

# Identification des cinétiques de cristallisation primaire et secondaire du polytétrafluoroéthylène (PTFE)

A.-C. COCHEZ\*, R. B. CANTO<sup>o</sup>, N. SCHMITT\*, R. BILLARDON\*

<sup>o</sup>EESC/USP Av. Trabalhador São Carlense, 400, São Carlos-SP, Brasil

\*LMT-Cachan (E.N.S. de Cachan / CNRS (UMR8535) / UPMC (Univ. Paris 6))

61, Avenue du Président Wilson, 94235 Cachan Cedex

Téléphone : +331 47 40 27 70, Télécopie : +331 47 40 22 40

(nom)(at)lmt.ens-cachan.fr, canto(at)sc.usp.br

## Résumé :

*Cette étude est dédiée à la cristallisation – partielle – du PTFE lors de son refroidissement à partir de l'état fondu. Ce changement de microstructure est caractérisé grâce à des essais d'analyse calorimétrique différentielle (DSC) et des mesures de densité. Ces essais mettent en évidence deux mécanismes de cristallisation dits primaire et secondaire. Un modèle de germination-croissance est dérivé du modèle probabiliste original de Kolmogorov, Johnson-Mehl, Avrami et identifié à partir de ces essais.*

## Abstract:

*This study is dedicated to – partial – crystallization of PTFE during cooling from the melt state. This microstructural transformation is characterized from differential scanning calorimetry (DSC) tests and density measurements. These tests enable to exhibit a primary and a secondary crystallization mechanisms. A nucleation-growth model is derived from the original probabilistic Kolmogorov, Johnson-Mehl, Avrami model and identified from these tests.*

**Mots clés :** Polytétrafluoroéthylène (PTFE), cristallisation, analyse calorimétrique différentielle (DSC), Johnson-Mehl-Avrami.

## 1 Introduction

Cette étude s'intègre dans le cadre général de travaux sur la simulation numérique de la mise en œuvre du polytétrafluoroéthylène (PTFE) par compaction de poudre et frittage, suite des travaux de thèse de R.B. Canto [1]. Comme d'autres polymères à très haute masse moléculaire, le PTFE présente à l'état fondu une viscosité beaucoup trop élevée pour permettre sa mise en œuvre par injection. La poudre est donc généralement compactée à froid en quasistatique. Le matériau ainsi compacté dit "à vert" est ensuite soumis à un traitement thermique de frittage sans sollicitation mécanique. Pour des pièces d'une épaisseur de l'ordre de 10 mm, le traitement consiste à chauffer le matériau (typiquement à 2°C/mn), à le maintenir (typiquement pendant 100 mn) à une température supérieure à la température de fusion (typiquement à 375°C), puis à le refroidir (typiquement à 0.6°C/mn) [2].

Simuler numériquement le frittage nécessite de modéliser les divers mécanismes de déformation mis en jeu lors de ce procédé [3]. Les déformations réversibles sont dues à la dilatation thermique et les déformations irréversibles sont dues à différents phénomènes, viz. la recouvrance, la fusion et la fermeture des pores lors du chauffage et maintien à haute température, et enfin, la cristallisation lors du refroidissement. L'étude présentée ci-dessous est consacrée à ce dernier phénomène.

## 2 Mise en évidence expérimentale de la cinétique de cristallisation

Le matériau objet de cette étude est une poudre vierge de PTFE pur (Teflon<sup>TM</sup> 6407) dont la granulométrie varie de 400 à 1000 µm. Son taux de cristallinité initial a été évalué grâce à la mesure de la densité d'un matériau à vert supposé à porosité quasi nulle après l'application d'une pression de 138 MPa dans une presse isostatique. La masse volumique de ce matériau mesurée sur des échantillons sphériques de 36 mm de diamètre étant égale à 2.261 g/cm<sup>3</sup>, les masses volumiques des phases amorphe et cristalline étant supposées connues et respectivement égales à 2.00 et 2.30 g/cm<sup>3</sup> [2], le taux de cristallinité initial de la

poudre vierge est ainsi évalué à 89 wt%.

Le résultat d'un essai par Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC) donné en figure 1 permet de mettre en évidence les différentes transformations microstructurales de 5 mg de poudre initialement refroidie à  $50^{\circ}\text{C}$ , chauffée à  $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$  jusqu'à  $400^{\circ}\text{C}$ , maintenue à cette température pendant 5 mn puis refroidie à  $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ . Cet essai a été réalisé sur le matériau vierge au LIM de l'ENSAM-Paris.

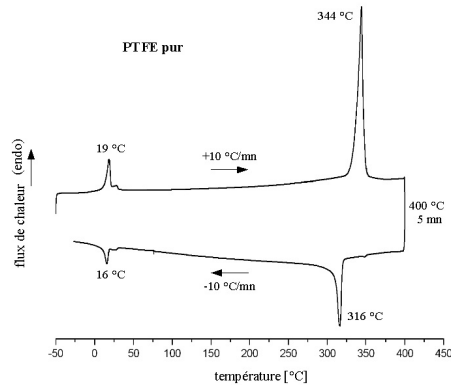


FIG. 1 – Résultat d'un essai de DSC standard [1].

Les pics de transformation observés au voisinage de la température ambiante correspondent à un changement de structure de la phase cristalline [2] non discuté ici. Le deuxième pic observé à  $344^{\circ}\text{C}$  au chauffage correspond à la disparition de la phase cristalline initiale et donc à la fusion. Le premier pic observé au refroidissement correspond à la cristallisation partielle du matériau, phénomène objet de cette étude. Il convient de noter que le pic de fusion associé à la disparition de cette phase cristalline – formée après la première fusion et différente de la phase cristalline initiale – apparaît à  $327^{\circ}\text{C}$ .

Il est classique de déduire le taux de transformation d'un matériau, de l'aire sous le pic de transformation évaluée à partir d'une "ligne de base". La forte dissymétrie du pic de cristallisation du PTFE témoigne d'une cinétique complexe (discutée plus loin) et rend son exploitation directe a priori difficile. A contrario, le pic de fusion apparaît ici d'une exploitation "classique" beaucoup plus fiable.

Le chargement thermique appliqué lors d'un essai de DSC complexe, noté I, réalisé sous azote à l'IMA/UFRJ (Brésil) est donné en figure 2. La température maximale de  $370^{\circ}\text{C}$  atteinte, et le temps de maintien de 5 mn à cette température à chaque cycle, permettent de garantir une fusion totale de la phase cristalline formée au cours de ce cycle. La vitesse de refroidissement de  $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$  identique à chaque cycle permet de garantir que la nature et la cinétique de cristallisation sont également identiques à chaque cycle. Enfin, les cycles d'amplitude identique répétés en fin et en début d'essai ont permis de vérifier la réversibilité des transformations observées et la non-dégradation du matériau au cours de cet essai.

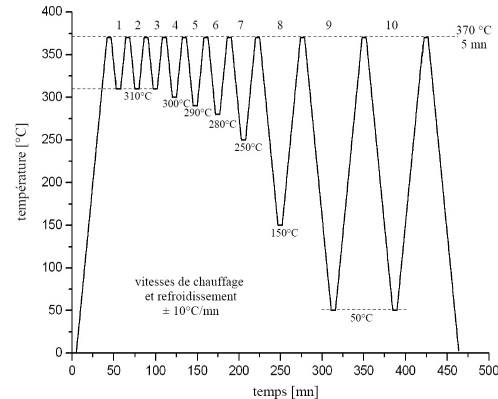


FIG. 2 – Chargement lors de l'essai I [1].

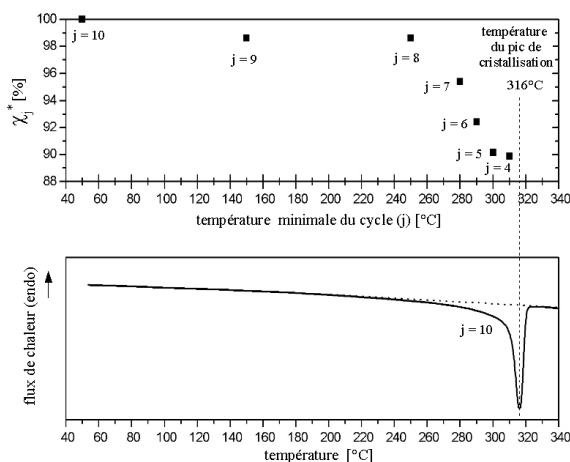


FIG. 3 – Taux de transformation lors de l'essai I [1].

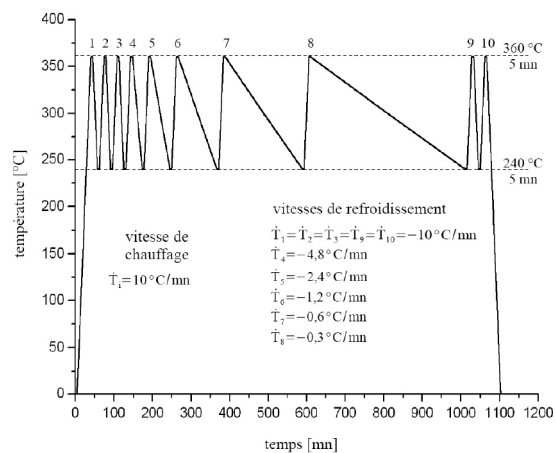


FIG. 4 – Chargement lors de l'essai II [1].

Pour chaque cycle de refroidissement-chauffage, le taux de transformation au cours du refroidissement

est évalué égal  $\chi_j^* = A_j / A_{10}$ , où  $A_j$  et  $A_{10}$  désignent l'aire sous le pic de fusion avec une ligne de base entre 310 et 345°C, respectivement au  $j^{\text{ième}}$  et au  $10^{\text{ième}}$  cycle. Les résultats reportés en figure 3 en fonction de la température minimale atteinte lors du refroidissement ainsi que le dépouillement du pic de cristallisation du  $10^{\text{ème}}$  cycle (d'amplitude maximale) permettent d'estimer la température de fin de transformation à une valeur comprise entre 250 et 210°C.

Un autre essai de DSC complexe, noté II, a été réalisé en appliquant le chargement cyclique donné en figure 4. Le taux de transformation maximal atteint au cours du refroidissement a été évalué pour chaque cycle de refroidissement-chauffage en dépouillant les pics de fusion avec une ligne de base entre 270 et 345°C. Les taux de cristallinité correspondant à ces taux de transformation maximaux peuvent en être déduits en prenant comme référence le taux massique de cristallinité de 89 wt% du matériau vierge et l'aire sous le premier pic de fusion observé au cours de cet essai. Les résultats ainsi obtenus sont reportés en figure 5 en fonction de la vitesse de refroidissement. Les valeurs des taux de cristallinité maximaux ainsi obtenues sont en accord avec celles obtenues en supposant connues les valeurs de la densité des phases amorphe et cristalline et en mesurant avec le principe d'Archimède la densité d'éprouvettes de masse 0.4 g compactées à 138 MPa dans une presse isostatique et frittées à des vitesses de refroidissement de 4.8, 1.2, 0.3 et 0.075°C/mn (figure 5).

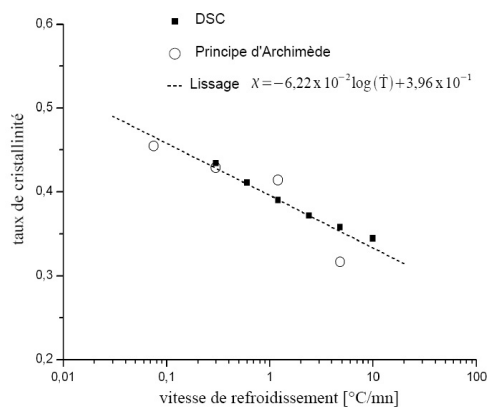


FIG. 5 – Taux de cristallinité maximal vs. vitesse de refroidissement [1].

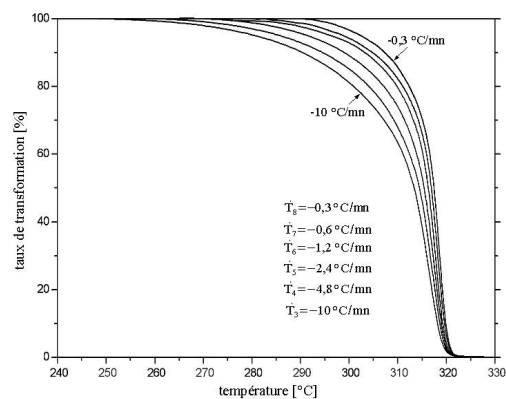


FIG. 6 – Taux de transformation vs. température pour différentes vitesses de refroidissement [1].

L'essai II permet également d'évaluer l'évolution du taux de transformation en fonction de la température en dépouillant les pics de cristallisation avec une ligne de base entre 340 et 250°C. Les résultats obtenus pour les 6 vitesses de refroidissement étudiées sont donnés en figure 6. Il suffit de multiplier ce taux de transformation par le taux de cristallinité maximal correspondant (figure 5) pour obtenir la cinétique de cristallisation pour chacune des vitesses de refroidissement constantes considérées (figure 7). Il convient de noter que la température minimale de 240°C atteinte à chaque cycle de cet essai permet de garantir que le taux de transformation mesuré est quasi égal au taux de transformation maximal possible pour la vitesse de refroidissement correspondante.

### 3 Modélisation de la cinétique de cristallisation

Le phénomène de cristallisation fait apparaître au moins trois échelles d'organisation, viz. celle de la maille cristalline obtenue par organisation des chaînes macromoléculaires, celle dite des cristallites, puis celle des sphérolites [4]. On se propose de modéliser le phénomène de cristallisation du PTFE avec un modèle de germination-croissance des entités cristallines – tout en ignorant leur microstructure.

Si on suppose que la germination de la phase fille – cristalline – se fait de manière aléatoire dans la phase mère – amorphe –, l'évolution de la fraction de phase fille,  $y(t)$ , correspond à un modèle d'îlots booléens et est donnée par la relation suivante (cf. Kolmogorov, Johnson-Mehl [5] et Avrami [6-8]) :

$$y(t) = 1 - \exp\left(-\int_0^t \dot{y}_{ex}(\tau, t) \cdot d\tau\right) = 1 - \exp\left(-\int_0^t V(\tau, t) \cdot \frac{d\lambda(\tau)}{d\tau} \cdot d\tau\right) \quad \text{si et seulement si } T(t) - T_{eq} < 0 \quad (1a)$$

$$\text{avec } V(\tau, t) = V(t - \tau) = V_{00} + \int_{\tau}^t \dot{V} \cdot d\eta \quad \text{et l'hypothèse usuelle } V_{00} = V(\tau, \tau) \approx 0 \quad (1b)$$

L'évolution – du temps à germination,  $\tau$ , au temps actuel,  $t$  – de la fraction dite étendue de phase fille,  $\dot{y}_{ex}$ , correspond à la convolution de la germination, à la vitesse  $d\lambda(\tau)/d\tau$ , et de la croissance des germes, à la vitesse  $\dot{V}$  sans interaction. Cette transformation hors équilibre n'est thermodynamiquement possible – en isotherme ou en anisotherme – que pour des températures inférieures à la température d'équilibre  $T_{eq}$ . Les germes sont généralement supposés de taille initiale négligeable.

Différentes solutions analytiques ont été proposées pour l'équation (1) dans certains cas particuliers :

A. [7] Lors d'une transformation isotherme, si les vitesses de germination et croissance sont supposées constantes,

$$y(t) = 1 - \exp(-K_{JMA}(T)t^n) \quad (2)$$

où les paramètres  $n$  et  $K_{JMA}(T)$  dépendent respectivement des caractéristiques géométriques de la croissance et des vitesses de germination et croissance.

B1. [9] Lors d'une transformation à vitesse de refroidissement  $\dot{T}$  constante, lors d'une transformation dite isocinétique pour laquelle les vitesses de germination et de croissance ont la même évolution en fonction de la température,

$$y(t) = 1 - \exp(-K_{Ozawa} / \dot{T}^n) \quad (3)$$

B2. [9-10] Lors d'une transformation à  $\dot{T}$  constante, pour les lois de germination et croissance découplées :

$$\lambda(\tau) = \lambda_0 \left( \frac{T_{eq} - T(\tau)}{T_0} \right)^m \quad \text{et} \quad V(t - \tau) = V_0 \left( \frac{t - \tau}{t_0} \right)^{3n} \quad (4a)$$

$$y(t) = 1 - \exp \left( - \frac{V_0 \lambda_0 m}{T_0^m t_0^{3n} \dot{T}^{3n}} (T_{eq} - T(\tau))^{m+3n} B(m, 3n+1) \right) \quad (4b)$$

$$\text{où } B(x, y) = \int_0^1 t^{x-1} (1-t)^{y-1} dt' \quad \text{représente la fonction Bêta.} \quad (4c)$$

Aucune de ces solutions analytiques ne permet de rendre compte de la cinétique de cristallisation singulière du PTFE mise en évidence expérimentalement au paragraphe précédent.

Parmi les traits caractéristiques de la cinétique de cristallisation du PTFE, il convient de noter que la température de début de transformation est remarquablement insensible à la vitesse de refroidissement – ce qui n'est pas le cas dans la plupart des polymères – et d'autre part, que le pic de cristallisation observé sur la courbe de DSC (figure 1) est particulièrement dissymétrique.

La dissymétrie du pic de cristallisation est souvent associée à la présence d'un phénomène de cristallisation dite secondaire, postérieur au phénomène de cristallisation dite primaire. Ce phénomène de cristallisation secondaire a déjà fait l'objet de nombreuses études sur différents polymères [4, 12-17].

Différents mécanismes de cristallisation secondaire sont discutés dans la littérature: ils peuvent être liés à une phase de "coalescence" des sphérolites primaires, à un "perfectionnement" de la phase cristalline "primaire" ou encore à une cristallisation de phase amorphe rejetée lors de la croissance primaire et piégée entre ou à l'intérieur des sphérolites. Lorsque les mécanismes de cristallisation primaire et secondaire sont différents, la courbe d'analyse calorimétrique différentielle fait apparaître au chauffage deux pics de fusion plus ou moins distincts. Ce n'est pas le cas sur le PTFE (figure 1).

Cependant, pour certains matériaux et en particulier pour les polymères de grande masse moléculaire, des liens « intercristallins » peuvent se former pendant la cristallisation entre les lamelles à l'intérieur des sphérolites et entre ceux-ci. Ces liens sont formés par des agrégats moléculaires sous certaines conditions de fusion ou fusion partielle avant cristallisation et représenteraient d'excellents sites de germination de cristallisation secondaire. Par ailleurs, certains auteurs [17] ont observé dans le PTFE la présence d'une phase amorphe piégée dans les sphérolites cristallins, ce qui pourrait témoigner d'une cristallisation lente à l'intérieur de sphérolites "primaires" à germination et croissance rapides.

On se propose donc de modéliser la cristallisation du PTFE en couplant

i) un mécanisme de cristallisation dite primaire modélisée par une loi de germination-croissance

$$\chi_1(t) = \chi_{1\infty} \left[ 1 - \exp \left( - \frac{V_0 \lambda_0 m}{T_0^m t_{01}^{3n_1}} \int_0^t ((T_{eq} - T(\tau))^{m-1} (t - \tau)^{3n_1} \left| \frac{dT}{d\tau} \right| d\tau) \right) \right] \quad (5a)$$

ii) un mécanisme de cristallisation dite secondaire – à tout instant contenue dans les pseudo-cristaux primaires – modélisée avec la même loi de germination et avec une loi de croissance différente,

$$\chi_2(t) = \alpha \chi_1(t) \left[ 1 - \exp \left( - \frac{V_0 \lambda_0 m}{T_0^m t_{02}^{3n_2}} \int_0^t ((T_{eq} - T(\tau))^{m-1} (t - \tau)^{3n_2} \left| \frac{dT}{d\tau} \right| d\tau) \right) \right] \quad (5b)$$

iii) le taux de cristallinité total étant égal à

$$\chi(t) = \chi_1(t) + \chi_2(t) \quad \text{avec} \quad \chi_\infty = (1 + \alpha) \chi_{1\infty} \quad \text{et} \quad \alpha < 1 \quad (5c)$$

où  $\chi_\infty$  représente le taux de cristallinité final obtenu pour une vitesse de refroidissement  $\dot{T}$  donnée.

Par ailleurs, ces mécanismes de cristallisation étant actifs sur une très grande plage de température (de l'ordre de 100°C), il semble raisonnable de postuler que la loi de croissance dépend de la température, par exemple avec la relation suivante

$$t_{0i} = t_{0i}(T) = t_{00i} \left( \frac{T_{eq}}{T} \right)^{bi} \quad \text{avec} \quad i = 1, 2 \quad (5d)$$

Le modèle ci-dessus a été identifié à partir des courbes données en figure 6, la relation entre le taux de cristallinité maximal et la vitesse de refroidissement ayant été identifiée à partir de la courbe donnée en figure 5. L'ensemble des valeurs des paramètres ainsi identifiées sont données dans le tableau 1 ci-dessous.

Température d'équilibre $T_{eq}$	330°C		
Taux de cristallinité Max	$\chi_\infty = 0.29 - 0.062 \log_{10}(\dot{T})$		
Coefficient de répartition $\alpha$	0.324		
Germination	$K=V_0 \cdot \lambda_0$	m	$T_0$ (°C)
	$3.2 \cdot 10^{-17}$	5.6	0.081
Croissance primaire	$3 n_1$	$b_1$	$t_{001}$ (s)
	0.63	88	$0.44 \cdot 10^{-3}$
Croissance secondaire	$3 n_2$	$b_2$	$t_{002}$ (s)
	0.71	60.7	0.669

TAB. 1 – Valeurs des paramètres du modèle de cristallisation pour le PTFE pur (Teflon<sup>TM</sup> 6407)

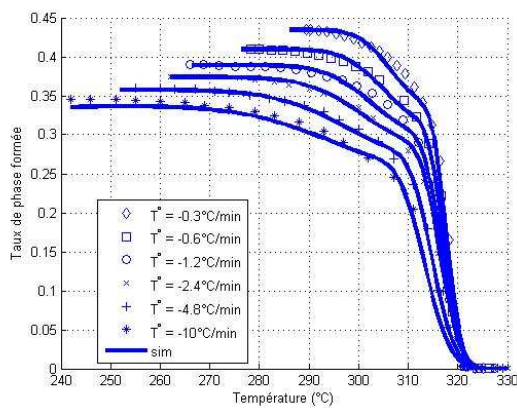


FIG. 7 – Taux de cristallinité vs. Température pour différentes vitesses de refroidissement. Courbes expérimentales et numériques

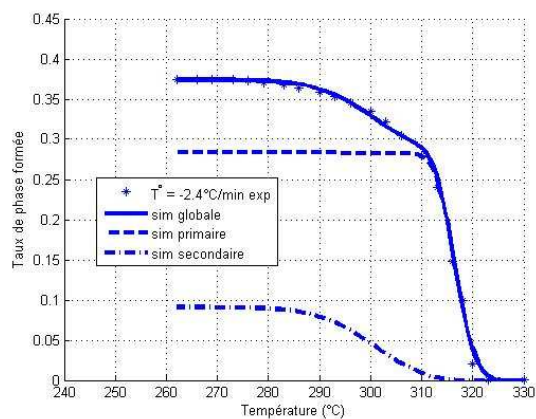


FIG. 8 – Taux de cristallinité vs. Température pour les deux mécanismes de cristallisation à une vitesse de refroidissement de 2.4°C/mn

Pour toutes les vitesses de refroidissement envisagées dans le cadre de cette étude, les évolutions en fonction de la température du taux de cristallinité simulées avec le modèle sont comparées aux résultats expérimentaux en figure 7. Les contributions respectives au mécanisme global de cristallisation de chacun des deux mécanismes et leur décalage temporel sont illustrés par la figure 8 (correspondant aux prévisions du modèle pour une vitesse de refroidissement constante de 2.4°C/mn.

## 4 Perspectives

Les premiers résultats obtenus avec le modèle proposé ici semblent prometteurs – même si ce modèle n'est applicable que pour des chargements à vitesse de refroidissement variant peu (puisque'il dépend du taux de cristallinité maximal, lui même fonction de la vitesse de refroidissement).

Il conviendra de tenter de valider par des observations physiques à l'échelle pertinente les hypothèses liées aux concepts de cristallisation primaire et secondaire introduits ici.

Par ailleurs, l'hypothèse de croissance isotrope également faite ici est sans doute à remettre en cause au moins en ce qui concerne la cristallisation secondaire [16].

## Références

- [1] R. B. Canto, Etude théorique et expérimentale du procédé de compaction et frittage du polytétrafluoroéthylène (PTFE), Thèse de doctorat en co-tutelle, ENS de Cachan et EESC/USP à São Carlos (Brésil), LMT-Cachan, 2007.
- [2] D. Jahier, Le PTFE (polytétrafluoroéthylène): présentation et application, *Publications CETIM*, 1992.
- [3] R. B. Canto, N. Schmitt, J. Carvalho, R. Billardon, Anisotropic deformation of two PTFE polymer powders during their sintering process, PPS23, Salvador, Bahia, Brasil, 2007.
- [4] P. J. Lemstra, A. J. Schouten, G. Challa, Secondary Crystallisation of Isotactic Polystyrene, *Journal of Polymer Science*, Vol. 12, pp. 1565-1574, 1974.
- [5] W. Johnson, F. Mehl. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. Transactions of the AIME, 135, pp. 416–458, 1939.
- [6] M. Avrami, General theory. Kinetics of phase change. I, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 7 (12), pp. 1103-1112, 1939.
- [7] M. Avrami, Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. Kinetics of phase change. II, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 8(2), pp. 212-224, 1940.
- [8] M. Avrami, Granulation, Phase change, and Microstructure. Kinetics of phase change. III, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 9(2), pp. 177-184, 1941.
- [9] T. Ozawa, Kinetics of non-isothermal crystallization, *Polymer*, Vol. 12, pp.150-158, 1971.
- [10] G. M. Roux, F. Hild, R. Billardon, Modélisation de la transformation austénitique au chauffage d'un acier martensitique, Colloque National Mecamat, Aussois, 2006.
- [11] G. M. Roux, Prévion des contraintes résiduelles induites par le soudage TIG d'un acier martensitique X10CrMoVNb9-1, Thèse de doctorat de l'Université Paris 6, LMT-Cachan, 2007.
- [12] X. F. Lu, J. N. Hay, Isothermal crystallization kinetics and melting behaviour of poly(ethylene terephthalate), *Polymer*, Vol. 42, pp. 9423-9431, 2001.
- [13] M. Ren, Z. Mo, Q. Chen, J. Song, S. Wang, H. Zhang, Q. Zhao, Crystallization kinetics and morphology of nylon 1212, *Polymer*, Vol. 45, pp. 3511–3518, 2004.
- [14] E. Botines, J. Puiggali, Crystallization kinetics of poly(glycolic acid-alt-6-aminohexanoic acid), *European Polymer Journal*, Vol. 42, pp. 1595-1608, 2006.
- [15] Y. L. Ma, G. S. Hu, X. L. Ren, B. B. Wang, Non-isothermal crystallization kinetics and melting behaviors of nylon 11/tetrapod-shaped ZnO whisker (T-ZnOw) composites, *Materials Science and Engineering*, A, pp. 460–461, pp. 611–618, 2007.
- [16] E. Piorowska, A. Galeski, J.-M. Haudin, "Critical assessment of overall crystallization kinetics theories and predictions", *Progress in polymer science*, Vol. 31, pp.549-575, 2006.
- [17] G. Dlubek, A. Sen Gupta, J. Pionteck, R. Häbeler, R. Krause-Rehberg, H. Kaspar, K. H. Lochhaas, Glass transition and free volume in the mobile (MAF) and rigid (RAF) amorphous fractions of semicrystalline PTFE: a positron lifetime and PVT study, *Polymer*, Vol. 46, pp. 6075-6079, 2005.