ÉTUDE SUR LA CRISTALLISATION ISOTHERME DU POLYÉTHYLÈNE

par

JEAN RABESIAKA
Maître-Assistant
à la Faculté des Sciences et des Techniques
de l'Université de Madagascar

Introduction (*)

Le problème de la cristallisation des hauts polymères a attiré l'attention de nombreux chercheurs au cours de ces dernières années (1). On peut mesurer quantitativement l'évolution progressive de l'organisation semi-cristalline par différentes techniques : Rayons X, spectrographie infra-rouge, densité et microscopie, mais il apparaît que les résultats obtenus dépendent beaucoup de la méthode utilisée. Certaines observations optiques : Rayons X (2), microscopie électronique (3, 12) et polarisante (3), diffusion de la lumière (4) et (6), ont mis en évidence la complexité de la structure semi-cristalline.

La plupart de ces travaux ne concernent cependant que la cristallisation isotherme d'un échantillon fondu ou surfondu, dans un domaine de températures de quelques degrés au-dessous de la température de fusion, bien que depuis quelques années la cristallisation à partir d'une solution diluée ait pris plus d'importance. Pour expliquer leurs résultats la plupart des auteurs se basent sur les concepts d'Avrami (5) dont la théorie est fondée sur le mécanisme de cristallisation des métaux fondus et semble difficilement applicable aux hauts polymères. En effet, nous montrerons que

(*) Ces recherches ont été effectuées au Centre de Recherches sur les Macromolécules de Strasbourg, sous la Direction de Monsieur le Professeur Charles Sadron.

l'application de cette théorie est limitée au stade initial de la cristallisation et qu'elle ne permet pas de rendre compte des cinétiques obtenues à partir de traitements thermiques plus complexes.

Pour remédier à cet état de chose, une étude détaillée des mécanismes de cristallisation en fonction du traitement thermique ainsi que de la cristallisation du polyéthylène à partir des solutions diluées ont été entreprises dans notre laboratoire. Nous avons également étudié l'influence de la mise en forme des échantillons sur les paramètres cinétiques ainsi que les différences entre les échantillons solides préparés industriellement et les monocristaux obtenus par précipitation à température constante.

Mais nous ne parlerons dans cet article que de la cristallisation des polymères solides (industriels et monocristaux) à partir d'un traitement thermique classique : la trempe « directe ».

Nous avons été amenés à un examen poussé des résultats expérimentaux et à formuler des expressions empiriques capables de rendre compte de la variation isotherme du volume spécifique engendré par l'organisation progressive du milieu.

Notre technique fondamentale a été la dilatométrie (mesure de la masse spécifique) ; nous avons pu améliorer la précision de nos mesures, ce qui nous a permis de donner dans ce travail quelques valeurs numériques afin qu'elles puissent servir de comparaison avec des résultats similaires obtenus dans d'autres laboratoires.

Cette étude est divisée en quatre parties :

— partie expérimentale,
— description phénoménologique de la cristallisation,
— discussion des résultats,
— interprétation du mécanisme de cristallisation.

PREMIÈRE PARTIE

PARTIE EXPÉRIMENTALE

A. — Matériaux

L'ensemble de nos travaux a été effectué sur deux échantillons de polyéthylène polymérisés sous basse pression :

Le Marlex 50 (échantillon M_1) fabriqué par le procédé de la Phillips Petroleum Company, et le Manolène (échantillon M_2) fabriqué par un procédé similaire par la Manufacture Normande de Polyéthylène.

Nous avons disposé d'échantillons originellement boudinés et dont les constantes moléculaires sont rassemblées dans le ta-

bleau 1 (Masse moléculaire : M_w ; taux de ramifications : $CH_3/100C$; cristallinité limite : x_m).

Nous avons été amenés à modifier l'état original des échantillons boudinés pour préparer :

a) Des films d'épaisseur e variable obtenus par compression uni-axe à 180° C. Nous désignerons ces échantillons par M_{2f} (e).

b) Des poudres dont la première est obtenue par précipitation sous atmosphère d'azote à 91°,6 C en partant d'une solution de faible concentration (1 % dans le xylène), et la seconde par précipitation lente (24 heures) entre 90° et 70°C. On appellera ces échantillons respectivement M_{2p} (c) et M_{2p} (l).

Les précipités ainsi obtenus ont été filtrés à la température de précipitation.

Ce mode de préparation produit un certain fractionnement du polymère M_2 comme l'indique également le tableau 1.

TABLEAU I

Echantillon	M_w	$CH_3/100$ C	Cristallinité limite : x_m
M_1	100.000	0,3 à 0,35	0,83
M_2	90.000	0,35 à 0,40	0,775
M_{2p}(c)	125.000	.....	0,83
M_{2p}(1)	104.000	.....	0,83

B. — Appareillage et mode opératoire

a) *Appareillage*

Parmi les différentes techniques que l'on peut envisager pour étudier les cinétiques de cristallisation, nous avons utilisé une méthode simple et précise : la mesure dilatométrique de la variation isotherme du volume des échantillons en fonction du temps. Nous avons pratiqué à cet effet un seul traitement thermique : la trempe « directe ».

1) *Dilatométrie.*

Cas des échantillons solides. — On évalue cette variation à l'aide d'un dilatomètre en pyrex à longue tige et à rodage normalisé du type Bekkedahl (7). Le réservoir de 1 cm de diamètre est soudé directement au capillaire. On l'incline à un angle légèrement inférieur à 90° par rapport à la direction du capillaire afin d'empêcher la remontée du polyéthylène fondu.

2) *Thermostats.*

Nous avons employé une batterie de thermostats à eau et à huile de silicone. Ils ont été utilisés entre 100° et 150° C et leur température a pû être maintenue constante à 0,02°C près grâce à l'utilisation d'un chauffage intermittent de 60 watts, placé au voisinage d'un thermomètre à contact Vertex.

Remarques.

L'appareil de remplissage et de dégazage, dont nous indiquerons ultérieurement l'usage, a été déjà décrit dans des travaux antérieurs (8).

b) Techniques de mesure dilatométrique

Polymère solide. — Le polymère est directement introduit par l'extrêmité ouverte du réservoir que l'on ferme par soudure au chalumeau. Le dilatomètre est alors placé sur l'appareil à dégazage où il reste plusieurs heures. On le remplit ensuite de mercure fraîchement distillé et on le porte dans des thermostats réglés à différentes températures.

Dans l'ensemble des dilatomètres utilisés pour l'étude des polymères solides, la section moyenne du capillaire et la masse m de l'échantillon ont été choisies de telle façon que le rapport s/m soit constant à 0,002 cm^2/g pour tous les échantillons. Grâce à ce choix préalable on peut comparer directement les variations du volume spécifique V en étudiant la variation de la hauteur h du niveau de mercure dans le capillaire pour tous les échantillons. On a ainsi :

$$\Delta V = \frac{s}{m} \Delta h \qquad (1)$$

C. — Techniques d'observation optique

a) Spectrographie infra-rouge

L'emploi du spectrophotomètre à double faisceau Perkin-Elmer, modèle 21, nous a permis de déterminer à 25° C les spectres I.R. des échantillons montés sous forme de film. On mesure le taux de ramification CH_3/100 C à partir de la bande d'absorption à 7,25 caractéristique du groupe CH_3 (9).

Nous avons trouvé CH_3/100 C = 0,35 à 0,4 pour le Manolène et 0,30 pour le Marlex 50.

b) Microscopie électronique

Outre les techniques de mesure et d'observation infra-rouge qui nous renseignent sur les propriétés moléculaires fondamentales des échantillons, nous avons procédé à quelques observations optiques pour l'examen des structures en lamelles récemment découvertes dans les polythènes (2).

En microscopie électronique, nos clichés ont été réalisés sur un appareil du type Siemens. Ils sont tout à fait analogues à ceux qui ont été publiés ailleurs (2, 11, 12) ; il est intéressant de signaler que les plaquettes les mieux formées sont obtenues par précipitation à 80° C d'une solution à 0,5 %.

c) Diffraction aux Rayons X

L'observation par diffraction des Rayons X aux petits angles de l'échantillon M_{2p} révèle l'existence d'une organisation dont la distance réticulaire est égale à 115 Å (T = 25° C). Cette distance est caractéristique d'un système organisé en lamelles et correspond aux résultats obtenus par d'autres auteurs travaillant dans les mêmes conditions de températures.

D. — Volume spécifique et cristallinité

Les mesures dilatométriques permettent de calculer le volume spécifique v des échantillons.

Nous avons utilisé ce paramètre pour représenter un certain nombre de nos résultats, mais nous avons également, dans certains cas, employé la notion de taux de cristallinité x définie, si l'on admet la juxtaposition idéale de deux fractions amorphe et cristalline par la relation :

$$x = \frac{V_l - V}{V_l - V_c} \qquad (2)$$

Dans cette expression, V_l est le volume spécifique du liquide surfondu, V_c le volume spécifique du cristal et V celui de l'échantillon.

Les valeurs de V_l et de Vc ne sont pas accessibles expérimentalement. Nous avons adoptés les valeurs proposées par Gubler et Kovacs (13) pour calculer le taux de cristallinité. Elles sont fournies respectivement par les équations :

$$V_l = 1{,}170 + 9 \times 10^{-4} \times (T - 25) \qquad (3)$$

$$C = 1{,}0255 + 3 \times 10^{-4} \times (T - 25) \qquad (4)$$

Les variations de x avec la température conduisent à la définition d'une température de fusion pour $x = 0$.

Cependant pour un même échantillon, x peut varier différemment avec. T suivant le traitement thermique appliqué. Il en résulte l'impossibilité de déterminer une température de fusion unique pour un polymère donné.

E. — Traitements thermiques

Trempe directe. — Les expériences et études que nous relatons ici concernent la cristallisation des échantillons fondus (polymères solides) après « trempe directe ».

Ce traitement thermique consiste à porter l'échantillon à une température T_0 nettement supérieure à sa température de fusion T_f pendant un temps t_0 puis à la refroidir brusquement à la température T où l'on observe la cristallisation isotherme. Le temps est compté à partir de l'instant où l'échantillon est porté à la température T.

Nous avons observé des variations dans la reproductibilité des résultats en modifiant les paramètres T_0, t_0, ce qui nous a amenés à une étude systématique de leur influence sur laquelle nous donnons des détails plus loin. Nous nous contentons de préciser ici le mode opératoire adopté : nous avons fixé les valeurs de T_0 et t_0 à 175° C et 10 minutes.

Dans ces conditions opératoires, nous avons observé une excellente reproductibilité des mesures faites entre 110° et 132°,5 pour les polymères solides, 75° et 100° C pour les polymères en solution.

DEUXIÈME PARTIE

DESCRIPTION PHÉNOMÈNOLOGIQUE DE LA CRISTALLISATION

A. — Influence des paramètres de la fusion

Il se révèle que T_0 et t_0 modifient légèrement la vitesse moyenne de cristallisation caractérisée par exemple par le temps $t_{0,5}$ nécessaire pour arriver à la moitié du taux cristallin limite x_m.

On a rassemblé dans le tableau II (p. 29), les variations de $t_{0,5}$ à 126° C pour le Manolène M_2 en fonction des valeurs de T_0 et t_0.

On y remarque que les valeurs de $t_{0,5}$ croissent d'autant plus que la température T_0 est plus élevée ou que la durée de fusion t_0 est plus longue. D'autre part, T_0 et t_0 ont une influence semblable

TABLEAU II

T_0°C	$t_{0,5}$ (heures)	t_0 (heures)	$t_{0,5}$ (heures)
150	1,2	0,16	0,81
175	1,24	1	0,84
200	1,26	15	0,94
240	1,28	26	0,97
250	1,32	87	1,02

pour tous les échantillons bien que la variation relative de $t_{0,5}$ soit généralement inférieure à celle observée avec l'échantillon M_2. De plus, pour le même échantillon, nous avons vérifié que $t_{0,5}$ augmente avec la température de cristallisation. L'explication de cette variation de $t_{0,5}$ est immédiate si l'on adopte les conceptions de Turnbull et Fisher (16) selon lesquelles la croissance des cristallites s'effectue nécessairement à partir des germes dont la taille est suffisamment grande pour que l'excès de leur énergie libre, par rapport au milieu liquide atteigne une certaine valeur critique calculable. Or, ces germes peuvent appartenir à deux catégories :

1° Ceux dus à des hétérogénéités difficilement destructibles, même à haute température (germes prédéterminés et hétérogènes).

2° Ceux qui se forment par association et au hasard à partir de la phase liquide à la température T de la cristallisation (germes sporadiques et homogènes).

L'accroissement de $t_{0,5}$ avec T_0 s'explique ainsi par la destruction d'un certain nombre de germes hétérogènes qui disparaissent lentement lorsqu'on augmente la température et la durée de fusion ; comme il s'agit probablement de germes de plus grande taille, l'importance de leur disparition est relativement plus grande lorsqu'on s'approche de la température de fusion limite. Toutefois, ces variations ne sont jamais très importantes et l'on peut en conclure que le nombre de germes hétérogènes présents dans nos échantillons est relativement petit par rapport à ceux qui résultent de la germination homogène.

B. — La cinétique de cristallisation primaire

La figure 1 (p. 30) représente les isothermes de cristallisation entre 110° et 131° C obtenus avec l'échantillon M_{2p} (c). Les courbes sont d'allure classique : la cristallisation ne débute qu'au bout d'un certain temps t_i ; elle est d'abord lente, s'accélère et redevient lente à la fin du processus.

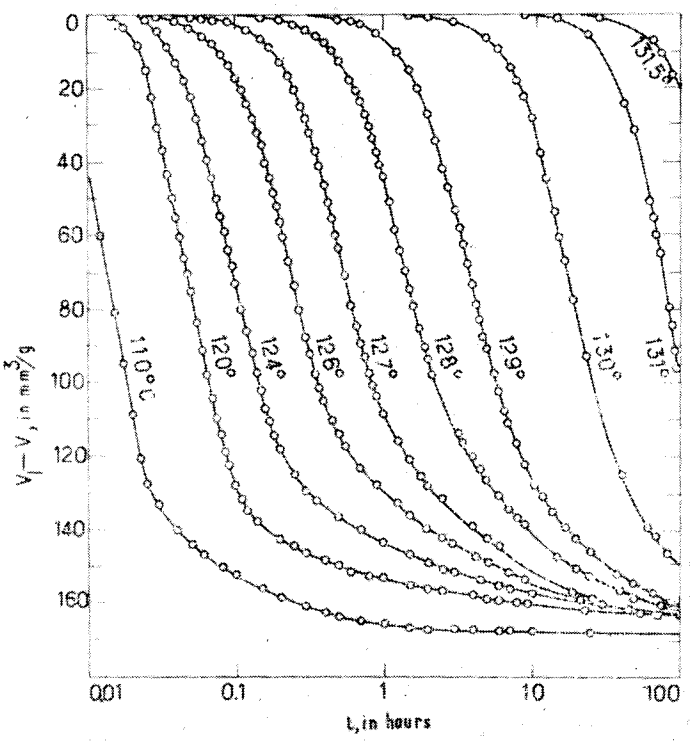

Figure 1. — Isothermes de cristallisation de la fraction M_{2p} (c) de Manolène

On remarquera que dans notre système de représentation, la superposition par translation le long de l'axe logarithmique du temps conduit à une courbe unique aux erreurs d'expérience près. Seule la fin du processus de cristallisation n'est pas rigoureusement superposable, ce qui semble dû à une légère variation de x_m avec la température. La superposition est encore meilleure si l'on représente les isothermes en fonction du taux de cristallinité x calculé d'après les formules (2) et (3). Cette superposition est particulièrement remarquable pour M_1 ; elle l'est moins pour M_2 et M_{2p} (c).

Cette superposition caractérise, d'après Mandelkern (17) les homopolymères presque linéaires. Pour Wood et Bekkedahl (18) elle prouve que la cristallisation se développe à partir d'une masse véritablement surfondue donc que la germination est homogène.

Afin de comparer les diverses cinétiques de cristallisation, nous avons représenté sur la figure 2 les isothermes obtenus à 126° C avec les échantillons M_1, M_2, M_{2p} (c) et M_{2p} (l). Il est intéressant de signaler la similitude des isothermes de M_{2p} (c) et M_{2p} (l) malgré leur différence de masse moléculaire.

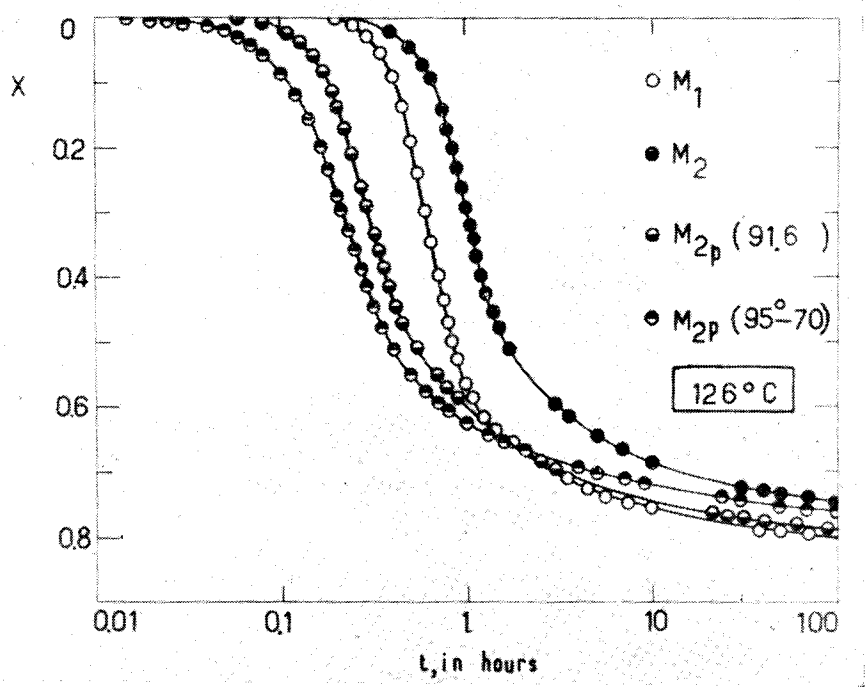

Figure 2. — Isothermes à 126° C de divers échantillons de Polyéthylène.

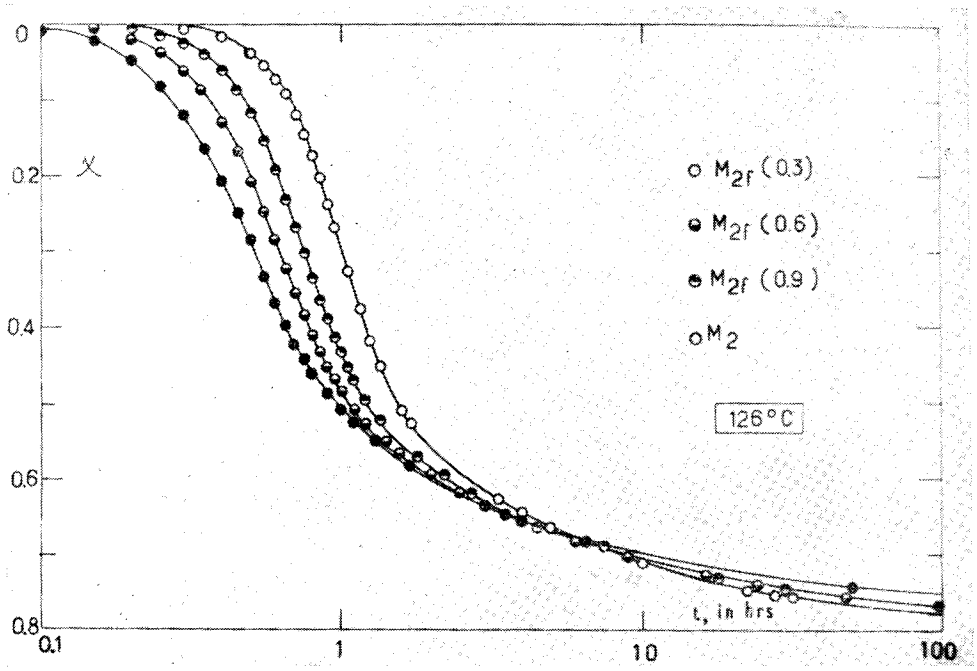

Figure 3. — Isothermes à 126° C de film de Manolène d'épaisseur variable.

D'autre part, pour montrer l'influence de l'épaisseur des films sur cette cinétique, on a porté sur la figure 3 les isothermes obtenues avec les échantillons M_2, M_{2f} (0,1), M_{2f} (0,6), M_{2f} (0,9) à 126° C.

b) Vitesse linéaire de cristallisation

La précision de nos expériences était suffisamment bonne pour qu'on puisse également représenter la vitesse de cristallisation définie par la relation :

$$u = \frac{dx}{dt} \qquad (5)$$

On obtient ainsi une famille de courbes quasiment symétriques par rapport au temps t où la vitesse passe par sa valeur maximum u_γ. Cette vitesse maximum décroît rapidement lorsqu'on s'approche de la température de fusion limite.

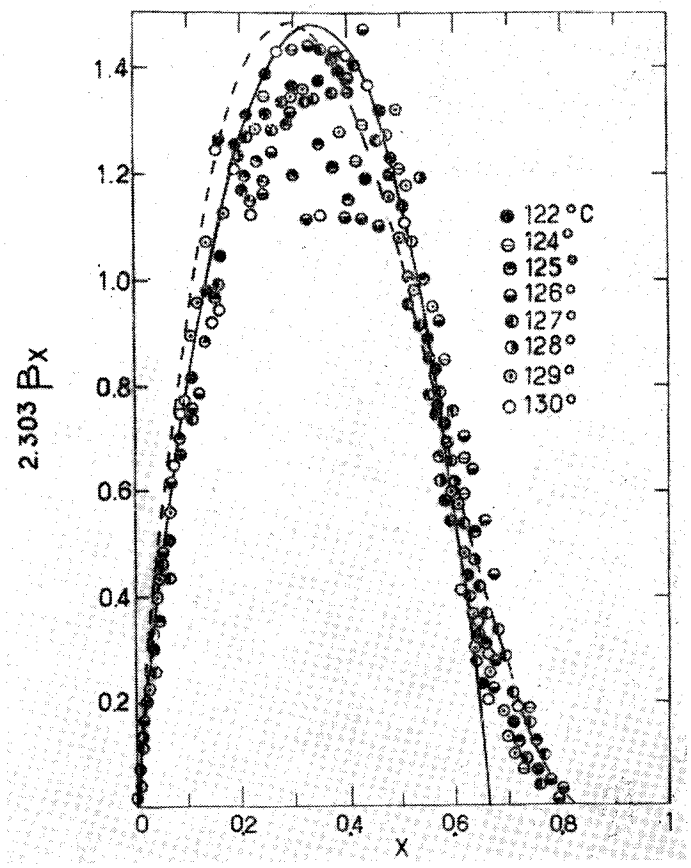

Figure 4. — Variation de la vitesse logarithmique de cristallisation avec la cristallinité. Marlex 50 — Trempe directe.

c) *Vitesse logarithmique de cristallisation*

On peut également caractériser une isotherme par la vitesse logarithmique de cristallisation définie en chaque point par l'équation :

$$\beta_x = \frac{dx}{dl\,n\,t} \quad \text{(ln : logarithme népérien).} \quad (6)$$

Nous pouvons relier facilement cette grandeur à la vitesse linéaire de cristallisation en écrivant :

$$\beta_x = ut \quad (7)$$

La figure 4 représente les variations de β_x en fonction de x pour les diverses isothermes de l'échantillon M_1. Cette vitesse logarithmique est nulle pour les deux valeurs extrêmes de la cristallinité, $x = o$ et $x = x_m$. Il serait de ce fait intéressant de pouvoir déterminer à partir de ces courbes la cristallinité limite x_m dont la valeur se situe aux environs de 0,8, pour les échantillons étudiés.

Les courbes sont en général symétriques jusqu'à une cristallinité x_{lr} et passent comme la vitesse linéaire par un maximum. La valeur de la vitesse logarithmique maximum $(\beta_x)_m$ et la valeur de la cristallinité correspondant à ce maximum varient d'un échantillon à l'autre.

TROISIÈME PARTIE

DISCUSSION DES RÉSULTATS

A. — La cristallisation primaire du polymère solide

On s'accorde généralement à considérer dans un processus de cristallisation isotherme à partir du polymère fondu trois étapes se suivant dans le temps.

1. La période d'induction apparente qui se termine au temps t_i pendant laquelle aucune cristallisation n'est observable.

2. La « cristallisation primaire » où l'on observe une variation notable de la cristallinité en fonction du temps, que nous arrêterons à une certaine valeur du taux de cristallinité x_{lr}.

3. La « cristallisation secondaire » ou réarrangement, seule maniteste à partir de x_{lr} mais dont on ne peut décider avec certitude si elle suit la cristallisation primaire ou si elle se manifeste conjointement à celle-ci.

Nous nous sommes donc proposés d'étudier ces trois mécanismes en insistant sur la détermination de la contribution apportée par le mécanisme de réarrangement au processus global. Nous avons également recherché l'influence de la mise en forme de l'échantillon sur les résultats obtenus.

1) *La période d'induction apparente*

Les valeurs des paramètres T_o et t_o que nous avons choisies permettent d'éliminer presque totalement la présence d'embryons cristallins hétérogènes dans la masse fondue. On admet (5) qu'ils sont formés dans ces conditions par le jeu des fluctuations thermiques. Pour pouvoir se développer, ces germes doivent avoir une dimension critique minima d'autant plus grande que la température est plus élevée. Leur période de formation est donc d'autant plus longue que T est plus proche de T_f ; c'est ce qui apparaît d'après les valeurs de t_i définies pour chaque isotherme.

Il faut remarquer cependant que le temps d'incubation des germes n'est qu'une fraction de t_i mesurée puisque celui-ci varie avec les procédés d'observation, mais on peut admettre que t_i traduit les variations relatives de la vitesse de germination. On peut définir avec précision le temps t_i en extrapolant à cristallinité nulle la tangente d'inflexion à la courbe d'équation $x = f(t)$. Pour tous nos échantillons on a constaté que les valeurs de t_i ainsi définies varient pour un même échantillon avec la température suivant la relation :

$$\log t_i = A + \frac{B}{\Delta T} \qquad (8)$$

où $\Delta T = T_f - T$ et A et B sont deux constantes.

Le tableau III donne la période d'induction apparente t_i à 126° C des échantillons M_{2f} (e) d'épaisseur variable et M_2.

TABLEAU III

Echantillons	M_{2f} (0,1)	M_{2f} 0,6	M_{2f} 0,9	M_2
t_i (heures)	0,22	0,31	0,41	0,60

On constate que ces valeurs croissent en même temps que l'épaisseur e de l'échantillon. On peut expliquer ce résultat de la façon suivante : lors du moulage par compression uniaxe des grains boudinés, il se produit dans le film une orientation privilégiée des

cristallites, orientation d'autant plus prononcée que la compression est plus forte, donc que e est plus faible. Si l'on admet :

1° que la structure ainsi formée n'est pas complètement détruite à T_o,

2° que la variation de la température de fusion limite de l'échantillon comprimé est faible et ne compense pas les variations de t_i qui sont notables, il est évident que les germes préorientés atteignent plus rapidement la taille critique nécessaire à leur croissance ultérieure et il en résulte que t_i diminue en même temps que e.

Ce résultat est en parfait accord avec celui de Buchdahl, Miller et Newman (3) qui attribuent la décroissance de t_i à l'accroissement du rapport s/v (s surface de l'échantillon comprimé de volume v) égal à 1/e. Pour ces auteurs, la diminution de t_i est due à un effet de surface qui facilite la nucléation. Les gradients de températures qui peuvent se développer à cette surface diminuent aussi t_i (18).

2) *La cristallisation primaire*

a) Application de la théorie d'Avrami :

Avrami (5) a élaboré une théorie générale de la cinétique de cristallisation des métaux à partir de la probabilité de formation des germes et la plupart des travaux (19), (20) qui ont appliqué cette théorie au cas des hauts polymères s'accordent à admettre qu'elle ne peut être utilisée que pour les échantillons parfaitement linéaires (15) ou, dans le cas de polymères usuels, dans une partie limitée de la courbe d'évolution.

D'après cette théorie, le taux de cristallinité x s'exprimera en fonction du temps t par la relation :

$$\frac{x}{x_m} = z_2 = 1 - \exp(-B\,t^n) \qquad (9)$$

où B et n sont des constantes indépendantes du temps et x_m représente la valeur limite de x atteinte à la fin de la cristallisation.

Si l'on porte $\log_{10} \log_{10} (1/1 - z_2)$ en fonction de $\log_{10} t$, l'équation d'Avrami conduit à une droite. Or, pour tous les échantillons étudiés, on obtient sur la figure 5 (p. 58), non pas une droite, mais une courbe assimilable à deux segments de droite. Pour le Marlex 50 (M_1) par exemple, l'exposant n égal à 4 au début de la cristallisation tend vers 0,25 en fin d'expérience.

L'application de cette théorie semble donc limitée ; aussi avons-nous cherché à utiliser une autre méthode pour rendre compte de nos résultats en analysant les vitesses de cristallisation.

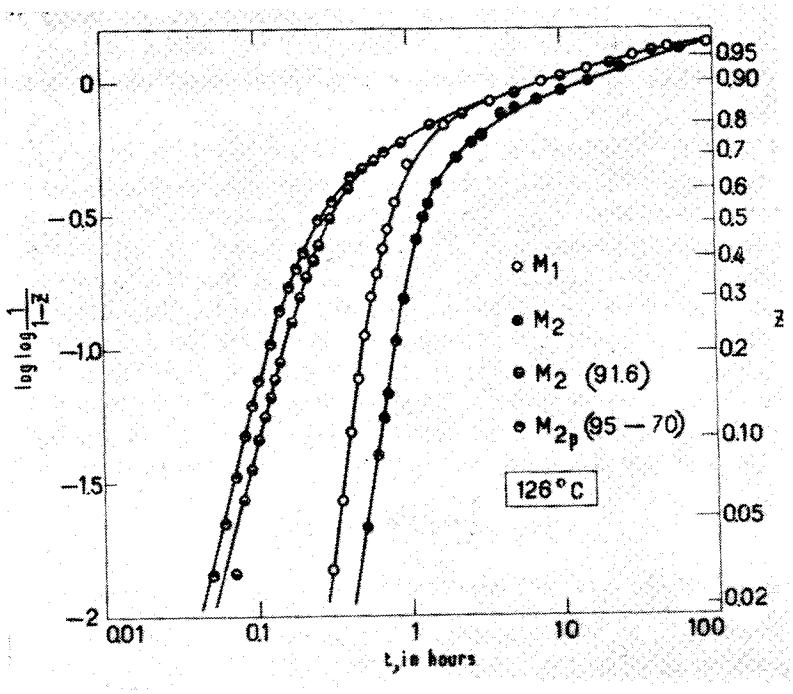

Figure 5. — Représentation d'après Avrami des isothermes à 126° C des échantillons M_1, M_2, M_{2p} (c) et M_{2p} (1).

b) Vitesse logarithmique de cristallisation. Equation des isothermes.

L'examen de la figure 4 montre qu'on peut décomposer la courbe $\beta_x(x)$ en deux portions : jusqu'à une valeur x_{1r}, les valeurs de β_x sont situées sur une parabole ; à partir de x_{1r}, elles se placent sur une courbe d'équation plus complexe.

La valeur x_{1r} de la cristallinité marque donc une discontinuité dans les valeurs de β_x, discontinuité qu'il est intéressant de rapprocher des résultats de Rybnikar (23). Ce dernier en effet, a constaté expérimentalement dans une isotherme de cristallisation l'apparition d'une discontinuité de volume séparant la cristallisation primaire de la cristallisation secondaire, discontinuité que nous n'avons pas observée dans nos expériences.

Vu l'allure parabolique de la première partie des courbes de la figure 4, elle peut être représentée par l'équation :

$$x = \frac{Kx}{x_r}(x_r - x) \qquad (10)$$

où xr correspond à une valeur double de celle pour laquelle

$$\beta_x = (\beta_x)_m.$$

Cette relation n'est vérifiée par l'expérience que jusqu'à x_{ir}.

Si l'on pose :

$$z = \frac{x}{x_r} \tag{11}$$

on a de même :

$$\beta_z = \frac{x}{x_r} = Kz\,(1 - z) \tag{12}$$

1) *Discussion de K.* — Il est intéressant de comparer l'expression (12) à l'équation d'Avrami en calculant

$$\beta_z = (\beta_z)_A = t\,dz/dt$$

à partir de la relation (9). La dérivation de l'équation (9) conduit à :

$$dz = \exp(-Bt^n)\quad(-n\,B\,t^{n-1})dt \tag{13}$$

la combinaison des équations (9) et (13) permet d'écrire :

$$(\beta_z)_A = n\,t^n(1 - z) \text{ or } t^n = \frac{1}{B}\ln\left(\frac{1}{1 - z}\right)$$

D'où :

$$(\beta_z)_A = n\,(1 - z)\,\ln\frac{1}{1 - z} \tag{14}$$

Pour les valeurs faibles de z, l'équation (14) est équivalente à :

$$(\beta_z)_A = nz\,(1 - z) \tag{15}$$

relation identique à (12), ce qui montre qu'au début du phénomène de cristallisation, K et n sont identiques.

2) *Equation de la cristallisation primaire.* — L'équation différentielle :

$$\frac{dz}{z\,(1 - z)} = K\,d\,(\ln t) \tag{16}$$

tirée de l'équation (12) s'intègre facilement ; on obtient :

$$\log\frac{z}{1 - z} = K\,\log\frac{t}{t_o} = \varnothing_1(z) \tag{17}$$

(où t_o est une constante d'intégration homogène à un temps), qui

est l'équation de la cristallisation primaire. Cette équation est tout à fait analogue à celle d'Austin et Rickett (24) (elle-même légèrement différente de l'équation d'Avrami) dont la théorie prévoit un deuxième mécanisme de réarrangement que nous discuterons dans l'étude de la cristallisation secondaire.

3) *Détermination du mécanisme de croissance.* — Il est intéressant de calculer la valeur maximum de βz que nous avons noté $(\beta z)m$ qui s'obtient en dérivant l'expression (12) :

$$\frac{d\beta_z}{dz} = K\ (1 - 2z) \qquad (18)$$

Cette relation s'annule pour $z = 1/2$ et on a alors :

$$(\beta_z)\,m = \frac{K}{4} \qquad (19)$$

La valeur de $z = 1/2$ correspondant à $(\beta_z)m$ est atteinte pour une valeur particulière du paramètre t_o de l'équation (17) qui n'est autre que le temps de mi-cristallisation primaire $t_{o,5}$.

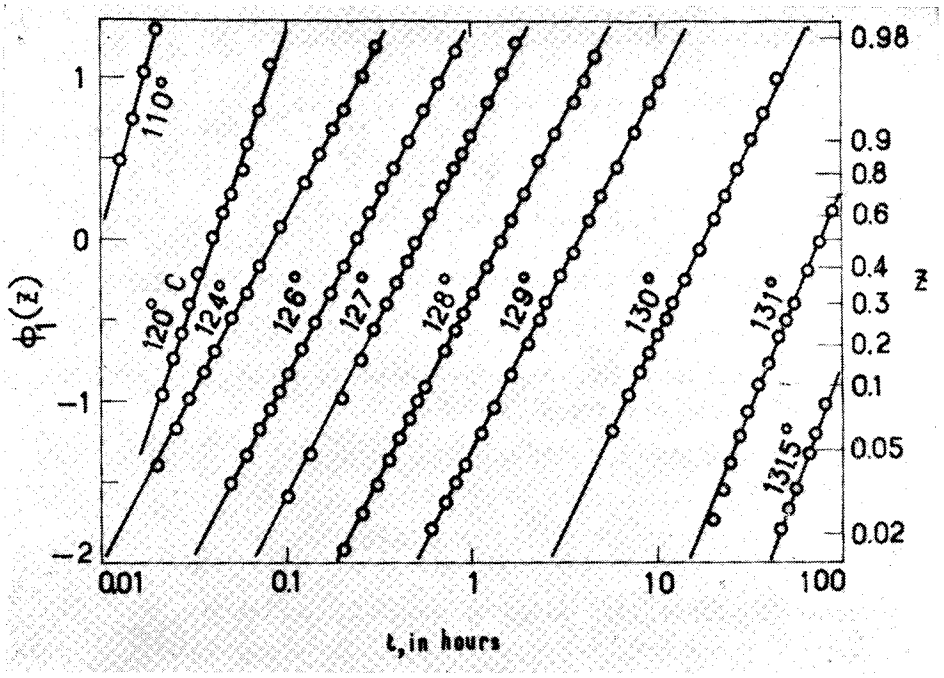

Figure 6. — Transformée des isothermes de la fraction M_{2p} (c) dans le système $\varnothing_1$ (z) = f (log t).

On notera donc que :

a) La mesure expérimentale de la tangente d'inflexion permet, d'après l'équation (19) de déterminer sans ambiguité le paramètre K.

b) Ce paramètre n'est autre que la pente des droites d'équation $\varnothing_1(z) = K\log_{10} \frac{z}{1-z}$ quand on représente $\log_{10} z/1 - z$ en fonction de $\log_{10} t/t_o$ de la figure 6 (M_{2p} (c)).

Nous avons rassemblé dans le tableau IV les valeurs de K relatives à l'isotherme de 126° C déterminées par les méthodes (a) et (b) ainsi que celles de n tirées des pentes initiales de la figure 5.

Nous avons :

TABLEAU IV

Echantillons	n	x_r	a	K (a)	K (b)
M_1	4,02	0,670	0,8	3,88	3,90
M_2	3,28	0,620	0,8	3,33	3,40
M_{2p} (c)	2,2	0,670	0,8	2,40	2,25

Pour l'ensemble des échantillons, la pente de la tangente d'inflexion varie légèrement avec la température et passe par un maximum aux environs de 126,5° C. Pourtant cette variation est faible pour le Marlex 50 (M_1) car elle ne s'écarte que de 2% de sa valeur moyenne ($K = 4$). La variation est plus importante pour les échantillons M_2 et M_{2p} (c) puisque l'on a : $2,9 < K < 3,3$ (M_1) et $1,2 < K < 2,4$ pour M_{2p} (c).

c) *Vitesse linéaire de cristallisation.*

Vitesse maximum. Autre méthode de détermination de K.

Par définition : $u = \frac{dz}{dt} = B\frac{z}{t}$

La vitesse u varie donc en fonction de z suivant l'équation :

$$u = \frac{dz}{dt} = \frac{K}{t} z(1 - z) \qquad (20)$$

et passe par un maximum pour :

$$\frac{d^2z}{dt^2} = 0, \text{ c'est-à-dire :}$$

$$K\left[-\frac{z}{t^2}(1-z) + \frac{1}{t}(1-2z)\frac{dz}{dt}\right] = 0 \qquad (21)$$

En portant (20) dans (21), on obteint :

$$\frac{K}{t}\frac{dz}{dt}\left[-\frac{1}{K}+1-2z\right]=0 \qquad (22)$$

expression qui s'annule pour :

$$z=\frac{K-1}{2K} \qquad (23)$$

Si nous désignons par t_γ le temps au bout duquel u atteint son maximum u_γ, en portant (23) dans (20), on obtient :

$$u_\gamma\, t_\gamma=\frac{K^2-1}{4K}=p \qquad (24)$$

le produit $u_\gamma\, t_\gamma$ est donc un paramètre qui ne dépend que de la nature géométrique du processus de la croissance et est indépendant de la température. Ce produit est nul pour $K = 1$ et reste inférieur à 1 pour les valeurs de K inférieures à 4.

On peut déterminer t_γ avec précision. En effet, bien que les points expérimentaux soient assez dispersés, on peut facilement tracer les tangentes d'inflexion des deux branches de la courbe : elles se coupent à celle de z_γ et de v_γ. On peut dès lors calculer K à partir de l'équation (23).

Nous avons porté dans le tableau V les valeurs calculées par cette méthode.

On a rassemblé enfin dans le tableau VI les valeurs expérimentales de t_γ et du produit $p_{exp} = u_\gamma . t_\gamma$. On peut calculer aussi théoriquement le produit $u_\gamma . t_\gamma = p_{thé}$ à partir de l'équation (24) ; en adoptant pour K des valeurs moyennes de 4 (M_1), 3 (M_2) et 2 (M_{2p} (c)) on obtient ainsi : $p_{thé} = 0{,}9375$ (M_1), 0,666 (M_2) et 0,375 (M_{2p}).

La comparaison des valeurs p_{exp} et $p_{thé}$ montre un accord généralement satisfaisant dont on peut déduire que les valeurs expérimentales de K pour nos différents échantillons sont effectivement voisines de 4 (M_1), 3 (M_2) et 2 (M_{2p} (c)).

TABLEAU V

Echantillons	t (125°C)	z	K
M_1	12,2	0,372	3,92
M_2	21,3	0,345	3,23
M_{2p} (c)	5,0	0,286	2,41

TABLEAU VI

	Echantillons M_1		Echantillons M_2		Echantillons M_{2p} (c)	
T°C	t (min)	P_{exp}	t (min)	P_{exp}	t (min)	P_{exp}
124	6,2	0,920	9,26	0,48	3,6	0,34
125	12,2	0,870	21,3	0,60	5,0	0,32
126	33,1	0,925	54,6	0,57	10,5	0,34
127	73,8	0,930	168	0,62	18,75	0,34
128	180	0,930	540	0,53	51,4	0,29
129	636	0,915	1620	0,55	385,0	0,28
130	2400	0,930	3150	0,62	.....	....

B. — La cristallisation secondaire

A partir de x_{1r} la courbe β_x (x) s'écarte de la parabole d'équation 14. Nous avons déjà attribué ce fait à la manifestation du processus de cristallisation secondaire.

1) Il est intéressant de calculer la contribution de ce mécanisme au phénomène global représenté par les isothermes des figures 1, 2 et 3 : nous l'avons fait sur toute la longueur des isothermes en évaluant la différence entre les valeurs théoriques calculées d'après $\varnothing_1$ (z) et les valeurs expérimentales. Nous avons représenté ces différences en fonction du logarithme du temps d'observation et constaté que la contribution ψ_2 (z_2) du mécanisme de réarrangement au processus global est une fonction hyperbolique de z_2, soit :

$$\psi_2 (z) = \frac{z_2}{1 - z_2} \tag{25}$$

en posant :

$$z_2 = \frac{x}{x_m}$$

On pourra donc écrire pour le phénomène global :

$$K \ln \frac{t}{t_o} = \varnothing_1 (z) + \psi_2 (z_2) = \ln \frac{z}{1 - z} + \frac{z_2}{1 - z_2} \tag{26}$$

$$\text{En posant : } z_2 = \frac{x_r}{x_m} z = \frac{z}{a} \text{ où } a = \frac{x_m}{x_r} \tag{27}$$

on obtient :

$$K \ln \frac{t}{t_0} = \ln \frac{z}{1 - z} + \frac{z}{a - z} = \varnothing (z) \tag{28}$$

Cette équation est extrêmement proche de l'équation générale de la recristallisation du polyéthylène linéaire ou ramifié proposée par Gubler (22).

Remarquons que notre analyse des résultats postule la possibilité de séparer les deux types de cristallisation primaire et secondaire. Il est intéressant de remarquer que l'hypothèse de la coexistence des deux mécanismes permet de traiter l'ensemble du phénomène par l'équation (28).

En résumé on notera que la relation d'Avrami appliquée à la cristallisation globale du polyéthylène fondu est loin de la réalité ; celle d'Austin et Rickett rend compte très correctement du phénomène de cristallisation primaire et celle de Gubler rend compte de la cristallisation secondaire.

QUATRIÈME PARTIE
INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

1. *Vitesse de germination*

Nous avons vérifié la constance du produit, $u_\gamma\ t_\gamma = p$. Or, on peut admettre avec Flory et Mac Intyre (26) que la vitesse linéaire u du processus global reflète la vitesse de croissance G des unités cristallines. D'autre part, la superposition des isothermes permet d'assimiler à une constante près le temps t_γ correspondant à la vitesse u_γ, au temps t_i ; or ce dernier n'est autre que l'inverse de la vitesse de formation des germes cristallins N.

On peut alors écrire l'équation (24) sous la forme :

$$u_\gamma t_\gamma = \frac{u_\gamma}{\frac{1}{t_\gamma}} = \frac{G}{N} \qquad (29)$$

Cette relation traduit l'hypothèse fondamentale d'Avrami suivant laquelle le domaine de température étudié est un domaine isocinétique où les facteurs qui gouvernenet la nucléation et la croissance des noyaux sont semblables.

2. *Mécanismes de cristallisation primaire et secondaire*

a) *Marlex* 50.

D'après Avrami (5), la valeur $K = 4$ est l'indice d'une croissance sphérulitique tridimensionnelle à partir de germes apparaissant sporadiquement dans le temps et dont la vitesse radiale est linéaire.

Or, cette valeur correspond précisément à la cristallisation primaire. A la fin de ce processus, nous avons donc une structure sphérulitique imparfaite, et nous attribuons la cristallisation secondaire à un réarrangement de cette structure pour tendre vers un état de perfection accrue.

La valeur $K = 3$ caractéristique de ce deuxième phénomène implique deux possibilités : soit une croissance tridimensionnelle prédéterminée, soit une croissance lamellaire sporadique. Il est évident que la croissance ne peut plus être tridimensionnelle puiqu'on admet qu'à la fin du processus de cristallisation primaire les sphérulites sont en contact les uns avec les autres. On est donc obligé d'envisager une nucléation sporadique parfaitement explicable d'après nous, si l'on suppose que les irrégularités et autres défauts cristallins des sphérulites formés catalysant l'apparition de nouveaux germes. Il en résulte que la cristallisation secondaire entraîne la fixation de matériaux cristallins supplémentaires en lamelles à la périphérie des sphérulites.

Le fait que la vitesse linéaire de cristallisation primaire passe par une valeur maximum est en accord avec les travaux de Stein (27) selon lesquels, lors de la croissance des sphérulites l'espacement observé entre les anneaux caractéristiques de ce type de structure passe également par un maximum atteint pour un même $\Delta T = T_f - T$ au bout d'un temps identique à notre t_γ.

b) *Manolène* :

La valeur de K comprise entre 3 et 4 implique une croissance sphérulitique à partir d'un processus de nucléation hétérogène (ou prédéterminée) au cours du temps. La cristallisation secondaire est manifestement relativement plus importante que pour le Marlex 50, ce qui conduit d'après notre hypothèse, à une organisation sphérulitique moins parfaite à la fin de la cristallisation primaire. Cette imperfection est dûe aux traces d'impuretés du produit brut qui nous est fourni.

Ce résultat est en parfait accord avec l'hypothèse de l'influence des paramètres de la fusion plus manifeste pour la Manolène que pour le Marlex 50 et le nombre de germes présents à T_0 est plus élevée pour le Manolène que pour le Marlex 50.

3. *Cas du Manolène précipité*

La valeur $K = 2{,}2$ postule une croissance lamellaire hétérogène qui implique une germination prédéterminée montrant que les lamelles formées lors de la précipitation ne sont pas toutes fondues à T_0.

Il en résulte cette constatation importante : A partir de la masse fondue on peut effectivement obtenir une structure lamellaire ceci bien entendu à condition de partir de monocristaux. Ce résultat est en accord avec celui de Geil (11) car d'après les travaux de cet auteur, si on impose à un échantillon des recuits à température de plus en plus élevée, la structure lamellaire ne disparaît pas mais le traitement a pour effet d'augmenter la hauteur des lamelles.

Il semble cependant difficile d'extrapoler ces résultats au cas général du polymère fondu parce que si l'on part de monocristaux, les noyaux prédéterminés qui subsistent ont déjà une forme repliée qui implique préférentiellement une croissance ultérieure en lamelles.

CONCLUSION

Nous avons entrepris dans ce travail une étude de cinétiques de cristallisation du polyéthylène basée sur un grand nombre d'observations expérimentales.

Nous avons étudié successivement :

1° La cristallisation primaire influencée par la mise en forme des échantillons. Ce processus se termine par une valeur x_{1r} (caractérisé par une discontinuité de Bx) valeur dont nous avons pu donner une méthode de calcul.

2° La cristallisation secondaire est intimement liée à la perfection des structures organisées formées lors de la cristallisation primaire. Cette cristallisation se poursuit jusqu'à une valeur limite x_m de la cristallinité.

BIBLIOGRAPHIE

1. Mandelkern (L.). — *Chem. Revs.*, 56, 903 (1956).
2. Keller (A.) et O'Connor (A.). — *Disc. Farad. Soc.*, 25, 114 (1958). Keller (A.). — *Phil. Mag.*, 2, 1171 (1957).
3. Buchdahl (R.), Miller (R. L.) et Newman (S.). — *J. Pol. Sci.*, 36, 215 (1959).
4. Keane (J. J.) et Stein (R. S.). — *J. Pol. Sci.*, 20, 327 (1956).
5. Avrami (M.). — *J. Chem. Phys.*, 7, 1103 (1939) ; 8, 212 (1940), 9, 177 (1941).
6. Reiss (C). — Thèse 3e cycle, Université de Strasbourg, déc. 1960.
7. Bekkedahl (N.). — *J. Research Nat. Bur. St.*, 43, 371 (1949).
8. Kovacs (A. J.). — Thèse Université Paris (1954).
9. Cross (L. J.), Richards (R. B.) et Willis (H. A.). — *Dis. Far. Soc.*, 9, 235 (1960).

10. BRYANT (W. M. D.) et VOTER (R. C.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 6113, (1953).
11. STATTON (W. O.) et GEIL (P. H.). — *J. Appl. Pol. Sc.*, 3, 357 (1960).
12. RANBY (B. G.) MOREHEAD (F. F.) et WALTER (N. M.). — *J. Pol. Sc.*, 44, 349 (1960).
13. GUBLER (M. G.) et KOVACS (A. J.). — *J. Pol. Sc.*, 34, 551 (1959).
14. SWAN (P. R.). — *J. Pol. Sc.*, 42, 525 (1960).
15. GUBLER (M. G.). — Thèse, Université de Strasbourg, févr. (1961).
16. TURNBULL (D.) et FISHER (J. C.). — *J. Chem. Phys.*, 17, 71 (1949).
17. MANDELKERN (L.). — *Rapport* 4491 *du Nat. Bur. St.*, (1956).
18. WOOD (L. A.) et BEKKEDAHL (N.). — *J. Appl. Phys.*, 17, 362 (1946).
19. BARRIAULT (J.) et GRONHOLZ (L. F.). — *J. Pol. Sc.*, 18, 393 (1955).
20. SIMHA (R.). — *Advances in Colloid Sciences*, 2, 84 (1946).
21. MORGAN (L. B), KELLER (A.) et LESTER (G. R.). — *Trans. Roy. Soc.* (London), 247, 23 (1954).
22. GUBLER (M. G.) et KOVACS (A. J.). — *J. Pol. Sc.* (sous presse).
23. RYBNIKAR (F.). — *J. Pol. Sc.*, 44, 517 (1960).
24. AUSTIN (J. B.) et RICKET (R. L.). — *Metals. Techni*, sept. (1938).
25. MANDELKERN. — *Cinétique de cristallisation des hauts-polymères.* Imprimé par la Soc. Plas. Eng. 151 (1959).
26. FLORY (P. J.) et MC INTYRE (A. D.). — *J. Pol. Sci.*, 18, 592 (1955).
27. KEANE (J. J.), NORRIS (F. H.) et STEIN (R. S.). — *J. Pol. Sci.*, 20, 209 (1956).
KEANE (J. J.), STEIN (R. S.). — *J. Pol. Sci.*, 20, 327 (1956).
28. RANBY (R. G.), MOREHEAD (F. F.) et WALTER (N. M.). — *J. Pol. Sci.*, 44, 349 (1960).
29. MANDELKERN (L.) QUINN jr (F. A.) et FLORY (P. J.). — *J. Appl. Phys.*, 25, 830 (1954).
30. CLAVER (G. C.), BUCHDAHL (R.). — *J. Polym. Sci.*, 43, 582 (1960).