ozawa. Si dans le cas du PEEK, cette détermination n'a pu rester qu'au stade d'une appréciation qualitative avec les résultats obtenus par microscopie optique, celle-ci est très satisfaisante dans le cas du POM ($R(185/205)_{\text{dsc}} = 6$; $R(185/205)_{\text{microscopie}} = 5$).

L'ensemble de ces résultats et conclusions est basé sur des analyses réalisées dans des "conditions statiques" (sans pression et sans cisaillement). On est par conséquent, encore très loin des conditions réelles de transformation. Après une détermination des paramètres d'injection, conformément aux résultats de cette partie, l'objet du chapitre suivant sera donc d'étudier l'influence de la température de traitement à l'état fondu sur la morphologie d'une pièce injectée.

4

**MISE EN ŒUVRE PAR INJECTION
RELATIONS MISE EN ŒUVRE/STRUCTURE**

L'injection est actuellement le procédé de transformation le plus employé pour la fabrication de pièces en polymères thermoplastiques de forme complexe. Considérée comme économique (cycle de fabrication très court, peu de matière perdue), cette technique permet la réalisation d'un objet, immédiatement utilisable.

Les différents paramètres structurels (taux de cristallinité, taille des sphérolites, ...) sont étroitement liés, pour un polymère donné, aux paramètres de mise en œuvre qui sont de deux types :

- les paramètres thermodynamiques : vitesses de refroidissement, températures, ...,
- les paramètres mécaniques : pressions, cisaillement, ...

Les études relatives à la mise en œuvre des polymères semi-cristallins consistent principalement à établir des relations entre : les conditions thermomécaniques liées à la transformation, la microstructure du matériau et les propriétés mécaniques, thermiques, électriques induites.

L'objet essentiel de ce chapitre sera de décrire les deux premières étapes, c'est-à-dire d'établir des relations entre les conditions de mise en œuvre et la structure du matériau. Ainsi nous préciserons et argumenterons le choix des conditions d'injection, puis nous procéderons à une analyse de la texture cristalline des éprouvettes obtenues.

4.1. Mise en œuvre par injection

Généralités

Une presse à injecter les matières plastiques se compose d'un certain nombre de sous-ensembles nettement distincts, aussi bien du point de vue de leur fonction que de leur construction (figure IV.1) :

- une unité de fermeture destinée à réaliser les différents mouvements du moule,
- une unité d'injection qui assure la plastification de la matière ainsi que l'injection sous pression de cette matière dans le moule fermé préalablement,
- un groupe hydraulique générateur de puissance, chargé d'alimenter les différents vérins et moteurs hydrauliques installés sur la machine,
- un équipement de commande pour l'affichage des paramètres et le contrôle des différentes phases du cycle de moulage.

Dans la phase de plastification, le processus se caractérise par un régime "pseudo-stationnaire" où les différents paramètres (températures, ...) sont maîtrisés. Par contre, le processus d'injection se produit sous un régime dynamique où la matière subit des sollicitations thermomécaniques multiples (passage de la matière dans les canaux d'alimentation, ...).

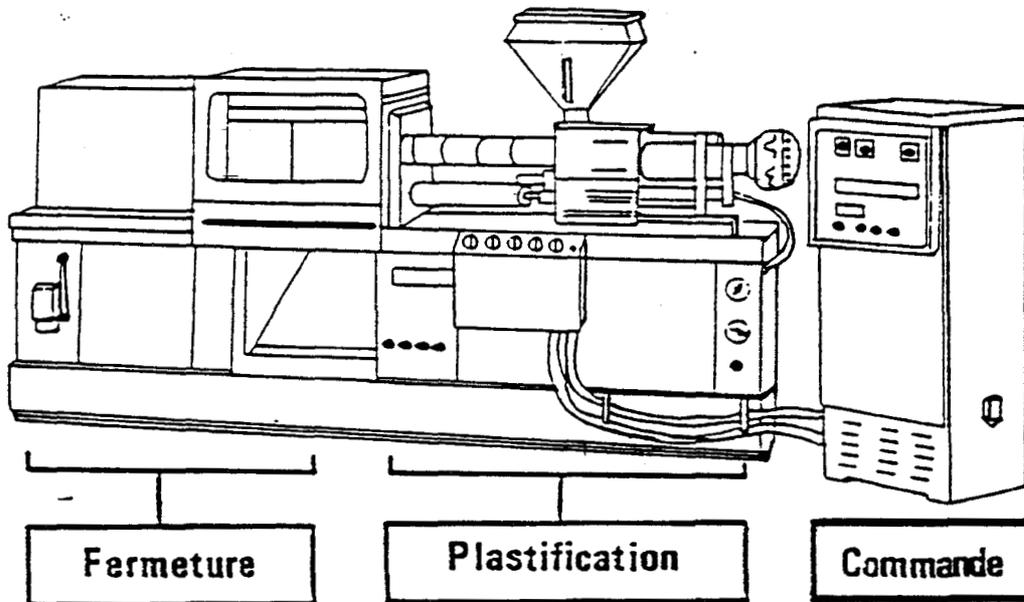


Figure IV.1 : Schéma d'une presse à injecter.

La structure et l'orientation d'une pièce injectée seront donc directement liées aux paramètres d'injection qui conditionneront l'écoulement de la matière dans le moule. Citons quelques uns de ces paramètres :

- les températures d'injection et de moule conditionnant la chute de viscosité du produit lors du remplissage et par conséquent les vitesses et pressions d'injection,
- la géométrie de la pièce (épaisseur, longueur, ...),
- le système d'alimentation (le nombre de seuils d'injection, la géométrie des canaux d'alimentation, ...).

Au terme de la phase de remplissage, apparaît une phase de compactage où le polymère est maintenu sous pression et se refroidit. On observe alors une relaxation partielle ou totale de l'orientation des macromolécules due à l'écoulement, et à une cristallisation des zones qui n'ont pas cristallisé durant l'écoulement.

Revenons maintenant à l'écoulement de la matière (état fondu) entre deux plaques qui est représentatif des phénomènes de remplissage lors de l'injection.

Au front d'avancée de la matière, l'écoulement du polymère fondu doit se faire malgré la présence d'une couche solidifiée en paroi du moule. Ce mécanisme connu sous le nom d'"effet fontaine" [79] étudié principalement par Tadmor [80] est représenté figure IV.2. Nous pouvons décrire ainsi : une partie "du polymère fondu" (carré noir) dans la zone centrale voit sa vitesse axiale $\frac{dx}{dz}$ diminuée lorsqu'elle s'approche du front. Arrivé, au front avancée de la matière, sa vitesse axiale devient nulle et sa vitesse radiale augmente ; les chaînes macromoléculaires sont alors soumises à un écoulement élongationnel (traits noirs sur la figure IV.2) puis elles se retrouvent parallèles à la paroi du moule et contribuent ainsi à l'avancée de la couche solidifiée.

En arrière du front de matière, des calculs en mode anisotherme prenant en compte les conditions réelles de refroidissement donnent un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ nul qu'au centre et qui passe par un maximum entre l'interface "couche solidifiée / centre".

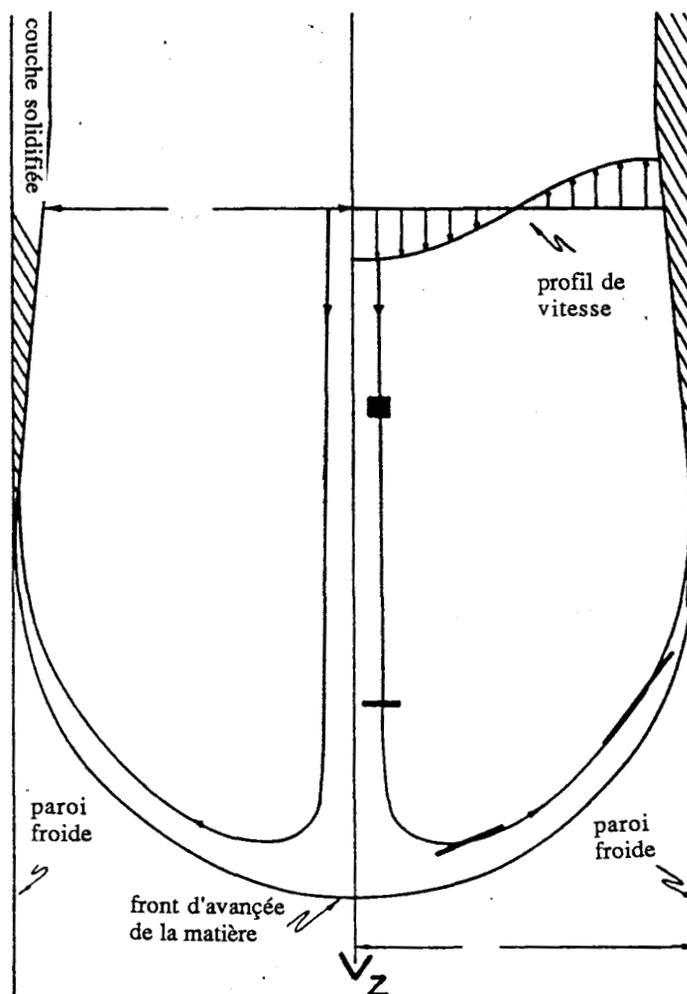


Figure IV.2 : Représentation schématique de l'écoulement d'un polymère fondu entre deux plaques.

A partir de cette description des mécanismes intervenant lors de l'injection, on peut donc s'attendre à une hétérogénéité de microstructure dans les pièces injectées, selon la position de la matière par rapport au seuil d'écoulement et selon l'épaisseur de la pièce. L'hétérogénéité sur l'épaisseur d'une pièce injectée fera l'objet d'analyse et d'interprétation au chapitre 4.2.

Mise en œuvre du POM et du PEEK

La mise en œuvre par injection est réalisée sur une presse Codim DK 150/400. Les granulés de POM et de PEEK sont séchés au préalable à 80 °C et 150 °C respectivement, pendant 16 heures à l'aide d'une trémie chauffante ventilée.

Deux moules de géométries différentes sont utilisés pour la réalisation des éprouvettes (annexe 3) :

- une empreinte à section rectangulaire (épaisseur 3 mm) contenant deux éprouvettes ISO (pour les essais de traction) et une plaque de diamètre 100 mm,
- une empreinte plaque, d'épaisseur 10 mm destinée à l'usinage d'éprouvettes pour les essais de rupture.

4.1.1. Simulation du refroidissement d'une plaque à parois isothermes

Le choix des conditions d'injection a été essentiellement guidé par l'influence des transferts thermiques conditionnant la structure cristalline du polymère. Afin d'évaluer les échanges thermiques, et donc les vitesses de refroidissement imposées en fonction des températures d'injection, de moules et de l'épaisseur de l'éprouvette, nous utilisons une modélisation dans des conditions statiques à partir de l'équation de la chaleur [81] [82] sans tenir compte des transitions de phase.

$$\frac{\delta T}{\delta t} = a_d \nabla T \quad (23)$$

∇T : Laplacien de la température T

a_d : diffusivité thermique du polymère en m²/s

t : temps en s

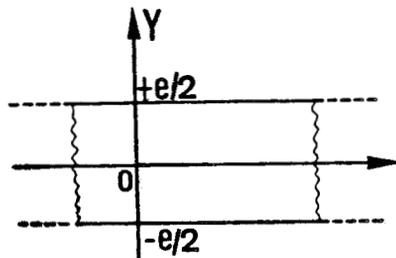


Figure IV.3 : Plaque semi-infinie d'épaisseur e.

Pour un problème unidimensionnel, le flux de chaleur ne se propageant que dans une direction Oy (figure IV.3), l'équation (23) devient :

$$\frac{\delta T}{\delta y} = a_d \frac{\delta^2 T}{\delta y^2} \quad (24)$$

La température initiale d'une plaque d'épaisseur e est T_1 (température de la matière à l'état fondu). A l'instant $t = 0$ les parois du moule sont à la température T_2 considérée comme constante au cours du temps.

Dans ce cas, la résolution de l'équation de la chaleur conduit à une solution sous la forme d'une série [81].

$$\frac{T_2 - T}{T_2 - T_1} = 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{\left(n + \frac{1}{2}\right) \pi} \exp\left(-\left(n + \frac{1}{2}\right) \pi^2 \frac{4a_d t}{e^2}\right) \cos\left(\left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{2\pi y}{e}\right) \quad (25)$$

Cette série converge rapidement lorsque $\frac{4a_d t}{e^2} > 0,1$, soit au bout de quelques secondes, ainsi, la sommation sera effectuée uniquement sur les trois premiers termes.

Ce calcul très approximatif ne permet pas de rendre compte des différents phénomènes qui modifient profondément la cartographie des températures d'une éprouvette moulée. Ceux-ci peuvent être séparés selon deux catégories :

- les phénomènes thermiques liés au remplissage (refroidissement de la matière lors de son passage dans l'outillage, échauffements liés au cisaillement du polymère ...) qui sont pris en compte dans des logiciels de simulation numérique (Mold flow, ...),
- les phénomènes exothermiques liés à la cristallisation.

Pour un polymère semi-cristallin, une quantité non négligeable de chaleur due au phénomène de cristallisation doit être évacuée via les parois du moule. Des travaux réalisés dans ce sens [83] [84] conduisent à une résolution de l'équation de la chaleur en insérant la cinétique de cristallisation. Les courbes de la figure IV.4 ont été déterminées en considérant un échange thermique par convection (et non par conduction comme dans le cas d'un moulage), néanmoins l'incidence du phénomène thermique de cristallisation sur le refroidissement du polymère est sensiblement le même. Lorsque le polymère atteint sa température de cristallisation, l'apport calorifique de la cristallisation conjugué à une faible diffusivité thermique du polymère peut bloquer le refroidissement voire augmenter la température du milieu [83] [84]. La chaleur éliminée par conduction est alors compensée par la chaleur de cristallisation. Ce phénomène est très important pour des polymères à haut degré de cristallinité ou à enthalpie de fusion à l'équilibre thermodynamique élevée. C'est le cas du POM.

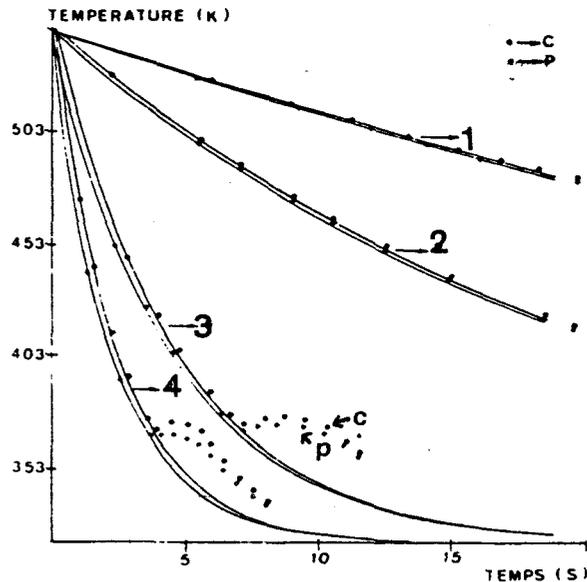


Figure IV.4 : Evolutions dans le temps des températures de cœur (●) et de peau (★) de la plaque ($e = 5.10^{-4}$ m) calculées par différences finies (symboles) et analytiquement (traits pleins) avec différents coefficients de transfert thermique avec : $h = 8,4$ (1), 21 (2), 105 (3) et 204 (4) $WK^{-1} m^{-2}$ [84].

Ainsi, une modélisation des transferts thermiques obtenue, sans tenir compte de l'effet exothermique de la cristallisation, sur-estime la vitesse de refroidissement lors de la cristallisation et, sous-estime les différences de températures entre le cœur et la peau de la pièce injectée.

L'objet de ce travail n'étant pas d'élaborer une approche théorique exhaustive du comportement thermique d'un polymère semi-cristallin dans un moule, nous nous limiterons à une modélisation simple par la série présentée précédemment. Celle-ci permet d'apprécier de façon qualitative l'influence de la température de moule ou d'injection sur les vitesses de refroidissement dans l'épaisseur de l'éprouvette.

4.1.2. Choix des températures d'injection

Conformément aux chapitres précédents, la température T_1 sera considérée comme le paramètre principal.

Les températures d'injection T_1 ont été choisies de part et d'autre de la température à l'équilibre de fusion thermodynamique en vue d'engendrer différentes tailles de sphérolites.

Ces températures d'injection sont :

- pour le poly(oxyméthylène) ($T_f^\circ = 198^\circ\text{C}$)
 $T_1 = 185^\circ\text{C}$ ou 205°C pour le moule 1 ($e = 3$ mm)
 $T_1 = 187^\circ\text{C}$, 200°C ou 215°C pour le moule 2 ($e = 10$ mm)
- pour le poly(éther éthercétone) ($T_f^\circ = 378^\circ\text{C}$)
 $T_1 = 375^\circ\text{C}$, 390°C ou 410°C pour les deux moules.

Dans le cadre de notre étude, il est impossible de mouler correctement le PEEK à des températures T_1 inférieures à 375°C , notamment à cause de la longueur de cheminement trop élevée (150 mm pour les éprouvettes ISO).

Le temps de maintien de la matière à l'état fondu dans le fourreau est d'environ 3 minutes en accord avec les études menées par analyse enthalpique différentielle dans le chapitre 3.

A partir des calculs effectués précédemment, la figure IV.5 représente l'évolution de la température au centre d'une plaque de PEEK d'épaisseur 10 mm pour une température de moule de 190°C .

Cette figure permet d'établir la remarque suivante : la température de cristallisation du PEEK se situant dans le domaine $[280-290^\circ\text{C}]$ pour $T_{c \text{ onset}}$ (figure IV.8) et $[250-270^\circ\text{C}]$ pour $T_{c \text{ pic}}$ (sommet du pic) à des vitesses de refroidissement comprises entre 50 et $200^\circ\text{C}/\text{min}$, les trois courbes de la figure IV.5 sont quasiment parallèles dans ces domaines de température (voir zone encadrée sur la figure IV.5), par conséquent le processus de cristallisation s'effectue avec une vitesse de refroidissement identique, quelle que soit T_1 . Les différences de structures cristallines ou de morphologies seront donc engendrées uniquement par l'histoire thermomécanique subie par le polymère à l'état fondu.

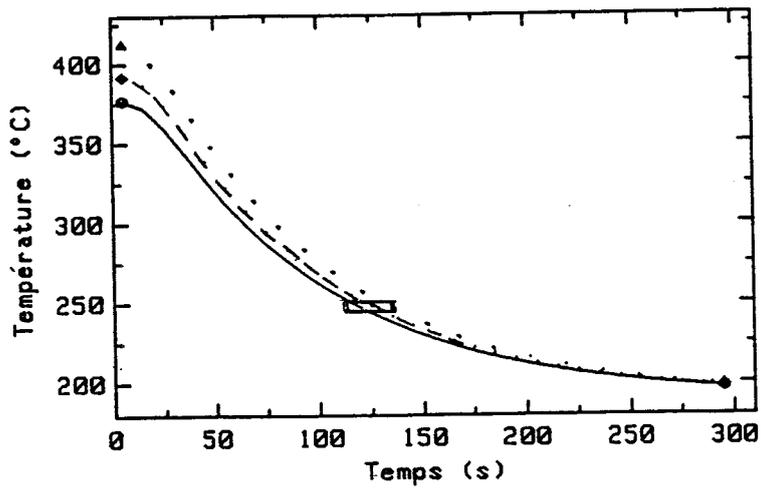


Figure IV.5 : Evolution de la température en fonction du temps, au centre d'une plaque $y=0$ mm de PEEK d'épaisseur $e = 10$ mm pour $T_2 = 190^\circ\text{C}$.
 (\blacktriangle) $T_1 = 410^\circ\text{C}$, (\blacklozenge) $T_1 = 390^\circ\text{C}$, (\circ) $T_1 = 375^\circ\text{C}$.

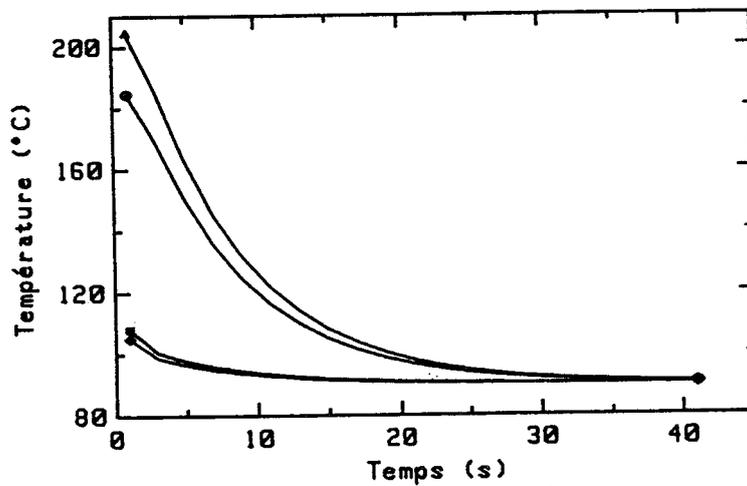


Figure IV.6 : Evolution de la température en fonction du temps, pour une plaque de POM d'épaisseur $e = 3$ mm et $T_2 = 90^\circ\text{C}$.
 (\blacktriangle) $T_1 = 205^\circ\text{C}$, $y = 0$ mm (\blacksquare) $T_1 = 205^\circ\text{C}$, $y = 1,4$ mm
 (\circ) $T_1 = 185^\circ\text{C}$, $y = 0$ mm (\blacklozenge) $T_1 = 185^\circ\text{C}$, $y = 1,4$ mm

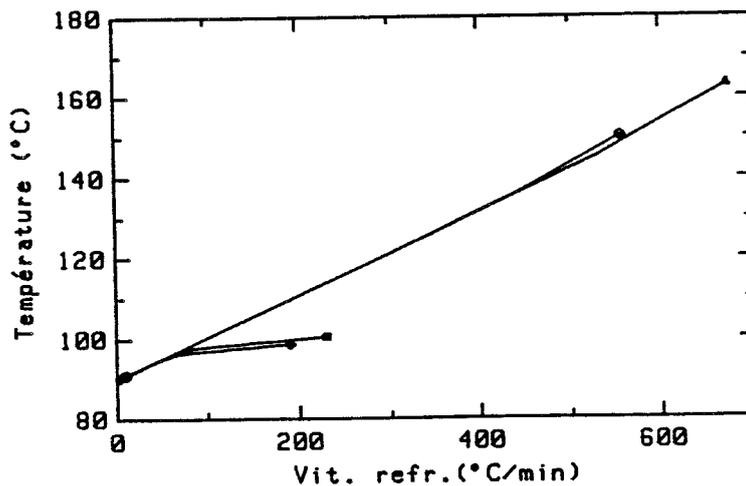


Figure IV.7 : Evolution de la température en fonction de la vitesse de refroidissement, pour une plaque de POM d'épaisseur $e = 3$ mm et $T_2 = 90^\circ\text{C}$.
 (\blacktriangle) $T_1 = 205^\circ\text{C}$, $y = 0$ mm (\blacksquare) $T_1 = 205^\circ\text{C}$, $y = 1,4$ mm
 (\circ) $T_1 = 185^\circ\text{C}$, $y = 0$ mm (\blacklozenge) $T_1 = 185^\circ\text{C}$, $y = 1,4$ mm

Désormais, il reste à caractériser l'influence d'une modification de la température T_1 sur l'hétérogénéité de la structure cristalline inhérente aux gradients thermiques entre la peau et le cœur de l'éprouvette.

Sur les figures IV.6 et IV.7 est reportée l'évolution de la température d'une plaque de POM d'épaisseur 3 mm (selon la position sur l'épaisseur, $y = 0$ ou 1,4 mm) en fonction du temps et de la vitesse de refroidissement pour deux valeurs de T_1 . Ces deux figures caractérisent des comportements thermiques très différents pour les deux positions y .

Dans le cas du POM, la température de cristallisation $T_{c \text{ onset}}$ est comprise entre 140°C et 147°C pour la gamme de vitesse de refroidissement 50°C/min - 200°C/min (figure IV.9).

On peut noter que les résultats portés sur la figure IV.6 sont semblables à ceux de la figure IV.5, quel que soit y , la température T_1 ne modifie pas de façon significative la vitesse de refroidissement. Ce dernier point est souligné par la figure IV.7 où les courbes $T_1 = 185^\circ\text{C}$ et $T_1 = 205^\circ\text{C}$ se superposent indépendamment de la valeur de y . En tenant compte uniquement des processus d'échanges thermiques et en négligeant l'influence de l'écoulement, on peut donc prévoir des hétérogénéités de structures indépendantes de la température T_1 (dans la plage expérimentale explorée).

Par contre, le polymère caractérisé par un coefficient de diffusivité très faible, subit un gradient thermique très important dans son épaisseur.

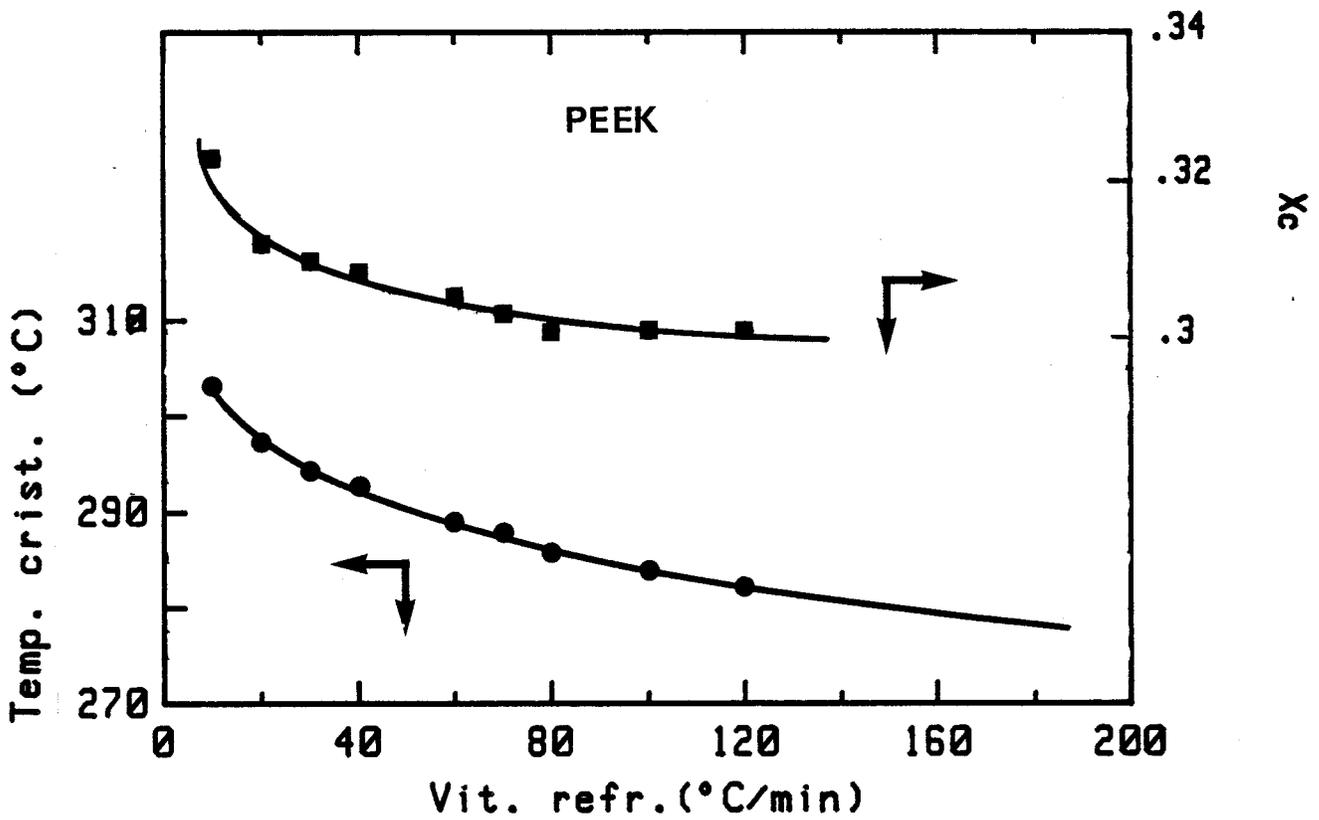


Figure IV.8 : Estimation par DSC de l'évolution de la température de cristallisation (T_c onset) et du taux de cristallinité en fonction de la vitesse de refroidissement pour le PEEK 450G.

(●) : T_c onset (■) : taux de cristallinité

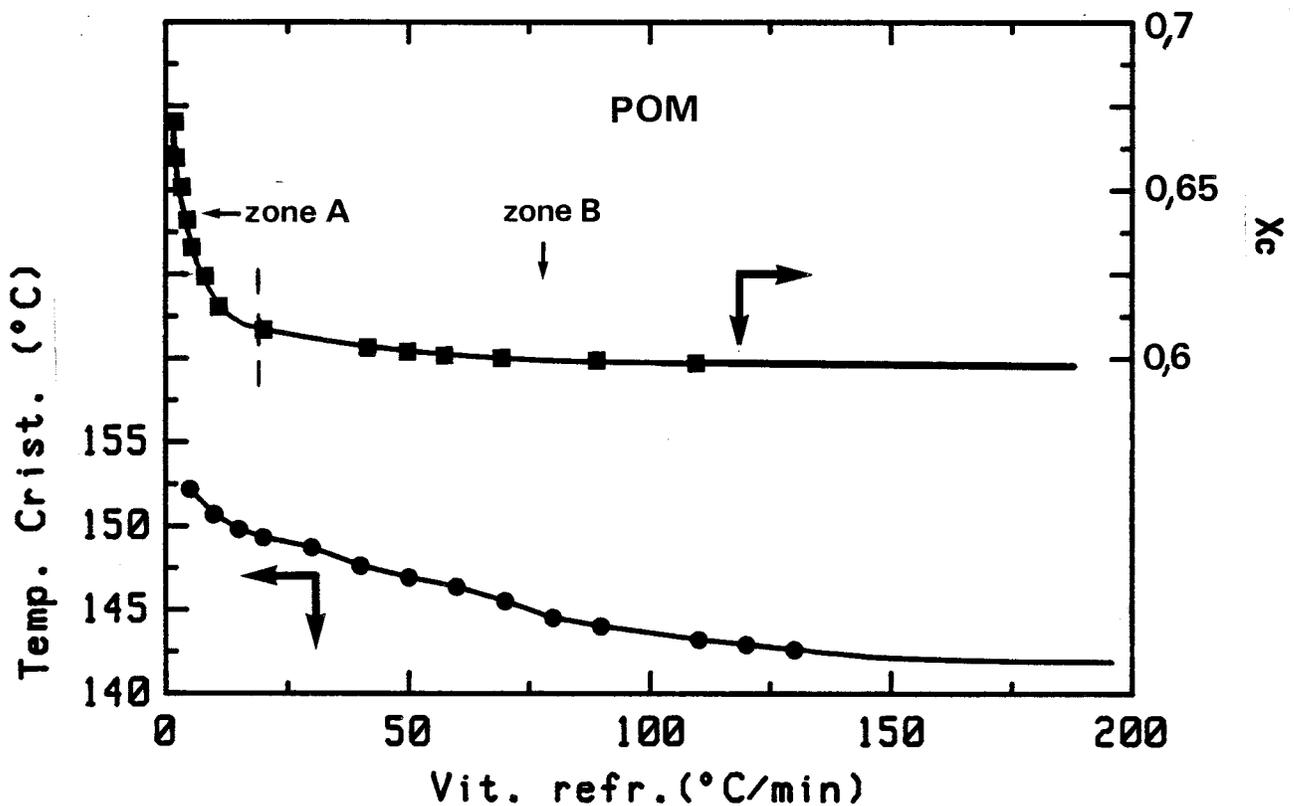


Figure IV.9 : Estimation de la température de cristallisation (T_c onset) et du taux de cristallinité en fonction de la vitesse de refroidissement pour le POM.

(●) : T_c onset (■) : taux de cristallinité

4.1.3. Choix des températures de moule

Ce paramètre doit être considéré comme essentiel puisqu'il conditionne dans le processus d'injection ; le cisaillement subi par le polymère, la vitesse de refroidissement de la pièce, son hétérogénéité, ..., et le temps de cycle qui est facteur important pour établir le coût d'une pièce.

L'influence de la température du moule (T_2) sur la morphologie des pièces semi-cristallines injectées a été étudiée uniquement pour les éprouvettes ISO ($e = 3$ mm) réalisée en poly(oxyméthylène). Le PEEK n'a pas fait l'objet d'une étude selon cette voie pour deux raisons essentielles :

- la régulation en température du moule n'a pu être effectuée pour des températures supérieures à 200°C ,
- la température de transition vitreuse étant de 143°C pour le PEEK, une injection à des températures inférieures à T_g n'a pas d'intérêt pour notre étude puisque l'on obtient une pièce très hétérogène (amorphe en surface et cristallisée à cœur, le polymère a subi des gradients thermiques très importants) avec de mauvais états de surface dans le cas de pièce de volume important.

Ces deux contraintes imposent des températures de moulages variant dans une gamme trop étroite ($150^\circ\text{C} < T_2 < 200^\circ\text{C}$), pour espérer engendrer des différences importantes tant sur la morphologie cristalline des éprouvettes que sur leurs propriétés mécaniques.

L'injection du poly(oxyméthylène) a été effectuées à quatre températures de moule, compatibles avec une fabrication industrielle de pièce : $T_2 = 11^\circ\text{C}$, 36°C , 90°C et 140°C . Pour ces différents lots, la figure IV.10 représente l'évolution de la température calculée dans l'épaisseur en fonction du temps pour $y = 0$; 0,7 ; 1,2 ; 1,4 mm.

Le poly(oxyméthylène) cristallise en fonction de la vitesse de refroidissement entre 140° et 152°C ($T_{c \text{ onset}}$) (figure IV.9). Comme nous l'avons vu précédemment (figure IV.4), les courbes de refroidissement "sont correctes" jusqu'à $T = T_{c \text{ onset}}$, il est donc possible a priori de déterminer le domaine de cristallisation (couple vitesse-température) à partir d'une combinaison des courbes IV.9 et IV.10 (la vitesse de refroidissement étant la pente en tout point de la courbe de refroidissement).

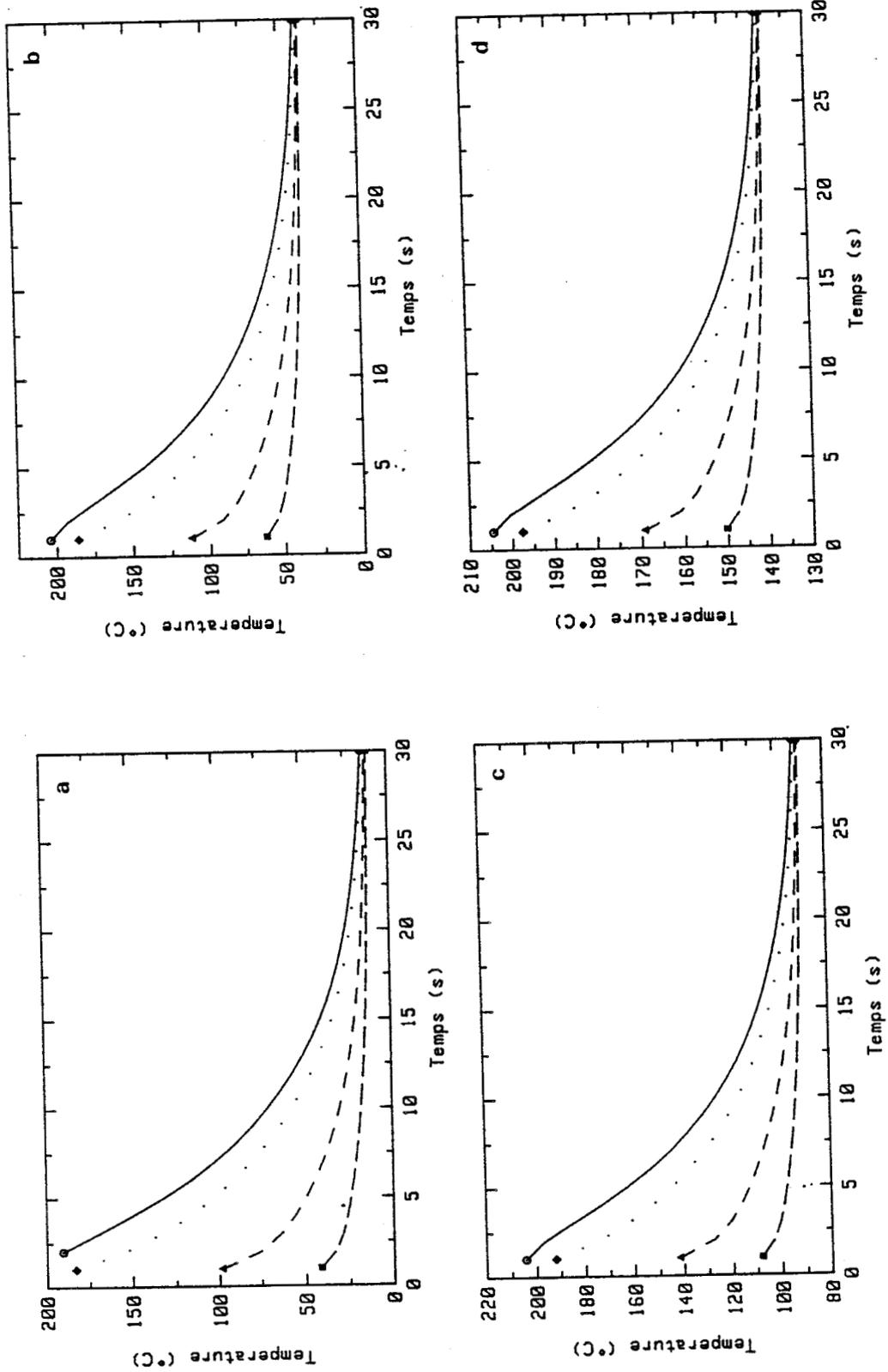


Figure IV.10 : Evolution de la température en fonction du temps en différents points sur l'épaisseur.

- (o) $y = 0$ mm ; (♦) $y = 0,7$ mm ; (▲) $y = 1,2$ mm ; (■) $y = 1,4$ mm
 a) $T_1 = 205^\circ\text{C}$, $T_2 = 11^\circ\text{C}$
 b) $T_1 = 205^\circ\text{C}$, $T_2 = 36^\circ\text{C}$
 c) $T_1 = 205^\circ\text{C}$, $T_2 = 90^\circ\text{C}$
 d) $T_1 = 205^\circ\text{C}$, $T_2 = 140^\circ\text{C}$

Pour $T_2 = 11, 40$ et 90°C , nous observons un gradient thermique important dans les pièces conduisant à des pièces de structure hétérogène, alors qu'à $T_2 = 140^\circ\text{C}$, ce gradient thermique est nettement plus faible : seule une zone étroite (contact polymère-métal) est soumise à une cinétique de refroidissement très différente du reste de l'éprouvette.

L'ensemble de ces hypothèses repose uniquement sur des calculs d'échanges thermiques et doivent donc être pris en compte avec beaucoup de réserve pour les raisons suivantes :

- le processus d'injection est un processus dynamique, la phase de remplissage joue un rôle important sur la texture cristalline d'une pièce,
- la pression appliquée au polymère au cours de l'injection (pression dynamique et pression de maintien) joue un rôle essentiel sur la cristallisation. Une augmentation de pression entraîne une élévation de la température de transition (cristallisation) en accord avec l'équation de Clausius-Clapeyron. Ainsi, selon Trotignon et al. [86], l'application d'une pression (pression de maintien) de 75 MPa provoquerait une augmentation d'environ 20°C de la température de cristallisation.
- de plus, le cisaillement du polymère à l'état fondu favorise la phase de germination.

4.1.4. Conditions d'injection

La structure cristalline ainsi que les propriétés mécaniques des éprouvettes injectées seront évaluées en fonction des températures d'injection et de moule. Une variation importante de la valeur d'un paramètre d'injection implique une modification des autres paramètres pour obtenir une pièce "correctement moulée". Cependant, celle-ci est minimisée afin d'élaborer des éprouvettes où seules les températures T_1 et T_2 évoluent de façon significative.

L'annexe 4 reporte l'ensemble des conditions d'injection selon le matériau (POM ou PEEK) et le moule utilisé (3 et 10 mm d'épaisseur). Le repérage des différents lots se fera à partir de la nomenclature suivante : T_1 / T_2 (température d'injection/température de moule).

4.2. Relations : Mise en œuvre - Structure cristalline

La mise en œuvre par injection dépend des deux phénomènes, thermiques et mécaniques. Ainsi, nous avons décrit de façon schématique, l'écoulement d'un polymère fondu entre deux plaques (effet fontaine) et le refroidissement d'une pièce dans un moule où il existe un fort gradient thermique dû essentiellement au faible coefficient de diffusivité des polymères. Il semble alors très clair que les pièces injectées se caractérisent par des structures hétérogènes, surtout lorsque celles-ci sont de faible épaisseur. Ainsi, l'observation de la taille des sphérolites n'est plus l'unique paramètre de structure à évaluer en fonction de la température d'injection.

L'objet de ce chapitre sera donc de décrire à l'aide d'une synthèse bibliographique, les relations liant les conditions d'injection et la structure cristalline des pièces injectées. Puis, nous analyserons et interpréterons les morphologies cristallines observées dans le cas de nos éprouvettes injectées selon les deux paramètres étudiés :

- la température d'injection T_1 ,
- la température de moule T_2 .

4.2.1. Structure des polymères semi-cristallins injectés

Etude bibliographique

Les études relatives à la transformation des polymères semi-cristallins consistent essentiellement à relier les propriétés d'usage à leurs histoires thermo-mécaniques. Dans une telle démarche, la microstructure du polymère, inhérente aux conditions de mise en œuvre et qui conditionne les propriétés mécaniques, pourrait être l'élément principal puisqu'elle relie les conditions de mise en œuvre aux propriétés mécaniques du matériau.

Les techniques d'analyse utilisées sont multiples :

- La microscopie optique en lumière polarisée, pour observer la morphologie cristalline,
- L'analyse enthalpique différentielle (AED) permettant d'évaluer le taux de cristallinité,
- Les rayons X aux petits ou grands angles pour une détermination de l'orientation des lamelles ou de la maille cristalline,
- Le dichroïsme infra-rouge pour analyser l'orientation des chaînes macromoléculaires.

Cette étude bibliographique présentera les résultats importants, montrant l'influence de paramètres de moulage (température d'injection, vitesse d'injection), sur la morphologie, le taux de cristallinité et l'orientation.

Néanmoins, une comparaison entre les différents résultats s'avère difficile, en raison du manque de détails concernant :

- les caractéristiques rhéologiques des polymères étudiés,
- les conditions précises de mise en œuvre.

De plus, les géométries de moule pour ces études sont différentes (empreintes parallélépipédiques avec un ou deux points d'injection ; éprouvettes de traction, ...).

4.2.1.1. Morphologie

La morphologie d'un polymère semi-cristallin injecté est généralement observée à partir d'analyses par microscopie optique en transmission, en lumière polarisée. Certaines observations sont également réalisées après attaque chimique pour une analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).

De nombreuses études morphologiques portent sur le poly(propylène). Kantz et al. [85] ont mis en évidence la structure d'une pièce en poly(propylène) injectée, à partir de découpes de lames parallèles et perpendiculaires à la direction d'injection. Selon ces auteurs, la microstructure cristalline est divisée en trois zones nommées ainsi (figure IV.11) :

- une zone de peau (skin zone) où aucune organisation cristalline n'est visible, les molécules sont très orientées dans la direction de l'écoulement,
- une zone de cisaillement (shear zone), caractérisée par des sphérolites qui cristallisent en colonnes "row nucleated". Dans le cas du polypropylène, ces sphérolites ont souvent une biréfringence négative, caractéristique des cristaux métastables hexagonaux du poly(propylène) en phase β [27],
- une zone de cœur (core zone), qui contient de larges sphérolites avec une biréfringence positive et une maille monoclinique stable.

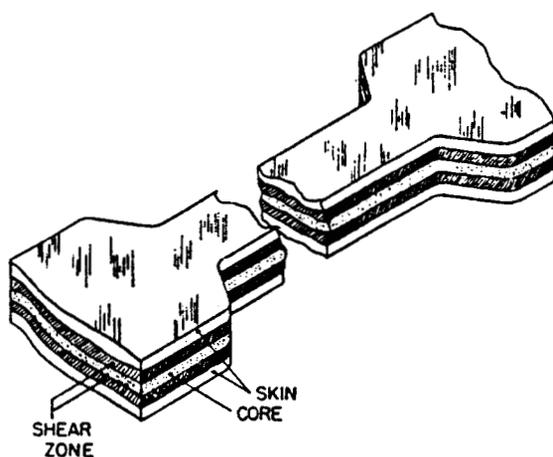
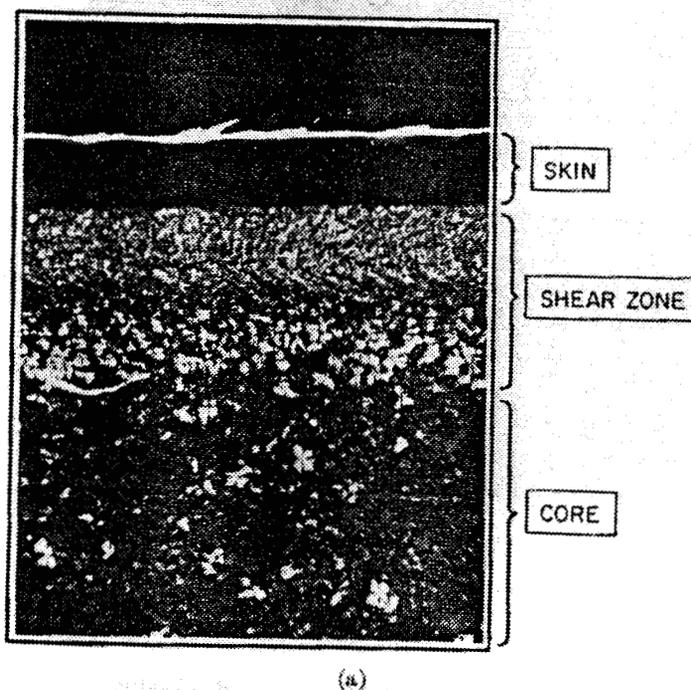


Figure IV.11 : Morphologie d'une pièce injectée en polypropylène [85].

Récemment, Trotignon et al. [86] ont décrit la structure d'une pièce en poly(propylène) injectée en quatre zones, considérant la répartition en trois zones inadaptée pour des poly(propylènes) de haut poids moléculaires :

- une zone I (peau), sans structure cristalline ($\approx 20 \mu\text{m}$),
- une zone II, caractérisée par la présence de très petits sphérolites (≈ 30 à $100 \mu\text{m}$),
- une zone III, une large bande noire sans structure cristalline (200 à $300 \mu\text{m}$) visible,
- une zone IV, correspondant à la zone de cœur décrite précédemment.

La morphologie du poly(isobutène) injecté a été étudié par Guo et al. [87]. Celle-ci est décrite selon deux zones :

- une peau très orientée,
- un cœur sphérolitique.

De nombreux travaux donnent ainsi différentes interprétations selon le polymère étudié (Nylon6 [88], Copolymère Acétal [89], poly(propylène) [90]). En 1967, Clark [91] a établi la morphologie cristalline d'un poly(oxyméthylène) (Delrin 500 NC10) selon le schéma suivant :

- une zone de $20 \mu\text{m}$ soumise à un cisaillement élevé au cours du moulage, les molécules se repliant sur elles-mêmes en lamelles perpendiculaires à la surface et à la direction d'injection,
- une seconde couche de $600 \mu\text{m}$ où les lamelles sont uniquement perpendiculaires à la surface (non orientées par le cisaillement), zone de sphérolites déformés,
- une couche centrale sphérolitique, les lamelles n'ont pas d'orientation préférentielle.

Ultérieurement, Clark [92] a visualisé par microscopie optique (dans la zone de peau observée précédemment) deux morphologies distinctes :

- une structure superficielle lamellaire, qui cristallise sous grande contrainte dans la direction d'injection pendant le remplissage (lamelles planes parallèles à la direction d'injection),
- une structure en colonne où les lamelles sont parallèles à la direction d'injection et à la surface, c'est la zone de cisaillement.

Plus récemment, une étude menée par Dimian [83] sur le Delrin nous apporte l'interprétation suivante :

- une zone de peau,
- une zone de cisaillement,
- une zone contenant des sphérolites déformés,
- une zone de cœur à sphérolites symétriques.

La répartition et les dimensions de ces différentes zones dans l'épaisseur d'une éprouvette injectée sont directement liées aux paramètres d'injection. Schématiquement, nous allons donner quelques résultats bibliographiques montrant leurs évolutions.

Influence de la température d'injection :

Selon Kantz et al. [85], la somme des épaisseurs des zones de peau et de cisaillement pour le poly(propylène) décroît lorsque la température d'injection augmente. Des résultats tout à fait similaires ont été obtenus par Guo et al. [87] pour le poly(isobutène) (figure IV.12).

Aucune de ces études ne mentionnent l'influence de la température T_1 sur la taille des sphérolites au cœur de la pièce.

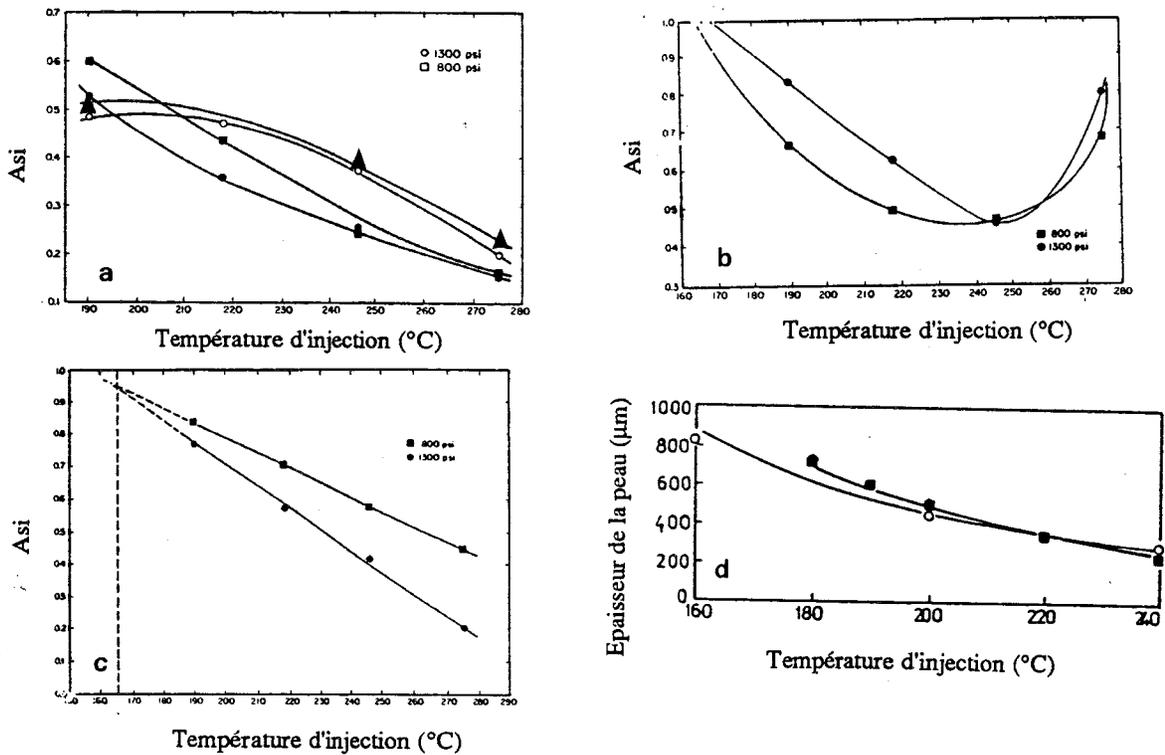


Figure IV.12 : Influence de la température d'injection (T_1) sur les zones de peau et de cisaillement d'une éprouvette injectée [85] [87].

- a) (o, \blacktriangle) Poly(propylène) homopolymère, zone de peau = $f(T_1)$
- (\bullet , \blacksquare) Poly(propylène) copolymère, zone de peau = $f(T_1)$
- b) (o, \blacksquare) Poly(propylène) homopolymère, zones de peau + cisaillement = $f(T_1)$
- c) (\bullet , \blacksquare) Poly(propylène) copolymère, zones de peau + cisaillement = $f(T_1)$
- d) (\bullet) PB 100, (o) PB 200, poly(butylène), zone de peau = $f(T_1)$

Influence de la température de moule :

Une augmentation de la température de moule modifie considérablement l'écoulement du polymère fondu dans le moule ainsi que les vitesses de refroidissement, en particulier pour les zones de peau.

D'une façon générale la zone de peau diminue lorsque la température du moule s'accroît. Ce résultat a été obtenu pour de nombreux polymères (le poly(butylène) [87], le poly(propylène) [90], le poly(oxyméthylène) [93]).

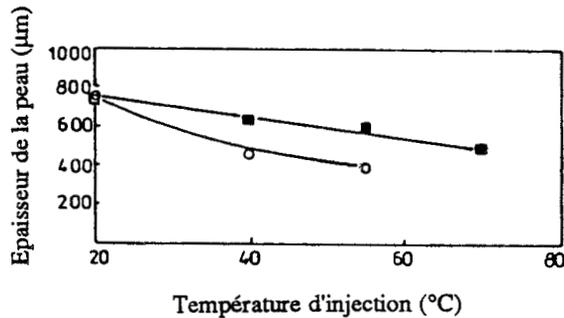


Figure IV.13 : Evolution de l'épaisseur de la zone de peau du poly(butylène) en fonction de la température de moule [87].
(■) PB 100 ; (○) PB 200

Influence de la pression d'injection :

Peu de travaux ont été réalisés dans ce domaine, selon Kantz et al. [85] la pression joue un rôle important sur les épaisseurs des zones de cisaillement (figure IV.12).

Cependant, il est délicat d'apprécier réellement l'influence de la pression d'injection car conjointement la vitesse d'injection varie.

4.2.1.2. Taux de cristallinité, X_c

Le taux de cristallinité d'une pièce injectée varie :

- dans l'épaisseur de la pièce,
- en fonction de la position de l'échantillon par rapport au seuil d'injection.

Sans décrire totalement la bibliographie relative à l'évolution du taux de cristallinité (X_c) en fonction de l'épaisseur, nous présentons quelques résultats importants. Ces mesures ont été effectuées par analyse enthalpique différentielle (AED) ou par mesures de densité.

La figure IV.14 représente une courbe-type de l'évolution du taux de cristallinité X_c sur l'épaisseur de l'éprouvette [94]. Ces variations confirment les quatre zones morphologiques observées précédemment :

- à la surface, taux de cristallinité bas, zone de peau,
- premier maximum, correspondant à la zone de cisaillement,
- chute du taux de cisaillement dans la bande noire sans présence cristalline apparente,
- augmentation du taux de cristallinité vers le centre, liée à la structure sphérolitique.

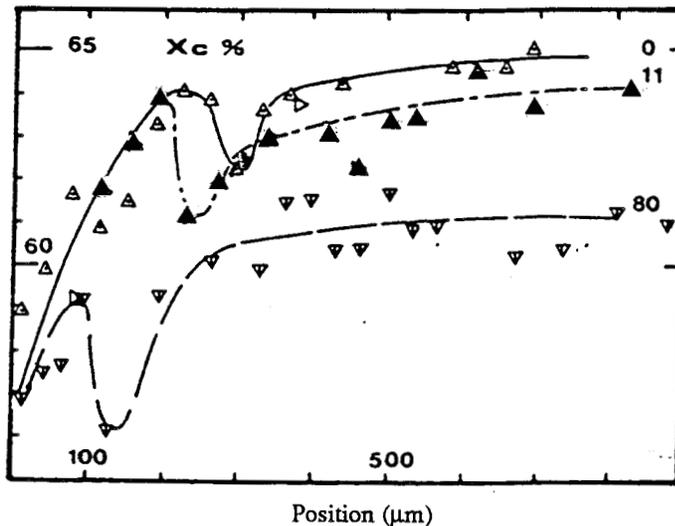


Figure IV.14 : Evolution du taux de cristallinité sur l'épaisseur d'une pièce injectée en poly(propylène) pour trois pressions de maintien [94]. (Δ) 0 MPa, (\blacktriangle) 11 MPa, (∇) 80 MPa

D'une manière générale, lorsque la température de moule augmente le taux de cristallinité augmente, essentiellement au centre de l'éprouvette.

De plus, une diminution de la température d'injection modifie : le profil de la courbe $X_c = f(e)$ (le maximum se rapproche de la surface de la pièce lorsque T_1 augmente), mais peu le niveau du taux de cristallinité au centre (figure IV.15 a et b). Dans cette étude sur le poly(butylène) les auteurs ne précisent pas les autres paramètres d'injection tels que par exemple, la pression de maintien Il est par conséquent, difficile d'établir une relation sans ambiguïté entre les conditions d'injection et la morphologie.

Beaucoup plus récemment, Trotignon et al. [86] [94] ont évalué l'influence de la pression d'injection et surtout de la pression de maintien (figure IV.14) sur l'épaisseur des zones I, II, III. Notons sur cette figure, l'influence de la pression de maintien ; plus celle-ci augmente plus le taux de cristallinité diminue (dans les zones II, III et IV) et plus le premier maximum (zone de cisaillement) est proche de la surface de la pièce. Selon ces auteurs la pression d'injection, ou la vitesse d'injection, modifie l'écoulement de la matière dans le moule et par conséquent l'épaisseur de la couche solidifiée et le taux d'orientation de la zone II ; l'application de la pression de maintien provoque une augmentation de la température de cristallisation perturbant ainsi le front de cristallisation et la relaxation des macromolécules. Ainsi, la température de cristallisation augmente subitement (conformément à l'effet de la pression sur les températures de transition (équation de Clapeyron) et permet dans le cas du poly(propylène) une cristallisation dans la phase beta (phase métastable s'observant pour des températures cristallisations élevées, entre 130°C et 140°C).

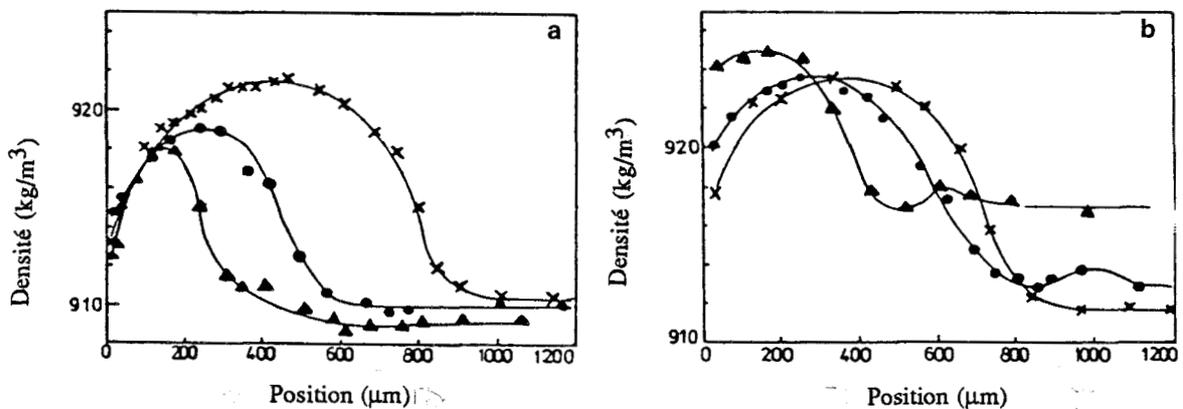


Figure IV.15 : a) Evolution de la densité sur l'épaisseur de la pièce en fonction de la température d'injection (T_1) pour le poly(butylène) (PB 200), $T_2 = 20^\circ\text{C}$ [87].
 (X) $T_1 = 160^\circ\text{C}$, (●) $T_1 = 200^\circ\text{C}$, (▲) $T_1 = 240^\circ\text{C}$
 b) Evolution de la densité sur l'épaisseur de la pièce en fonction de la température de moule (T_2) pour le poly(butylène) (PB 100), $T_1 = 180^\circ\text{C}$ [87].
 (X) $T_2 = 20^\circ\text{C}$, (●) $T_2 = 40^\circ\text{C}$, (▲) $T_2 = 70^\circ\text{C}$

4.2.1.3. *Orientation*

L'orientation des chaînes macromoléculaires peut être analysée par différentes techniques : la diffraction des rayons X, la biréfringence, le dichroïsme infra-rouge.

Pour le poly(propylène), les résultats de Trotignon et al. [86] obtenus par WAXS (Wide Angle X-Ray Scattering) et par dichroïsme infra-rouge, montrent une orientation maximum de la phase cristalline et de la phase amorphe se situant dans la zone II. De plus, l'orientation cristalline croît sur toute l'épaisseur de l'échantillon lorsque la pression de maintien augmente. L'interprétation de ces travaux sur l'orientation est en accord avec ceux obtenus sur la morphologie et le taux de cristallinité.

A partir de l'évaluation du rapport dichroïque sur l'épaisseur de la plaque injectée, Dimian [83] a conclu aux orientations suivantes pour le poly(oxyméthylène) :

- zones I et II (non sphérolitique + cisaillement), les chaînes sont perpendiculaires à la direction d'injection et à la surface du moule,
- zone III et IV (sphérolites déformés et sphérolites symétriques), les chaînes sont très faiblement orientées dans la direction d'injection.

4.2.1.4. *Synthèse des résultats bibliographiques*

Malgré des différences tant sur les conditions de mise en œuvre que la nature du polymère, ces études présentent un certain nombre de points communs.

La description de la morphologie d'une pièce injectée va de deux à cinq couches, mais schématiquement nous les regrouperons en trois zones :

- zone de peau,
- zone de cisaillement,
- zone de cœur.

A partir d'études sur l'évolution de la morphologie en fonction des paramètres d'injection (températures, pressions, ...), des corrélations entre le taux de cristallinité ou encore l'orientation des macromolécules avec les différentes zones morphologiques sont établies.

L'écoulement du polymère dans le moule ainsi que les gradients thermiques sont à l'origine des variations de la microstructure. Afin de mieux maîtriser les phénomènes thermiques et mécaniques d'un processus de transformation, de nombreuses études s'orientent désormais vers des travaux de modélisation du processus d'injection.

4.2.2. Structure cristalline du poly(oxyméthylène) et du poly(étheréthercétone)

Après la synthèse de quelques résultats bibliographiques, nous avons vu qu'une évolution des paramètres d'injection modifie considérablement la morphologie et l'orientation de la structure cristalline d'une éprouvette injectée. La détermination précise de celle-ci est donc primordiale pour la compréhension du comportement mécanique d'une pièce injectée.

Comme nous l'avons décrit précédemment (4.1), deux géométries distinctes de moule ont été utilisées pour la réalisation des éprouvettes destinées aux essais mécaniques.

Seules les éprouvettes de traction d'épaisseur 3 mm feront l'objet d'analyses complètes de leurs structures cristallines. Nous n'étudierons pas la texture complète des plaques d'épaisseurs 10 mm, pour la raison suivante : ces plaques destinées à la réalisation d'éprouvettes de rupture CT sont reprises sur l'épaisseur par fraisage (0,5 à 0,7 mm sur chacune des faces). A partir d'observations microscopiques, on peut considérer que seule une structure de cœur quasi-homogène subsiste. Celle-ci sera uniquement observée en fonction de la température d'injection.

Ce chapitre portera donc sur l'évolution de la morphologie, du taux de cristallinité et de l'orientation cristalline pour les différentes conditions d'injection, des éprouvettes de POM et de PEEK.

4.2.2.1. Morphologie

L'étude bibliographique du chapitre 4.1 montre les différentes morphologies d'une pièce injectée. Dans le cadre de ce travail, celles-ci ont été observées par microscopie optique en transmission (lumière polarisée). Les éprouvettes ISO destinées aux essais de traction ont été découpées selon la figure IV.16. Les copeaux ainsi obtenus sont de 5 à 10 μm d'épaisseur.

Nous n'avons pas pu obtenir de lames suffisamment minces pour observer la structure cristalline du PEEK par microscopie optique. Par conséquent, les résultats morphologiques porteront uniquement sur le poly(oxyméthylène).

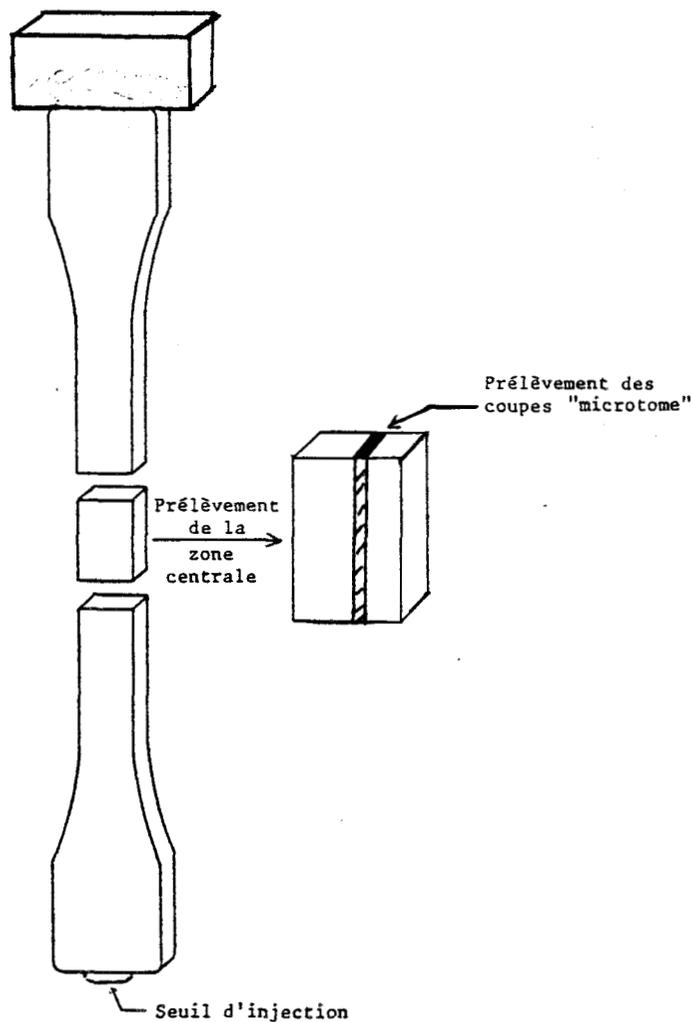


Figure IV.16 : Représentation schématique des prélèvements des "coupes microtome" dans une éprouvette de traction ISO.

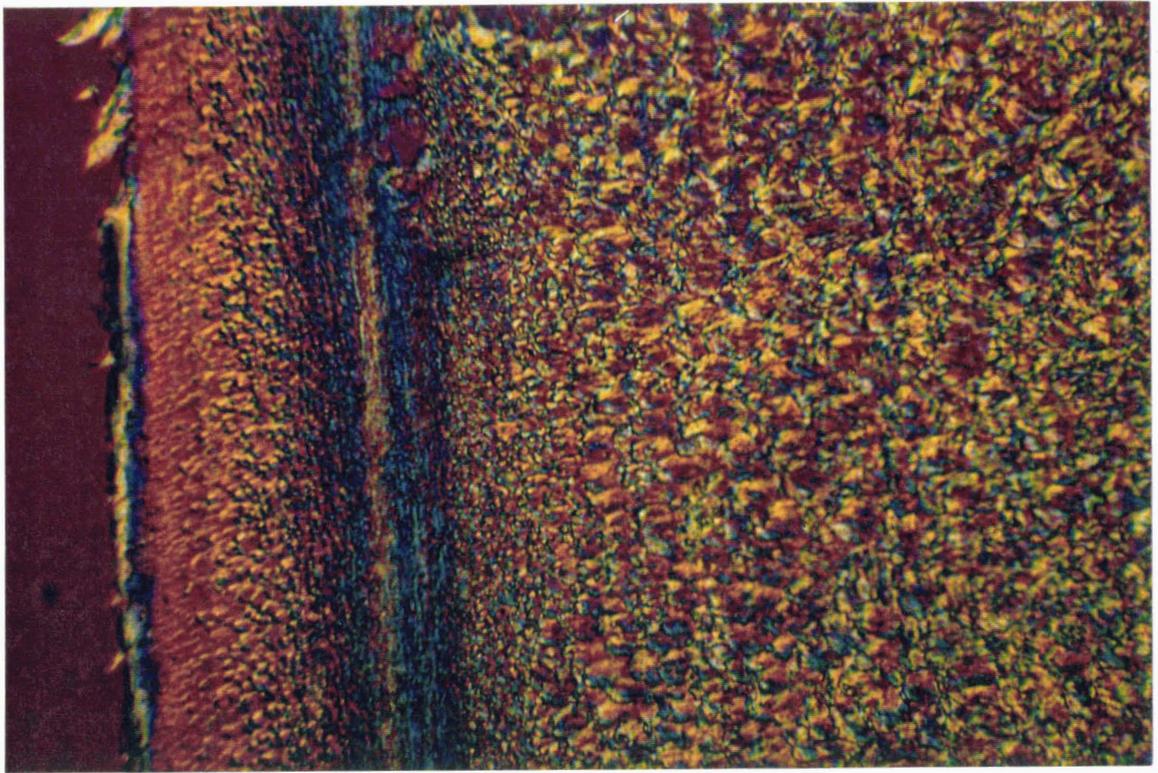
La figure IV.17 représente la morphologie d'une éprouvette injectée en poly(oxyméthylène) sur son épaisseur.

Celle-ci peut être scindée en quatre zones :

- Zone I. Zone cristalline, présentant des "noyaux de germination" ou de petits sphérolites déformés dont l'axe principal est perpendiculaire à la surface du moule (cette zone subit un refroidissement brutal). Clark explique la présence de ces sphérolites ou noyaux par une croissance en épitaxie [91]. Compte tenu des propriétés thermiques des polymères, cette interprétation ne peut être valide que sur quelques microns et par conséquent n'explique pas la présence des petits sphérolites déformés dans la zone de peau à environ 70 μm du bord. Il semblerait alors que leur présence soit liée comme le propose Lovinger et Grypte [95] (sous le nom de "comètes") au gradient thermique existant dans la pièce injectée. Cette hypothèse peut être confirmée par cette observation : pour les lots où la température du moule est égale à 90°C et 140°C, le gradient thermique est faible, les "comètes" sont donc quasiment inexistantes dans la zone I (figures IV.17 d et e).
- Zone II. C'est une zone cristalline (non sphérolitique) ayant subi un cisaillement important pendant la phase de remplissage au voisinage de la zone I.
- Zone III. Cette zone cristalline contient des sphérolites déformés. Ceux-ci sont aplatis dans le sens d'écoulement de la matière au cours du remplissage du moule. La présence de ces sphérolites aplatis serait liée selon Dimian [83] à un écoulement "en fontaine" et à une orientation des chaînes qui conduit à une cristallisation préférentielle dans le plan perpendiculaire à la direction d'injection. Cette interprétation est justifiée par l'observation suivante : lorsque la température de moule augmente, compte tenu des transferts thermiques, la quantité de polymère cristallisant durant l'écoulement sera de plus en plus faible. C'est ce que l'on observe sur les figures IV.17 c, b, d et e qui correspondent respectivement aux lots 205/11, 205/36, 205/90, 205/140.
- Zone IV. Cette dernière zone sphérolitique correspond au centre de l'éprouvette et se caractérise par des sphérolites asymétriques à l'interface zone III -zone IV et de plus en plus symétriques et petits vers le centre de l'éprouvette. Dans cette zone apparaît une bande sombre que nous attribuons à un changement de régime de cristallisation : vers la peau, le matériau a cristallisé sous pression (pression de maintien), vers le centre le matériau a cristallisé sans pression (après éjection de la pièce). Pour des températures de moulage croissantes 11°C, 36°C et 90°C (le temps de maintien en pression étant identique, environ 50 secondes), cette bande sombre est de plus en plus proche du bord de l'éprouvette. Pour les lots 185/11 et 205/11, le polymère cristallise complètement durant l'application de cette pression, nous n'observons pas de bande sombre.

Cette morphologie en quatre zones présentée à partir du lot 185/36 est identique pour toutes les autres conditions d'injection, seules les épaisseurs de chacune de ces zones évoluent en fonction de la température du moule, et de la température d'injection.

a

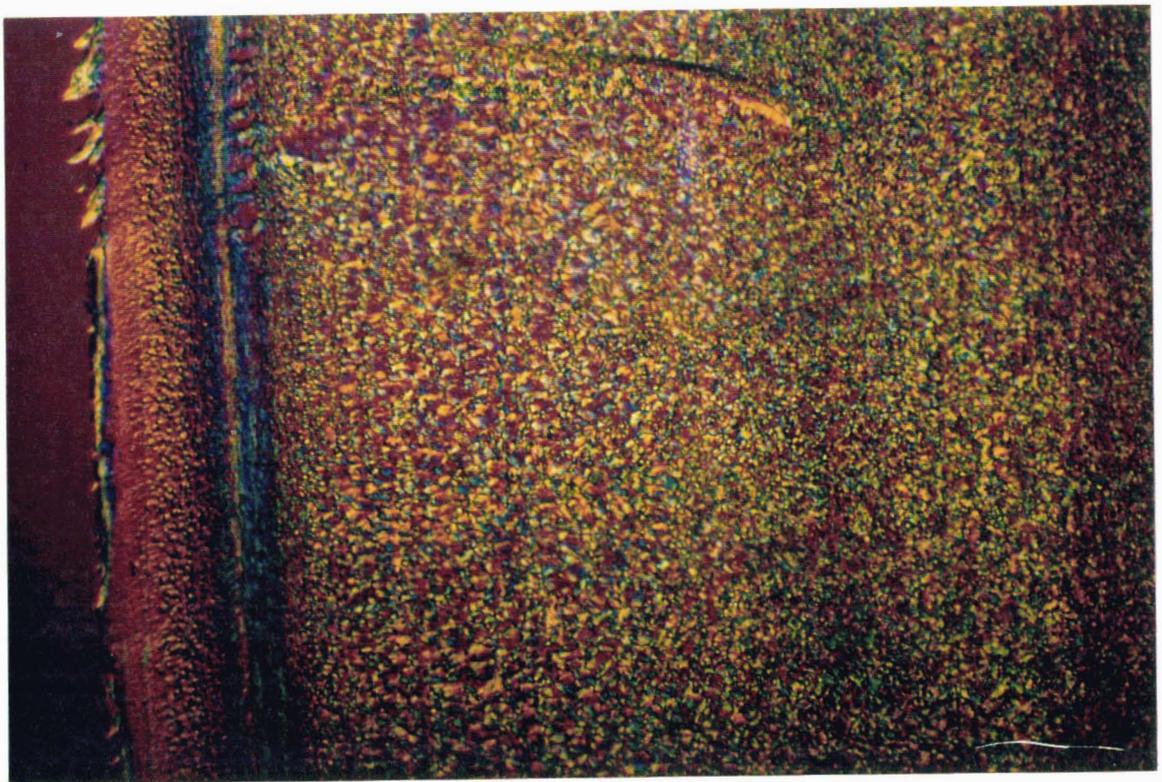


Zone I

Zone II

Zone III

b



Zone I Zone II Zone III

Zone IV

Figure IV.17 : Morphologie d'une pièce injectée en POM lot 205/36.

a) 0,1 mm

b) 0,1 mm

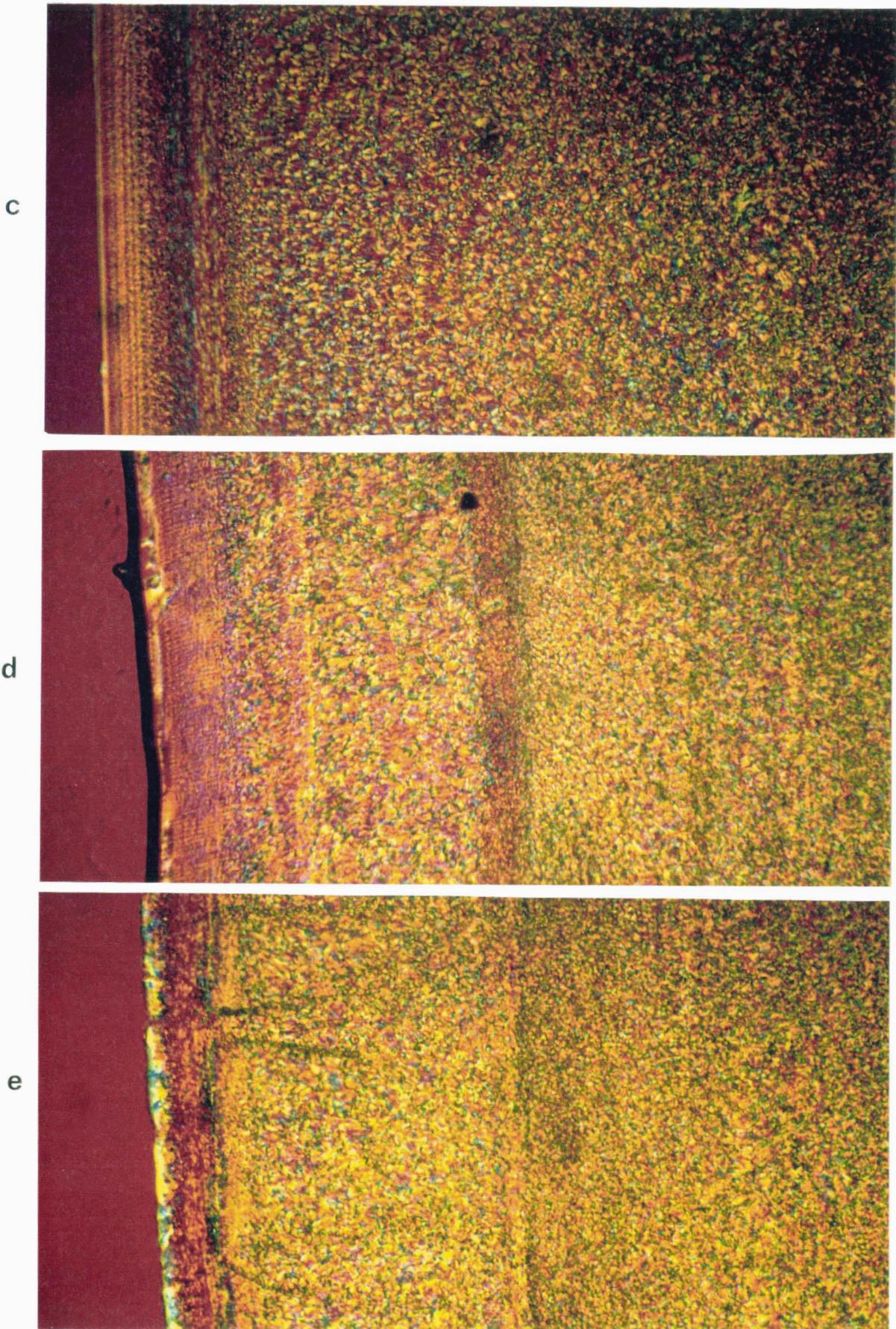


Figure IV.17 (suite) : Morphologie d'une pièce injectée en POM.

- c) lot 205/11 0,1 mm ———
- d) lot 205/90 0,1 mm ———
- d) lot 205/140 0,1 mm ———

A présent, nous allons décrire l'évolution de l'épaisseur des zones I et II en fonction des températures de moule et d'injection. Les figures IV.18 et IV.19 représentent l'évolution des zones I et II pour $T_1 = 185^\circ\text{C}$ (figure IV.18) et $T_1 = 205^\circ\text{C}$ (figure IV.19) en fonction de la température de moule. On observe une diminution importante de leurs épaisseurs lorsque la température T_2 augmente. Ce résultat est en accord avec ceux relevés dans la bibliographie pour d'autres polymères.

Néanmoins, un point singulier apparaît sur la figure IV.18, pour les conditions thermiques suivantes $T_1 = 185^\circ\text{C}$, $T_2 = 11^\circ\text{C}$: la zone I (peau) est d'épaisseur faible tandis que la zone II (cisaillement) est d'épaisseur très importante. A $T_1 = 185^\circ\text{C}$, le polymère possède une viscosité élevée ; la matière fondue pénètre alors dans un moule très froid (11°C). La couche de faible épaisseur en contact avec la paroi du moule se fige très rapidement. Le gradient de cisaillement est alors très important entre cette zone solidifiée et l'écoulement du polymère fondu au centre de l'empreinte.

Lorsque la température du moule augmente, le "choc thermique" est de moins en moins intense et de façon générale, il semble logique d'aboutir à des hétérogénéités d'origine thermique de plus en plus faibles, d'où des zones de peau et de cisaillement d'épaisseurs plus faibles.

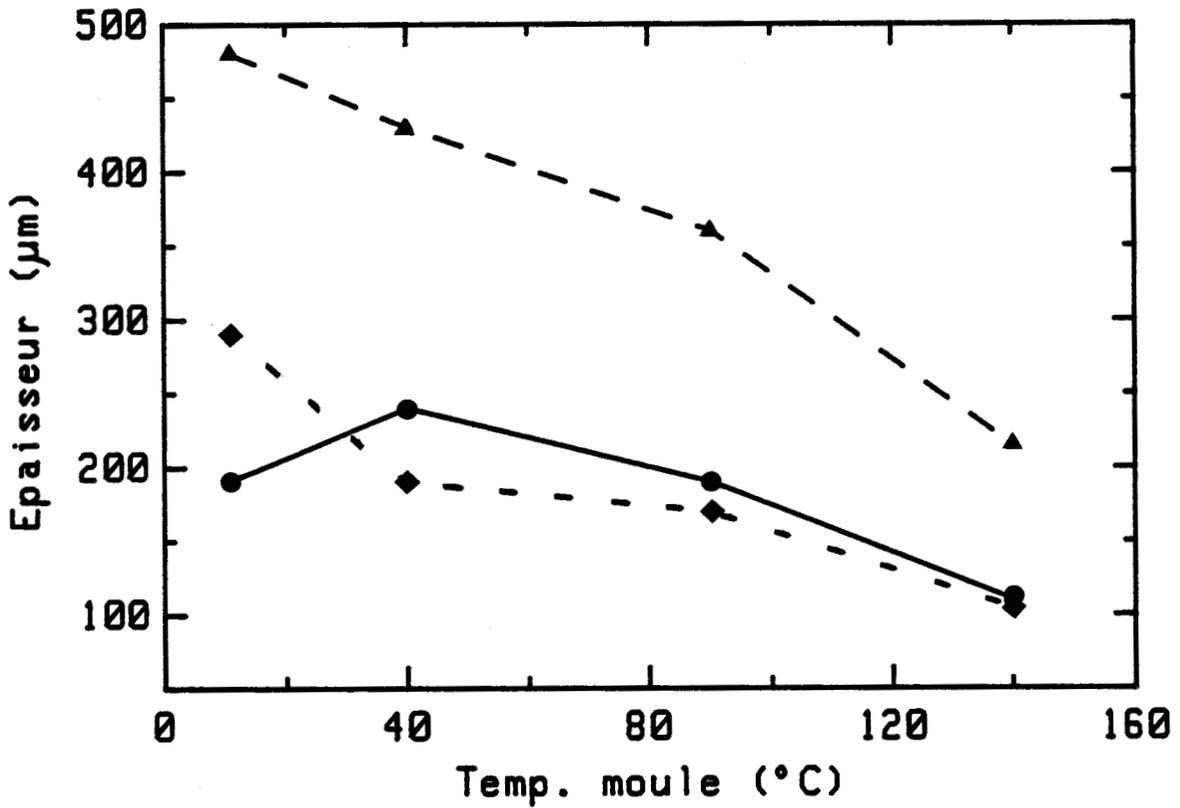


Figure IV.18 : Evolution des épaisseurs des zones de peau (●), de cisaillement (◆) et de leur somme (▲) en fonction de la température de moule pour le POM ($T_1 = 185^\circ\text{C}$).

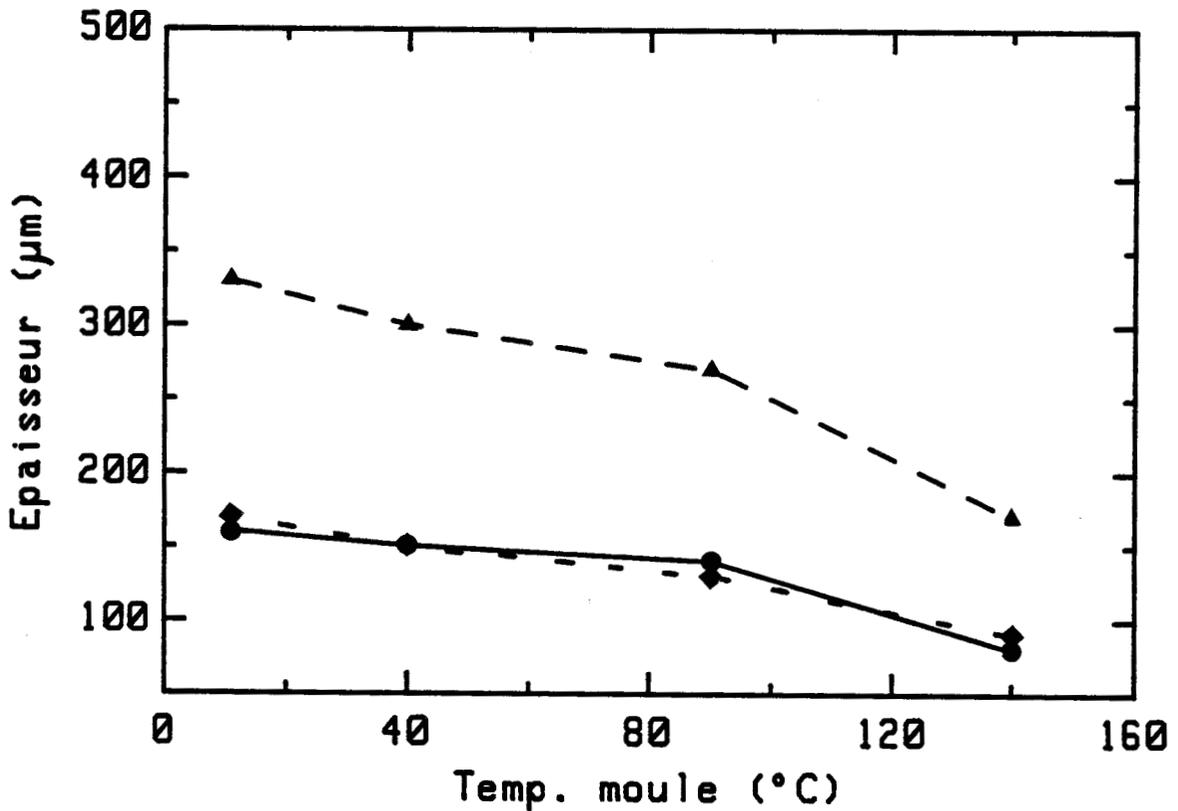


Figure IV.19 : Evolution des épaisseurs des zones de peau (●), de cisaillement (◆) et de leur somme (▲) en fonction de la température de moule pour le POM ($T_1 = 205^\circ\text{C}$).

Nous avons porté sur la figure IV.20, l'évolution de l'épaisseur des zones (I + II) en fonction de la température d'injection pour les quatre températures de moule. Nous observons une diminution de cette épaisseur lorsque la température d'injection augmente. Des résultats tout à fait similaires ont été obtenus par ailleurs pour d'autres polymères tels que le poly(propylène) [90], le poly(butylène) [87],...

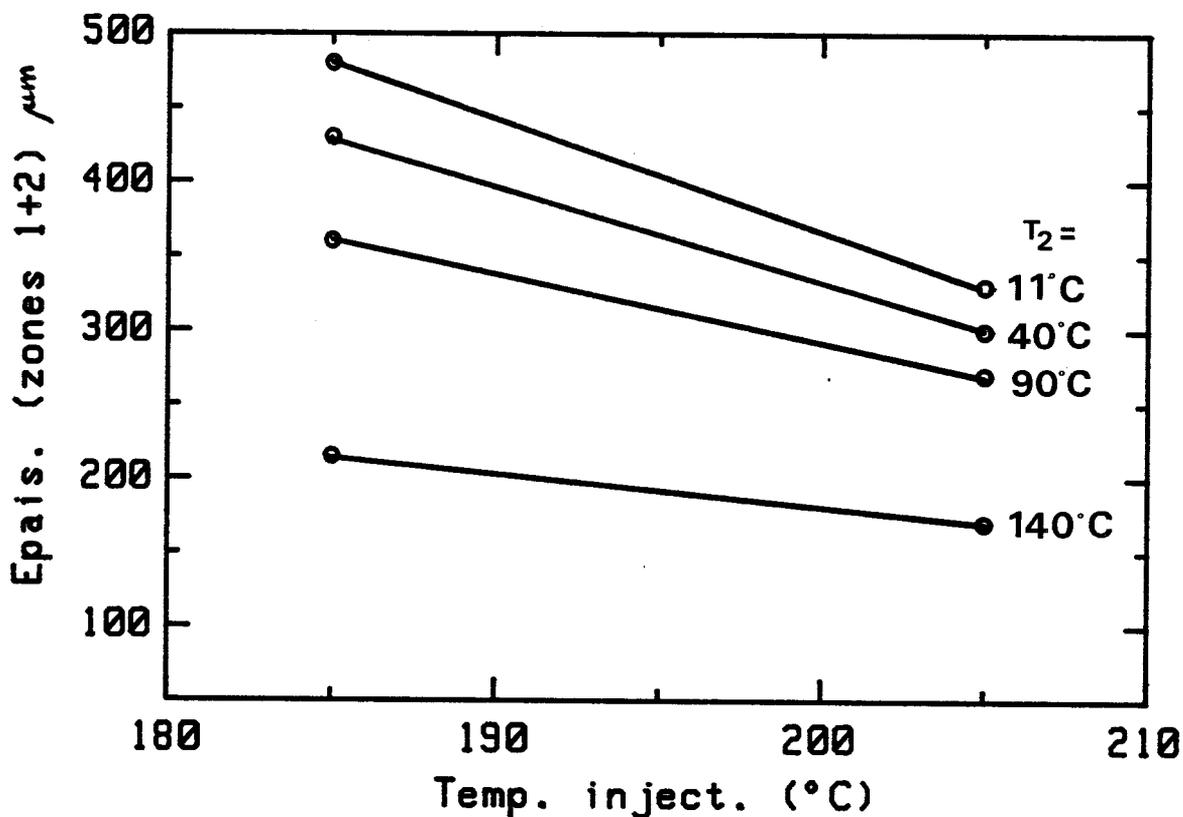


Figure IV.20 : Evolution de l'épaisseur de la zone (I + II) (peau + cisaillement) en fonction de la température d'injection pour le POM avec différentes températures de moule.

Si l'évolution de la morphologie d'une éprouvette injectée peut être imputable en partie à des effets purement thermiques (variation de la température de moule), globalement celle-ci est directement liée à la viscosité du polymère et donc aux températures d'injection, de moulages ainsi qu'aux paramètres mécaniques.

Influence de la température sur la taille des sphérolites

Le principal objet de l'étude, dont le but est d'établir les relations "mise en œuvre - structure - propriétés", porte sur l'influence des paramètres d'injection sur les dimensions des différentes zones, pour être ensuite corrélées au comportement mécanique du matériau. Aucune étude à notre connaissance n'a évoqué l'évolution de la taille des sphérolites dans la zone de cœur, d'une pièce injectée en fonction de la température T_1 . La figure IV.21 représente des clichés de coupes "microtome" effectuées sur des plaques d'épaisseur 10 mm pour $T_1 = 187^\circ\text{C}$ et 215°C .

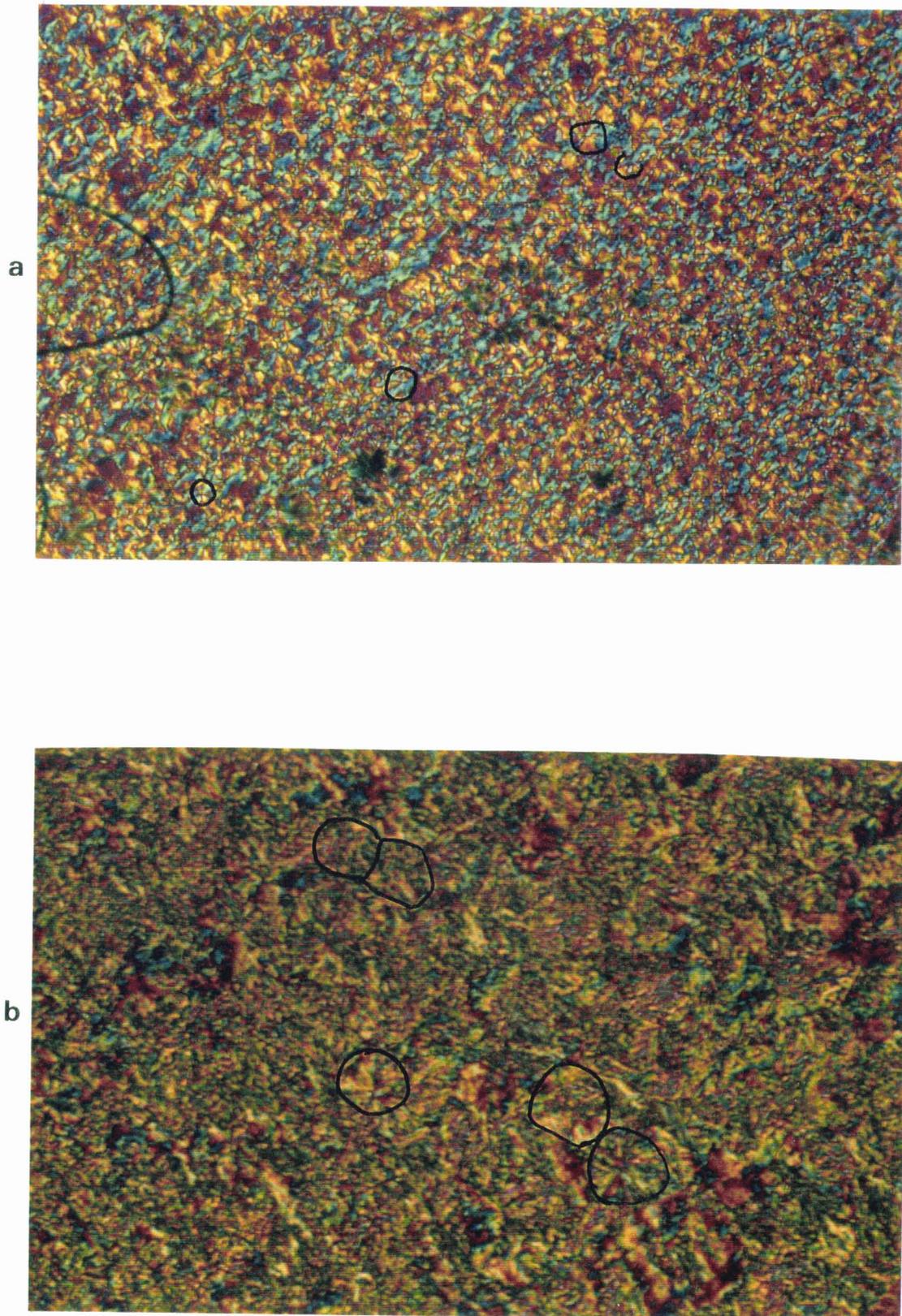


Figure IV.21 : Observations microscopiques de la structure sphérolitique à coeur du POM.
a) $T_1 = 187^\circ\text{C}$ b) $T_1 = 207^\circ\text{C}$ ——— 70 μm

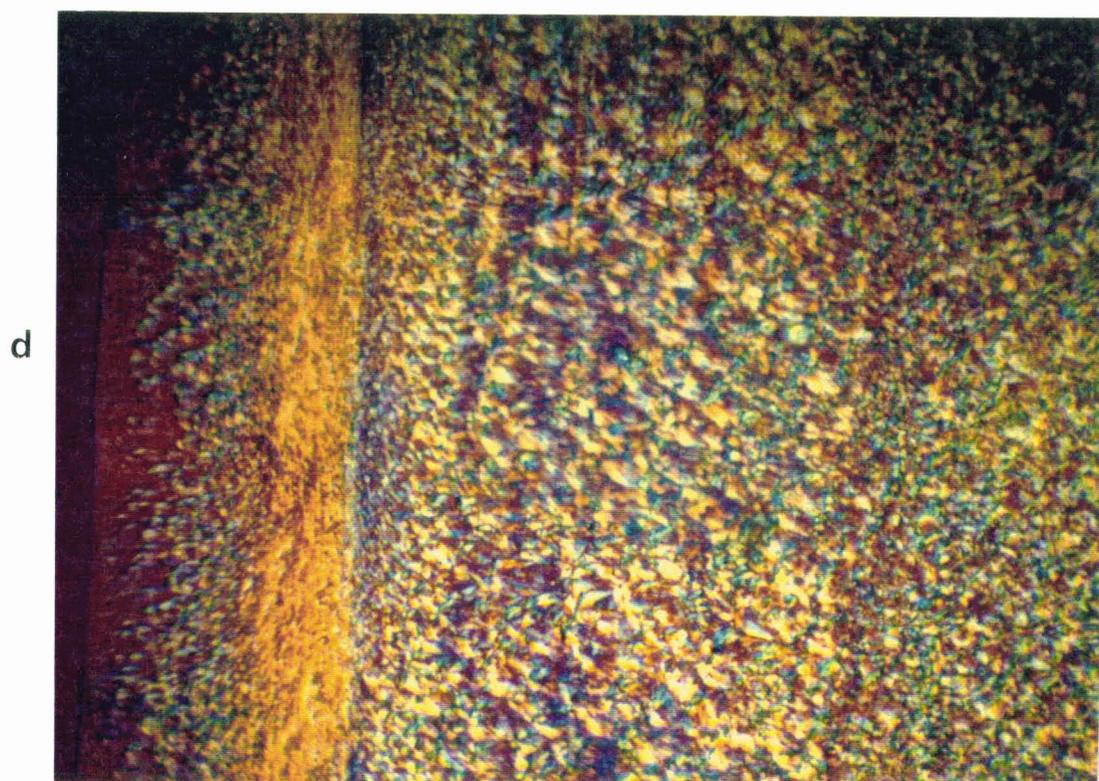
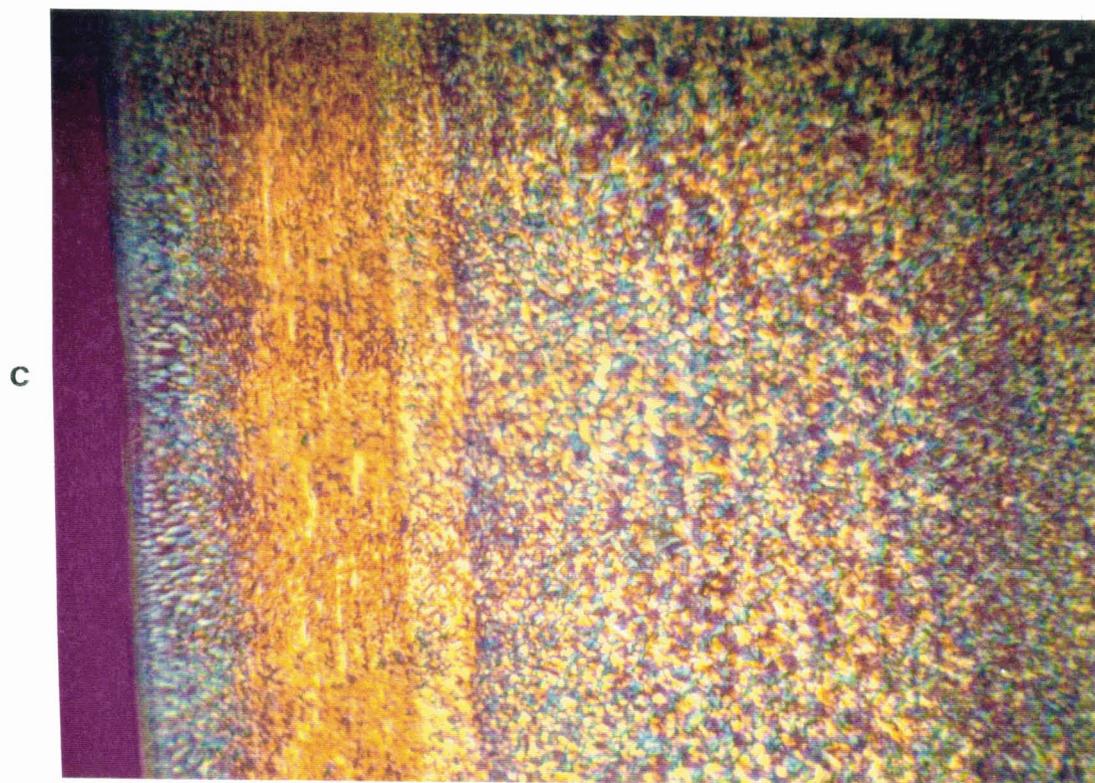


Figure IV.21 (suite) : Observations microscopiques de la structure sphérolitique du POM (zoneIII).
c) $T_1 = 187^\circ\text{C}$ d) $T_1 = 207^\circ\text{C}$ ————— 0,1 mm

Pour les deux températures $T_1 = 200^\circ\text{C}$ et $T_1 = 215^\circ\text{C}$, les sphérolites de diamètres importants ($\approx 100 \mu\text{m}$) sont très apparents. Pour $T_1 = 187^\circ\text{C}$, la structure sphérolitique est beaucoup plus fine et le diamètre peut être estimé à environ $50 \mu\text{m}$.

Nous avons reporté, sur la figure IV.22, l'évolution du diamètre des sphérolites en fonction de la température d'injection. A partir de cette courbe, et par comparaison aux résultats du chapitre 3 plusieurs points peuvent être dégagés :

- Il n'y a plus d'évolution de la taille des sphérolites lorsque $T_1 \geq 200^\circ\text{C}$. Ce résultat confirme les observations par microscopie optique sous platine chauffante. Lorsque $T_1 > 190^\circ\text{C}$, nous n'observons plus d'augmentation du nombre de sphérolites (la valeur de T_f° du poly(oxyméthylène) est de 198°C).
- La taille des sphérolites est approximativement deux fois plus faible lorsque $T_1 = 187^\circ\text{C}$ par rapport à ceux observés à $T_1 = 200^\circ\text{C}$ ou $T_1 = 215^\circ\text{C}$, ce qui correspond à un rapport volumique voisin de 8. Ce résultat est très proche de celui obtenu par microscopie optique avec platine chauffante ($R = 5$) et à partir de la théorie d'Ozawa ($R = 6$).

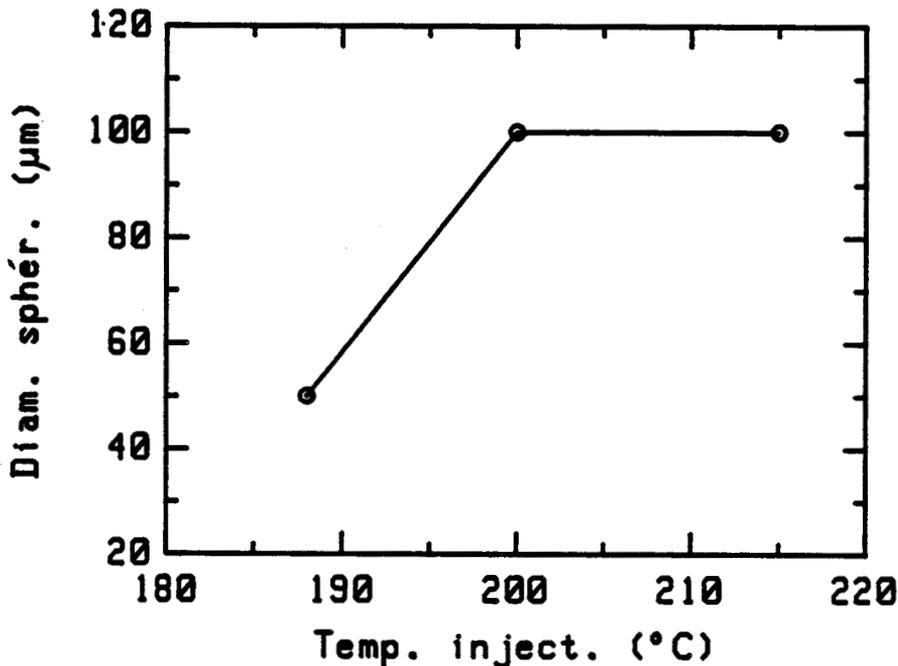


Figure IV.22 : Evolution du diamètre des sphérolites de POM en fonction de la température d'injection T_1 ($T_2 = 90^\circ\text{C}$).

Pour les éprouvettes d'épaisseur 3 mm, l'influence de la température d'injection sur la taille des sphérolites peut être visualisée à partir de la structure cristalline de la zone III (figure IV.21 c et d). Une estimation précise de la taille des sphérolites serait délicate, toutefois nous notons qualitativement :

- des sphérolites déformées de taille importante (lot 205/90),
- des sphérolites de petites tailles (lot 185/90).

4.2.2.2. Taux de cristallinité

Pour les deux matériaux étudiés, la température de moule est supérieure aux températures de transition vitreuse ($T_g = -60^\circ\text{C}$ pour le POM et $T_g = 143^\circ\text{C}$ pour le PEEK), les éprouvettes ne présentent donc pas de zones totalement amorphes.

Le taux de cristallinité est évalué par analyse enthalpique différentielle avec des vitesses de chauffe élevées afin de limiter les phénomènes de recuit perturbant la mesure de l'enthalpie de fusion ($40^\circ\text{C}/\text{min}$ pour le POM, $60^\circ\text{C}/\text{min}$ pour le PEEK).

Pour les deux matériaux, nous adoptons deux méthodes d'analyse :

- une 'analyse fine' à partir de copeaux de $30\ \mu\text{m}$ d'épaisseur obtenus à l'aide d'un microtome Reichert-Jung. Celle-ci est réalisée sur les lots 185/140 et 185/11 pour le POM et 365/190 pour le PEEK,
- une analyse réalisée pour tous les lots injectés, comportant un prélèvement à la surface et au centre de l'éprouvette.

La première démarche permet d'estimer l'évolution du taux de cristallinité dans une pièce injectée en fonction des différentes zones morphologiques décrites précédemment.

La seconde analyse conduira à une évaluation globale de l'évolution du taux de cristallinité pour les différentes températures d'injection et de moule (épaisseur des échantillons $0,3\ \text{mm}$).

Rappelons que le taux de cristallinité est estimée à partir de la relation suivante :

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ} \quad (26)$$

ΔH_f : enthalpie de fusion mesurée

ΔH_f° : enthalpie de fusion à l'équilibre thermodynamique

($\Delta H_f^\circ = 130\ \text{J/g}$ pour le PEEK, $\Delta H_f^\circ = 250\ \text{J/g}$ pour le POM)

Evaluation du taux de cristallinité sur l'épaisseur d'une éprouvette injectée. première analyse

Les figures IV.23, IV.25 et IV.26 représentent le profil du taux de cristallinité du lot 375/190 pour le PEEK et des lots 185/140, 185/11 pour le POM. Après un bref examen de ces figures, on note une importante différence de comportements entre les deux matériaux. Si dans le cas du POM, le taux de cristallinité fluctue selon l'épaisseur (la position), pour le PEEK celui-ci décroît sur toute l'épaisseur d'une éprouvette injectée.

Interprétation des résultats obtenus pour le PEEK

On observe sur la plupart des thermogrammes des exothermes à 160-165°C (figure IV.24) de faibles amplitudes dont les aires n'ont pu être estimées. Par conséquent, les différences de taux de cristallinité pouvant exister sur l'épaisseur de l'éprouvette sont totalement gommées lors de la chauffe de l'échantillon par AED. Par conséquent, la décroissance ne pourra être interprétée.

Ces résultats obtenus par AED n'ont donc pas permis une estimation fiable du taux de cristallinité du PEEK.

Ballara et al. [96] avaient pu estimer dans une étude sur le PEEK et le PEEK/C injecté, la hauteur du pic de cristallisation en fonction de la position de l'échantillon analysé sur l'épaisseur de l'éprouvette. La hauteur de l'exotherme était décroissante jusqu'à 500 µm du bord puis constante jusqu'au centre de l'éprouvette.

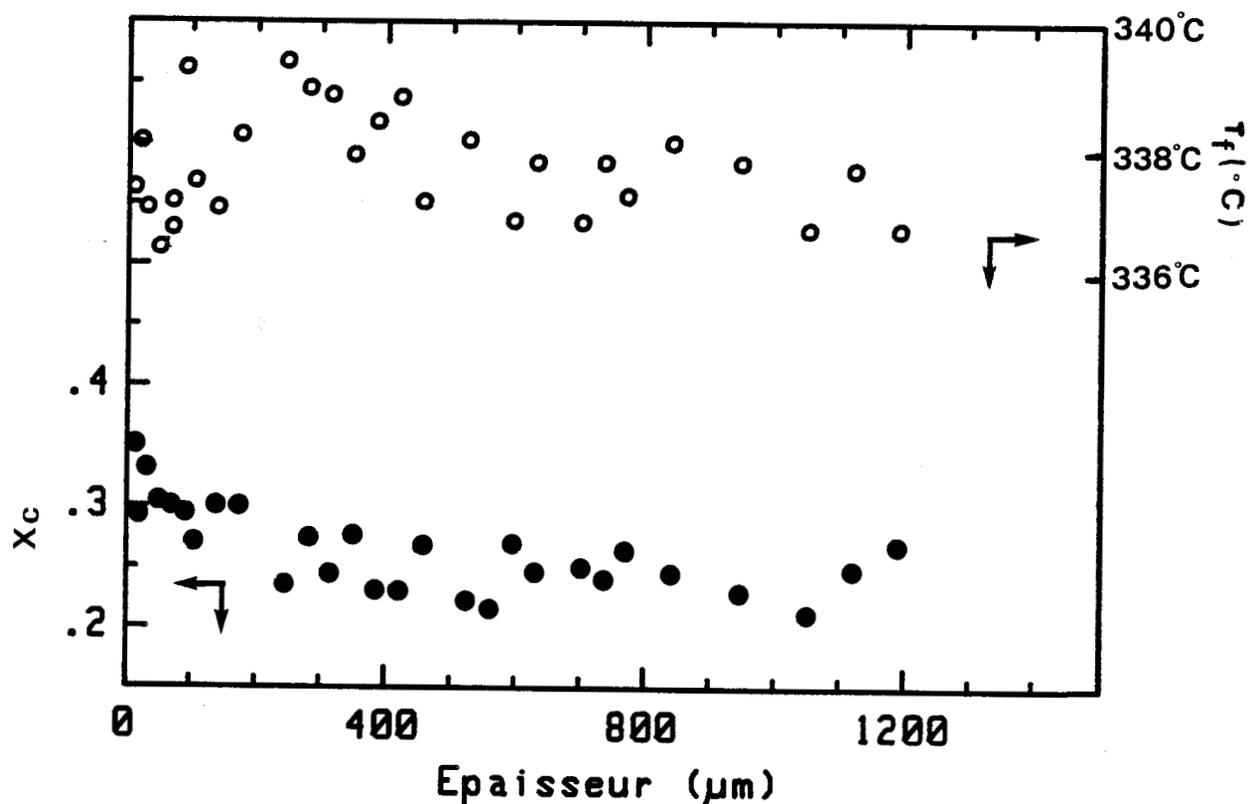


Figure IV.23 : Evolution du taux de cristallinité (●) et de la température de fusion (○) sur l'épaisseur d'une éprouvette de PEEK injectée ($T_1 = 375^\circ\text{C}$, $T_2 = 190^\circ\text{C}$).

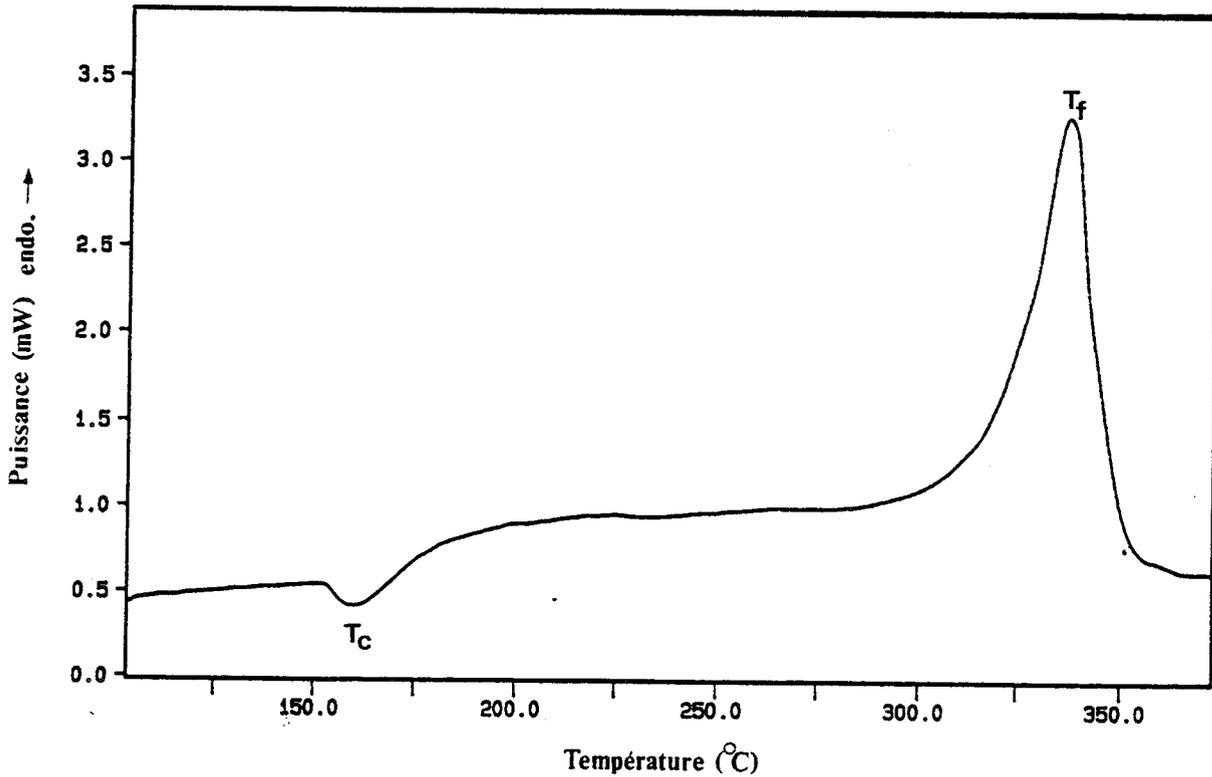


Figure IV.24 : Thermogramme de fusion du PEEK.

Interprétation des résultats obtenus pour le POM

Pour ce polymère, la cristallisation est "totale" ($T_g = -60^\circ\text{C}$) le phénomène de cristallisation décrit précédemment ne se produit donc pas. De plus, le recuit durant la chauffe peut être considéré comme inexistant lorsque la vitesse de chauffe est supérieure à $40^\circ\text{C}/\text{min}$ [83]. Les courbes IV.25 et IV.26 sont donc représentatives de la température de fusion et du taux de cristallinité d'une éprouvette injectée (lots 185/140 et 185/11).

Dans le cas d'un moulage à haute température de moule ($T_2 = 140^\circ\text{C}$), la température de fusion est plus basse au bord de l'éprouvette qu'en son centre. Les lamelles cristallines sont donc plus épaisses au centre (faibles vitesses de refroidissement) qu'au bord de l'éprouvette. Compte tenu de la dispersion des mesures, cette observation ne peut être formulée dans le cas d'un moulage à basse température $T_2 = 11^\circ\text{C}$.

Nous avons reporté sur les figures IV.25 et IV.26 avec des pointillés les frontières des zones I-II et II-III déterminées par microscopie optique. Nous remarquons alors que la limite entre la zone de cisaillement et la zone de sphérolites déformés correspond à un maximum du taux de cristallinité.

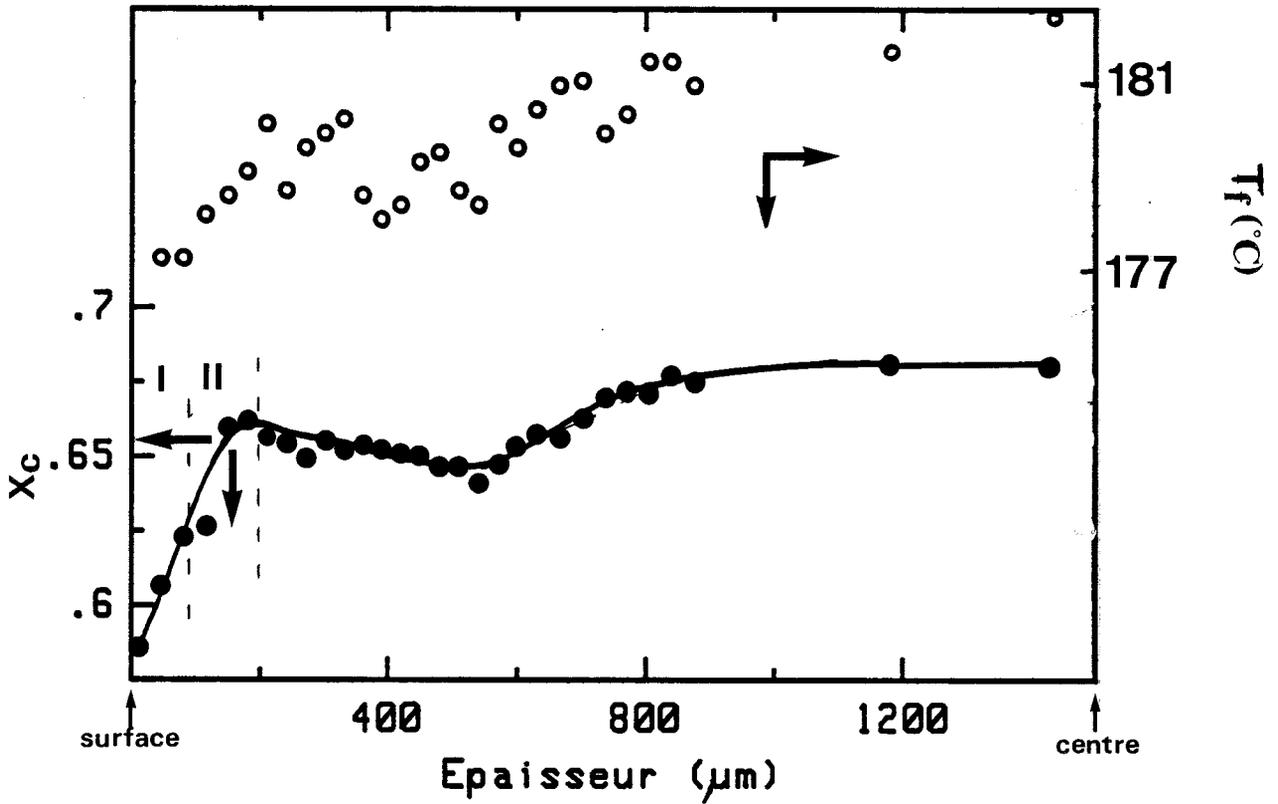


Figure IV.25 : Evolution du taux de cristallinité (●) et de la température de fusion (○) sur l'épaisseur d'une éprouvette de POM injectée ($T_1 = 185^\circ\text{C}$, $T_2 = 140^\circ\text{C}$).

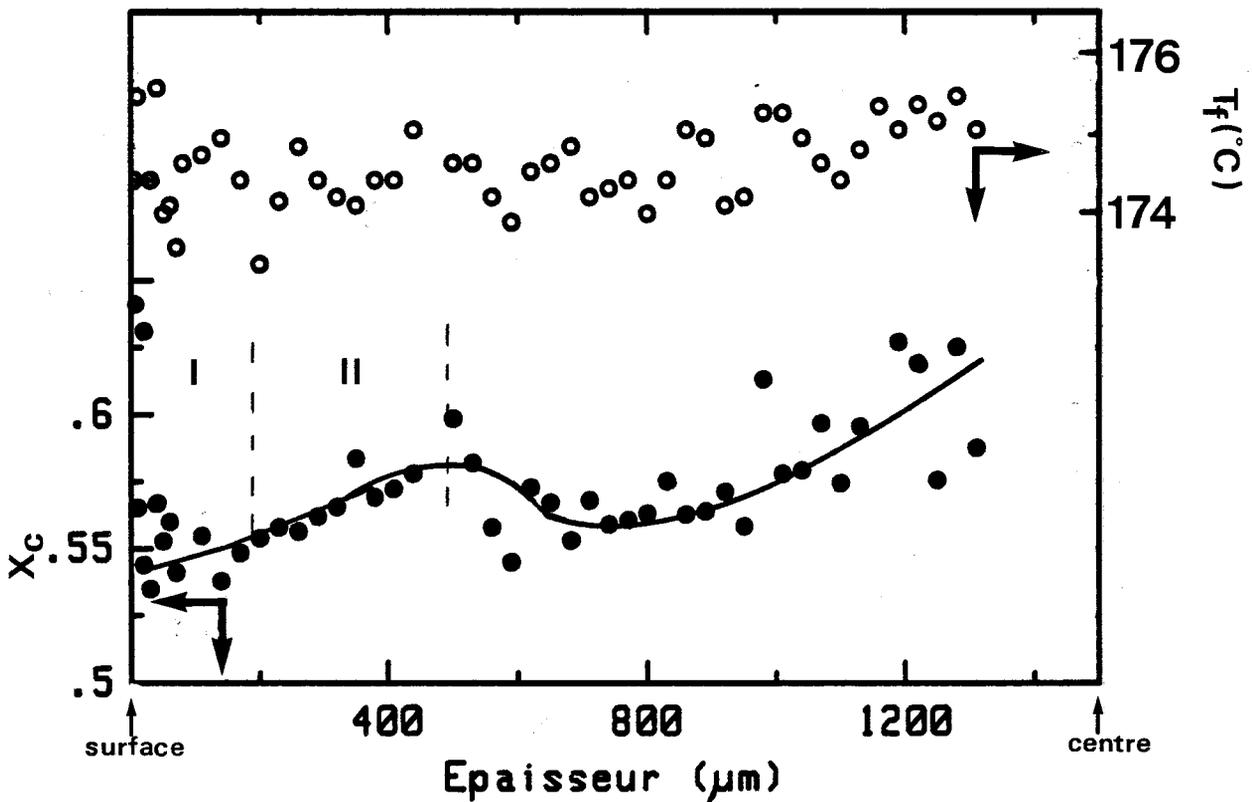


Figure IV.26 : Evolution du taux de cristallinité (●) et de la température de fusion (○) sur l'épaisseur d'une éprouvette de POM injectée ($T_1 = 185^\circ\text{C}$, $T_2 = 11^\circ\text{C}$).

Pour les deux courbes $X_c = f(e)$, le taux de cristallinité est minimum au bord de l'éprouvette, mais des nuances doivent être apportées :

- Pour le lot $T_2 = 140^\circ\text{C}$, le taux de cristallinité est d'environ 60 % en peau pour atteindre 66 % au premier maximum, puis une légère diminution est observée avec un minimum à environ 500 μm . Enfin au centre de l'éprouvette, le taux est d'environ 67 %.
- Pour le lot $T_2 = 11^\circ\text{C}$, l'évolution du taux de cristallinité est délicat à évaluer compte tenu de la dispersion expérimentale des points. Cette zone de peau cristallise durant le remplissage du moule, la matière est soumise à des cisaillements importants. L'allure est ensuite similaire à celle du lot 140°C , avec des amplitudes (minima-maxima) moins importantes.

D'autres études ont déjà montré que la zone de cisaillement correspondait à un maximum de cristallinité [86] [87]. Pour des polymères faiblement semi-cristallins (poly(propylène), ...) [86], le taux de cristallinité au centre est inférieur à celui des zones I et II. Dans notre cas, le poly(oxyméthylène), polymère à degré de cristallinité élevé, est sans doute moins sensible aux phénomènes de cisaillement qui favorisent la cristallisation.

Le taux de cristallinité comme la morphologie des pièces injectées constitue une empreinte de l'histoire thermo-mécanique subie par le polymère. S'il est bien connu que le phénomène de cisaillement favorise la cristallisation (premier maximum sur les courbes IV.25 et IV.26), la diminution du taux de cristallinité dans la zone III est source de diverses interprétations.

Selon Trotignon et al.[86], La légère diminution du X_c après le premier maximum serait lié à l'effet de la pression de maintien. Le front de cristallisation se déplace de quelques centaines de microns dès l'application de la pression de maintien, toute une zone subit donc une trempe, d'où une diminution du taux de cristallinité. Cette interprétation ne nous semble pas satisfaisante pour le POM pour les raisons suivantes :

- les découpes des pièces injectées ont été réalisées dans la zone centrale de la partie utile de l'éprouvette de traction ; il y a vraisemblablement continuité entre la pression d'injection et l'application de la pression de maintien,
- de plus, il semble qu'une partie de la zone III, (sphérolites déformées) cristallise avant l'application de la pression de maintien,
- enfin, nous remarquons une analogie pour les deux lots 185/140 et 185/11 entre la fin de la zone II et la chute du taux de cristallinité.

La faible diminution du taux de cristallinité pourrait être tout simplement inhérente à une décroissance du taux de cisaillement du polymère.

Vers le centre, la cristallisation s'effectuant à une vitesse de refroidissement de plus en plus faible, le taux de cristallinité augmente à nouveau.

Au terme de cette première analyse enthalpique différentielle, nous avons vu les possibilités mais aussi les limites (dans le cas du PEEK) de ce type de mesures : des corrélations entre la morphologie et le taux de cristallinité ont été décrites dans le cas du POM. De plus, le processus d'injection et notamment la pression de maintien semble marquer profondément le taux de cristallinité d'une éprouvette injectée.

Seconde analyse

Ces mesures globales ne peuvent rendre compte des spécificités des zones de peau de cisaillement et de cœur. Néanmoins, à partir de ces résultats nous pouvons évaluer l'influence de la température du moule sur le taux de cristallinité à cœur et en peau. Ces valeurs sont portées dans le tableau IV.2.

Compte tenu du comportement thermique spécifique du PEEK, nous ne pouvons conclure. Néanmoins, les différents thermogrammes pour $T_1 = 370^\circ\text{C}$ et 410°C sont similaires. Il est vraisemblable que la température d'injection T_1 n'affecte pas le taux de cristallinité. Cette remarque peut être complétée par une observation du chapitre III (figures III.22 et III.23) mentionnant une valeur ΔH_f constante quelle que soit la température T_1 pour le POM et le PEEK.

Tableau IV.1 : Taux de cristallinité de pièces injectées en POM et en PEEK
 Numérotation des lots : T_1 (°C) / T_2 (°C).

POM	peau	coeur		peau	coeur	PEEK
185/140	0,640	0,677		0,285	0,292	370/190
205/140	0,640	0,676		0,295	0,277	410/190
205/90	0,590	0,612				
185/40	0,576	0,600				
205/40	0,584	0,600				
185/11	0,572	0,616				
205/11	0,580	0,596				

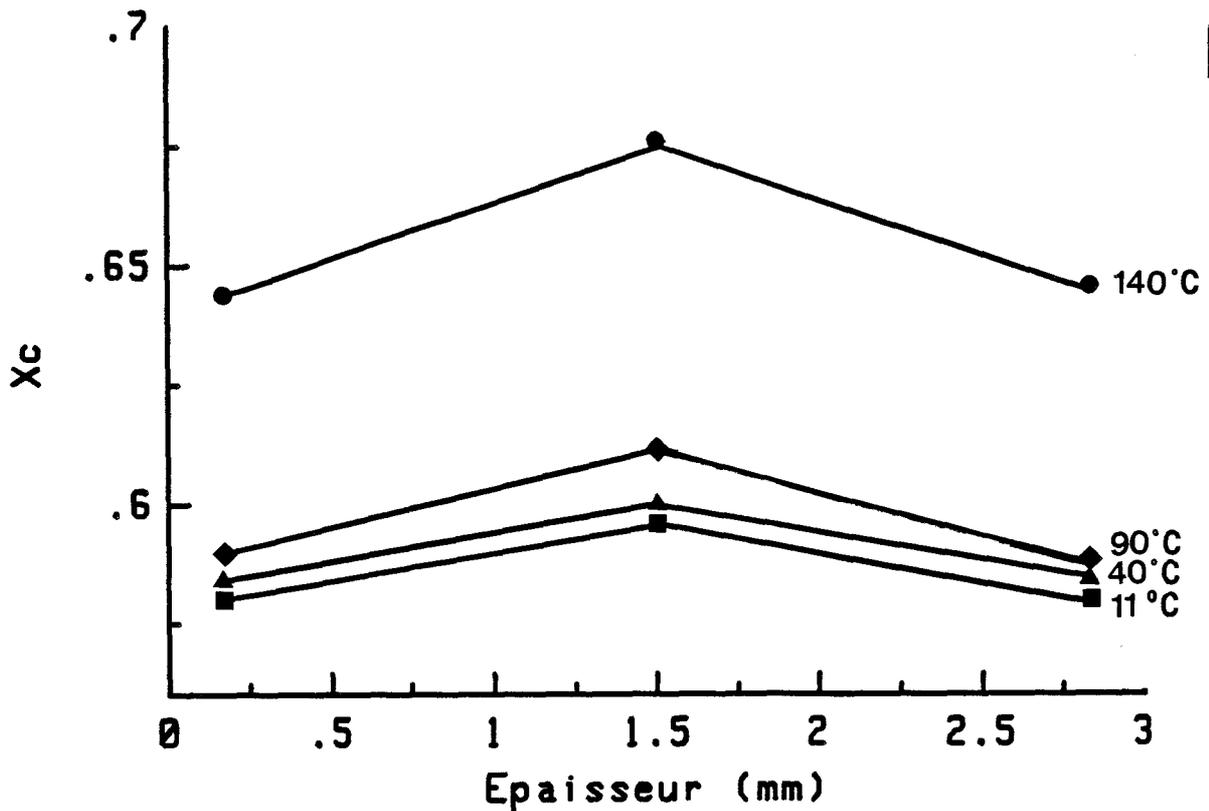


Figure IV.27 : Evolution du taux de cristallinité d'une pièce en POM injectée pour différentes températures de moule ($T_1 = 205^\circ\text{C}$).

Dans le cas du POM, on note les points suivants :

- la température T_1 n'affecte pas le taux de cristallinité total (tableau IV.1).
- globalement, les courbes de la figure IV.27 sont en accord à celles présentées figures IV.25 et IV.26. Le cœur se caractérise par un taux de cristallinité supérieur lorsque la température de moule augmente. On remarque aussi qu'il semble exister un taux de cristallinité minimum d'environ 58 % même pour des vitesses de refroidissement très élevées (par exemple pour la peau du lot 185/11) qui est d'environ 58 %. Ce résultat est tout à fait conforme au tracé de $\Delta H_f = f(\dot{T})$ de la figure IV.9 où une asymptote à environ 60 % a été représentée (zone B).

On observe d'autre part que les lots 11°C, 40°C et 90°C ont des taux de cristallinité (X_c) à cœur très proche, par contre le lot 140°C possède un X_c beaucoup plus élevé. Ces résultats peuvent être interprétés à l'aide des analyses précédentes :

- Les lots $T_2 = 11^\circ\text{C}$, 40°C et 90°C subissent à cœur des vitesses de refroidissement de plus en plus faibles lorsque T_2 augmente. Pour ces trois températures, la vitesse de refroidissement est sans aucun doute supérieure à $30^\circ\text{C}/\text{min}$ et se trouve donc dans la zone où ΔH_f évolue peu avec la vitesse de refroidissement (figure IV.8).
- Pour le lot $T_2 = 140^\circ\text{C}$, la faible vitesse de refroidissement ($\dot{T} < 30^\circ\text{C}/\text{min}$) doit être décrite par la zone A de la courbe représentée sur la figure IV.8 (importante augmentation de ΔH_f , lorsque \dot{T} diminue).

4.2.2.3. *Orientation cristalline*

Au cours de l'étude bibliographique ainsi que lors de la description du processus d'écoulement de la matière fondue entre deux plaques, nous avons vu que l'orientation des macromolécules dans une pièce injectée n'était pas négligeable. Pour notre étude, nous nous sommes limités à une observation qualitative de l'orientation des lamelles cristallines par diffraction des rayons X aux petits angles.

Comme précédemment pour la seconde analyse AED, nous avons prélevé un échantillon à la surface et au cœur de l'éprouvette injectée (épaisseur de 150 à 200 μm). L'échantillon de peau est donc représentatif des zones I et II.

Nous avons porté sur la figure IV.28, les différents clichés obtenus pour le POM (205/140, 185/140 et 185/11) et pour le PEEK (375/190 et 410/190).

Pour les deux polymères étudiés, on remarque que l'orientation des lamelles cristallines est identique, quelle que soit la température d'injection T_1 .

Pour les lots suivants 375/190, 410/190 pour le PEEK et 185/11 pour le POM, les lamelles sont fortement orientées en peau, perpendiculairement au sens d'injection. Ces lots se caractérisent par des différences $\Delta T = T_2 - T_1$ importantes ; ce phénomène introduit des cisaillements élevés de la matière et par conséquent une orientation privilégiée. Ce résultat est conforme aux résultats de Clark [91] obtenus sur le poly(oxyméthylène).

Pour les lots où la température de moulage est élevée ($T_2 = 140^\circ\text{C}$ pour le POM), les zones de peau et de cisaillement sont de très faibles épaisseurs et conjointement les lamelles sont disposées de façon quasi-isotrope.

De façon générale, la température de moule mais surtout la différence de température entre T_1 et T_2 a un rôle essentiel sur l'orientation des macromolécules. L'orientation des lamelles en peau (perpendiculaire au sens d'injection) est d'autant plus marquée que la température de moule est basse. Les chaînes macromoléculaires cristallisent sous l'effet d'un écoulement. Lorsque la température de moule augmente, la cristallisation est retardée, une relaxation des chaînes est possible et l'orientation préférentielle dans une direction donnée diminue.

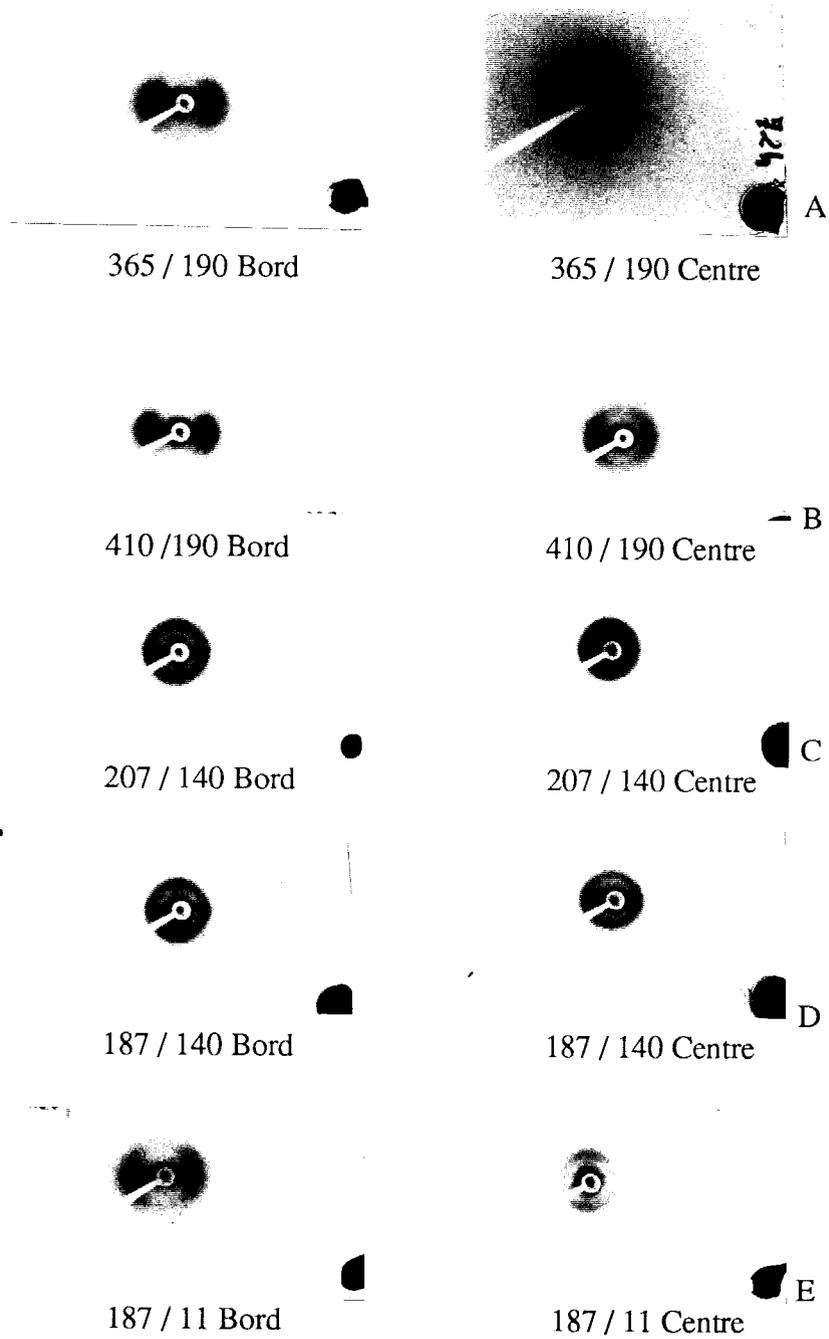


Figure IV.28 : Clichés SAXS de pièces de POM et de PEEK injectées.
 A) Lot 375/190 bord et centre (PEEK)
 B) Lot 410/190 bord et centre (PEEK)
 C) Lot 205/140 bord et centre (POM)
 D) Lot 185/140 bord et centre (POM)
 E) Lot 185/11 bord et centre (POM)

4.2.3. Synthèse des résultats

A partir d'un modèle simple de thermique, nous avons vérifié certaines hypothèses nécessaires pour cette étude. Ainsi, la température T_1 n'influence pas la vitesse de refroidissement du polymère dans son domaine de cristallisation. Nous avons aussi pu mettre en évidence les hétérogénéités de structure en fonction des températures de moule T_2 .

Après cet aspect thermique, nous avons décrit qualitativement un modèle d'écoulement entre deux plaques proposé par Tadmor [80] montrant l'existence d'un phénomène de cisaillement de la matière au cours de la phase de remplissage du moule.

La morphologie cristalline (différentes zones, taux de cristallinité, orientation cristalline) doit être considérée comme une empreinte des phénomènes thermiques et mécaniques que subit par le polymère tout au long du processus d'injection. Ainsi, nous avons dégagé des relations entre la présence d'une morphologie donnée et une étape du processus d'injection :

- Les comètes observées dans la zone de peau sont dues au gradient thermique élevé, leur nombre augmente pour les basses températures de moulage.
- Dans la zone II, nous avons une zone de cisaillement maximum et d'orientation cristalline importante entre la couche solidifiée et la phase fondue, ainsi qu'un taux de cristallinité passant par un maximum.
- Les sphérolites déformés de la zone III correspondent au processus de l'écoulement sous l'effet "fontaine".
- Enfin une bande (sombre) visible dans la zone IV (sphérolites symétriques et taux de cristallinité maximum) est due à une transition dans le processus de cristallisation ; passage d'une cristallisation sous pression (pression de maintien) à une cristallisation sans pression (phase de refroidissement dans le moule).

Chacune de ces corrélations a été établie en analysant les variations, de morphologies, du taux de cristallinité et d'orientations des lamelles, des différentes conditions d'injection du POM (températures d'injection et de moule).

La morphologie des pièces injectées en PEEK n'a pu être observée ; mais nous avons néanmoins montré une orientation préférentielle très importante des lamelles cristallines en peau, perpendiculairement au sens d'injection (indépendante de la température T_1).

Enfin, la taille des sphérolites des pièces injectées de POM ($e = 10$ mm) a été évaluée. Ceux-ci sont de diamètre deux fois plus grand pour $T_1 = 200$ et 215°C que pour $T_1 = 188^\circ\text{C}$.

Le changement de comportement se situe dans le domaine [$188^\circ\text{C} - 200^\circ\text{C}$] incluant la température à l'équilibre thermodynamique T_f° . Ces observations montrent qu'il y a environ 8 fois plus de sphérolites à 188°C qu'à 200°C ou 215°C , cette valeur est très proche de celles obtenues à partir de l'extension de la théorie d'Ozawa ($R = 6$) ou par microscopie optique ($R = 5$).

L'influence de la température de traitement à l'état fondu sur la taille ou le nombre des sphérolites mis en évidence lors de cristallisations isothermes ou anisothermes dans des conditions contrôlées (chapitre 3) reste donc valable pour des cristallisations sous les sollicitations thermomécaniques imposées par la mise en oeuvre par injection.

Ayant établi ainsi, des relations entre les conditions de transformation (paramètres thermiques) et la structure du polymère, l'objet du chapitre suivant sera d'évaluer les propriétés mécaniques induites de ces pièces injectées.

5

**CARACTERISTIQUES MECANIQUES
RELATIONS "STRUCTURE - PROPRIETES"**

Le comportement mécanique des polymères semi-cristallins est conditionné par les propriétés intrinsèques d'une phase cristalline et d'une phase amorphe. Selon la gamme de température étudiée et les propriétés thermomécaniques du matériau, leur comportement peut se séparer en trois composantes : élastique, viscoélastique et plastique. Les deux phases apportent chacune une contribution à ces trois composantes. Il est difficile de rendre compte de façon globale du comportement d'un polymère semi-cristallin car sa structure est organisée différemment selon l'échelle de l'observation (cristaux, lamelles, sphérolites).

La déformation d'un polymère massif met en jeu une combinaison de mécanismes élémentaires ; glissement interlamellaire, séparation lamellaire, rotation des empilements de lamelles (figure V.1) très complexes à analyser [97]. Dans le cas de grandes déformations, apparaît une destruction des lamelles cristallines, qui se transforment en une structure microfibrillaire où l'axe des chaînes est orienté parallèlement à la direction de déformation.

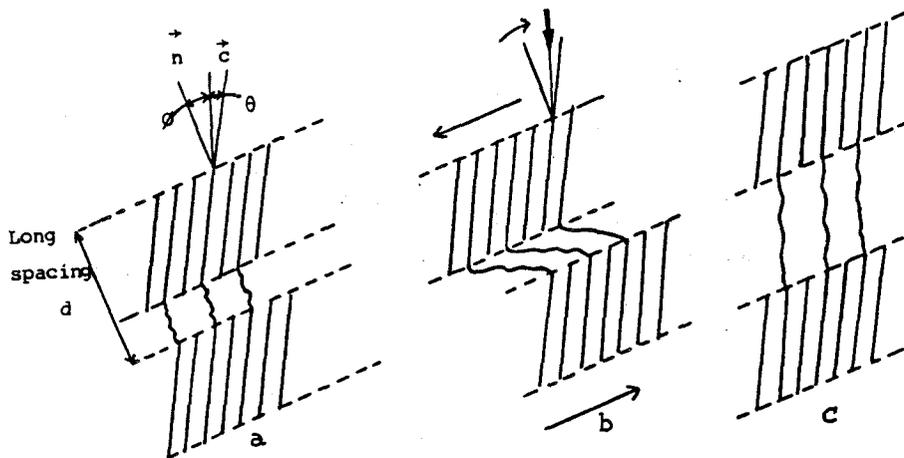


Figure V.1 : Mécanismes de déformation mettant en jeu la phase amorphe [97].

- a) Sans déformation
- b) Séparation interlamellaire
- c) Rotation des empilements des lamelles

Nous avons montré dans le chapitre précédent l'hétérogénéité de la structure cristalline d'une pièce injectée. De plus, il est délicat d'étudier l'influence d'un seul paramètre structural (épaisseur des lamelles, taux de cristallinité...) sur les propriétés mécaniques, dans le but d'établir une relation ternaire mise en œuvre - structure - propriétés. Puisque que par exemple, la température de cristallisation modifie à la fois, le taux de cristallinité, l'épaisseur des lamelles, le type et la taille des arrangements cristallins.

Notre démarche expérimentale, pour la caractérisation mécanique des pièces injectées s'effectuera dans deux directions. Nous étudierons tout d'abord à l'aide d'un essai de traction uniaxiale, l'influence des températures d'injection et de moule sur les caractéristiques mécaniques de base. Puis, afin d'isoler l'influence d'un seul paramètre (taille des sphérolites), des éprouvettes de rupture en mode 1 (type CT40) sont usinées dans des plaques d'épaisseur 10 mm (retrait des zones de peau et de cisaillement).

Avant de décrire ces résultats expérimentaux, nous présenterons une synthèse bibliographique sur les relations structure-propriétés de pièces injectées et sur l'influence de la taille des sphérolites sur les propriétés mécaniques. Nous verrons que certaines relations sont sujettes à caution. Puis, dans une seconde partie nous décrirons les résultats expérimentaux des essais mécaniques afin d'établir à l'aide du chapitre 4, des relations "mise en œuvre - structure - propriétés".

5.1. Relations structure-propriétés mécaniques - Bibliographie

Cette étude bibliographique est scindée selon les deux grands axes constituant l'examen des relations structures-propriétés à savoir : la description de ces relations pour les pièces injectées et l'influence de la taille des sphérolites sur les propriétés mécaniques.

5.1.1. Propriétés mécaniques d'une pièce injectée

Les conditions thermomécaniques de mise en œuvre ont un rôle important sur la microstructure des polymères semi-cristallins et par conséquent sur les caractéristiques mécaniques. Comme nous le verrons dans cette analyse bibliographique, de nombreuses études traitent directement des relations mise en œuvre-propriétés sans décrire la structure de la pièce injectée.

Nous décrirons successivement l'influence de la température d'injection T_1 , de la température de moule T_2 et enfin de la vitesse et de la pression d'injection.

Influence de la température d'injection T_1

Nous avons observé principalement une diminution des zones I et II de la morphologie cristalline lorsque la température d'injection augmente.

Dans l'étude de Kantz et al. [85] dont l'objet est d'étudier l'influence de la température d'injection sur la microstructure et les propriétés mécaniques du poly(propylène), une relation directe est établie entre la valeur du seuil d'écoulement et l'épaisseur des zones de peau et de cisaillement. Ainsi le seuil d'écoulement augmente pour un accroissement des épaisseurs des zones de peau et de cisaillement. Des résultats et interprétations tout à fait similaires ont été publiés par Guo et al. sur le poly(butylène) [87]. Ces résultats sont reportés sur les figures V.2, V.3 et V.4.

La résistance au choc évaluée en fonction de la température d'injection à partir des pièces injectées est délicate à interpréter (géométrie de moule et méthodes d'essais d'impact différentes, ...). On note cependant une variation importante de cette propriété en fonction de l'épaisseur des zones de peau ou des zones d'orientation maximum [85] [98].

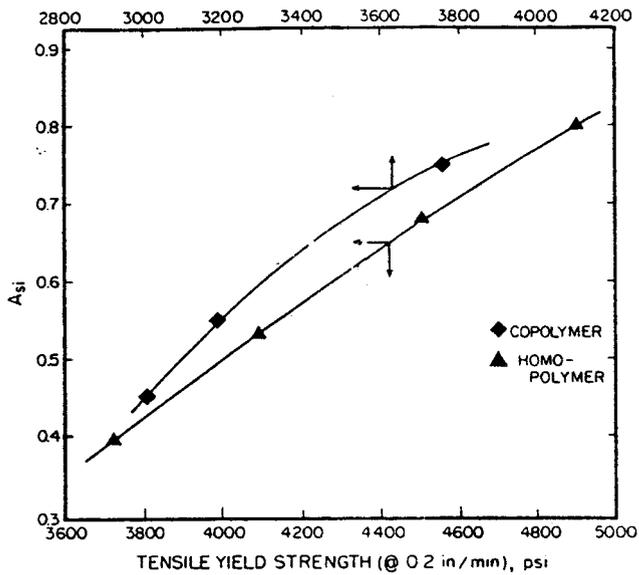


Figure V.2 : Evolution du seuil d'écoulement du poly(propylène) en fonction de la fraction des zones et de cisaillement (A_{sj}) [85].

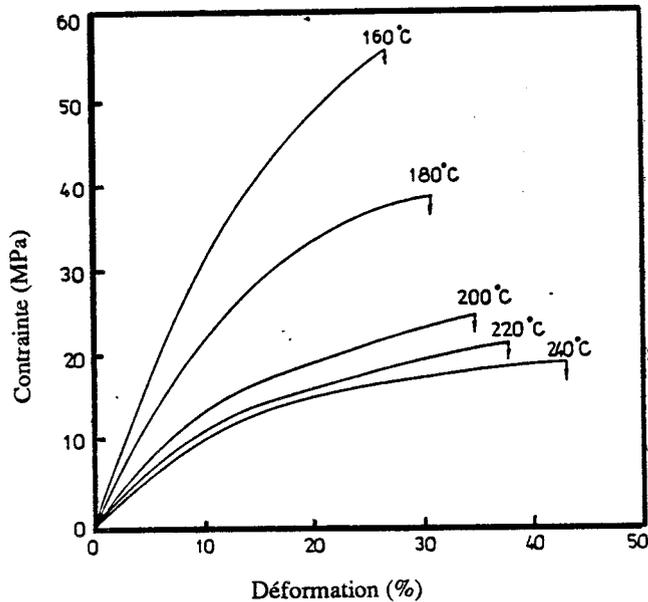


Figure V.3 : Evolution des courbes $\sigma = f(\epsilon)$ en traction pour le poly(butylène) (PB0200) en fonction des différentes températures d'injection [87] ($T_2 = 20^\circ\text{C}$).

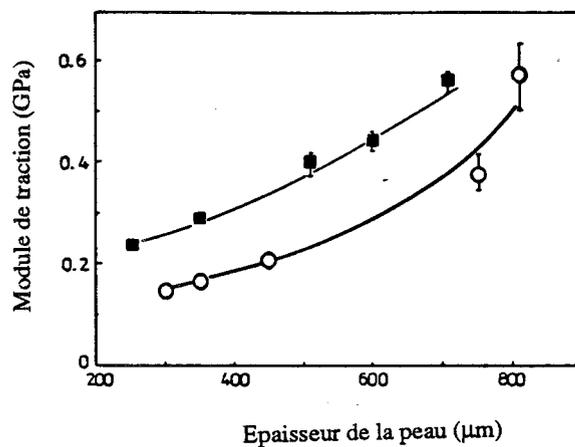


Figure V.4 : Evolution du module de traction du poly(butylène) en fonction des épaisseurs de peau (variation de la température d'injection T_1) [87]. $T_2 = 20^\circ\text{C}$, (■) PB0100, (o) PB0200

Influence de la température de moule T_2

Une augmentation de la température T_2 sur la structure cristalline d'une pièce injectée provoque :

- une diminution de l'épaisseur des zones orientées,
- une diminution de la taille des domaines cristallins (sphérolites),
- une augmentation du taux de cristallinité.

Pour une analyse des propriétés mécaniques, la valeur de la température de transition vitreuse est un paramètre essentiel. Schématiquement, pour $T_2 > T_g$ le polymère est semi-cristallin et selon la température d'essai par rapport au T_g , le matériau a un comportement "ductile" (caoutchouc-cristal) ($T > T_g$) ou "fragile" (verre-cristal) ($T < T_g$).

Dans un état verre-cristal, l'influence du taux de cristallinité est faible ($T_{\text{essai}} < T_g$). Par contre, à $T_{\text{essai}} > T_g$, une augmentation du taux de cristallinité se traduit par une augmentation de la rigidité.

Nous avons porté sur la figure V.5 l'évolution du module de Young pour deux poly(butylènes) de grades différents [87]. Selon Guo et al. [87], le module est sensiblement indépendant de l'épaisseur de la zone orientée, mais varie avec l'indice de fluidité. Cette variation serait liée au taux de cristallinité à cœur ($X_{\text{CPB100}} > X_{\text{CPB200}}$).

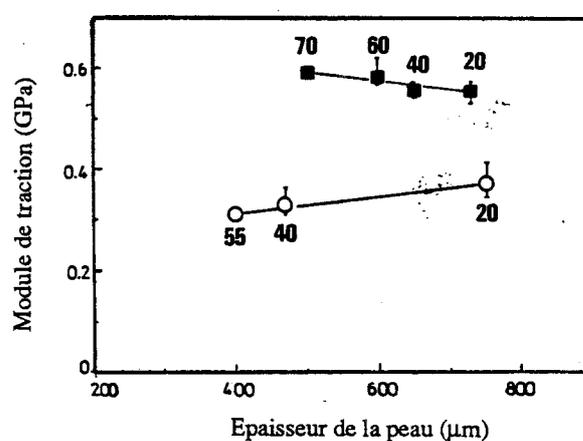


Figure V.5 : Evolution du module de traction en fonction de l'épaisseur de la peau (variation de la température de moule T_2) [87] (■) PB0100, (○) PB0200

Les travaux de Böhme [99] portant sur le poly(oxyméthylène) (Delrin) et sur le poly(amide) (Zytel) montrent qu'une élévation de la température de moule induit une augmentation de la rigidité et une diminution de l'allongement à la rupture.

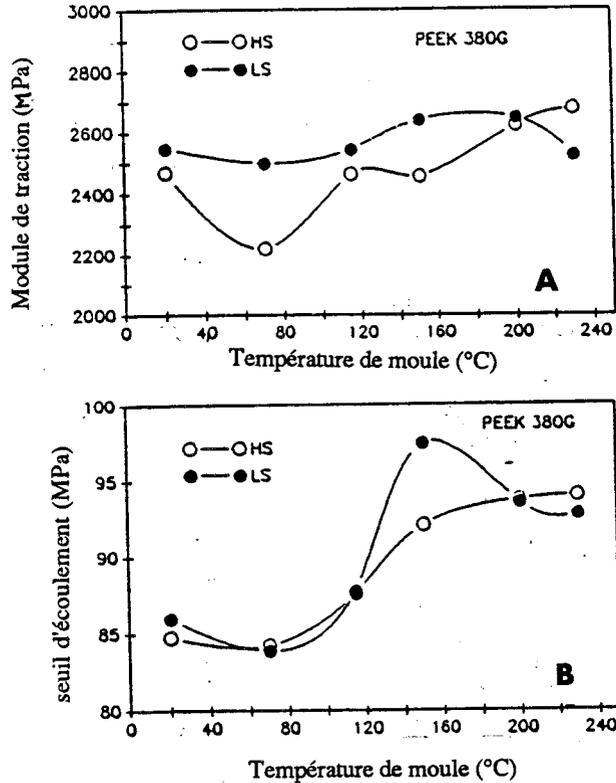


Figure V.6 : Evolution du module d'Young (A) et du seuil d'écoulement (B) en fonction de la température de moule [100]
(o) vitesse d'injection élevée, (●) vitesse d'injection faible

Hsiung et al. [100] ont montré que pour le PEEK (grade 380 G), le module d'Young et le seuil d'écoulement augmentent pour une élévation de la température de moule (figure V.6). Le seuil d'écoulement augmente de façon importante lorsque la température de moule T_2 passe de 120°C à 160°C ($T_g = 143^\circ\text{C}$). Ce phénomène semblerait être lié au passage d'une pièce multizone (peau amorphe et cœur cristallin) à une pièce où le taux de cristallinité est quasiment constant sur l'épaisseur de l'éprouvette ($T_g > 150^\circ\text{C}$) (figure IV.24).

De nombreuses études relatent des propriétés à l'impact de polymères ou d'alliages de polymères en fonction des températures de moule. Citons celle de Nadkarni et al. [101] mettant en évidence à partir d'un alliage PET/PMMA (85/15) une augmentation de la résistance au choc (charpy) avec une diminution de la température de moule. Selon ces auteurs, ce phénomène serait dû à une décroissance de la taille des domaines cristallins parallèlement à une augmentation de leur distribution en taille.

Influence de la vitesse et de la pression d'injection

D'une manière générale, la vitesse d'injection modifie le taux de cisaillement subi par le polymère au cours de l'injection. D'autre part, l'élévation de la pression d'injection et surtout la pression de maintien entraîne une augmentation de la température de cristallisation.

- Vitesse d'injection

Dans le cas du poly(éthylène), Boldizar et al. [102] montrent que le module d'Young est étroitement lié à la vitesse d'injection (figure V.7). Pour des vitesses inférieures à $17 \text{ cm}^3/\text{s}$, ces auteurs relatent une augmentation du module qui serait due à une augmentation de l'orientation des chaînes macromoléculaires suivie par une décroissance du module ($V < 17 \text{ cm}^3/\text{s}$) interprétée par un phénomène d'instabilité lors du remplissage du moule ou par une très importante dissipation de chaleur.

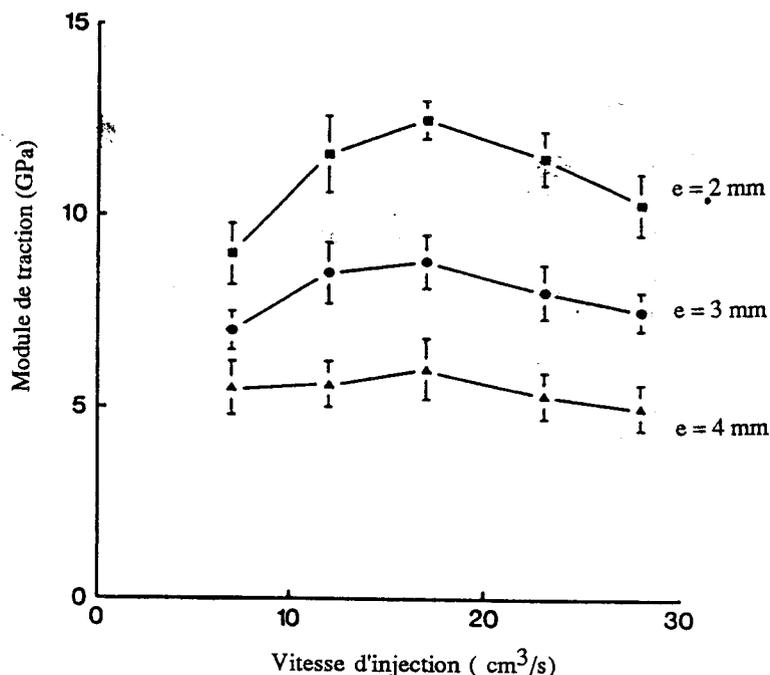


Figure V.7 : Evolution du module d'Young en fonction de la vitesse d'injection pour différentes épaisseurs d'éprouvettes injectées [100]. (■) $e=2\text{mm}$, (●) $e=3\text{mm}$, (▲) $e=4\text{mm}$

Pour le poly(éther éthercétone), nous avons révélé deux articles :

- Hsiung et al. [100] montrent que le module de traction et le seuil d'écoulement sont plus élevés aux faibles vitesses d'injection lorsque $T_2 < 200^\circ\text{C}$ et inférieurs lorsque $T_2 > 200^\circ\text{C}$ (figure V.6)
- Mishra et al. [103] observent une augmentation du module de traction pour des températures de cristallisation très élevées lorsque la vitesse d'injection augmente.

Conjointement, ces auteurs ont noté une augmentation du taux de cristallinité qui serait responsable de l'évolution du module de traction lorsque la vitesse d'injection augmente.

- pression d'injection

Trotignon et al. [104] ont étudié l'influence de la pression (pression dynamique et temps de maintien) du poly(propylène) sur les propriétés en fatigue par flexion. Ces travaux mentionnent notamment qu'une augmentation du temps en pression de maintien affecte considérablement le mécanisme de "cracking" (fissure) et diminue l'endurance du matériau.

Enfin, l'orientation des chaînes macromoléculaires dans une pièce injectée affecte les propriétés mécaniques. Cette caractéristique est nommée "anisotropie" [96] et conduit à des différences de comportement mécanique selon la direction de sollicitation. Le choix des positions des seuils d'injection est donc primordial pour les propriétés d'anisotropie.

Synthèse

Les différentes études décrites dans cette partie permettent de cerner l'influence des conditions d'injection sur les propriétés mécaniques.

L'extrême variabilité des paramètres d'injection (paramètres de moulage, géométrie de l'empreinte, ...), des essais mécaniques (modes et vitesses de sollicitation) et la diversité des polymères étudiés, ne nous permet de dégager que quelques relations générales qui restent très qualitatives :

- Tous les paramètres thermomécaniques modifiant les épaisseurs de zone de peau et de cisaillement impliquent une modification des caractéristiques mécaniques. Ainsi une augmentation de ces zones augmente la rigidité du polymère (dans le sens de l'écoulement).
- Une augmentation du taux de cristallinité (élévation de la température de moule), entraîne :
 - une diminution de l'allongement,
 - une augmentation du module de traction.

5.1.2. Influence de la taille des sphérolites

De nombreux polymères semi-cristallins présentent une structure sphérolitique. La taille de ces entités est fonction de la température de cristallisation, de la température de traitement à l'état fondu, de l'adjonction d'agents nucléants ou des paramètres de mise en œuvre (températures, pressions) [105].

D'une façon générale, il est admis que les propriétés (mécaniques, électriques, ...) des polymères semi-cristallins sont améliorées lorsque, à taux de cristallinité égal, la taille des entités cristallines (sphérolites) diminue :

- propriétés mécaniques : le module élastique varie peu, par contre les propriétés de tenue au fluage, de résistance au choc, à la rupture et le seuil d'écoulement sont améliorées lorsque la taille des sphérolites diminue,
- propriétés optiques : la transparence diminue pour des sphérolites de plus en plus petits.

L'étude bibliographique qui est présentée dans ce chapitre montre que ces résultats généraux sont très controversés. Si les premières approches expérimentales dans ce domaine ont principalement porté sur la détermination du seuil d'écoulement et de la résistance au choc, de nos jours les travaux s'orientent de plus en plus vers la détermination des mécanismes de rupture liée à la taille des sphérolites.

Une des premières études a été réalisée par Starkweather [106] sur le nylon 66. Parmi les caractéristiques mécaniques déterminées par différents modes de sollicitation, le seuil d'écoulement, l'allongement à la rupture et la température de transition ductile-fragile semblent être réellement sensibles à la taille des sphérolites. Une diminution de leurs tailles induit :

- une augmentation du seuil d'écoulement
- une diminution de l'allongement à la rupture
- une augmentation de la température de transition ductile-fragile.

Une analogie métallurgique avec la loi Hall-Petch [107] traitant de l'influence de la taille de grains sur les propriétés mécaniques, a été avancée par Starkweather [106]. Les sphérolites sont constitués de deux phases, le comportement est par conséquent plus délicat à analyser. C'est essentiellement pour cette raison que cette analogie avec les grains en métallurgie a été très controversée par de nombreux auteurs [108] [109].

Les travaux de Way et al. [108] montrent une évolution du seuil d'écoulement du poly(propylène), en fonction de la taille des sphérolites qui passe par un maximum (figure V.8) lié à deux influences :

- une composante microstructurale provoquant une augmentation du seuil d'écoulement avec la taille des domaines cristallins,
- une composante liée à une ségrégation d'impuretés qui se développe lors d'un refroidissement lent. On observe alors de gros sphérolites comportant des microvides à l'interphase des domaines, faisant chuter les propriétés mécaniques en traction.

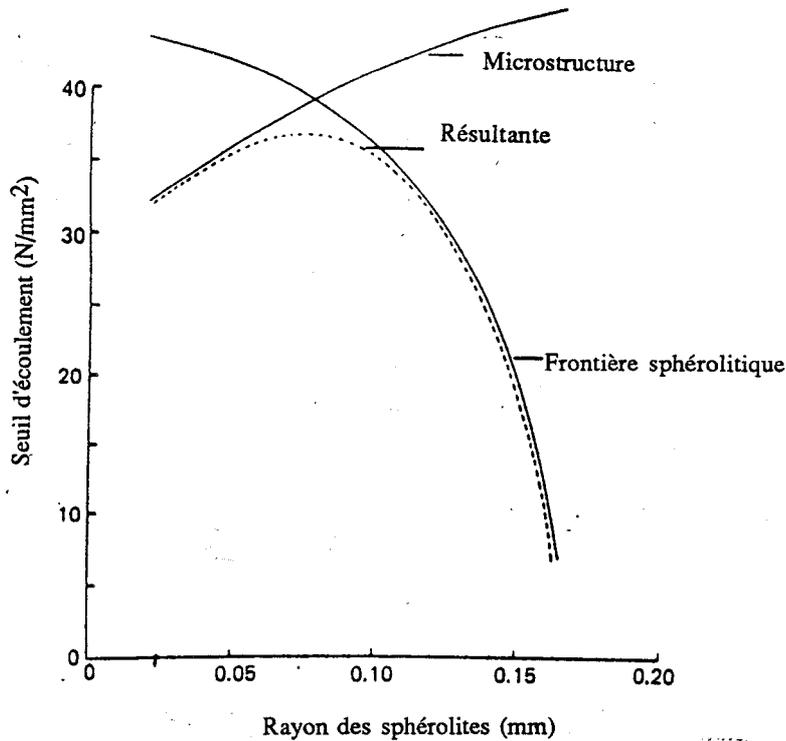


Figure V.8 : Evolution du seuil d'écoulement d'un poly(propylène) en fonction de la taille des sphérolites [108].

L'interprétation proposée par Way et al. [108] est intéressante car elle introduit la notion de microvide et de ségrégation d'impuretés se développant à l'interphase de deux sphérolites. Cependant, la méthode utilisée pour l'obtention de différentes tailles de sphérolites (variation de la vitesse de refroidissement) a l'inconvénient d'engendrer une évolution du taux de cristallinité ou de l'épaisseur des lamelles cristallines, susceptibles de modifier aussi les propriétés mécaniques du matériau.

L'intérêt de l'étude de Kleiner et al. [109] réside dans la méthode d'obtention des sphérolites par la variation du temps de maintien à l'état fondu. Ainsi, seul le diamètre des sphérolites varie. Les résultats de ces travaux montrent une augmentation de la valeur du seuil d'écoulement lorsque le diamètre des sphérolites s'accroît.

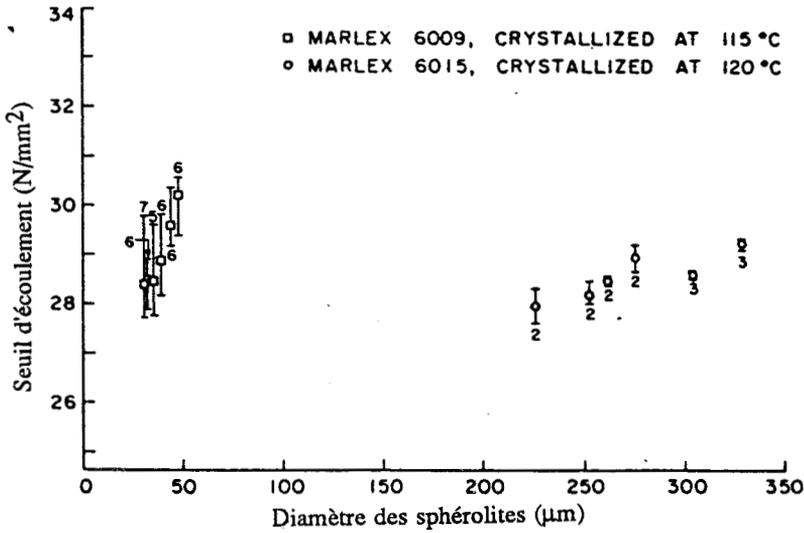


Figure V.9 : Evolution du seuil d'écoulement du poly(éthylène) en fonction de la taille des sphérolites [109].

Au terme de ces quelques résultats contradictoires, nous ne pouvons pas établir une loi générale reliant l'influence de la taille des sphérolites et les caractéristiques en traction. La principale cause de ces "résultats non homogènes" est liée à l'évolution de nombreux paramètres autres que la taille des sphérolites (taux de cristallinité, épaisseur des lamelles cristallines ...).

De plus, pour ces caractéristiques mécaniques déduites des essais de traction, il semblerait que la taille des sphérolites ne soit que secondaire par rapport au taux de cristallinité ou à l'épaisseur des lamelles cristallines.

Depuis quelques années, les études traitant des relations liant la taille des sphérolites aux propriétés mécaniques, se sont orientées vers une détermination des mécanismes de rupture (inter ou intra sphérolitiques) ainsi qu'une évaluation du facteur d'intensité de contrainte K_{1c} en fonction de la taille des sphérolites.

Pour le poly(éthylène), Runt et al. [110] évoquent dans le cas d'essais de fatigue une contribution néfaste de l'augmentation de la taille des sphérolites sur le processus d'apparition et de propagation de fissure (crack). L'origine de ces résultats semble être imputable à la formation des fissures à l'interface de sphérolites où des impuretés et les vides sont rejetées. Par ailleurs, de telles observations sont confirmées pour de nombreux autres polymères [111].

5.2. Caractéristiques mécaniques en traction du POM et du PEEK

5.2.1. Généralités

L'essai de traction est considéré comme un essai de caractérisation simple permettant la détermination de grandeurs bien connues comme le module d'Young E , le seuil d'écoulement.

Pour une déformation homogène à volume constant, la contrainte σ_v et la déformation ε_v sont données par les relations :

$$\sigma_v = \frac{F}{S_0} \left(1 + \frac{\Delta l}{l_0} \right) \quad (27)$$

$$\varepsilon_v = \text{Ln} \left(1 + \frac{\Delta l}{l_0} \right) \quad (28)$$

avec : l_0 : longueur initiale de l'éprouvette

S_0 : section initiale de l'éprouvette

F : force appliquée

Δl : allongement ($\Delta l = l_0 - l$)

L'interprétation d'un essai avec les relations précédentes est valable pour une déformation homogène, c'est-à-dire avant l'apparition de l'instabilité plastique, appelée striction. Celle-ci est caractérisée par une localisation de la déformation dans une zone précise de l'éprouvette. Pour une éprouvette métallique, Considère a observé en 1885, que la striction apparaissait au moment où la contrainte passait par un maximum, tel que :

$$\frac{d \text{Ln} \sigma}{d \varepsilon} = 1 \quad (29)$$

Selon le domaine de température, les polymères semi-cristallins ne présentent pas toujours une striction. C'est plus particulièrement le cas des polymères à degré de cristallinité élevé pour les basses températures d'essais (T proche de T_g). Le matériau a alors un comportement plus fragile caractérisé par un phénomène de micro-crazing (blanchissement du matériau, écartement des lamelles avec étirement des molécules de liaison). Ce type de comportement est caractéristique de celui du poly(oxyméthylène) à température ambiante. En revanche, les polymères à faible taux de cristallinité sont plus ductiles et présentent souvent des conditions d'instabilité plastique à température ambiante.

En ce qui concerne la microstructure, Peterlin [112] a proposé un modèle moléculaire de l'étirage prenant en compte l'apparition d'une striction et les différents modes de déformation. La figure V.10 illustre les différents mécanismes intervenant dans les différentes étapes du modèle de Peterlin :

- 1) - Avant le phénomène de striction, la déformation plastique se produit par glissement, rotation, séparation, flexion des cristallites et glissement des chaînes et, éventuellement, maclage ou changement de phase dans une lamelle cristalline.
- 2) - Lors de la propagation de la striction, la structure formée par les mécanismes précédents est fragmentée en petits blocs qui constituent des microfibrilles. On a ainsi une transformation d'une morphologie lamellaire en une morphologie fibrillaire.
- 3) - Avant rupture, il y a déformation plastique de la structure fibrillaire ; on observe un durcissement élevé.

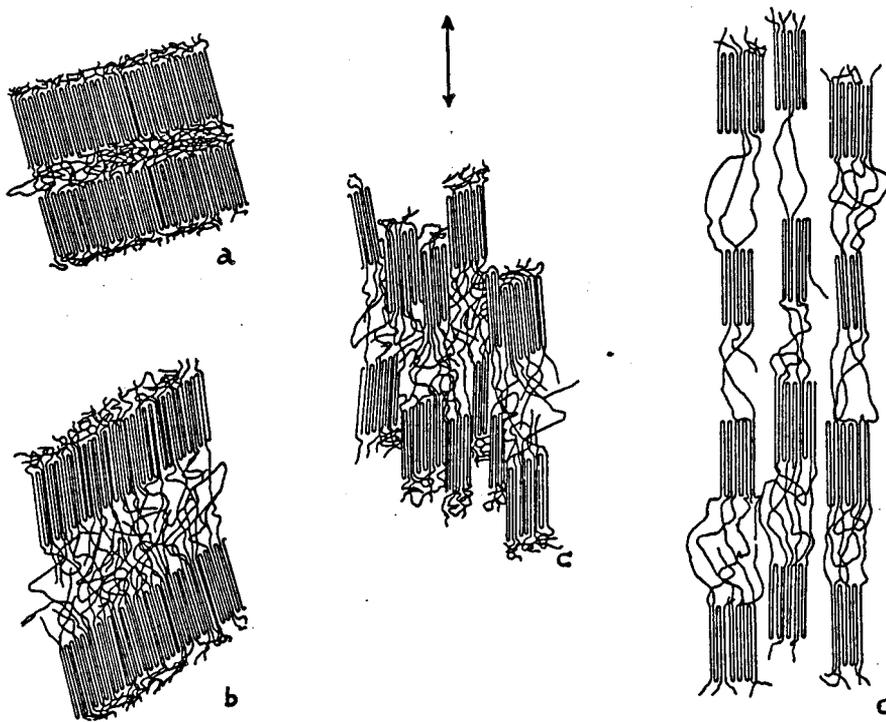


Figure V.10 : Modèle de Peterlin [113].

5.2.2. Résultats expérimentaux

Les essais de traction uniaxiale sont réalisés à l'aide d'une machine INSTRON 6025 (équipée d'un extensomètre pour la mesure de la déformation) pilotée par un micro-ordinateur. Les données sont collectées via une centrale d'acquisition permettant un traitement numérique en vue d'une détermination systématique des différentes caractéristiques mécaniques.

La vitesse de traction utilisée au cours de ces essais mécaniques sur des éprouvettes de type ISO de section 10 x 3 mm est de 5 mm/min, soit une vitesse de déformation de $8,33 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (norme AFNOR n° T51-034). Pour les essais à température variable, nous avons utilisé une enceinte de régulation en température, à air pulsé INSTRON.

L'apparition d'une striction pour la plupart de nos essais nous impose d'effectuer un dépouillement limité de nos enregistrements (jusqu'à l'apparition de la striction). De ce fait, seules les caractéristiques mécaniques suivantes sont déterminées :

- la valeur d'un module de traction apparent, par régression sur la partie linéaire de la courbe
- la contrainte au seuil d'écoulement.

Le comportement des deux matériaux étudiés (POM et PEEK) est sensiblement différent. En effet, dans le cas du POM, les essais sont réalisés à des températures supérieures à $T_g = -60^\circ\text{C}$ pour lesquelles la matrice amorphe a un comportement caoutchoutique alors que dans le cas du PEEK ($T_g = 143^\circ\text{C}$) celle-ci est à l'état vitreux. Nous ne cherchons pas à établir de corrélations sur le comportement entre ces deux polymères. La figure V.11 représente les courbes $\sigma_v = f(\epsilon_v)$ à température ambiante pour les deux polymères. On note :

- à température ambiante le PEEK possède un seuil d'écoulement puis pour des températures proches de T_g celui-ci est de moins en moins marqué, pour disparaître totalement pour $T_{\text{essai}} > T_g$,
- la courbe de traction du POM ne présente pas de seuil d'écoulement marqué.

Cette partie présentera l'évolution des caractéristiques mécaniques en traction en fonction de la température d'injection pour les deux polymères. On étudiera en outre, dans le cas du POM l'effet de la température de moule.

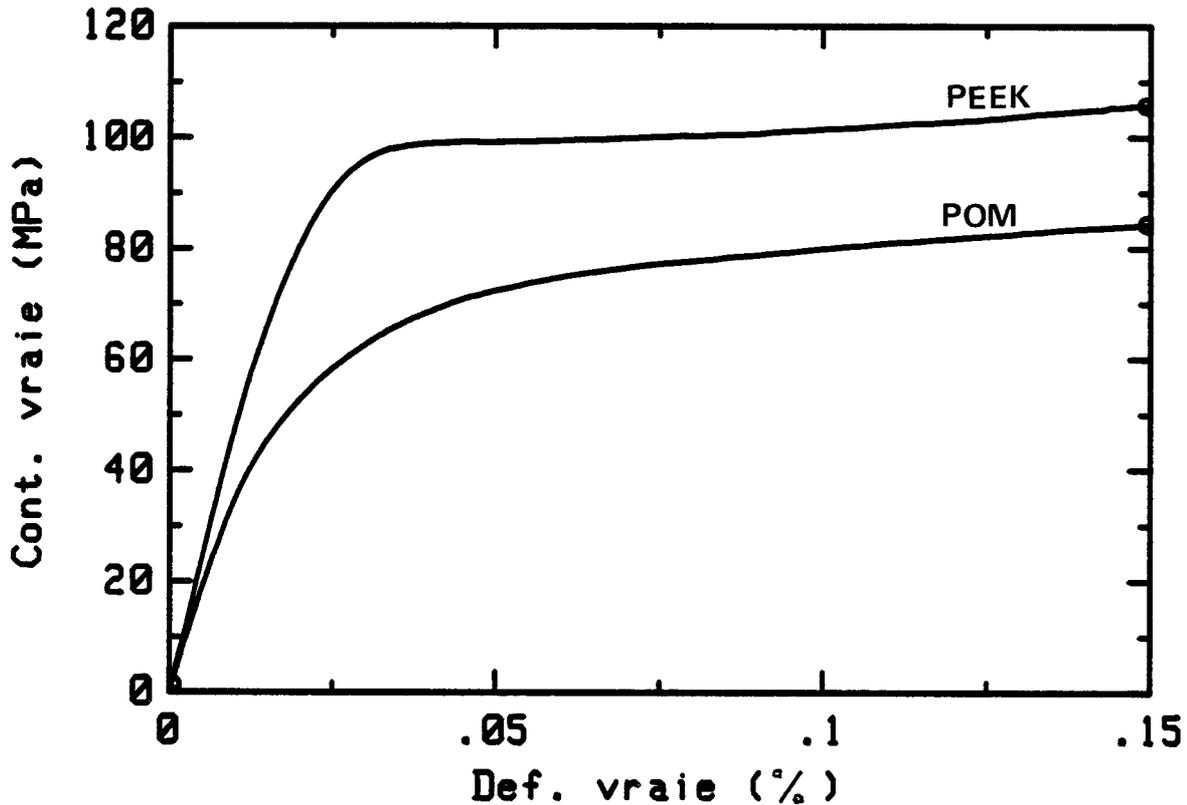


Figure V.11 : Courbes contrainte-déformation pour le POM (205/90) et le PEEK (375/190).

5.2.2.1. Influence de la température d'injection

L'évolution du module apparent en traction pour différentes températures d'injection est illustrée sur la figure V.12. Compte tenu de l'incertitude (norme AFNOR n° X06-042), on ne remarque aucune influence de la température d'injection T_1 sur le module apparent, dans le cas du PEEK ($T_2 = 190^\circ\text{C}$). La texture cristalline d'une pièce injectée en PEEK n'ayant pu être observée, nous ne tirons aucune conclusion de ce résultat.

En ce qui concerne le POM ($T_2 = 140^\circ\text{C}$), ce résultat est différent puisqu'une diminution d'environ 10 % sur le module est observée lorsque la température d'injection T_1 augmente de 20°C (185°C à 205°C).

Dans le chapitre 4 traitant de la morphologie d'une pièce injectée nous avons mis en évidence que la température d'injection provoque les changements de structure suivants :

- un accroissement des épaisseurs des zones de peau et de cisaillement lorsque la température T_1 diminue (figure IV.18),
- une augmentation de la taille des sphérolites à cœur lorsque T_1 augmente.

Afin d'élucider l'origine structurelle de cette augmentation de module du POM ($T_2 = 140^\circ\text{C}$) lorsque la température T_1 diminue, des éprouvettes de traction sont usinées de 0,5 mm sur chacune de leurs faces (l'épaisseur de l'éprouvette est désormais égale à 2 mm) dans le but de ne solliciter mécaniquement que la partie centrale de l'éprouvette.

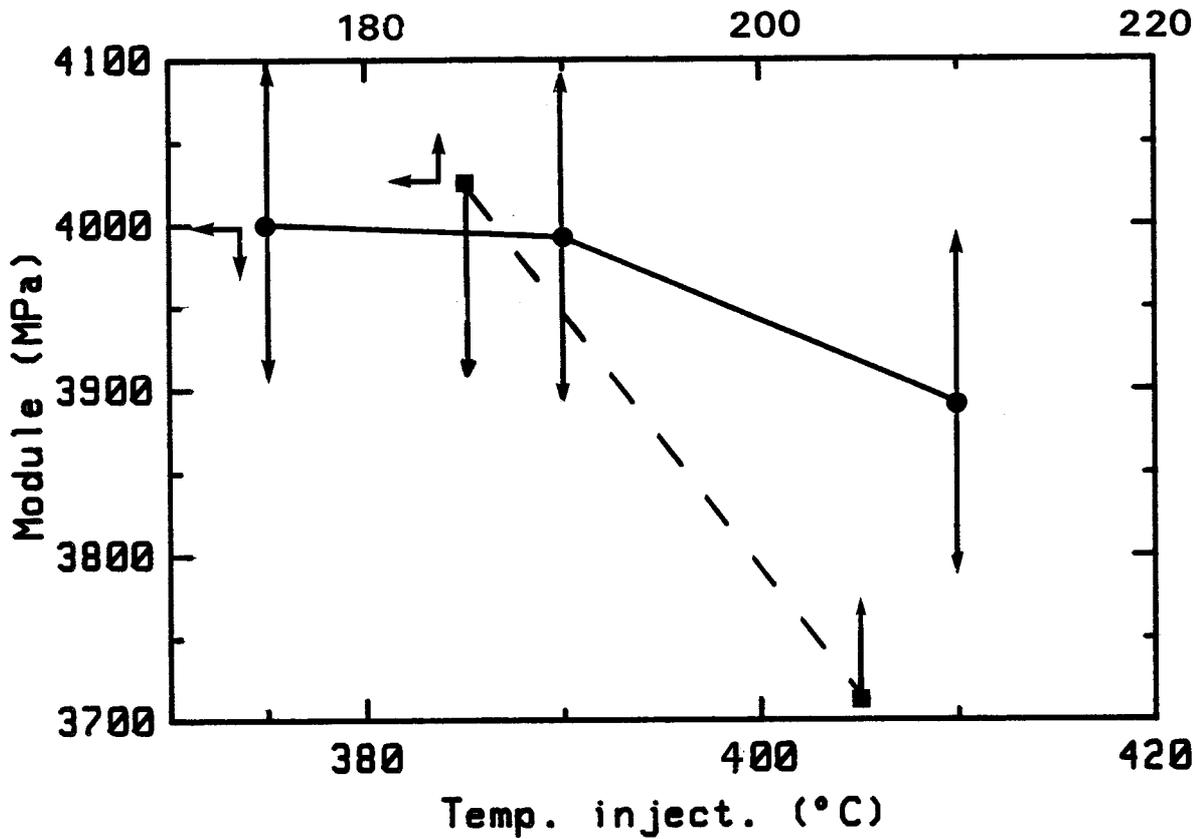


Figure V.12 : Evolution du module apparent en traction en fonction de la température d'injection (T_1) ($e = 3$ mm).

(●) PEEK $T_2 = 190^\circ\text{C}$; (■) POM $T_2 = 140^\circ\text{C}$

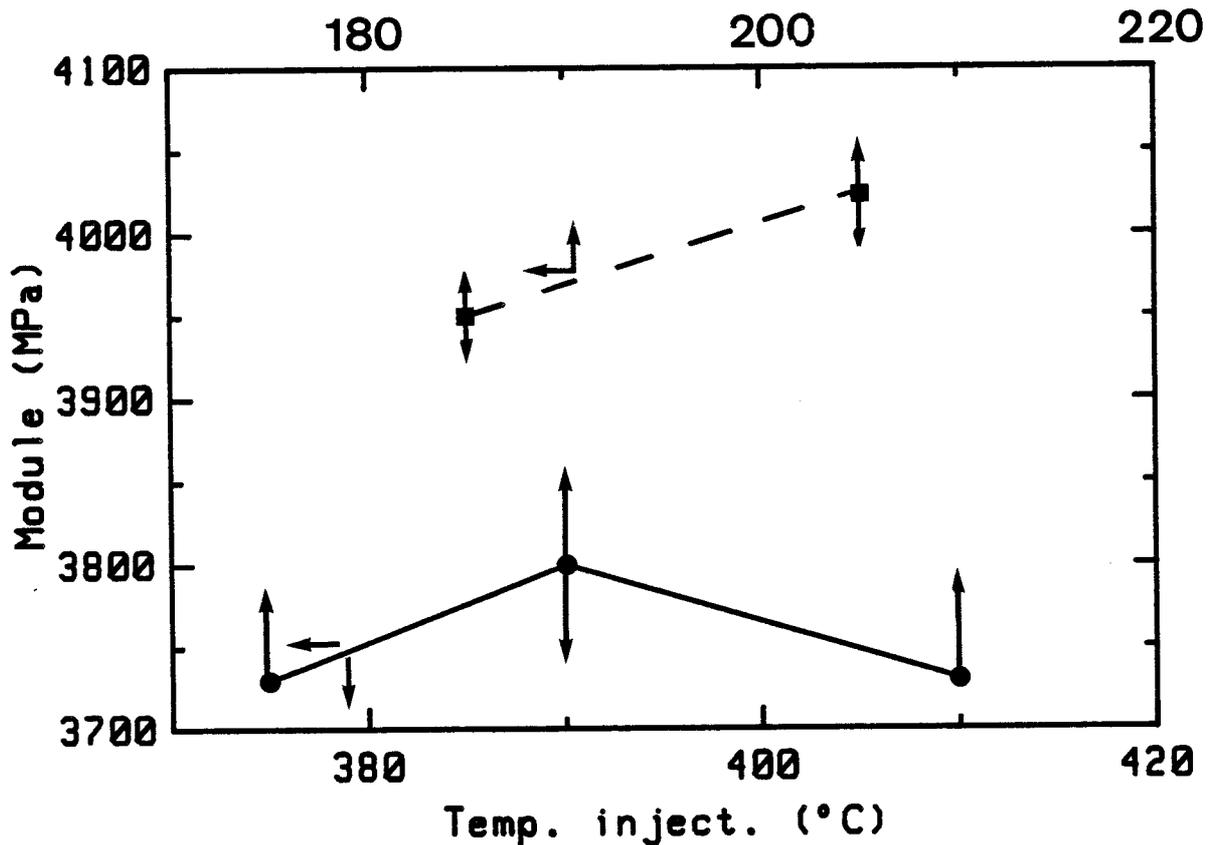


Figure V.13 : Evolution du module apparent en traction en fonction de la température d'injection (T_1) ($e = 2$ mm).

(●) PEEK $T_2 = 190^\circ\text{C}$; (■) POM $T_2 = 140^\circ\text{C}$

Pour ces deux matériaux, les résultats liés à cette nouvelle géométrie sont illustrés sur la figure V.13. On note les points suivants :

- Comme pour les éprouvettes d'épaisseur 3 mm, il n'y a pas d'évolution du module en fonction de la température d'injection pour le PEEK. Par contre, une comparaison entre les résultats portés sur les figures V.12 et V.13 pour le PEEK permet de mettre en évidence une diminution importante du module lorsque les zones de peau sont ôtées. Il semble clair que ces zones de peau, qui sont fortement orientées, contribuent à augmenter le module de manière appréciable.
- Dans le cas du POM, la décroissance du module relevée précédemment n'est plus observée lorsque la zone de cœur est uniquement sollicitée. La taille des sphérolites n'a donc pas d'influence notable sur le module de traction. Les épaisseurs des zones orientées et l'orientation des macromolécules sont vraisemblablement à l'origine de cette évolution du module d'Young.

A température ambiante, on observe un seuil d'écoulement sur les courbes de traction du PEEK. Nous avons reporté sur la figure V.14 l'évolution de la contrainte au seuil d'écoulement en fonction de la température d'injection pour les deux géométries ($e = 2$ mm et $e = 3$ mm). On remarque tout d'abord dans les deux cas une diminution (faible mais représentative d'un phénomène puisque au-delà des incertitudes expérimentales) du niveau du seuil d'écoulement lorsque la température T_1 augmente. L'absence d'observation de la structure cristalline nous permet d'émettre uniquement les hypothèses suivantes :

- une orientation privilégiée des macromolécules sur toute l'épaisseur de l'éprouvette dont l'amplitude serait fonction de la température d'injection,
- une évolution de la taille des sphérolites.

De plus, on remarque une diminution du seuil d'écoulement du PEEK, lorsque celui-ci est usiné. La forte orientation des lamelles cristallines en peau (figure IV.26), perpendiculaires au sens d'injection, est vraisemblablement la cause principale de ce phénomène comme nous le verrons dans la partie 5.3.3.

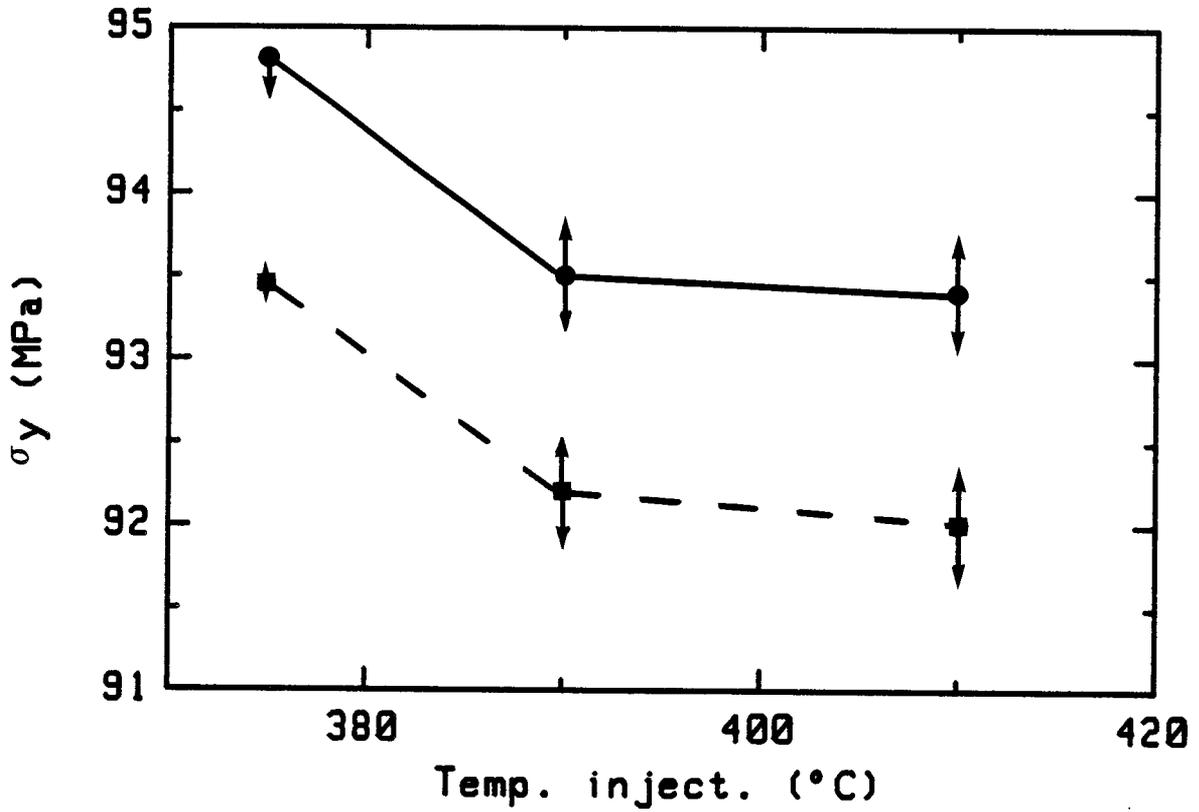


Figure V.14 : Evolution du seuil d'écoulement du PEEK en fonction de la température d'injection.

(●) éprouvettes brutes d'injection (e = 3 mm)

(■) éprouvettes usinées (e = 2 mm)

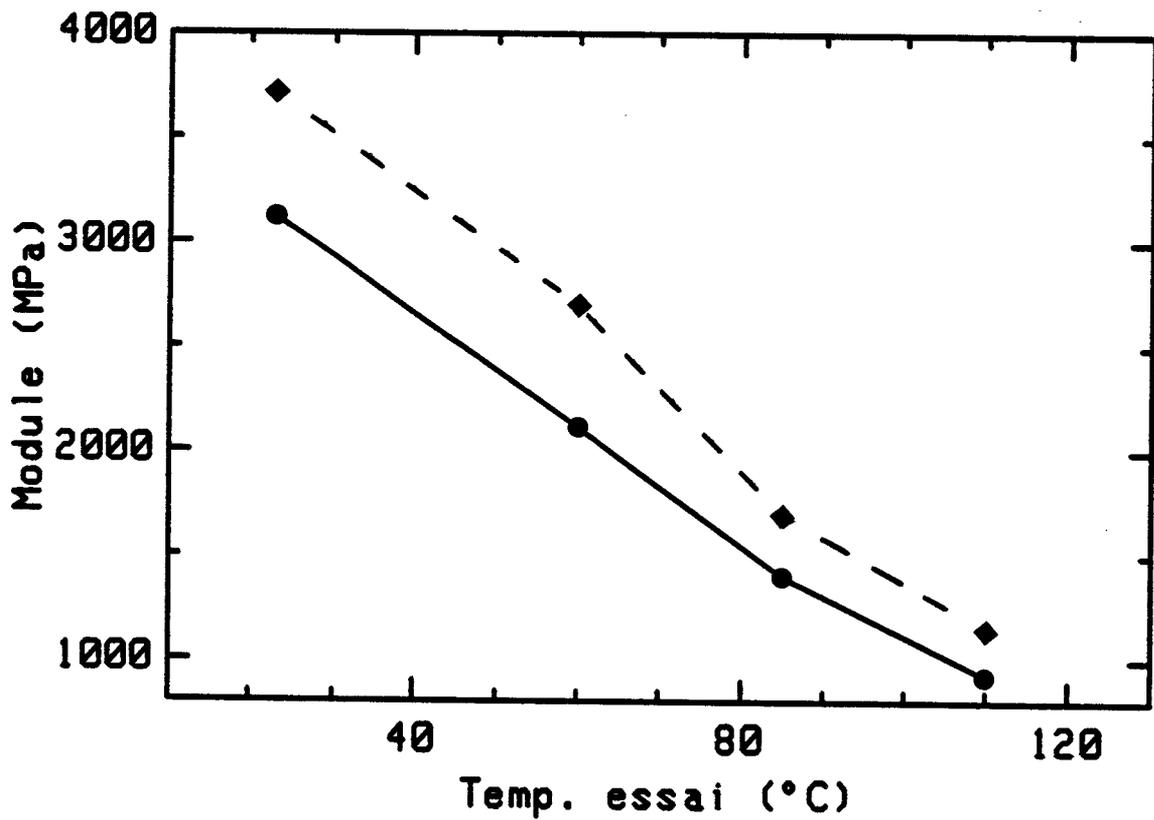


Figure V.15 : Evolution du module de traction apparent en fonction de la température d'essai pour le POM (barres d'erreurs : dimension des points).

(●) lot 205/90, (♦) lot 205/140

5.2.2.2. Influence de la température de moule

Comme nous l'avons vu dans le chapitre (4.2.2), la température de moule est un paramètre thermique important conditionnant la texture d'une pièce cristalline. Ainsi, la dimension des zones de peau et de cisaillement, le taux de cristallinité et la taille des sphérolites sont étroitement liés à la température T_2 .

Seul le POM a fait l'objet d'injection à différentes températures de moule. Les résultats sur l'évolution du module apparent en traction, pour les différentes températures de moule, sont représentés sur la figure V.16 pour les essais à température ambiante, et sur la figure V.15 pour les essais réalisés en température. On observe un accroissement de la valeur du module lorsque la température de moule augmente. A l'aide des remarques du chapitre précédent, on peut penser que ce résultat soit la somme de deux contributions structurelles :

- une diminution de l'épaisseur des zones orientées ainsi que du niveau d'orientation, d'où une diminution du module lorsque T_2 passe de 11 à 140°C,
- une augmentation du taux de cristallinité, entraînant une augmentation du module apparent E lorsque la température T_2 est égale à 140°C.

Dans le cas du POM, nous n'observons pas de chute du module après retrait des zones orientées, par conséquent on peut affirmer que le taux de cristallinité résultant d'une température de moule plus élevée est responsable de ces évolutions.

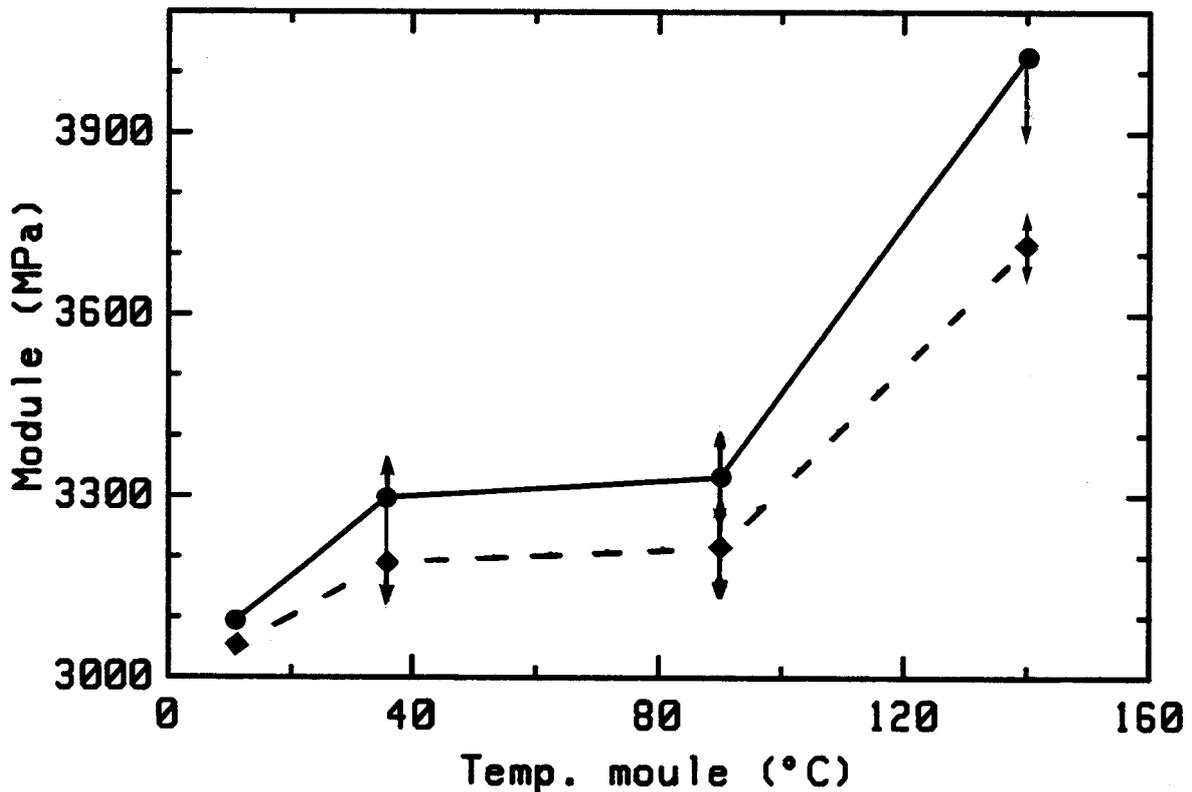


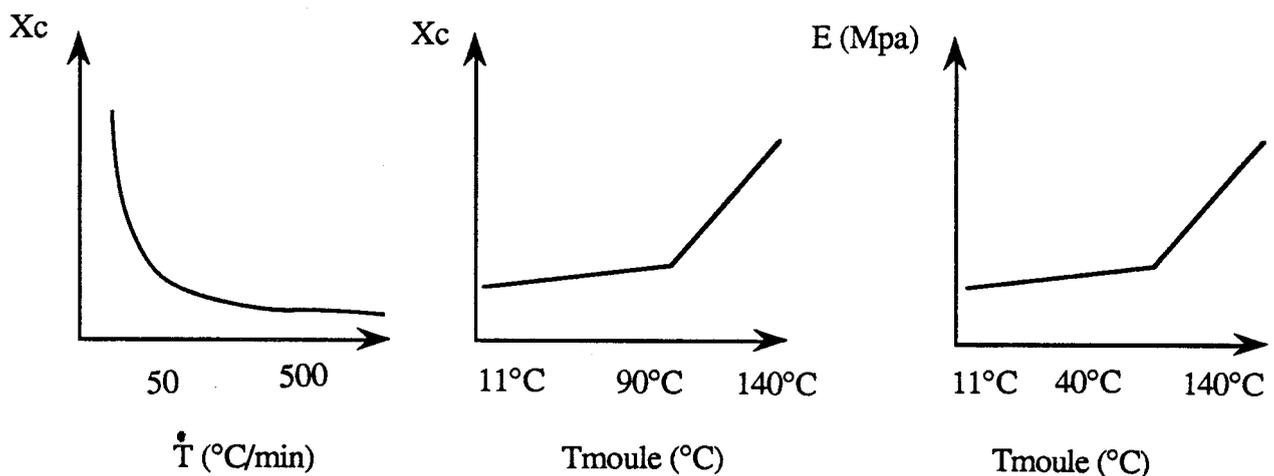
Figure V.16 : Evolution du module apparent en traction en fonction de la température de moule pour (●) $T_1 = 185^\circ\text{C}$ et (◆) $T_1 = 205^\circ\text{C}$.

Des essais de traction à différentes températures ont été réalisés sur le POM. Ces résultats reportés sur la figure V.15 suivent les sens de variations des essais aux températures ambiantes: soit une chute du module d'Young d'environ 15% lorsque la température de moule passe de 140°C à 90°C.

5.2.3. Synthèse des résultats

Nous avons mis en évidence l'influence de l'épaisseur des zones orientées sur le module de traction. Lorsque la température d'injection T_1 augmente, les zones orientées diminuent ainsi que le module de traction. Ce résultat obtenu pour le POM aux deux températures T_1 , est confirmé par la chute des propriétés en traction du PEEK lorsque les zones orientées sont usinées (on passe d'une épaisseur de 3 mm à 2 mm).

En ce qui concerne l'influence de la taille des sphérolites, celle-ci ne semble pas modifier les caractéristiques en traction ou peut être considérée comme secondaire par rapport à l'orientation des chaînes ou par rapport au taux de cristallinité. L'augmentation de 25% du module apparent lorsque la température du moule passe de 11°C à 140°C est inhérent à une variation de la cinétique de cristallisation et du taux de cristallinité. Les trois schéma suivant permettent de suivre l'évolution de chacune de ces caractéristiques et d'établir une relation ternaire "mise en oeuvre / structure / propriétés".



Lorsque la température de moule augmente, le taux de cristallinité ainsi que le module apparent augmentent peu entre $T_2 = 11^\circ\text{C}$ et $T_2 = 90^\circ\text{C}$, puis beaucoup entre $T_2 = 90^\circ\text{C}$ et $T_2 = 140^\circ\text{C}$.

5.3. Essai de rupture

5.3.1. Généralités

La compréhension des mécanismes de déformation ainsi que des propriétés à la rupture font l'objet de nombreuses études dans le domaine des matériaux. L'amorçage puis la propagation d'une craquelure (craze) ont été étudiés principalement dans le cas des polymères amorphes. Dans le cas de polymères semi-cristallins, l'analyse est compliquée par la contribution des deux phases, amorphe et cristalline.

La masse moléculaire, l'environnement, la taille des sphérolites conditionnent les mécanismes de formation et de propagation des craquelures [114] [115].

Ainsi, selon la dimension des entités sphérolitiques, la craquelure n'apparaît pas dans les mêmes zones de la structure. On dénombre différents types de structure : structure sphérolitique fine, structure sphérolitique fine contenant quelques gros sphérolites ou une structure possédant de gros sphérolites ; la figure V.17 rend compte du développement de la fissure selon la dimension des sphérolites [116] (trans ou inter sphérolitique).

Ainsi, la plupart des craquelures (crazes) qui deviennent partiellement de petites fissures (micro-cracks) se développent autour et à travers les gros sphérolites.

Dans le cas de gros sphérolites, il existe des formations de vides ou une ségrégation des défauts à leurs frontières, la fissure sera alors intersphérolitique.

Une des conséquences de ce processus s'observe par une diminution de la résistance à la fatigue qui est obtenue pour les plus gros sphérolites. Ainsi, la figure V.18 montre l'influence de la taille des sphérolites sur le facteur d'intensité de contrainte K_{1C} en fonction de la masse moléculaire et de la température d'essai [117].

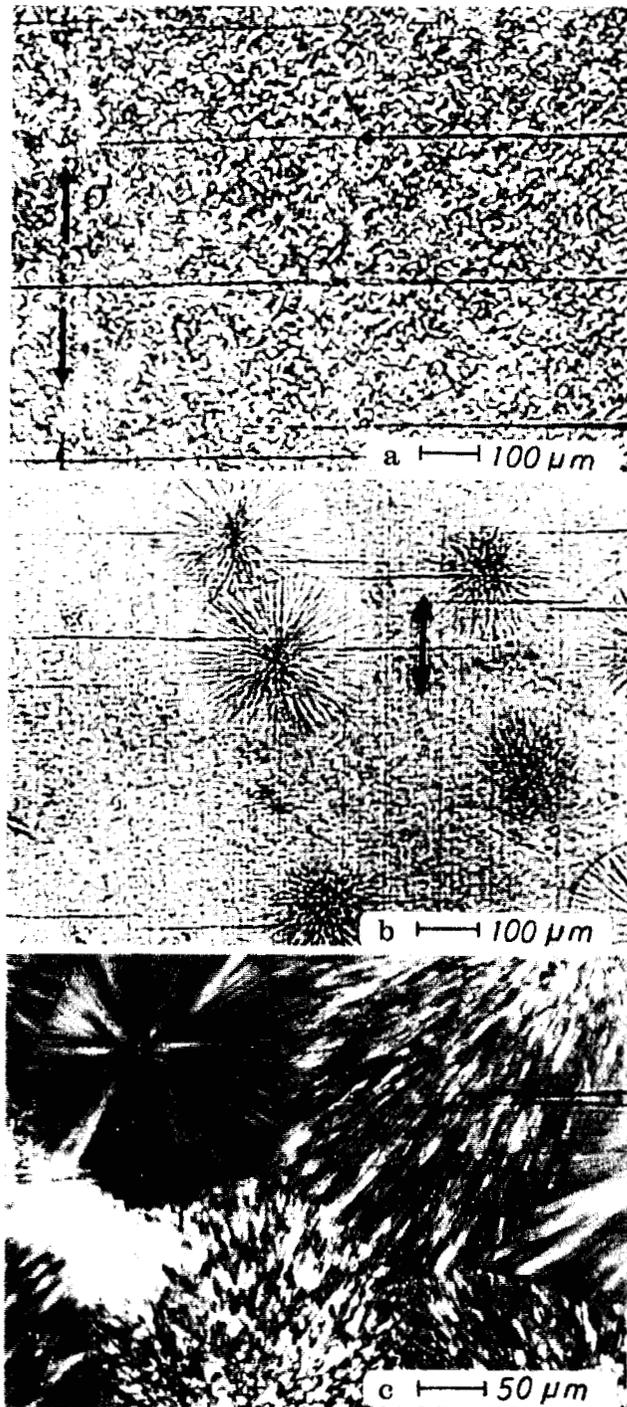


Figure V.17 : Observation d'éprouvettes de traction en poly(propylène) avec différentes structures cristallines [116]

- a) structure sphérolite fine
- b) structure sphérolite fine avec quelques gros sphérolites
- c) structure a gros sphérolites

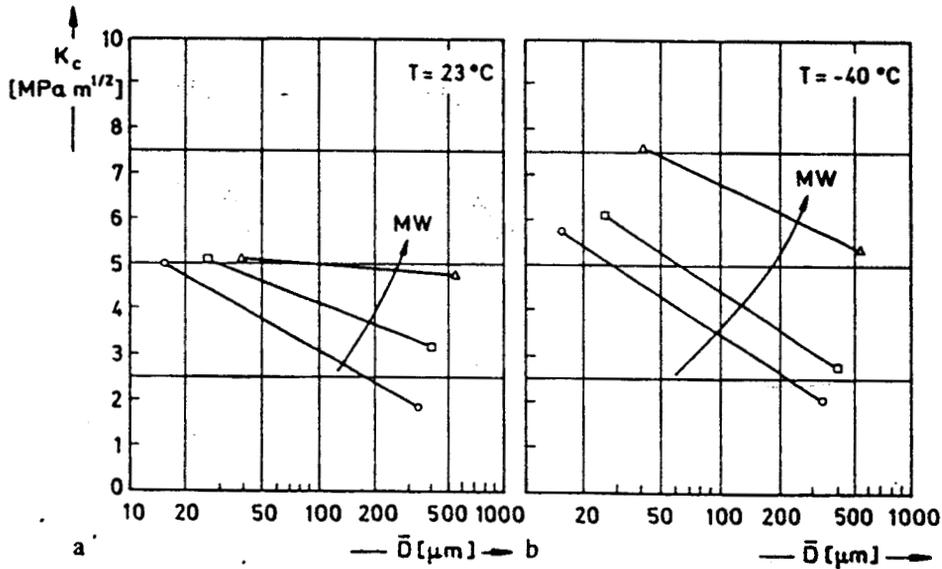


Figure V.18 : Evolution du facteur intensité de contrainte K_{1c} en fonction de la masse moléculaire et de la taille des sphérolites [117].

5.3.2. Résultats expérimentaux

Les éprouvettes testées de type CT40 sont découpées dans des plaques injectées d'épaisseur 10 mm (Annexe 5). Le but de cette caractérisation est d'étudier l'influence de la température d'injection sur les mécanismes et la résistance à la rupture.

Ces températures sont : $T_1 = 187, 200$ et 215°C pour le POM, $T_2 = 90^\circ\text{C}$
 $T_1 = 375, 390$ et 410°C pour le PEEK $T_2 = 190^\circ\text{C}$.

Les essais de rupture en traction (mode 1) ont été réalisés avec une machine INSTRON à température ambiante. La vitesse de traction est de 5 mm/min et l'ouverture de l'entaille est mesurée à l'aide d'un extensomètre.

Le dimensionnement des éprouvettes (Annexe 5) est déterminé afin d'obtenir un champ de déformation plan selon le critère suivant (Norme AFNOR A 03-180 Déc 1974) :

$$B \geq 2,5 \left(\frac{K_{1c}}{\sigma_y} \right)^2 \quad (30)$$

avec : B : épaisseur de l'éprouvette
 K_{1c} : facteur d'intensité de contrainte
 σ_y : seuil d'écoulement du polymère

Nous avons donc dû opter pour un compromis entre :

- un dimensionnement d'éprouvette respectant la relation (30)
- une éprouvette sans les zones orientées imputables au processus d'injection, puisque on souhaite observer "la structure cœur".

Pour le POM, l'épaisseur de l'éprouvette est de 8 mm et de 9 mm pour le PEEK après retrait par usinage des peaux de moulage.

La figure V.19 représente les courbes type force / déplacement pour le POM et le PEEK.

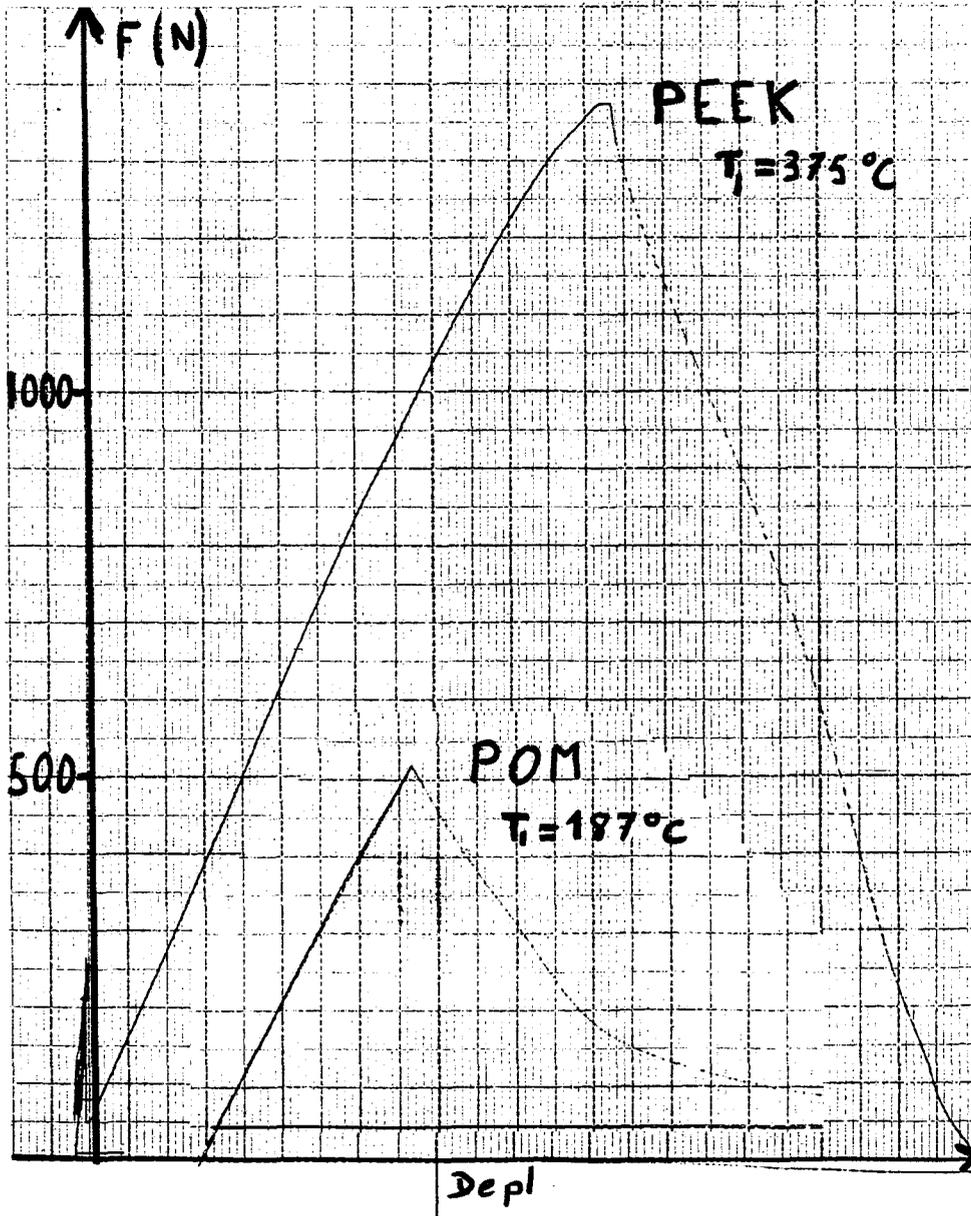


Figure V.19 : Courbes $F = f(\text{déplacement})$ des essais de rupture en mode I pour le POM et le PEEK.

Ces courbes sont différentes pour les deux matériaux. En effet dans le cas du POM, le matériau est très fragile, la courbe est parfaitement linéaire. Par contre, dans le cas du PEEK, avant rupture la courbe charge-déplacement présente une non-linéarité due principalement à une déformation plastique en front de fissure. Cette non-linéarité étant observée quelle que soit la température d'injection T_1 du PEEK, nous avons donc dans tous les cas (POM et PEEK) choisi la force maximale pour la détermination de K_{Ic} (relation (31)).

$$K_{IC} = \frac{P_c}{B\sqrt{w}} \left[29,6 \left(\frac{a}{w} \right)^{1/2} - 185,5 \left(\frac{a}{w} \right)^{3/2} + 655,7 \left(\frac{a}{w} \right)^{5/2} - 1017 \left(\frac{a}{w} \right)^{7/2} + 638,9 \left(\frac{a}{w} \right)^{9/2} \right] \quad (31)$$

avec P_c , la force à la rupture de l'éprouvette
 $a = 20$ mm, $w = 40$ mm, $B = 8$ ou 9 mm

Les figures V.20 a et b représentent les évolutions du facteur d'intensité de contrainte (K_{IC}) en fonction de la température d'injection. Un traitement statistique des points expérimentaux selon la norme AFNOR N° X06-042 a permis de déterminer l'intervalle de confiance pour chacun de ces points.

Dans le cas du PEEK, le facteur d'intensité de contrainte K_{IC} est, compte tenu de l'incertitude, sensiblement constant pour les différentes températures T_1 .

Pour le POM, K_{IC} est supérieur d'environ 15 % pour $T_1 = 187^\circ\text{C}$ par rapport aux températures $T_1 = 200^\circ\text{C}$ et $T_1 = 215^\circ\text{C}$.

Après rupture, les éprouvettes sont métallisées à l'or afin d'observer leurs faciès de rupture, par MEB (microscopie électronique à balayage).

Les observations des faciès de rupture des différentes éprouvettes de POM sont tout à fait identiques quelle que soit la température T_1 (figure V.21) : une zone de très faible dimension à caractère ductile ($\approx 10 \mu\text{m}$) puis une rupture fragile où l'on a pu visualiser les différentes tailles de sphérolites. Ainsi, pour $T_1 = 187^\circ\text{C}$, les sphérolites sont d'environ $30 \mu\text{m}$ de diamètre tandis que pour $T_1 = 200^\circ\text{C}$ et 215°C leur diamètre est d'environ $60 \mu\text{m}$. Les résultats déduits à partir des observations par microscopie optique en transmission sont sensiblement plus élevés (50 et $100 \mu\text{m}$). Cependant, cette observation par MEB est très délicate puisque de nombreux sphérolites sont coupés ou détruits. Cette caractérisation ne peut être qu'inférieure à la réalité. Néanmoins, il existe une relation entre la taille des sphérolites et le facteur d'intensité de contrainte K_{IC} . Plus le diamètre des sphérolites est important, plus le facteur K_{IC} est faible.

En ce qui concerne le PEEK, le faciès de rupture indépendant de la température d'injection est totalement différent du POM (figure V.22). On y distingue une zone de conique (zone ductile correspondant vraisemblablement à la non-linéarité de la courbe charge-déplacement) puis la zone d'amorçage de la rupture. Ces coniques sont observées pour de nombreux autres matériaux. Elles semblent caractéristiques de l'interférence d'une fissure (se propageant lors de l'essai mécanique) avec une inclusion, ou un vide. Cette interprétation admise par de nombreux auteurs a été schématisée selon la figure V.23 [118].

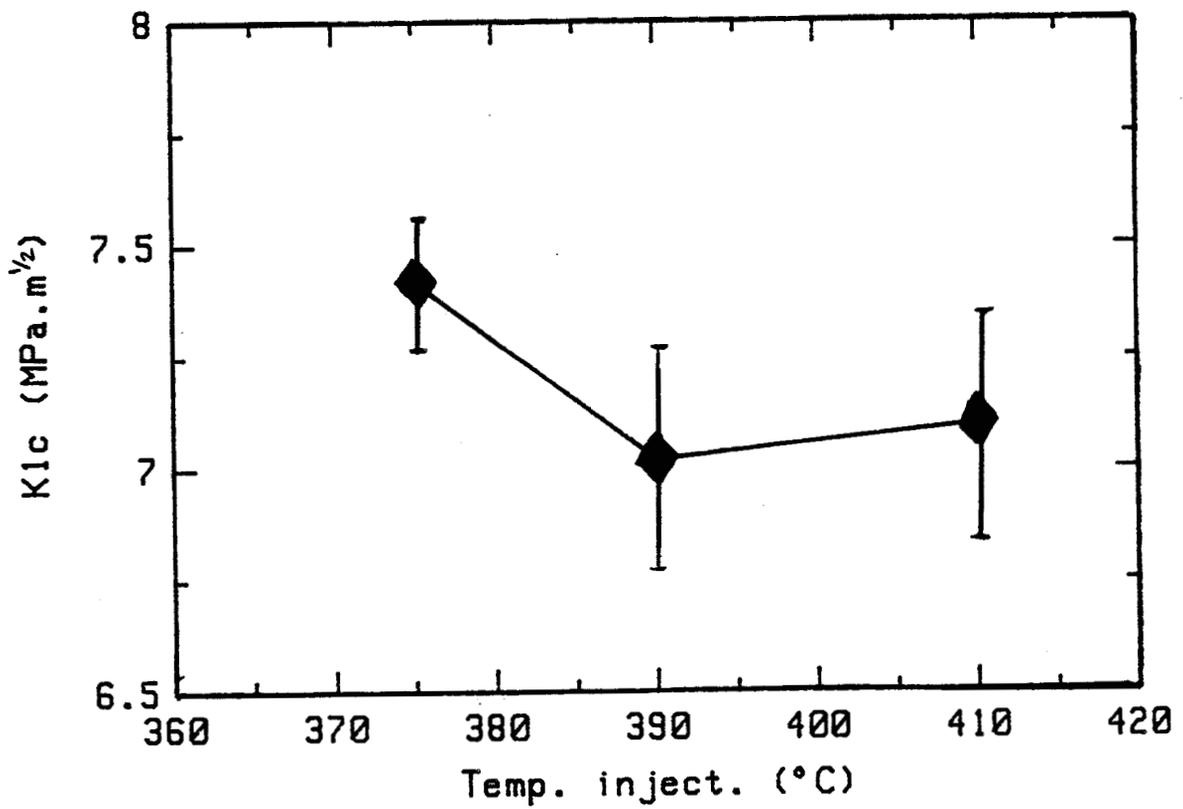
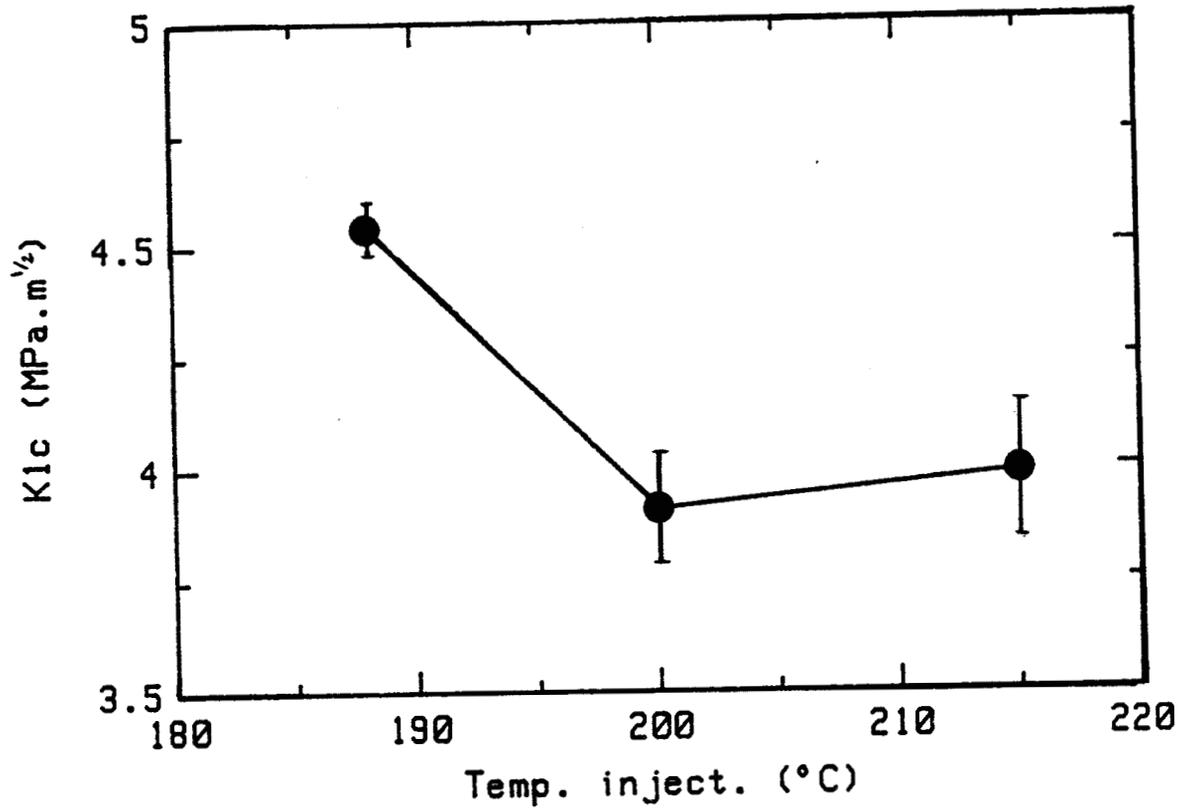
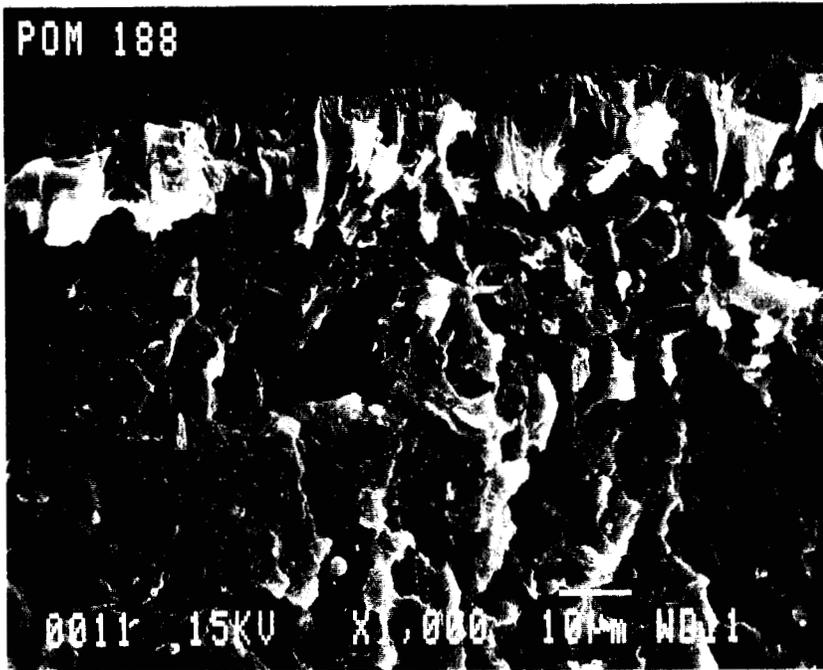


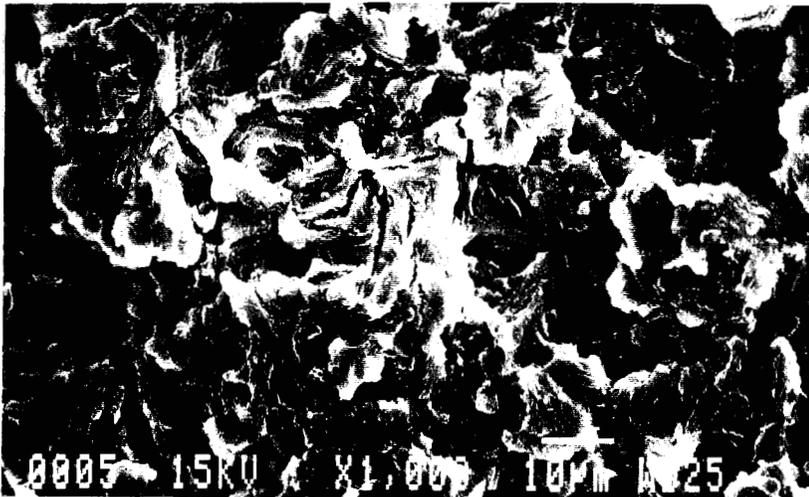
Figure V.20 : Evolution du facteur K_{1c} en fonction de la température d'injection pour :
a) POM (●) b) PEEK (◆).



Zone ductile

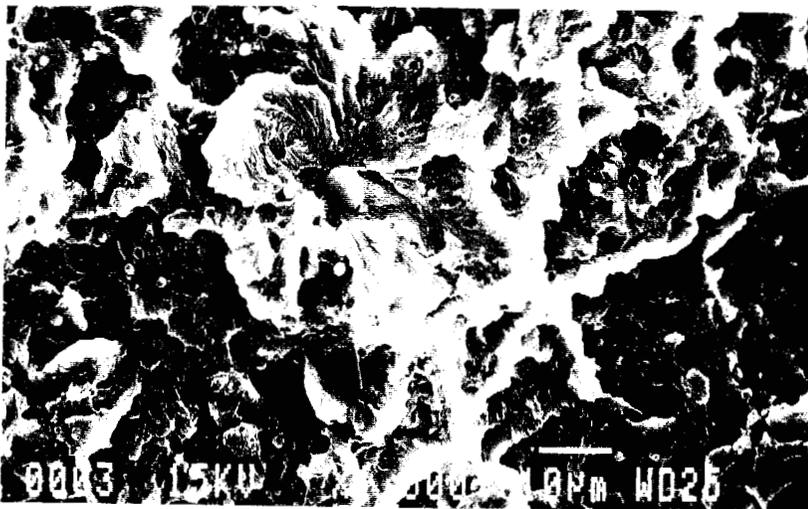
POM $T_1 = 188^\circ\text{C}$

Zone fragile



POM $T_1 = 188^\circ\text{C}$

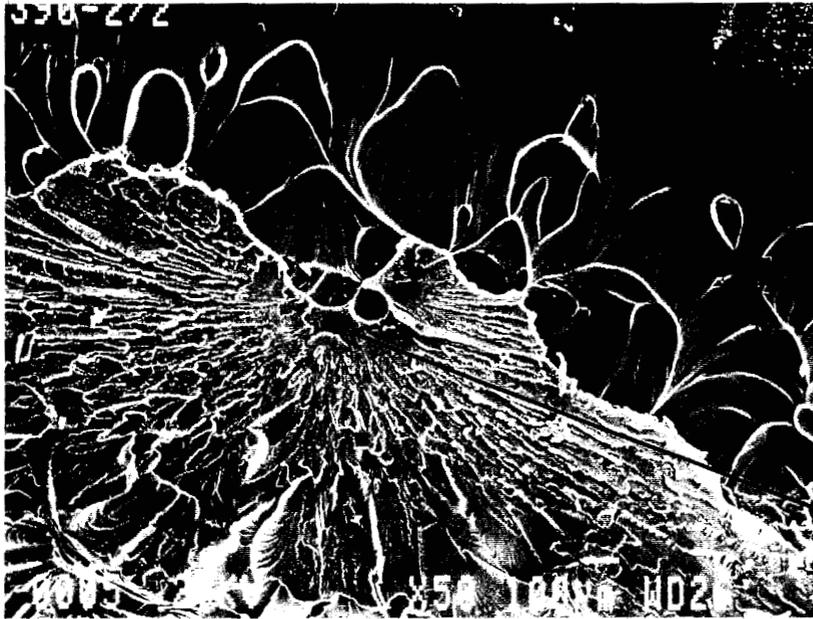
Taille des sphérolites $\approx 30 \mu\text{m}$



POM $T_1 = 215^\circ\text{C}$

Taille des sphérolites $\approx 60 \mu\text{m}$

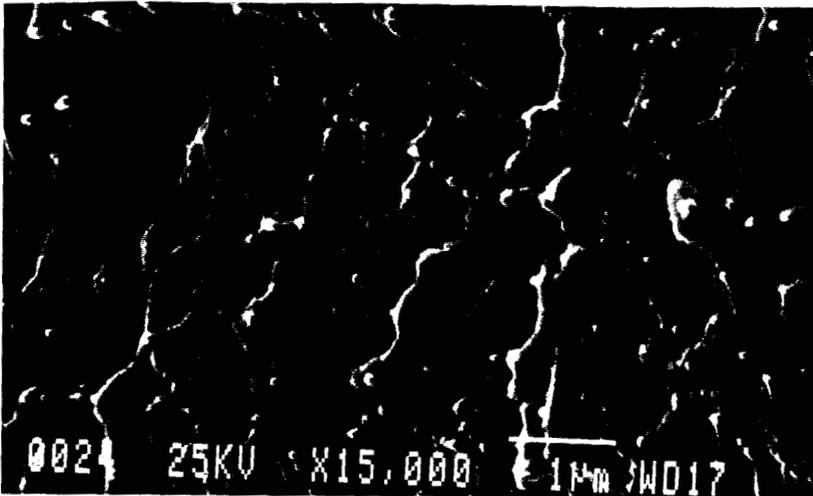
Figure V.21 : Prises de vues de la surface de rupture d'une éprouvette de POM.
Observation de la taille des sphérolites.



Zone de conique

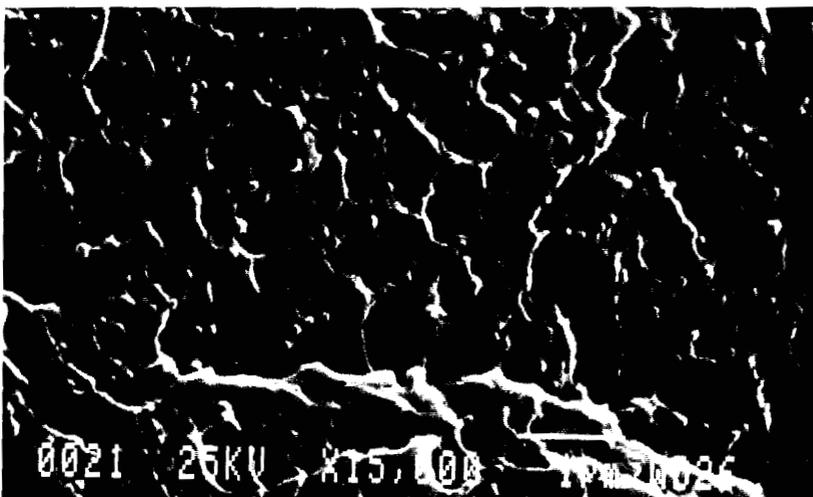
PEEK $T_1 = 390^\circ\text{C}$

Amorçe de la rupture



PEEK $T_1 = 375^\circ\text{C}$

Façies de rupture



PEEK $T_1 = 410^\circ\text{C}$

Façies de rupture

Figure V.22 : Prises de vues de la surface de rupture d'une éprouvette de PEEK.

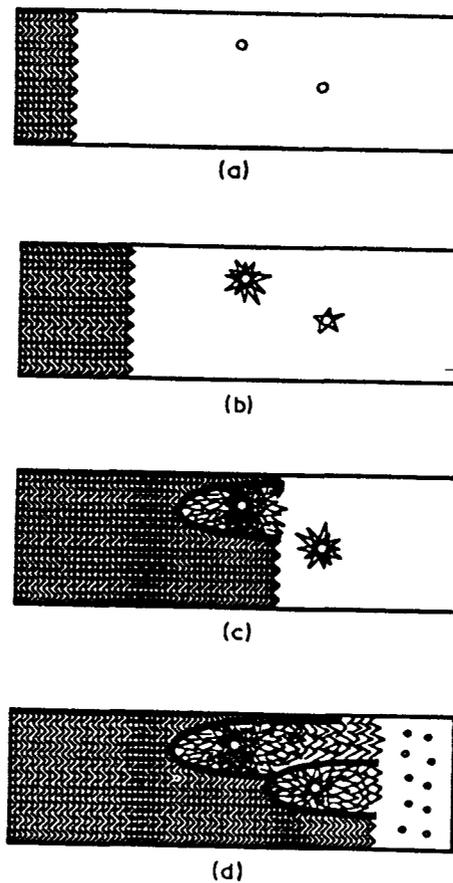


Figure V.23 : Représentation schématique de la formation de parabole [118]
 a) initiation d'une fissure principale et existence "d'inclusions"
 b) propagation du crack principal et d'autres "microcrack" se forment à partir des inclusions
 c) les paraboles sont créées par l'intersection du "crack" principal et des "microcracks".

5.3.3. Discussion

Dans le cas du POM, on observe sur la figure V.21 des sphérolites de diamètre important "coupés" par la moitié. La rupture serait de type intra-sphérolitique. De plus, la taille des sphérolites est à l'origine de la variation du facteur d'intensité de contrainte K_{1c} . Ainsi, plus les sphérolites sont petits, plus la valeur de ce coefficient est élevée.

La figure V.22 (b) et (c) montre des faciès de rupture du PEEK identiques pour $T_1 = 375^\circ\text{C}$ et $T_1 = 390^\circ\text{C}$. On observe une juxtaposition d'arcs de cercle (demi-cercle). Ce type de figure a été observé de nombreuses fois sur les polymères semi-cristallins et notamment sur le PEEK [118]. Elle serait représentative d'une rupture intersphérolitique (figure V.24). Ainsi, le diamètre des sphérolites peut être évalué par mesure du diamètre des demi-cercles.

Il semblerait alors que la taille des sphérolites d'environ 1 à 2 microns de diamètre soit indépendante de la température d'injection T_1 . Il est donc tout à fait logique de n'obtenir aucune évolution du facteur d'intensité de contrainte K_{1c} , en fonction de la température T_1 .

Chu et al. [118] ont évalué l'influence de la température de traitement à l'état fondu sur la taille des sphérolites et sur le facteur d'intensité de contrainte K_{Ic} pour le PEEK de grade 150P et 450G. Les résultats obtenus par ces auteurs sont différents des nôtres (figure V.5).

Ainsi, à partir des résultats du chapitre III et des travaux de Chu et al. [118], deux questions doivent être élucidées :

Pourquoi, n'avons-nous pas engendré des tailles de sphérolites différentes entre $T_1 = 375^\circ\text{C}$ et $T_1 = 410^\circ\text{C}$?

A partir des essais en microscopie optique ou par analyse enthalpique différentielle, nous avons défini le domaine de température de transition entre les deux états (beaucoup de petits sphérolites et peu de gros sphérolites) d'environ [370 - 380°C]. Il est alors tout à fait possible que notre température minimale d'injection $T_1 = 375^\circ\text{C}$ appartienne au domaine générant "peu de gros sphérolites".

Pourquoi Chu et al. [118] ont ils obtenu une évolution du K_{Ic} en fonction de la température T_1 ($T_1 > 380^\circ\text{C}$) (figure V.26) pour le PEEK 150P et le PEEK 450G ?

L'origine de la différence entre les résultats de ces deux études provient de la méthodologie expérimentale utilisée pour obtenir différentes tailles de sphérolites. En effet, Chu et al. [118] ont effectué des traitements thermiques à haute température de grande durée (30 minutes à 360°C, 1 heure à T_1 : 380°C, 400°C et 420°C, puis 4 heures à 310°C pour la cristallisation). Nous n'avons pas étudié l'influence de la température T_1 sur le nombre de sphérolites dans le domaine 380°C-420°C pour des temps de maintien aussi longs. Il est peut être possible d'engendrer les mêmes différences de comportement que celles observées entre 360°C et 370°C pour des temps courts (notre étude), néanmoins de tels traitements nous semblent délicats compte tenu de la sensibilité à la dégradation thermique de ce polymère.

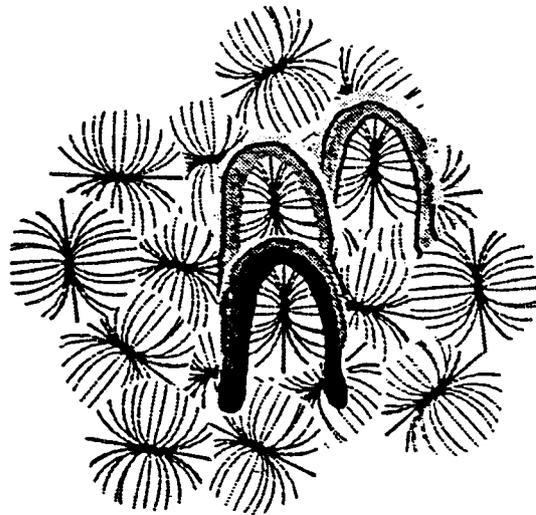


Figure V.24 : Représentation schématique de la surface de rupture du PEEK (forme de cloche) [118].

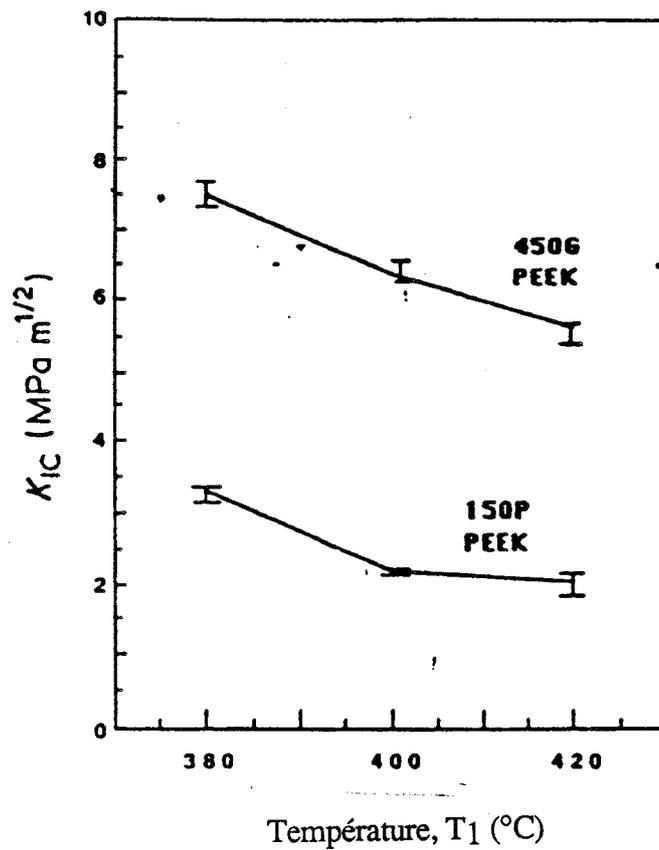


Figure V.25 : Evolution du facteur K_{1C} en fonction de la température à l'état fondu T_1 pour le PEEK 150P et le PEEK 450G [118].

6

CONCLUSION

PERSPECTIVES D'ETUDES

Le but de cette étude était de montrer l'influence de la température de traitement à l'état fondu ou d'injection T_1 sur, d'une part, la structure cristalline du polymère, et d'autre part les propriétés mécaniques. Deux polymères semi-cristallins ont servi de support à cette étude : le poly(oxyméthylène) et le poly(éther éthercétone).

Après une détermination des températures de fusion à l'équilibre thermodynamique (T_f^0), nous avons montré, à l'aide de cinétique de cristallisation isotherme (Avrami - Evans) et anisotherme (Ozawa), réalisées de part et d'autre de T_f^0 , une diminution de la cinétique de cristallisation lorsque la température de traitement à l'état fondu T_1 croît.

Nous avons défini, par analyse enthalpique différentielle et microscopie optique, pour des cristallisations anisothermes, des températures de transition entre deux états :

pour $T_1 < T_f^0$, les germes préexistent au sein de la phase fondue, activant la phase de germination. On observe alors de nombreux petits sphérolites.

pour $T_1 > T_f^0$, les germes sont détruits, les sphérolites formés lors de la cristallisation sont moins nombreux et de taille plus importante.

Ces valeurs sont, pour les deux polymères, très proches de la température de fusion à l'équilibre thermodynamique.

Avec une extension de la théorie d'Ozawa nous avons proposé une détermination du nombre de sphérolites. Ces résultats, croisés avec ceux obtenus par microscopie optique, ont été trouvés très cohérents. Cependant, nous avons montré une limite de ce phénomène lorsqu'apparaît une dégradation thermique comme cela est le cas pour le PEEK.

Avec une démarche similaire (AED et microscopie), il serait intéressant d'apprécier l'influence du temps de maintien à l'état fondu et de valider l'approche par la théorie d'Ozawa utilisée dans ce travail, pour d'autres polymères semi-cristallins.

A partir de ces constatations, les deux polymères ont subi des traitements thermiques particuliers (différentes températures de moule et d'injection), lors de la mise en oeuvre, afin d'engendrer différentes tailles de sphérolites.

Dans le cas du poly(oxyméthylène), nous avons établi des corrélations entre les différentes phases du processus d'injection et la morphologie hétérogène (en quatre zones) de la pièce injectée. Ainsi le taux de cristallinité, l'orientation des chaînes ou les épaisseurs de chacune des quatre zones, constituent une empreinte des sollicitations thermomécaniques subies par le polymère au cours de la transformation.

La température d'injection modifie les dimensions des zones de peau et de cisaillement ainsi que la taille des sphérolites d'une pièce injectée : le rapport du nombre de sphérolites dans le cas d'une pièce injectée de poly(oxyméthylène) est tout à fait comparable à celui obtenu avec des tests "statiques" (AED, microscopie).

La température de moule entraîne des différences importantes de la texture cristalline, taux de cristallinité, taille des entités, dimensions des zones de peau et de cisaillement.

Basée sur ces différentes observations liant la morphologie cristalline et les paramètres d'injection, la dernière phase de notre travail a été d'étudier les caractéristiques mécaniques afin d'établir des relations ternaires "mise en oeuvre / structure / propriétés".

Les propriétés en traction sont indépendantes de la taille des entités cristallines. Par contre, le taux de cristallinité et l'orientation des chaînes conditionnent fortement le niveau des caractéristiques mécaniques. Ainsi, des corrélations ont été établies entre la valeur du module d'Young, la morphologie et les paramètres d'injection.

Dans ce domaine, la compréhension et la maîtrise des phénomènes d'injection nécessite d'établir, conjointement à des travaux d'analyses de structures, une approche numérique de simulation de remplissage de moule en essayant de rendre compte des phénomènes thermiques et mécaniques.

Nous avons montré le bien fondé de l'obtention des différentes tailles de sphérolites à partir d'une modification de la température de traitement à l'état fondu. En effet, il semble que cette méthode n'entraîne pas ou très peu de variation des autres paramètres structurels.

Dans le cas du poly(oxyméthylène), nous avons observé une augmentation du facteur d'intensité de contrainte pour une diminution de la taille des sphérolites et par conséquent de la température d'injection.

Dans le cas du poly(éther éthercétone), les contraintes imposées par la mise en oeuvre par injection ne nous ont pas permis d'engendrer des tailles d'entités cristallines très différentes, et nous n'avons obtenu que peu d'évolution du K_{1c} en fonction de la température d'injection T_1 .

Cependant, des mécanismes de rupture très différents ont été observés pour ces deux polymères. Une rupture de type intrasphérolitique pour le poly(oxyméthylène) dont la taille des sphérolites est d'environ 50 à 100 μm , et de type intersphérolitique pour le poly(éther éthercétone) qui possède des entités de diamètre de 1 à 2 μm .

Une autre voie à poursuivre serait la réalisation d'éprouvettes de rupture de poly(éther éthercétone) pour des température à l'état fondu comprises entre 355°C et 370°C.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. Champetier, L. Monnerie, *"Introduction à la chimie macromoléculaire"*, p. 548, MASSON, Paris (1969).
- [2] J.P. Trotignon, M. Piperaud, J. Verdu et A. Dobraczynski, *"Précis de matière plastique : structure, propriétés, mise en œuvre et normalisation"*, AFNOR, NATHAN, Paris (1982).
- [3] Documentation du Pont de Nemours TR G50 *"Considérations relatives aux unités de plastification des presses à injecter"*. Documentation produit Delrin.
- [4] H. Tadokoro, *Polymer*, Vol. 25, p. 147 (1984).
- [5] R. Aich, P.C. Hägele, *Progr. Colloid & Polymer Science*, 71, p. 86 (1985).
- [6] R.B. Rigby, *Polymers News*, Vol. 9, p. 325 (1984).
- [7] T.E. Attwood, P.C. Dawson, J.L. Freeman, L.R.J. Hay, J.B. Rose et P.A. Staniland, *Polymer*, Vol. 22, p. 1096 (1981).
- [8] J.N. Hay, D.J. Kimmish, *Polymer*, Vol. 29, p. 613 (1988).
- [9] R.B. Whitaker, C.R. Brown, R.S. Carlson et P.D. Trainer, *Proceeding of the fifteenth, North American Thermal Analysis Society*, p. 223 (1986).
- [10] M.T. Bishop, F.E. Karasz, P.S. Russo et K.H. Langley, *Macromolecules*, Vol. 18, p. 86 [1985].
- [11] J. Devaux, D. Delimoy, D. Daoust, R. Legras, J.P. Mercier, C. Strazielle et E. Nield, *Polymer*, Vol. 26, p. 1994 (1985).
- [12] J.N. Hay, D.J. Kimmish, *Polymer*, Vol. 28, p. 2047 (1987).
- [13] M. Day, J.D. Cooney et D.M. Wiles, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 38, p. 323 (1989).
- [14] P.C. Dawson, D.J. Blundell, *Polymer*, Vol. 21, p. 577 (1980).
- [15] J.N. Hay, J.I. Langford et J.R. Lloyd, *Polymer*, Vol. 30, p. 489 (1989).
- [16] D.J. Blundell, B.N. Osborn, *Polymer*, Vol. 24, p. 953 (1983).
- [17] P. Cebe, S.D. Hong, *Polymer*, Vol. 27, p. 1183 (1986).
- [18] J.I. Lauritzen Jr., J.D. Hoffman, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 73, 64A (1960).
- [19] J.D. Hoffman, G.T. Davis and J.I. Lauritzen Jr., *"Treatise in solid state chemistry"*, Vol. 3, p. 520, Plenum Press. New York-London (1976).
- [20] B. Wunderlich, *"Macromolecular Physics"*, Vol. 2, p. 7, Academic Press, New York (1976).
- [21] D. Turnbull, J.C. Fisher, *J. Chem. Phys.*, 71, 17 (1949).

- [22] F.L. Binsbergen, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 117, 11 (1973).
- [23] B. Wunderlich, "*Macromolecular Physics*", Vol. 2, p. 36, Academic Press, New York (1976).
- [24] D.C. Bassett "*Principles of Polymer Morphology*", p. 150, Cambridge University Press, Cambridge (1981).
- [25] J.I. Lauritzen Jr., *J. Appl. Phys.*, Vol. 44, n° 10, p. 4353 (1973).
- [26] J.D. Hoffman, *Polymer*, Vol. 24, p. 3 (1983).
- [27] B. Monasse, *Thèse de Docteur Es-Sciences Physiques*, UCB, Lyon 1 (1987)
- [28] B. Wunderlich, "*Macromolecular Physics*", Vol. 3, p. 25, Academic Press, New York (1980).
- [29] B. Wunderlich, "*Macromolecular Physics*", Vol. 3, p. 32, Academic Press, New York (1980).
- [30] B. Wunderlich, "*Macromolecular Physics*", Vol. 3, p. 31 et 35, Academic Press, New York (1980).
- [31] F. W. Fisher et C. Hinrichsen, *Kolloid. Z. Z. Polym.*, Vol. 247, P.858 (1971)
- [32] J. D. Hoffman et J.J. Weeks, *J. Chem. Phys.*, Vol. 37, P. 1723 (1962)
- [33] M. Avrami, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 7, p. 1103 (1939).
M. Avrami, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 8, p. 212 (1940).
M. Avrami, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 9, p. 177 (1941).
- [34] U.R. Evans, *Trans. Faraday Soc.*, Vol. 41, p. 365 (1945).
- [35] B. Monasse, J.M. Escléine et J.M. Haudin, *Calorim. et Anal. Therm.*, Vol. 14, p. 225 (1983).
- [36] J.M. Escléine, B. Monasse, E. Wey et J.M. Haudin, *Coll. & Polym. Sci.*, Vol. 262, p. 366 (1984).
- [37] B. Wunderlich, "*Macromolecular Physics*", Vol. 2, p. 147, Academic Press, New-York (1976).
- [38] A. Ziabicki, *Applied Polymer Symposia*, N° 6, p. 1 (1967).
- [39] A. Jeziorny, *Polymer*, Vol. 19, p. 1142 (1978).
- [40] T. Ozawa, *Polymer*, Vol. 12, p. 150 (1971).
- [41] B. Monasse, N. Billon et J.M. Haudin, *Calorim. et Anal. Therm.*, Vol. 16, p. 114 (1985).
- [42] B. Monasse, J.M. Haudin, *Colloid & Polymer Science*, Vol. 264, p. 117 (1986).
- [43] D.J. Blundell, A. Keller et A.J. Kovacs, *J. Polym. Sci.*, Part B 4, p. 481, (1966).
- [44] J.R. Collier et L.M. Neal, *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 9, n° 3, p. 182 (1969).

- [45] J.H. Magill, *Polymer*, Vol. 3, p. 43 (1962).
E. Turska, S. Gogolewski, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 19, p. 637 (1975).
- [46] J.V. McLaren, *Polymer*, Vol. 4, p. 175 (1963).
- [47] F.D. Hartley, F.W. Lord et L.B. Morgan, *Philos. Trans. R. Soc. London*, A247, 1, (1954).
- [48] D.J. Blundell, A. Keller, *J. Macromol. Sci.*, B2(2), p. 301 (1968).
- [49] A. Keller, F.M. Willmouth, *J. Polym. Sci.*, Part A2, Vol. 8, p. 1443 (1970).
- [50] W. Banks, M. Gordon, R.J. Roe et A. Sarples, *Polymer*, Vol. 4, p. 61 (1963).
- [51] A. Sarples, *Polymer*, Vol. 3, p. 250 (1962).
- [52] F.J. Limbert, E. Baer, *J. Polym. Sci.*, Part A, Vol. 1, p. 3317 (1963).
- [53] Y. Lee, R.S. Porter, *Macromolecules*, Vol. 21, p. 2770 (1988).
- [54] P. Deneuille, *Thèse du doctorat*, ENSMP (1985).
- [55] D.R. Carter, E. Baer, *Journal of Applied Physics*, Vol. 37, n° 11, p. 4060 (1964).
- [56] Z. Pelzbauer, A. Galeski, *J. Polym. Sci.*, Part C, Vol. 38, p. 23 (1972).
- [57] Y. Lee, R.S. Porter, *Macromolecules*, Vol. 20, p. 1336 (1987).
- [58] Y. Lee, R.S. Porter et J.S. Lin, *Macromolecules*, Vol. 22, p. 1756 (1989).
- [59] E. Pedemonte, M. Leva, E. Gattiglia et A. Tarturro, *Polymer*, Vol. 26, p. 1202 (1985).
- [60] N. Overbergh, H. Berghmans et G. Smets, *J. Polym. Sci.*, Part C, Vol. 38, p. 237 (1972).
- [61] C. Zou, S.B. Clough, *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 28, N° 2, p. 65 (1988).
- [62] P. Cebe, *Journal of Materials Science*, Vol. 23, p. 3721 (1988).
- [63] D.C. Basset, R.H. Olley et I.A.M. Al Raheil, *Polymer*, Vol. 29, p. 1745 (1988).
- [64] D.J. Blundell, *Polymer*, Vol. 28, p. 2248 (1987).
- [65] S.Z.D. Cheng, M.Y. Cao et B. Wunderlich, *Macromolecules*, Vol. 19, p. 1868 (1986).
- [66] B. Wunderlich, *"Macromolecular Physics"*, Vol. 2, p. 120, Academic Press, New York (1976).
- [67] C.N. Velisaris, J.C. Seferis, *Polym. Eng. and Sci.*, Vol. 26, n° 22, p. 1574 (1980).
- [68] J.P. Jog, V.M. Nadkarni, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 32, p. 3317 (1986).
- [69] B. Wunderlich, V.M. Nadkarni, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 32, p. 141 (1986).
- [70] J. Cinquin, *Thèse de doctorat*, Lyon I (1988).

- [71] M. Day, J.D. Cooney et D.M. Wiles, *Polym. Eng. and Sci.* Vol. 29, n° 1, p. 19 (1989).
- [72] M. Day, T. Suprunchuk, J.D. Cooney et D.M. Wiles, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 36, p. 1097 (1988).
- [73] M. Eder, A. Wlochowicz, *Polymer*, Vol. 24, p. 1583 (1983).
- [74] P. Cebe, *Polym. Eng. and Sci.*, Vol. 28, n° 18, p. 1192 (1988).
- [75] P. Cebe, *Polymer Composites*, Vol. 9, n° 4, p. 271 (1988).
- [76] Chul. Rim. Choe, Kwang Hee Lee, *Polym. Eng. and Sci.*, Vol. 29, n° 12, p. 801 (1989).
- [77] M.C. Tobin, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, Vol. 12, p. 399 (1974).
- [78] S. Kumar, D.P. Anderson et W.W. Adams, *Polymer*, Vol. 27, p. 329 (1986).
- [79] W. Rose, *Nature*, Vol. 191, p. 242 (1961)
- [80] Z. Tadmor, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 18, p. 1753 (1974)
- [81] H.S. Carslaw et J.C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*, Oxford University Press (1959)
- [82] P. Avenas, J.P. Agassant et J. Ph. Sergent, *La Mise en Forme des Matières Plastiques*, p. 94, Technique et Documentation, Lavoisier, Paris (1982)
- [83] A. Dimian, *Thèse de docteur-ingénieur*, CNAM (1986)
- [84] N. Billon, *Thèse de doctorat*, ENSMP (1987)
- [85] M.R. Kantz, H.D. Newman Jr. et F.H. Stiyale, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 16, p. 1249 (1972)
- [86] J.P. Trotignon et J. Verdu, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 34, p. 1 (1987)
- [87] M. Guo et J. Bowman, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 28, p. 2341 (1983)
- [88] D.P. Russel et P.W.R. Beaumont, *J. Mat. Sci.*, Vol. 15, p. 197 (1980)
- [89] J. Bowman, *J. Mat. Sci.*, Vol. 16, p. 1151 (1981)
- [90] D.R. Fitchmun et Z. Mencik, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, Vol. 11, p. 951 (1973)
- [91] E.S. Clark, *SPE Journal*, July (1967)
- [92] E.S. Clark, *Appl. Polym. Symp.*, No. 20, p. 325 (1973)
- [93] E.S. Clark, *Appl. Polym. Symp.*, No. 24, p. 45 (1974)
- [94] J.P. Trotignon et J. Verdu, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 39, p. 1215 (1990)
- [95] Lovinger et Grypte, *J. Appl. Phys.*, Vol. 47, p. 1999 (1976)

- [96] A. Ballara, J.P. Trotignon et J. Verdu, *J. Mat. Sci., Letters*, Vol. 5, p. 706 (1986)
- [97] B. Escaig, G. G'Sell et J.M. Haudin, *Plastic Deformation of Amorphous and Semi-Crystalline Materials*, Les éditions de Physique, p. 291 (1982)
- [98] M. Fujiyama, H. Awaya et S. Kimura, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 21, p. 3291 (1977)
- [99] E. Böhme, *Analyse des défauts par observation microscopique*, Documentation Du Pont de Nemours (1985)
- [100] C. Hsiung, M. Cakmak et J. White, *46th Annual Technical Conference, ANTEC 88*, p. 1685, Society of Plastic Engineers, Atlanta (US)
- [101] V.M. Nadkarni et J.P. Joy, *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 27, No. 6, p. 451 (1987)
- [102] A. Boldizar, J. Kubat et M. Rigdahl, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 39, p. 63 (1990)
- [103] A.K. Mishra, et J.M. Schultz, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 38, p. 655 (1989)
- [104] J.P. Trotignon et J. Verdu, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 34, p. 19 (1987)
- [105] J.H. Reinshagen et R.W. Dunlap, *J. Appli. Polym. Sci.*, Vol. 17, p. 3619 (1973)
- [106] H.W. Starkweather Jr. et R.E. Brooks, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 1, No. 2, p. 236 (1959)
- [107] E.O. Hall, *Proc. Physical Soc.*, B 64, p. 742 (1951)
N.J. Petch, *J. Iron and Stell Inst.*, 173, p. 25 (1953)
- [108] J.L. Way, J.R. Atkinson et J. Nutting, *J. Mat. Sci.*, Vol. 9, p. 293 (1974)
- [109] L.W. Kleiner, M.R. Radloff, J.M. Schultz et T.W. Chou, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, Vol. 12, p. 819 (1974)
- [110] J. Runt et M. Jacq, *J. Mat. Sci.*, Vol. 24, p. 1421 (1989)
- [111] K. Friedrich, *Progr. Coll. Polym. Sci.*, Vol. 64, p. 103 (1978)
- [112] A. Peterlin, *J. Mat. Sci.*, Vol. 6, p. 490 (1971)
- [113] J. M. Schultz, *"Polymer Material Science"*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, p.496 (1974)
- [114] H.G. Olf et A. Peterlin, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, Vol. 12, p. 2209 (1974)
- [115] H.H. Kausch, *Polymer Fracture*, p. 298, Berlin-Heidelberg-New York, Sringer Verlage (1978)
- [116] K. Friedrich, *Advances in Polymer Science, Crazing in Polymers*, H.H. Kausch, Sringer-Verlag (1983)
- [117] H.H. Kausch et B. Stalder, *Fracture of Non-Metallic Materials*, p. 291, K.P. Herrman et L.H. Larsson (1987)
- [118] J.N. Chu et J.M. Schultz, *J. Mat. Sci.*, Vol. 24, p. 4538 (1989)

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

- Figure II.1** : Enregistrement de la dégradation thermique d'un Delrin 500 NC10 par thermogravimétrie ($\dot{T} = 20^\circ\text{C}/\text{min}$) effectué au CREA.
A) Sous balayage d'Azote B) Sous balayage d'Air
- Figure II.2** : Courbe de la décomposition thermique du POM, température = f (temps) - (données fournies par Du Pont de Nemours).
- Figure II.3** : Structure moléculaire du poly(oxyméthylène).
- Figure II.4** : Structure chimique schématique du poly(éther éthercétone).
- Figure II.5** : Enregistrement de la dégradation thermique d'un Victrex PEEK 450G par thermogravimétrie ($\dot{T} = 20^\circ\text{C}/\text{min}$) effectué au CREA.
A) Sous balayage d'Azote B) Sous balayage d'Air
- Figure II.6** : Structure moléculaire du poly(éther éthercétone), plan 100 de la maille cristalline du PEEK.
- Figure II.7** : Organisation de la sous-structure cristalline (lamelles) dans une géométrie d'une super structure (sphérolite). Les chaînes de la macromolécule constituant la lamelle sont à peu près perpendiculaires au rayon du sphérolite. La partie amorphe n'est pas représentée ici, elle se situe entre les lamelles[19].
- Figure II.8** : Différents types de germes [20] a) germe primaire,
b) germe secondaire,
c) germe tertiaire.
- Figure II.9** : Modèle d'une croissance par repliement de chaînes à partir d'une surface [18].
- Figure II.10** : Régimes de croissance prévus par la théorie de la germination secondaire [27]. I) Régime 1 ($I^* \ll i$), II) Régime 2 ($I^* \approx i$), III) Régime 3 ($I^* \gg i$).
- Figure II.11** : Thermodépendance de la cinétique de croissance pour les trois régimes de croissance [27].

- Figure III.1** : Courbe DSC - Cristallisation isotherme à partir de l'état fondu du POM, $T_1 = 205^\circ\text{C}$, $T_C = 154^\circ\text{C}$.
- Figure III.2** : Détermination de T_f° pour le POM ($\dot{T} = 10^\circ\text{C}/\text{min}$),
(\blacklozenge) $T_1 = 205^\circ\text{C}$, (\circ) $T_1 = 185^\circ\text{C}$.
- Figure III.3** : Détermination de T_f° pour le PEEK ($\dot{T} = 40^\circ\text{C}/\text{min}$),
(\circ) $T_1 = 410^\circ\text{C}$.
- Figure III.4** : Détermination du ΔH_f° pour le POM, (\blacklozenge) $T_1 = 205^\circ\text{C}$, (\circ) $T_1 = 185^\circ\text{C}$.
- Figure III.5** : Thermogramme de chauffe DSC du PEEK après une cristallisation isotherme à 300°C ($\dot{T} = 40^\circ\text{C}/\text{min}$).
- Figure III.6** : Thermogramme de chauffe DSC du PEEK après une cristallisation anisotherme à $-15^\circ\text{C}/\text{min}$ ($\dot{T} = 40^\circ\text{C}/\text{min}$).
- Figure III.7** : Réponse endothermique du PEEK à $20^\circ\text{C}/\text{min}$ pour les traitements thermiques suivants : (1) trempé, (2) recuit à 176°C pendant 24 heures, (3) à (5) recuit à 176°C pendant 24 heures, plus (3) un recuit à 230°C (24 h), (4) un recuit à 266°C (24 h), (5) un recuit à 305°C (24 h) (Cebe [62]).
- Figure III.8** : Clichés WAXS et SAXS pour un échantillon cristallisé à $T_C = 275^\circ\text{C}$.
- Figure III.9** : Thermogramme de fusion à $1^\circ\text{C}/\text{min}$ après une cristallisation isotherme à 307°C .
(A) pendant 300 secondes (5 min) (cristallisation incomplète)
(B) pendant 600 secondes (10 min) (cristallisation complète).
- Figure III.10** : Thermogramme de fusion à $20^\circ\text{C}/\text{min}$ après une cristallisation isotherme à 315°C pendant : (A) 480 min, (B) 360 min, (C) 120 min, (D) 30 min, (E) 15 min, (F) 7 min.
- Figure III.11** : Thermogramme de fusion à $60^\circ\text{C}/\text{min}$ après une cristallisation isotherme à 307°C .
(A) pendant 300 secondes (5 min) (cristallisation incomplète)
(B) pendant 600 secondes (10 min) (cristallisation complète).

- Figure III.12** : Thermogramme de fusion à 10°C/min après une cristallisation isotherme à 307°C.
 (A) pendant 300 secondes (5 min) (cristallisation incomplète)
 (B) pendant 600 secondes (10 min) (cristallisation complète).
- Figure III.13** : Cycles thermiques utilisés pour les cristallisations isothermes.
- Figure III.14** : Structure sphérolitique du poly(oxyméthylène) $T_C = 150^\circ\text{C}$, $T_1 = 205^\circ\text{C}$.
- Figure III.15** : Evolution du diamètre des sphérolites de poly(oxyméthylène) en fonction du temps.
- Figure III.16** : Droites d'Avrami pour le PEEK.
 (o) $T_1 = 365^\circ\text{C}$, $T_C = 300^\circ\text{C}$; (■) $T_1 = 410^\circ\text{C}$, $T_C = 300^\circ\text{C}$;
 (♦) $T_1 = 365^\circ\text{C}$, $T_C = 310^\circ\text{C}$; (∇) $T_1 = 410^\circ\text{C}$, $T_C = 310^\circ\text{C}$;
 (Δ) $T_1 = 365^\circ\text{C}$, $T_C = 315^\circ\text{C}$; (▼) $T_1 = 410^\circ\text{C}$, $T_C = 315^\circ\text{C}$.
- Figure III.17** : Evolution du diamètre des sphérolites du poly(éther éthercétone) en fonction du temps, $T_1 = 410^\circ\text{C}$, $T_C = 315^\circ\text{C}$.
- Figure III.18** : Pics de cristallisation isotherme pour le POM.
 (A) $T_1 = 185^\circ\text{C}$, $T_C = 154^\circ\text{C}$; (B) $T_1 = 205^\circ\text{C}$, $T_C = 154^\circ\text{C}$.
- Figure III.19** : Pics de cristallisation isotherme pour le PEEK.
 (A) $T_1 = 365^\circ\text{C}$, $T_C = 305^\circ\text{C}$; (B) $T_1 = 410^\circ\text{C}$, $T_C = 305^\circ\text{C}$.
- Figure III.20** : Courbes $\ln(k)$ en fonction de la température de cristallisation pour le POM, (♦) $T_1 = 185^\circ\text{C}$, (o) $T_1 = 205^\circ\text{C}$.
- Figure III.21** : Courbes $\ln(k)$ en fonction de la température de cristallisation pour le PEEK, (♦) $T_1 = 365^\circ\text{C}$, (o) $T_1 = 410^\circ\text{C}$.
- Figure III.22** : Evolutions de la température de cristallisation et du taux de cristallinité en fonction de la température de traitement à l'état fondu pour le POM,
 (♦) T_C onset, (●) T_C pic, (o) X_c .
- Figure III.23** : Evolutions de la température de cristallisation et du taux de cristallinité en fonction de la température de traitement à l'état fondu pour le PEEK,
 (♦) T_C onset, (●) T_C pic, (o) X_c .

- Figure III.24** : Observations au microscope optique (lumière polarisée) de la structure sphérolitique du poly(oxyméthylène) en fonction de T_1 , $\dot{T} = -10^\circ\text{C}/\text{min}$.
- Figure III.25** : Observations au microscope optique (lumière polarisée) de la structure sphérolitique du poly(éther éthercétone) en fonction de T_1 (état final), $\dot{T} = -40^\circ\text{C}/\text{min}$.
- Figure III.26** : Evolution du nombre de sphérolites en fonction de la température de traitement à l'état fondu (T_1) pour le poly(oxyméthylène).
- Figure III.27** : Cycles thermiques. $C = -20^\circ\text{C}/\text{min}$, $F = 40^\circ\text{C}/\text{min}$,
 $T_1 = 365^\circ\text{C}$, 410°C ou 450°C ; $t_1 = 30$ min ou 1 035 min.
- Figure III.28** : Thermogramme de cristallisation, $T_1 = 365^\circ\text{C}$, $t_1 = 30$ min.
- Figure III.29** : Thermogramme de cristallisation, $T_1 = 410^\circ\text{C}$, $t_1 = 30$ min.
- Figure III.30** : Thermogramme de cristallisation, $T_1 = 450^\circ\text{C}$, $t_1 = 30$ min.
- Figure III.31** : Cycles de cristallisation en mode anisotherme.
- Figure III.32** : Pics de cristallisation en mode anisotherme à partir de l'état fondu pour le PEEK, $T_1 = 365^\circ\text{C}$.
- Figure III.33** : Courbes d'Ozawa pour le poly(oxyméthylène), $T_1 = 185^\circ\text{C}$
 $\ln(-\ln(1-f_v)) = f(\ln \dot{T})$.
- Figure III.34** : Courbes d'Ozawa pour le poly(oxyméthylène), $T_1 = 205^\circ\text{C}$
 $\ln(-\ln(1-f_v)) = f(\ln \dot{T})$.
- Figure III.35** : Evolution du coefficient n de l'équation d'Ozawa en fonction de la température de cristallisation et de la température de traitement à l'état fondu pour le poly(oxyméthylène).
(o) $T_1 = 185^\circ\text{C}$; (♦) $T_1 = 195^\circ\text{C}$; (Δ) $T_1 = 205^\circ\text{C}$.
- Figure III.36** : Figure 22 et 24 de la référence [70].
Evolution du coefficient de l'équation d'Ozawa avec la température T_c pour le polyamide 66 et le composite PA66/fibre de verre, (+) 50AP ; (*) A216 ; (+) composite 50AP ; (Δ) composite A216 (•) matrice A221 fortement nucléée.

- Figure III.37** : Courbes d'Ozawa pour le poly(éther éthercétone), $T_1 = 365^\circ\text{C}$
 $\ln(\ln(1 - f_v)) = f(\ln \dot{T})$.
- Figure III.38** : Courbes d'Ozawa pour le poly(éther éthercétone), $T_1 = 410^\circ\text{C}$
 $\ln(\ln(1 - f_v)) = f(\ln \dot{T})$.
- Figure III.39** : Evolution du coefficient $\ln(X(T))$ de l'équation d'Ozawa pour le POM en fonction des températures de cristallisation (T_c) et de traitement à l'état fondu (T_1); (Δ) $T_1 = 185^\circ\text{C}$; (\circ) $T_1 = 195^\circ\text{C}$; (\blacklozenge) $T_1 = 205^\circ\text{C}$.
- Figure III.40** : Evolution du coefficient $\ln(X(T))$ de l'équation d'Ozawa pour le PEEK en fonction des températures de cristallisation (T_c) et de traitement à l'état fondu (T_1); (\circ) $T_1 = 350^\circ\text{C}$; (\blacklozenge) $T_1 = 365^\circ\text{C}$; (Δ) $T_1 = 380^\circ\text{C}$; (\blacksquare) $T_1 = 395^\circ\text{C}$; (∇) $T_1 = 410^\circ\text{C}$.
- Figure III.41** : Evolution du coefficient $\ln(X(T))$ en fonction de la température de traitement à l'état fondu T_1 , ($T_c = 285^\circ\text{C}$); (\bullet) $\ln X(T)$, (\blacklozenge) $X(T)$.
- Figure IV.1** : Schéma d'une presse à injecter.
- Figure IV.2** : Représentation schématique de l'écoulement d'un polymère fondu entre deux plaques.
- Figure IV.3** : Plaque semi-infinie d'épaisseur e .
- Figure IV.4** : Evolutions dans le temps des températures de cœur (\bullet) et de peau (\star) de la plaque ($e = 5.10^{-4}$ m) calculées par différences finies (symboles) et analytiquement (traits pleins) avec différents coefficients de transfert thermique : $h = 8,4$ (1), 21 (2), 105 (3) et 204 (4) $\text{WK}^{-1} \text{m}^{-2}$ [84].
- Figure IV.5** : Evolution de la température en fonction du temps, au centre d'une plaque de PEEK d'épaisseur $e = 10$ mm pour $T_2 = 190^\circ\text{C}$
(\blacktriangle) $T_1 = 410^\circ\text{C}$, (\blacklozenge) $T_1 = 390^\circ\text{C}$, (\circ) $T_1 = 375^\circ\text{C}$.
- Figure IV.6** : Evolution de la température en fonction du temps, pour une plaque de POM d'épaisseur $e = 3$ mm et $T_2 = 90^\circ\text{C}$.
(\blacktriangle) $T_1 = 205^\circ\text{C}$, $y = 0$ mm (\blacksquare) $T_1 = 205^\circ\text{C}$, $y = 1,4$ mm
(\circ) $T_1 = 185^\circ\text{C}$, $y = 0$ mm (\blacklozenge) $T_1 = 185^\circ\text{C}$, $y = 1,4$ mm

- Figure IV.7** : Evolution de la température en fonction de la vitesse de refroidissement, pour une plaque de POM d'épaisseur $e = 3$ mm et $T_2 = 90^\circ\text{C}$.
 (▲) $T_1 = 205^\circ\text{C}$, $y = 0$ mm (■) $T_1 = 205^\circ\text{C}$, $y = 1,4$ mm
 (o) $T_1 = 185^\circ\text{C}$, $y = 0$ mm (◆) $T_1 = 185^\circ\text{C}$, $y = 1,4$ mm
- Figure IV.8** : Estimation par DSC de l'évolution de la température de cristallisation (T_C onset) et du taux de cristallinité en fonction de la vitesse de refroidissement pour le PEEK 450G.
 (●) : T_C onset (■) : taux de cristallinité
- Figure IV.9** : Estimation de la température de cristallisation (T_C onset) et du taux de cristallinité en fonction de la vitesse de refroidissement pour le POM.
 (●) : T_C onset (■) : taux de cristallinité
- Figure IV.10** : Evolution de la température en fonction du temps en différents points sur l'épaisseur.
 (o) $y = 0$ mm ; (◆) $y = 0,7$ mm ; (▲) $y = 1,2$ mm ; (■) $y = 1,4$ mm
 a) $T_1 = 205^\circ\text{C}$, $T_2 = 11^\circ\text{C}$ b) $T_1 = 205^\circ\text{C}$, $T_2 = 36^\circ\text{C}$
 c) $T_1 = 205^\circ\text{C}$, $T_2 = 90^\circ\text{C}$ d) $T_1 = 205^\circ\text{C}$, $T_2 = 140^\circ\text{C}$
- Figure IV.11** : Morphologie d'une pièce injectée en polypropylène [85].
- Figure IV.12** : Influence de la température d'injection (T_1) sur les zones de peau et de cisaillement d'une éprouvette injectée [85] [87].
 a) (o,▲) Poly(propylène) homopolymère, zone de peau = $f(T_1)$
 (●, ■) Poly(propylène) copolymère, zone de peau = $f(T_1)$
 b) (o, ■) Poly(propylène) homopolymère, zones de peau + cisaillement = $f(T_1)$
 c) (●, ■) Poly(propylène) copolymère, zones de peau + cisaillement = $f(T_1)$
 d) (●) PB 100, (o) PB 200, poly(butylène), zone de peau = $f(T_1)$
- Figure IV.13** : Evolution de l'épaisseur de la zone de peau du poly(butylène) en fonction de la température de moule [87].
 (●) PB 100 ; (o) PB 200
- Figure IV.14** : Evolution du taux de cristallinité sur l'épaisseur d'une pièce injectée en poly(propylène) pour trois pressions de maintien [94].
 (Δ) 0 MPa, (▲) 11 MPa, (∇) 80 MPa.

Figure IV.15 : a) Evolution de la densité sur l'épaisseur de la pièce en fonction de la température d'injection (T_1) pour le poly(butylène) (PB 200), $T_2 = 20^\circ\text{C}$ [87].

(X) $T_1 = 160^\circ\text{C}$, (●) $T_1 = 200^\circ\text{C}$, (▲) $T_1 = 240^\circ\text{C}$

b) Evolution de la densité sur l'épaisseur de la pièce en fonction de la température de moule (T_2) pour le poly(butylène) (PB 100), $T_1 = 180^\circ\text{C}$ [87].

(X) $T_2 = 20^\circ\text{C}$, (●) $T_2 = 40^\circ\text{C}$, (▲) $T_2 = 70^\circ\text{C}$

Figure IV.16 : Représentation schématique des prélèvements des "coupes microtome" dans une éprouvette de traction ISO.

Figure IV.17 : Morphologie d'une pièce en POM injectée.

- a) ——— 0,1 mm, lot 205/36
- b) ——— 0,1 mm, lot 205/36
- c) ——— 0,1 mm, lot 205/11
- d) ——— 0,1 mm, lot 205/90
- e) ——— 0,1 mm, lot 205/140

Figure IV.18 : Evolution des épaisseurs des zones de peau (●), de cisaillement (◆) et de leur somme (▲) en fonction de la température de moule pour le POM ($T_1 = 185^\circ\text{C}$).

Figure IV.19 : Evolution des épaisseurs des zones de peau (●), de cisaillement (◆) et de leur somme (▲) en fonction de la température de moule pour le POM ($T_1 = 205^\circ\text{C}$).

Figure IV.20 : Evolution de l'épaisseur de la zone (I + II) (peau + cisaillement) en fonction de la température d'injection pour le POM avec différentes températures de moule.

Figure IV.21 : Observations microscopiques de la structure sphérolitique du POM.

- a) $T_1 = 185^\circ\text{C}$ b) $T_1 = 205^\circ\text{C}$
- c) $T_1 = 185^\circ\text{C}$ d) $T_1 = 205^\circ\text{C}$

Figure IV.22 : Evolution du diamètre des sphérolites de POM en fonction de la température d'injection T_1 ($T_2 = 90^\circ\text{C}$).

- Figure IV.23** : Evolution du taux de cristallinité (●) et de la température de fusion (o) sur l'épaisseur d'une éprouvette de PEEK injectée ($T_1 = 375^\circ\text{C}$, $T_2 = 190^\circ\text{C}$).
- Figure IV.24** : Thermogramme de fusion d'une éprouvette de PEEK injectée ($T_1 = 375^\circ\text{C}$, $T_2 = 190^\circ\text{C}$).
- Figure IV.25** : Evolution du taux de cristallinité (●) et de la température de fusion (o) sur l'épaisseur d'une éprouvette de POM injectée ($T_1 = 185^\circ\text{C}$, $T_2 = 140^\circ\text{C}$).
- Figure IV.26** : Evolution du taux de cristallinité (●) et de la température de fusion (o) sur l'épaisseur d'une éprouvette de POM injectée ($T_1 = 185^\circ\text{C}$, $T_2 = 11^\circ\text{C}$).
- Figure IV.27** : Evolution du taux de cristallinité d'une pièce de POM injectée pour différentes températures de moule ($T_1 = 205^\circ\text{C}$).
- Figure IV.28** : Clichés SAXS de pièces de POM et de PEEK injectées.
- | | |
|--------------------------------------|----------------|
| A) Lot 375/190 bord et centre (PEEK) | D) Lot 185/140 |
| B) Lot 410/190 bord et centre (PEEK) | E) Lot 185/11 |
| C) Lot 205/140 bord et centre (POM) | |

- Figure V.1** : Mécanismes de déformation mettant en jeu la phase amorphe [97].
 a) Glissement interlamellaire
 b) Séparation interlamellaire
 c) Rotation des empilements des lamelles
- Figure V.2** : Evolution du seuil d'écoulement du poly(propylène) en fonction de la fraction des zones et de cisaillement (ASJ) [87].
- Figure V.3** : Evolution des courbes $\sigma = f(\epsilon)$ en traction pour le poly(butylène) (PB0200) en fonction des différentes températures d'injection [87] ($T_2 = 20^\circ\text{C}$).
- Figure V.4** : Evolution du module de traction du poly(butylène) en fonction des épaisseurs de peau (variation de la température d'injection T_1) [87].
 $T_2 = 20^\circ\text{C}$, (■) PB0100, (o) PB0200
- Figure V.5** : Evolution du module de traction en fonction de l'épaisseur de la peau (variation de la température de module T_2) [87].
 (■) PB0100, (o) PB0200
- Figure V.6** : Evolution du module d'Young (A) et du seuil d'écoulement (B) en fonction de la température de moule [100].
 (o) vitesse d'injection élevée, (●) vitesse d'injection faible
- Figure V.7** : Evolution du module d'Young en fonction de la vitesse d'injection pour différentes épaisseurs d'éprouvettes injectées [100].
- Figure V.8** : Evolution du seuil d'écoulement d'un poly(propylène) en fonction de la taille des sphérolites [108].
- Figure V.9** : Evolution du seuil d'écoulement du poly(éthylène) en fonction de la taille des sphérolites [109].
- Figure V.10** : Modèle de Peterlin [113].
- Figure V.11** : Courbes contrainte-déformation pour le POM (205/90) et le PEEK (375/190).

- Figure V.12** : Evolution du module apparent en traction en fonction de la température d'injection (T_1) ($e = 3$ mm).
(●) PEEK $T_2 = 190^\circ\text{C}$; (■) POM $T_2 = 140^\circ\text{C}$
- Figure V.13** : Evolution du module apparent en traction en fonction de la température d'injection (T_1) ($e = 2$ mm).
(●) PEEK $T_2 = 190^\circ\text{C}$; (■) POM $T_2 = 140^\circ\text{C}$
- Figure V.14** : Evolution du seuil d'écoulement du PEEK en fonction de la température d'injection.
(●) éprouvettes brutes d'injection ($e = 3$ mm)
(■) éprouvettes usinées ($e = 2$ mm)
- Figure V.15** : Evolution du module de traction apparent en fonction de la température d'essai pour le POM (barres d'erreurs : dimension des points).
(●) lot 205/90, (◆) lot 205/140
- Figure V.16** : Evolution du module apparent en traction en fonction de la température de moule pour (●) $T_1 = 185^\circ\text{C}$ et (◆) $T_1 = 205^\circ\text{C}$.
- Figure V.17** : Observation d'éprouvettes de traction en poly(propylène) avec différentes structures cristallines [116].
- Figure V.18** : Evolution du facteur intensité de contrainte K_{Ic} en fonction de la masse moléculaire et de la taille des sphérolites [117].
- Figure V.19** : Courbes Force / déplacement des essais de rupture en mode 1 pour le POM et le PEEK.
- Figure V.20** : Evolution du facteur K_{Ic} en fonction de la température d'injection pour le POM (●) et le PEEK (◆).
- Figure V.21** : Prises de vues de la surface de rupture d'une éprouvette de POM. Observation de la taille des sphérolites.
- Figure V.22** : Prises de vues de la surface de rupture d'une éprouvette de PEEK.
- Figure V.23** : Représentation schématique de la formation d'une parabole [118].

- Figure V.24** : Représentation schématique de la surface de rupture du PEEK (forme de cloche) [118].
- Figure V.25** : Evolution du facteur K_{1c} en fonction de la température à l'état fondu T_1 pour le PEEK 150P et le PEEK 450G [118].
- Tableau II.1** : Caractéristiques physiques du POM.
- Tableau II.2** : Propriétés mécaniques du PEEK 450G (données ICI).
- Tableau II.3** : Valeurs du coefficient d'Avrami n pour les différents types de germination-croissance [37].
- Tableau III.1** : Températures de fusion T_{f1} et T_{f2} après différentes températures de cristallisations isothermes T_c ($\dot{T} = 40^\circ\text{C}/\text{min}$).
- Tableau III.2** : Températures de fusion T_{f1} et T_{f2} après des cristallisations isothermes complètes ou incomplètes en fonction de la vitesse de chauffe \dot{T} .
- Tableau III.3** : Températures de fusion T_{f1} et T_{f2} après des cristallisations anisothermes en fonction de la vitesse de chauffe \dot{T} .
- Tableau III.4** : Températures de fusion T_{f1} et T_{f2} en fonction du temps de cristallisation ($T_c = 315^\circ\text{C}$).
- Tableau III.5** : Coefficients n et k de l'équation d'Avrami pour le POM et le PEEK.
- Tableau III.6** : Résultats des valeurs de T_g , T_c , ΔH_c et ΔH_f en fonction des traitements thermiques (températures et temps de maintien à T_1).
- Tableau III.7** : Comparaison de résultats sur le rapport du nombre de sphérolites pour deux températures T_1 pour le PEEK.
- Tableau IV.1** : Taux de cristallinité de pièces injectées en POM et en PEEK
Numérotation des lots : T_1 ($^\circ\text{C}$)/ T_2 ($^\circ\text{C}$).

ANNEXES

ANNEXE 1 : Analyse Enthalpique Différentielle

Les analyses menées par Analyse Enthalpique Différentielle (AED) sont effectuées avec un microcalorimètre à compensation de puissance DSC7 de Perkin Elmer.

Echantillonnage :

Le mode de préparation est identique pour les deux polymères étudiés. Les granulés après avoir été préalablement séchés, sont fondus à 180°C pour le poly(oxyméthylène) et 360°C pour le poly(éther éthercétone), entre deux plaques sous une faible pression afin d'obtenir une plaque d'épaisseur constante d'environ 300 µm.

Les échantillons de calorimétrie sont prélevés à l'aide d'un emporte-pièce de 5 mm de diamètre puis enfermés dans des capsules d'aluminium serties.

Étalonnage de la température:

La mesure de la température de l'échantillon est fonction de la vitesse de programmation du DSC. C'est le gradient thermique entre la tête de mesure et l'échantillon qui est responsable de ce phénomène. Un étalonnage en vitesse et en température est donc nécessaire pour caractériser, de façon précise, la température de l'échantillon. Le calorimètre est étalonné à l'aide de l'indium ($T_f = 156,6^\circ\text{C}$) pour des vitesses de programmation allant de 1°C/min à 60°C/min. L'indium étant un corps pur, la température Tonset est considérée comme étant la température de fusion. La figure 1 nous illustre le gradient thermique existant entre le four et l'échantillon.

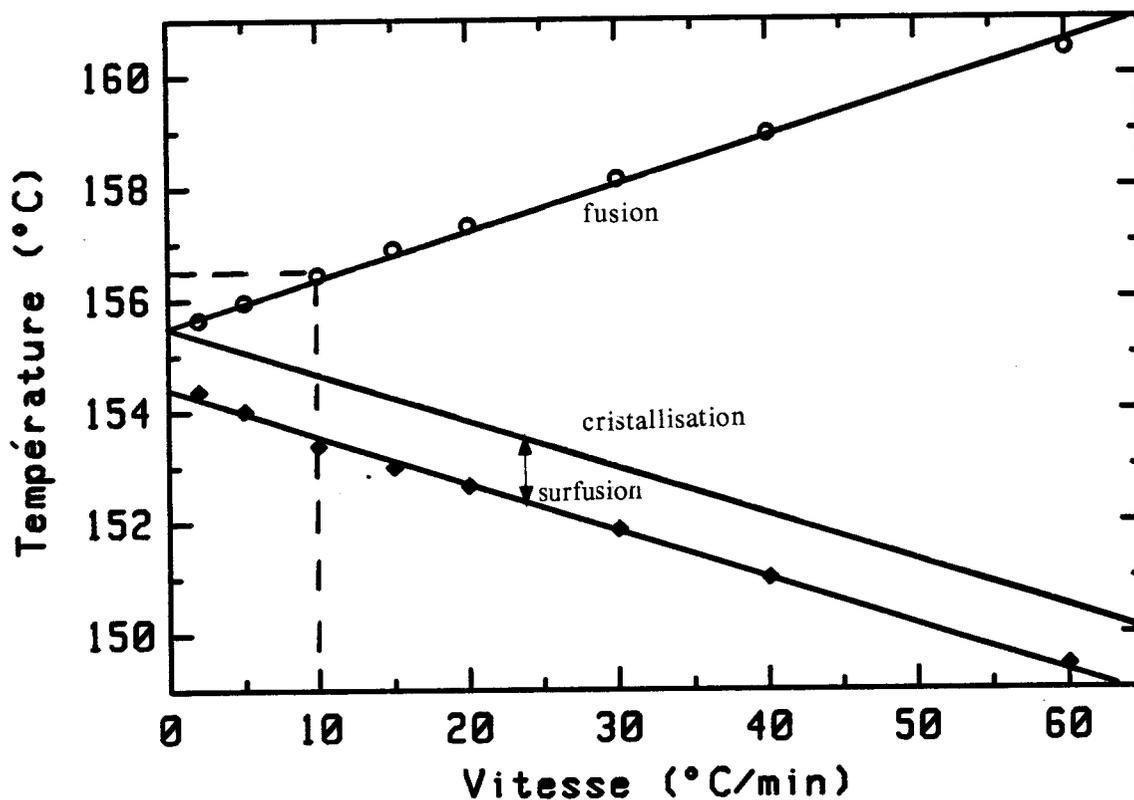


figure 1 : Evolution de la température de fusion de l'indium en fonction de la vitesse de programmation du calorimètre DSC7 Perkin-Elmer

Les équations de la mesure de la température en fonction de la vitesse de programmation sont donc :

- pour le chauffage, $T = 155,65 + 0,079 \dot{T}$

- pour le refroidissement, $T = 154,45 - 0,088 \dot{T}$.

L'appareil est calibré pour un chauffage de 10°C/min en température avec l'utilisation du zinc ($T_f = 419,5^\circ\text{C}$) à l'aide d'un logiciel Perkin Elmer (TASCAL). Ce même logiciel permet la calibration en puissance à l'aide des deux standards (indium et zinc).

ANNEXE 2 : Observation de la structure cristalline par microscopie optique

L'observation de la structure cristalline en cours de cristallisation est réalisée à l'aide d'une platine chauffante Linkam montée sur un microscope optique Leitz. Les observations sont effectuées entre analyseur et polariseur croisés.

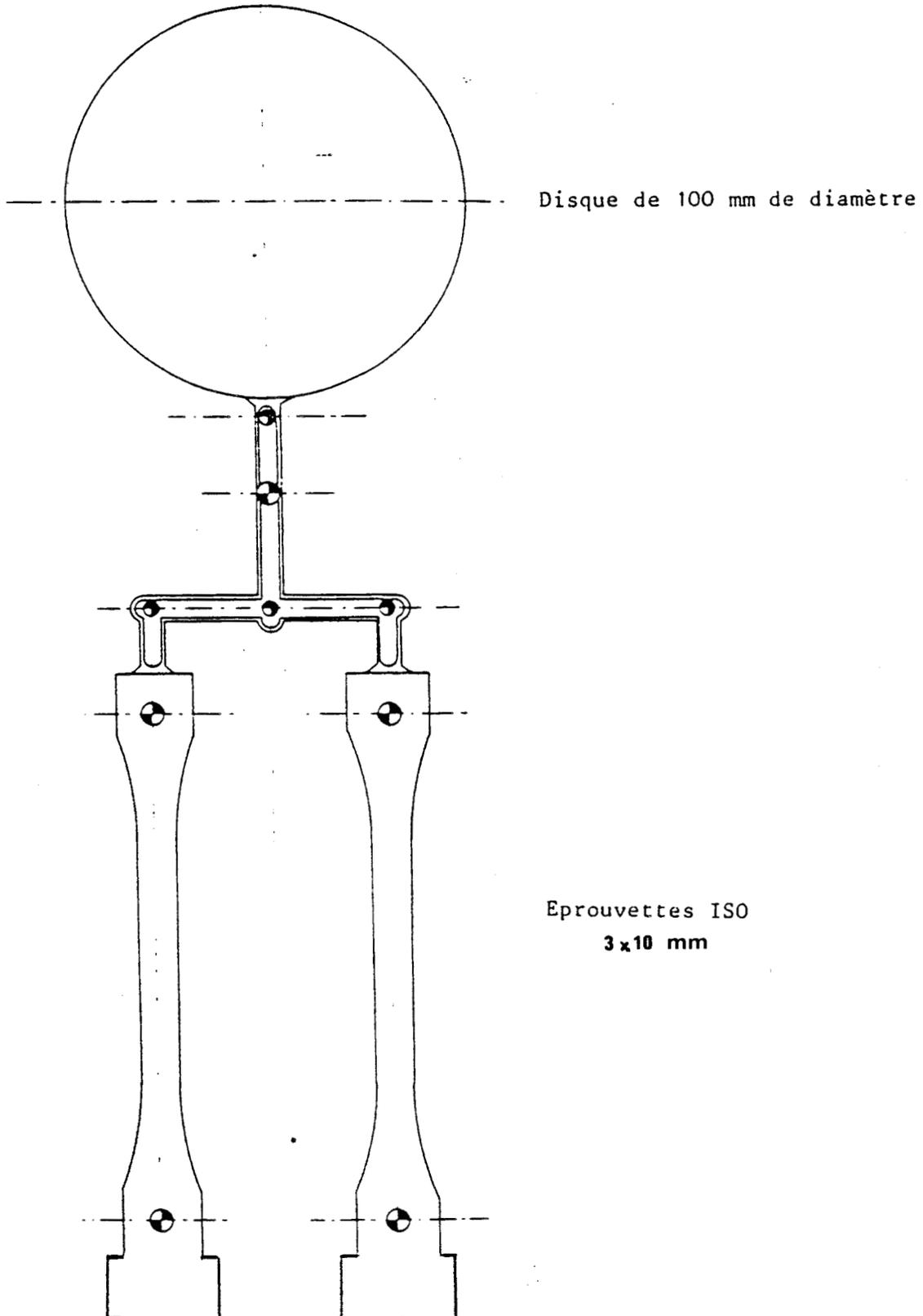
Les échantillons préparés à partir des plaques utilisées pour l'étude en DSC sont de faible épaisseur. Celle-ci est portée à 40 μm dans le cas du poly(oxyméthylène) et à 10 μm pour le poly(éther éthercétone), en appliquant une légère pression sur le film fondu (les sphérolites ne peuvent être observés correctement pour des épaisseurs supérieures).

Pour les cristallisations isothermes, le polymère est refroidi à 20°C/min jusqu'à la température désirée.

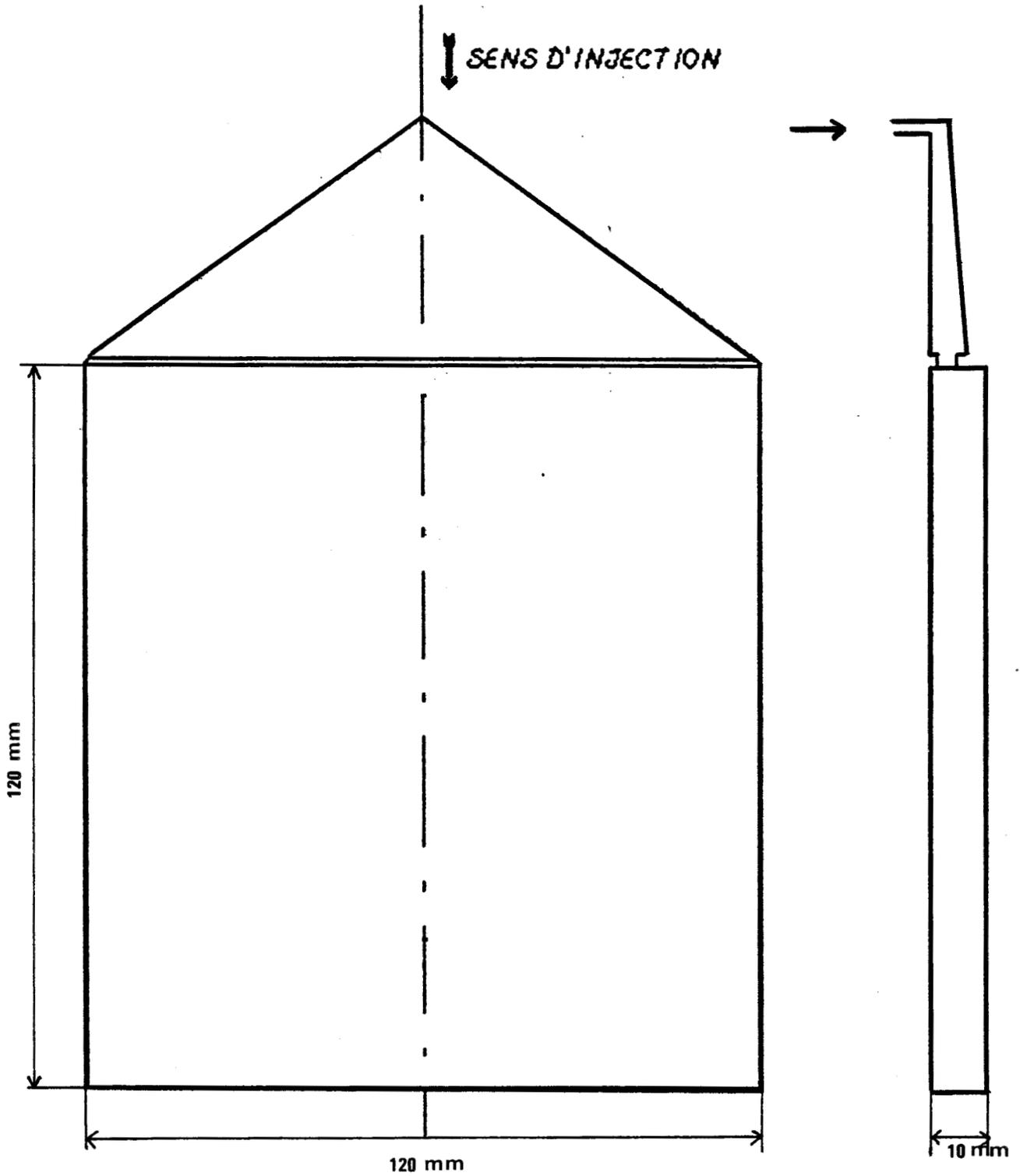
Pour les cristallisations anisothermes, le polymère est refroidi à vitesse constante :

- 10°C/min pour le poly(oxyméthylène),
- 40°C/min pour le poly(éther éthercétone).

La structure cristalline des pièces injectées est observée après des découpes des éprouvettes dans le sens de l'injection.

ANNEXE 3-1 : Géométrie des éprouvettes injectées 3 mm

ANNEXE 3-2 : Géométrie des éprouvettes injectées 10 mm



ANNEXE 4-1 : Conditions d'injections pour les éprouvettes de 3 mm

MOULE D'ÉPROUVETTES ISO (e = 3 mm)

POM

T1 (°C)	T2 (°C)	Temps de refroidissement en secondes	Pression de maintien (10 ⁻⁵ Mpa)	Temps en secondes	Vitesse d'injection (cm ³ /s)
185°C	11	50	65 / 8		208
	36	50	70 / 8		140
	90	50	55 / 8		140
	140	360	55 / 18		83
205°C	11	50	65 / 8		208
	36	50	70 / 8		180
	90	50	70 / 8		140
	140	360	55 / 18		83

PEEK

T1 (°C)	T2 (°C)	Temps de refroidissement en secondes	Pression de maintien (10 ⁻⁵ Mpa)	Temps en secondes	Vitesse d'injection (cm ³ /s)
375	190	99	100 / 15		125
390	190	99	100 / 15		125
410	190	99	100 / 15		125

ANNEXE 4-2 : Conditions d'injections pour les éprouvettes de 10 mm

MOULE D'ÉPROUVETTES DE PLAQUES (e = 10 mm)

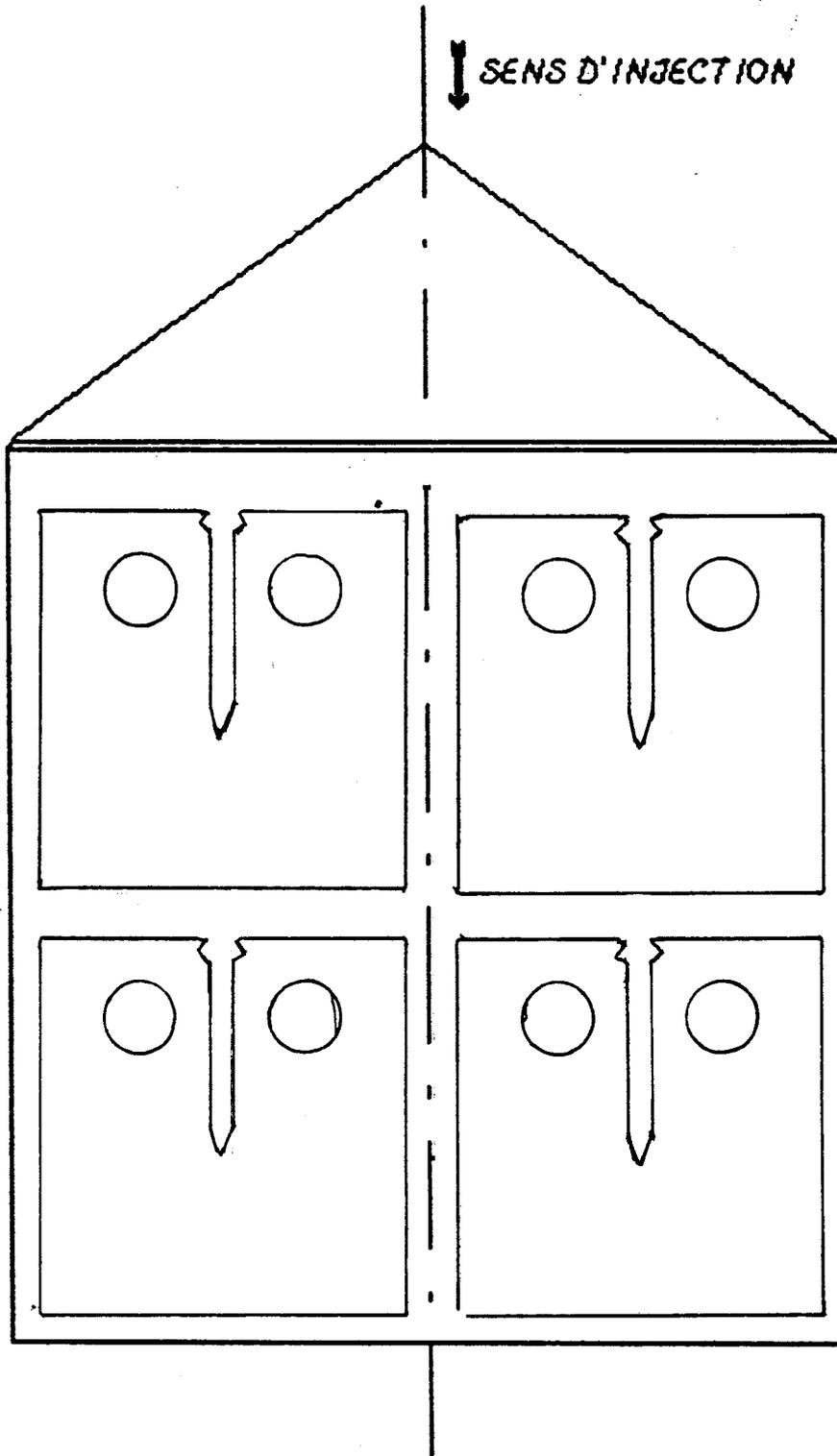
POM

T1 (°C)	T2 (°C)	Temps de refroidissement en secondes	Pression de maintien (10 ⁵ Mpa)	Temps en secondes	Vitesse d'injection (cm ³ /s)
187	90	99	50 / 25		277
200	90	99	50 / 25		277
215	90	99	50 / 25		277

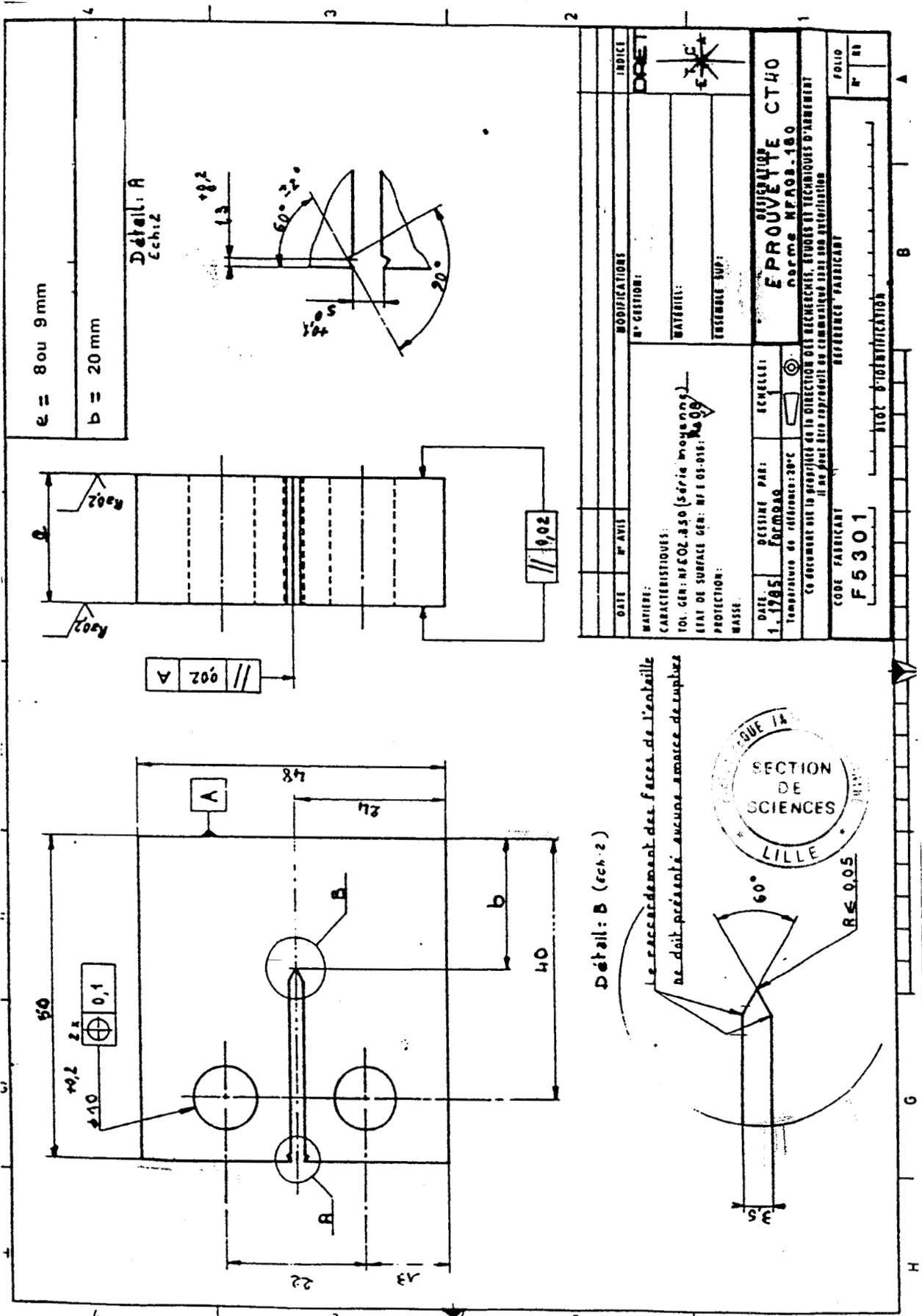
PEEK

T1 (°C)	T2 (°C)	Temps de refroidissement en secondes	Pression de maintien (10 ⁵ Mpa)	Temps en secondes	Vitesse d'injection (cm ³ /s)
375	190	180	70 / 25		415
390	190	180	70 / 25		415
410	190	180	70 / 25		415

ANNEXE 5-1 : Schéma de prélèvement des éprouvettes CT 40 dans une plaque injectée de 10 mm



ANNEXE 5-2 : Dimensionnement des éprouvettes CT 40



PPN

036108297

RESUME

L'optimisation des performances d'un polymère, afin de répondre à un cahier des charges, nécessite d'établir les relations "mise en oeuvre - structure - propriétés". L'étendue des phénomènes, mis en jeu lors de la transformation par injection, nous a obligés à focaliser cette étude sur des points spécifiques peu approfondis jusqu'à présent, principalement la température de traitement à l'état fondu (température d'injection).

Des relations sont établies pour deux polymères semi-cristallins techniques aux comportements thermo-mécaniques différents, le poly(oxyméthylène) et le poly(éther-éthercétone).

Cette étude peut être scindée en trois phases :

- Une phase de modélisation au cours de laquelle sont déterminées les caractéristiques à la fusion ainsi que les paramètres des cinétiques de cristallisation (en mode isotherme puis anisotherme) en fonction de la température de traitement à l'état fondu. Les techniques utilisées sont l'analyse enthalpique différentielle (AED ou DSC) et la microscopie optique en transmission. On met en évidence une diminution du nombre de sphérolites lorsque la température de traitement à l'état fondu augmente à partir d'essais croisés DSC/microscopie.

- La seconde phase repose sur l'étude de la morphologie d'une pièce injectée en fonction des paramètres d'injection définis à l'aide des résultats de la première phase. Nous analysons les origines de chacune des différentes couches morphologiques et, déterminons l'influence de la température d'injection. Dans le cas du poly(oxyméthylène), l'influence de la température d'injection sur le nombre et la taille des sphérolites est en accord avec les résultats obtenus par l'analyse des cinétiques de cristallisation.

- Enfin, nous évaluons dans la troisième phase l'influence des conditions d'injection sur les propriétés en traction et à la rupture.

Ainsi, les relations sont établies entre l'état microstructural du matériau, les conditions de mise en oeuvre et les propriétés mécaniques.

Mots clés : Poly(oxyméthylène), poly(éther-éthercétone), cristallisation, fusion, cinétique, microscopie optique, AED, injection, traction, rupture,

ABSTRACT

The optimisation of the performances of a polymer in reply to the industrial needs, necessitate the establishment of the relationship between : process/structure/properties. The extending phenomena set thus the transformation by injection compels us to concentrate this study on specify points, only studied a little up to now, the temperature of the treatment at the melted state (temperature of injection).

Some relations established for the two semi-cristalline polymers to the differentiated thermo-mechanical relationship, the poly(oxymethylene) and the poly(ether-ethercetone).

This study can be describe in three steps:

- The modelisation step, where we determined the characteristics of the fusion, thus the parameters of the kinetics of cristallisation (in the isotherm and the anisotherm stage) as a fonction of the treatment temperature at the melted state. The technicals used are the differential enthalpy analysis (DSC) and optical microscopy. From these technicals, the evidence gained allows us to see a decrease in the number of spherulites when the treatment temperature of the state increases. In addition , it can be noted, that there is a good agreement of cross results DSC/microscopy.

- The second stage proposed concerning the study of morphology of an injected samples, in relation to some of the defined injection parameters with the help of the results from the first stage. We have analysed the origin of each of the different morphologies layers and determined the influence of the injection temperature. In the case of the poly(oxymethylene), the influence of the injection temperature on the number of the spherulites size is in agreement with the results obtained by the analysis of the kinetics of cristallisation.

- Finally, we evaluated in the third stage, the influence of the injection conditions on the traction and the fracture properties.

Thus, some relations have been established between the microstructural state of the material, the worked processes and the mechanical properties.

Keywords : Poly(oxymethylene), poly(ether-etherketone), cristallisation, fusion, kinetics, optical microscopy, DSC, injection molding, tensile tests, fracture