

Influence des conditions de mise en forme sur les propriétés radiatives de polymères semi-cristallins

Donia HAKOUME^{1*}, Christophe LE BOZEC¹, Jérôme DELMAS¹, Didier DELAUNAY¹, Benoit ROUSSEAU¹

¹Laboratoire de Thermocinétique, UMR CNRS 6607, Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes, rue Christian Pauc, La Chantrerie, BP 50609, 44306 Nantes Cedex 3, France.

* (Auteur correspondant : donia.hakoume@univ-nantes.fr).

Résumé : L'objectif de ce travail est de mieux comprendre le rôle des conditions d'élaboration des polymères semi-cristallins sur leurs comportements radiatifs. Notre approche est à la fois expérimentale et numérique. Nous avons ainsi réalisé des mesures de réflexion et de transmission infrarouge, spéculaires et diffuses, sur des lames de polypropylène élaborées par un procédé d'injection au laboratoire. Puis, nous utilisons une méthode d'inversion basée sur le concept d'Adding-Doubling permettant de remonter aux grandeurs radiatives volumiques.

Nomenclature

d	épaisseur, mm	ω	albédo
g	coefficient d'anisotropie	τ	épaisseur optique
p	fonction de la phase, Sr^{-1}	$d\Omega$	angle solide différentiel
P	pression, MPa	μ_a	coefficient d'absorption, mm^{-1}
R_H	réflexion normale hémisphérique	μ_s	coefficient de diffusion, mm^{-1}
t	temps, s	α	taux de cristallinité
T_H	transmission normale hémisphérique	λ	longueur d'onde, μm
T	température, $^{\circ}C$	σ	nombre d'onde, cm^{-1}
ν	angle relatif de diffusion		

1. Introduction

Le premier polymère a été inventé en 1870 par les frères Hyatt [1] qui cherchaient un substitut à l'ivoire dans la fabrication des boules de billard. Depuis, les composés polymères sont très largement utilisés dans la vie courante et dans des secteurs plus techniques comme l'aéronautique, l'automobile, le domaine du sport ou encore le domaine de l'électronique. Ces dernières années, les polymères dits semi-cristallins ont fait une percée industrielle remarquable. Ces polymères thermoplastiques sont aujourd'hui beaucoup plus consommés en Europe de l'Ouest que les polymères dit thermodurcissables. Alors que, les polymères thermodurcissables deviennent irréversiblement solides sous le plus souvent, l'action des réactions chimiques, les polymères thermoplastiques peuvent eux se ramollir sous l'action de la chaleur puis re-durcir ensuite. Il s'en suit que les thermoplastiques possèdent des avantages en terme de souplesse de conception, de potentiel de recyclage répété car il est notamment possible de les remodeler à des températures élevées. En outre, ce sont des matériaux légers et dotés d'une bonne résistance aux chocs. Il est donc important, sur le plan industriel, de bien maîtriser leur conception en tenant compte de la chaleur et des phénomènes de transfert de masse pour chaque échelle de longueur de transformation et de fabrication donné. Il existe plusieurs méthodes couramment utilisées pour préparer des matériaux composites thermoplastiques [2]. Parmi ces méthodes de mise en forme, certaines requièrent de mieux comprendre le rôle joué par le rayonnement thermique. C'est le cas pour la pultrusion, la pulextrusion ou encore le thermoformage. Les travaux les plus récents portant sur l'optimisation de procédés industriels basés sur le chauffage infrarouge se sont intéressés aux

cas de composites polymères le plus souvent optiquement épais [3]. Par contre peu d'informations sont disponibles pour les polymères semi-cristallins optiquement minces ou semi-transparents et qui se présentent sous la forme de lames d'épaisseur millimétrique. Ces matériaux sont souvent de couleur blanche ou blanchâtre dans le domaine du visible laissant supposer un caractère à la fois absorbant et diffusant dans l'infrarouge. Quelles sont leurs grandeurs radiatives volumiques : coefficient d'absorption, coefficient de diffusion, fonction de phase ? Il est donc important de développer une double approche expérimentale et numérique, pour augmenter notre compréhension des propriétés radiatives des polymères semi-cristallins. Un contrôle précis de ces propriétés permettra par la suite l'optimisation de l'utilisation de ces matériaux dans les transformations industrielles de pointe liée au rayonnement thermique, transformations où aujourd'hui, l'empirisme est souvent de mise.

Dans ce travail, nous allons nous intéresser à des lames de polypropylène conçues au laboratoire par un procédé d'injection. Nous pouvons en particulier piloter les paramètres d'élaboration dont la température de coulée au sein du moule, qui lui va engendrer des échantillons de forme parallélépipédique. Puis nous caractérisons par spectroscopie de transmission infrarouge leurs comportements optiques pour différentes températures d'élaboration. Enfin nous présenterons la méthode d'inversion par «Adding-Doubling» développée historiquement par H.C. Van de Hulst ainsi que les premières grandeurs radiatives volumiques obtenues.

2. Caractéristiques texturales et radiatives des échantillons de polymère semi-cristallin

2.1 Texture des lames de polymères semi-cristallins

Les polymères semi-cristallins se caractérisent par une texturation microscopique particulière. Dans ce travail, le terme texture traduit la disposition spatiale 3D des hétérogénéités i.e. des objets diffusants et absorbantes le rayonnement thermique (pores, fissures, fibres, inclusions) au sein de la matrice hôte solide ainsi que leurs distributions respectives de taille, d'orientation et de forme [4]. Lors de la cristallisation, les chaînes polymériques s'organisent en lamelles cristallines (figure 1). Une lamelle est, ici, considérée comme l'entité cristalline de base dont l'épaisseur est de l'ordre de 10 nm. La cristallisation est le changement de phase qui fait passer un composé semi-cristallin de l'état 100% amorphe fondu à l'état semi-cristallin solide. Le regroupement des lamelles cristallines forment un élément micrométrique tridimensionnel appelé «sphérolite». La caractérisation est déterminée par le taux de cristallinité noté α qu'on peut obtenir thermiquement à l'aide d'études par DCS (Differential Scanning Calorimetry). α est défini comme le rapport de la fraction volumique cristallisée X_c sur la fraction volumique cristallisable X_∞ et varie donc entre les valeurs 0 pour l'état amorphe et 1 pour l'état cristallisé.

Les propriétés physiques finales d'un composé thermoplastique dépendent ainsi donc du taux de cristallinité atteint, mais aussi de la morphologie des sphérolites formés et surtout de la texture 3D qu'ils génèrent [5]. Aujourd'hui les sphérolites sont principalement observables en 2D via la microscopie optique polarisée suite à une préparation minutieuse mais destructive de lames de polypropylènes. Il est nécessaire de recourir à un microtome. Les travaux déjà menés au laboratoire ont permis de caractériser le rôle des sphérolites sur les propriétés de conductivité thermique pour des lames de polypropylène [6] [7]. Nous allons donc nous intéresser à ce matériau qui en outre, est peu onéreux, assez facile à mettre en œuvre et très largement utilisé dans les pièces industrielles.

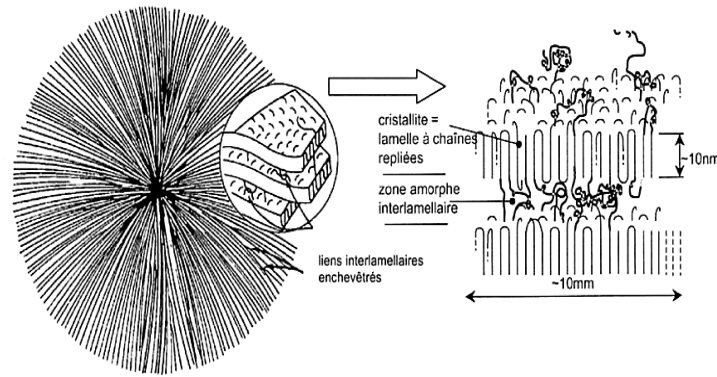


Figure 1 : Représentation schématique d'un sphérolite dont la taille caractéristique peut varier entre 10 et 100 μm [6]

2.2 Paramètre d'injection des échantillons

L'injection des pièces thermoplastiques est un procédé de production de grande série, largement utilisé dans le milieu industriel pour l'obtention de pièces ayant des géométries complexes. Son principe consiste à faire entrer un polymère à l'état fondu dans un moule froid, l'ouverture du moule et l'éjection de la pièce s'effectuant lorsque le polymère s'est solidifié et a pris la forme du moule. Le moule utilisé comporte une plaque de 60 mm \times 60 mm \times 3 mm. Ce moule a été conçu initialement dans le cadre de programme SWIM (Shrinkage and Warpage in Injection Molding) [6] visant à étudier les retraits des polymères semi-cristallins lors du procédé d'injection. La nappe d'injection est conçue pour conserver un front d'injection plat selon la largeur de la pièce. Le moule est instrumenté par un capteur de pression et un capteur de flux, tous les deux situés à 17 mm de la nappe d'injection. Un capteur de déplacement est fixé entre les deux parties du moule pour contrôler la non-ouverture du moule pendant l'injection. Le matériau a été injecté dans une presse d'injection DK CODIM 175-400. Les conditions d'injection fixes sont récapitulées dans le Tableau 1.

P	$T_{\text{matière}}$	$t_{\text{injection}}$	t_{maintien}	$t_{\text{refroidissement}}$
MPa	$^{\circ}\text{C}$	s	s	s
80	220	1	15	20

Tableau 1 : Tableau récapitulant les conditions d'injection

Nous avons fait varier un seul paramètre d'injection pour la synthèse des lames de polypropylène à savoir la température du moule. Les températures utilisées ici sont de 40 $^{\circ}\text{C}$, 80 $^{\circ}\text{C}$ et 120 $^{\circ}\text{C}$.

2.3 Influence des conditions de mise en forme sur la texture finale

Nous avons effectué une première observation à l'aide d'un microscope optique en transmission (en lumière polarisée), sur la texture finale de pièce du polypropylène pour deux échantillons : le premier échantillon a été élaboré avec une température de moule de 40 $^{\circ}\text{C}$ et le second avec une température de moule de 80 $^{\circ}\text{C}$. Nous avons remarqué à l'aide des images obtenues que le diamètre moyen des sphérolites a augmenté de 40 μm à 60 μm avec l'augmentation de la température. Par ailleurs, le polypropylène est réputé pour avoir un taux de cristallinité, α , de l'ordre 60 % ce qui donnerait une concentration en domaines cristallisés de l'ordre 60 %. Puis, nous avons effectué des mesures de transmission et de réflexion dans la plage de nombre d'onde se situant entre 3800 cm^{-1} et 15000 cm^{-1} c'est-à-dire dans la gamme d'infrarouge proche. Pour cette étude, nous utilisons un spectromètre InfraRouge à

Transformée de Fourier Vertex 80V de chez Bruker Optics et installé au LTN depuis novembre 2012. Ce spectromètre est équipé d'une sphère intégrante dorée de 75 mm de diamètre.

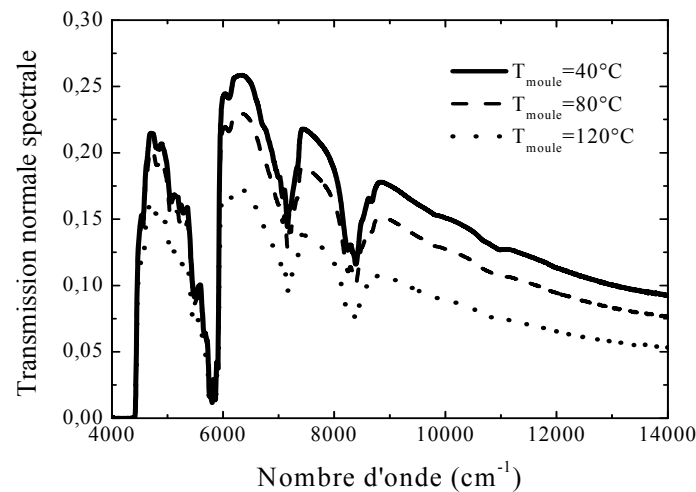


Figure 2 : Spectres de transmission en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}) à $T = 300 \text{ K}$. La dimension des échantillons est de $20 \times 20 \times 3 \text{ mm}$. Les spectres sont acquis dans la zone de cœur de l'échantillon

La figure 2 représente les spectres des transmissions en fonction du nombre d'onde dans la gamme spectrale allant de 3800 à 15000 cm^{-1} pour un échantillon de polypropylène d'épaisseur de 3 mm et pour différentes températures de moulage. On peut voir que le niveau général de la transmission diminue avec l'augmentation de la température de moule. Par ailleurs, les trois courbes possèdent la même allure. Aussi, trois bandes d'absorptions sont observables à $\sigma = 5900 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma = 7100 \text{ cm}^{-1}$ et $\sigma = 8200 \text{ cm}^{-1}$. Ces bandes sont dues aux vibrations atomiques d'ordre deux liées au polypropylène [8]. Une première interprétation peut être de dire que les échantillons deviennent plus absorbants au fur et à mesure que la température augmente. Mais compte tenu de la texture (distribution de taille et haute concentration volumique en sphérolite) et de sa dépendance avec la température de moule il est évident que l'analyse du comportement radiatif est ici complexe compte tenu des phénomènes d'absorption et de diffusion qui siègent simultanément dans le volume de l'échantillon. Nous allons maintenant aborder cette problématique par l'analyse d'un autre échantillon de polypropylène déjà synthétisé au laboratoire à une température de moule égale à 40°C .

3. Inverse Adding Doubling (IAD)

3.1 Présentation de la méthode

Pour remonter aux grandeurs radiatives volumiques (coefficients de diffusion et absorption, facteur d'anisotropie) à partir des mesures optiques réalisées sur les échantillons que nous synthétisons au laboratoire, nous souhaitons utiliser la méthode inverse dite de «Adding-Doubling», implémentée numériquement par Scott Prahl dans les années 1990 [9]. La méthode d'«Adding-Doubling», développée par Stokes en 1898 puis reprise par Van de Hulst dans les années 1950 [10] permet la résolution directe et rapide de l'Equation du Transfert Radiatif en monodimensionnel, sous couvert de certaines hypothèses concernant le transport du rayonnement au sein d'une lame semi-transparente hétérogène. La méthode IAD consiste ainsi à s'appuyer sur les mesures précises de réflexion et de transmission normales hémisphériques, puis de transmission normale normale acquises au préalable sur l'échantillon étudié. Cette méthode a été testée et validée sur des échantillons semi-transparents, absorbants

et diffusants et pouvant présenter une forte anisotropie de diffusion [11]. Elle permet de couvrir un large domaine spectral en particulier là, où coefficients d'absorption et de diffusion peuvent être au voisinage au contraire des méthodes basées sur l'approximation de diffusion. Elle permet, aussi, de mieux traiter le cas de milieux à diffusion complexe comme les milieux interstellaires ou les matériaux diffusants à haute concentration d'hétérogénéités. Enfin cette méthode ne génère pas l'effet de rayon propre à la méthode des ordonnées discrètes [11]. Le code numérique de Prahl tient compte du système de collecte du rayonnement diffusé : diamètre de la sphère intégrante, diamètre des ports d'ouverture de la sphère intégrante, réflectivité de la couche diffuse interne à la sphère [12].

3.2 Grandeurs radiatives volumiques

La méthode IAD permet de remonter aux grandeurs radiatives volumiques homogénéisées nécessaire à la résolution de l'Equation du Transfert Radiatif. Pour un matériau semi-transparent hétérogènes nous allons retrouver le coefficient d'absorption μ_a , le coefficient de diffusion, μ_s et le paramètre d'anisotropie de la fonction de phase, g . Le paramètre d'anisotropie est donné par :

$$g = \int_{4\pi} p(\nu) \nu d\Omega = 2\pi \int_{-1}^1 p(\nu) \nu d\nu \quad (1)$$

où $p(\nu)$ est la fonction de phase de l'échantillon pour $\nu = \cos \theta$, θ étant l'angle relatif entre la direction du rayonnement incident et la direction du rayonnement diffusé pour le cas où la diffusion est à symétrie azimutale. Ω est l'angle solide de diffusion.

Deux grandeurs sans dimension caractérisent aussi le transport du rayonnement thermique dans le milieu : l'albédo, ω , et l'épaisseur optique, τ . Ceux-ci sont définis par :

$$\omega = \frac{\mu_s}{\mu_s + \mu_a} \quad (2)$$

$$\tau = d(\mu_s + \mu_a) \quad (3)$$

Dans la méthode IAD, la fonction de phase utilisée est la fonction de phase de Henyey-Greenstein définie par :

$$p(\nu) = \frac{1}{4\pi} \frac{1 - g^2}{(1 + g^2 - 2g\nu)^{3/2}} \quad (4)$$

3.3 Développement numérique

La méthode IAD consiste à découper un échantillon parallélépipédique dont l'épaisseur est beaucoup plus faible que les dimensions latérales (lame semi-infinie) en plusieurs sous lames présentant toutes les mêmes propriétés radiatives homogénéisées (μ_a , μ_s et g) ainsi que le même indice de réfraction. Les sous lames sont donc identiques avec une épaisseur b comme le montre la figure 3. Pour une sous lame donnée considérée ici comme la lame de départ, les propriétés de réflexion $R(\nu, \nu')$ et de transmission bidirectionnelles, $T(\nu, \nu')$ sont donc supposées connues par résolution de l'Equation du Transfert Radiatif en monodimensionnel avec un schéma ici de type diamant [11]. Ensuite à l'issue d'un processus itératif additionnant les valeurs $R(\nu, \nu')$ et $T(\nu, \nu')$ de chaque sous lames, nous avons accès aux matrices de

réflexion et de transmission. La figure 5 montre la répartition énergétique du rayonnement thermique suite à l'étape de «doubling». Ainsi, il est possible de remonter pour un faisceau de lumière incident collimaté aux réflexions et transmissions normales hémisphériques données respectivement par :

$$R_H = \int_0^1 R(1, \nu') 2\nu \, d\nu \quad (5)$$

$$T_H = \int_0^1 T(1, \nu') 2\nu \, d\nu \quad (6)$$

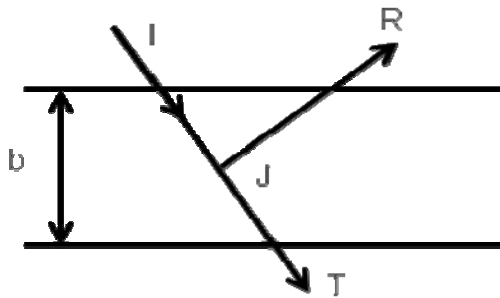


Figure 3: Règle de transport de l'énergie radiante pour une lame d'épaisseur b [10]

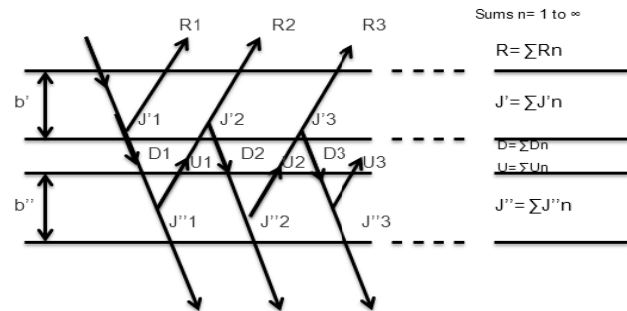


Figure 4 : Règle de transport de l'énergie radiante pour deux lames d'épaisseur, b' et b'' [10]

L'expression intégrale donnant les valeurs de R_H et T_H , est obtenue numériquement via une quadrature de la sphère de diffusion avec :

$$\int_0^1 f(\nu, \nu') \, d\nu' \approx \sum_{k=1}^N H_k f(x_k) \quad (7)$$

Dans cette expression, ν est l'angle d'entrée et ν' est l'angle de sortie. La quadrature des points X_k et des poids H_k est choisie de telle sorte que l'intégrale est approchée avec précision pour un polynôme d'ordre $2N-1$ ou, éventuellement, $2N-2$, en fonction des points de quadrature (quadrature gaussienne) ce qui est équivalent à la méthode des harmoniques sphériques d'ordre $PN-1$.

4. Résultats et discussion

Nous avons réalisé des mesures spectrales (figure 5 et figure 6) sur un échantillon de polypropylène fabriqué au LTN pour une température de moulage de 40°C . Son épaisseur est de 3mm . Le caractère fortement diffusant de la lame de polypropylène est bien mis en avant en raison de la transmittance normale hémisphérique élevée dans le domaine de l'infrarouge proche. Les grandeurs expérimentales et numériquement calculées par «Adding-Doubling» sont pratiquement identiques. Pour obtenir ces résultats nous avons réalisé une quadrature de type S4 et pris 20 sous lames ayant une épaisseur de $150 \mu\text{m}$.

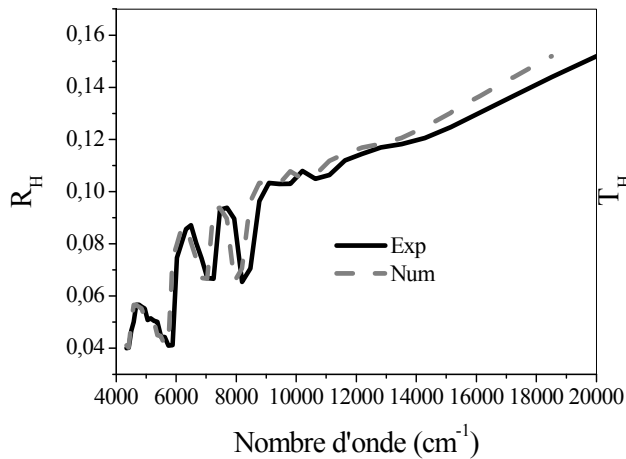


Figure 5 : Réflectance normale hémisphérique en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}) à $T = 300 \text{ K}$

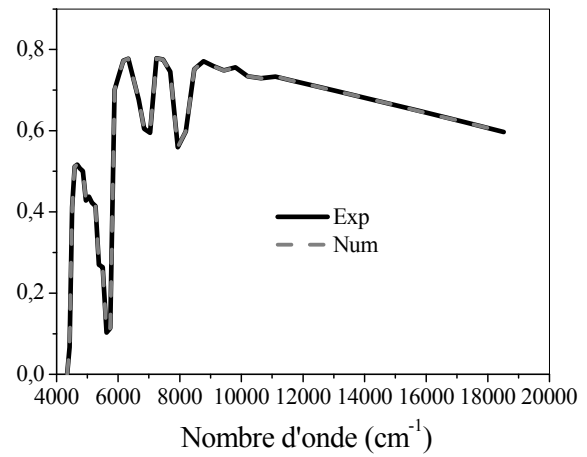


Figure 6 : Transmittance normale hémisphérique en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}) à $T = 300 \text{ K}$

L'inversion pratiquée permet alors de remonter aux coefficients de diffusion et d'absorption ainsi qu'au paramètre d'anisotropie. La figure 7 montre que le matériau est faiblement absorbant dans la gamme de 4000cm^{-1} à 20000cm^{-1} . Comme pour la figure 2, il y a trois bandes d'absorption pour les nombres d'onde $\sigma = 5900 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma = 7100 \text{ cm}^{-1}$ et $\sigma = 8200 \text{ cm}^{-1}$. Il est également clair d'après la figure 7 que la diffusion augmente avec le nombre d'onde dans le domaine spectral du proche infrarouge et du visible. Le facteur d'anisotropie moyen est de 0.8 ce qui témoigne du caractère très diffusif de l'échantillon pour ce domaine spectral. Cela peut être typique d'une diffusion de Mie.

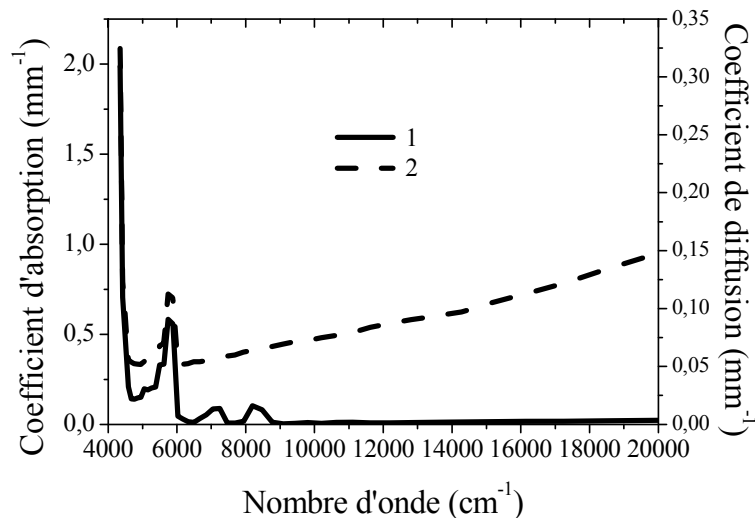


Figure 7 : Coefficients d'absorption (1) et de diffusion (2) en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}) à $T = 300 \text{ K}$. Ces coefficients ont été obtenus par la méthode IAD

5. Conclusion

Dans ce travail nous avons élaboré des échantillons de polypropylène en maîtrisant les conditions de mise en forme. Ces échantillons sont fortement texturés dans leurs volumes car il possède une haute concentration de sphérolites i.e. des domaines cristallisés. Nous indiquons que la température du moule formant la pièce conditionne le diamètre moyen des sphérolites. Il s'en suit un comportement radiatif complexe que nous avons analysé via l'inversion des spectres expérimentaux (transmittance, réflectance) par une méthode basée sur le concept d'Adding-Doubling. Le facteur d'anisotropie pour un échantillon élaboré à 40°C

est de 0.8 ce qui montre le caractère fortement diffusif dans le domaine spectral du proche infrarouge et du visible. Le coefficient d'absorption est ici faible et l'accroissement du coefficient de diffusion avec le nombre d'onde suggère que la diffusion peut être expliquée par la théorie de Mie. Pour mieux interpréter nos données, nous avons donc besoin de bien connaître la cristallinité des échantillons par DSC ainsi que la distribution de tailles des diffuseurs. Par ailleurs d'autres schémas de quadrature et de découpe en sous lames doivent être envisagés pour tester la méthode IAD.

Références

- [1] J. M. Michel. *Contribution à l'histoire industrielle de polymères en France*, France.
- [2] M.Carrega et coll. *Matériaux polymères*. L'USINENOUVELLE,Dunod, Paris (2007).
- [3] B.Cosson, F. Schmidt, Y.Le Maoult, M. Bordival. *Infrared heating stage simulation of semi-transparent media (PET) using Ray Tracing Method*. International Journal of Material Forming (2010).
- [4] B. Rousseau, D. De Sousa Meneses, P.Echeget, J F. Thovert. *Textural parameters influencing the radiative properties of a semitransparent porous media*. International Journal of Thermal Sciences (2011).
- [5] O. Rozenbaum. *Etude de l'influence de la texture sur l'emmissivité spectrale de matériaux poreux semi-transparents à haute température*. PhD thesis, Université d'orléans (1999).
- [6] R. Mondoza. *Morphologie induites dans les pieces en polyolefine moules par injection*. PhD thesis, Ecole nationale supérieure d'Arts et Métiers- Centre de Paris (2005).
- [7] X. Tardif. *Cristallisation et transferts thermiques dans un polymère thermoplastique semi-cristallin en refroidissement rapide sous pression*. PhD thesis, LTN Nantes (2012).
- [8] N. J. Everall, J. M Chalmers and P.R.Griffiths. *Vibrational Spectroscopy of Polymers : Principles and Practice*. Wiley (2007).
- [9] S. Prahl. *Where Healing teaching & Discovery come Together*. PhD Biomedical Engineering, University of Texas at Austin (1988).
- [10]H.C. Van de Hulst. *Multiple Light Scattering vol I*. Academic, New york (1980).
- [11]S. A. Prahl, M. J. C. Van de Gemert, and A.J. Welch. *Determining the optical properties of turbid media by using the adding-doubling method*, Appl. Opt., Vol. 32, pp. 559-568, (1993).
- [12]J.W. Pickering, S. A. Prahl, N. van Wieringen, J.F. Beek, H.J.C.M. Sterenborg and M. J. C. Van de Gemert. *Double-integrating-spheres system for measuring the optical properties of tissue*. Appl. Opt., Vol. 32, pp. 399-410, (1993).