



LE RÔLE DE LA CRISTALLINITÉ DANS LA MISE EN FORME DES POLYMÈRES

P. Avenas

► To cite this version:

P. Avenas. LE RÔLE DE LA CRISTALLINITÉ DANS LA MISE EN FORME DES POLYMÈRES. Journal de Physique Colloques, 1978, 39 (C2), pp.C2-37-C2-47. 10.1051/jphyscol:1978207 . jpa-00217353

HAL Id: jpa-00217353

<https://hal.science/jpa-00217353>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

LE RÔLE DE LA CRISTALLINITÉ DANS LA MISE EN FORME DES POLYMÈRES

P. AVENAS

Centre de Mise en Forme des Matériaux,
Ecole des Mines de Paris, Sophia Antipolis, 06560 Valbonne, France

« Mais nous n'espérons pas observer le stade où la matière mythique, d'abord dissoute par l'analyse, cristallisera dans la masse, offrant partout l'image d'une structure stable et bien déterminée. »

Claude LÉVI-STRAUSS
Mythologiques
Le cru et le cuit
Ouverture

Résumé. — Les structures cristallines des polymères synthétiques sont différentes de celles des matériaux naturels végétaux ou animaux.

Les paramètres thermodynamiques et mécaniques de la mise en forme influent considérablement sur la structure semi-cristalline des pièces obtenues. Des exemples relatifs à l'injection, à la coulée de film, au soufflage de gaine, à la fabrication de fibres sont donnés.

Les perspectives d'avenir concernent les relations mise en forme-structure-propriétés, et en particulier l'obtention de structures très orientées à très haut module.

Abstract. — Crystalline structures of synthetic polymers are different from those of vegetal or animal natural materials.

Thermodynamical and mechanical parameters of forming highly influence the semi-crystalline structure of obtained parts. Examples concerning injection, film casting, film blowing, processing of fibers are given.

Perspectives for the future belong to the relationship between forming-structure-properties, and especially the obtention of very much oriented structures reaching very high modulus.

1. Les polymères dans le règne vivant. — 1.1 INTERVENTION DES POLYMÈRES DANS LA VIE (ET INTRODUCTION). — On ne peut pas parler de polymères sans évoquer d'abord le règne vivant et la biologie. En effet, la vie est à base de polymères :

— polymères qui contiennent le code génétique de chaque espèce, les acides désoxy-ribonucléiques (ADN) sont des mémoires moléculaires extraordinaires qui retiennent aussi bien la forme d'un nez que (du moins certains le pensent) un trait de caractère ;

— polymères dont les interactions constituent le métabolisme des êtres vivants : les protéines, comme l'insuline ou l'hémoglobine, sont des longs enchaînements d'acides aminés dont chacune joue un rôle spécifique dans l'organisme ;

— polymères qui constituent l'armature des tissus vivants :

- la cellulose dont les fibres constituent la structure des végétaux, en particulier du bois, du coton ;

- les protéines fibreuses qui constituent l'essentiel des tissus animaux (autre que l'os).

L'homme n'utilise pas encore artificiellement les premiers cités, polymères mémoires : ce sont peut-être les éléments des ordinateurs de demain. Il utilise encore peu les seconds, polymères réactifs, sauf bien sûr directement en relation avec la vie elle-même, en médecine et en pharmacologie. Tout au plus peut-on dire que les catalyseurs supportés par des polymères, les membranes de dialyse, ou les résines échangeuses d'ions... sont un peu de la même nature.

C'est en fait la troisième utilisation, celle des polymères en tant que matériaux, que l'homme a développée considérablement dans son industrie. Ainsi les fibres textiles de polyamides copient la soie ou la laine, dont les protéines sont des polyamides particuliers.

Cependant, il est vite apparu qu'il n'était pas nécessaire de copier chimiquement les polymères naturels pour obtenir des matériaux intéressants. La forme même des molécules polymériques leur

confère des propriétés physiques ou mécaniques communes, indépendantes du motif chimique particulier. Ainsi, les polyesters, bien que très différents chimiquement des protéines, peuvent également être mis en forme de fibres ayant d'excellentes propriétés textiles.

1.2 LES MATÉRIAUX POLYMÉRIQUES NATURELS. —

Les matériaux polymériques naturels ont trois caractéristiques :

1) Ils sont partiellement cristallins :

- la cellulose est cristalline dans le bois, le coton,
- les protéines fibreuses sont cristallines dans les tissus animaux : fibrinoïde de la soie, kératine de la laine ou des plumes, myosine du muscle, collagène de la peau, du cuir.

2) L'entité cristalline de base est la fibrille :

- la cellulose ou les protéines sont cristallisées sous forme de fibrilles dans lesquelles les macromolécules sont étendues (en zig-zag ou en hélice) dans l'axe de la fibrille ; le diamètre typique de ces fibrilles varie entre 50 Å et 100 Å.

3) Ces matériaux sont composites :

- En effet les structures fibreuses sont toujours incorporées dans une matrice plus souple, dont le comportement se rapproche de celui d'un élastomère.

Ainsi dans le bois les fibrilles de cellulose sont associées à de la lignine ; les fibres de collagène du cuir sont associées à un tissu conjonctif souple.

- C'est la combinaison entre les fibres rigides à contrainte de rupture élevée et la matrice plus souple qui donne les excellentes propriétés mécaniques des matériaux naturels ; résilience du bois, tenue à la fatigue du cuir.

2. La cristallisation des polymères synthétiques. —

2.1 DIFFÉRENCE ENTRE INDUSTRIE ET SYSTÈMES VIVANTS. —

Une grande partie des polymères synthétiques utilisés sous forme de fibres textiles ou de matières thermoplastiques est cristallisable et, bien entendu, leurs propriétés à l'état solide dépendent considérablement de leur morphologie cristalline. On pourrait penser que cette morphologie se rapproche de celle des matériaux naturels. Cependant, la situation industrielle est très différente de celle de la biochimie :

- Les systèmes vivants réalisent la cristallisation des polymères dans les tissus en même temps que leur polymérisation.

- Au contraire, l'industrie des polymères réalise d'abord la polymérisation dans les réacteurs appropriés puis livre le polymère chimiquement terminé en poudre ou granulé ; celui-ci est alors porté à l'état fondu par le transformateur, mis en forme dans cet état, puis refroidi jusqu'à la température ambiante ; c'est au cours des deux dernières opérations, quelquefois simultanées, que le polymère cristallise.

Dans ces conditions, il serait étonnant que la structure physique des pièces fabriquées par les divers procédés que sont l'extrusion, l'injection, le soufflage... soit semblable à celle des polymères naturels. Nous verrons en effet dans la suite que tel n'est pas le cas.

2.2 LAMELLES ET SPHÉROLITES. —

Les entités cristallines de base de la cristallisation statique sont la lamelle cristalline à l'échelle de 100 Å puis le sphérolite à l'échelle du micron.

2.2.1 La lamelle cristalline. —

Le point fondamental découvert expérimentalement en 1957 ([1], [2], [3]) est la tendance des polymères à cristalliser statiquement sous forme de lamelles dans lesquelles les chaînes polymériques sont essentiellement repliées sur elles-mêmes (Fig. 1). L'interprétation de ce phénomène, donnée à partir de 1959, repose sur un raisonnement de cinétique : la forme cristalline la plus stable thermodynamiquement est celle dans laquelle des chaînes sont étendues mais la cinétique favorise le repliement.

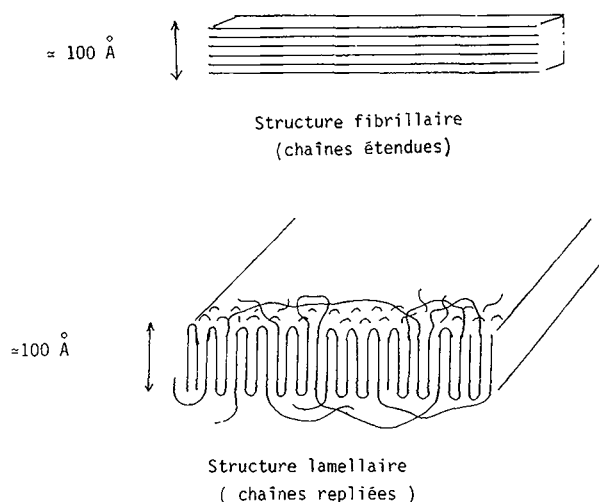
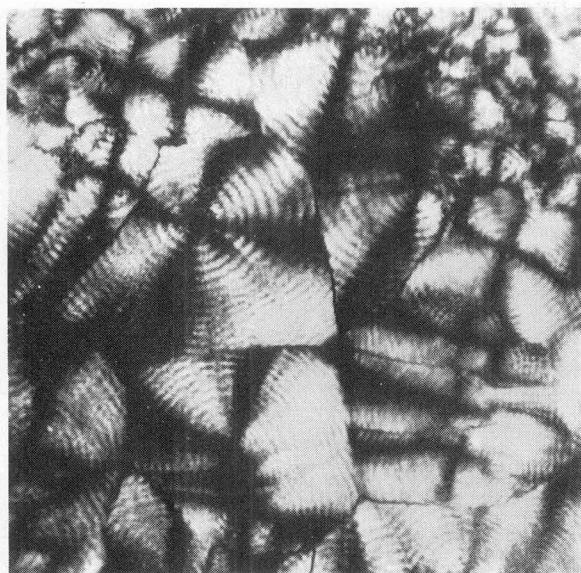


FIG. 1. — Schémas comparés des structures fibrillaire et lamellaire.

Ce qui frappe immédiatement, c'est le fait que les entités de base des matériaux naturels et des matériaux synthétiques sont diamétralement opposées.

Il est rarement possible de dissoudre parfaitement les molécules de fibrilles naturelles (à cause des réticulations par la cystine des protéines, ou des liaisons H de la cellulose) et donc d'étudier leur recristallisation artificielle. Toutefois des molécules très voisines des molécules naturelles (polypeptides synthétiques, celluloses modifiées) donnent statiquement des cristallisations lamellaires identiques à celles des polymères purement synthétiques. C'est donc bien le processus biochimique, très complexe et le plus souvent inconnu, qui fabrique les fibrilles, en même temps d'ailleurs que tout le tissu vivant par polymérisation et cristallisation simultanées.



Sphérolites annelés de polyéthylène microscopie optique entre polariseurs croisés

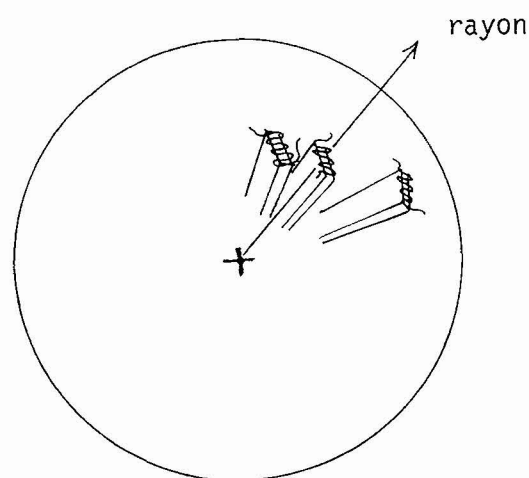


Schéma de la disposition radiale des lamelles dans le sphérolite

FIG. 2. — Structure d'un sphérolite.

On peut citer ici une tentative de l'industrie pour réunir en un seul procédé polymérisation et mise en forme : la fabrication des fibres de polyoléfines par agitation du milieu réactionnel au cours de la polymérisation Ziegler-Natta [4]. Ceci consisterait à réaliser dans la même unité la polymérisation et le filage du polymère qui se font actuellement dans deux unités séparées. Ce procédé n'a pas encore vu le jour industriellement mais reste un objectif d'avenir.

2.2.2 Le sphérolite. — A partir de solutions concentrées ou de l'état fondu, les polymères synthétiques cristallisent sous forme de sphérolite dont la structure est schématisée dans la figure 2. Ces sphérolites sont constitués de lamelles décrites dans le paragraphe précédent.

Là encore, il est frappant de remarquer que la structure sphérolitique, pourtant universelle dans le règne minéral ou organique synthétique, n'existe pas dans le règne vivant.

2.3 LA FAIBLE RIGIDITÉ DE LA STRUCTURE LAMELLAIRE. — Dans toute pièce épaisse (en général injectée ou extrudée) la structure à cœur est essentiellement sphérolitique. Cette structure, inconnue dans la nature comme nous l'avons dit précédemment, donne aux matières plastiques un ensemble de propriétés intéressantes auxquelles correspondent des applications nombreuses et un vaste marché. Pourtant, la structure lamellaire qui existe dans le sphérolite est *a priori* moins satisfaisante que celle des fibrilles rencontrées dans la nature. En effet la phase cristalline polymérique est bien entendu fortement anisotrope ; elle a en première approximation les propriétés de la

liaison covalente dans la direction des chaînes et celles de la liaison de Van der Waals (en partie liaison H quelquefois) perpendiculairement aux chaînes (Fig. 3).

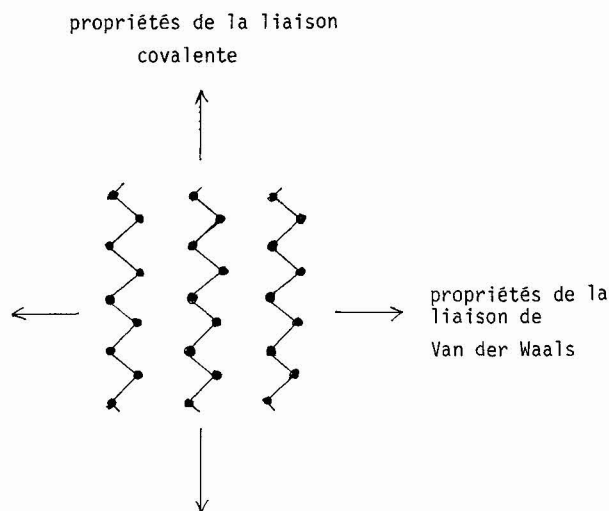


FIG. 3. — L'anisotropie des cristaux de polymères.

Ainsi le module d'élasticité du cristal de polyéthylène (PE) est de l'ordre de 24 000 hbars (soit un module supérieur à celui de l'acier) dans l'axe des chaînes et de l'ordre de 300 hbars normalement aux chaînes.

En mécanique des corps minces, seuls les modules correspondant aux grandes dimensions sont observés :

— ainsi une fibrille de PE en chaînes étendues manifeste un module de 24 000 hbars,

— alors qu'une lamelle de PE en chaînes repliées manifeste un module de 300 hbars.

Ce phénomène explique la faible rigidité des matières plastiques comme le polyéthylène ou les polyamides, qui contiennent pourtant dans leur structure le module potentiel des fibres de bore ou de carbone. Nous verrons comment ces propriétés sont en partie seulement obtenues dans les fibres ou films étirés ou bi-étirés.

2.4 SHISH-KÉBABS. — Le lien entre structures naturelles et synthétiques n'a été possible qu'à partir des travaux de Pennings [5] qui ont mis en évidence la structure dite shish-kébab.

L'expérience de base est la suivante :

— La cristallisation statique du polyéthylène à partir d'une solution à 5 % dans le xylène est possible en dessous de 96 °C, c'est-à-dire à une surfusion au moins égale à 16 °C ; elle donne alors des structures lamellaires.

— Dans un champ hydrodynamique, la cristallisation a lieu jusqu'à une température voisine de 112 °C, c'est-à-dire jusqu'à une surfusion pratiquement nulle ; la cristallisation entre 96 °C et 112 °C donne alors des structures dites shish-kébabs comportant :

- une fibrille centrale d'un diamètre inférieur à 100 Å, dans laquelle les chaînes macromoléculaires sont dans une large mesure étendues dans l'axe de la fibrille,
- des cristaux lamellaires disposés pseudo-périodiquement le long de la fibrille en épitaxie par rapport à la fibrille.

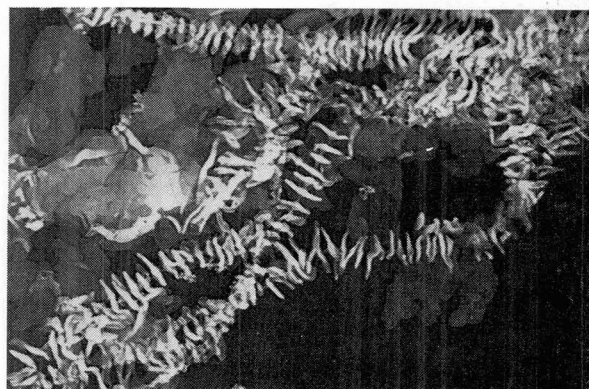
La figure 4 présente différentes formes de structures shish-kébab.

La structure de la fibrille centrale rappelle bien sûr celle des fibrilles naturelles mais aucune structure présentant les cristallisations lamellaires pseudo-périodiques n'a été observée dans les matériaux naturels (sauf peut-être dans les chromosomes ?).

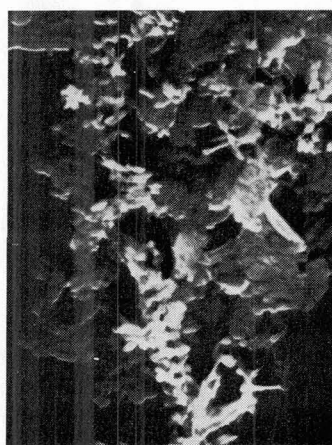
Les shish-kébabs ont été obtenus initialement à partir de solutions. Par la suite, il a été prouvé qu'ils pouvaient également être obtenus et observés à partir de l'état fondu, en particulier dans des fibres ou films de polyoléfines étirés ou bi-étirés pendant la cristallisation (nous en parlerons dans la partie 3).

2.5 POLYMÈRES SEMI-CRISTALLINS EN TANT QUE COMPOSITES. — Si les entités cristallines de base des matériaux naturels et synthétiques sont diamétralement opposées, ces matériaux ont en revanche le point commun d'être des composites. En effet les polymères synthétiques cristallisables sont toujours semi-cristallins c'est-à-dire qu'ils sont constitués d'un mélange de phase amorphe et de phase cristalline. Les raisons de cette semi-cristallinité sont multiples :

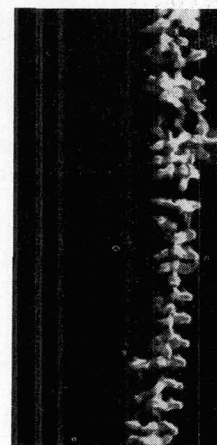
— même les monocristaux contiennent de la *phase amorphe* au niveau des surfaces de repliement des chaînes ou de défauts dans le cristal,



$T_c = 120\text{ °C}$



$T_c = 117\text{ °C}$



$T_c = 125\text{ °C}$ 0,1 μ

FIG. 4. — Structures shish-kébab de polyéthylène obtenues par cristallisation à partir d'une solution à 5 % dans la paraffine (à 3 températures de cristallisation) (d'après [6]).

— les imperfections des chaînes, branchements ou défauts d'isotacticité, sont dans certains cas exclus des cristaux et participent à la phase amorphe,

— les faibles masses moléculaires peuvent également ne pas cristalliser et donner lieu à une ségrégation entre les cristaux,

— enfin le refroidissement du solide peut avoir arrêté la cristallisation surtout lorsque la température de transition vitreuse est franchie.

L'ensemble de ces phénomènes donne aux polymères semi-cristallins la structure d'un composite dont la phase dispersée est formée de cristaux et la matrice formée de phase amorphe.

Nous pouvons donc utiliser les concepts classiques de la caractérisation et de l'étude des propriétés des composites.

Ainsi, les propriétés des polymères semi-cristallins dépendent *a priori* des paramètres suivants :

— la forme des particules de la phase dispersée (c'est-à-dire la morphologie en lamelles ou fibrilles

cristallines, caractérisées par leur aplatissement ou leur élançement),

- la proportion des deux phases (ici taux de cristallinité),

- la taille des constituants (taille des cristallites ou des sphérolites),

- la liaison physico-chimique entre les constituants (liens moléculaires entre phases amorphe et cristalline),

- l'orientation et l'arrangement des particules (texture des cristaux),

- la structure de chaque phase (perfection de la phase cristalline, densité de la phase amorphe...),

- les défauts et corps étrangers (vacuoles, fissures, charges, ...).

— ...

En fait tous ces facteurs sont souvent liés car dépendants des mêmes paramètres de la mise en œuvre qui sont de deux types :

- paramètres thermodynamiques : températures, vitesses de refroidissement...,

- paramètres mécaniques : taux de cisaillement, taux d'étirage ou de bi-étirage...

D'autre part, plusieurs facteurs peuvent jouer sur la même propriété, surtout sur les propriétés mécaniques. Il est encore difficile de donner des lois générales quantitatives, valables pour tous les polymères.

Le but de ce qui suit est de donner des indications qualitatives, essentiellement des sens de variation des différentes fonctions.

3. Morphologie et texture cristallines. — **3.1 TEXTURE CRISTALLINE DES POLYMÈRES.** — Comme nous l'avons déjà indiqué, la base de la structure obtenue est en général le sphérolite. Le cœur des pièces assez épaisses a une structure sphérolitique très bien caractérisée. Celle-ci est en revanche fortement perturbée d'une part au niveau de la peau des pièces, d'autre part lorsque des étirages ou bi-étirages sont exercés au cours de la cristallisation.

Ces phénomènes sont illustrés dans la suite à propos de plusieurs procédés :

- l'injection,
- la coulée de film,
- le soufflage de gaine,
- la fabrication de fibre.

Auparavant, il est nécessaire de préciser les notions de textures cristallines dans les polymères.

Un matériau cristallin est non texturé (ou à texture isotrope) lorsque les orientations cristallines sont réparties uniformément dans toutes les directions de l'espace. Par exemple, un matériau sphérolitique est non texturé à une échelle de dimension très supérieure au diamètre d'un sphérolite. En revanche, à l'intérieur d'un sphérolite, les cristaux sont texturés : l'axe de croissance rapide du cristal est parallèle au rayon du sphérolite. Dans le cas du PE, c'est l'axe *b* qui est parallèle au rayon, ce qui entraîne que les axes des chaînes sont perpendiculaires à celui-ci (et que l'indice

de réfraction tangentiel est alors supérieur à l'indice de réfraction radial ; le sphérolite est dit de biréfringence négative).

À l'intérieur d'une pièce industrielle, la texture, qui n'est pas nécessairement uniforme, résulte de deux mécanismes :

- texturation thermodynamique : l'axe de croissance rapide s'oriente parallèlement au gradient thermique lorsque celui-ci est important au cours du refroidissement ; c'est en général le cas au voisinage de la peau des produits ;

- texturation mécanique : l'axe des chaînes (souvent l'axe *c* des cristaux) s'oriente dans la direction de l'étirage ou dans le plan du bi-étirage.

3.2 STRUCTURE DE PIÈCE INJECTÉE. — La structure obtenue dans un barreau moulé par injection donne un bon exemple de combinaison entre les différents facteurs décrits ci-dessus : en effet, Clark [7] a observé sur une éprouvette polyoxyméthylène, successivement de l'intérieur vers la surface (Fig. 5) :

- une zone sphérolitique, donc sans texture globale ; c'est la zone qui a cristallisé la dernière, lentement et statiquement à température relativement élevée (équivalent de la structure équiaxe en métallurgie) ;

- une zone, dite transcristalline, où les lamelles cristallines sont disposées normalement à la surface ; c'est la texture imposée par le gradient thermique qui est important au début de la cristallisation (équivalent de la structure colonnaire en métallurgie) ;

- une zone de peau où les lamelles sont à la fois normales à la surface du barreau et à la direction d'injection ; dans cette zone, la texture *monocristalline* est due aux actions combinées du gradient thermique et du cisaillement qui oriente l'axe *c* des chaînes dans la direction de l'injection.

Les propriétés mécaniques du barreau ainsi obtenu dépendent de la structure qui est elle-même compliquée. Le rôle de la peau, dont la morphologie est très différente de l'intérieur, est très important dans la tenue du barreau à la flexion, donc aussi au choc. Dans le cas d'une pièce quelconque, l'orientation moléculaire due à l'injection varie de point en point et la structure de la peau n'est pas uniforme ; il peut en résulter des hétérogénéités de propriétés mécaniques dans la pièce.

Les observations faites sur l'injection sont en grande partie transposables à l'extrusion lorsque celle-ci est conduite avec des conformateurs refroidis. Le refroidissement à l'air affecte moins la peau du produit à cause de la très faible effusivité de l'air.

3.3 LA COULÉE DE FILM (CAST FILM). — Ce procédé (Fig. 6) consiste à extruder un film de polymère fondu qui est étiré par un rouleau juste à la sortie de la filière ; le taux d'élongation dans la zone d'étirage est :

$$\dot{\alpha} = \frac{u_1 - u_0}{X}$$

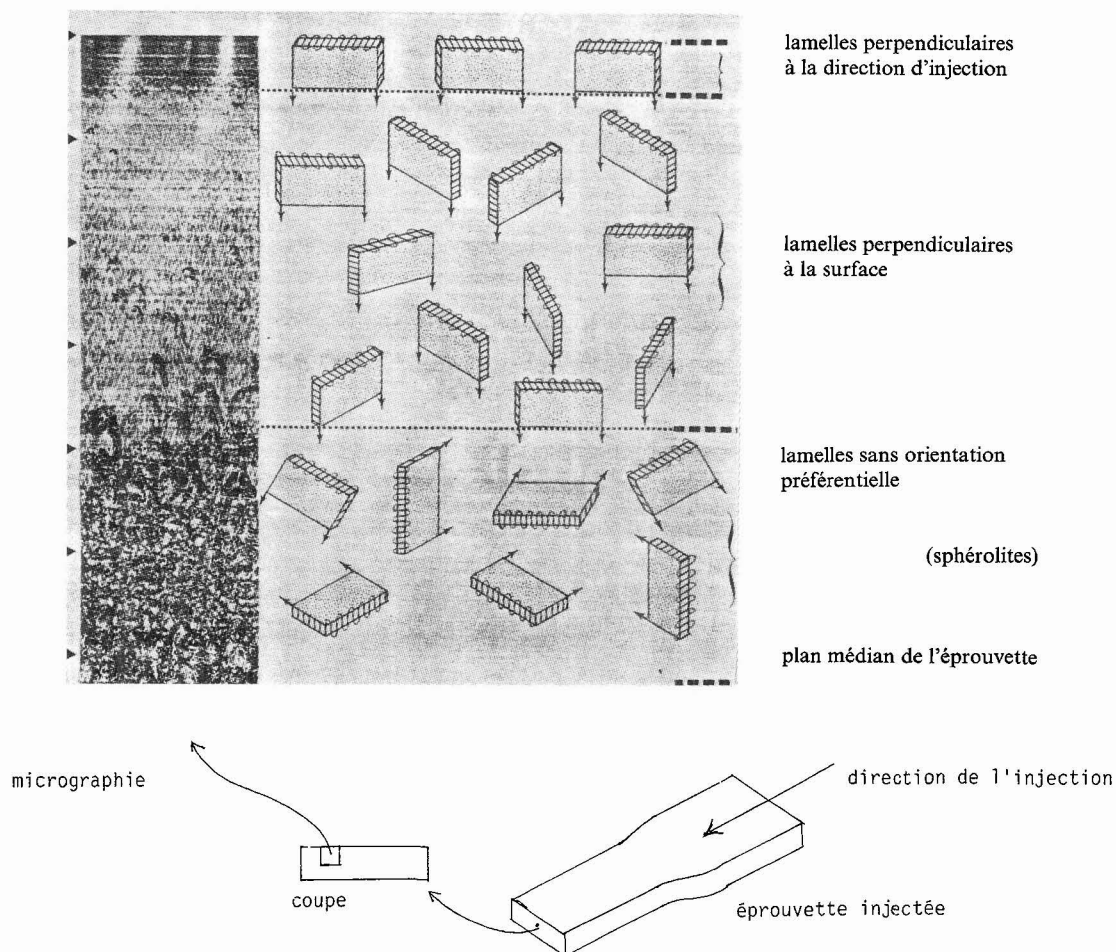


FIG. 5. — Structure d'une éprouvette injectée en polyoxométhylène (d'après [7]).

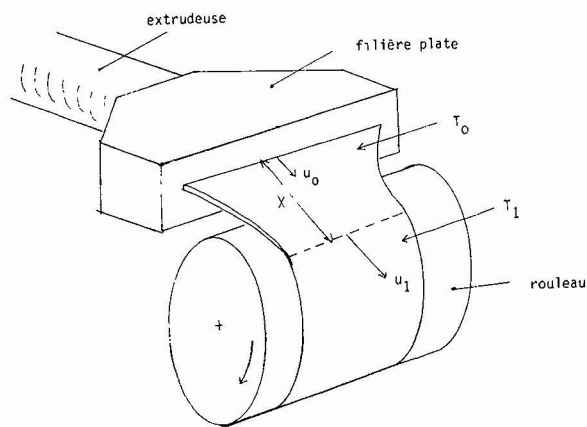


FIG. 6. — Schéma d'une ligne de fabrication de film par coulée.

Le polymère sort de la filière à la température T_0 et le rouleau est thermostaté à T_1 ; le polymère reste pratiquement à la température T_0 au cours du trajet dans l'air, puis passe très rapidement à la température T_1 , située en dessous du point de fusion, au contact du rouleau.

La température T_0 est surtout liée à l'extrusion; les deux principaux paramètres du procédé sont donc T_1 et $\dot{\alpha}$.

Il s'avère en effet que la structure, essentiellement sphérolitique, du film dépend fortement de ces paramètres :

- la taille des sphérolites décroît rapidement lorsque la température T_1 est abaissée,
- d'autre part, l'étirage du film liquide impose à la structure sphérolitique une altération d'autant plus grande que $\dot{\alpha}$ est grand.

La technique de diffusion de la lumière met en évidence l'altération de la structure. On voit sur la figure 7 les clichés de diffusion (HV, c'est-à-dire entre polariseurs croisés) pour des taux d'élongation croissants :

- a) le taux d'élongation est très faible; la structure est parfaitement sphérolitique, identique à une cristallisation statique;
- b) le taux d'élongation est plus important; les quatre lobes de la figure de diffusion sont plus écartés dans la direction de l'extrusion que perpendiculaire-

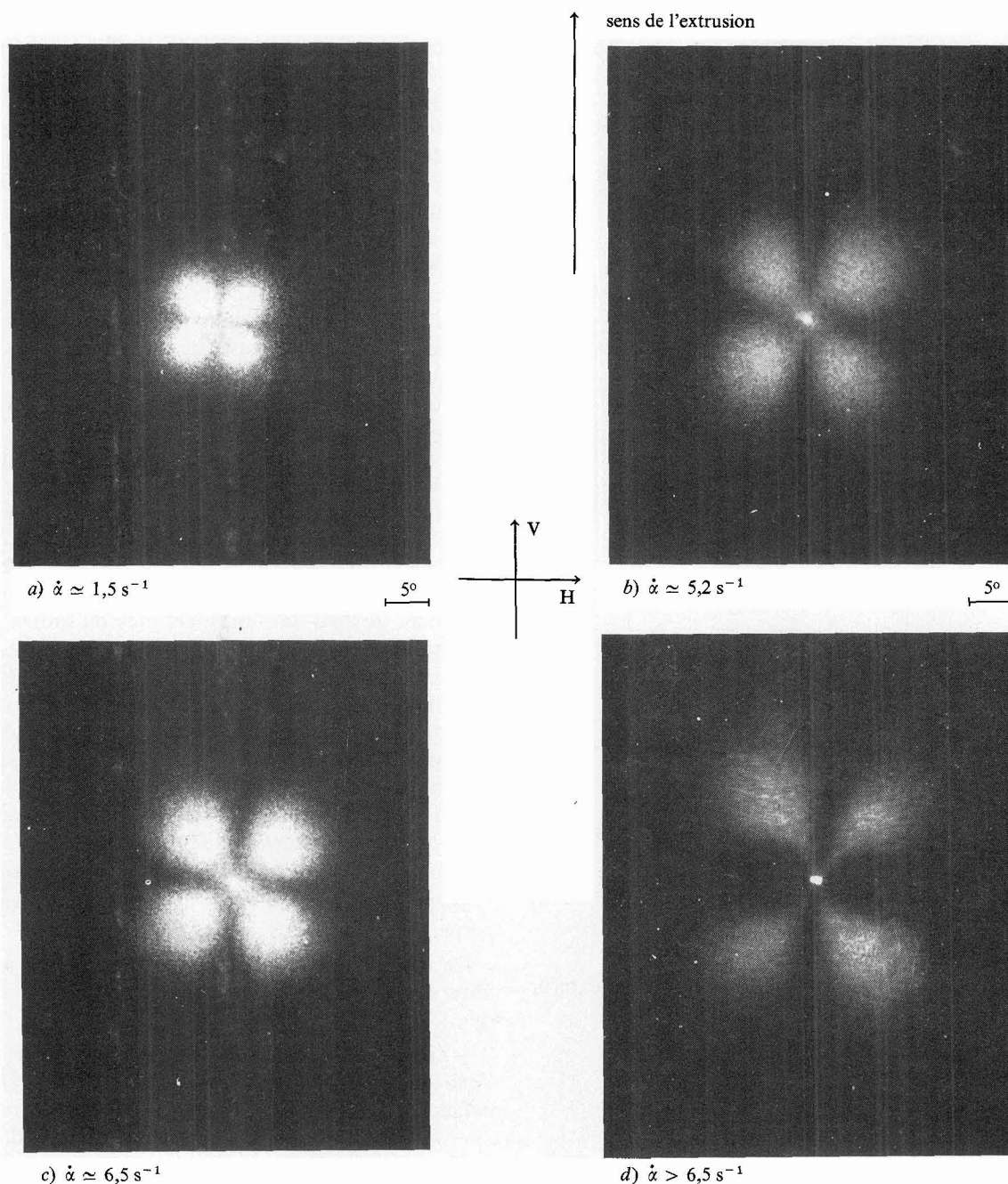


FIG. 7. — Evolution du cliché de diffusion de la lumière HV en fonction du taux d'élongation $\dot{\alpha}$.

ment à cette direction ; ceci signifie que les sphérolites sont aplatis dans la direction de l'extrusion ;

c) le phénomène précédent est plus accusé ;

d) le taux d'élongation étant plus grand encore, la figure de diffusion se déforme et s'éloigne considérablement du cliché sphérolitique parfait ; on peut alors distinguer quatre petits lobes supplémentaires qui pourraient correspondre à la formation de fibrilles dans l'axe d'étirage.

En plus des phénomènes morphologiques, on constate que l'angle du maximum de diffusion aug-

mente avec $\dot{\alpha}$, ce qui traduit une diminution de taille des sphérolites, donc une augmentation du nombre de germes avec l'augmentation de $\dot{\alpha}$. Ce phénomène peut être expliqué par le mécanisme d'induction hydrodynamique de la cristallisation.

L'interprétation de l'aplatissement des sphérolites est la suivante :

— les molécules sont orientées dans la direction de l'étirage,

— comme les chaînes se déposent sur les cristaux perpendiculairement à la direction de croissance, la vitesse de croissance du sphérolite perpendiculai-

rement à l'axe d'étirage est supérieure à celle observée dans cet axe ; les sphérolites prennent alors une forme ellipsoïdale (Fig. 8).

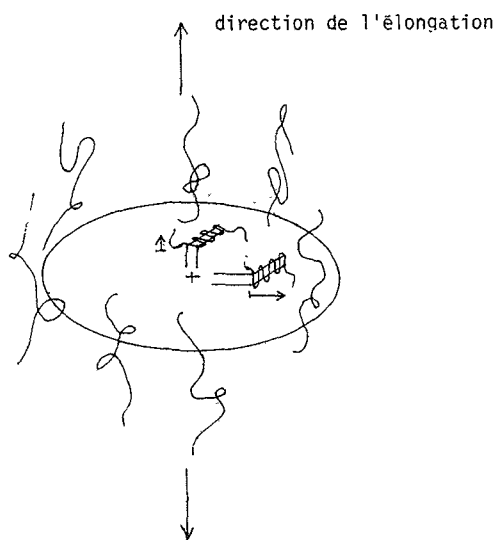


FIG. 8. — Effet de l'orientation moléculaire sur la croissance des sphérolites.

Le point important est de remarquer que les quatre films comparés dans la figure 7 ont des taux de cristallinité très proches et pourtant des propriétés d'usage différentes. C'est donc la structure au niveau du sphérolite qui est importante et elle dépend considérablement des paramètres du procédé.

3.4 LE SOUFFLAGE DE GAINÉ. — Les paramètres de l'extrusion soufflée sont nombreux (Fig. 9) :

- température de sortie de la matière,
- intensité du refroidissement (externe ou interne),
- taux d'étirage,
- taux de gonflage,
- ...

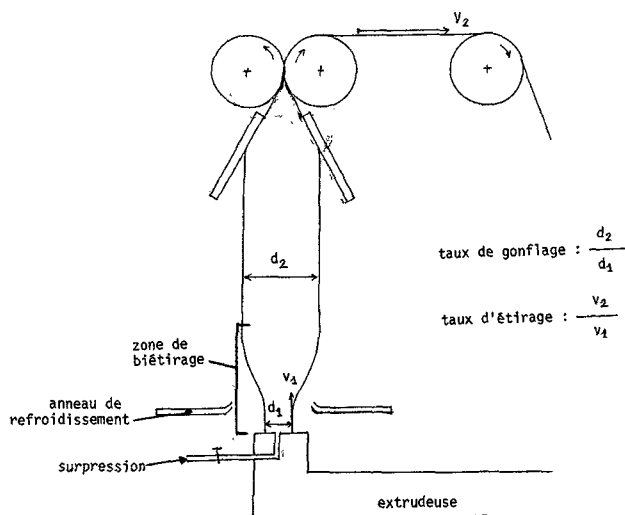


FIG. 9. — Schéma du soufflage de gaine.

La structure des films obtenus par ce procédé est plus complexe encore que celle des films coulés. En effet, les contraintes et vitesses de déformation méridiennes et parallèles évoluent tout le long de la zone de bi-étirage. Il existe une interaction extrêmement compliquée entre le bi-étirage qui induit la cristallisation et la cristallisation qui modifie le comportement rhéologique et donc cinématique du bi-étirage. Une analyse récente du procédé [12] laisse penser que la cristallisation commence au voisinage du point d'inflexion de la méridienne de la zone de bi-étirage.

Les films de polyamides soufflés ont en général des structures dont la base est encore sphérolitique mais souvent plus profondément modifiées que celles des films coulés. En revanche, les films de polyoléfines ne sont en général pas sphérolitiques.

Ainsi, dans le cas du polyéthylène basse densité, on n'observe pas de figure de diffusion de lumière sphérolitique. En revanche, il existe dans le film une texture cristalline bien définie, qui dépend d'une manière reproductible des paramètres du soufflage ; par exemple, l'axe *b* du cristal est toujours préférentiellement normal au film, mais plus ou moins selon les conditions de soufflage.

Des études récentes ([8], [9]) ont montré que dans les films (ou fibres) de polyoléfines cristallisées pendant le bi-étirage (ou l'étirage) des structures de type shish-kébab pouvaient apparaître. Il a même été possible de distinguer deux domaines de cristallisation sous contraintes (Fig. 10) qui donnent des morphologies de lamelles différentes :

- à faible contrainte, les lamelles sont hélicoïdales,
- à forte contrainte, les lamelles sont planes et perpendiculaires à la direction de la contrainte.

Ce modèle explique le phénomène observé sur les films monoétirés (à faible taux de gonflage) à savoir que :

- à fort taux d'étirage (donc forte contrainte), c'est logiquement l'axe *c* du cristal qui est préférentiellement dans l'axe d'étirage ;
- au contraire, à faible taux d'étirage (donc à faible contrainte), c'est curieusement l'axe *a* du cristal qui est préférentiellement dans l'axe d'étirage (phénomène qui a été appelé la texturation *a*).

Lorsque le taux de gonflage n'est pas faible, les structures obtenues sont encore beaucoup plus compliquées et, là encore, les lois qui relient les propriétés mécaniques et optiques à la structure sont encore mal connues.

3.5 STRUCTURES DE FIBRES. — Compte tenu de l'anisotropie des cristaux de polymères, et du fait que leurs propriétés sont exceptionnelles dans une seule direction, la fibre est bien la forme idéale pour tirer un profit maximum des macromolécules. C'est bien ce que réalise la nature et c'est ce qui est recherché dans la fabrication des fibres textiles.

En fait, les fibres synthétiques conventionnelles

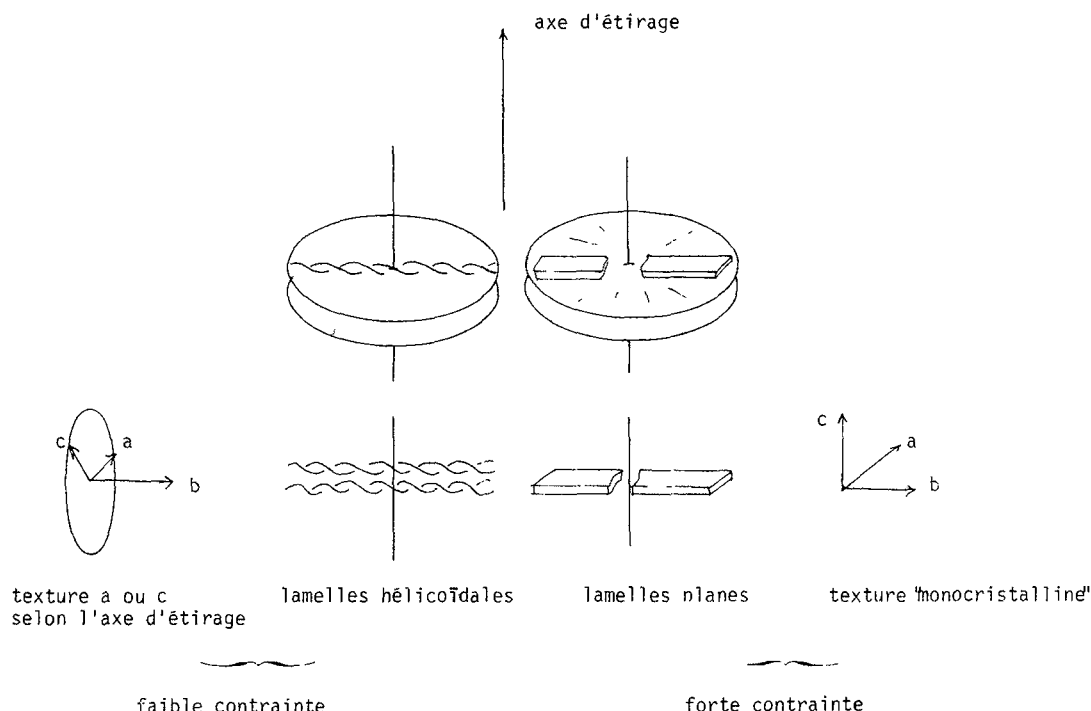


FIG. 10. — Structures shish-kébab induites dans le polyéthylène fondu par une contrainte d'étirage (d'après [9]).

(polyamides ou polyesters) ont un module élastique de l'ordre de 1 000 hbars, c'est-à-dire 5% seulement du module théorique de la phase cristalline parfaite.

Les procédés de fabrication des fibres de polyamides et de polyester comportent dans les deux cas deux étapes : fabrication d'un brin puis étirage du brin. Toutefois, l'état physique du brin au cours du procédé est très différent dans les deux cas :

Polyamides :

1) L'extrusion-étirage donne un brin de structure sphérolitique.

2) Etirage du brin au-dessus de la température de transition vitreuse mais en dessous du point de fusion : cet étirage provoque une transition entre la structure sphérolitique et une structure *fibrillaire*.

Polyesters :

1) L'extrusion-étirage donne un brin de structure amorphe.

2) Etirage du brin un peu au-dessus de la température de transition vitreuse (donc très en dessous du point de fusion) : cet étirage provoque la cristallisation sous forme d'une structure *fibrillaire*.

Bien que les procédés soient différents, les structures obtenues sont voisines, et d'ailleurs particulièrement difficiles à décrire :

— les cristallites sont des fibrilles imparfaites orientées dans l'axe de la fibre,

— les macromolécules participent de manière aléatoire à la fois à la phase cristalline et à la phase amorphe,

— les repliements de chaînes sont difficilement observables directement mais une structure lamellaire, avec une périodicité visible aux RX petits angles, apparaît sous l'effet d'un recuit.

Ce qui apparaît nettement, c'est que ces structures sont loin de la phase cristalline parfaite. Or il suffit de très peu de défauts ou de repliements de chaînes sur elles-mêmes pour que les propriétés du cristal soient très fortement diminuées (comparer une corde tendue et une corde repliée ne serait-ce qu'une fois sur elle-même).

La cause essentielle de ces imperfections est l'enchevêtrement des chaînes. En effet, à l'état amorphe, les polymères prennent une configuration dite de pelote statistique ; ces pelotes sont enchevêtrées et la probabilité que ces enchevêtrements se dénouent dans l'étirage est pratiquement nulle. Plusieurs observations mettent bien en évidence ce phénomène :

— pour un polymère donné, le taux d'étirage décroît quand le poids moléculaire augmente, car la densité des enchevêtrements augmente alors,

— d'autre part, un polymère étiré à froid et porté un peu au-dessus de son point de fusion reprend sa forme initiale ; en effet, l'ensemble des enchevêtrements réticule temporairement le polymère fondu qui reprend sa forme d'équilibre.

Les travaux récents de Ward [10] qui réalise des étirages à taux exceptionnellement élevé du polyéthylène conduisent à des modules de l'ordre de 7 000 hbars, ce qui est remarquable mais encore situé à 30% seulement du module théorique.

L'obtention directe de fibres à propriétés mécaniques très élevées passe donc par l'élimination des enchevêtrements. Ceci ne peut se concevoir qu'à partir d'une solution. A partir de polymères flexibles comme les polyoléfines, nous avons vu que la structure obtenue était le shish-kébab qui comporte effectivement une fibrille dans laquelle les chaînes sont étendues dans une large mesure, mais aussi des lamelles dans lesquelles les chaînes sont repliées. Le degré d'extension global de ces structures reste donc faible.

En revanche, des études récentes ont permis d'obtenir des degrés d'extension très élevés dans des fibres de polymères rigides, en particulier de polyamides aromatiques [11]. Ce résultat a été obtenu par un filage du polyamide à partir d'une solution nématique (en particulier, dans l'acide sulfurique) :

- l'état nématique constitue une sorte de pré-cristallisation qui facilite l'orientation et l'extension des chaînes,

- les modules élastiques obtenus atteignent actuellement 14 000 hbars (soit 70 % du module théorique).

4. Dimension et fraction volumiques des cristaux. —

La partie 3 traitait de la morphologie, c'est-à-dire de la forme des particules et de leur arrangement dans le composite. La fraction volumique et la taille de ces particules jouent également un rôle important dans les propriétés du composite.

4.1 LE TAUX DE CRISTALLINITÉ. — L'importance de ce paramètre est très différente selon que la température de transition vitreuse du polymère est :

- au-dessus de la température ambiante : polyamides, polyester,

- au-dessous de la température ambiante : polyéthylènes, polypropylènes.

4.1.1 *Variation du taux avec la température de cristallisation.* — Dans le premier cas, le taux de cristallinité dépend très fortement de la température de cristallisation. Pour un polyamide on peut faire varier le taux typiquement de 5 à 60 % selon que le produit est trempé ou cristallisé à chaud ; un polyester peut être obtenu facilement totalement amorphe par trempé.

Dans le deuxième cas, le taux de cristallinité est beaucoup moins sensible à la température de cristallisation ; pratiquement pas pour les PEBD, très peu pour les PEHD et un peu plus pour le polypropylène.

4.1.2 *Rôle de la cristallinité dans les propriétés mécaniques.* — Le composite est donc de nature tout à fait différente suivant les produits :

- pour les premiers, il s'agit d'un composite verre-cristallites,

- pour les seconds, il s'agit d'un composite caoutchouc-cristallites.

Pour les premiers, en première approximation, on peut dire que la cristallinité ne joue que peu de rôle

au niveau des propriétés purement élastiques à température ambiante ; en effet, le module apparent des cristallites, celui des liaisons de Van der Waals, est très voisin de celui de la phase amorphe vitreuse (300 hbars). En revanche, le taux de cristallinité influe sur :

- la tenue au fluage car pour des temps de sollicitation très longs, la phase amorphe apparaît caoutchoutique,

- la tenue à haute température, c'est-à-dire entre le point de transition vitreuse et le point de fusion du polymère.

Dans les deux cas, l'augmentation du taux de cristallinité augmente la tenue du matériau car les cristallites constituent des points de réticulation entre les chaînes moléculaires.

Pour les seconds, le matériau peut être considéré à température ambiante comme un caoutchouc très fortement réticulé par les cristallites. La cristallinité et la forte réticulation donnent au produit un module de l'ordre de celui de Van der Waals (en général inférieur à 300 hbars) et à la phase caoutchoutique donne une excellente résistance au choc. La rigidité (ou la souplesse) de ces produits peut être modifiée par l'intermédiaire du taux de cristallinité par une modification chimique des chaînes : branchement (PEBD) ou copolymérisation (PE, PP).

4.2 LA TAILLE DES CRISTALLITES ET SPHÉROLITES. — D'une façon générale, toutes les propriétés des polymères semicristallins sont améliorées lorsque, à taux de cristallinité égal, la taille des entités cristallines (cristallites et surtout sphérolites) est diminuée :

- propriétés mécaniques : il ne s'agit pas du module élastique qui varie peu mais de la tenue au fluage, à la fissuration sous contrainte, au choc... L'idée est que ces propriétés dépendent de la taille des hétérogénéités ou des fissures qui existent dans le matériau : celles-ci se situent entre les cristallites ou entre les sphérolites et sont donc d'autant plus petites que les entités cristallines sont petites ; cette tendance générale existe de la même façon pour les métaux dont on a intérêt à affiner la taille des grains ;

- propriétés optiques : la transparence est fonction décroissante de la taille des sphérolites (ceci apparaît indirectement sur la figure 7 qui montre que l'intensité diffusée décroît avec la taille des sphérolites).

Les moyens pour diminuer la taille des sphérolites sont les suivants :

- Abaisser la température de cristallisation, ce qui augmente plus vite la vitesse de germination que la vitesse de croissance.

Toutefois cette méthode n'est pas toujours valable car elle conduit pour les produits vitreux à la température ambiante (polyester, polyamides) à une diminution du taux de cristallinité final. Une trempée suivie d'un recuit au-dessus de T_g peut alors être la meilleure solution.

— Introduire dans le polymère des agents de germination. Toutefois de tels produits ne sont pas connus pour tous les polymères. Le benzoate de sodium, et plus généralement les sels d'acides aromatiques, sont de bons agents de germination pour les polyoléfinés.

— Enfin, l'étirage ou le bi-étirage améliore souvent la transparence car il diminue la taille des entités cristallines.

5. Perspectives. — Les structures cristallines des polymères synthétiques sont en définitive beaucoup plus variées que celles des polymères naturels :

- sphérolites, peu rigides mais à bonne résilience,
- structures étirées ou bi-étirées par les procédés conventionnels plus rigides,
- structures à très haut degré d'orientation (fibres à haut module).

C'est dans l'agencement des fibrilles à l'intérieur du tissu vivant que la nature réalise en fait une diversité plus grande encore de matériaux dont les propriétés sont encore inégales.

Les perspectives d'avenir existent dans plusieurs directions.

Au niveau des structures conventionnelles des polymères classiques, une meilleure connaissance des relations entre paramètre de mise en forme, structure et propriétés doit permettre d'améliorer encore celle-ci et de mieux contrôler les procédés.

Au niveau des polymères utilisés, on peut remarquer que, de l'infinité de possibilités offertes par la catalyse Ziegler-Natta, seuls deux polymères stéréospécifiques ont été développés à très grande échelle par l'industrie jusqu'à présent :

- le polyéthylène (qui était déjà connu sous la forme basse densité),
- le polypropylène, peut-être à cause de sa cristallisation très spéciale avec formation de réseaux de lamelles entrecroisées les unes par les autres (phénomène de quadrite).

D'autres polymères stéréospécifiques pourraient avoir des applications très intéressantes :

— le polystyrène, avec un point de fusion très élevé ($\approx 210^\circ\text{C}$) mais une cinétique de cristallisation trop lente pour les procédés conventionnels ;

— le polybutène, avec d'excellentes propriétés mécaniques, mais un polymorphisme qui provoque une instabilité dimensionnelle après moulage ou extrusion classique ;

— le polyméthylpentène, avec une transparence exceptionnelle, mais une faible tenue au fluage.

Le développement industriel de tous ces produits passe par une bonne connaissance de leur cristallisation et l'adaptation de procédés de mise en forme à leurs cas particuliers.

Enfin, l'obtention de très hauts modules élastiques ouvre des perspectives d'avenir très importantes. C'est même dans ce domaine que les polymères peuvent effectivement prétendre dépasser les propriétés mécaniques des métaux, comme cela avait été imaginé, quelquefois *a priori*. Toutefois des progrès sont encore à réaliser dans cette voie :

— les fibres à haut module ont une faible tenue à la compression (car les chaînes ne sont pas réticulées latéralement, comme les protéines naturelles par la cystine),

— les propriétés ne sont bien sûr obtenues que dans une direction, et non pas dans les trois comme avec l'acier ; il faut donc élaborer des composites, avec des problèmes d'interfaces qui sont encore beaucoup moins bien résolus par l'industrie que par la nature (qui a d'ailleurs toujours renoncé à produire des structures macroscopiques à très haut module afin de conserver une certaine souplesse ! même dans les fibres les plus rigides comme celles du lin ou de la ramie).

— Il apparaît bien que la cristallisation des polymères contrôle les propriétés actuelles et futures de classes très importantes de matériaux utilisés dans l'industrie.

Bibliographie

- [1] TILL, P. H., *J. Polym. Sci.* **24** (1957) 301.
- [2] KELLER, A., *Philos. Mag.* **2** (1957) 1171.
- [3] FISCHER, E. W., *Z. Naturforsch.* **12a** (1957) 753.
- [4] Brevet Crown-Zellerbach, n° 769501 USA.
- [5] PENNINGS, IUPAC Symposium, preprint 216, Prague (1965).
- [6] KROTKINE, G., Thèse, Compiègne, nov. 1976.
- [7] CLARK, E. S., *SPE J.* **23** (1967) 46.
- [8] NAGASAWA, T., MATSUMURA, T., HOSHINO, S., KOBAYASHI, K., *Appl. Polym. Symp.* **20** (1973) 275, 295.
- [9] KELLER, A., MACHIN, M. J., *J. Macromol. Sci.* **B 1** (1967) 41.
- [10] CAPACCIO, G., WARD, I. M., *Polym. Eng. Sci.* **15** (1975) 219.
- [11] Brevets du Pont de Nemours (BF 1 599 980, DF 2 008 569, DF 2 010 753, DF 2 134 581, DF 2 134 582) années 1970 et 1972.
- [12] SERGENT, J.-Ph., Thèse, Strasbourg, juin 1977.