

Méthodologie et appareil innovants pour la caractérisation thermique des thermoplastiques semi-cristallins en conditions extrêmes

Baptiste PIGNON¹, Xavier TARDIF², Vincent Sobotka^{1*}, Nicolas Boyard¹, Didier Delaunay¹,

¹ Université de Nantes, CNRS, Laboratoire de Thermocinétique de Nantes, UMR 6607, La Chantrerie, rue Christian Pauc, BP 50609, 44306 Nantes Cedex3 - France

² IRT Jules Verne, Chemin du Chaffault, 44340 Bouguenais - France

* (auteur correspondant : vincent.sobotka@univ-nantes.fr)

Résumé - Cette étude présente un nouveau dispositif expérimental couplé à une méthode d'analyse pour mesurer le volume spécifique et identifier simultanément la conductivité thermique et la cinétique de cristallisation en fonction de la température (jusqu'à 400°C) et à pression donnée (jusqu'à 200 MPa). Le volume spécifique est obtenu directement à partir de la mesure pour de très basses vitesses de refroidissement. La conductivité et les paramètres cinétiques sont obtenus par méthode inverse à l'aide d'un modèle numérique 1D tenant compte des gradients thermiques et de cristallinité dans l'échantillon. Le matériau étudié ici est un polypropylène très connu et les résultats seront comparés à ceux d'études antérieures.

Nomenclature

R_{tc} résistance thermique de contact,
 $m^2.K.W^{-1}$

J critère de minimisation des moindres carrés, m^3

K_{Nak} coefficient de Nakamura

Symboles grecs

α cristallinité relative

Indices et exposants

n exposant d'Avrami

1. Introduction

La qualité et les propriétés mécaniques des pièces thermoplastiques dépendent de leur histoire thermique lors leur mise en forme. La modélisation des transferts de chaleur dans les procédés de fabrication demande une connaissance précise des propriétés thermiques et de la cinétique de cristallisation du polymère. Celles-ci doivent être déterminées idéalement dans des conditions similaires à celles de leur mise en forme : température, pression et éventuellement cisaillement. Cette caractérisation peut s'avérer coûteuse en temps, puisque plusieurs appareils de mesure doivent être utilisés. C'est pourquoi le développement d'appareils de caractérisation multitâches, fonctionnant pour les états solide et fondu, est nécessaire.

La connaissance des diagrammes Pression - volume spécifique - Température (PvT) est essentielle pour modéliser les procédés de mise en forme. Ils doivent être déterminés de la pression atmosphérique jusqu'à très hautes pression (200MPa) et sur une large plage de température (par exemple entre 20 et 400°C pour le PEEK) pour être représentatifs des plages de variations rencontrées par le polymère dans un procédé. La mesure du volume spécifique doit être réalisée en isobare avec un refroidissement lent. En effet Luyé *et al*[1] ont montré qu'un refroidissement même modéré, de quelques Kelvin par minutes, biaise la mesure à cause des gradients thermiques et de cristallisation non-négligeables au sein de l'échantillon.

Les résultats pour les propriétés thermiques des polymères, particulièrement la conductivité, sont fortement dispersés. Cela a été présenté par la compilation de Hieber[2] des mesures de la conductivité du polypropylène issues de la littérature, ou par Rides[3] qui compare différentes méthodes pour obtenir la diffusivité et la conductivité du PMMA. Ces résultats illustrent bien la difficulté d'estimer cette propriété.

Les transferts de chaleur et la cristallisation sont intimement couplés, car les propriétés thermiques dépendent de l'état du polymère et la cristallisation est un phénomène exothermique. Ainsi l'évolution de cristallisation doit être déterminée pour connaître l'évolution du changement de phase et de la source générée. Il existe deux types de modèle de cristallisation. Les modèles locaux qui sont basés sur la théorie de Hoffman-Lauritzen[4] décrivant la nucléation et la croissance des germes après leur activation. Ces paramètres sont classiquement obtenus à l'aide d'une platine chauffante par microscopie optique, comme celle de Boyer[5]. Les modèles globaux, décrivant macroscopiquement la cristallisation, sont basés sur les équations de Kolmogorov[6], étendues par Avrami[7] et [9] dans le cas isotherme, Ozawa[10] dans pour refroidissement constant et Nakamura[11][12] pour un refroidissement à vitesse variable. Ici, nous utiliserons la forme différentielle de Nakamura proposée par Patel[13]. Par ailleurs, le modèle de Schneider[14] est de plus en plus utilisé, car il peut décrire des cristallisations plus complexes. Par exemple van Drongelen[15] décrit la cristallisation des différentes phases de polypropylène ou Zinet[16] la cristallisation induite par la thermique et le cisaillement. Généralement les paramètres de cristallisation globaux sont obtenus par calorimétrie[17], et plus récemment par nanocalorimétrie[18] pour obtenir la fonction cinétique sur toute la gamme de température. Cependant les mesures ne peuvent évaluer l'impact de la pression sur la cinétique, contrairement aux essais PvT tels que celui de Forstner[19] qui peut étudier l'effet de la pression et du cisaillement sur la cristallisation.

Sur ce constat, nous avons développé une méthode expérimentale associée à une méthodologie d'identification permettant d'estimer les propriétés thermiques et la cristallisation. Le nouvel appareil PvT-xT permet de caractériser les thermoplastiques hautes performances jusqu'à 400°C et 200 MPa, contrairement au PvT α [20] limité à 300°C et 10MPa. Cette étude présente la mesure du volume spécifique, puis l'identification simultanément de la conductivité thermique à l'état fondu et de la cinétique de cristallisation à vitesses de refroidissement relativement importantes (jusqu'à 200K/min en surface). Le diagramme PvT est obtenu par mesure directe, alors que la conductivité et la cinétique de cristallisation sont obtenues par méthode inverse. Les principaux avantages de cette méthodologie est la détermination de plusieurs paramètres avec le même échantillon et le fait que les estimations sont non-intrusives.

2. Présentation de l'appareil et instrumentation

Le moule PvT-xT est un appareil conçu et monté au Laboratoire de Thermocinétique de Nantes. L'échantillon de polymère est placé dans une cavité cylindrique en acier inoxydable où la pression est appliquée par deux pistons. Le moule est placé entre les deux plateaux d'une presse électrique qui ajuste en temps réel la position du piston pour conserver la pression appliquée constante. La variation de volume de l'échantillon est alors enregistrée par un capteur de déplacement LVDT avec une précision d'un 1 μm .

La conception thermique a été particulièrement soignée de façon à obtenir des transferts de chaleur 1D selon le rayon de l'échantillon. Des isolants céramiques ont été positionnés sur les pistons et dans le moule pour limiter les pertes thermiques au travers des extrémités supérieure et inférieure du polymère.

Le refroidissement du moule est permanent dans le but d'utiliser l'inertie de celui-ci pour atteindre des vitesses de refroidissement élevées (200K/min en paroi de la cavité moulante). Une boucle PID permet la régulation par contre-chauffage à l'aide d'un chauffage par induction.

L'appareil est instrumenté avec un capteur de flux composé de trois thermocouples de 40 μ m positionnés à 0.25, 2.5 et 6 mm de la cavité moulante (voir figure 1). La densité de flux et la température de surface du moule peuvent être estimées par l'algorithme séquentiel de Beck[21]. Trois autres thermocouples sont positionnés à 0.25 mm pour vérifier *a posteriori* que les transferts de chaleur soient 1D.

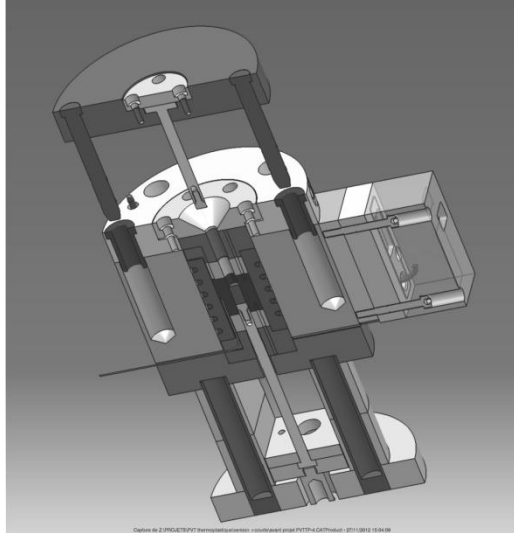


Figure 1 : schéma du PvT-xT

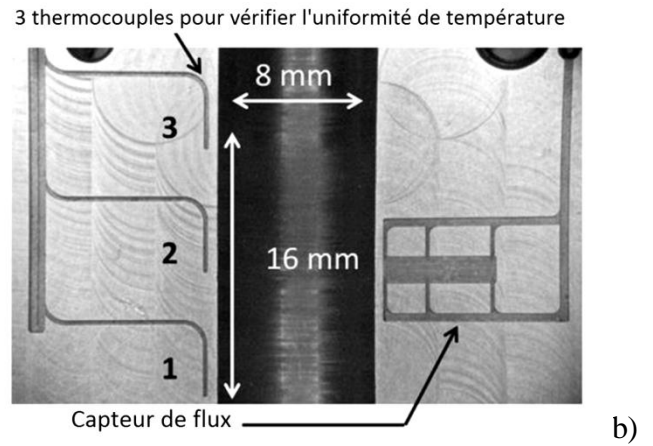


Figure 2 : Instrumentation de la cavité moulante

3. Modélisation des transferts de chaleur

Les transferts de chaleur sont modélisés par l'équation de la chaleur, prenant en compte de la variation de volume, couplée avec la cinétique de cristallisation (voir équations 1). Le domaine est discrétisé par un modèle 2D axisymétrique à frontière mobile. Cependant les transferts de chaleur sont 1D selon le rayon au travers de mailles de masses constantes et de températures uniformes. Le problème est non-linéaire car les propriétés sont fonction de la température et de la cristallinité relative. A la frontière une résistance de contact de $5.10^{-4} m^2K/W$ est introduite (voir équation 1c) pour tenir compte du contact imparfait entre le polymère et le moule, car le fluxmètre n'était par opérationnel au moment des essais. A l'instant initial le champ de température est connu.

$$(\rho.Cp)(P, T, \alpha) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda(T, \alpha).r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \rho(P, T, \alpha). \Delta H \frac{\partial \alpha}{\partial t}, r \in]0, R[\text{ and } t \in]0, t_f] \quad (1a)$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = n.K_{Nak}(T, P).(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{\frac{n-1}{n}}, r \in [0, R] \text{ and } t \in]0, t_f] \quad (1b)$$

$$- \lambda \frac{dT}{dr} \Big|_{r=R} = \frac{T - T_m}{Rtc}, r = R \text{ and } t \in]0, t_f] \quad (1c)$$

$$- \lambda \frac{dT}{dr} \Big|_{r=0} = 0, r = 0 \text{ and } t \in]0, t_f] \quad (1d)$$

$$T(r, t = 0) = T_{ini} \quad (1e)$$

La conductivité, la masse volumique et la capacité thermique sont modélisées par des lois des mélanges, où "sc" et "a" correspondent respectivement aux états semi-cristallin et amorphe (voir équations 2).

$$\lambda(T, \alpha) = \alpha \cdot \lambda_{sc}(T) + (1 - \alpha) \cdot \lambda_a(T) \quad (2a)$$

$$\rho \cdot Cp(P, T, \alpha) = \alpha \cdot \rho \cdot Cp(P, T, \alpha)_{sc} + (1 - \alpha) \cdot \rho \cdot Cp(P, T, \alpha)_a \quad (2b)$$

4. Protocole d'analyse et résultats

4.1. Matériau et protocole

Le polymère étudié est un polypropylène isotactique commercialisé par Solvay : Eltex PPHV252 (MFI ¼ 11 g/10 min pour 2.16 kg à 230°C). Les bonnes connaissances du volume spécifique[1][20], de la conductivité[1][20][22] et de la cinétique de cristallisation[23]ó[25], nous permettrons de valider le protocole de mesure et d'identification.

Le polymère (environ 0.5g) est introduit dans la cavité moulante entre deux disques de PTFE à ses extrémités. Ces disques permettent de suivre la déformation du polymère, limiter les pertes thermiques et d'empêcher les fuites. Le polymère est tout d'abord fondu pendant quelques minutes pour effacer son historique thermique. La cavité est alors refroidie à vitesse constante alors que le déplacement du piston et la réponse des thermocouples sont enregistrés.

Durant le cycle, le moule et les disques de PTFE se dilatent. Pour en tenir compte, une ligne de base est réalisée à l'aide d'un cylindre d'aluminium étalon (dont les propriétés sont connues) avec les disques de PTFE.

4.2. Mesure du volume spécifique

Les mesures du volume spécifique ont été réalisées en isobare entre 250°C et 30°C à faible vitesse de refroidissement (2K/min) pour éviter les gradients thermiques. La figure 3 présente les diagrammes PvT pour la pression 60MPa et 80 MPa.

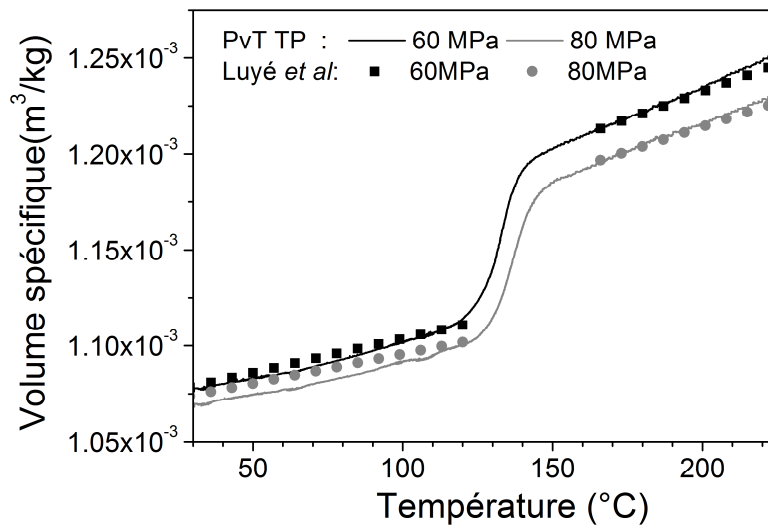


Figure 3 : Diagrammes PvT du PP HV252 à 60 et 80 MPa

Les volumes spécifiques de l'état amorphe et de l'état semi-cristallin diminuent avec la pression due à la compressibilité du matériau. Pour la cristallisation, la température de début de cristallisation est décalée vers les hautes températures. Cette augmentation peut être expliquée par le degré de surfusion, défini comme la différence entre la température de fusion thermodynamique et la température actuelle. Or quand la pression augmente, la température de fusion thermodynamique augmente à cause de la diminution de l'entropie de la phase liquide, ce qui entraîne une augmentation de la température de début de cristallisation.

A titre de comparaison, les mesures de Luyé[1] sont présentées. Les deux mesures ont une excellente cohérence en dehors de la zone de transformation, particulièrement au niveau des pentes. L'erreur relative entre celles-ci est inférieure à 0.5% pour les deux phases et les deux pressions considérées.

4.3. Identification de la conductivité thermique

Une fois le volume spécifique connu, la conductivité thermique est estimée dans l'état amorphe par méthode inverse, si le gradient thermique est suffisant (i.e pour des vitesses de refroidissement élevées). La conductivité est paramétrisée par un vecteur $\bar{\lambda} = [\lambda_1 \dots \lambda_j \dots \lambda_{jm}]$ associé à un vecteur température $\bar{T} = [T_1 \dots T_j \dots T_{jm}]$. L'évolution entre deux températures et deux conductivités est supposée linéaire. L'identification est réalisée entre minimisant le critère des moindres carrés J_λ , où $Y(t)$ correspond au volume mesuré de l'échantillon et $V(t)$ au volume calculé (voir équation 3).

$$J_\lambda = \frac{1}{t_f} \int_0^{t_f} (Y(t) - V(t))^2 dt \quad (3)$$

Deux algorithmes d'optimisation (gradient conjugué et un algorithme génétique) ont été testés et convergent vers la même solution. Après minimisation, le volume calculé correspond bien avec le volume expérimental, comme le présente la figure 4 avec de très faibles résidus.

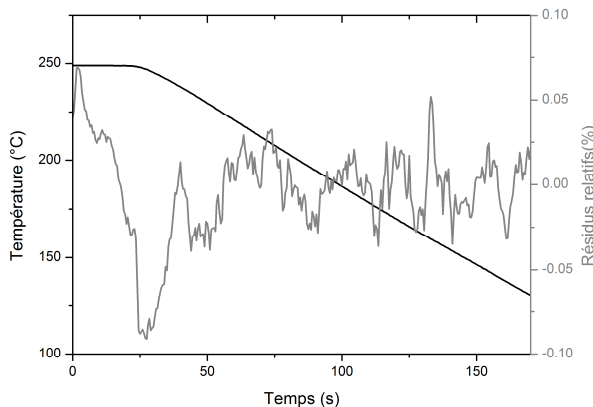


Figure 4 : Résidus relatifs de l'identification de la conductivité thermique

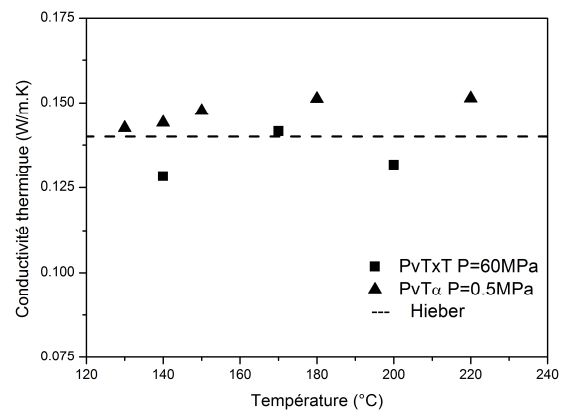


Figure 5 : Conductivité identifiée comparée aux résultats de la littérature

La conductivité thermique identifiée avec le PvT-xT a été tracée sur la figure 5 avec celle identifiée à l'aide du PvT α [20], dispositif développé antérieurement au laboratoire limité à 300°C et 10MPa, à l'aide d'un thermocouple placé au centre de l'échantillon. Les résultats du PvT-xT sont très proches de ces valeurs et présentent un bon accord avec la compilation de Hieber[2] d'environ 0.14 W.m⁻¹.K⁻¹. Le PvT-xT permet donc une estimation non-intrusive de la conductivité à partir du volume. Cependant le gradient thermique doit être suffisamment

grand pour avoir une bonne sensibilité de la conductivité au volume et pour réduire la corrélation entre les différents paramètres estimés.

4.4. Identification de la cinétique de cristallisation

Suivant la même méthode, la fonction cinétique $K_{nak}(T)$ est estimée par méthode inverse. La fonction cinétique est paramétrisée par un vecteur $\bar{K}_{Nak} = [K_{Nak1} \dots K_{Nakj} \dots K_{Nakjp}]$ correspondant aux températures $\bar{T} = [T_1 \dots T_j \dots T_{jp}]$. Cette fois la fonction cinétique entre deux valeurs suit un spline cubique. Le critère à minimiser est également construit à partir des volumes mesuré et calculé (voir équation 4).

$$J_{K_{Nak}} = \frac{1}{t_f} \int_0^{t_f} (Y(t) - V(t))^2 dt \quad (4)$$

Cette méthode est appliquée dans le cas de l'iPP à 60MPa pour les vitesses de refroidissement : 20, 50, 100, 200 K/min. Le volume spécifique en fonction de la température pour ces vitesses est présenté figure 6 ainsi que le refroidissement à 2K/min à titre de comparaison. Cette évolution s'explique par deux phénomènes : le gradient de température au sein de l'échantillon et le champ de cristallinité qui dépend de l'histoire thermique. De plus, plus le refroidissement est important plus la cristallisation commence pour de basses températures.

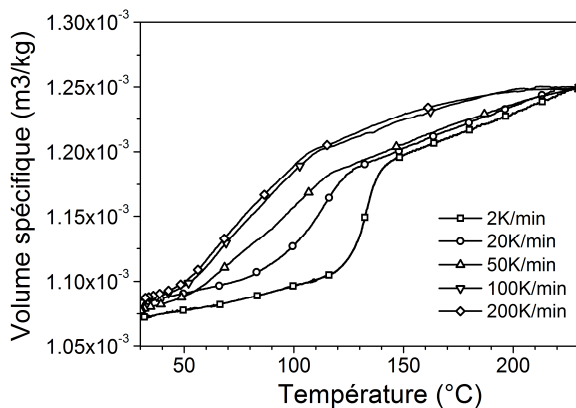


Figure 6 : Evolution du volume spécifique pour différentes vitesses de refroidissement à 60MPa

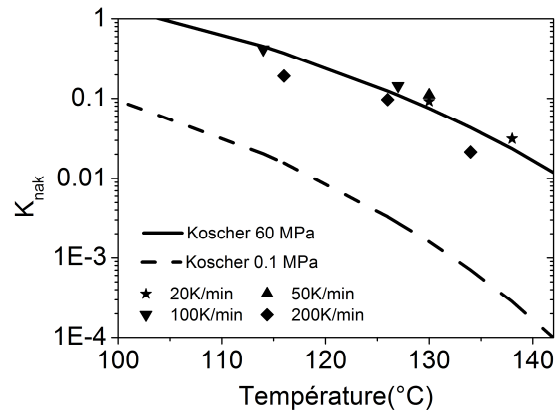


Figure 7 : Fonction cinétique identifiée (symboles) et modèle de Koscher (trait plein)

Les paramètres cinétiques identifiés sont présentés sur la figure 7 avec pour comparaison ceux obtenus par l'extrapolation de Koscher[24]. Ces résultats très cohérents confirment la faisabilité de la méthode d'identification de la cinétique de cristallisation à partir de la variation de volume.

L'évolution du volume (mesuré et calculé) ainsi que la cristallinité relative au centre et à l'interface polymère/moule sont présentés sur la figure 8. Le volume calculé superpose bien le volume mesuré. On note que le début de la cristallisation (à l'interface) et de la fin de la cristallisation (au cœur) encadre très bien le changement de pente du volume due à la solidification.

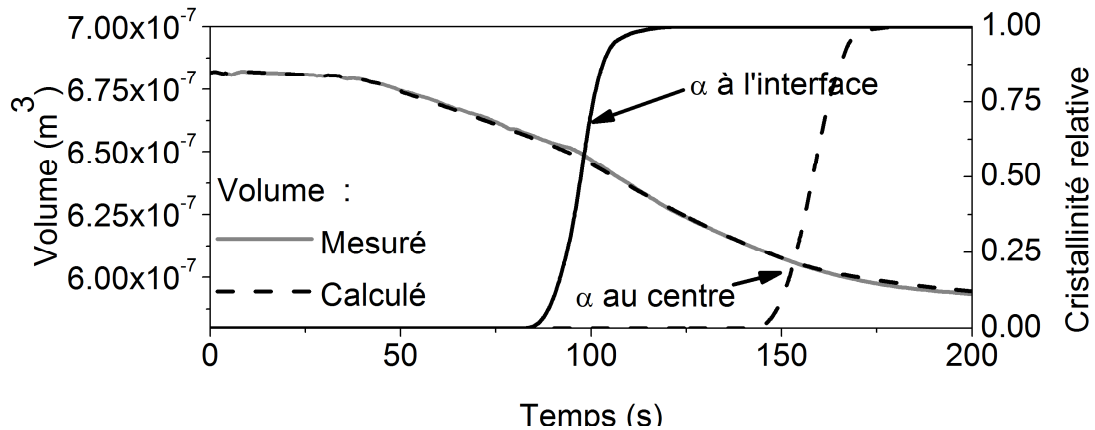


Figure 8 : Evolution du volume et de la cristallinité relative à 100K/min et 60MPa

5. Conclusion

Un nouvel appareil PvT dédié aux polymères thermoplastiques hautes performances a été présenté et validé. Il peut attendre des températures jusqu'à 400°C, des pressions jusqu'à 200MPa et des vitesses de refroidissement en paroi de 200K/min. L'avantage de cet appareil est qu'il permet de déterminer simultanément le volume spécifique, la conductivité thermique et la cinétique de cristallisation avec le même échantillon. Le volume spécifique est obtenu par mesure directe pour faibles vitesses de refroidissement pour éviter les gradients thermiques. Pour les hautes vitesses de refroidissement, les gradients sont alors utilisés pour identifier la conductivité thermique et la cinétique de cristallisation de façon non-intrusive par méthode inverse. La conception du PvT-xT et la méthodologie associée ont été validées par la caractérisation d'un polypropylène bien connu. Les futurs travaux consisteront à la caractérisation des polymères hautes performances comme des polyamides (PA) et polyetherethercétone (PEEK).

Références

- [1] J.-F. Luyé, G. Régnier, P. Le Bot, D. Delaunay, and R. Fulchiron, *δPVT Measurement Methodology for Semicrystalline Polymers to Simulate Injection-Molding Process*, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 79, pp. 3026311, 2000.
- [2] C. A. Hieber, *δModeling/simulating the injection molding of isotactic polypropylene*, *Polym. Eng. Sci.*, vol. 42, pp. 138761409, 2002.
- [3] M. Rides, J. Morikawa, L. Halldahl, B. Hay, H. Lobo, A. Dawson, and C. Allen, *δIntercomparison of thermal conductivity and thermal diffusivity methods for plastics*, *Polym. Test.*, vol. 28, no. 5, pp. 4806489, Aug. 2009.
- [4] J. I. Lauritzen and J. D. Hoffman, *δExtension of theory of growth of chain-cholded polymer crystals to large undercoolings*, *J. Appl. Phys.*, 1973.
- [5] S. a. E. Boyer and J.-M. Haudin, *δCrystallization of polymers at constant and high cooling rates: A new hot-stage microscopy set-up*, *Polym. Test.*, vol. 29, no. 4, pp. 4456452, Jun. 2010.
- [6] A. N. Kolmogorov, *δOn the statistical theory of the crystallization in metal*, *Isv. Asak. Nauk SSSR, Ser. Math.*, vol. 3, pp. 3556359, 1937.

- [7] M. Avrami, Kinetics of Phase Change I, General Theory, *J. Chem. Phys.*, vol. 7, pp. 1103-1112, 1939.
- [8] M. Avrami, Kinetics of Phase Change II, Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei, *J. Chem. Phys.*, vol. 8, pp. 212-224, 1940.
- [9] M. Avrami, Kinetics of Phase Change III, Granulation, Phase Change, and Microstructure, *J. Chem. Phys.*, vol. 9, pp. 177-184, 1941.
- [10] T. Ozawa, Kinetics of non-isothermal crystallization, *Polymer*, vol. 12, pp. 150-158, 1971.
- [11] K. Nakamura, T. Watanabe, K. Katayama, and T. Amano, Some Aspects of Nonisothermal Crystallization of Polymers. I. Relationship Between Crystallization Temperature, Crystallinity, and Cooling Conditions, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 16, 1972.
- [12] K. Nakamura, K. Katayama, and T. Amano, Some Aspects of Nonisothermal Crystallization of Polymers. II. Consideration of the Isokinetic Condition, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 17, 1973.
- [13] R. M. Patel and J. E. Spruiell, Crystallization Kinetics During Polymer Processing -Analysis of Available Approaches for Process Modeling, *Polym. Eng. Sci.*, vol. 31, 1991.
- [14] W. Schneider, A. Köppl, and J. Berger, Non-isothermal Crystallization : Crystallization of Polymers. System of Rate Equations, *Int. Polym. Process. II*, pp. 151-154, 1988.
- [15] M. van Drongelen, T. B. van Erp, and G. W. M. Peters, Quantification of non-isothermal, multi-phase crystallization of isotactic polypropylene: The influence of cooling rate and pressure, *Polymer*, vol. 53, no. 21, pp. 4758-4769, Sep. 2012.
- [16] M. Zinet, R. Otmani, M. Boutaous, and P. Chantrenne, Modeling of nonisothermal polymer crystallization kinetics : flow and thermal effects, *Polym. Eng. Sci.*, vol. 50, pp. 2044-2059, 2010.
- [17] C. Schick, Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers, *Anal. Bioanal. Chem.*, pp. 1589-1611, 2009.
- [18] F. De Santis, S. Adamovsky, G. Titomanlio, and C. Schick, Isothermal Nanocalorimetry of Isotactic Polypropylene, *Macromolecules*, vol. 40, no. 25, pp. 9026-9031, Dec. 2007.
- [19] R. Forstner, G. W. M. Peters, C. Rendina, J. W. Housmans, and H. E. H. Meijer, Volumetric rheology of polymers, *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 98, no. 3, pp. 683-691, Nov. 2009.
- [20] X. Tardif, A. Agazzi, V. Sobotka, N. Boyard, Y. Jarny, and D. Delaunay, A multifunctional device to determine specific volume, thermal conductivity and crystallization kinetics of semi-crystalline polymers, in *Polymer Testing*, 2012, vol. 31, no. 6, pp. 819-827.
- [21] J. V. Beck, B. Blackwell, and C. R. S. J. Clair, *Inverse heat conduction Ill-Posed Problems*, Wiley-Inte. 1985.
- [22] R. Le Goff, D. Delaunay, N. Boyard, Y. Jarny, T. Jurkowski, and R. Deterre, On-line temperature measurements for polymer thermal conductivity estimation under injection molding conditions, *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 52, pp. 1443-1450, 2009.
- [23] R. Fulchiron, E. Koscher, G. Poutot, D. Delaunay, and G. Régnier, Analysis of the pressure effect on the crystallization kinetics of polypropylene: dilatometric measurements and thermal gradient modeling, *J. Macromol. Sci.*, vol. 40, pp. 297-314, 2001.
- [24] R. Le Goff, G. Poutot, D. Delaunay, R. Fulchiron, and E. Koscher, Study and modeling of heat transfer during the solidification of semi-crystalline polymers, *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 48, pp. 5417-5430, 2005.
- [25] E. Koscher, Effets du cisaillement sur la cristallisation du polypropylène : aspects cinétiques et morphologiques, Université Claude Bernard Lyon 1, 2002.