

Modélisation du mécanisme de coalescence des grains de polymère.

Weiwei DU¹, Lyes DOUADJI^{2*}, Michel DELMOTTE², Philippe MAZABRAUD³,
Abbas TCHARKHTCHI²

¹ Laboratoire de Mécanique des Contacts et des Structures (LaMCoS), INSA de Lyon, Bâtiment Jean d'Alembert, 18-20, rue des Sciences, 69621 VILLEURBANNE CEDEX

² Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux (LIM), ENSAM, 151, bd de l'Hôpital 75013 Paris

* (auteur correspondant : lyes.douadji@paris.ensam.fr)

³ Laboratoire des matériaux Organiques et Diélectriques (LOD) du CEA, Centre du Ripault

Résumé : Dans le procédé du rotomoulage, le phénomène physique majeur lors de l'écoulement des poudres est la coalescence et densification des grains. La coalescence est la formation d'une seule particule elliptique à partir de deux particules sous l'effet de la température et des forces de tension surfacique. Nous intéressons dans cette étude en particulier au mécanisme de coalescence des grains de poudre de PVDF. Les résultats de cette étude permettent de déterminer des paramètres tel que la vitesse de la coalescence pour l'optimisation du procédé.

Nomenclature

VOF Volume de fluide

A Vitesse de monter en température, $K.s^{-1}$

B constante, K

X Longueur de Neck, m

r Rayon d'un grain sphérique, m

t Temps, s

T_f Température de fusion, K

T_g Température de transition vitreuse, K

R Constante des gaz parfaits, $J.mol^{-1}.K$

E Energie d'activation, $J.mol^{-1}$

T_C Température critique, K

Symboles grecs

η_0 Viscosité lorsque la température tend vers l'infini, $Pa.s$

η Viscosité du matériau, $Pa.s$

γ Tension superficielle, Nm^{-1}

γ_0 Tension superficielle à $0^\circ C$, Nm^{-1}

τ Temps de relaxation du polymère, s

1. Introduction

Le rotomoulage est une technique de fabrication qui permet, à partir de poudre de polymère, de fabriquer des pièces creuses [1-5]. Un des phénomènes importants qui gouverne le procédé de rotomoulage est la coalescence des grains. La coalescence est la formation d'une seule particule elliptique à partir de deux particules sous l'effet de la température et des forces de tension superficielle. Ce phénomène est déjà largement étudié dans les domaines de la céramique et des matériaux métalliques. Mais dans le cas des polymères, en particulier, au cours du procédé de rotomoulage, la littérature reste encore modeste.

Le matériau que nous utilisons pour cette étude est poly fluorure de vinylidène ($-CH_2-CF_2$). Les propriétés du PVDF conviennent à la fabrication de conteneurs de produits chimiques. Ses bonnes propriétés chimiques et électriques sont les principales raisons de son utilisation.

Cette étude concerne la modélisation du mécanisme de coalescence des grains de poudre de PVDF dans le rotomoulage. Les résultats de cette modélisation permettent de déterminer des paramètres tels que la vitesse de la coalescence pour l'optimisation du procédé. Plusieurs

modèles mathématiques ont été proposés [6-13]. Dans ce travail nous avons utilisé le modèle de LONTZ qui tient compte de l'aspect viscoélastique du polymère. Le choix de PVDF comme matériau d'étude est en raison de son aptitude au rotomoulage et pour sa granulométrie sphérique adaptée au modèle Lontz qui nous a servi à déterminer en particulier les vitesses de coalescence de poudre.

L'étude de l'écoulement du matériau au cours de la coalescence des grains de poudre de PVDF a été rapprochée de l'écoulement d'un fluide non-newtonien. Un modèle numérique de calcul par Volume of Fluid (VOF) a été utilisé à l'aide de FLUENT (un logiciel de CFD), pour permettre le calcul du comportement bidimensionnel d'un fluide au cours de la coalescence. Une étude expérimentale a été réalisée pour valider cette modélisation.

2. Le phénomène de la coalescence et le modèle de Lontz

Un des problèmes majeurs des rotomouleurs est la présence de porosités dans les pièces. Elles nuisent à leur aspect et aux propriétés mécaniques du matériau. L'air emprisonné entre les grains conduit à la formation de bulles dont il est difficile de se débarrasser en absence de pression (figure 1). A haute température et proche du point de fusion, les particules de poudre commencent par fusionner entre elles réduisant ainsi leur surface totale. Ce phénomène entraîne une diminution du volume de la poudre. En théorie la densification de la poudre se déroule suivant deux étapes, la coalescence des particules, suivie de la formation et de la dissolution des bulles.

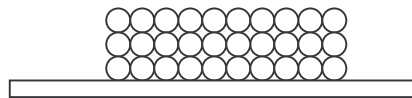


Figure 1 : Empilement de grains au contact d'un support chauffant

Le phénomène de la coalescence commence à la température de diffusion du polymère. Il passe par quatre phases. A la première phase, les deux particules de poudre sont soit en contact, soit rapprochées, et la température de chauffage est inférieure à la température de fusion du polymère. A la deuxième phase, la température des grains atteint le point de fusion; c'est alors le début du phénomène de la coalescence. Ce phénomène physique est gouverné par le poids et la tension superficielle des particules. Les grains commencent à fusionner entre eux. Il se forme un pont reliant les particules (une interface commune) qui s'appelle le Neck. La troisième phase est caractérisée par la croissance de cette interface. Dans la dernière phase, la particule acquiert sa forme finale et pendant laquelle la vitesse de croissance du Neck diminue. La forme de la particule peut ensuite évoluer encore sous l'influence de son propre poids et des forces de tension superficielle.



Figure 2 : Les deux grains du modèle Lontz

Lontz a proposé un modèle où le phénomène de coalescence est lié aux propriétés viscoélastiques du polymère [8].

$$\frac{X^2}{r} = \frac{(3\gamma)}{2\eta(1 - e^{-\frac{t}{\tau}})} \quad (1)$$

avec r le rayon de la graine, X la longueur de Neck, γ la tension superficielle, η la viscosité et τ temps de relaxation

3. Application du modèle de Lontz sur le PVDF

La maîtrise de l'élaboration des pièces en polymères par le procédé de rotomoulage nécessite de connaître préalablement le polymère en question. Comme mentionné précédemment, le matériau que nous utilisons pour cette étude est le PVDF. Les propriétés du polymère de notre étude sont présentées dans le tableau 1, et les évolutions de la viscosité et la tension superficielle du PVDF en fonction de la température sont données dans la figure 3.

| | ρ $kg.m^{-3}$ | T_f K | T_i K |
|------|---------------------------|--------------|--------------|
| PVDF | $1,76.10^3$ à $1,78.10^3$ | 438 à 451 | 231 à -254 |

Tableau 1 : Les caractéristiques thermiques de PVDF

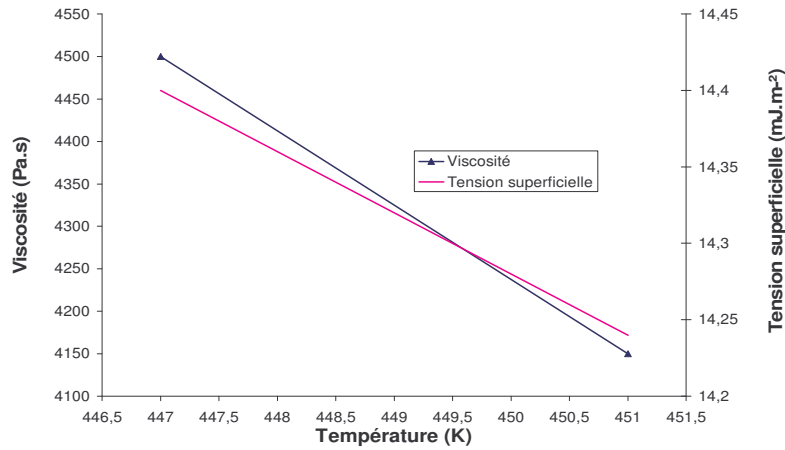


Figure 3 : La viscosité et la tension superficielle en fonction de la température de PVDF

Dans cette étude, la relation de l'évolution de la température en fonction de temps, les relations de la viscosité et de la tension superficielle du PVDF en fonction de la température sont données respectivement par les relations (2), (3) et (4). Dans cette condition, le modèle de Lontz peut être représenté par l'équation (5).

$$T = at + b \quad (2)$$

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (3)$$

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{11/9} \quad (4)$$

$$\frac{X^2}{r} = \frac{3 \gamma_0 \left(1 - \frac{at + b}{T_c}\right)^{11/9} \exp\left(\frac{E}{R(at + b)}\right)}{2 \eta_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)} t \quad (5)$$

Avec $a = 1 \text{ } ^\circ\text{C.min}^{-1}$, $b = 447 \text{ K}$ (Issu des conditions d'essais), $T_c = 873 \text{ K}$, $\tau = 0.5s$, $\eta_0 = 0.03 \text{ Pa.s}$, $\gamma_0 = 34.6 \text{ N/m}$ et $E/R = -3887.5 \text{ K}$ (déterminé par des essais de rhéologie).

4. Etude expérimentale de l'écoulement de la coalescence

Pour étudier expérimentalement la coalescence, il faut un dispositif apte à faire des observations à l'échelle du micron et un logiciel pour prendre des mesures précises à l'échelle du micron également. L'expérience se déroule comme suit : Sur un support en aluminium nous étalons la poudre de PVDF et puis nous introduisons le tout dans la micro platine chauffante. Nous imposons à cette dernière une rampe de température de 10 °C/min jusqu'à 165°C, puis une seconde de 1°C/min jusqu'à la température de fusion du matériau. A l'aide de microscope optique nous observons les différentes phases du phénomène de la coalescence et à l'aide de la caméra nous enregistrons ce que nous observons.

5. Simulation numérique de l'écoulement de la coalescence

Pour modéliser l'écoulement de la coalescence nous avons choisi deux modèles. Un modèle du transfert thermique représenté par l'équation de l'énergie suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho E) + \nabla \cdot [\vec{v}(\rho E_T + P)] = \nabla \cdot \left[k_{eff} \nabla T - \sum_j h_j \vec{j}_j + (\overline{\tau_{eff}} \cdot \vec{v}) \right] + s_h \quad (6)$$

et un modèle VOF (Volume Of Fluide) représenté par l'équation de conservation de la fraction volumique (7) et l'équation de conservation de quantité de mouvement (8)

$$\frac{\partial \alpha_n}{\partial t} + \vec{v} \nabla \alpha_n = \frac{S_{a_n}}{\rho_n} \quad (7)$$

$$\frac{\partial(\rho \vec{v})}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{v} \cdot \vec{v}) = -\nabla p + \nabla[\mu(\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^T)] + \rho \vec{g} + \vec{F} \quad (8)$$

Dans les équations de conservation, les propriétés comme la densité et la viscosité sont déterminées à partir des propriétés intrinsèques de chaque phase en chaque point du domaine. Dans un écoulement bi-phasique, par exemple, de phase 1 et 2 respectivement, si la fraction volumique de la seconde phase est connue [14], la densité en chaque cellule est indiquée par :

$$\rho = \alpha_2 \cdot \rho_2 + (1 - \alpha_2) \cdot \rho_1 \quad (9)$$

Nous avons besoin pour la simulation des caractéristiques thermiques du polymère, de la plaque chauffante et de l'environnement (tableau 2).

| | ρ $kg\ m^{-3}$ | C_p $Jkg^{-1}K^{-1}$ | K $W\ m^{-1}K^{-1}$ | η $Kgm^{-1}s^{-1}$ | M_m $Kg.mol^{-1}$ |
|---------|------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------------------|------------------------|
| PVDF | 1780 | 1214.17 | 2 | 2.7528 à T= 444k 2.5280 à T= 447k | 64 |
| Air | 1.225 | 1006.43 | 0.0242 | 1.7894e ⁻⁰⁵ | 28.966 |
| Support | 2719 | 871 | 202.4 | | |

Tableau 2 : Les caractéristiques thermiques du polymère, de la plaque chauffante et de l'environnement (air).

6. Résultats et discussions

Les figures 4 et 5 représentent respectivement les résultats expérimentaux et les résultats de la modélisation de l'évolution des phases au cours de la coalescence.

La figure 5 représente l'évolution des phases au cours de la coalescence pour un domaine 'ouvert'. Nous avons défini le domaine de calcul comme un tuyau d'air et on a défini que les vitesses aux frontières gauche et droite sont nulles, les pressions aux frontières gauche et

droite sont à 1 atm. Pendant le calcul on a remarqué que les deux grains sont chauffés moins vite à cause de la perte de la chaleur. D'après la forme ellipsoïde finale des grains, les résultats de ce calcul sont plus proches des résultats expérimentaux. Vu les difficultés de mise en oeuvre des expériences, ces résultats ont été obtenus sur un plan horizontal différent de notre simulation en vue de face (plan vertical). Pour cette raison que on ne voit pas la bulle d'air sur les résultats expérimentaux.

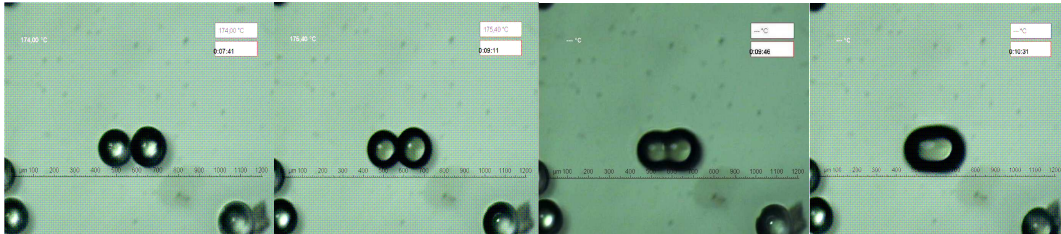


Figure 4 : Résultats de la coalescence obtenus par l'expérience

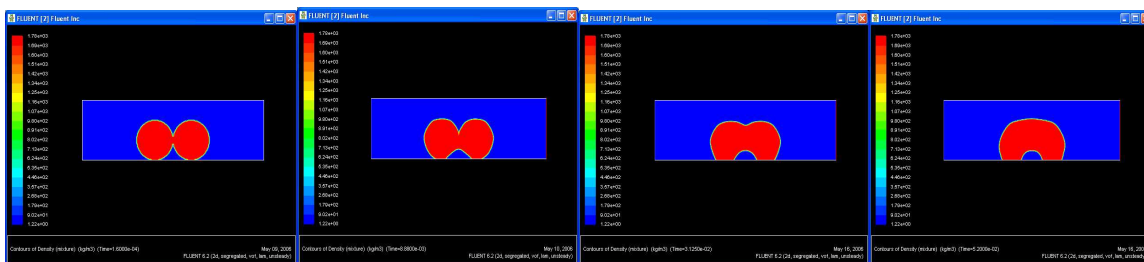


Figure 5 : Résultats de la coalescence obtenus par la modélisation

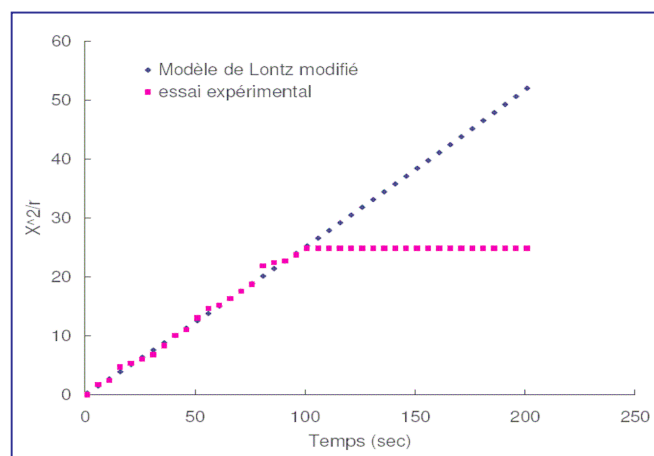


Figure 6 : l'évolution du rapport de rayon de Neck sur le rayon du grain en fonction du temps

La vitesse de la coalescence obtenue par modélisation a été effectuée en deux dimensions. Elle ne prend pas en compte les effets volumétriques dans la troisième direction existant dans le modèle réel. Ce ci explique le fait que la vitesse de la coalescence obtenue lors de la simulation CFD est supérieure par rapport au modèle théorique de Lontz et aux essais expérimentaux.

La figure 6, représente l'évolution du rapport de rayon de Neck sur le rayon du grain en fonction du temps. On remarque sur cette figure que le modèle de Lontz, au bout d'un certain temps, ne présente pas l'évolution de rayon de Neck. Car comme a été expliqué précédemment que ce rayon doit être diminué.

Conclusion

Cette étude concerne la modélisation par volume finis de la coalescence des grains de polymère dans le procédé du rotomoulage a permis de tirer les conclusions suivantes. L'application du modèle de Lontz qui prend en compte l'aspect viscoélastique du polymère du matériau choisi pour cette étude est bien représentative de la réalité et aux résultats expérimentaux. La vitesse de la coalescence obtenue par la CFD est supérieure aux vitesses obtenues par le modèle théorique de Lontz et les essais expérimentaux. Cette modélisation a été effectuée en deux dimensions. Elle ne prend pas donc en compte les effets volumétriques dans la troisième direction effets qu'ils existent dans le processus réel (expérimental). La simulation de la coalescence des grains de polymère par volume finis en utilisant FLUENT, ne prend pas en considération les modèles mathématiques proposés dans la littérature. L'intégration de ces derniers dans le logiciel va permettre de bien simuler la coalescence et de la comparer aux essais. Les résultats des simulations en deux dimensions obtenues sur FLUENT dans cette étude sont une première. Il n'existe pas à notre connaissance des travaux similaires. Nous disposons d'une série des résultats expérimentaux mais les résultats théoriques doivent être approfondir. Les résultats obtenus dans cette étude sont représentatifs de la coalescence de deux grains, mais ils restent à les améliorer. La modélisation de la coalescence des grains de polymère par volume finis, exige un temps trop long qui va jusqu'à des semaines et nécessite un outil informatique très puissant.

Cependant le point faible est utilisation d'un logiciel commercial qui a notre avis reste une boîte noire sans donner l'accès au programme de simulation. Nous envisageons de réaliser ce programme de simulation par nous même en deux et trois dimensions.

Références

- [1] Abbas Tcharkhtchi, Rotomoulage de pièces en matière thermoplastique, *AM3 706-1, Techniques de l'Ingénieur*.
- [2] Crawford R.J., "Rotationnal Moulding of Plastic", Research Studies Press LTD, J. Willey & Sons Inc., Second Edition, Chap. 1, 3 and 9, 1996
- [3] Aramazotti D., "Rotational Moulding", *Plastics Products Design Handbook*, ed. E. Miller, Marcel Dekker, New York, 1983
- [4] Zonszain I., "Rotomoulage peu connu mais performant", *Plastiques modernes et élastomères*, Vol. 50, N° 9, 1998
- [5] Oliveira M. J., Cramez M. C., "Rotational molding of polyolefins: Processing, morphology, and properties", *J. macromol. sci., Phys.*, Vol. 40, N° 3-4, 457-471, 2001
- [6] J. Frenkel, *J. Phys. (USSR)* 9 (1945) 385.
- [7] J. Frenkel. Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension. *Journal of Physics*, IX (5):385–391, 1945.
- [8] Xu L., Crawford R. J., "Analysis of the formation and removal of gas bubbles in rotationally moulded thermoplastics", *J. Mat. Sci.*, 28, 2067-2074, 1993
- [9] Rao M.S., Throne J.L. "Theory of Rotational Molding-Part II: Sinter melting and degradation", *SPE-ANTEC tech.* p 759-671, 1972
- [10] Liu S. J., "A Study of the Sintering Behavior of Polyethylene", *Rotation*, p 20-31, winter 1996
- [11] Spence A.G., Crawford R.J., "The Effect of Processing Variables on the Formation and Removal of Bubbles in Rotationally Molded Products", *Poly. Eng. & Sci.* 36, p 993-1009, 1996
- [12] Hopper RW (1984) Coalescence of two equal cylinders: exact results for creeping viscous plane flow driven by capillarity. *Comm Am Ceram Soc* 67:C262–C264
- [13] C.T. Bellehumeur, Polymer sintering and its role in rotational molding, thesis, Hamilton, Canada, 1997
- [14] Fluent 6.2 *User's Guide*, January 2005.