

Identification de la cinétique de cristallisation d'un polymère semi-cristallin par mesure volumétrique

Xavier Tardif*, Vincent SOBOTKA, Nicolas BOYARD, Didier DELAUNAY

Laboratoire de Thermocinétique de Nantes
Rue Christian Pauc – 44306 Nantes cedex 3

* (auteur correspondant : xavier.tardif@univ-nantes.fr)

Résumé - L'objet de cette communication est de démontrer la faisabilité de l'identification de la cinétique de cristallisation d'un polymère thermoplastique semi-cristallin à partir de la variation de volume pendant le changement de phase. Dans ce but, nous avons adapté un dispositif PvT α développé au laboratoire, et initialement dédié à l'étude de la polymérisation de polymères thermodurcissables.

Nomenclature

C_p	chaleur spécifique, $J.K^{-1}.kg^{-1}$	ΔH	enthalpie de cristallisation, $J.kg^{-1}$
λ	conductivité thermique, $W.K^{-1}.m^{-1}$	K_{nak}	fonction cinétique
ρ	masse volumique, $kg.m^{-3}$	<i>Indices et exposants</i>	
α	cristallinité relative	i	indice spatial
P	pression en cavité, Pa	k	exposant temporel
T	température, K	$n+1$	nombre de nœuds

1. Introduction

Le procédé d'injection est principalement utilisé pour la mise en forme des polymères thermoplastiques. Ce processus est habituellement divisé en quatre étapes : l'injection, le maintien, le refroidissement et l'éjection. La cristallisation, à travers le refroidissement, impacte directement sur la qualité de la pièce et ses propriétés mécaniques et dépend fortement des conditions de mise en œuvre. Les modèles nécessitent ainsi une connaissance fine des propriétés thermo-physiques des matériaux dans les conditions de mise en œuvre. Les transferts de chaleur, via l'enthalpie de changement de phase et la variation des propriétés thermo-physiques des polymères semi-cristallins, sont fortement couplés à la cristallisation. L'objectif est d'identifier la cinétique dans des conditions aussi proches que possible de celles du processus d'injection (grande vitesse de refroidissement, forte pression [1] et fort taux de cisaillement [2]). L'identification se fait classiquement à hautes températures de cristallisation et faible vitesse de refroidissement en DSC (pression atmosphérique et sans cisaillement). L'analyse en microscopie optique permet également d'estimer la cinétique [3-4] en observant la croissance et la nucléation des sphérolites. La fonction d'Avrami caractérisant cette cinétique doit ensuite être extrapolée à plus faibles températures. Toutefois, ces méthodes ne couvrent pas la gamme de température, pression et cisaillement rencontrée lors de la mise en forme industrielle. Nous proposons ici un autre procédé pour déterminer la fonction cinétique K_{nak} basé sur la mesure de la variation du volume spécifique d'un polymère semi-cristallin lors du changement de phase. Pour démontrer la faisabilité de cette méthode, nous avons adapté un appareil PvT α dédié à la caractérisation de résines thermodurcissables. Le dispositif permet de travailler sur des échantillons massifs, permettant par exemple de mesurer l'impact des fibres et de la pression sur la cristallisation (jusqu'à 10MPa). Le refroidissement assuré par une circulation d'air dans le montage permet d'atteindre 7K/min en paroi de cavité. Notre méthode d'identification est basée sur la résolution d'un problème inverse de conduction

couplé à la cinétique de cristallisation d'un polymère et à la mesure de l'évolution du volume du polymère en refroidissement. Cette mesure n'est pas intrusive, et c'est l'avantage principal de cette méthode, contrairement à la technique d'identification classique utilisée par Le Goff *et al.* [5] basée sur la mesure de la température à l'intérieur de l'échantillon.

2. Dispositif expérimental

2.1. Description

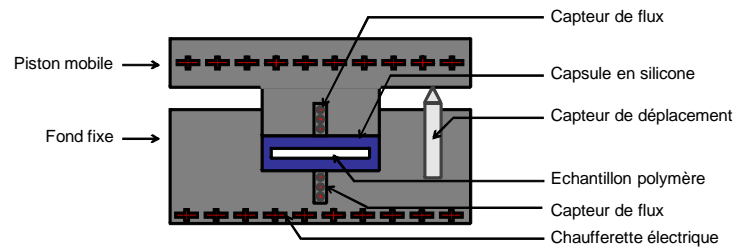


Figure 1 : Moule PvTα

L'appareillage est décrit en détail par Aduriz *et al.* [6]. Il s'agit d'une cavité avec un piston mobile qui permet le moulage de disques de diamètre 40mm et d'épaisseur 6mm. L'échantillon est placé dans une capsule en silicone (figure 1) qui améliore le contact entre le polymère et les parois de la cavité et impose une pression hydrostatique. Le chauffage, régulé grâce à un PID, est assuré par des résistances électriques. La pression est appliquée par une presse électrique. L'épaisseur de la capsule et les flux de chaleur sont enregistrés simultanément. La variation de volume est mesurée par un capteur de déplacement de type LVDT et les flux de chaleur transversaux par deux capteurs de flux [7]. Contrairement aux appareils PvTα habituels, le moule est conçu pour que les transferts de chaleur soient unidirectionnels dans l'épaisseur. Un capteur de flux se trouve dans le piston mobile, le second est inséré dans la partie fixe. Les capteurs de flux sont composés de trois thermocouples de type K. Ils sont fabriqués dans le même acier que le moule pour être non intrusifs. Le flux est calculé à partir des mesures des thermocouples et d'une méthode inverse séquentielle [8]. On réalise une ligne de base avec une capsule de référence (l'aluminium est utilisé comme matériau de référence) afin de supprimer l'impact de la dilation thermique du moule et de la capsule. Expérimentalement, on insère l'échantillon (ici un polypropylène Isplen) dans la capsule en silicone. La capsule est ensuite placée dans le moule et chauffée à 200°C pendant 10 minutes. Le moule est enfin refroidi par un flux d'air jusqu'à température ambiante.

2.2. Modélisation des transferts de chaleur et de la variation volumique

On modélise les transferts de chaleur couplés à la cristallisation en tenant compte de la variation volumique. Le domaine considéré est cylindrique (figure 2). Pour une épaisseur donnée, l'échantillon est isotherme le long du rayon. Ainsi, les transferts de chaleur sont unidirectionnels à travers l'épaisseur. On utilise la forme différentielle de l'équation de Nakamura pour décrire la cristallisation [9]. De plus, le problème de conduction est non-linéaire car ρ , C_p , λ dépendent de la température et de la cristallinité relative. On considère la capsule de silicone comme une résistance thermique pure. Le champ initial de température est connu. Les équations suivantes modélisent le problème. R est la résistance thermique induite par la capsule et T_{mold} la température de surface du moule.

$$\rho(T, \alpha, P) \cdot Cp(T, \alpha) \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda(T, \alpha) \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \rho(T, \alpha, P) \cdot \Delta H \cdot \frac{\partial \alpha(T, \alpha)}{\partial t}, x \in]0, L[, \forall t > 0 \quad (1a)$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = n \cdot K_{nak}(T) [1 - \alpha(t)] [-\ln(1 - \alpha(t))], \forall t > 0 \quad (1b)$$

$$-\lambda(T, \alpha) \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{(T_{mold1} - T)}{R}, x = 0, \forall t > 0 \quad (1c)$$

$$-\lambda(T, \alpha) \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=L} = \frac{(T - T_{mold2})}{R}, x = L, \forall t > 0 \quad (1d)$$

$$T(0, x) = T_{ini}(x), x \in]0, L[\quad (1e)$$

La conductivité thermique, chaleur spécifique et la masse volumique sont modélisées par des lois des mélanges :

$$Cp(T, \alpha) = \alpha \cdot Cp_{sc}(T) + (1 - \alpha) \cdot Cp_a(T) \quad (2)$$

$$\lambda(\alpha) = \alpha \cdot \lambda_{sc} + (1 - \alpha) \cdot \lambda_a \quad (3)$$

$$\rho(T, \alpha, P) = \alpha \cdot \rho_{sc}(T, P) + (1 - \alpha) \cdot \rho_a(T, P) \quad (4)$$

La chaleur spécifique est mesurée par un calorimètre différentiel à balayage (DSC Q200 TA Instrument). La conductivité thermique à l'état semi-cristallin est mesurée par plaque chaude gardée et à l'état amorphe par la sonde à choc du PVT 100 fabriqué par SWO GmbH Polymertechnik (Krefeld, Allemagne). Le volume spécifique est aussi mesuré sur le PvT 100 suivant la procédure décrite par Luyé *et al* [10]. On utilise les équations de Tait pour modéliser le diagramme PvT.

$$\frac{1}{\rho(P, T)} = V(P, T) = V_0(P, T) \left\{ 1 - C \cdot \ln \left[1 + \frac{P}{B(T)} \right] \right\} \quad (5a)$$

$$V_0(0, T) = b_1 + b_2(T - b_3) \quad (5b)$$

$$B(T) = b_3 \cdot \exp[-b_4(T - b_5)] \quad (5c)$$

$$T \leq T_{limit} = b_5 + b_6 \cdot P \quad (5d)$$

Propriétés	Etat semi-cristallin	Etat amorphe
Conductivité thermique [W/m.K]	0.25	0.17
Chaleur spécifique [J/K.kg]	7.5472*T [°C] +1639	3.5816*T [°C] +2124
b1 [m ³ .kg ⁻¹]	1.14*10 ⁻³	1.25*10 ⁻³
b2 [m ³ .K ⁻¹]	4.34*10 ⁻⁷	7.00*10 ⁻⁷
b3 [Pa ⁻¹]	1.52*10 ⁸	8.45*10 ⁷
b4 [K ⁻¹]	6.45*10 ⁻³	3.30*10 ⁻³
b5 [K]	399.8	
b6 [K.Pa ⁻¹]	2.80*10 ⁷	
C	8.94*10 ⁻²	

Tableau 1: Propriétés thermiques du polypropylène Isplen et paramètres du modèle de Tait

Le problème est discrétisé par la méthode des différences finies. Un schéma de Crank-Nicholson est utilisé. Le volume élémentaire est un cylindre d'épaisseur dx, d'aire S et de masse dm constante (figure 2). La variation du volume des mailles est prise en compte ; c'est donc un problème à frontières mobiles impliquant qu'à chaque itération le volume doit être calculé. Deux mailles adjacentes peuvent être à des températures différentes, leur surface peut donc être différente également. Le flux de chaleur qui traverse la surface commune est exprimé par :

$$\Phi_{i+1/2} = \frac{\lambda_i + \lambda_{i+1}}{2} \cdot \frac{T_{i+1} - T_i}{\delta x_{i+1/2}} \cdot S_{i+1/2} \quad (6)$$

Dans l'expression précédente, $S_{i+1/2} = \min\{S_i, S_{i+1}\}$ (ligne sur-épaissie sur la figure 2). La modélisation de la variation de surface est la partie délicate du modèle.

En différenciant la variation de volume d'une maille, on obtient l'expression suivante :

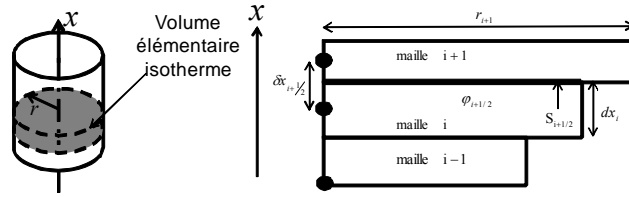
$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta dx}{dx}$$


Figure 2 : Schéma de la discrétisation

Tant que $\alpha < 1$, la surface occupée par le polymère reste constante et égale à la surface maximum libre dans la capsule, donc $\Delta S = 0$ et la variation de volume a lieu uniquement selon l'épaisseur. Lorsque la cristallisation est terminée sur une maille, le retrait se manifeste dans toutes les directions, conduisant à $\frac{\Delta V}{V} = \frac{2 \cdot \Delta r}{r} + \frac{\Delta dx}{dx}$ (V est le volume élémentaire, r son rayon et dx son épaisseur). On estime ici que le retrait à l'état semi-cristallin est isotrope, ce qui conduit à $\frac{\Delta V}{V} = \frac{3 \cdot \Delta r}{r} = \frac{3 \cdot \Delta dx}{dx}$. En discrétisant temporellement: $\frac{\Delta V_i^{k+1}}{V_i^k} = \frac{V_i^{k+1} - V_i^k}{V_i^k} = \frac{\frac{dm}{\rho_i^{k+1}} - \frac{dm}{\rho_i^k}}{\frac{dm}{\rho_i^k}} = \frac{\rho_i^k}{\rho_i^{k+1}} - 1$

On rappelle que dm reste constante et ρ (T , α , P) est calculée à partir du modèle de Tait (figure 3). On obtient donc l'évolution du rayon d'une maille :

$$r_i^{k+1} = r_i^k \left\{ 1 + \frac{1}{3} \left[\frac{\rho_i^k}{\rho_i^{k+1}} - 1 \right] \right\} \quad (7)$$

On peut alors facilement calculer l'épaisseur de la maille : $dx_i^{k+1} = \frac{dm}{S_i^{k+1} \cdot \rho_i^{k+1}}$. L'épaisseur totale de l'échantillon est égale à la somme de toutes les épaisseurs élémentaires.

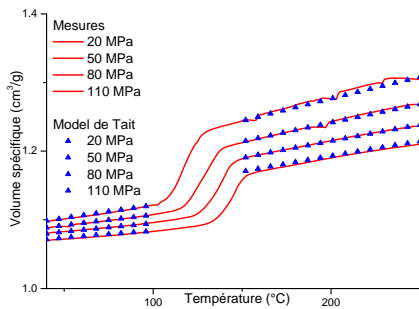


Figure 3 : Mesures PvT et modèle de Tait associé en refroidissement à 5K/min

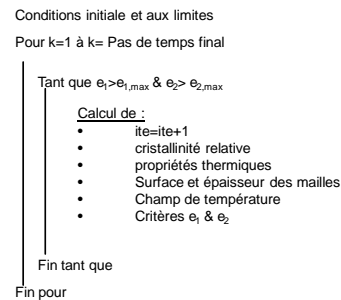


Figure 4 : Algorithme du modèle de conduction de la chaleur

L'algorithme est présenté sur la figure 4. Plusieurs itérations sont nécessaires à chaque pas de temps pour converger en température. On utilise un critère de convergence homogène à une énergie pour vérifier les bilans de masse et énergétique. Le paramètre est $U_{k+1}^{ite} = Cp(T^{k+1,ite})T^{k+1,ite} \cdot dm$ et le critère associé $\varepsilon_1 = \|U_{k+1}^{ite} - U_{k+1}^{ite-1}\|^2 \leq \varepsilon_{1,max}$. L'avancement de la cristallisation doit aussi avoir convergé, le second critère utilisé est donc $\varepsilon_2 = \|\alpha_{k+1}^{ite} - \alpha_{k+1}^{ite-1}\|^2 \leq \varepsilon_{2,max}$. On vérifie également à chaque itération le bilan énergétique du modèle en s'assurant que la variation d'enthalpie est bien égale à l'intégrale des flux aux frontières (équation 8).

$$\Delta U = \int_0^{t_{final}} (\varphi_1(t).S_1(t) + \varphi_{n+1}(t).S_{n+1}(t))dt = \int_0^m \left(\int_0^{t_{final}} (Cp(T))dT \right) dm = \sum_{i=1}^{n+1} \left\{ \sum_{k=1}^{t_{final}} Cp(T_i^{k+1})(T_i^{k+1} - T_i^k) \right\} dm_i \quad (8)$$

3. Identification de la cinétique et résultats

La méthodologie retenue pour estimer la fonction cinétique est de minimiser l'écart quadratique entre l'épaisseur expérimentale et celle obtenue numériquement. La fonctionnelle est définie par l'équation 9 où E_{exp}^k est l'épaisseur expérimentale.

$$J(K_{nak}) = \sum_{k=1}^{nt} \left(\sum_{i=1}^{nx+1} (dx_i^k) - E_{exp}^k \right)^2 \quad (9)$$

On utilise l'algorithme du gradient conjugué pour déterminer les points de la fonction cinétique $K_{nak}(T)$ qui minimisent la fonctionnelle.

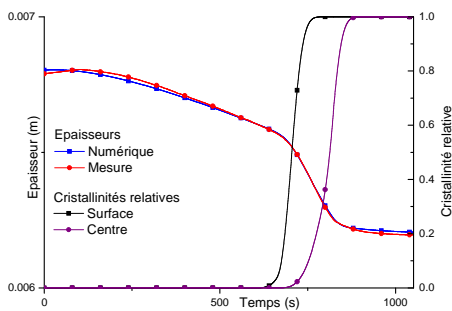


Figure 5 : Evolution de l'épaisseur

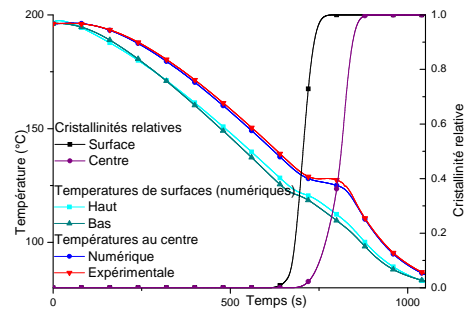


Figure 6 : Evolution de la température

La figure 5 représente l'évolution des épaisseurs expérimentale et numérique en fonction du temps une fois la fonctionnelle (équation 9) minimisée. Sur l'axe de droite sont également représentées les cristallinités relatives en surface et au centre de l'échantillon. Avant 630s, étant donné que la cristallisation n'a pas débuté et que le polymère est entièrement en phase amorphe, il n'y a pas d'identification. La figure 6 représente l'évolution de la température au centre (numérique et expérimentale) et sur les parois de l'échantillon (issu du calcul). Bien que le modèle soit extrêmement sensible aux paramètres thermo-physiques et notamment aux paramètres de Tait, les résultats sont très proches. Il y a 2.5% d'écart maximum entre les variations d'épaisseur numérique et expérimentale et 1K d'écart au plus pour une variation de 65K. Ces résultats valident la caractérisation des propriétés physiques ainsi que le modèle. La cristallisation en surface débute à 630 secondes et s'achève au centre à 900 secondes. Les cristallinités relatives au centre et sur le bord de l'échantillon encadrent la durée du changement de phase. La fonction cinétique K_{nak} est identifiée entre 120°C et 135°C (figure 7). Pendant la cristallisation, les épaisseurs expérimentale et calculée se superposent, et il y a 3K d'écart maximum entre les températures calculée et enregistrée au centre de l'échantillon. La figure 7 représente l'évolution de la fonction cinétique K_{avrami} en fonction de la température. La cinétique est déterminée à partir des mesures du PvT α (ronds) et de celles en DSC (triangles) pour le polypropylène. Notons que la fonction cinétique d'Avrami est liée à celle de Nakamura par l'équation suivante $K_{nak}(T) = K_{avrami}^{1/3}(T)$. Afin de vérifier les résultats basés sur l'identification volumique de la cinétique, nous avons également identifié la cinétique à partir du moule PvT α mais avec un critère basé sur la mesure de la température au centre. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus à partir des méthodes classiques de DSC (en conditions isotherme et non-isotherme). Ils montrent la pertinence de l'utilisation de la variation volumique pour l'identification des paramètres cinétiques.

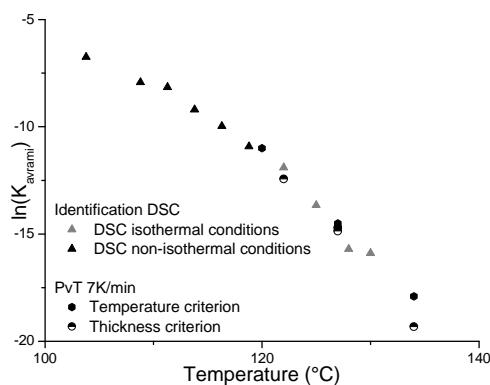


Figure 7 : Fonction cinétique K_{avrami} identifiée en fonction de la température

4. Conclusions

Nous avons montré la faisabilité de l'identification de la fonction cinétique de cristallisation à partir de mesures volumétriques sans mesurer la température au sein de l'échantillon. Contrairement aux appareils classiques, ce dispositif permet la caractérisation à partir d'échantillons massifs et sous pression jusqu'à 10MPa. Pour se rapprocher des conditions du processus d'injection, nous souhaitons augmenter la pression en cavité et la vitesse de refroidissement. Le dispositif est actuellement refroidi à l'air, et nous comptons refroidir avec de l'eau le moule pour gagner en vitesse. Nous comptons également développer un nouvel appareillage permettant la caractérisation simultanée des propriétés thermiques et de la cristallisation sous plus haute pression (100 MPa) et refroidissement plus rapide.

Remerciements

Nous remercions René Fulchiron (UCB-ISTIL, Université Lyon I) de son aide précieuse pour la détermination des courbes PvT.

Références

- [1] R. Fulchiron, E. Koscher, G. Poutot, D. Delaunay and G. Régner, *Journal of Macromolecular Science, Part B* **40**, 297-314 (2001).
- [2] S. Naudy, L. David, C. Rochas and R. Fulchiron, *Polymer* **48**, 3273-3285 (2007).
- [3] S. A. E. Boyer, L. Silva, M. Gicquel, S. Devisme, J. Chenot, J. Haudin, *International journal of material forming* **volume 1**, 599-602, (2008).
- [4] C.A. Hieber, *Journal of polymer engineering and science* **42**, 1387-1409, (2002)
- [5] R. Le Goff, D. Delaunay, N. Boyard, Y. Jarny, T. Jurkowski, R. Deterre, *International Journal of heat and mass transfer* **52**, 1443-1450, (2009).
- [6] X. A. Aduriz, C. Lupi, N. Boyard, J-L. Bailleul, D. Leduc, V. Sobotka, N. Lefèvre, X. Chapelau, C. Boisrobert, D. Delaunay *Composite science and technology* **67**, 3196-3201 (2007).
- [7] S. Quillet, "Transferts thermiques à l'interface polymère-métal dans le procédé d'injection des thermoplastiques", Thèse de doctorat, Université de Nantes, 1998.
- [8] J.V. Beck, B. Blackwell, C.R. St. Clair, « Inverse Heat conduction estimation procedures » in *Inverse Heat Conduction III-posed Problem*, édité par Wiley-Interscience, 1985
- [9] R. J. Patel and J. E. Spruiell, *Polymer Engineering and Science* **31**, 730-738 (1991)
- [10] J-F. Luyé, G. Régner, Ph. Le Bot, Delaunay and R. Fulchiron, *Journal of Applied Polymer Science* **36**, 302-311 (2000)