

Thermodynamique et cinétiques de la cristallisation des polymères

Dans la même collection

Matériaux sous surveillance

Spécification et contrôle de la qualité (2021)

PERDIJON J.

Structure et morphologie des polymères

De la macromolécule au sphérolite (2020)

HAUDIN J.-M.

Extrusion réactive

Des aspects fondamentaux aux développements industriels (2019)

CASSAGNAU P., BOUNOR-LEGARE V., coord.

Ingénierie de la structure des produits alimentaires (2019)

ALMEIDA G., PANOUILLE M., coord.

Composites polymères et fibres lignocellulosiques

Propriétés, transformation et caractérisation (2017)

BERZIN F., coord.

Mécanique des solides indéformables (2014)

BOUZIDI R., LE VAN A., THOMAS J.-C.

Systèmes diphasiques

Éléments fondamentaux et applications industrielles (2014)

WOILLIEZ J.

Jean-Marc Haudin

Thermodynamique et cinétiques de la cristallisation des polymères

L*avoisier*
hermes

Collection
Sciences et ingénierie des matériaux

dirigée par Bruno Vergnes

Directeur de recherches émérite, Mines Paris – PSL
CEMEF – Sophia Antipolis

Direction éditoriale : Jean-Marc Bocabeille

Mises en pages : Nord Compo

Pour plus d'informations sur nos publications :



newsletters.lavoisier.fr/9782746249516

© Lavoisier, 2023

ISBN : 978-2-7462-4951-6

Sommaire

Préface	XV
Avant-propos	XVII
Remerciements	XIX
Abréviations et acronymes	XXI

Chapitre 1

Thermodynamique de la cristallisation et de la fusion. Application aux polymères

1. Équilibre et évolution des systèmes	1
<hr/>	
1.1. Formalisme thermodynamique	1
1.2. Transitions de phase : cristallisation et fusion	2
1.3. Température d'équilibre thermodynamique cristal-liquide	3
2. Le rôle des énergies de surface	5
<hr/>	

3. Fusion des cristaux	7
3.1. Généralités	7
3.2. Fusion des cristaux polymères	8
4. Conclusion	10

Chapitre 2

Théorie classique de la germination

1. Introduction : le concept de germination	13
2. Germination homogène : le germe sphérique	14
2.1. Notion de germe critique	14
2.2. Vitesse de germination	17
2.3. Ordres de grandeur	21
3. Germination hétérogène sur un substrat plan	22
4. Conclusion	25

Chapitre 3

Germination des cristaux polymères

1. Germination homogène	35
1.1. Forme des germes	35
1.2. Germe critique	36
1.3. Nature de la surface d'extrémité	38
1.4. Vitesse de germination	42

2. Germination hétérogène	45
2.1. Germination hétérogène sur un substrat plan.....	46
2.2. Germination hétérogène sur un substrat à marche.....	48
2.3. Approche séquentielle.....	49
2.4. Applications.....	51
3. Conclusions et aspects complémentaires	53
3.1. L'approche de Okada et Hikosaka (2013).....	54
3.2. La théorie de Larson et Garside (1986).....	55
3.3. Caractérisation des premiers stades de la germination.....	56

Chapitre 4

Croissance des cristaux polymères	63
1. Introduction : les faits expérimentaux	63
1.1. Morphologie lamellaire.....	63
1.2. Nécessité d'une surfusion pour la croissance.....	64
2. Hypothèses sur les mécanismes de la croissance des cristaux polymères	65
2.1. Croissance des cristaux de petites molécules.....	65
2.2. Croissance des cristaux polymères par les faces latérales.....	66
2.3. Nécessité du phénomène de germination secondaire pour la croissance des cristaux polymères.....	67
3. Théorie cinétique de la croissance des cristaux polymères	68
3.1. Formalisme du mécanisme séquentiel.....	69
3.2. Longueurs des germes secondaires.....	71
3.3. Germination cristalline avec adsorption.....	73

3.4. Vitesse de croissance des cristaux	76
3.5. Applications	78
4. Conclusion	80

Chapitre 5

Cinétique globale de cristallisation. Les approches d'Avrami et d'Evans

1. Introduction : le concept de cinétique globale	83
<hr/>	
2. Relations générales. La première approche d'Avrami (1939)	85
<hr/>	
2.1. Germination	85
2.2. Cinétique globale	87
3. Répartition uniforme des germes. La deuxième approche d'Avrami (1940)	89
<hr/>	
3.1. L'hypothèse d'une répartition uniforme de germes.....	89
3.2. Rappel des hypothèses et notations.....	90
3.3. Calcul de la fraction transformée étendue	91
3.4. Relations entre grandeurs fictives et grandeurs réelles.....	91
4. L'approche d'Evans (1945)	92
<hr/>	
4.1. Formulation générale.....	92
4.2. Comparaison entre les approches d'Avrami et d'Evans.....	93
4.3. Calcul de l'espérance mathématique $E(t)$	94
5. Cas particuliers de germination	94
<hr/>	
5.1. Expressions générales.....	94
5.2. Cas isotherme. Influence du mode de croissance	95

6. L'hypothèse isocinétique	96
6.1. Expression générale de la fraction transformée étendue	96
6.2. Cas particuliers de germination	97
7. Systèmes d'équations différentielles	99
7.1. Les équations de Schneider <i>et al.</i> (1988)	100
7.2. Les équations de Haudin et Chenot (2004)	100
7.3. Les équations de Berezhiani (2011)	102
8. Conclusions	103

Chapitre 6

Traitement pratique des cinétiques de cristallisation isotherme ou anisotherme

1. Introduction. Démarche générale	113
2. Les approches d'Ozawa et de Nakamura	114
2.1. Établissement de la loi d'Ozawa (1971)	114
2.2. Utilisation de l'hypothèse isocinétique	116
2.3. Généralisation de la loi d'Ozawa au cas d'une histoire thermique quelconque	116
2.4. L'équation de Nakamura	117
3. Détermination des paramètres des lois cinétiques	118
3.1. Formulation générale	118
3.2. Formulations simplifiées	122

4. Autres approches de la cristallisation anisotherme	129
4.1. Utilisation de la formulation isotherme d'Avrami pour traiter la cristallisation anisotherme	129
4.2. Approches de type cinétique de réaction chimique.....	131
5. Le traitement de la cristallisation secondaire	133
5.1. Les phénomènes physiques.....	133
5.2. Combinaison de deux cinétiques globales.....	134
5.3. Épaississement des lamelles cristallines.....	136
6. Conclusions	137

Chapitre 7

Cinétique globale de cristallisation dans un milieu confiné. Les approches d'Avrami et d'Evans

1. Application de la théorie d'Avrami à la cristallisation dans un milieu confiné	145
1.1. Rappel de la formulation dans un milieu infini. Extension à un milieu confiné	145
1.2. Expressions géométriques de base	146
1.3. Calcul de la fraction volumique transformée étendue $\tilde{\alpha}(t)$ dans un volume confiné. Expressions générales.....	150
1.4. Calcul de la fraction volumique transformée étendue $\tilde{\alpha}(t)$ dans un volume confiné. Conditions isothermes.....	151
1.5. Formulation différentielle.....	155
2. Application de la théorie d'Evans à la cristallisation dans un milieu confiné	157
2.1. Rappel de la formulation dans un milieu infini. Extension à un milieu confiné	157

2.2. Expressions géométriques de base	158
2.3. Calcul de l'espérance mathématique locale $E(x,t)$ dans un volume confiné. Conditions isothermes.....	159
2.4. Exemple d'application	162
2.5. Comparaison avec l'approche d'Avrami	162
2.6. Généralisations.....	164
3. Conclusions	169

Chapitre 8

Le traitement de la transcristallinité

1. Introduction : le concept de transcristallinité	179
2. Étude de la transcristallinité dans des expériences de calorimétrie	180
2.1. Résultats expérimentaux.....	181
2.2. Interprétation à l'aide de la simulation numérique	183
3. Méthodes originales de détermination de certains paramètres de cristallisation	185
3.1. Principes des méthodes	185
3.2. Application au PEHD (Billon <i>et al.</i> , 2002b).....	185
3.3. Application au PA 66 (Freire <i>et al.</i> , 2019).....	188
4. Modélisation des cinétiques globales de cristallisation	191
4.1. L'approche d'Evans.....	191
4.2. L'approche d'Avrami	197
5. Conclusions	204

Chapitre 9

Caractère universel et théorie générale de la cristallisation sphérolitique

1. Histoire des sphérolites	207
<hr/>	
1.1. Fossile et sphérolite.....	207
1.2. Les sphérolites en Minéralogie et Pétrographie.....	208
1.3. Vers la notion de morphologie sphérolitique.....	209
1.4. Le sphérolite, concept universel	210
1.5. De nos jours	212
2. Caractéristiques des sphérolites	212
<hr/>	
2.1. Aspect fibreux	213
2.2. Caractérisation de la texture sphérolitique.....	213
2.3. Branchements	214
2.4. Torsade des fibres.....	214
2.5. Développement des sphérolites.....	215
2.6. Vers une théorie générale de la cristallisation sphérolitique	215
3. La théorie de Keith et Padden ou le rôle des impuretés dans la cristallisation sphérolitique	216
<hr/>	
3.1. Solidification dirigée (ou forcée) d'un alliage métallique.....	216
3.2. Surfusion chimique. Cristallisation cellulaire.....	218
3.3. De la cristallisation cellulaire à la croissance sphérolitique.....	220
3.4. Analyse critique.....	221
4. Modèles dérivés de la théorie de Keith et Padden	222
<hr/>	
4.1. La théorie de Goldenfeld	222
4.2. L'approche de Toda.....	225

5. Conditions thermodynamiques de la croissance sphérolitique	227
6. Modélisation par champ de phase de la cristallisation sphérolitique	228
7. Conclusion	230

Préface

Le Centre de Mise en Forme des Matériaux de l'École des Mines de Paris (CEMEF) a été créé en 1974, avec deux groupes de recherche dédiés aux polymères :

- le groupe EVE (Écoulements ViscoÉlastiques), d'abord piloté par Pierre Avenas, puis par Jean-François Agassant ;
- le groupe CES (ce qui signifiait à l'origine Cristallisation sous Écoulement ou Statique, puis est devenu Cristallisation et Études Structurales), sous la responsabilité de Jean-Marc Haudin.

Au-delà de ses activités de recherche, un des objectifs du jeune CEMEF était d'offrir à l'industrie des séminaires de formation continue d'une semaine sur des sujets pointus. Ainsi, le groupe de Jean-Marc organisa son premier séminaire industriel sur la Cristallisation des Polymères en 1975, puis un second sur la Cristallisation et la Mise en Forme des Polymères en 1978. Ces deux séminaires produisirent des centaines de pages de photocopiés. Alors que le groupe EVE réussit à valoriser les photocopiés de ses séminaires sous forme de livres (*La Mise en Forme des Matières Plastiques*, trois éditions en 1982, 1986, 1996, puis *La Mise en Forme des Polymères, Approche thermomécanique de la Plasturgie*, en 2014, toutes éditées chez Lavoisier), ce ne fut pas le cas pour le groupe CES. Une des raisons était sans doute la diversité des sujets abordés qui rendait difficile une synthèse en un seul volume.

Un premier ouvrage, publié en 2020 dans la même collection et intitulé *Structure et morphologie des polymères. De la macromolécule au sphérolite*, a réparé en partie ce manque. Pour éviter l'écueil signalé ci-dessus, il se concentrait sur la structure et la morphologie des polymères semi-cristallins, en décrivant leur construction, de l'atome au sphérolite.

Ce nouveau livre est le complément utile du premier. Il présente les modèles théoriques qui permettent d'expliquer le développement de la cristallinité et des morphologies cristallines. Les chapitres sur la thermodynamique de la cristallisation et de la fusion, la théorie classique de la germination, la germination et la croissance des cristaux polymères et la cristallisation sphérolitique ont pour base les séminaires originels, mais les sujets ont été largement revisités à la lumière des travaux publiés depuis cette époque. Ainsi, on simule maintenant la germination par Dynamique Moléculaire et la croissance des sphérolites par des méthodes de champ de phase.

Une partie importante de l'ouvrage, soit quatre chapitres, concerne le concept de cinétique globale de cristallisation. Les lois d'Avrami et d'Evans sont démontrées de façon rigoureuse et détaillée, y compris sous leur forme différentielle la plus récente. La théorie d'Avrami-Evans est appliquée à l'étude pratique de problèmes où la température est le paramètre prépondérant, qu'elle soit constante (cristallisation isotherme) ou variable (cristallisation anisotherme). La cristallisation dans un film mince, avec une éventuelle germination de surface conduisant à la transcristallinité, peut être traitée en modifiant l'approche d'Avrami ou d'Evans. Le CEMEF s'est intéressé au problème dès les années 1980 et a publié un certain nombre d'articles faisant référence, entre 1984 et 2017, ce qui montre une belle continuité dans la démarche scientifique. L'ouvrage en présente une synthèse pédagogique. Finalement, ces différents apports conduisent à un ensemble harmonieux, qui permettra aux étudiants, chercheurs, ingénieurs dans le domaine des polymères d'acquérir des connaissances générales sur les polymères semi-cristallins, mais également d'approfondir certains thèmes tels que la transcristallinité. L'ouvrage combine judicieusement exposés théoriques et présentation d'exemples d'application. Certains chapitres ne sont pas exclusivement réservés aux polymères et peuvent donc intéresser d'autres collègues impliqués en Science des Matériaux.

Jean-François Agassant
Professeur Émérite Mines Paris – PSL
Past-President of the « Polymer Processing Society »

Avant-propos

Ce livre fait suite à un premier ouvrage, publié dans la même collection, intitulé *Structure et morphologie des polymères. De la macromolécule au sphérolite*. Le but de cet ouvrage était d'explicitier le concept de structure dans le cas d'un polymère semi-cristallin. C'est ainsi qu'ont été décrites la **structure moléculaire**, héritée de la synthèse chimique, la **structure conformationnelle**, organisation spatiale de la macromolécule, la **structure des états amorphe et cristallin**, avec respectivement absence d'ordre à grande distance ou au contraire organisation périodique de la matière dans les trois directions de l'espace, et enfin la **structure morphologique** ou **morphologie**, description des cristaux et arrangements de cristaux et de phase amorphe. Le lecteur est ainsi emmené de l'atome au sphérolite.

Ce nouveau livre est le complément utile du premier. Il se propose de présenter les modèles théoriques qui permettent d'expliquer le développement de la cristallinité et des morphologies cristallines.

La cristallisation est d'abord une transition thermodynamique du premier ordre et à ce titre, elle doit être étudiée avec le formalisme thermodynamique approprié, fondé sur la fonction d'état **enthalpie libre**.

Ensuite, la cristallisation d'un polymère comme celle de tout autre matériau procède de deux étapes :

- **une étape de germination**, qui consiste en la formation, au sein de la phase liquide, d'entités appelées germes actifs à partir desquelles les cristaux vont pouvoir prendre naissance et se développer. La théorie classique de la germination fournit un formalisme général pour traiter les problèmes de germination cristalline. Elle a été appliquée aux polymères dès les années 1960. Il faut alors tenir compte de la forte anisotropie du cristal polymère, constitué de chaînes macromoléculaires.
- **une étape de croissance**, qui est le développement des germes en cristaux ou arrangements de cristaux observables. Hoffman et ses collaborateurs ont développé une théorie cinétique de la croissance, qui est capable de rendre compte des spécificités de la croissance des cristaux polymères :
 - la nécessité d'une surfusion suffisante pour la croissance, associée au mécanisme de germination secondaire ;

- la morphologie lamellaire et l'évolution de l'épaisseur des cristaux avec la température de cristallisation ;
- l'évolution de la vitesse de croissance avec la température de cristallisation, avec l'existence de régimes de croissance, associés à des modifications de morphologie.

Enfin, la cristallisation peut être appréhendée de façon globale dans une approche intégrant les modes de germination et de croissance, ainsi que la géométrie de la croissance. On appelle **cinétique globale de cristallisation** l'évolution temporelle de la transformation du polymère liquide en polymère semi-cristallin, décrite par un paramètre qui varie entre 0 et 1. Nous avons choisi de la représenter par la fraction transformée en entités cristallines ou semi-cristallines. Avrami et Evans ont, par des voies différentes, calculé des expressions générales équivalentes de la fraction transformée, dont nous donnons une démonstration rigoureuse et détaillée. Nous avons également inclus leur présentation, plus récente, sous la forme de systèmes d'équations différentielles.

La théorie d'Avrami-Evans peut être appliquée sous sa forme générale à l'étude pratique de problèmes où la température est le paramètre prépondérant, qu'elle soit constante (cristallisation isotherme) ou variable (cristallisation anisotherme). En dépit de la généralité de cette approche et des progrès dans les capacités de calcul, des formulations simplifiées, permettant une détermination aisée des paramètres de cristallisation, ont été proposées et sont couramment utilisées : formulation simplifiée de la loi d'Avrami pour traiter le cas isotherme, formulations de Nakamura, d'Ozawa ou de Mo pour traiter les conditions anisothermes. Nous en présentons quelques exemples d'application. À l'opposé, les méthodes isoconversionnelles ne présupposent pas la forme de la loi cinétique, mais elles permettent de valider des lois cinétiques sans les imposer *a priori* ou d'étudier des cinétiques de cristallisation complexes, pour lesquelles la théorie d'Avrami-Evans serait mise en défaut.

La cristallisation dans un film mince peut être traitée en modifiant soit l'approche d'Avrami, soit l'approche d'Evans. Notre laboratoire s'est intéressé au problème dès les années 1980 et a publié un certain nombre d'articles de référence, dont nous avons fait la synthèse. Historiquement, nous nous sommes d'abord limités au cas isotherme ou isocinétique, afin d'obtenir des expressions analytiques. Il est possible de limiter le nombre d'hypothèses, en gardant la forme générale des équations, intégrale ou différentielle, et en procédant à des intégrations numériques. Les résultats ont été étendus au cas où une cristallisation de surface (transcristallinité) s'ajoute à la cristallisation de volume.

Dans le dernier chapitre, nous montrons la généralité du phénomène de cristallisation sphérolitique, et nous présentons la théorie de Keith et Padden, qui a essayé d'en proposer une modélisation "universelle", fondée sur le rejet d'impuretés au front de cristallisation ; très populaire au départ, elle a ensuite fait l'objet de critiques, que nous détaillons, en présentant ensuite quelques modèles alternatifs.

L'enchaînement des chapitres, esquissé ci-dessus, et leur contenu détaillé sont explicités dans le sommaire.

Remerciements

Cet ouvrage ayant bénéficié de multiples apports, les personnes ayant apporté leur contribution à des titres divers sont nombreuses.

Ma très grande gratitude va à Pierre Avenas avec lequel j'ai organisé les deux séminaires de formation continue, dont l'ouvrage est le lointain héritier. Les chercheurs qui ont contribué à ces séminaires étaient : Jean-Bernard Berhaut, José Domenech, Gérard Krotkine, Bernard Monasse, Bernard Plantamura, Jean-Philippe Sergent, Éric Weynant. Ils ont droit à toute ma reconnaissance, avec une pensée particulière pour Bernard Plantamura, prématurément disparu. Une partie du trésor constitué par les photocopiés des séminaires a été intégrée dans l'ouvrage *Structure et morphologie des polymères. De la macromolécule au sphérolite*. Ce nouveau livre, complément du premier, utilise la partie restante. Il se propose de présenter les modèles théoriques qui permettent d'expliquer le développement de la cristallinité et des morphologies cristallines.

Bien sûr, cette mise de départ a grandement évolué à la suite de nombreux enseignements de physique des polymères à l'École des Mines de Paris et dans d'autres institutions, de la participation à des séminaires ou des stages pédagogiques sous forme de conférences invitées, et de la rédaction de chapitres de livres. Je tiens à remercier les collègues avec lesquels, au cours du temps, j'ai effectué ces activités : Bernard Monasse, Patrick Navard, Noëlle Billon, Édith Peuvrel-Disdier, Séverine Boyer.

Je n'oublie pas dans mes remerciements :

- tous mes étudiants (doctorants, étudiants de mastère, DEA et master, stagiaires) qui, par leur travail, ont enrichi notre connaissance de la cristallisation des polymères et illustré les concepts présentés dans ce livre. Je voudrais saluer les travaux pionniers de Bernard Monasse, Jean-Michel Esclaine et Noëlle Billon (1980-1990), prolongés par les thèses de Catherine Magnet (1993), Julia Smirnova (2006) et Lionel Freire (2016).
- Jean-Loup Chenot, qui a écrit la loi d'Avrami sous la forme d'un système d'équations différentielles, et Luisa Silva, qui les a intégrées dans le logiciel Rem3D[®], dans le cadre de la thèse de Julia Smirnova (2006) ;

- Audrey Durin et Nicolas Boyard, qui, à l'Université de Nantes, ont repris l'approche de Jean-Loup Chenot et nous ont associés à leurs travaux ;
- Gérard Lesoult, qui a relu le chapitre sur la croissance sphérolitique, en y apportant de substantielles améliorations ;
- mes bons collègues du groupe EVE (Écoulements ViscoÉlastiques) – Jean-François Agassant, Yves Demay, Bruno Vergnes, Michel Vincent – avec qui j'ai tant de fois collaboré ;
- Gabriel Monge avec qui je travaille depuis plus de quarante ans sur les rayons X, et depuis moins longtemps sur la calorimétrie, et Lionel Freire, arrivé plus récemment, avec qui j'ai « traqué » les sphérolites et les zones transcristallines.

Je remercie Bruno Vergnes de m'avoir incité à écrire cet ouvrage, Jean-François Agassant d'en avoir écrit la préface, Hermès-Lavoisier d'avoir accepté de le publier et Elisabeth Massoni de m'avoir permis d'achever cette œuvre dans le cadre du CEMEF.

Enfin, je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon épouse, Marie-Christine, pour son constant soutien.

Jean-Marc Haudin

Abréviations et acronymes

AE	Atome équivalent
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
iPS	Polystyrène isotactique
PA 66	Polyamide 6-6
PB-1	Polybutène-1
PE	Polyéthylène
PEEK	Polyétheréthercétone
PEHD	Polyéthylène haute densité
PET	Polyéthylène téréphtalate
POM	Polyoxyméthylène
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PVDF	Poly(fluorure de vinylidène)
SAN	Copolymère styrène-acrylonitrile
SALS	<i>Small-angle light scattering</i>
SAXS	<i>Small-angle X-ray scattering</i>
WAXS	<i>Wide-angle X-ray scattering</i>
WLF	Williams Landel Ferry

